

PENGARUH OKSIDATIF MINYAK IKAN SARDIN UNTUK PANGAN

Pitria Andriyani*, Tati Nurhayati, Sugeng Heri Suseno

Departemen Teknologi Hasil Perairan, Fakultas Perikanan dan Ilmu Kelautan, Institut Pertanian Bogor
Institut Pertanian Bogor, Kampus IPB Darmaga, Jalan Agatis, Bogor 16680 Jawa Barat
Telepon (0251) 8622909-8622906, Faks. (0251) 8622915

*Korespondensi: pitrio09@gmail.com

Diterima: 13 Februari 2017/ Disetujui: 9 Juni 2017

Cara sitasi: Andriyani P, Nurhayati T, Suseno SH. 2017. Pengaruh oksidatif minyak ikan sardin untuk pangan. *Jurnal Pengolahan Hasil Perikanan Indonesia*. 20(2): 275-285.

Abstrak

Ikan sardin merupakan komoditas ekonomi industri perikanan di Indonesia. Minyak ikan sardin hasil samping industri penepungan ikan dapat diolah menjadi etil ester sebagai produk *food grade*. Penelitian bertujuan untuk menentukan sifat kimia dan fisik etil ester terbaik dari minyak *semirefined* dan *refined* dari minyak ikan sardin kasar hasil samping penepungan. Hasil menunjukkan logam berat yang terdeteksi adalah kadmium (Cd) sebesar 0,02 ppm. Kandungan SFA pada minyak ikan sardin kasar sebesar 29,39% dengan asam palmitat (16,24%) sebagai asam lemak dominan. Kandungan MUFA pada minyak ikan sardin kasar sebesar 14,87% dengan asam palmitat sebagai asam lemak yang dominan (5,76%). Kandungan PUFA pada minyak ikan sardin kasar sebesar 35,47% dengan DHA (17,07%) sebagai asam lemak dominan, sementara kandungan asam lemak EPA sebesar 13,82%. Minyak *semirefined* yang ditransesterifikasi menjadi etil ester adalah minyak terbaik berdasarkan parameter oksidasi dan fisika. Proses oksidasi menghasilkan etil ester *semirefined* dengan nilai peroksida (PV) $1,50 \pm 0,00$ mEq/kg, asam lemak bebas (FFA) $0,90 \pm 0,15\%$, nilai p-anisidin (p-AnV) $5,46 \pm 0,32$ mEq/kg, total oksidasi (TOTOKS) $8,46 \pm 0,32$ mEq/kg, nilai viskositas $62,15 \pm 0,27\%$, dan kejernihan $5,65 \pm 0,26$ cP.

Kata kunci: etil ester, minyak ikan, oksidasi, *Sardinella* sp., *semirefined*

Effect of Oxidative Sardin Fish Oil for Food Utilization

Abstract

Sardine is an economic fish industry product in Indonesia. Sardine fish oil of fish meal by-product can be processed into ethyl ester as a *food grade* product. The purpose of this study were to determine the chemical and physical the best ethyl ester of Semirefined and refined oil from sardine fish meal by-products. Results showed that heavy metals detected was cadmium (Cd) value, i.e. 0.02 ppm. SFA content of crude oil sardines was 29.39% with palmitic acid (16.24%) as the predominant fatty acids. The MUFA content amounted to 14.87% with palmitic acid as the predominant fatty acid (5.76%). The PUFA content were 35.47% with DHA (17.07%) as the predominant fatty acid, while EPA amounted to 13.82%. Semirefined oil transformed into Semirefined ethyl ester oil was the best on oxidative and physical parameters. Oxidation process produced Semirefined ethyl ester with 1.50 ± 0.00 mEq/kg peroxide value (PV), $0.90 \pm 0.15\%$ fatty acids (% FFA), 5.46 ± 0.32 mEq/kg Anisidin p-value (p-AV), 8.46 ± 0.32 mEq/kg oxidation (TOTOKS), $62.15 \pm 0.27\%$ viscosity and and $5.65 \pm 0,26$ cP clarity.

Keywords: ethyl ester, oxidation, fish oil, *Sardinella* sp., semirefined

PENDAHULUAN

Ikan sardin (*Sardinella* sp.) merupakan salah satu jenis ikan ekonomis penting di Indonesia. Ikan sardin merupakan komoditas perairan Indonesia (Estiasih 2010). Ikan sardin berpotensi sebagai sumber minyak ikan sebesar 15-20% dengan kandungan asam

lemak n-3 yang tinggi (Khoddami *et al.* 2009). Minyak ikan sardin adalah salah satu sumber penting dari *Poly Unsaturated Fatty Acid* (PUFA) terutama *Eicosapentaenoic acid* (EPA) dan *Docosahexaenoic acid* (DHA) yang sangat bermanfaat bagi kesehatan tubuh (Ahmadi dan Mushollaeni 2007).

Produksi ikan sardin sudah dikembangkan menjadi industri pengolahan ikan yaitu pengalengan dan penepungan ikan. Hasil samping industri juga mengalami peningkatan seiring peningkatan industri perikanan, salah satu hasil samping industri pengolahan ikan yang dapat diolah yaitu minyak hasil samping proses penepungan (Suseno *et al.* 2013). Kurniasari (2005) menyatakan bahwa minyak ikan lemuru memiliki kandungan asam lemak n-3 sebesar 19,29% dan mutunya memenuhi standar International Association of Fish Meal Manufacturer. Manfaat asam lemak n-3 pada pengobatan penyakit seperti pada terapi pengobatan jantung (Jump *et al.* 2012), menghambat pertumbuhan tumor (Calviello *et al.* 2007) dan meningkatkan fertilitas manusia (Conquer *et al.* 2000). Asam lemak n-3 mempunyai potensi kesehatan yang bagus untuk dikembangkan sebagai pangan (Suriani *et al.* 2014).

Minyak ikan sardin mengandung PUFA (EPA dan DHA) yang tinggi yaitu 20-30%, namun sangat rentan mengalami oksidasi dalam bentuk trigliserida lemak yang mempengaruhi mutu produk, sehingga perlu dibuat minyak ikan dalam bentuk etil ester yang lebih stabil. Bentuk etil ester mempunyai kestabilan yang lebih tinggi dibandingkan trigliserida dan asam lemak bebas (Estiasih 2009). Upaya modifikasi asam lemak menjadi etil ester asam lemak dapat dilakukan dengan metode transesterifikasi.

Transesterifikasi adalah reaksi antara minyak dengan alkohol menghasilkan etil ester dengan hasil samping yaitu gliserol (Anastopoulos *et al.* 2009). Transesterifikasi bertujuan untuk mengubah asam lemak bebas dan trigliserida menjadi etil ester dan gliserol, sehingga minyak ikan tersebut lebih stabil. Transesterifikasi dipengaruhi oleh berbagai faktor, yaitu suhu, kecepatan pengadukan, rasio molar metanol-minyak dan konsentrasi katalis (Sudradjat *et al.* 2010). Reaksi transesterifikasi berjalan lambat sehingga untuk mempercepat reaksi dipengaruhi oleh suhu dan konsentrasi katalis yang digunakan. Transesterifikasi dilakukan dengan dua jenis katalis yaitu enzim dan kimiawi. Transesterifikasi kimiawi dapat menghasilkan rendemen yang tinggi dengan

waktu yang singkat (Gonzales *et al.* 2011). Penelitian yang menggunakan katalis kimia pada proses transesterifikasi belum banyak dilakukan. Klinkesorn *et al.* (2004) melakukan penelitian transesterifikasi minyak ikan tuna menggunakan katalis kimia yaitu natrium metoksida dan didapatkan hasil yang terbaik dengan kandungan EPA dan DHA tertinggi pada konsentrasi katalis natrium metoksida 1,5% dan pada suhu transesterifikasi 80°C. Nascimento *et al.* (2015) melakukan transesterifikasi menggunakan KOH dan hasil terbaik yang didapatkan yaitu konsentrasi KOH 22% dan perbandingan minyak: etanol yaitu 1:39.

Penelitian ini dilakukan menggunakan katalis NaOH dan etanol sebagai pelarutnya. Katalis kimiawi yang biasa digunakan pada reaksi transesterifikasi adalah katalis basa misalnya NaOH, KOH, NaOCH₃ dan KOCH₃ (Canakci dan Sanli 2008). Transesterifikasi dengan katalis NaOH dapat berlangsung lebih cepat dibandingkan dengan katalis asam karena reaksi yang berlangsung searah (Manurung 2006). Chitra *et al.* (2005) menyatakan penggunaan katalis basa sangat baik pada transesterifikasi dengan minyak dengan kadar asam lemak bebas rendah (< 3%). Manurung (2006) menyatakan bahwa alkil yang ada di alkil ester asam lemak tergantung dengan alkohol yang direaksikan dalam reaksi transesterifikasi, sehingga produk yang dihasilkan dari reaksi ini bisa beragam sesuai dengan alkohol yang digunakan. Tahvildari dan Mohammadi (2014) menyatakan bahwa etanol sebagai alternatif dari metanol yang mempunyai keuntungan yaitu dapat diproduksi dari biomassa, aman bagi tubuh, mudah untuk dimetabolisme oleh manusia dan relatif stabil sebagai ester asam lemak.

Transesterifikasi menggunakan katalis NaOH sebagai katalis dan pelarut yang aman bagi tubuh, juga merupakan salah satu cara penanganan pengolahan minyak ikan hasil samping produksi penepungan yang ramah lingkungan dan bernilai ekonomis tinggi sebagai pangan. Etil ester yang dihasilkan diharapkan memiliki keunggulan yaitu mempunyai kestabilan oksidasi lebih

tinggi dibandingkan bentuk trigliserida, meningkatkan nilai tambah, mudah terdegradasi secara biologi dan lebih murah dibanding katalis enzim. Penelitian bertujuan untuk menentukan sifat kimia dan fisik produk etil ester terbaik dari minyak sardin *semirefined* dan *refined* dari hasil samping penepungan.

BAHAN DAN METODE

Bahan dan Alat

Bahan baku yang digunakan dalam penelitian ini meliputi minyak ikan sardin hasil samping penepungan ikan sardin (*Sardinella* sp.) yang diambil dalam bentuk segar dari industri penepungan ikan dari PT Hosana Buana Tunggal Pangembangan-Jembrana, Bali. Minyak ikan sardin dikemas dalam drum plastik berukuran 5 L, dan ditransportasikan ke Bogor melalui jalur darat dan disimpan *freezer* laboratorium selama 7 bulan sampai digunakan kembali pada penelitian. Bahan kimia yang digunakan dalam penelitian ini, yaitu natrium hidroksida (NaOH) (Merck), etanol *food grade*, kalium hidroksida (KOH) (Merck), asam asetat glasial (CH₃COOH) (Merck), kloroform (Merck), natrium thiosulfat (Na₂S₂O₃) (Merck), larutan p-anisidin (Sigma aldrich). Alat yang digunakan adalah burret (Iwaki Pyrex), spektrofotometer UV-VIS (Agilent 8453), timbangan digital (Quattro), mikropipet (Axygen), rotary vacuum evaporator (Heidolph WB 2000), Shimadzu GC 2010 Plus dan Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) shimadzu-7000.

Metode Penelitian

Karakterisasi minyak ikan sardin kasar

Karakterisasi minyak ikan sardin kasar bertujuan menentukan kualitas minyak ikan sardine sebelum dilakukan pemurnian. Kualitas minyak ikan sardin kasar sebagai penentu syarat transesterifikasi. Karakterisasi minyak ikan sardin kasar mencakup analisis logam berat (BSN 2009), profil asam lemak (AOAC 1995), parameter oksidasi primer/sekunder dan uji viskositas serta kejernihan.

Transesterifikasi minyak ikan semirefined dan refined

Tahap selanjutnya adalah proses pemurnian minyak ikan sardin kasar menghasilkan minyak *semirefined* dan *refined* sebelum dilakukan transesterifikasi. Minyak *semirefined* tahapan pemurniannya yaitu netralisasi NaOH 20°Be. Minyak *refined* tahapan pemurniannya yaitu netralisasi NaOH 20°Be dan *bleaching* magnesol XL 5%. Masing-masing bahan baku tersebut dilakukan analisis dan uji parameter oksidasi primer, sekunder, viskositas dan kejernihan.

Transesterifikasi minyak *semirefined* dan *refined* mengacu metode Vogel (1978) yang dimodifikasi. Langkah-langkah yang dilakukan adalah sebanyak 2 gram NaOH dan dimasukkan ke dalam botol erlenmeyer kemudian dilarutkan dalam 100 mL etanol *food grade*. Larutan tersebut diaduk menggunakan stirer pada kecepatan 1.000 rpm selama 30 menit. Minyak ikan 150 mL ditambahkan kedalam larutan dan diaduk menggunakan stirer pada kecepatan 1.000 rpm selama 3 jam. Hasil reaksi didiamkan selama 24 jam dan membentuk 2 lapisan. Lapisan atas etil ester minyak ikan sardin dan lapisan bawah merupakan gliserol. Etil ester minyak *semirefined* dan *refined* dilakukan analisis dan uji parameter oksidasi primer, sekunder, viskositas dan kejernihan.

Analisis dan Uji Parameter Oksidasi Primer dan Sekunder Minyak dan etil ester

Analisis parameter oksidasi primer dan sekunder yaitu asam lemak bebas (%FFA) (AOAC 1998), nilai peroksida (PV) (AOAC 1995), nilai p-anisidin (AOAC 1998), nilai TOTOKS (AOAC 1998), nilai kejernihan (AOAC 1995 dengan modifikasi, No. Metode 955.23) dan viskositas (O'Brien 2009).

Analisis Data

Analisis data menggunakan Walpole dan Ronald (1995), metode yang digunakan yaitu RALF (Rancangan acak lengkap Faktorial) pada evaluasi kualitas minyak ikan sardin dan etil ester minyak ikan sardin dengan

2 ulangan. Analisis data dilakukan dengan Analysis of Variant (ANOVA) pada selang kepercayaan 95% ($\alpha = 0,05$). Perlakuan yang berpengaruh terhadap respon, selanjutnya diuji lanjut Duncan, dengan rumus sebagai berikut :

$$Y_{ij} = \mu \pm \alpha_i \pm \Sigma_{ij}$$

Keterangan:

μ = Rataan umum

Y_{ij} = Respon pengaruh perlakuan pada taraf i ulangan ke- j

Σ_{ij} = Galat ke- i , ulangan ke- j

α_i = Pengaruh perlakuan pada taraf ke- i

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakteristik Minyak Ikan Sardin

Minyak ikan sardin kasar yang digunakan dalam reaksi transesterifikasi harus memenuhi persyaratan kadar asam lemak bebas sehingga dapat membentuk etil ester. Proses transesterifikasi membutuhkan katalis untuk mempercepat laju pembentukan ester (Manurung 2006). Katalis yang digunakan pada penelitian ini adalah katalis basa. Lotero *et al.* (2005) menyatakan katalis basa hanya bekerja baik pada bahan baku minyak dengan kadar asam lemak bebas rendah $< 0,5\%$ dan dalam kondisi bebas air. Asam lemak bebas dalam minyak ikan menyebabkan terbentuknya sabun akibat reaksi dengan katalis basa pada reaksi transesterifikasi. Parameter kualitas minyak ikan sardin kasar dapat dilihat pada Tabel 1.

Nilai asam lemak bebas minyak ikan sardin kasar tidak memenuhi standar *International Fish Oil Standards* (IFOS). Asam lemak bebas yang didapatkan yaitu sebesar $13,72 \pm 0,18\%$. Mutu minyak ikan hasil samping penepungan cukup baik jika minyak tersebut segera ditangani dengan baik setelah diproduksi. Warna minyak ikan hasil samping penepungan berwarna coklat gelap. Warna

coklat pada minyak tersebut dipengaruhi oleh bahan baku tepung ikan terutama isi perut dan kepala ikan yang secara alami berwarna merah sampai coklat dan kaya akan hemoglobin (Estiasih 2009). Kadar asam lemak bebas yang tinggi disebabkan oleh mutu bahan baku yang cukup rendah, adanya proses hidrolisis, serta oksidasi minyak (Irianto dan Giyatmi 2009).

Persyaratan bahan baku yang digunakan pada reaksi transesterifikasi harus memiliki asam lemak bebas yang kecil ($< 2\%$) untuk menghindari pembentukan sabun (Arita *et al.* 2008). Nilai asam lemak bebas yang didapatkan pada minyak ikan sardin kasar lebih dari $0,5\%$. Minyak ikan sardin kasar tidak dapat ditransesterifikasi langsung karena belum memenuhi persyaratan kadar asam lemak bebas. Pengaruh asam lemak bebas dengan katalis basa dapat mengurangi efektifitas katalis dan menurunkan laju reaksi pembentukan etil ester sehingga dapat menurunkan rendemen etil ester.

Bilangan peroksida melebihi batas standar mutu minyak ikan yaitu sebesar $5,38 \pm 0,18$ meq/kg. Minyak ikan hasil samping penepungan sardin yang digunakan sudah mengalami kerusakan yang diakibatkan oleh oksidasi. Suhu merupakan salah satu faktor yang mempercepat terjadinya oksidasi minyak, selama oksidasi, terjadi pembentukan hidroperoksida yang pada umumnya diukur sebagai bilangan peroksida (Fuadi 2015). Aidos *et al.* (2002) menyatakan bahwa nilai peroksida sangat tergantung pada suhu saat ekstraksi suhu dan lama penyimpanan. Minyak ikan sardin kasar yang digunakan pada penelitian ini telah disimpan selama 7 bulan di dalam *freezer* dari sejak minyak tersebut diproduksi dan digunakan pada penelitian ini. Minyak ikan dengan bilangan peroksida yang tinggi menunjukkan bahwa minyak tersebut merupakan hasil samping penepungan

Tabel 1 Parameter kualitas minyak ikan sardin kasar

Parameter	Minyak ikan sardin kasar	Standar International Fish Oil Standards (2014)
Asam lemak bebas (%FFA)	$13,72 \pm 0,18$	$\leq 1,5$
Peroksida (mEq/Kg)	$5,38 \pm 0,18$	≤ 5
P-Anisidin (mEq/Kg)	$2,14 \pm 0,76$	≤ 20
TOTOKS (mEq/Kg)	$13,97 \pm 0,35$	≤ 26

Tabel 2 Parameter kualitas minyak ikan sardin kasar

Parameter	Minyak ikan sardin kasar	Standar International Fish Oil Standards (2014)
Timbal (Pb)	ttd	1
Kadmium (Cd)	0,02	0,5
Merkuri (Hg)	0,07	1
Arsen (As)	ttd	1
Nikel (Ni)	ttd	1

yang diproses pada suhu tinggi ($>70^{\circ}\text{C}$). Boran *et al.* (2006) menyatakan bahwa kandungan asam lemak tak jenuh termasuk EPA dan DHA, membuat minyak ikan sangat rentan terhadap kerusakan oksidatif dan tingkat oksidasi minyak secara signifikan berbeda dari minyak lainnya.

Nilai p-anisidin dan TOTOKS minyak ikan sardin kasar pada Tabel 1 memenuhi batas aman untuk dikonsumsi dari standar minyak ikan komersial yang ditetapkan oleh IFOS. Minyak ikan sardin kasar yang digunakan pada penelitian ini belum mengalami oksidasi sekunder yang ditandai dengan terbentuknya aldehid.

Residu Logam Berat

Perkembangan industri perikanan di daerah pantai sepanjang selat Bali mengakibatkan lingkungan perairan menjadi tercemar. Limbah hasil olahan dari industri perikanan dibuang ke laut yang dialirkan melalui selokan maupun saluran pembuangan. Pabrik tersebut membuangnya tanpa adanya pengolahan (treatment) terlebih dahulu. Pengolahan air limbah yang tidak baik berpotensi mencemari lingkungan perairan pesisir dan laut (Erari *et al.* 2011). Limbah hasil olahan tersebut dapat menjadi cemaran logam berat pada organisme perairan di Selat Bali tersebut. Residu logam berat pada minyak ikan sardin ditunjukkan pada Tabel 2.

Residu logam berat pada minyak ikan sardin sudah memenuhi persyaratan BSN (2009). Suseno *et al.* (2016) juga mendapatkan hasil residu logam berat pada minyak ikan sardin kasar dari perairan Selat Bali memenuhi persyaratan IFOS. Hal ini diduga berkaitan dengan kualitas perairan di Selat Bali yang kadar cemarannya tergolong ringan. Poppo *et al.* (2008) mendapatkan hasil

kualitas perairan pantai di kawasan industri perikanan desa Jembrana berdasarkan indeks pencemaran dapat dibagi menjadi tiga yaitu kategori cemar ringan, sedang, dan berat. Megawati *et al.* (2014) menyatakan bahwa kualitas perairan di selat Bali bagian selatan masih baik yang mengacu pada baku mutu yang telah ditetapkan oleh Kementerian Negara Lingkungan Hidup (KMNLH). Kualitas perairan tersebut berkaitan dengan tingkat kesuburan yang tinggi dengan produktivitas tertinggi pada Musim Timur disebabkan oleh fenomena *upwelling* di perairan Samudera Hindia.

Profil Asam Lemak

Ikan merupakan sumber asam lemak terbaik terutama PUFA. Profil asam lemak meliputi Saturated Fatty Acid (SFA), Mono Unsaturated Fatty Acid (MUFA) dan Poly Unsaturated Fatty Acid (PUFA) (Suseno *et al.* 2014). Total SFA pada minyak ikan sardin sebesar 29,39% dan didominasi oleh asam palmitat (16,24%). Kandungan total MUFA adalah 14,87%, didominasi oleh asam oleat (5,76%), sedangkan pada PUFA sebesar 35,47% didominasi DHA (17,07%). Profil asam lemak minyak ikan sardin kasar ditunjukkan pada Tabel 3.

Proporsi PUFA lebih besar dibandingkan SFA, dan MUFA lebih rendah dibandingkan keduanya. Homayooni *et al.* (2014) melaporkan hasil yang sama bahwa kandungan PUFA ikan sardin didominasi oleh DHA (17,4%) dan EPA (15,3%). Kandungan SFA didominasi oleh asam palmitat (24,36%). Kandungan MUFA didominasi oleh asam oleat (5,76%). Robio-Rodriguez *et al.* (2008) meneliti profil asam lemak ikan cod dan salmon dan memperoleh hasil serupa yaitu kandungan PUFA lebih dominan dibandingkan SFA, sedangkan

Tabel 3 Parameter kualitas minyak ikan sardin kasar

Nama asam lemak	Struktur	Minyak ikan sardin kasar
Asam Kaprilat	C8:0	0,02
Asam Laurat	C12:0	0,07
Asam Tridekanoat	C13:0	0,04
Asam miristat	C14:0	8,37
Asam pentadekanoat	C15:0	0,46
Asam palmitat	C16:0	16,24
Asam heptadekanoat	C17:0	0,54
Asam stearat	C18:0	3,02
Asam arakidat	C20:0	0,26
Asam heneikosanat	C21:0	0,05
Asam behenat	C22:0	0,17
Asam trikosanat	C23:0	0,03
Asam lignoserat	C24:0	0,12
Total SFA		29,39
Asam miristoleat	C14:1	0,02
Asam palmitoleat	C16:1	6,63
Asam cis-10-heptadecanoat	C17:1	0,54
Asam Elaidat	C18:1n-9t	0,06
Asam oleat	C18:1n-9c	5,76
Asam cis-11-eicosenoat	C20:1	1,42
Asam Nervonat	C24:1	0,44
Total MUFA		14,87
Asam linoleat	C18:2n-6c	1,08
Asam linoleidat	C18:2n9t	0,06
γ - Linolenic acid	C18:3n-6	0,24
Linolenic acid	C18:3n-3	0,49
Asam cis-11, 14-eicosadienoat	C20:2	0,13
Asam cis-13, 16-docosadienoat	C22:2	0,04
Asam cis-8, 11, 14-Eicosatrienoic	C20:3n-6	0,23
Asam arakidonat	C20:4n-6	2,31
Asam eicosapentaenoat (EPA)	C20:5n-3	13,82
Asam docosahesaenoat (DHA)	C22:6n-3	17,07
Total PUFA		35,47
Asam Lemak Teridentifikasi		79,73
Asam Lemak Tidak Teridentifikasi		20,27

MUFA lebih rendah dibandingkan keduanya.

Asam lemak n-3 EPA merupakan prekursor prostaglandin, tromboksan, dan leukotrien, yang merupakan zat anti-agregat yang efektif. Guillot *et al.* (2009) melaporkan

bahwa mengonsumsi DHA dapat menjadi suplemen kesehatan yang efektif secara nonfarmakologi melindungi kesehatan tubuh dari kerusakan pembuluh darah jantung. Kandungan n-3 yang tinggi dari minyak ikan

sardin kasar merupakan bahan baku potensial untuk dimanfaatkan sebagai etil ester asam lemak ikan sardin yang dapat dikembangkan pada pangan dan farmasi.

Transesterifikasi dan Karakteristik Etil Ester

Minyak *semirefined* menghasilkan rendemen etil ester lebih besar dibandingkan minyak *refined* (Gambar 1). Perbedaan tersebut diduga disebabkan oleh kandungan antioksidan alami pada kedua minyak tersebut. Proses *bleaching* pada minyak *refined* dapat menghilangkan antioksidan alami pada minyak. Kandungan antioksidan alami yang masih terdapat pada minyak *semirefined* yaitu karoten dan xantofil. Zat warna alamiah dalam minyak yang ikut tereskrak bersama proses pemurnian yaitu α dan β karoten, xantofil dan antosianin (Ketaren 2008). Antioksidan mencegah terjadi oksidasi selama proses transesterifikasi berlangsung sehingga asam lemak yang terkandung pada minyak *semirefined* dapat dikonversikan sempurna menjadi etil ester. Navarro *et al.* (2009) menyatakan bahwa karotenoid dan tokoferol merupakan antioksidan alami yang paling efektif dalam melindungi minyak dari oksidasi. Minyak hasil pemurnian netralisasi dan *bleaching* memberikan pengaruh terhadap rendemen yang dihasilkan.

Karakteristik Minyak Ikan Sardin Sebelum dan Sesudah Transesterifikasi

Karakteristik yang dilakukan meliputi pengukuran parameter oksidasi (asam lemak bebas, peroksida, p-anisidin dan TOTOKS), kejernihan serta viskositas (Tabel 4).

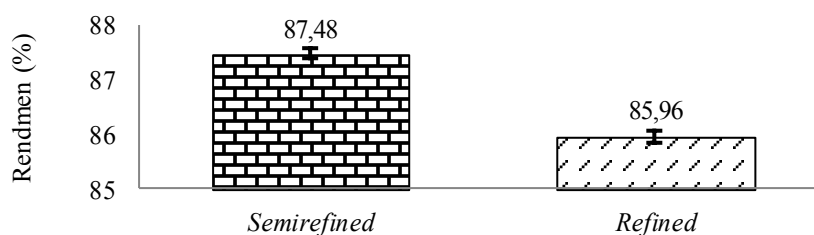
Nilai FFA etil ester masing-masing minyak *semirefined* dan *refined* mengalami

penurunan. Penurunan nilai FFA tertinggi terjadi pada minyak *refined*. Perbedaan tersebut diduga pada minyak *refined* terdapat dua proses pemurnian yaitu netralisasi dan *bleaching* yang bertujuan menghilangkan asam lemak bebas. Proses *bleaching* bertujuan mengurangi zat warna alami pada minyak yang tidak diinginkan, pengotor, asam lemak bebas, dan logam berat.

Djenat *et al.* (2012) menyatakan bahwa nilai FFA minyak kemiri sunan mengalami penurunan dari 76,91% dan etil ester minyak kemiri sunan 6,40%. Transesterifikasi dapat menurunkan nilai FFA karena pada transesterifikasi terjadi konversi asam lemak bebas yang berberat molekul tinggi menjadi etil ester yang berberat molekul lebih rendah. Proses ini dapat menurunkan nilai bilangan asam, FFA maupun viskositasnya secara signifikan (Djenar *et al.* 2012).

Asam lemak bebas dihasilkan bila terjadi hidrolisis terhadap minyak trigliserida sehingga asam lemak terlepas dari ikatan gliserol. Peningkatan hidrolisis terhadap minyak akan meningkatkan jumlah asam lemak bebas yang dihasilkan. Peningkatan jumlah asam lemak bebas menurunkan mutu minyak dan meningkatkan potensi terjadinya kerusakan minyak ikan (Ahmadi dan Mushollaeni 2007).

Nilai peroksida etil ester masing-masing minyak *semirefined* dan *refined* mengalami penurunan (Tabel 4). Bilangan peroksida terendah terdapat pada minyak ikan sardin *semirefined* yang ditransesterifikasi menjadi etil ester *semirefined*, diikuti dengan minyak ikan sardin *refined*. Bilangan peroksida yang rendah disebabkan oleh proses *bleaching* bertujuan untuk menghilangkan komponen pigmen (karotenoid dan tokoferol) (Suseno *et al.* 2016). Tahap pemurnian



Gambar 1 Rendemen hasil transesterifikasi minyak *semirefined* dan *refined*

Tabel 4 Parameter oksidasi primer dan sekunder, kejernihan dan viskositas minyak ikan sardin *semirefined* dan *refined* sebelum dan setelah transesterifikasi

Parameter	<i>Semirefined</i>	Etil ester <i>semirefined</i>	<i>Refined</i>	Etil ester <i>refined</i>
Asam lemak bebas (%FFA)	1,38±0,64	0,90±0,15	1,31±0,64	0,80±0,1
Peroksida (mEq/kg)	6,63±0,25	1,50±0,00	5,50±0,71	1,88±0,63
p-anisidin (mEq/kg)	9,11±0,18	5,46±0,32	5,63±2,43	11,15±1,79
TOTOKS (mEq/kg)	22,36±0,37	8,46±0,32	15,53±1,24	14,90±2,97
Kejernihan (%T)	56,62±0,00	62,15±0,27	61,01±0,05	49,54±0,34
Viskositas (cP)	37,95±0,70	5,65±0,26	38,21±0,48	6,19±0,06

fisik dan kimia, total kehilangan tokoferol masing-masing sekitar 3,5% dan 7,9% (Alpaslan *et al.* 2001). Total rata-rata kehilangan tokoferol selama pemurnian fisik dan kimia masing-masing sebesar 30,2% dan 35,5% (Tasan dan Demirci 2005). Karotenoid dan alfa tokoferol menghambat singlet oksidasi dengan cara mendinginkan singlet oksigen (Indrasena dan Barrow 2010).

Nilai peroksida yang rendah pada minyak kasar dan etil ester sesuai dengan penelitian Rodriguez *et al.* (2011) nilai peroksida minyak *Jatropha* kasar 5,9 mEq/kg dan etil ester minyak *Jatropha* 5,3 mEq/kg. Hal ini diduga karena terjadinya penurunan asam lemak bebas pada reaksi transesterifikasi sehingga proses autooksidasi pada asam lemak bebas tidak terjadi. Hasil akhir dari proses autooksidasi adalah hidroperoksida. Chai *et al.* (2014) melaporkan bahwa transesterifikasi dapat menurunkan nilai asam lemak bebas sampai dengan 0,5%.

Nilai p-anisidin etil ester masing-masing minyak *semirefined* dan *refined* mengalami penurunan (Tabel 4). Nilai p-anisidin terendah pada minyak ikan sardin etil ester *semirefined*. Perbedaan tersebut diduga terjadi pembentukan senyawa p-anisidin pada waktu penyimpanan. Proses *bleaching* menyebabkan hilangnya antioksidan alami sehingga minyak akan lebih mudah teroksidasi. Kandungan antioksidan alami pada minyak *semirefined* tinggi sehingga diduga minyak tersebut tidak mudah teroksidasi karena nilai p-anisidannya yang rendah. Prabowo *et al.* (2013) menyatakan bahwa selama proses penyimpanan berlangsung, kerusakan oksidatif yang terbentuk akan menyebabkan terputusnya

ikatan rangkap pada rantai asam lemak dan terbentuk senyawa diena terkonjugasi (*conjugated diene*). Nilai p-anisidin tidak selalu seiring dengan tingginya bilangan peroksida (Guillén dan Cabo 2002), namun rendahnya bilangan peroksida dapat menyebabkan rendahnya bilangan p-anisidin jika proses yang diberikan pada minyak ikan tersebut tidak memungkinkan terjadi degradasi lebih lanjut. Nilai p-anisidin disajikan pada Tabel 4.

Nilai TOTOKS etil ester masing-masing *semirefined* dan *refined* mengalami penurunan (Tabel 4). Nilai TOTOKS terendah pada minyak ikan sardin etil ester *semirefined*. Standar International Fish Oil Standard (IFOS) (2014) menyatakan bahwa minyak layak konsumsi harus memiliki nilai TOTOKS dibawah 26 mEq/kg.

Nilai kejernihan terbaik didapatkan pada etil ester *semirefined* (62,15 %T), perbedaan dengan etil ester *refined* masih terdapat impurities yang tertinggal di dalam minyak etil ester *refined*. Boran *et al.* (2006) menyatakan bahwa perubahan kejernihan minyak dapat dipengaruhi oleh adanya produk-produk degradasi minyak maupun sisa-sisa bahan yang tertinggal di dalam minyak. Kejernihan minyak mengalami penurunan juga dapat disebabkan oleh oksidasi pigmen (pigmen sintetik dan pigmen alami, dalam hal ini β karoten) yang terdapat di dalam minyak. Hasil kejernihan disajikan pada Tabel 4.

Nilai viskositas terendah didapatkan pada etil ester *semirefined* (5,46 cP), sedangkan nilai tertinggi pada etil ester *refined* (5,65 cP). Perbedaan ini diduga karena pada minyak *semirefined* masih terdapat antioksidan alami yaitu tokoferol. Hal ini seiring dengan

hasil yang diperoleh Srimiati *et al.* (2015) mendapatkan hasil minyak ikan lele yang ditambah antioksidan setelah pemucatan 64,5 cP dibandingkan ditambah antioksidan sebelum pemucatan yaitu 67 cP. Hal ini diduga penambahan vitamin E pada minyak ditambah setelah pemucatan dapat berperan sebagai antioksidan sehingga vitamin E dapat menghambat terputusnya ikatan rangkap asam lemak dalam minyak tersebut.

Viskositas minyak biasanya bertambah dengan bertambah panjangnya rantai karbon dan berkurang dengan naiknya suhu. Minyak yang memiliki nilai viskositas tinggi, artinya jumlah asam lemak dengan rantai panjang terutama ikatan rangkap yang tinggi (Buckle *et al.* 2007). Hasil viskositas disajikan pada Tabel 4.

KESIMPULAN

Etil ester terbaik yaitu didapatkan dari minyak *semirefined* berdasarkan parameter oksidasi dan fisika. Nilai oksidasi etil ester minyak tersebut yaitu nilai asam lemak bebas (FFA) $0,90 \pm 0,00\%$, nilai peroksida (PV) $1,50 \pm 0,00$ mEq/kg, nilai p-anisidin (p-AnV) $5,46 \pm 0,1$ mEq/kg; nilai total oksidasi (TOTOKS) $8,46 \pm 0,1$ mEq/kg, kejernihan $62,15 \pm 0,49$ %T dan viskositas $5,65 \pm 0,26$ Cp.

DAFTAR PUSTAKA

- Ahmadi K, Mushollaeni W. 2007. Aktivasi zeolite alam untuk pemurnian minyak ikan dari hasil samping penepungan ikan sardin (*Sardinella longiceps*). *Jurnal Teknologi Hasil Pertanian*. 8(2):71-79.
- Alpaslan M, Tepe S, Simsek O. 2001. Effect of refining processes on the total and individual tocopherol content in sunflower oil. *Journal of Food Science and Technology*. 36:737-739.
- Anastopoulos G, Zannikou Y, Stournas S, Kalligeros S. 2009. Transesterification of vegetable oils with ethanol and characterization of the key fuel properties of ethyl esters. *Energies*. 2:362-376.
- [AOAC] Association of official Analytical Chemist. 1995. Official Methods of Analysis of The Association of Official Analytical Chemist. Washington (US): AOAC Int.
- [AOAC] Association of official Analytical Chemist. 1998. Official Methods of Analysis of The Association of Official Analytical Chemist. Washington (US): AOAC Int.
- Arita S, Dara MB, Irawan J. 2008. Pembuatan metil ester asam lemak dari CPO off grade dengan metode esterifikasi-transesterifikasi. *Jurnal Teknik Kimia*. 2(15):34-43.
- Boran G, Karacam H, Boran M. 2006. Change in the quality of fish oils due to storage and time. *Food Chemistry*. 98(6):693-698.
- [BSN] Badan Standardisasi Nasional. 2009. Batas maksimum cemaran logam berat dalam pangan. Jakarta (ID): Badan Standardisasi Nasional.
- Buckle KA, Edwards RA, Fleet GH, Wootton M. 2007. Ilmu Pangan. Jakarta (ID): Universitas Indonesia.
- Calviello G, Serini S, Piccioni E. 2007. N-3 polyunsaturated fatty acids and the prevention of colorectal cancer: Molecular mechanisms involved. *Current Medicinal Chemistry*. 14:3059-3069.
- Canakci M, Sanli H. 2008. Biodiesel production from various feedstocks and their effects on the fuel properties. *Journal Indian Microbiology Biotechnology*. 35(5): 431-441.
- Chai M, Tu Q, Lu M, Yang J. 2014. Esterification pretreatment of free fatty acid in biodiesel production, from laboratory to industry. *Fuel Processing Technology*. 125:106-113.
- Chitra P, Venkatachalam P, Sampathrajan A. 2005. Optimisation of experimental conditions for biodiesel production from alkali-catalysed transesterification of *Jatropha curcus* oil. *Energy for Sustainable Development*. 9(3):13-18.
- Chodak DA, Blaszczyk U. 2008. The impact of nickel on human health. *Journal of Elementology*. 13(4):685-696.
- Conquer JA, Martin JB, Tummon I, Watson LF, Tekpetey F. 2000. Effect of DHA supplementation on DHA status and sperm motility in asthenozoospermic males. *Lipids*. 35(2):149-154.
- Djenar NS, Lintang N. 2012. Esterifikasi minyak kemiri sunan (*Aleurites trisperma*) dalam pembuatan biodiesel.

- Bionatura-Jurnal Ilmu-ilmu Hayati dan Fisik*. 14(3):215-221.
- Estiasih T, Ahmadi KGS. 2009. Teknologi Pengolahan Pangan. Jakarta (ID): Bumi Aksara.
- Estiasih T. 2010. Optimalisasi kristalisasi urea pada pembuatan konsentrat asam lemak ω -3 dari minyak hasil samping penepungan ikan lemuru (*Sardinella Longiceps*). *Jurnal Teknologi Pertanian*. 11(1):37-46.
- Erari SS, Jubhar M, Karina L. 2011. Pelestarian hutan mangrove solusi pencegahan pencemaran logam berat di perairan Indonesia. Solo (ID): Prosiding Seminar Nasional VIII biologi Sains lingkungan dan pembelajarannya, Universitas Sebelas Maret.
- Fuadi I. 2015. Pemurnian alkali dan kristalisasi suhu rendah dari minyak ikan hasil samping pengalengan mackerel (*Scomber japonicus*) [tesis]. Bogor (ID): Fakultas Perikanan dan Ilmu Kelautan, Institut Pertanian Bogor.
- Gonzales ADF, Veras IC, Silva FAL, Moreau VH. 2011. Thermodynamic analysis of the kinetics reactions of the production of FAME and FAEE using Novozyme 435 as catalyst. *Fuel Processing Technology*. 5(92):1007-1011.
- Guillot N, Caillet E, Laville M, Calzada C, Lagarde M, Ericel E. 2009. Increasing intakes of the long-chain ω -3 docosahexaenoic acids: effects on platelet functions and redox status in healthy man. *Federation of American Societies for Experimental Biology Journal*. 23:2909-2916.
- Guillen MD, Cabo N. 2002. Fourier transform infrared spectra data versus peroxide and anisidine values to determine oxidative stability of edible oils. *Food Chemistry*. 77(4):503-510.
- Homayooni B, Sahari MA, Barzagar M. 2014. Concentrations of omega-3 fatty acids from rainbow sardine fish oil by various methods. *International Food Research Journal*. 21(2):743-748.
- [IFOS] International Fish Oils Standard. 2014. Fish oil purity standards. [internet]. [diunduh 2 Desember 2016] tersedia pada: <http://www.omegavia.com/best-fish-oil-supplement-3/>.
- Indrasena WM, Barrow CJ. 2010. Oxidation and Stability of Food-Grade Fish Oil: Role of Antioxidants. In Handbook of Seafood Quality, Safety and Health Applications. Oxford (UK): Wiley-Blackwell.
- Jump DB, Christopher M, Depner, Tripathy S. 2012. Omega-3 fatty acid supplementation and cardiovascular disease. *Journal of Lipid Research*. 23:2525-2545.
- Khoddami A, Ariffin AA, Bakar J, Ghazali HM. 2009. Fatty acid profile of the oil extracted from fish waste (head, intestine and liver) (*Sardinella lemuru*). *World Applied Sciences Journal*. 7(1):127-131.
- Klinkesorn U, Kittikun HA, Chinachoti P, Sophanodora P. 2004. Chemical transesterification of tuna oil to enriched omega-3 polyunsaturated fatty acids. *Science Direct*. 87(3): 415-421.
- Konishi H, NEFF, WE, Mounts TL. 1993. Chemical interesterification with regioselectivity for edible oils. *Journal American Oil Chemistry Society*. 70(4):411-415.
- Kurniasari F. 2005. Proses pengalengan ikan lemuru (*Sardinella longiceps*) di PT. Blambangan Raya Muncar Banyuwangi [Laporan PKL]. Malang (ID): Jurusan Teknologi Hasil Pertanian. Universitas Brawijaya.
- Lotero E, Liu Y, Lopez DE, Suwannakarn K, Bruce DA, Goodwin JG, Jr. 2005. Synthesis of biodiesel via acid catalysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 44(14): 5353-5363.
- Manurung R. 2006. Transesterifikasi minyak nabati. *Jurnal Teknologi Proses*. 5(1):47-52.
- Megawati C, Yusuf M, Maslukah L. 2014. Sebaran kualitas perairan ditinjau dari zat hara, oksigen terlarut dan pH di perairan selat bali bagian selatan. *Jurnal Oseanografi*. 3(2):142-150.
- Nascimento VLV, Bermudez VMS, Oliveira ALL, Kleinberg MN, Ribeiro RTM, Abreu FA, Carioga JOB. 2015. Characterization of a hydrolyzed oil obtained from fish waste for nutraceutical application. *Food Science and Technology*. 35(2):321-325.

- Navarro G, Suarez JCR, Garcia JU. 2009. Lipid composition, natural antioxidants and physicochemical characteristics in liver oil from rajiforms from the gulf of Mexico. *Journal American Oil Chemistry Society*. (86):323-328.
- O'Brien RD. 2009. *Fats and oils: Formulating and processing for application*, 3rd edition, London (UK): CRC press.
- Panagan AT, Yohandini H, Wulandari M. 2011. Analisis kualitatif dan kuantitatif asam lemak tak jenuh omega-3, omega-6 dan karakterisasi minyak ikan patin (*Pangasius pangasius*). *Jurnal Penelitian Sains*. 15(3):15321-102-15321-106.
- Prabowo A, Budhiyanti SA, Husni A. 2013. Ekstrak *Sargassum* sp. sebagai antioksidan dalam sistem emulsi minyak ikan selama penyimpanan pada suhu kamar. *Jurnal Pasca Panen dan Bioteknologi Kelautan dan Perikanan*. 8(1):143-150.
- Rodriguez PR, Perez GL, Alfonso M, Duarte M, Caro R, Galle J, Sierens R, Verhelst S. 2011. Characterization of *Jatropha curcas* oils and their derived fatty acid ethyl esters obtained from two different plantations in Cuba. *Biomass and Bioenergy*. 35(9):4092-4098.
- Rossell JB. 2009. *Fish oils*. Oxford (UK): Wiley-Blackwell.
- Rubio-Rodriguez N, de Diego SM, Beltrán S, Jaime I, Sanz MT, Rovira J. 2008. Supercritical fluid extraction of the omega-3 rich oil contained in hake (*Merluccius capensis*-*Merluccius paradoxus*) by-products: study of the influence of process parameters on the extraction yield and oil quality. *Journal of Supercritical Fluids*. 47(2):215-226.
- Sathivel S, Prinyawiwatkul W, King JM, Grimm CC, Lloyd S. 2003. Oil production from catfish viscera. *Journal of American Oil Chemistry Society*. 80(4):277-382.
- Srimati M, Kusharto CM, Tanzihah I, Suseno SH. 2015. Effect of different pemucatan temperature on the quality of refined catfish (*Clarias gariepinus*) oil. *Science Direct*. 3:223-230.
- Sudradjat R, Sahirman, Suryani A, Setiawan D. 2010. Proses transesterifikasi pada pembuatan biodiesel menggunakan minyak nyamplung (*Calophyllum inophyllum* L) yang telah dilakukan esterifikasi. *Jurnal Penelitian Hasil Hutan*. 28(2):184-198.
- Suseno SH, Musbah M, Ruspatti NP. 2016. Karakteristik minyak ikan murni sardin (*Sardinella* sp.) dan cucut (*Centrophorus* sp.) sebagai bahan suplemen makanan kaya omega-3 dan squalen. Madura (ID): Prosiding Seminar Nasional Kelautan Universitas Trunojoyo Madura, 27 Juli 2016: 48-56.
- Suseno SH, Izaki AF, Suptijah P, Jacob AM, Saraswati. 2013. Kinetic study of free fatty acid adsorption using adsorbent in sardine (*Sardinella* sp.) oil refining. *Asian Journal of Agriculture and Food Science*. 1(5):286-293.
- Suseno SH, Tajul AY, Nadiyah WA, Noor AF. 2012. Improved of colour properties on *Sardinella lemuru* oil during adsorbent refining using magnesol XL. *International Food Research Journal*. 19(4):1383-1386.
- Suseno SH, Tajul AY, Nadiyah WA, Hamidah, Asti, Ali. 2010. Proximate, fatty acid and mineral composition of selected deep sea fish species from Southern Java Ocean and Western Sumatra Ocean, Indonesia. *International Food Research Journal*. 17: 905-914.
- Suriani NW, Lawalata HJ, Komansilan. 2014. Urea crystallization on the concentrate making of omega-3 fatty acid from oil of tuna fish (*Thunnus* Sp.) canning byproduct. *International Journal of PharmTech Research*. 6(7):1981-1990.
- Tasan M and Demirci M. 2005. Total and individual tocopherol contents of sunflower oil at different steps of refining. *Europe Food Research Technology*. 220(3):251-254.
- Uauy R, Valenzuela A. 2000. Marine oils: the health benefits of n-3 fatty acids. *Nutrition*. 16(7):680-684.
- Vogel. 1978. *Vogel's Textbook of Quantitative Inorganic Analysis Including Elementary Instrumental Analysis*. Fourth edition. London (UK): The English Language Book Society and Longman.
- Walpole RE. 1995. *Pengantar Statistika*. Bandung (ID): ITB.