

PROFIL KINETIKA PERUBAHAN KADAR GLUKOSA PADA NASI DALAM PEMANAS

Kinetic Profile Glucose Level Changes of Rice In Rice Cooker

* Ukuwah Islamiyah, Siang Tandil Gonggo dan Indarini Dwi Pursitasari

Pendidikan Kimia/FKIP - Universitas Tadulako, Palu - Indonesia 94118

Received 15 July 2013, Revised 16 August 2013, Accepted 18 August 2013

Abstract

Rice cooker is used to keep rice warm and soft. During the warming process there is a change in glucose level in rice. The kinetic profile of glucose level change of rice in rice cooker is important to be done to determine an ideal time needed so that rice is suitable for consumption. The objective of this study is to determine constant reaction rate, reaction order, reaction speed, and half time of glucose level changes of rice in rice cooker. Method of this study is phenol-sulfuric acid, where modest sugar react with phenol in concentrated sulfuric acid produce a stable orange colour, by using uv-vis that is absorbed in 490 nm wavelength. The research's result shows that there is a decreasing on glucose level in rice of mbromo type that is 32.2 ppm to 5.8 ppm for 40 hours kept in rice cooker. The changes of glucose level of rice in rice cooker following equation of one order reaction, with value of constant reaction speed achieved is 3.8×10^{-2} /hour, half time 18.2 hours and reaction speed 0.5 ppm/hour.

Keywords: Kinetics, glucose level, rice, rice cooker.

Pendahuluan

Nasi merupakan jenis makanan yang dikonsumsi oleh sebagian besar masyarakat Indonesia. Cara membuatnya pun bermacam-macam, baik secara tradisional maupun modern. Secara tradisional, nasi putih dibuat dengan cara merebus beras dengan air secukupnya hingga matang. Sedangkan secara modern, nasi dibuat dengan cara merebus beras dengan sejumlah air menggunakan alat pemanas sekaligus pemanas nasi.

Penggunaan pemanas nasi merupakan pilihan untuk mempertahankan nasi tetap panas dan menjaga nasi tetap lunak. Akan tetapi, penyimpanan nasi dalam pemanas dapat menurunkan kualitas nasi. Penurunan kualitas nasi ditandai dengan warna nasi menjadi kekuningan, nasi menjadi tengik dan rasa nasi berubah (Sholihin, dkk. 2010). Hasil penelitian Sari, dkk., (2012) menunjukkan bahwa pada pemanasan secara terus-menerus dengan selang

waktu 12 jam, kualitas nasi menjadi rusak setelah 36 jam, sedangkan pada pemanasan dengan selang waktu 6 jam kualitas nasi menjadi rusak setelah 60 jam. Perubahan ini disebabkan oleh adanya aktivitas bakteri pada nasi. Selama proses pemanasan juga dapat terjadi penurunan kadar glukosa pada nasi. Hal ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Sofyan (2008), kandungan glukosa pada nasi menurun bila disimpan dalam pemanas hingga berhari-hari. Hasil yang diperoleh sebelum penyimpanan kadar glukosa nasi dari beras merah adalah 23,31 ppm dan nasi dari beras putih 29,54 ppm. Kadar glukosa pada nasi dari beras merah maupun beras putih selama penyimpanan 0 sampai 84 jam dalam pemanas mengalami penurunan mulai dari 23,31 ppm sampai 6,74 ppm untuk nasi beras merah dan 29,54 ppm sampai 5,44 ppm untuk nasi dari beras putih.

Glukosa merupakan monosakarida yang terpenting sebagai sumber tenaga bagi manusia (Yuniwati, dkk. 2011). Semua jenis karbohidrat baik monosakarida, disakarida maupun polisakarida yang dikonsumsi oleh manusia akan terkonversi menjadi glukosa

* Korespondensi:
U. Islamiyah
Program Studi Pendidikan kimia, Fakultas Keguruan dan Ilmu Pendidikan, Universitas Tadulako
email: miyah.cliquers@gmail.com
© 2013 - Program Studi Pendidikan Kimia Universitas Tadulako

dalam hati. Glukosa juga berperan sebagai salah satu molekul utama bagi pembentukan energi dalam tubuh. Berdasarkan hal di atas ternyata konsumsi glukosa sangat penting bagi tubuh. Namun kandungan glukosa ini dapat mengalami perubahan selama proses penyimpanan (Sofyan, 2008). Faktor-faktor yang mempengaruhi perubahan glukosa nasi selama penyimpanan yaitu, waktu penyimpanan yang lama, dan suhu penyimpanan yang tinggi (Sari, dkk., 2012).

Penyimpanan nasi dalam pemanas dilakukan dengan tujuan untuk mengawetkan nasi dengan cara pemberian panas. Panas digunakan untuk menaikkan suhu pangan dan berperan dalam merangsang suatu reaksi kimia, misalnya pembunuh mikroba dan inaktivasi enzim. Oleh karena itu, pemanasan dikenal sebagai salah satu metode pengawetan bahan pangan. Akan tetapi pemberian panas dalam waktu yang lama dapat mengakibatkan menurunnya mutu bahan pangan seperti kandungan glukosa (Anugrahwati, 2005).

Pendekatan model kinetika terhadap bahan pangan yang dipanaskan sangat diperlukan dalam mendesain suatu proses guna mendapatkan produk yang aman dengan retensi mutu yang maksimum. Teori kinetika merupakan dasar untuk menjelaskan kecepatan berbagai proses dan perubahan yang terjadi selama penyimpanan makanan. Penggunaan kinetika dalam bidang pangan pada dasarnya merupakan penerapan prinsip kinetika yang digunakan dalam reaksi kimia. Kinetika kimia merupakan suatu telaah mengenai laju reaksi kimia dan perubahannya pada berbagai kondisi. Kinetika kimia juga berkaitan dengan perubahan suatu sifat kimia dalam suatu waktu, misalnya kecepatan reaksi yang dapat diartikan sebagai kecepatan kerusakan komponen pangan karena proses pemanasan (Anugrahwati, 2005). Kinetika kimia menjelaskan bagaimana perbedaan kondisi eksperimen dapat mempengaruhi kecepatan reaksi dan hasil mekanisme reaksi (Khadom, dkk., 2010).

Profil kinetika perubahan kadar glukosa pada nasi dalam pemanas penting dilakukan untuk menentukan waktu ideal yang dibutuhkan sehingga nasi tersebut masih layak untuk dikonsumsi. Profil kinetika tersebut menunjukkan, konstanta laju reaksi, orde

reaksi, kecepatan reaksi, dan waktu paruh.

Metode

Peralatan yang digunakan pada penelitian ini adalah: spektrofotometri UV-VIS (Spectro uv-vis RS spectrophotometer), neraca digital (ARC 120), alat sentrifugasi (HC-16 D Digital Centrifuge), peralatan gelas lainnya, lumpur dan alu, kertas saring, water bath dan pemanas nasi (kirin).

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah: Beras putih (beras mbramo), H₂SO₄ pekat (17,8 M), fenol, glukosa yang diperoleh dari Merck (Darmstadt, Germany) dan aquades.

Prosedur Penelitian

Pembuatan kurva standar dilakukan dengan cara mengambil 2 mL larutan glukosa standar (10 ppm, 20 ppm, 30 ppm, 40 ppm dan 50 ppm) memasukkannya dalam tabung reaksi, menambahkan 1 mL larutan fenol 5%, dikocok, kemudian ditambahkan 5 mL asam sulfat pekat, didiamkan selama 10 menit, dikocok, ditempatkan dalam penangas air selama 15 menit pada suhu 40°C, lalu ditempatkan dalam kuvet yang telah dimatchingkan. Diukur absorbannya pada panjang gelombang 490 nm dan dibuat kurva standarnya.

Penetapan kadar glukosa pada nasi dapat ditentukan melalui metode fenol-asam sulfat (Kusmiati, dkk. 2007). Sebanyak 1 Liter beras mbramo dimasak secara langsung dalam pemanas. 10 gram nasi, dimasukkan dalam gelas kimia 250 mL, ditambahkan 100 mL aquades, diaduk selama 30 menit. Larutan yang dihasilkan disaring dan diambil filtratnya. Filtrat disentrifugasi selama 15 menit dengan kecepatan 3000 rpm. Filtrat hasil dekantasi dipipet sebanyak 1 mL lalu dimasukkan dalam labu ukur 250 mL, ditambahkan aquades hingga tanda batas, dan dikocok selama 2 menit. Larutan di atas diambil 2 mL kemudian dimasukkan kedalam tabung, ditambahkan dengan 1 mL larutan fenol 5%, dan dikocok. Campuran tersebut ditambah 5 mL asam sulfat pekat, didiamkan selama 10 menit, dikocok, ditempatkan dalam penangas air selama 15 menit pada suhu 40°C, lalu ditempatkan dalam kuvet yang telah dimatchingkan. Diukur absorbannya pada panjang gelombang 490 nm. Kadar glukosa ditentukan dengan menggunakan

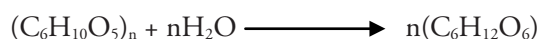
persamaan regresi linear. Perlakuan ini diulangi dengan variasi lama penyimpanan 4, 8, 12, 16, 20, 24, 28, 32, 36, 40 jam.

Hasil dan Pembahasan

Kadar Glukosa Pada Nasi

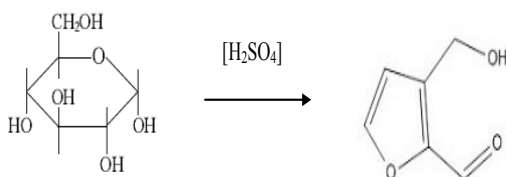
Pengukuran kadar glukosa nasi pada penelitian ini menggunakan metode phenol-sulphuric acid (Kusmiati, dkk. 2007). Prinsip dari metode ini adalah gula sederhana, oligosakarida, polisakarida dan turunannya dapat bereaksi dengan fenol dalam asam sulfat pekat menghasilkan warna oranye yang stabil.

Berdasarkan penggunaan metode di atas, pertama-tama 10 gram nasi dihaluskan dan dilakukan hidrolisis untuk mengubah selulosa menjadi glukosa (Gusmarwani, dkk. 2010). Hidrolisis adalah suatu proses antara reaktan dengan air agar suatu senyawa pecah atau terurai (Dewati, dkk. 2009). Semakin efektif hidrolisis, maka akan semakin banyak glukosa yang dihasilkan (Arianie & Idiawati, 2010). Berikut ini reaksi hidrolisis pati membentuk glukosa (Mastuti & Setyawardhani, 2010)



Sampel yang diperoleh disaring dan didekantasi untuk mendapatkan filtrat yang bening. Filtrat kemudian ditambahkan dengan fenol dan asam sulfat pekat. Penambahan fenol dan asam sulfat pekat bertujuan untuk membentuk kompleks warna pada sampel sehingga dapat dideteksi dengan spektrofotometri UV-VIS. Penambahan asam sulfat pekat akan menghasilkan senyawa hidroksi metal furfural berwarna oranye yang menyerap pada panjang gelombang 490 nm. Berikut ini mekanisme reaksi pembentukan hidroksi metal furfural.

Reaksi dehidrasi glukosa menjadi hidroksi metil furfural (Andaka, 2010) adalah:



Glukosa Hidroksi Metil furfural
Kadar glukosa pada nasi dalam pemanas

ditentukan berdasarkan persamaan regresi linear $y = a + bx$, dan diperoleh data yang disajikan pada Tabel 1.

Tabel 1. Hasil Pengukuran Kadar Glukosa pada Nasi Selama Pemanasan

Lama pemanasan (jam)	Kadar glukosa (ppm)
0	32,265
4	28,840
8	24,831
12	20,893
16	18,967
20	14,791
24	12,023
28	10,116
32	8,414
36	6,998
40	5,821

Tabel 1 menunjukkan kadar glukosa nasi mengalami penurunan seiring lamanya waktu penyimpanan dalam pemanas. Glukosa merupakan salah satu karbohidrat terpenting dalam nasi yang digunakan sebagai sumber tenaga bagi tubuh manusia. Penurunan kadar glukosa nasi dari beras mbramo pada 0 jam hingga 40 jam adalah 32,265 ppm menjadi 5,821 ppm. Hal ini terjadi karena selama penyimpanan nasi, terjadi proses oksidasi glukosa. Selama proses oksidasi, glukosa diubah menjadi karbondioksida dan air. Selain itu suhu pada pemanas yang cukup tinggi yaitu 71,5°C menyebabkan rusaknya senyawa-senyawa yang terdapat pada nasi (Sholihin, 2010).

Nasi dari beras mbramo yang mengalami penurunan kadar glukosa 5,821 ppm pada 40 jam masih dapat dikonsumsi, karena bila glukosa yang berasal dari karbohidrat (nasi) kurang atau tidak ada, maka asam amino dan gliserol dari lemak dapat diubah menjadi glukosa untuk keperluan energi otak dan sistem saraf pusat. Belum adanya ketentuan pasti tentang kebutuhan glukosa perhari untuk manusia, sehingga WHO (1990) menganjurkan agar 55-57% konsumsi energi total berasal dari karbohidrat kompleks dan hanya 10% berasal dari gula sederhana untuk menjaga kesehatan (Almatsier, 2005).

Penentuan Profil Kinetika

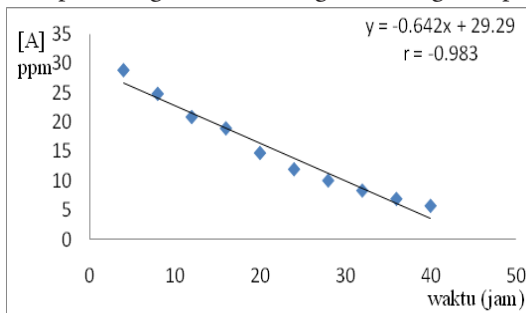
Kinetika adalah ilmu yang mempelajari laju reaksi dan faktor-faktor yang mempengaruhinya (Dedy, dkk., 2011). Laju berlangsungnya proses kimia dan energi-energi yang bertalian dengan proses ini secara mekanisme reaksi kimia dipelajari dalam kinetika reaksi (Edahwati,

2007). Kinetika reaksi menjelaskan bagaimana reaksi itu terjadi dan kecepatan terjadinya reaksi. Kinetika reaksi kimia ditentukan berdasarkan reaksi yang terjadi pada tingkat atau orde tertentu sehingga diperoleh suatu harga konstanta kecepatan reaksi (Dewati, 2010).

Hasil pengujian kinetika merupakan suatu fungsi kenaikan atau penurunan jumlah kuantitas hasil pengujian pada kondisi dan waktu tertentu (Anandito, dkk. 2010). Untuk menentukan profil kinetika perubahan kadar glukosa pada nasi dalam pemanas dapat dilakukan dengan menggunakan metode integral. Metode integral merupakan suatu cara untuk memperkirakan persamaan reaksi dengan menggunakan integral dan membandingkan perkiraan grafik dengan data yang diperoleh dari percobaan (Indra dan Retno, 2010) Penentuan Orde Reaksi Secara Grafik

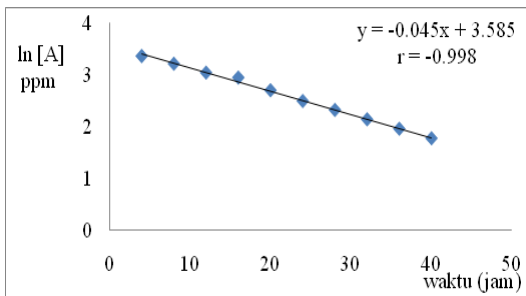
Untuk mencari orde reaksi secara grafik maka dibuat sebuah grafik dengan masing-masing orde diplotkan terhadap waktu yaitu :

1. Untuk reaksi orde nol ($n = 0$) dibuat grafik hubungan konsentrasi terhadap waktu diplotkan $[A]$ terhadap waktu (t) maka diperoleh garis lurus dengan k sebagai slope.



Gambar 1. Grafik Hubungan $[A]$ ppm terhadap waktu (jam)

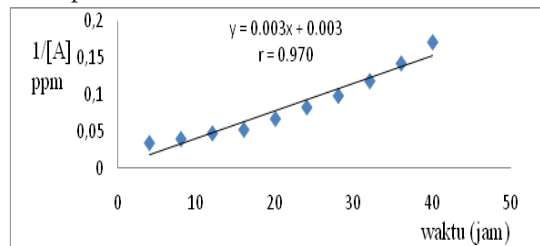
2. Untuk reaksi orde satu ($n = 1$) diplotkan $\ln [A]$ terhadap waktu (t), diperoleh garis lurus dengan k sebagai slope.



Gambar 2. Grafik hubungan $\ln [A]$ ppm terhadap waktu (jam)

3. Untuk reaksi orde dua ($n = 2$) $1/[A]$ terhadap waktu, diperoleh garis lurus dengan k sebagai

slope.



Gambar 3. Grafik hubungan $1/[A]$ ppm terhadap waktu (jam)

Berdasarkan Gambar 1, Gambar 2, dan Gambar 3, grafik yang terbentuk dari masing-masing pengujian orde, dapat ditentukan bahwa grafik orde satu, mendekati bentuk grafik sesuai dengan literature. Selain itu nilai regresi (r) untuk orde nol sebesar $-0,983$ (Gambar 1), nilai r untuk orde satu sebesar $-0,998$ (Gambar 2), nilai r untuk orde dua sebesar $0,970$ (Gambar 3). Berdasarkan nilai regresi (r), orde nol memberikan hubungan yang lebih linier ($r = -0,998$ mendekati -1). Sehingga dapat disimpulkan bahwa orde reaksi perubahan kadar glukosa pada nasi dalam pemanas mengikuti persamaan orde satu. Nilai regresi ini menyatakan terjadi hubungan terbalik antara kedua variabel. Artinya kenaikan suatu variabel dalam hal ini waktu, akan dibarengi dengan penurunan variabel lainnya yaitu kadar glukosa.

Pengujian kinetika bahan pangan juga mengikuti persamaan orde satu, seperti: perubahan karakteristik mutu dan analisis kinetika selama penyimpanan puree mangga (*Mangiera indica* L.) (Anugrahwati, 2005), hidrolisis pati pisang tanduk dengan katalisator asam klorida (Yuniwati, dkk., 2011), kinetika reaksi oksidasi asam miristat, stearat, dan oleat dalam medium minyak kelapa, minyak kelapa sawit, serta tanpa medium (Desnelli & Fanani, 2009).

Penentuan nilai k berdasarkan persamaan reaksi orde satu

Tabel 2. Harga konstanta laju penurunan kadar glukosa pada nasi dalam pemanas berdasarkan persamaan reaksi orde satu

Waktu (jam)	k (/jam)
4	$2,806 \times 10^{-2}$
8	$3,274 \times 10^{-2}$
12	$3,607 \times 10^{-2}$
16	$3,347 \times 10^{-2}$
20	$3,899 \times 10^{-2}$
24	$4,146 \times 10^{-2}$
28	$4,176 \times 10^{-2}$
32	$4,167 \times 10^{-2}$
36	$4,279 \times 10^{-2}$
40	$4,281 \times 10^{-2}$

Nilai k rata-rata = 3.8×10^{-2} /jam

Tabel 2. menyatakan lama pemanasan menyebabkan penurunan kadar glukosa pada nasi dari beras mbaro berlangsung lebih cepat, hal ini dapat dilihat dari besarnya harga konstanta laju reaksi yang meningkat mengikuti lamanya pemanasan. Nilai k rata-rata yang diperoleh tidak berbeda jauh dengan nilai k berdasarkan grafik pada Gambar 2. Yaitu slope = $-k$, diperoleh nilai k grafik adalah $4,5 \times 10^{-2}$ /jam. Jika suatu reaksi terjadi pada orde satu, artinya hanya satu reaktan yang terlibat dalam reaksi yaitu glukosa.

Penentuan Waktu Paruh ($t_{1/2}$) Berdasarkan Persamaan Orde Satu

Persamaan waktu paruh orde satu $t_{1/2} = \frac{0,693}{k}$, berdasarkan perhitungan, diperoleh nilai $t_{1/2}$ adalah 18,2 jam. Artinya glukosa dalam nasi telah mengalami perubahan menjadi karbondioksida dan air hingga setengahnya ketika disimpan dalam pemanas selama 18,2 jam.

Penentuan Kecepatan Reaksi

Kecepatan reaksi dinyatakan sebagai perubahan konsentrasi zat pereaksi atau produk reaksi setiap satuan waktu. Persamaan kecepatan reaksi orde satu $v = k [A]$, disajikan pada Tabel 3.

Tabel 3. Penentuan nilai kecepatan reaksi (v) terhadap lama pemanasan

Lama pemanasan (jam)	v (ppm/jam)
4	0,809
8	0,813
14	0,754
16	0,635
20	0,577
24	0,498
28	0,422
32	0,351
36	0,299
40	0,249

Nilai v rata-rata = 0,5 ppm/jam

Sehingga dapat dikatakan bahwa kecepatan reaksi penurunan kadar glukosa pada nasi dalam pemanas adalah 0,5 ppm/jam. Artinya setiap satu jam, kadar glukosa pada nasi dalam pemanas mengalami penurunan sebesar 0,5 ppm. Pada reaksi yang berorde satu berlaku ketentuan kenaikan nilai konsentrasi sebanding dengan kenaikan harga kecepatan (Prayitno, 2007).

Kesimpulan

Berdasarkan hasil analisis data yang telah dilakukan dapat diambil kesimpulan bahwa profil kinetika perubahan kadar glukosa pada nasi dalam pemanas mengikuti persamaan reaksi orde satu, dengan harga konstanta laju reaksi diperoleh $3,8 \times 10^{-2}$ /jam, waktu paruh 18,2 jam, dan kecepatan reaksi 0,5 ppm/jam.

Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terimakasih kepada Irwan, Sitti Nadira, Sirhan, Agustiawan Amad Salim, Kasmir, dan Zaenal Abidin, yang telah mendampingi penulis selama melaksanakan penelitian ini.

Referensi

- Almatsier, S. (2005). *Prinsip dasar ilmu gizi*. Jakarta: PT.Gramedia Pustaka Utama.
- Anandito, R. B. K., Basito, & Handayani, H. T. (2010). Kinetika penurunan kadar vanilin selama penyimpanan polong panili pering pada berbagai kemasan plastik. *AGROINTEK*, 4(2), 146-150.
- Andaka, G. (2010). Hidrolisis ampas tebu menjadi furfural dengan katalisator asam sulfat. *Jurnal Teknologi*, 4(2), 180-188.
- Anugrahwati, Y. (2005). *Perubahan karakteristik mutu dan analisis kinetika selama penyimpanan puree mangga (Mangifera Indica L)*. (Tesis tidak diterbitkan). Program Studi ilmu pangan institut pertanian bogor, Bogor.
- Arianie, L., & Idiawati, N. (2010). Penentuan lignin dan Kadar Glukosa dalam Hidrolisis Organosolv dan Hidrolisis Asam. *Jurnal Sains Dan Terapan Kimia*, 5(2), 140-150.
- Dedy, S., Gunawan, R. E., & Basri, M. (2011). Enzyme-catalysed synthesis of palm-based waxn esters-a kinetic study. *Jurnal Nature Indonesia*, 14(1), 37-41.
- Desnelli., & Fanani, Z. (2009). Kinetika reaksi oksidasi asam miristat, stearat, dan oleat dalam medium minyak kelapa, minyak kelapa sawit, serta Tanpa medium. *Jurnal Penelitian Sains*, 12(1), 1-6.
- Dewati, R. (2010). Kinetika reaksi pembuatan

- asam oksalat dari sabut siwalan dengan oksidator H_2O_2 . *Jurnal Penelitian Ilmu Teknik*, 10(1), 29-37.
- Edahwati, L. (2007). Kinetika reaksi pembuatan NaOH dari soda ASH dan $Ca(OH)_2$. *Jurnal Penelitian Ilmu Teknik*, 7(2), 55-63.
- Gusmarwani, R., Budi, M. S. P., Sediawan, B., & Hidayat, M. (2010). Pengaruh perbandingan berat padatan dan waktu reaksi terhadap gula pereduksi terbentuk pada hidrolisis bonggol pisang. *Jurnal Teknik Kimia Indonesia*, 9(3), 77-82.
- Indra, B. K., & Retno, D. (2010). Kinetika reaksi hidrolisa pati dari kulit nangka dengan katalisator asam klorida menggunakan tangki berpengaduk. *Makalah Seminar Nasional Teknik Kimia Soeardjo Brotohardjono*, 1-9.
- Khadom, A. A., Wael, R. K., & Yaro, A. S. (2010). Reaction kinetics of corrotion of mild steel in phosphoric acid. *Jurnal of University of Chemical Technology And Metallurgy*, 45(4), 443-448.
- Kusmiati, Nuswantara, S., Tamat, S. R. & Isnaini, N. (2007). Produksi dan penetapan kadar β -Glukan dari tiga galur *saccharomyces cerevisiae* dalam media mengandung molase. *Jurnal Ilmu Kefarmasian Indonesia*, 5(1), 7-16.
- Mastuti, E., & Setyawardhani, E. M. (2010). Pengaruh variasi temperatur dan konsentrasi katalis pada kinetika reaksi hidrolisis tepung kulit ketela pohon. *Equilibrium*, 9(1), 23-27.
- Prayitno. (2007). Kajian kinetika kimia model matematik reduksi kadmium melalui laju reaksi, konstanta dan orde reaksi dalam proses elektrokimia. *GANENDRA*, 10(1), 27-34.
- Sari, D., Sirajuddin, S., & Hendrayati. (2012). Pengaruh lama pemanasan dalam rice cooker terhadap kandungan zat besi (Fe) dan total mikroba nasi putih. *Artikel Penelitian Media Gizi Masyarakat Indonesia*, 2(1), 22-26.
- Sholihin, H., Permanasari, A., & Haq, I. G. (2010). Efektivitas penggunaan sari buah jeruk nipis terhadap ketahanan nasi. *Jurnal Sains dan Teknologi Kimia*, 1(1), 44-58.
- Sofyan, (2008). *Perubahan kadar glukosa pada nasi beras merah dan nasi beras putih selama penyimpanan dalam pemanas*. (Skripsi tidak diterbitkan). Fakultas Keguruan dan Ilmu Pendidikan Universitas Tadulako, Palu.
- Yuniwati, M., Ismiyati, D., & Kurniasih, R. (2011). Kinetika reaksi hidrolisis pati pisang tanduk dengan katalisator asam chlorida. *Jurnal Teknologi*, 4(2), 107-112.