

KINETIKA OKSIDASI MINYAK IKAN TUNA (*Thunus sp*) SELAMA PENYIMPANAN

Kinetics Oxidation of Tuna Fish Oil (*Thunus Sp*) during Storage

Rahim Husain¹, Suparmo², Eni Harmayani², Chusnul Hidayat²

¹Fakultas Perikanan dan Ilmu Kelautan, Universitas Negeri Gorontalo, Jl. Jenderal Sudirman, No. 6, Kota Gorontalo

²Jurusan Teknologi Pangan dan Hasil Pertanian, Fakultas Teknologi Pertanian, Universitas Gadjah Mada,

Jl. Flora No.1, Bulaksumur, Yogyakarta 55281

Email: imrahim76@yahoo.co.id

ABSTRAK

Minyak ikan tuna (*Thunnus sp*) mengandung asam lemak omega-3, sehingga mudah rusak akibat oksidasi selama penyimpanan. Kecepatan reaksi oksidasi dapat didekati melalui reaksi orde ke nol maupun orde pertama. Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari reaksi oksidasi selama penyimpanan dengan menentukan besaran energi aktivasi (E_a) dan konstanta perubahan (k). Hasil menunjukkan bahwa nilai k meningkat dari 0,11 menjadi 2,07 pada suhu 0 °C untuk angka peroksida, angka TBA dan angka asam adalah 0,041 menjadi 1,002 dan 0,02 menjadi 0,30, yang terjadi pada suhu 10, 20, 30, dan 40 °C. Energi aktivasi (E_a) reaksi oksidasi yang menghasilkan angka peroksida 50,07 KJ/mol.K; angka asam 42,43 KJ/mol.K dan TBA 57,69 KJ/mol.K. Studi kinetika memperlihatkan bahwa terjadi peningkatan laju reaksi kerusakan oksidasi minyak ikan tuna (*Thunus sp*) selama penyimpanan dengan mengikuti reaksi orde ke nol atau reaksi berlangsung secara lambat.

Kata kunci: Minyak ikan tuna (*Thunnus sp*), kinetika (k), energi aktivasi (E_a), reaksi orde nol dan reaksi orde pertama

ABSTRACT

Tuna fish oil (*Thunnus sp*) contains omega-3 fatty acids. It can be easily damaged by oxidation during storage. The rate of oxidation can be estimated by zero or first order of reaction. This research aimed to study the oxidation reaction during storage by determining the amount of activation energy (E_a) and constant change (k). The results showed that the value of k increases from 0.11 to 2.07 at a temperature 0 °C for the peroxide value while the numbers of TBA and acid number, respectively 0.041 increased 1.002, and k value of the acid number of 0.02 to 0.30 to 10, 20, 30 and 40 °C. The activation energy (E_a) of oxidation reaction produced 50.07 KJ/mol.K peroxide value; 42.43 KJ/mol.K acid value and 57.69 KJ/mol.K TBA value. The kinetic study showed an increasing oxidative deterioration of tuna fish (*Thunnus sp*) oil during storage by following the reactions of zero order or the reaction occurred slowly.

Keywords: Tuna fish oil (*Thunnus sp*), kinetics, activation energy (E_a), zero order and first-order reaction

PENDAHULUAN

Kelebihan minyak ikan tuna adalah minyak yang kaya akan kandungan omega-3 (*eicosapentaenoic acid*; EPA dan *docosahexaenoic acid*; DHA). Rasio EPA dan DHA pada minyak tuna adalah 1:5 (Worawattanamateekul, 2010). Oleh karena minyak ikan kaya polyunsaturated fatty (PUFA), termasuk EPA dan DHA dan ikatan rangkap (Jho dkk., 2004), maka minyak ikan mudah rusak akibat oksidasi (Boran dkk., 2006; Malaguti dkk., 2008).

Kinetika (perubahan) telah digunakan dalam ilmu pangan untuk menggambarkan betapa cepat perubahan reaksi

selama penyimpanan (Labuza dan Riboh, 1982). Secara umum, perubahan nilai gizi atau kualitas makanan dapat dinyatakan sebagai:



di mana A = kualitas yang diinginkan = A_0 pada $\theta = 0$
 B = kualitas yang tidak diinginkan
 θ = waktu

Penelitian dalam mempelajari kerusakan oksidasi minyak ikan tuna (*Thunnus sp*) dari sudut gizi dan kesehatan

belum banyak dipelajari terutama yang terkait dengan kinetikanya. Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari kinetika reaksi oksidasi minyak ikan tuna (*Thunnus sp*) selama penyimpanan dengan menentukan besarnya energi aktivasi (E_a) dan konstanta perubahan (nilai K) yang memungkinkan untuk memprediksi tingkat kerusakan karena oksidasi pada minyak ikan.

METODE PENELITIAN

Bahan Baku

Minyak ikan tuna (*Thunnus sp*) komersial yang diperoleh dari P.T. Sinar Pure Food International, HCl, asam asetat glacial, asam tiobirbaturat (TBA) di peroleh dari Merck KgaA (Darmstadt, Jerman) dan alkohol 95% netral, phenolphthalein (PP), KOH, kloroform, natrium tiosionat, ferroklorida di peroleh dari Sigma Chemicals (St. Louis, MO, USA).

Pengaruh Suhu dan Waktu terhadap Angka Peroksida, Angka TBA dan Angka Asam

Masing-masing minyak sebesar 100 ml disimpan pada suhu 0, 10, 20 30, dan 40 °C. Sampel pada penyimpanan suhu 0 °C di lakukan sampling pada hari ke 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, dan 90. Sampel pada penyimpanan suhu 10 °C di lakukan sampling pada hari ke 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, dan 45. Sampel pada penyimpanan suhu 20 °C dilakukan sampling pada hari ke 0, 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24, dan 27. Sampel pada penyimpanan suhu 30 °C dilakukan sampling pada hari ke 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, dan 18. Sampel pada penyimpanan suhu 40 °C dilakukan sampling pada hari ke 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, dan 9. Sampel dinalisa angka asam, peroksida dan TBA.

Analisis Angka Peroksida

Sampel (0,5 g) dimasukkan dalam tabung reaksi, kemudian ditambahkan 0,1 mL larutan ammonium tiosianat dan 0,1 mL larutan ferroklorida. Tabung reaksi digojog selama 5 detik dan dipanaskan pada suhu 50 °C selama 2 menit, lalu didinginkan sampai suhu 25 °C. Absorbansi ditera menggunakan spektrofotometer pada panjang gelombang 510 nm. Larutan blangko dipreparasi menggunakan semua pelarut tanpa sampel. Angka peroksida dihitung sebagai miliequivalen peroksida per kg minyak dengan rumus :

$$\text{Angka peroksida} = \frac{X \times \text{FP}}{\text{g sampel} \times 1/\text{BM Fe}} \quad (1)$$

X = $\mu\text{g Fe}$ per 10 mL
 FP = faktor pengenceran
 BM = berat molekul Fe

Nilai X diperoleh dari persamaan kurva standar $y = 0,0014x - 0,1409$ (Hills dan Thiel, 1946 dalam Adnan, 1980).

Analisis Angka Asam

Minyak sebanyak 0,5 g ditambah 50 mL alkohol 95% kemudian di panaskan selama 10 menit dalam penangas air. Setelah didinginkan di berikan indikator phelphthalein kemudian dititrasi dengan KOH 0,1 N sampai tepat warna merah jambu.

$$\text{Angka Asam} = \frac{\text{mL KOH} \times \text{N KOH} \times \text{BM.KOH}}{\text{Berat sampel (gram)}} \quad (2)$$

(AOAC, 1995).

Analisis Angka TBA

Minyak 0,5 g di tambahkan 50 mL aquades, kemudian di tambahkan lagi 2,5 mL N HCl setelah itu didestilasi. Tampung hasil destilasi sampai 50 mL, ambil 5 hasil destilasi kemudian ditambahkan dengan 5 mL TBA. Setelah itu, dipanaskan selama 30 menit dan dinginkan. Absorbansi pada panjang gelombang 528 nm.

Angka TBA = mg malonaldehid/kg minyak (Tokur dan Korkmaz, 2007).

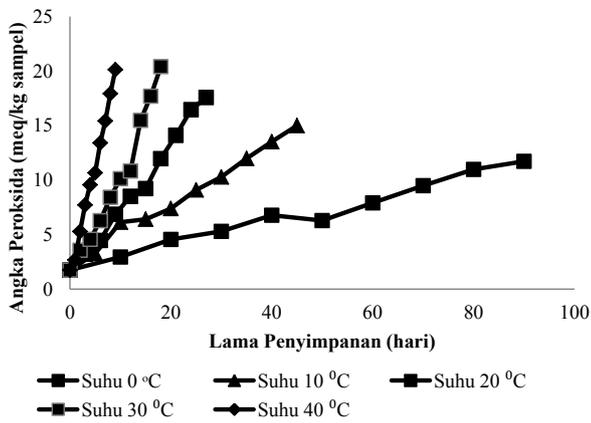
HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengaruh Suhu dan Waktu terhadap Angka Peroksida

Laju pembentukan peroksida sebagai produk primer dari oksidasi minyak ikan tuna (*Thunnus sp*) selama penyimpanan pada berbagai suhu dan waktu dapat dilihat pada Gambar 1. Pada perlakuan penyimpanan suhu beku (0 °C) memperlihatkan pembentukan peroksida sampai 90 hari penyimpanan cenderung linier.

Kecepatan terbentuknya peroksida meningkat 6,7 kali pada suhu 0 °C dengan peningkatan suhu penyimpanan, sedangkan pada suhu 10, 20, 30, dan 40 °C angka peroksida meningkat masing-masing menjadi 8,60, 10,09, 11,73, dan 11,57 kali meq/Kg sampel dengan peningkatan suhu penyimpanan. Angka peroksida meningkat dari suhu 0 ke suhu 40 °C dengan peningkatan lama penyimpanan dari satu hari sampai 90 hari lama penyimpanan.

Peningkatan primer peroksida minyak ikan tuna (*Thunnus sp*) semakin tinggi dengan kenaikan suhu penyimpanan dari 0 °C sampai 40 °C. Menurut Pak, (2005) angka peroksida merupakan indikator stabilitas minyak terhadap oksidasi, dengan parameter produk oksidasi primer lipida yaitu hidroperoksida. Reaksi oksidasi lipida/minyak secara natural mudah terjadi, sebab minyak ikan



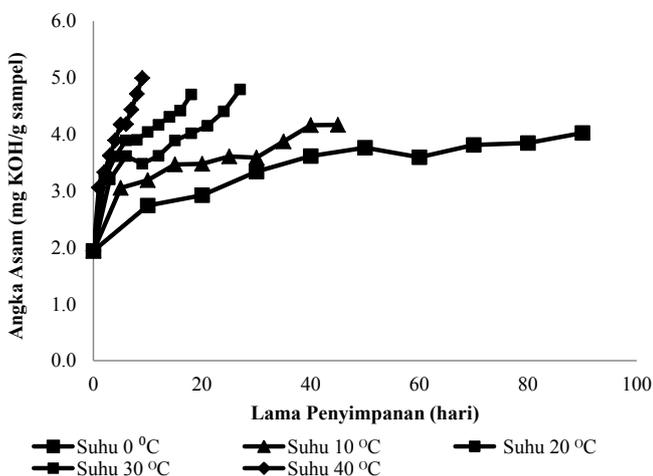
Gambar 1. Oksidasi angka peroksida minyak ikan tuna (*Thunnus sp*) selama penyimpanan (hari)

tuna kaya PUFA (6 ikatan rangkap), sedangkan minyak yang mengandung banyak ikatan rangkap mudah mengalami reaksi oksidasi lipida. Dengan demikian molekul oksigen yang terikat pada ikatan ganda mudah mengalami oksidasi.

Pengaruh Suhu terhadap Angka Asam

Angka asam merupakan salah satu indikator kerusakan lipida untuk mengukur mutu atau kualitas minyak/lemak yaitu mengukur jumlah asam lemak bebas (alb) yang terdapat dalam minyak (Haraldsson dkk., 1997). Laju pembentukan asam lemak bebas sebagai produk mutu/kualitas minyak ikan tuna (*Thunnus sp*) selama penyimpanan dapat dilihat pada Gambar 2.

Kecepatan terbentuknya angka asam meningkat 2,0 kali pada suhu 0 °C dengan adanya peningkatan suhu penyimpanan, sedangkan pada suhu 10, 20, 30, dan 40 °C



Gambar 2. Oksidasi angka asam minyak ikan tuna (*Thunnus sp*) selama penyimpanan (hari)

angka asam meningkat masing-masing menjadi 2,2, 2,4, 2,4, dan 2,6 kali mg KOH/g sampel dengan peningkatan suhu penyimpanan.

Angka asam meningkat dari suhu 0 ke suhu 40 °C dengan peningkatan lama penyimpanan dari satu hari sampai 90 hari lama penyimpanan. Pada perlakuan penyimpanan suhu beku (0 °C) memperlihatkan pembentukan asam lemak bebas yang disebabkan oleh hidrolisis minyak sampai 90 hari penyimpanan cenderung linier.

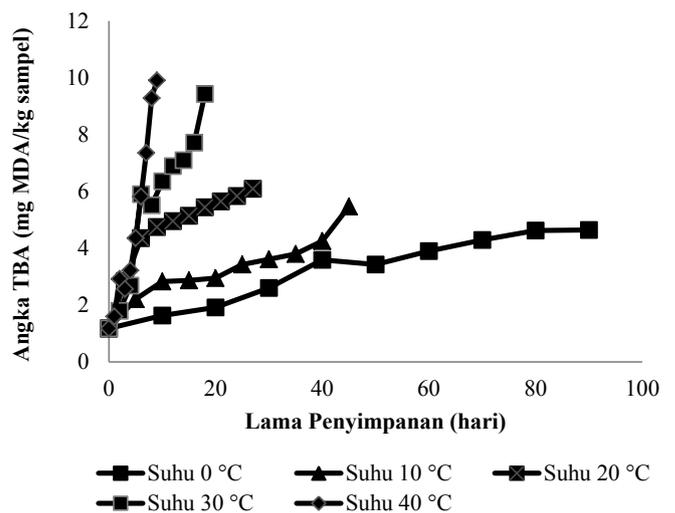
Menurut *International Fismel and Oil Manufactures Association* (Bimbo, 1998), bahwa batas atau standar untuk angka asam adalah 7 mg KOH/g sampel. Adapun Huss (1988) menyatakan bahwa batas angka asam adalah 7-8 mg KOH/g sampel. Hal ini menunjukkan bahwa minyak ikan dari segi angka asam masih dapat digunakan.

Pengaruh Suhu terhadap Angka TBA

Angka TBA digunakan untuk mengukur produk sekunder dari oksidasi lipida terutama yang berasal dari PUFA (Semb, 2012) dan menunjukkan tingkat ketengikan khususnya pada minyak yang mengandung PUFA tinggi (Cheng dkk., 2015). Pembentukan TBA sebagai produk sekunder oksidasi minyak ikan tuna (*Thunnus sp*) selama penyimpanan dapat dilihat pada Gambar 3.

Kecepatan terbentuknya angka TBA meningkat 3,9 kali pada suhu 0 °C dengan adanya peningkatan suhu penyimpanan, sedangkan pada suhu 10, 20, 30, dan 40 °C angka peroksida meningkat masing-masing menjadi 4,6, 5,2, 8,0, dan 8,4 kali mg MDA/Kg sampel dengan peningkatan suhu penyimpanan.

Angka TBA meningkat dari suhu 0 ke suhu 40 °C dengan peningkatan lama penyimpanan dari satu hari sampai



Gambar 3. Oksidasi angka TBA minyak ikan tuna (*Thunnus sp*) selama penyimpanan (hari)

90 hari lama penyimpanan. Pada perlakuan penyimpanan suhu 0 °C-40 °C memperlihatkan pembentukan TBA selama penyimpanan cenderung linier seperti yang terlihat pada Gambar 3.

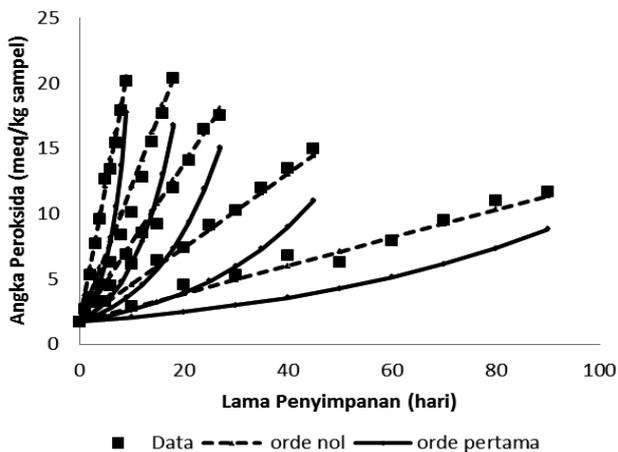
Menurut Boran dkk. (2006); Huss (1988) standar angka TBA untuk minyak ikan adalah 7-8 mg malonaldehid/Kg sampel minyak. Hal ini menunjukkan bahwa minyak ikan tuna (*Thunnus sp*) dengan penyimpanan hingga 90 hari masih dapat digunakan.

Kinetika Perubahan Angka Peroksida

Nilai k meningkat dengan peningkatan suhu penyimpanan. Nilai k masing-masing 0,11, 0,28, 0,60, 1,81 dan 2,07 untuk suhu 0, 10, 20, 30 dan 40 °C (untuk reaksi orde nol) sedangkan untuk reaksi orde pertama masing-masing 0,02, 0,04, 0,08, 0,13, dan 0,26.

Besarnya energi aktivasi pembentukan peroksida menurut reaksi orde pertama adalah 50070,23 J/mol.K atau 50,07 Kj/mol.K. Adapun energi aktivasi menurut orde nol adalah 44121,51 J/mol.K. atau 44,12 Kj/mol.K.

Prediksi angka peroksida minyak ikan menurut reaksi orde nol dan reaksi orde pertama dapat dilihat pada Gambar 4. Kenaikan angka peroksida menunjukkan reaksi mengikuti orde ke nol. Hal ini disebabkan reaksi oksidasi berjalan lambat pada suhu kamar dan tidak ada reaksi oksidasi yang disebabkan oleh fotooksidasi. Menurut Boran dkk. (2006) batas angka peroksida adalah 8-9 meq/Kg sampel sedangkan menurut *International Fishmeal and Oil Manufactures Association (IFOMA)* yaitu 3-25 meq/Kg sampel. Hal ini menunjukkan bahwa jika angka ini melebihi standar maka nilai tersebut sudah menunjukkan adanya kerusakan pada minyak ikan.

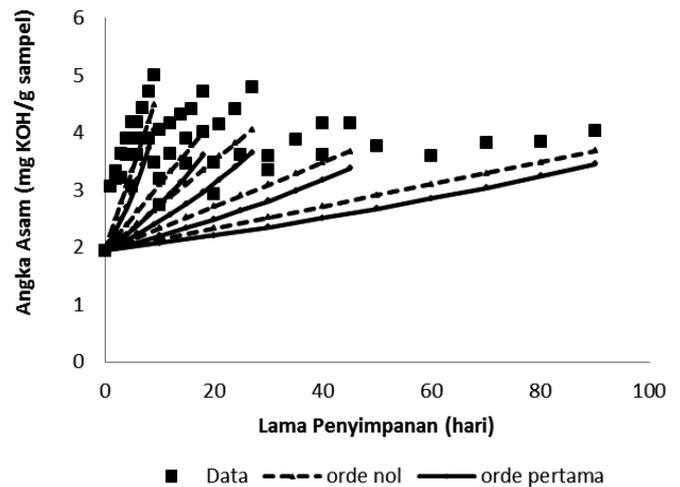


Gambar 4. Prediksi angka peroksida, reaksi orde nol, reaksi orde pertama pada minyak ikan tuna (*Thunnus sp*) yang disimpan pada suhu 0, 10, 20, 30, dan 40 °C

Kinetika Perubahan Angka Asam

Nilai k meningkat dengan peningkatan suhu penyimpanan. Nilai k masing-masing 0,02, 0,04, 0,08, 0,12 dan 0,28 untuk suhu 0, 10, 20, 30 dan 40 °C (untuk reaksi orde nol), sedangkan untuk reaksi orde pertama masing-masing 0,006, 0,012, 0,02, 0,03, dan 0,08.

Besarnya energi aktivasi pembentukan asam lemak bebas menurut reaksi orde ke nol adalah 42438,60 J/mol.k atau 42,44 Kj/mol.K. Adapun energi aktivasi menurut orde pertama adalah 45115,81 J/mol.k atau 45,12 Kj/mol.k.



Gambar 5. Prediksi angka asam, reaksi orde nol, reaksi orde pertama pada minyak ikan tuna (*Thunnus sp*) pada suhu 0, 10, 20, 30, dan 40 °C

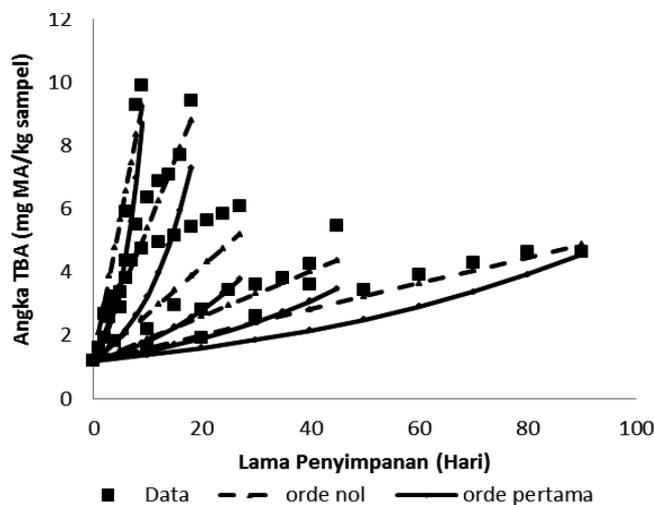
Prediksi angka asam minyak ikan menurut reaksi orde nol dan reaksi orde pertama dapat dilihat pada Gambar 5. Kenaikan angka asam menunjukkan reaksi mengikuti orde ke nol. Hal ini disebabkan reaksi hidrolisis berjalan lambat pada suhu kamar.

Kinetika Perubahan Angka TBA

Nilai k meningkat dengan peningkatan suhu penyimpanan. Nilai k masing-masing 0,04, 0,07, 0,15, 0,43 dan 1,00 untuk suhu 0, 10, 20, 30 dan 40 °C (untuk reaksi orde nol) sedangkan untuk reaksi orde pertama masing-masing 0,02, 0,03, 0,04, 0,10, dan 0,22.

Besarnya energi aktivasi pembentukan TBA menurut reaksi orde ke nol adalah 57688,02 J/mol.k atau 57,69 Kj/mol.K. Adapun energi aktivasi menurut orde pertama adalah 48139,83 J/mol.k atau 48,14 Kj/mol.k.

Prediksi angka TBA minyak ikan menurut reaksi orde nol dan reaksi orde pertama dapat dilihat pada Gambar 6. Kenaikan angka TBA menunjukkan reaksi mengikuti orde ke nol. Hal ini disebabkan oleh adanya reaksi ootoksidasi dan tidak ada reaksi oksidasi yang disebabkan oleh fotooksidasi.



Gambar 6. Prediksi angka TBA, reaksi orde nol, reaksi orde pertama pada minyak ikan tuna (*Thunnus sp*) pada suhu 0, 10, 20, 30, dan 40 °C

Menurut Boran dkk. (2006) angka TBA standar adalah 7-8 mg malonaldehid/Kg sampel minyak. Hal ini menunjukkan bahwa jika angka ini melebihi standar maka nilai tersebut sudah menunjukkan kerusakan pada minyak ikan.

Persenyawaan malonaldehida dapat dihasilkan oleh pembentukan diperoksida pada gugus pentadehida yang disusul dengan pemutusan rantai molekul atau dengan cara oksidasi lebih lanjut dari 2-enol yang dihasilkan dari penguraian monohidro peroksida (Nawar, 1985). Hal ini disebabkan senyawa peroksida yang dihasilkan selama proses otooksidasi bersifat labil, sehingga senyawa peroksida akan melepaskan dua atom hidrogen yang mengakibatkan terbentuknya ikatan rangkap baru dan menghasilkan deretan persenyawaan aldehyd yang mengakibatkan peningkatan jumlah malonaldehid pada minyak ikan tuna selama penyimpanan.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian dapat disimpulkan bahwa bahwa: nilai k meningkat dari 0,11 menjadi 2,07 pada suhu 0 °C untuk angka peroksida. Angka TBA dan angka asam masing-masing adalah 0,041 menjadi 1,002 dan 0,02 menjadi 0,30 pada suhu 10, 20, 30, dan 40 °C. Sedangkan energi aktivasi (Ea) reaksi oksidasi minyak ikan tuna (*Thunnus sp*) membentuk angka peroksida, angka asam dan TBA selama penyimpanan masing-masing adalah 50070,23 J/mol.K atau 50,07 KJ/mol.K 57688,02 J/mol.K atau 57,68 KJ/mol.K, dan 42438,60 J/mol.K atau 42,44 KJ/mol.K.

Minyak ikan tuna (*Thunnus sp*) yang digunakan dalam penelitian ini secara keseluruhan masih dapat digunakan

untuk makanan dan pengobatan karena minyak ikan tuna (*Thunnus sp*) belum melebihi batas yang ditentukan untuk jenis angka peroksida, angka asam dan TBA.

DAFTAR PUSTAKA

- Adnan, M. (1980). *Lipid Properties and Stability of Partially Defatted Peanuts*. Thesis, Department of Food Science. University of Illinois, Urbana-Champaign.
- Association of Official Analytical Chemist (1995). *Official Methods of Analysis*. 16th Edition. Washington D.C.
- Boran, G., Karach, dan Boran, M. (2006). Changes in the quality of fish oils due to storage temperature and time. *Food Chemistry* **98**(4):693-698.
- Cheng, J.H., Sun, D.W., Pu, H.B., Wang, Q.J. dan Chenm, Y.N. (2015). Suitability of hyperspectral imaging for rapid evaluation of thiobarbituric acid (TBA) value in grass carp (*Ctenopharyngodon idella*) fillet. *Food Chemistry* **171**: 258-265.
- Haraldsson, G.G., Kristinsson, B, Sigurdardottir, R., Gudmundsson, G.G. dan Breivik, H. (1997). The preparation of concentrates of eicosapentaenoic acid and docosahexaenoic acid by lipase-catalyzed transesterification of fish oil with ethanol. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **74**(11): 1419-1424.
- Huss, H.H. (1988). *Fresh Fish Quality and Quality Changes*. FAO. Rome, Italy.
- Jho, D.H., Cole, S.M., Lee, E.M. dan Espot, N.J. (2004). Role of omega-3 fatty acid supplementation in inflammation and malignancy. *Integrative Cancer Therapies* **3**(2): 98-111.
- Labuza, T.P. dan Riboh, D. (1982). Theory and application of kinetics to the prediction of nutrient losses in food. *Food Technology* **36**: 66-74.
- Malaguti, M. (2008). High-protein-pufa supplementation, red blood cell membranes, and plasma antioxidant activity in volleyball athletes. *International Journal of Sport Nutrition and Exercise Metabolism*, 18. from <http://hk.humankinetics.com/eJournalMedia/pdfs/15840.pdf> [14 September 2009].
- Nawar, W.W. (1985). *Lipids*. Dalam: Fennema, O.R. (ed). *Food Chemisrty*. Marcel Dekker. Inc., New York.
- Pak, C.S. (2005). *Stability and Quality of Fish Oil during Typical Domestic Application*. Fisheries Training Programme, The United Nations University, Iceland.

Semb, T.N. (2012). *Analytical Methods for Determination of The Oxidative Status in Oils*. Department of Biotechnology. Norwegian University of Science and Technology.

Tokur, B. dan Korkmaz, K. (2007). The effects of an iron-catalyzed oxidation system on lipids and proteins of dark muscle fish. *Food Chemistry* **104**(2): 754-760.

Worawattanamateekul, W. (2010). Improved utilization of fish oils as potential nutraceuticals and functional Foods. *International Seminar, Faculty of Fisheries, Kasetsart University, Bangkok, Thailand, Food and Fertilizer Technology Center, Taiwan*.