



BAHAN AJAR

KIMIA PANGAN



WAHIDAH MAHANANI R., S.T.P., M.Sc.

PROGRAM STUDI TEKNOLOGI PANGAN
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI
UNIVERSITAS AHMAD DAHLAN

**Perubahan Kimiawi
Komponen Gizi
Bahan Pangan
dalam Pengolahan**

DAFTAR ISI

| | |
|---|----|
| DAFTAR ISI | 1 |
| PENDAHULUAN..... | 2 |
| 1. Pengaruh pengolahan terhadap PROTEIN | 4 |
| 2. Pengaruh pengolahan terhadap KARBOHIDRAT | 12 |
| 3. Pengaruh pengolahan terhadap LEMAK..... | 15 |

PENDAHULUAN

➤ Tujuan Instruksional Khusus

Setelah mempelajari topik ini, mahasiswa mampu menjelaskan, menghubungkan dan menganalisis faktor-faktor kimiawi dalam pengolahan pangan yang dapat berpengaruh terhadap kandungan gizi bahan. Dengan demikian mahasiswa dapat menentukan suatu metode atau cara pengolahan bahan pangan untuk menghasilkan produk pangan dengan nilai gizi tinggi dan aman dikonsumsi.

➤ Latar Belakang

Pada prinsipnya pengolahan pangan dilakukan dengan tujuan:

1. untuk pengawetan, pengemasan dan penyimpanan produk pangan
2. untuk mengubah menjadi produk yang diinginkan;
3. untuk mempersiapkan bahan pangan agar mudah dikonsumsi, dapat dicerna dengan baik, dan terbebas dari zat antigizi

Semua bahan mentah merupakan komoditas yang mudah rusak, sejak dipanen, bahan pangan mentah, baik tanaman maupun hewan akan mengalami kerusakan melalui serangkaian reaksi biokimiawi. Kecepatan kerusakan sangat bervariasi, dapat terjadi secara cepat hingga relatif lambat. Satu faktor utama kerusakan bahan pangan adalah kandungan air aktif secara biologis dalam jaringan. Bahan mentah dengan kandungan air aktif secara biologis yang tinggi dapat mengalami kerusakan dalam beberapa hari saja, misalnya sayur-sayuran dan daging-dagingan. Sementara itu, biji-bijian kering yang hanya mengandung air struktural dapat disimpan hingga satu tahun pada kondisi yang benar.

Penanganan, penyimpanan dan pengawetan bahan pangan sering menyebabkan terjadinya perubahan nilai gizinya, yang sebagian besar tidak diinginkan. Zat gizi yang terkandung dalam bahan pangan akan rusak pada sebagian besar proses pengolahan karena sensitif terhadap pH, oksigen, sinar dan panas atau kombinasi diantaranya. Zat gizi mikro terutama tembaga dan zat

besi serta enzim kemungkinan sebagai katalis dalam proses tersebut. Selain proses pengolahan yang tidak diinginkan karena banyak merusak zat-zat gizi yang terkandung dalam bahan pangan, proses pengolahan dapat bersifat menguntungkan terhadap beberapa komponen zat gizi yang terkandung dalam bahan pangan tersebut, yaitu perubahan kadar kandungan zat gizi, peningkatan daya cerna dan ketersediaan zat-zat gizi serta penurunan berbagai senyawa antinutrisi yang terkandung di dalamnya.

Proses pemanasan bahan pangan dapat meningkatkan ketersediaan zat gizi yang terkandung di dalamnya, misalnya pemanasan kacang-kacangan (kedelai) mentah dapat meningkatkan daya cerna dan ketersediaan protein yang terkandung di dalamnya. Selain itu proses fermentasi kedelai dalam proses pembuatan tempe misalnya, juga dapat menyebabkan terjadinya denaturasi protein yang akan meningkatkan daya cerna protein tersebut. **Solain** yang terdapat dalam kentang dikenal sebagai senyawa neurotoksin yang akan aman apabila dikonsumsi dalam jumlah yang kecil. Senyawa ini akan banyak yang rusak setelah diolah. **Avidin** dalam telur merupakan senyawa yang dapat mengikat biotin, namun avidin akan rusak oleh adanya pemanasan dalam proses pengolahan.

Pada umumnya pemanasan akan meningkatkan daya cerna bahan pangan sehingga meningkatkan kegunaan zat-zat gizi yang terkandung di dalamnya. Namun demikian, pemanasan yang berlebihan dapat menyebabkan penurunan nilai sensoris dan nilai gizi produk pangan olahan. Untuk itu, maka kunci utama dalam proses pengolahan bahan pangan, baik di tingkat rumah tangga maupun di industri adalah melakukan optimisasi proses pengolahan untuk menghasilkan produk olahan yang secara sensoris menarik dan tinggi nilai gizinya. Dari uraian sebelumnya dapat diketahui bahwa sangat banyak pengaruh berbagai pengolahan terhadap komponen zat gizi dalam bahan pangan, mulai dari saat penanganan, penyimpanan maupun pengawetan. Dalam topik ini, akan dibahas **pengaruh pengolahan terhadap nilai gizi protein, karbohidrat, lemak, vitamin, mineral, senyawa antioksidan, dan zat antigizi.**

1. Pengaruh pengolahan terhadap nilai gizi PROTEIN

Pengolahan bahan pangan berprotein yang tidak dikontrol dengan baik dapat menyebabkan terjadinya penurunan nilai gizinya. Secara umum pengolahan bahan pangan berprotein dapat dilakukan secara fisik, kimia atau biologis. Secara fisik biasanya dilakukan dengan penghancuran atau pemanasan, secara kimia dengan penggunaan pelarut organik, pengoksidasi, alkali, asam atau belerang dioksida; dan secara biologis dengan hidrolisis enzimatis atau fermentasi.

Di antara cara pengolahan tersebut, yang paling banyak dilakukan adalah proses pengolahan menggunakan pemanasan seperti sterilisasi, pemasakan dan pengeringan. Sementara itu kita ketahui bahwa protein merupakan senyawa reaktif yang tersusun dari beberapa asam amino yang mempunyai gugus reaktif yang dapat berikatan dengan komponen lain, misalnya gula pereduksi, polifenol, lemak dan produk oksidasinya serta bahan tambahan kimia lainnya seperti alkali, belerang dioksida atau hidrogen peroksida. **Asam amino yang paling reaktif** antara lain lisin, triptofan, metionin, dan sistein. Protein/asam amino selama pengolahan dapat membentuk **kompleks kovalen atau teroksidasi**, yang berpotensi mengubah nilai gizi dan menurunkan daya cerna.

1. Reaksi Maillard

Reaksi yang umum terjadi adalah **Reaksi Maillard**, yaitu reaksi **antara gugus amin ($R-NH_2$) protein/asam amino dengan gugus karbonil ($-C=O$) gula pereduksi** yang terjadi pada pemanasan suhu tinggi, terutama pada kadar air rendah. Reaksi ini menyebabkan **pencoklatan produk**, misalnya yang terjadi pada kulit roti atau produk bakery. Kita bisa membandingkan dengan produk bakpao kukus. Kedua produk tersebut dipanaskan pada suhu tinggi, tetapi produk yang mengalami pemanggangan (roti) mengalami pencoklatan, sedangkan bakpao kukus (kadar air tinggi) **tidak** mengalami pencoklatan. Reaksi Maillard juga terjadi pada pemanasan daging bersamaan dengan bahan nabati, pemanasan susu, dan produksi *breakfast cereals*.

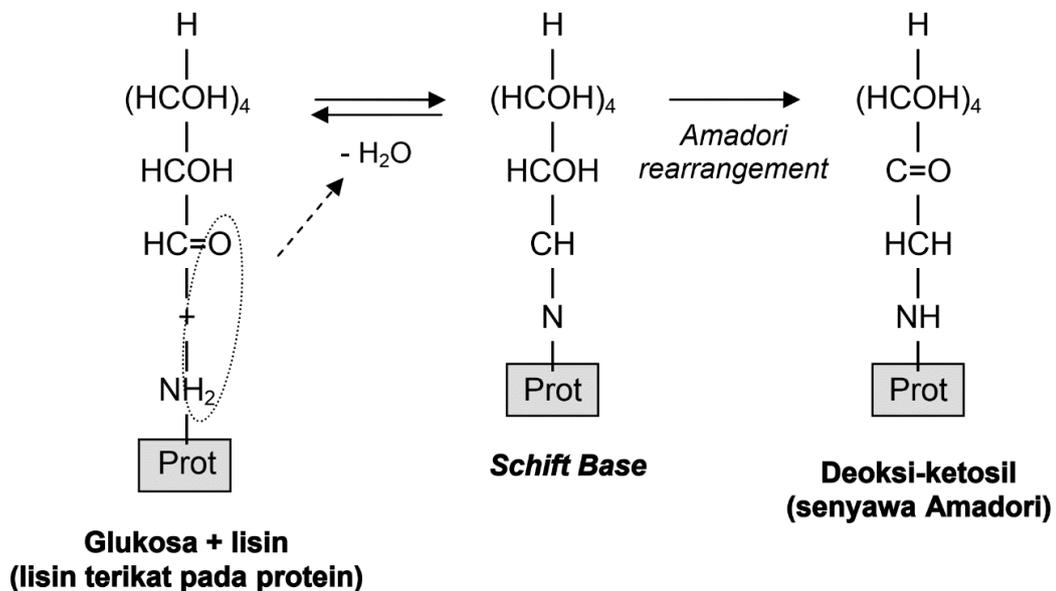
Pada pengolahan susu, reaksi ini merupakan hal yang paling menentukan karena susu bubuk banyak digunakan untuk bayi dan anak-anak, dimana ketersediaan asam-asam aminonya sangat penting artinya untuk pertumbuhan. Selain itu di dalam susu bubuk juga mengandung gula pereduksi, sehingga mudah bereaksi dengan asam-asam amino yang terkandung di dalam susu.

Reaksi Maillard terjadi antara gugus aldehid dari gula pereduksi dengan gugus amina dari asam amino terutama epsilon-amino-lisin dan alfa-amino asam amino N-terminal. Pada umumnya reaksi Maillard terjadi dalam dua tahapan, yaitu tahap reaksi awal (Gambar 1) dan reaksi lanjutan (Gambar 2). Pada tahap awal terjadi kondensasi antara gugus karbonil dari gula pereduksi dengan gugus amino bebas dari asam amino dalam rangkaian protein. Produk hasil kondensasi selanjutnya akan berubah menjadi basa Schiff karena kehilangan molekul air (H₂O) dan akhirnya tersiklisis oleh Amadori rearrangement membentuk senyawa 1-amino-1-deoksi-2-ketosa (Gambar 1).

Senyawa deoksi-ketosil atau senyawa Amadori yang terbentuk merupakan bentuk utama lisin yang terikat pada bahan pangan setelah terjadinya reaksi Maillard awal. Pada tahap ini secara visual bahan pangan masih berwarna seperti aslinya, belum berubah menjadi berwarna coklat, namun demikian lisin dalam protein bahan pangan tersebut sudah tidak tersedia lagi secara biologis (bioavailabilitasnya menurun).

[1] Reaksi Maillard awal

Reaksi Maillard diawali dengan kondensasi antara grup karbonil gula pereduksi dengan gugus amino bebas protein membentuk basa Schiff.



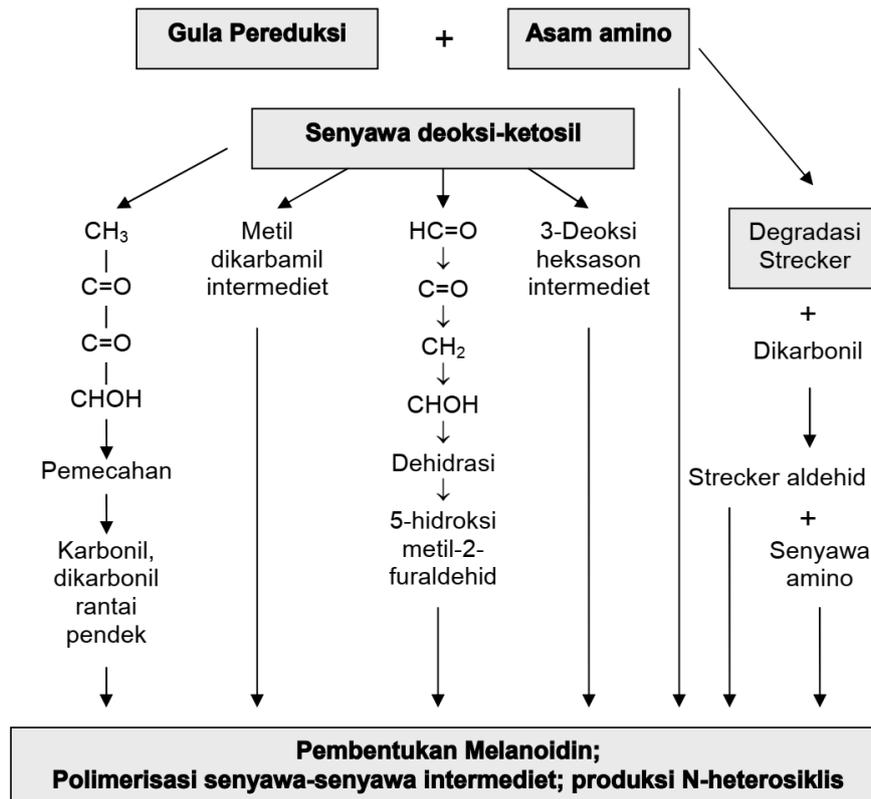
Gambar 1. Tahap awal reaksi Maillard

Akibat dari reaksi ini, gula aldosa berubah menjadi ketosa membentuk **senyawa Amadori** (turunan deoksiketosil). Pada kondisi ini warna belum berubah, tetapi

lisin atau asam amino lainnya akan rusak sehingga terjadi penurunan ketersediaan asam amino dan **daya cerna protein turun**.

[2] Reaksi Maillard lanjutan

Pada tahap lanjut, terjadi pembentukan deoksiketosil berupa **Melanoidin** (pigmen berwarna coklat).



Gambar 2. Skema pembentukan melanoidin pada reaksi Maillard

Diduga terdapat 3 jalur reaksi, yaitu:

- Pemecahan senyawa antara metil dikarbonil (dari degradasi gula) menjadi aldehid, dikarbonil redukton, dan senyawa flavor (asetaldehid, piruvat dehid, diasetil dan asam asetat)
- Dehidrasi 3-deoksiheksason \rightarrow hidrosimetil furaldehid \rightarrow reaksi kompleks dan N heterosiklis (pirazin, pirol) yang menyebabkan flavor terpanggang (*roasted, bready*)
- Degradasi Strecker, degradasi asam amino bebas oleh senyawa dikarbonil yang terbentuk pada reaksi awal membentuk aldehid strecker **Melanoidin**

Suatu penelitian menggunakan hewan percobaan (tikus) menunjukkan bahwa produk reaksi Maillard baik tahap awal maupun tahap lanjutan tidak dapat dimanfaatkan oleh tubuh. Semakin lanjut reaksi Maillard berlangsung, akan semakin banyak produk reaksi yang ditemukan dalam feses tikus. Keadaan tersebut menunjukkan bahwa daya cerna protein yang telah mengalami reaksi Maillard akan menurun, sehingga dikeluarkan melalui feses. Selain itu, produk yang dapat diserap usus pun tidak dapat digunakan oleh tubuh karena dalam urin hewan percobaan terdeteksi adanya produk reaksi Maillard (Tabel 1).

Tabel 1. Ekskresi produk reaksi Maillard tahap awal dan lanjutan dalam urin dan feses tikus percobaan

| Produk reaksi Maillard | Persentase terhadap jumlah yang dikonsumsi | |
|--|--|-------|
| | Urin | Feses |
| Epsilon-deoksifruktosil-lisin bebas | 64 | 14 |
| Epsilon-deoksifruktosil-lisin terikat pada protein | 11 | 6 |
| Premelanoidin | 27 | 64 |
| Malanoidin | 4 | 87 |

Sumber: Hurrell (1984)

Dengan demikian dapat dikatakan bahwa penurunan nilai gizi protein akibat reaksi Maillard terjadi sebagai berikut:

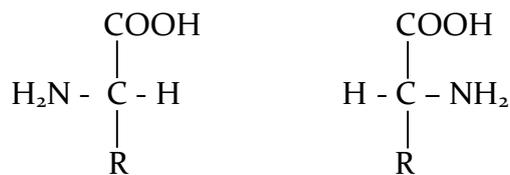
(1) lisin dan sistin mengalami kerusakan sebagai akibat bereaksi dengan senyawa karbonil atau dikarbonil dan aldehid, padahal lisin merupakan salah satu asam amino esensial;

(2) penurunan ketersediaan semua asam-asam amino, termasuk leusin yang biasanya paling stabil, sebagai akibat terbentuknya ikatan silang (*cross linkage*) antar asam-asam amino melalui produk reaksi Maillard;

(3) penurunan daya cerna karena terhambatnya penetrasi enzim ke dalam substrat protein atau karena tertutupnya sisi protein yang dapat diserang enzim karena terjadinya ikatan silang tersebut.

2. Reaksi Rasemisasi

Perlakuan dengan alkali dapat menyebabkan terjadinya rasemisasi asam amino, tapi juga dapat terjadi pada suasana asam dan proses penyangraian (*roasting*). Reaksi ini menyebabkan perubahan konformasi asam amino bentuk L menjadi bentuk D yang tidak dapat digunakan oleh tubuh sehingga kecernaannya berkurang



Asam amino L

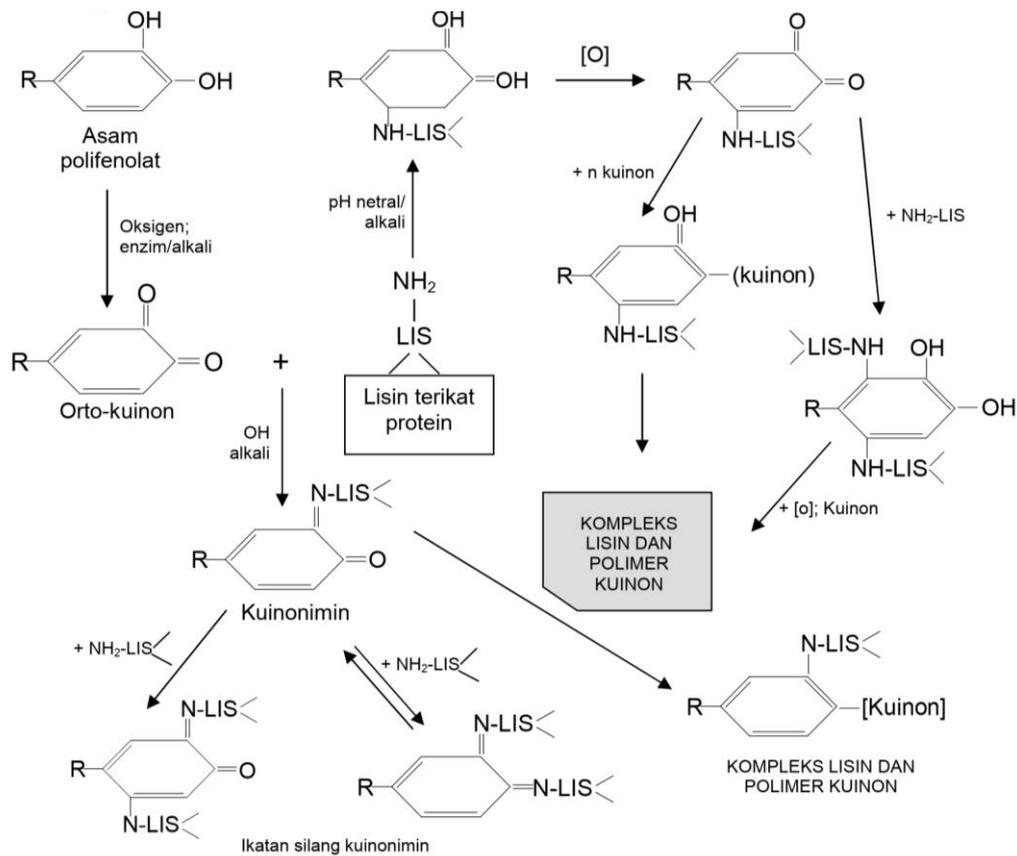
Asam amino D

Demikian pula ikatan peptida L-D, D-L atau D-D dari protein juga tidak dapat diserang oleh enzim proteolitik, sehingga daya cerna protein menurun. Asam-asam amino D-lisin, D-teronin, D-triptofan, D-leusin, D-isoleusin dan D-valin sama sekali tidak dapat digunakan oleh tubuh. Sedangkan D-fenilalanin dapat menggantikan L-fenilalanin dan D-metionin dapat digunakan sama baiknya dengan L-metionin oleh tubuh.

Seperti telah disebutkan sebelumnya, akan terjadi rasemisasi asam amino dalam larutan alkali yang berakibat terjadinya penurunan nilai biologis beberapa asam amino tersebut. Arginin, sistin, treonin dan sistein sebagian akan rusak, sementara itu glutamin dan asparagin akan dideaminasi dalam larutan alkali. Dalam larutan asam, triptofan sedikit lebih mudah rusak, sistein sebagian dikonversi menjadi sitin, serin dan treonin sebagian akan rusak. Fenilalanin dan treonin sebagian akan rusak oleh sinar ultra violet.

Semua asam amino dalam bahan pangan, terutama lisin, treonin dan metionin bersifat sensitif terhadap pemanasan kering dan radiasi. Oleh karena itu, dalam proses pembakaran dan pemanggang sereal, kacang-kacangan dan campuran bahan pangan lain, akan terjadi penurunan nilai biologis protein secara signifikan.

3. Reaksi dengan senyawa polifenol

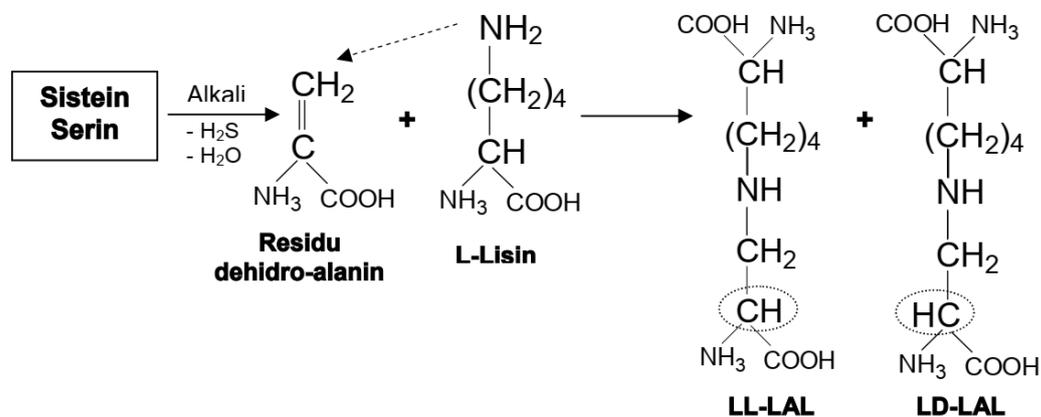


Gambar 3. Reaksi pembentukan senyawa kompleks antara protein dan senyawa polifenol

Selain reaksi Maillard kerusakan protein (asam amino) lain yang dapat terjadi adalah karena terjadinya reaksi dengan senyawa polifenol yang berasal dari tanaman seperti fenolat, flavonoid, dan tanin. Senyawa polifenol tersebut akan mudah teroksidasi dengan adanya oksigen dalam suasana alkali atau terdapatnya enzim polifenolase, membentuk senyawa radikal orto-kuinon. Senyawa orto-kuinon tersebut sangat reaktif dan apabila bereaksi dengan protein dapat membentuk senyawa kompleks yang melibatkan asam amino lisin sehingga ketersediaannya akan menurun. Selain itu senyawa kompleks protein-polifenol tersebut **sulit ditembus oleh enzim protease sehingga daya cernanya juga rendah**. Secara keseluruhan dapat dikatakan bahwa nilai gizi protein tersebut juga akan turun. Pembentukan kompleks antara protein dan senyawa polifenol dapat dilihat pada **Gambar 3**.

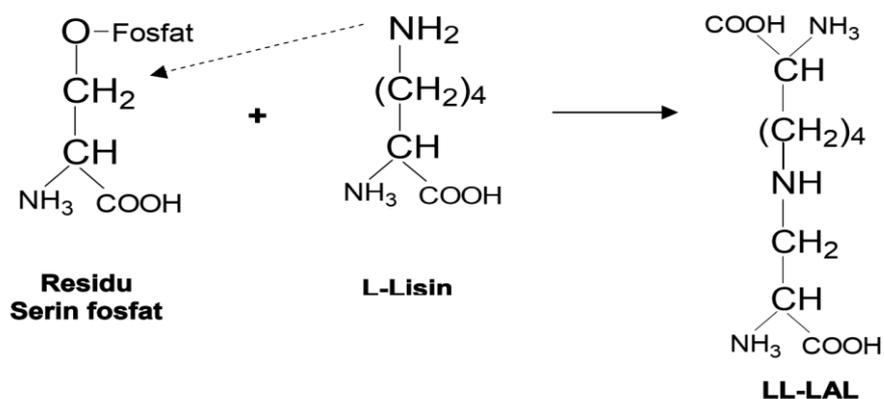
4. Pembentukan Lisinoalanin (LAL)

Pada umumnya pengolahan protein dengan alkali dilakukan untuk memperbaiki sifat fungsional protein. Ada dua hal yang perlu mendapat perhatian yaitu pembentukan lisinolalanin dan rasemisasi asam amino, yang keduanya dapat berakibat pada penurunan nilai gizi protein tersebut. Lisinolalanin adalah senyawa N-epsilon-(DL-2-amino-karboksi-etil)-L-lisin yang disingkat dengan LAL. Senyawa tersebut terdiri dari residu lisin yang gugus epsilon-aminonya terikat pada gugus metil dari residu alanin. Terdapat dua mekanisme pembentukan lisinolalanin yang diketahui, yaitu melalui reaksi beta-eliminasi dan reaksi substitusi (**Gambar 4a dan 4b**).



Gambar 4a. Reaksi beta-eliminasi pada pembentukan LAL

Mekanisme beta-eliminasi mirip seperti rasemisasi, yaitu pembentukan senyawa intermediet karbanion. Reaksi eliminasi akan semakin tinggi pada pH alkali, sehingga aktivitas biologis protein menjadi menurun drastis dengan peningkatan pH. LAL terbentuk pada pH 9 dan konsentrasinya meningkat dengan semakin tingginya pH.



Gambar 4b. Reaksi substitusi pada pembentukan LAL

Pembentukan lisinoalanin akan menurunkan daya cerna protein karena terbentuknya ikatan silang (*cross linkage*). Selain itu, lisinolalanin juga bersifat

toksik yang dapat menyebabkan terjadinya kerusakan ginjal (*nephrocytomegaly*), namun mekanismenya belum diketahui dengan jelas.

Banyak penelitian dilakukan untuk mempelajari parameter fisik dan kimia yang mempengaruhi pembentukan lisinolalanin, untuk mengurangi atau menghilangkan LAL dari protein yang diberi perlakuan menggunakan alkali. Dilaporkan LAL dapat terbentuk pada pH 9, dan dipercepat pada pH antara 11-12 dan pada kondisi suhu tinggi. Residu protein yang rentan terhadap beta-eliminasi antara lain sistein, lisin, phenilalanin, dan serin. Selain pH, jumlah LAL juga tergantung dari **konsentrasi lisin** dan jumlah residu sistein dan serin. Struktur protein juga merupakan kriteria penting dalam pembentukan LAL. Konsentrasi LAL tergantung pada konsentrasi lisin dan residu sistein serta serin dalam protein, serta jarak antara lisin ke residu sistin atau serin dalam rantai protein. Protein yang **residu lisin dan sistin atau serin** berdekatan atau hanya dibatasi oleh satu atau dua residu lainnya akan dapat segera membentuk LAL.

Reaksi antara asam amino satu dengan yang lain, misalnya pembentukan lisiolalanin dari lisin dan alanine, dapat menurunkan nilai gizi akibat penurunan daya cerna protein dan ketersediaan atau availabilitas asam-asam amino esensial. Selain itu reaksi antara protein dengan gula pereduksi (reaksi Maillard) juga merupakan penyebab utama terjadinya kerusakan protein selama pengolahan dan penyimpanan.

5. **Reaksi protein dengan lipid teroksidasi**

Penurunan nilai gizi protein juga dapat disebabkan karena terjadinya interaksi antara protein dengan lipid teroksidasi, yang seringkali tidak diperhatikan dalam proses pengolahan pangan. Oksidasi lipid yang mengandung asam lemak tidak jenuh berlangsung melalui tiga tahap:

- (1) pembentukan produk primer seperti lipid hidroperoksida;
- (2) degradasi hidroperoksida melalui radikal bebas dan membentuk produk-produk sekunder seperti aldehid, hidrokarbon dan lain-lain;
- (3) polimerisasi produk primer dan sekunder membentuk produk akhir yang stabil, yang dapat bereaksi dengan protein, terutama dengan asam amino lisin, membentuk protein modifikasi yang sulit dicerna enzim proteolitik.

Asam amino triptofan dan asam amino lain yang mengandung sulfur juga dapat rusak teroksidasi oleh adanya radikal bebas dan hidroperoksida.

Tugas membaca jurnal dan resume:

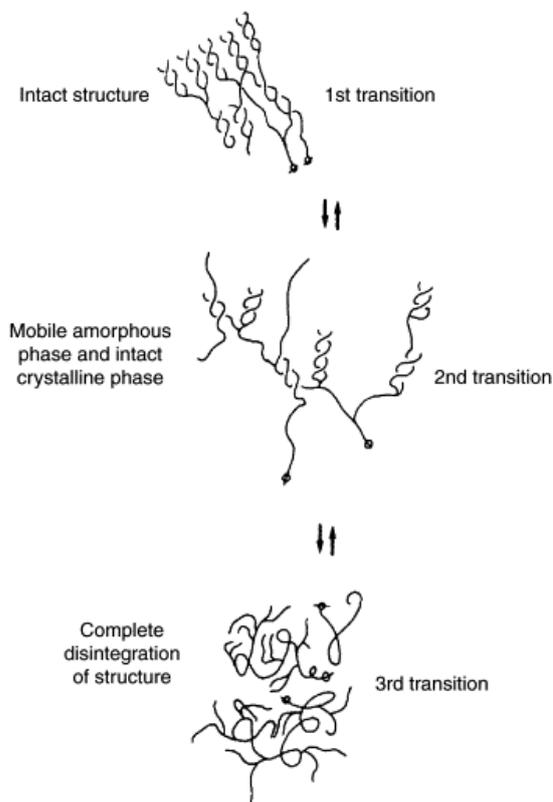
1. Dian Sundari, et.al. 2015. Pengaruh Proses Pemasakan terhadap Komposisi Zat Gizi Bahan Pangan Sumber Protein. *Media Litbangkes*, Vol. 25 No. 4, Desember 2015, 235 – 242

2. Pengaruh pengolahan terhadap nilai gizi KARBOHIDRAT

Ditinjau dari nilai gizi dan pencernaan, karbohidrat dalam bahan pangan dapat dikelompokkan menjadi dua, yaitu:

- (1) **karbohidrat dapat dicerna**, yaitu monosakarida (glukosa, fruktosa, galaktosa dsb); disakarida (sukrosa, maltosa, laktosa) serta pati;
- (2) **karbohidrat tidak dapat dicerna**, seperti oligosakarida penyebab flatulensi (stakiosa, rafinosa dan verbaskosa) serta serat pangan (*dietary fiber*) yang terdiri dari selulosa, pektin, hemiselulosa, gum dan lignin.

Pengaruh pemanggangan terhadap karbohidrat umumnya terkait dengan terjadinya hidrolisis. Sebagai contoh, pemanggangan akan menyebabkan gelatinisasi pati yang akan meningkatkan nilai cernanya. Sebaliknya, peranan karbohidrat sederhana dan kompleks dalam reaksi Maillard dapat menurunkan ketersediaan karbohidrat dalam produk-produk hasil pemanggangan.



Gambar 5. Mekanisme gelatinisasi pati

Proses ekstrusi HTST (*high temperature, short time*) diketahui dapat mempengaruhi struktur fisik granula pati metah, membuatnya kurang kristalin, lebih larut air dan mudah terhidrolisis oleh enzim. Proses tersebut dikenal dengan istilah pemasakan atau gelatinisasi. Karena kondisi kelembaban rendah pada ekstruder, gelatinisasi secara tradisional yang melibatkan perobekan (*swelling*) dan hidrasi granula pati tidak terjadi. Suatu penelitian telah dilakukan untuk mengukur hidrolisis tepung dan pati gandum secara *in vitro* menggunakan alfa-amilase saliva dan secara *in vivo* dengan mengukur tingkat glukosa plasma dan insulin tikus percobaan. Hasil penelitian tersebut menunjukkan bahwa proses ekstrusi membuat pati lebih peka terhadap alfa-amilase bila dibandingkan dengan perebusan.

Kondisi ekstrusi yang ekstrim meningkatkan kadar gula dan insulin dalam plasma lebih cepat dibandingkan dengan proses perebusan. Melalui penelitian lain dilaporkan bahwa beberapa hasil hidrolisis pati dihasilkan selama proses ekstrusi. Adanya mono- dan oligosakarida, seperti glukosa, fruktosa, melibiosa, maltosa dan maltotriosa membuktikan bahwa polisakarida didegradasi selama proses ekstrusi untuk menghasilkan produk yang lebih mudah dicerna. Selain itu juga diteliti pengaruh ekstrusi terhadap fraksi amilosa dan amilopektin tepung gandum dan singkong. Hasilnya menunjukkan bahwa rantai makromolekul terpecah menjadi dua molekul tersebut, amiloda dan amilopektin, yang diindikasikan dari viskositas, permeasi gel-kromatografi dan berat molekul rata-ratanya. Perubahan terhadap daya cernanyatidak secara spesifik diukur, tetapi diduga kedua fraksi pati tersebut menjadi lebih mudah dicerna.

Selama proses ekstrusi juga terjadi pembentukan senyawa kompleks antara amilosa dengan lipida. Pati singkong diekstrusi menggunakan ekstruder *twinscrew* dengan jumlah dan jenis asam lemak yang bervariasi (C₂ hingga C₁₈), monogliserida, emulsifier (*calcium stearyl lactylate*) dan lemak murni. Kelembaban awal ingredien 22% dan suhu ekstrusi bervariasi antara 200-225°C. Sampel diekstrusi dengan 2% asam lemak C₁₂ atau yang lebih panjang lagi, monogliserida dan emulsifier, terbentuk senyawa kompleks antara fraksi amilosa pati dengan bahan-bahan tersebut. Kelarutan dalam air senyawa kompleks pati tersebut menurun seiring dengan meningkatnya panjang rantai asam lemak yang dikompleksnya. Senyawa kompleks fraksi amilosa tersebut resisten terhadap

amilolisis oleh enzim alfa-amilase, sehingga menurunkan daya cerna pati yang banyak mengandung amilosa secara *in vitro*.

Fraksi larut etanol 80% pati kentang yang diekstrusi dengan *twin-screw* ekstruder menunjukkan peningkatan oligosakarida dengan berat molekul di bawah 2000 seiring dengan meningkatkan temperatur proses. Hal ini menunjukkan bahwa teknologi ekstrusi berpotensi untuk diaplikasikan dalam industri makanan bayi mengingat anak-anak kemungkinan defisiensi enzim-enzim yang memecah rantai cabang yang terdapat dalam pati.

Seperti telah disebutkan sebelumnya bahwa serat pangan terdiri dari selulosa, hemiselulosa, lignin, pektin, beberapa jenis gum dan getah. Berbagai uji telah diterapkan untuk mengukur serat pangan, termasuk metode penentuan kadar serat kasar secara klasik yang hasilnya biasanya lebih rendah dibandingkan penentuan serat pangan secara enzimatik. Istilah serat kasar berbeda dengan serat pangan. Serat kasar (*crude fiber*) merupakan bagian dari bahan pangan yang tidak dapat dihidrolisis oleh bahan-bahan kimia yang digunakan untuk menentukan serat kasar seperti 1.25% H₂SO₄ dan 1.25% NaOH. Sedangkan serat pangan adalah bagian dari bahan pangan yang tidak dapat dihidrolisis oleh enzim-enzim pencernaan. Oleh karena itu nilai kadar serat kasar biasanya lebih rendah dari serat pangan karena asam sulfat dan natrium hidroksida mempunyai kemampuan yang lebih besar dalam menghidrolisis komponen bahan pangan dibandingkan dengan enzim-enzim pencernaan.

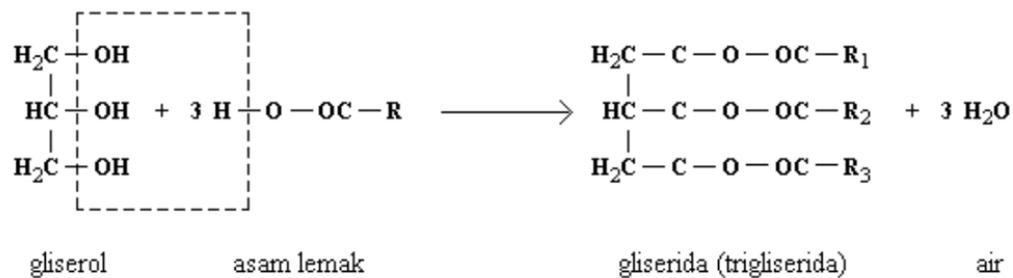
Sereal dan kulit sekamnya dianggap merupakan sumber serat yang baik. Oleh karena bahan tersebut banyak mengalami proses pengolahan terutama ekstrusi, maka diperkirakan terdapat pengaruh pengolahan terhadap kandungan seratnya. Berdasarkan hasil penelitian yang dilakukan diketahui bahwa proses ekstrusi hanya sedikit mempengaruhi kandungan serat dalam bahan pangan yang diuji.

Tugas membaca & resume jurnal

R. Carl Hosney. 1984. Chemical Changes in Carbohydrates Produced by Thermal Processing. Journal of Chemical Education, Volume 61 Number 4: 308-312

3. Pengaruh pengolahan terhadap nilai gizi LEMAK

Lipida pangan yang penting adalah lemak dan minyak berupa **gliserida**. Gliserida adalah ester antara gliserol (alkohol) dan asam lemak. Dalam lemak dan minyak ketiga gugus hidroksil (-OH) dalam molekul gliserol berikatan dengan asam lemak dengan ikatan ester, sehingga disebut **trigliserida** atau gliserida netral. Nama trigliserida ini diberikan menurut standar dari *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) dan juga dari *International Union of Biochemistry* (IUB) disebut **triasilgliserol**, demikian juga digliserida disebut **diasilgliserol** dan monogliserida disebut **monoasilgliserol**.



Gambar 6. Reaksi esterifikasi

Pada umumnya setelah proses pengolahan bahan pangan, akan terjadi kerusakan lemak. Tingkat kerusakannya sangat bervariasi tergantung **suhu** yang digunakan serta **durasi** proses pengolahan. Semakin tinggi suhu pengolahan, kerusakan lemak akan semakin intens. **Asam lemak esensial terisomerisasi** ketika dipanaskan dalam larutan alkali dan sensitif terhadap sinar, suhu dan oksigen. Proses oksidasi lemak dapat menyebabkan inaktivasi fungsi biologisnya dan bahkan dapat bersifat toksik. Suatu penelitian telah membuktikan bahwa produk volatil hasil oksidasi asam lemak babi bersifat toksik terhadap tikus percobaan.

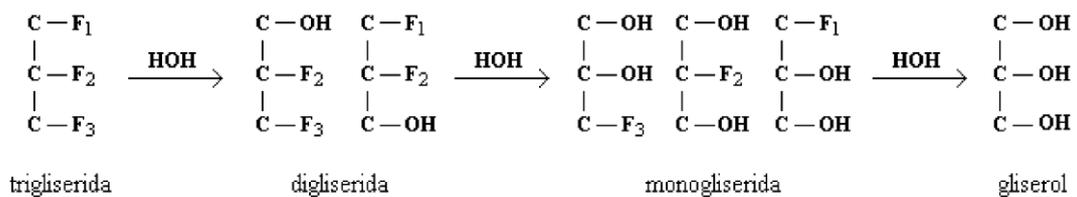
Pada proses pemanggangan yang ekstrim, asam linoleat dan kemungkinan juga asam lemak yang lain akan dikonversi menjadi hidroperoksida yang tidak stabil oleh adanya aktivitas enzim lipoksigenase. Perubahan tersebut akan berpengaruh pada nilai gizi lemak dan vitamin (oksidasi vitamin larut-lemak) produk.

Kerusakan lemak yang utama adalah timbulnya bau dan rasa tengik yang disebut proses ketengikan. Hal ini disebabkan oleh autooksidasi radikal asam lemak tidak jenuh dalam lemak. Proses kerusakan minyak lainnya adalah adanya reaksi hidrolisis. Dengan adanya air, lemak dapat terhidrolisa menjadi gliserol dan asam lemak. Reaksi ini dipercepat oleh basa, asam, dan enzim-enzim. Hidrolisis dapat menurunkan mutu minyak goreng (Winarno, 1988). Penyebab ketengikan (rancidity) pada lemak menurut Ketaren (1986) antara lain :

1. Ketengikan yang disebabkan oleh proses hidrolisis dan enzim (ketengikan enzimatis)
2. Ketengikan yang disebabkan oleh oksidasi

1. Hidrolisis lemak/minyak

Gliserida mudah dipecah menjadi asam lemak dan gliserol melalui pemanasan dalam suasana alkalis. Garam basa yang dihasilkan oleh asam lemak berupa sabun, sehingga prosesnya disebut penyabunan. Penyabunan adalah pemecahan lemak secara hidrolisis, dan hidrolisis akan berlanjut sampai semua ester terhidrolisis. Deesterifikasi trigliserida juga dikatalisis oleh enzim lipase yang tersebar pada seluruh jaringan yang mengandung lipida. Lipase dari setiap sumber bersifat spesifik pada ikatan ester tertentu, misalnya lipase pankreas akan menyerang ikatan ester 1 dan 3. Skema deesterifikasi trigliserida ditampilkan dalam Gambar 7 berikut.



Gambar 7. Deesterifikasi/hidrolisis trigliserida

Aktivitas enzim lipase dalam bahan pangan akan menyebabkan timbulnya rasa getir akibat pembentukan asam lemak. Asam lemak rantai pendek yang bersifat volatil, misalnya asam butirat, juga menimbulkan bau yang khas. Kerusakan akibat hidrolisis ini disebut *hydrolytic rancidity* atau ketengikan akibat hidrolisis. Kerusakan ini sering terjadi pada olive, susu, krim, mentega, dan produk dari kelapa. Hasil antara (*intermediate product*) proses hidrolisis lemak berupa monogliserida dan digliserida yang dapat digunakan sebagai

reagen atau bahan pengemulsi atau *emulsifier*. Monogliserida dan digliserida ini tidak diperoleh dari saponifikasi sebagian dari asam lemak tetapi melalui esterifikasi sebagian/parsial antara gliserol dengan asam lemak. Monogliserida dan digliserida sangat baik digunakan untuk menstabilkan emulsi misalnya emulsi pada margarin, salad-dressing, mentega, kopi-krim, dan sebagainya.

Ketengikan enzimatis disebabkan oleh aktivitas organisme yang menghasilkan enzim tertentu (lipase) atau oleh enzim lipoksigenase dalam bahan pangan yang dapat menguraikan trigliserida melalui proses hidrolisis menjadi menjadi gliserol dan asam lemak bebas.

2. Oksidasi lemak/minyak

Terbentuknya off-flavor pada lemak pangan umumnya disebabkan oleh peristiwa *rancidity* atau ketengikan yang disebabkan reaksi autooksidasi lipida. Autooksidasi adalah oksidasi non-enzimatis spontan dari substansi lipida yang kontak dengan udara. Kerusakan *rancidity* ini kadang diikuti dengan **perubahan tekstur** akibat reaksi antara produk oksidasi lemak dengan protein.

Oxidative rancidity merupakan jenis lemak pangan yang paling banyak dijumpai, khususnya bahan pangan yang mengandung komponen-komponen trigliserida tidak jenuh. Kerusakan oksidatif ini berakibat rusaknya vitamin-vitamin antara lain vitamin A, D, E, K, C, rusaknya asam lemak esensial, dan timbulnya *off flavor* yang sangat tajam. Asam-asam polietanoat lebih mudah mengalami autooksidasi. Mekanisme autooksidasi secara garis besar dapat dikelompokkan menjadi tiga tahapan, yaitu inisiasi, propagasi, dan terminasi.

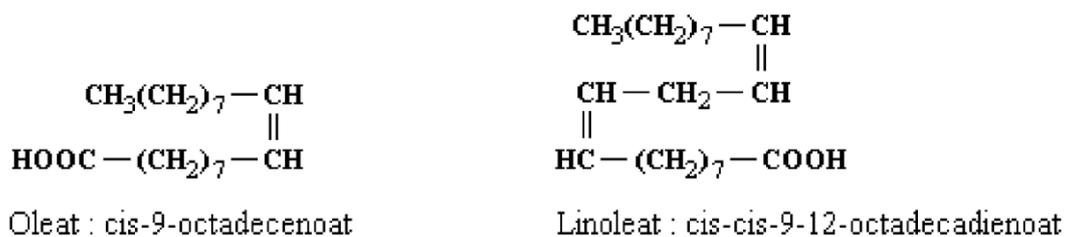
(i) Inisiasi → pembentukan radikal bebas

Pada tahap inisiasi, beberapa molekul lipida (RH) diaktivasi oleh panas, cahaya, atau katalisator logam, dan sebagainya. Kemudian RH akan terdekomposisi menjadi radikal bebas R^* dan H^* . Tidak semua ujung lipida mudah teraktivasi, hanya pada **gugus metilen yang berdekatan dengan ikatan rangkap dari asam lemak bersifat labil**. Radikal bebas yang terbentuk akan mengalami resonansi hibrida membentuk radikal bebas turunan. Radikal bebas yang terbentuk akan cepat hilang melalui proses rekombinasi menjadi RH, RR, H_2 , H_2O , dan sebagainya.

Beberapa faktor dapat mempengaruhi oksidasi asam lemak pangan, antara lain: jumlah ikatan tidak jenuh, oksigen, cahaya, suhu, air, dan logam tertentu.

i) Jumlah ikatan tidak jenuh

Lemak yang banyak mengandung asam linoleat (C₁₇H₃₁COOH) lebih mudah teroksidasi daripada yang banyak mengandung asam oleat (C₁₇H₃₃COOH), dalam jumlah yang sama antara asam linoleat dan asam oleat. Hal ini disebabkan karena asam linoleat mempunyai ikatan rangkap lebih banyak daripada asam oleat (Gambar 12).



Gambar 12. Ikatan rangkap pada oleat dan linoleat

ii) Konsentrasi oksigen

Kecepatan oksidasi sebanding dengan besarnya tekanan oksigen, sehingga oksidasi produk makanan industri dilakukan dengan cara vakum atau hampa udara, memasukkan gas inert, misalnya gas nitrogen, atau *oxygen absorber*/penyerap oksigen ke dalam kemasan makanan.

iii) Cahaya

Semua bentuk radiasi cahaya dari ultra violet sampai infra merah mempengaruhi oksidasi lemak. Efek sinar ultra violet lebih nyata daripada sinar tampak, karena sinar ultra violet (UV) mempunyai energi lebih tinggi. Minyak atau makanan yang mengandung lemak seringkali dikemas dalam wadah yang kedap cahaya (tidak tembus pandang) atau **wadah berwarna gelap** merupakan cara yang umum digunakan untuk menghindari kerusakan oleh cahaya.

iv) Suhu pengolahan

Suhu mempengaruhi kecepatan autooksidasi, karena kenaikan suhu berkaitan dengan kecepatan reaksi, sehingga cara yang sesuai untuk pencegahan autooksidasi adalah dengan cara penyimpanan pada suhu rendah. Bahan pangan yang dimasak pada suhu tinggi, terutama di dalam minyak, misalnya dengan penggorengan, rentan mengalami oksidasi selama pemasakan. Dalam proses

pemasakan, makanan akan lambat tengik jika dimasak pada suhu rendah, misalnya pada proses *vacuum frying*. Pada proses ini, **bahan pangan digoreng pada tekanan vakum, sehingga minyak bisa mendidih di bawah titik didih normal minyak, sehingga oksidasi akibat suhu tinggi dapat dicegah.**

v) *Keberadaan logam tertentu*

Beberapa logam tertentu, terutama Cu dan Fe serta Mn bersifat prooksidan dalam lemak. Ion logam berat dapat meningkatkan dekomposisi senyawa hidroperoksida.

Dalam bahan pangan, keberadaan hal-hal di atas seringkali memicu suatu proses yang disebut autooksidasi. **Autooksidasi** adalah pembentukan radikal bebas yang disebabkan oleh faktor-faktor yang dapat mempercepat reaksi seperti cahaya, panas, enzim, peroksida lemak atau hidroperoksida, dan logam (Winarno, 1992). Efek autooksidasi antara lain:

i) *Off-flavor*

Efek autooksidasi antara lain timbulnya odor dan flavor yang tidak disukai. Secara kimiawi ketengikan merupakan akibat dekomposisi peroksida yang menghasilkan karbonil rantai pendek. Timbulnya bau anyir dari minyak nabati disebabkan terjadinya reversi flavor yaitu apabila minyak disimpan pada suhu tinggi dan berhubungan dengan udara.

ii) *Warna*

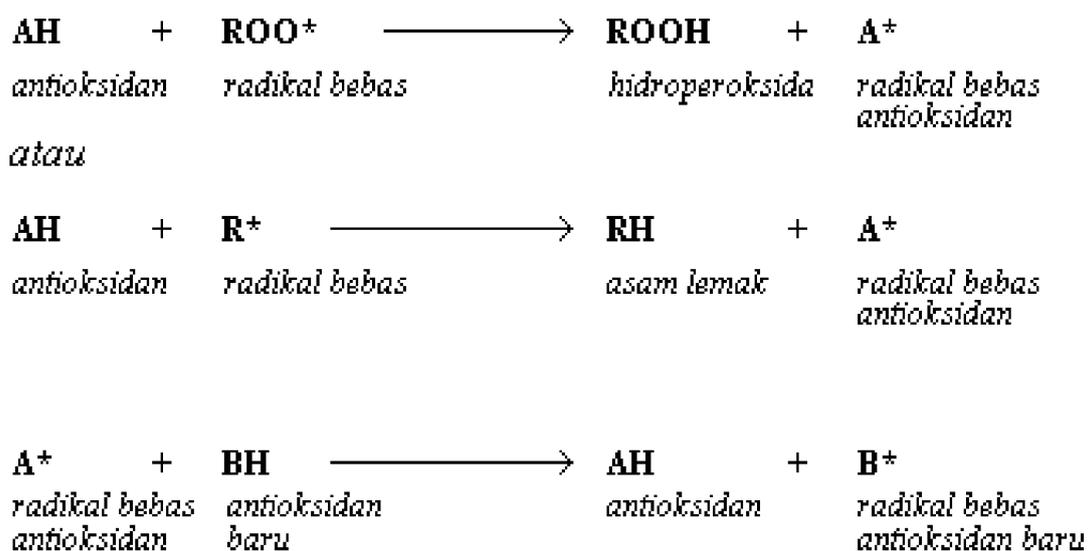
Oksidasi lipida tidak mempunyai akibat langsung terhadap bahan makanan. Radikal bebas yang dihasilkan selama tahap propagasi dari oksidasi lipida, merupakan penyebab rusaknya pigmen karotenoid yang terdapat dalam bahan makanan secara oksidatif. Disamping itu juga terjadi reaksi pencoklatan Maillard, yaitu reaksi antara protein dengan karbonil hasil pemecahan oksidasi lipida, inilah yang menyebabkan warna hasil gorengan menjadi kekuningan.

iii) *Tekstur*

Protein mempunyai kecenderungan untuk membentuk radikal bebas. Atom H yang dilepaskan oleh protein akan diterima oleh radikal bebas lemak. Protein dan radikal bebas lemak tersebut cenderung saling berikatan melalui ikatan silang atau *cross linkage*. Agregasi inilah yang menyebabkan teksturnya menjadi keras.

ANTIOKSIDAN

Antioksidan adalah suatu **senyawa yang menghambat oksidasi**. Secara teoretis aktivitas antioksidan terjadi melalui berbagai jalan antara lain pengikatan oksigen secara kompetitif, menahan tahap inisiasi, menghalangi tahap propagasi melalui perusakan atau pengikatan radikal bebas, menghindarkan diri dari katalisator (Fe, Cu, Mn), stabilisasi hidroperoksida, dan sebagainya. Diantara berbagai mekanisme tersebut, yang paling penting adalah menghalangi atau **blocking tahap propagasi**, dengan antioksidan (AH) berfungsi sebagai donor hidrogen (H) terhadap radikal bebas misalnya ROO* atau R*. Radikal bebas antioksidan (A*) bersifat inaktif, kondisi ini dapat diperbaiki atau diperbarui apabila terdapat donor hidrogen sekunder (BH). Mekanisme kerja antioksidan ditampilkan dalam Gambar 13.



Gambar 13. Mekanisme kerja antioksidan

Menurut sumbernya, antioksidan dapat dikelompokkan menjadi **antioksidan alami dan antioksidan sintesis**. Lemak dan minyak terutama apabila belum dimurnikan atau *unrefine* bersifat stabil terhadap oksidasi ketengikan. Stabilitas yang dimiliki ini disebabkan oleh adanya antioksidan alami yang terdapat di dalamnya. Antioksidan alami misalnya (α , β , γ)-tokoferol yang tersebar dalam jaringan hewan atau tanaman. Antioksidan tokoferol efektif untuk lemak hewani tetapi kurang efektif untuk lemak nabati. Tokoferol mudah teroksidasi menjadi tokoquinon yang tidak bersifat antioksidan. Juga tokoferol mudah rusak oleh panas terutama pada suhu refining dan prosesing lemak dan

minyak, oleh karena itu seringkali digunakan antioksidan yang lebih stabil. Antioksidan yang banyak digunakan adalah *Butylated Hydroxy Anisole* (BHA), *Butylated Hydroxy Toluene* (BHT), *Propyl Gallate* (PG), dan asam sitrat.

Selain itu, menurut mekanisme penghambatannya, antioksidan juga digolongkan menjadi antioksidan **primer dan sekunder**. Antioksidan primer adalah suatu zat yang dapat menghambat reaksi berantai pembentukan radikal (propagasi) dengan mendonorkan hidrogen, contohnya: asam askorbat, tokoferol, senyawa fenolik, dan BHT. Sedangkan antioksidan sekunder adalah zat yang dapat mencegah kerja prooksidan sehingga dapat dikategorikan sebagai mekanisme sinergis, misalnya asam sitrat dan EDTA.

Pengaruh pengolahan terhadap antioksidan alami bahan pangan

Beberapa penelitian menunjukkan perbedaan pengaruh proses pemanasan yang berbeda terhadap kandungan antioksidan kedelai. Perebusan dan pengukusan diketahui dapat menurunkan kandungan senyawa fitokimia yang pada akhirnya menurunkan aktivitas antioksidan kedelai. Perebusan selama 2 jam mampu mengurangi persentase total fenol, saponin dan asam fitat masing-masing hingga 63%, 17% dan 10 %. Sedangkan proses yang menjaga reduksi minimal dari total senyawa fenol adalah pengukusan dengan panci bertekanan 15 psi selama 1 jam. Dapat disimpulkan bahwa kandungan senyawa antioksidan dan aktivitasnya kedelai yang dikukus lebih baik daripada kedelai yang direbus. Dalam penelitian tersebut dapat dilihat pula bahwa efek penurunan aktivitas antioksidan pada kedelai hitam tidak sebesar penurunan aktivitas pada kedelai kuning sehingga kedelai hitam masih memiliki aktivitas antioksidan setelah pemanasan yang lebih tinggi daripada kedelai kuning (Xu dan Chang, 2011).

Di sisi lain, terdapat penelitian lain menunjukkan bahwa penyangraian pada suhu 250°C selama 30 menit dapat meningkatkan aktivitas antioksidan kedelai hitam dan menurunkan tingkat oksidasi seluler karena keberadaan produk reaksi Maillard atau Maillard reaction products (Kim dkk., 2011). Senyawa ini dapat menghambat kerusakan oksidatif akibat toksisitas hidrogen peroksida (H₂O₂) pada *cell line* PC12. Penyangraian pada kondisi tersebut juga dapat

meningkatkan kandungan asam klorogenat, asam kafeat, dan asam ferulat sebagai komponen utama senyawa fenolik pada kedelai hitam (Astadi dkk, 2009). Thidarat dkk (2016) juga melaporkan bahwa penyangraian pada suhu 230°C selama 15 – 18 menit dapat meningkatkan total fenol dan total flavonoid dibandingkan dengan kedelai non-sangrai. Peningkatan senyawa-senyawa ini diperkirakan disebabkan kerusakan membran sel akibat pemanasan yang dapat melepaskan senyawa fenol yang semula terikat dengan ikatan ester di dalam sel menjadi senyawa fenol terlarut. Dari penelitian Kim dkk. (2011) dan Thidarat dkk. (2016) diketahui bahwa suhu penyangraian untuk meningkatkan aktivitas kedelai adalah 180, 200, dan 230°C. Dari kedua penelitian tersebut diketahui pula bahwa waktu penyangraian optimal untuk aktivitas antioksidan antara 15 hingga 30 menit.

Dalam berbagai penelitian yang berkaitan dengan pemanasan kedelai, kedelai dipanaskan dalam keadaan masih utuh, baik sudah terkupas maupun beserta kulitnya (Kim dkk., 2011; Thidarat dkk., 2016, Agume dkk., 2017), bukan dalam keadaan pasca pengecilan ukuran dalam bentuk bubuk. Meski pengecilan ukuran dapat meningkatkan transfer panas ke dalam bahan akibat peningkatan luas permukaan, pemanasan pasca pengecilan ukuran dikhawatirkan akan merusak senyawa antioksidan yang dihasilkan, atau meningkatkan angka kehilangan senyawa fenolik yang bersifat volatil (Lee dan Ahn, 2008), serta menyebabkan kedelai lebih rentan terhadap kerusakan oksidatif akibat adanya kandungan lemak yang cukup besar, sekitar 18-27% (Ciabotti, dkk., 2016; Agume, dkk., 2017).