

**KARAKTERISASI DAN PENENTUAN KOMPOSISI ASAM LEMAK DARI
HASIL PEMURNIAN LIMBAH PENGALANGAN IKAN DENGAN VARIASI
ALKALI PADA PROSES NETRALISASI**
(*CHARACTERIZATION AND DETERMINATION OF FATTY ACID COMPOSITION FROM THE
PURIFICATION OF FISH CANNING WASTE IN VARIOUS OF ALKALI ON NEUTRALIZATION
PROCESS*)

Ratih. RD, Wuriyanti. H, I .Oktavianawati
Kimia, FMIPA, Universitas Jember (UNEJ)
Jln. Kalimantan 37, Jember 68121
E-mail: DPU@unej.ac.id

Abstrak

Telah dilakukan pemurnian limbah dari pengalangan ikan dengan menggunakan variasi basa alkali. Alkali yang digunakan adalah KOH dan NaOH dengan masing konsentrasi 10⁰Be, 14⁰Be, 18⁰Be. Tahap pemurniannya meliputi *degumming*, netralisasi, dan *bleaching*. Minyak dari hasil pemurnian dikarakterisasi sifat fisik dan kimia, serta ditentukan komposisi asam lemaknya menggunakan GC-MS. Dari karakteristik fisik dan kimia diketahui bahwa NaOH dengan konsentrasi 18⁰Be dapat menghasilkan minyak dengan mutu yang paling baik yakni kadar ALB 0,89%, bilangan peroksida 7,06 mgO₂/100g, bilangan iod 114 mg/100g, bilangan penyabunan 102, titik keruh 65,4⁰C, asam lemak jenuh sebesar 34,32% dan asam lemak tak jenuh sebesar 40,98%.

Kata kunci: alkali, netralisasi, pemurnian.

Abstract

Purification of the waste fish canning have been conducted using a variety of alkali base. Alkali which were used in this experiment was KOH and NaOH with concentration 10⁰Be, 14⁰Be, and 18⁰Be. Purification step are of fish oil waste include degumming, neutralization and bleaching. Purified fish oil was characterized its physical and chemical properties, and determination its fatty acid composition using GC-MS. The result show that using NaOH 18⁰Be can produce as much as % FFA 0,89%, peroxide number 7,06 mgO₂/100g, iod's number 114 mg/100g, soap number 102, cloud point 65,4⁰C, saturated by 34.32% and unsaturated by 40.98% respectively.

Key word : alkali, neutralization, purification.

PENDAHULUAN

Pengalangan ikan merupakan salah satu cara pengawetan ikan yang dimasukkan dalam suatu kaleng dan tertutup rapat, yang kemudian disterilkan untuk membunuh semua mikroba patogen dan pembusuk. Dengan pengalangan tersebut, memungkinkan makanan dapat terhindar dari kebusukan, kerusakan akibat oksidasi, perubahan cita rasa dan lamanya waktu penyimpanan.

Salah satu dampak negatif dari industri pengalangan ikan adalah limbah buangan yang berupa limbah cair maupun padat. Limbah cair dari proses pengalangan ikan berasal dari air proses pada saat pencucian dan sisa pemanasan. Limbah cair tersebut memiliki kandungan minyak ikan yang dapat dimanfaatkan kembali. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kadar total asam lemak omega-3 pada minyak limbah pengalangan ikan lemuru sebesar 29,68%, dengan kandungan EPA dan DHA pada

minyak ikan lemuru masing-masing sebesar 15 % dan 11 % [3].

Secara fisik, warna minyak hasil samping pengalangan ikan yang masih baru akan berwarna jingga. Akan tetapi jika dibiarkan dalam waktu tertentu warna minyak akan berubah menjadi kecoklatan dan keruh. Kerusakan minyak tersebut selain mengubah warna juga dapat meningkatkan kandungan asam lemak bebas dan bilangan peroksida. Berikut ini merupakan parameter mutu minyak kasar yang terdapat pada minyak ikan [9].

Tabel 1. Panduan Mutu Minyak Ikan Kasar

Parameter	Kadar
Kadar kotoran dan air %	0,5-1
ALB %	2-5
Bilangan peroksida	3-20

Bilangan iod	160-200
Tembaga, ppm	< 0,3
Besi, ppm	0,5-7,0

Limbah minyak tersebut dapat dimanfaatkan kembali melalui tahap proses pemurnian minyak ikan secara benar. Tujuan utama dari pemurnian minyak ikan adalah untuk menghilangkan kotoran, lendir, rasa, bau yang tidak disukai, warna yang tidak menarik dan memperpanjang masa simpan minyak sebelum dikonsumsi atau digunakan dalam industri pangan atau pakan [5]. Pemurnian minyak sendiri melalui beberapa tahapan proses, yaitu *degumming*, netralisasi dan *bleaching*.

Degumming pada pemurnian minyak ikan bertujuan untuk memisahkan gum yang terdapat dalam minyak. *Gum* merupakan kotoran yang berbentuk lendir dengan kandungan protein, fosfatida, karbohidrat, dan air. Netralisasi sebagai salah satu tahapan proses pemurnian dimaksudkan untuk menetralkan asam lemak bebas dan mengurangi gum yang masih tertinggal dan mengurangi warna gelap dari minyak tersebut [8]. Netralisasi pada proses pemurnian minyak dapat dilakukan dengan menggunakan basa alkali. Netralisasi dengan basa alkali banyak digunakan dalam industri karena dinilai lebih efisien. Rujukan [1] menyatakan bahwa proses netralisasi menggunakan NaOH dengan konsentrasi NaOH 20°Be menghasilkan kadar asam lemak bebas dalam minyak paling rendah dibandingkan dengan konsentrasi 10°Be dan 15°Be. Akan tetapi pemakaian NaOH 20°Be menghasilkan penurunan rendemen yang cukup signifikan dari berat minyak.

Bleaching atau pemucatan merupakan tahap pemurnian yang bertujuan untuk memucatkan warna yang kurang disukai yang terdapat dalam minyak. Selain warna, proses *bleaching* juga dapat mengurangi kadar fosfatida dan senyawa berlendir yang masih tersisa dalam minyak. Untuk menghilangkan kotoran pada proses ini dapat digunakan adsorben. Pemucatan dengan menggunakan *bleaching earth* memberikan tingkat kejernihan yang cukup baik [1].

Berdasarkan uraian diatas, maka dalam penelitian ini akan dipelajari pengaruh dari jenis alkali yang digunakan pada proses netralisasi, terhadap minyak hasil pemurnian.

METODE PENELITIAN

Preparasi Sampel

Sampel yang digunakan dalam penelitian berasal dari limbah cair proses pengalengan ikan di Muncar, Banyuwangi. Limbah cair yang terdapat dalam bak penampung diambil lapisan bagian atas (minyak).

Uji Karakteristik Fisik dan Kimia, serta Komposisi Asam Lemak Minyak Ikan

Uji karakterisasi pada limbah cair hasil pengalengan ikan dilakukan sebelum dan sesudah proses pemurnian. Adapun karakterisasi yang akan dilakukan yaitu mengukur kandungan asam lemak bebas (ALB), bilangan peroksida

[2], bilangan iod, bilangan penyabunan, dan uji titik keruh limbah pengalengan ikan [7]. Sampel limbah cair sebelum pemurnian juga dianalisis kandungan komponen asam lemaknya menggunakan GC-MS.

Pemurnian Minyak Ikan

Pada penelitian ini ada beberapa tahap yang harus dilakukan untuk memurnikan minyak dari limbah cair pengalengan ikan, antara lain *degumming*, netralisasi, *bleaching*. Pada proses netralisasi dilakukan dengan bervariasi larutan alkali yang digunakan. Jenis alkali yang digunakan KOH dan NaOH dengan konsentrasi masing-masing 10°Be, 14°Be, 18°Be.

a. *Degumming*

Limbah cair berupa minyak ditimbang sebanyak 300 gram dan dipanaskan sampai suhu 70°C. Kemudian dimasukkan ke dalam corong pisah dan ditambahkan aquades hangat sebanyak 15% volume minyak. Setelah itu akan terbentuk tiga lapisan yaitu minyak kotor, *gum*, dan air. Kemudian minyak hasil *degumming* dipisahkan dari air dan *gum*.

b. Netralisasi

Minyak yang dihasilkan dari proses *degumming* di uji bilangan ALB dan ditimbang. Kemudian minyak dipanaskan sampai suhunya 70°C dan ditambahkan alkali yang telah ditentukan. Selanjutnya minyak dimasukkan ke dalam corong pisah lalu ditambah dengan aquades hangat sebanyak 5% dari berat minyak. Setelah terbentuk dua lapisan pada minyak yaitu minyak hasil netralisasi dan sabun, kemudian sabun dipisahkan dari minyak hasil netralisasi.

c. *Bleaching* (pemucatan)

Minyak hasil proses *netralisasi* ditimbang dan diuji bilangan ALB, setelah itu minyak hasil netralisasi dipanaskan pada suhu 90°C. Kemudian ditambahkan *bleaching earth* sebanyak 1% dari bobot minyak hasil *netralisasi* dan diaduk selama 5 menit. Minyak disaring dengan kertas *whatman 42*. Minyak hasil pemurnian yang didapat lalu diuji karakteristik fisik dan kimia, serta uji komposisi asam lemak menggunakan GC-MS.

HASIL PENELITIAN

Tabel 2. Perbandingan bilangan peroksida sebelum dan sesudah pemurnian

Alkali (°Be)	Bil. Peroksida mg O ₂ /100g Limbah		
	KOH	NaOH	
10	14,1	11,0	
14	12,4	8,44	9,78
18	10,8	7,06	

Tabel 3. Bilangan iod sebelum dan sesudah pemurnian

Alkali (⁰ Be)	Bil. Iod mg/100g		Limbah
	KOH	NaOH	
10	105	113	
14	114	117	102
18	111	114	

Tabel 4. Bilangan penyabunan sebelum dan sesudah pemurnian

Alkali (⁰ Be)	Bil. Penyabunan		Limbah
	KOH	NaOH	
10	110	105	
14	106	103	112
18	104	102	

Tabel 5. Kadar ALB minyak hasil pemurnian

Alkali (⁰ Be)	% ALB		Limbah
	KOH	NaOH	
10	1,79	1,40	
14	1,39	1,25	4,66
18	1,18	0,89	

Tabel 6. Uji titik keruh minyak hasil pemurnian

Alkali (⁰ Be)	Titik Keruh (⁰ C)		Limbah
	KOH	NaOH	
10	72,3	70,6	
14	71,7	68,5	73,2
18	70,2	65,4	

Tabel 7. Ringkasan komposisi asam lemak dari limbah dan minyak hasil pemurnian

Asam Lemak	ALJ/ ALTJ	%Area		
		Sebelum pemurnian Limbah	Setelah pemurnian	
			NaOH 18 ⁰ Be	KOH 18 ⁰ Be
Asam tetradekanoat	ALJ	11,47	12,69	12,76
Asam heksadekanoat	9- ALTJ	9,68	11,46	12,37
Asam heksadekanoat	ALJ	31,29	21,63	24,04

Asam oktadekanoat	10- ALTJ	9,67	-	-
Asam nanodekanoat	ALJ	6,61	-	-
Asam oktadekanoat	9- ALTJ	**	14,23	13,88
Asam 5,8,11,14,17- eikosapentaenoat	ALTJ	*	15,29	12,49

- : Hilang; * : SI dibawah 90%; ** : % area dibawah 5%;
ALJ : Asam Lemak Jenuh; ALTJ: Asam Lemak Tak Jenuh.

PEMBAHASAN

Karakteristik Fisik dan Kimia Limbah dan Minyak Ikan setelah Pemurnian

1. Bilangan Peroksida

Uji bilangan peroksida pada minyak ditujukan untuk melihat besarnya kandungan hidroperoksida. Semakin besar angka peroksida mengindikasikan bahwa minyak tersebut mengalami kerusakan [5].

Berdasarkan Tabel 2 dapat diketahui bahwa setelah proses pemurnian terjadi penurunan bilangan peroksida NaOH dengan konsentrasi 14⁰Be dan 18⁰Be. Namun demikian KOH dan NaOH 10⁰Be, justru dapat meningkatkan bilangan peroksida pada hasil pemurnian. Hal ini dapat diakibatkan adanya pemanasan pada tiap proses pemurnian yang dapat mempercepat proses oksidasi. Dengan demikian berdasarkan data yang diperoleh, menunjukkan bahwa KOH kurang efektif dalam menurunkan kadar peroksida yang terdapat dalam minyak.

2. Bilangan Iod

Analisis bilangan iod menunjukkan adanya derajat ketidakjenuhan pada asam lemak dalam minyak. Angka iod yang tinggi menunjukkan bahwa minyak tersebut mengandung asam lemak yang memiliki banyak ikatan rangkap. Minyak yang mengandung asam lemak dengan ketidakjenuhan tinggi, akan mengikat iod dalam jumlah yang besar [5].

Perbedaan jenis dan konsentrasi dari alkali yang digunakan pada proses pemurnian berpengaruh terhadap bilangan iod dari minyak. Berdasarkan Tabel 3 menunjukkan bilangan iod pada minyak hasil pemurnian meningkat. Selain itu, nilai bilangan iod tertinggi pada minyak hasil pemurnian dihasilkan oleh NaOH dengan konsentrasi 14⁰Be sebesar 117 mg/100g. Hal ini disebabkan karena semakin tingginya konsentrasi alkali maka akan semakin banyak senyawa ikatan rangkap yang tersabunkan pada proses netralisasi.

3. Bilangan Penyabunan

Bilangan penyabunan dari minyak menunjukkan besar kecilnya molekul asam lemak yang terkandung dalam minyak. Semakin besar bilangan penyabunan menunjukkan bahwa semakin pendek rantai C penyusun minyak dan sebaliknya semakin kecil bilangan penyabunan maka semakin panjang rantai C yang terdapat dalam minyak.

Data hasil pengukuran bilangan penyabunan pada limbah didapatkan angka penyabunan sebesar 112 dan menyatakan bahwa semakin tinggi konsentrasi alkali yang digunakan maka akan semakin rendah bilangan penyabunan yang dihasilkan. Pemurnian dengan penggunaan KOH ataupun NaOH dengan konsentrasi 18^0Be memiliki angka penyabunan yang relatif lebih kecil jika dibandingkan dengan 10^0Be dan 14^0Be . Hal ini dapat diakibatkan karena ALB lebih cepat tersabunkan dan terbuang pada proses pemurnian.

4. Asam Lemak Bebas (ALB)

Salah satu indikasi tingkat kerusakan minyak adalah tingginya kadar asam lemak bebas pada minyak. Penggunaan alkali sangat berpengaruh terhadap penurunan kadar asam lemak bebas karena asam lemak bebas tersebut akan bereaksi dengan alkali dan membentuk sabun.

Berdasarkan Tabel 5 dapat diketahui bahwa kadar ALB pada limbah sebesar 4,66%, mengalami penurunan kadar ALB sampai 0,89% setelah terjadi proses pemurnian. Jenis alkali saat proses netralisasi juga sangat berpengaruh terhadap penurunan kadar asam lemak bebas pada minyak hasil pemurnian. Dari kedua alkali yang digunakan yaitu KOH dan NaOH menunjukkan bahwa nilai penurunan asam lemak bebas terbanyak terdapat pada NaOH jika dibandingkan dengan KOH. Natrium hidroksida merupakan basa alkali yang lebih kuat dari KOH. Hal ini dapat dilihat dari sifat ion Na^+ yang memiliki kereaktifan lebih besar dari ion K^+ , sehingga ion Na^+ akan lebih mudah berikatan dengan elektron dari asam lemak bebas untuk membentuk sabun. Penggunaan NaOH dengan konsentrasi 18^0Be dinyatakan paling efektif dalam menurunkan asam lemak bebas pada minyak hasil pemurnian.

5. Titik Keruh

Pengujian titik keruh pada limbah hasil pemurnian dalam penelitian ditujukan untuk mengetahui tingkat kejernihan dan adanya pengotor pada minyak tersebut. Semakin rendah titik keruh yang dihasilkan minyak maka mengindikasikan bahwa semakin tinggi tingkat kejernihan sehingga dapat meningkatkan mutu dari minyak.

Data yang diperoleh pada uji kekeruhan menyatakan bahwa terjadi penurunan suhu titik keruh pada minyak hasil pemurnian. Semakin tinggi konsentrasi yang digunakan maka semakin rendah titik keruh pada limbah hasil pemurnian. Pemurnian dengan penggunaan KOH menunjukkan bahwa pada konsentrasi 18^0Be memiliki titik keruh yang terendah jika dibandingkan dengan KOH pada konsentrasi 14^0Be dan 10^0Be . Hal ini sebanding dengan data hasil pemurnian dengan menggunakan NaOH. Penggunaan NaOH 18^0Be menghasilkan titik keruh yang paling rendah yaitu $65,4^0\text{C}$.

Analisa Komposisi Asam Lemak dari Limbah dan Minyak Ikan setelah Pemurnian

Analisa komposisi asam lemak yang terdapat dalam limbah pengalengan ikan dipisahkan dengan metode GC (kromatografi gas), dan hasil pemisahan diidentifikasi menggunakan MS (spektroskopi massa). Kromatogram GC menunjukkan beberapa puncak hasil pemisahan yang disertai dengan besarnya kelimpahan dari senyawa tersebut.

Spektrum MS dari senyawa pada sampel akan dibandingkan antara berat molekul dan pola fragmentasinya dengan library yang tersedia. Tingkat kesesuaian senyawa yang dihasilkan dengan senyawa pembandingan dapat dilihat dengan mengetahui *similarity index* (SI) yang ditawarkan oleh data library, sedangkan kelimpahan senyawa tersebut dinyatakan dengan % area.

Pemilihan minyak untuk uji komposisi asam lemak didasarkan pada minyak hasil pemurnian yang memiliki bilangan kualitas fisik dan kimia terbaik dari KOH dan NaOH. Data hasil pemurnian limbah yang dihasilkan, menunjukkan bahwa KOH 18^0Be dan NaOH 18^0Be memiliki kriteria yang sesuai untuk uji komposisi asam lemak.

Berdasarkan kromatogram yang diperoleh diketahui adanya keragaman asam lemak yang mengandung asam lemak jenuh dan asam lemak tak jenuh. Kelimpahan asam lemak jenuh yang terdapat dalam sampel limbah sebesar 49,37%, sedangkan asam lemak tak jenuh sebesar 19,35%. Minyak hasil pemurnian dengan NaOH 18^0Be dapat diketahui bahwa komponen yang teridentifikasi sebagai asam lemak tak jenuh dengan kelimpahan sebesar 40,98%, sedangkan kandungan asam lemak jenuhnya sebesar 34,32%. Pemurnian minyak dengan KOH 18^0Be menunjukkan adanya kelimpahan asam lemak tak jenuh yang berada dalam minyak sebesar 38,74% yang terkandung pada minyak murni. Asam lemak jenuh yang teridentifikasi dari pemurnian minyak dengan KOH 18^0Be memiliki kelimpahan sebesar 36,80%.

Hasil analisa dapat diperhatikan pada Tabel 7 bahwa asam lemak muncul berdasarkan berat molekul yang dimiliki oleh asam lemak tersebut. Semakin kecil berat molekul asam lemak maka akan semakin mudah menguap dan terdeteksi oleh MS. Selain itu adanya ikatan rangkap pada asam lemak menyebabkan asam lemak muncul lebih awal dalam kromatogram dibandingkan dengan asam lemak jenuh. Hal ini dikarenakan asam lemak tak jenuh memiliki posisi cis yang dapat memperkecil ukuran senyawanya sehingga dengan mudah dapat menguap lebih awal.

Selain itu Tabel 7 juga menunjukkan berkurang beberapa komposisi asam lemak KOH dan NaOH hasil pemurnian jika dibandingkan dengan komposisi asam lemak pada limbah. Hilangnya asam lemak yang terdapat pada minyak hasil pemurnian dapat diakibatkan karena asam lemak tersabunkan oleh alkali pada saat netralisasi. Asam lemak yang tersabunkan terbuang saat proses pencucian bersama dengan sabun dan aquades. Selain hilangnya asam lemak pada minyak hasil pemurnian, alkali juga dapat menurunkan kelimpahan asam lemak yang terdapat pada minyak seperti pada asam heksadekanoat. Kelimpahan asam heksadekanoat minyak hasil pemurnian mengalami penurunan jika dibandingkan pada limbah.

KESIMPULAN DAN SARAN

Kesimpulan yang telah diperoleh dari hasil penelitian menunjukkan bahwa sifat fisik limbah pengalengan ikan yaitu titik keruh sebesar $73,3^0\text{C}$, dan sifat kimia limbah pengalengan ikan yang diperoleh dari hasil

pengukuran meliputi asam lemak bebas sebesar 4,66%, Bil. peroksida 9,78 mg O₂/100g, Bil. iod 102 mg/100g, dan Bil. Penyabunan 112. Sedangkan komposisi asam lemak diperoleh kelimpahan asam lemak jenuh sebesar 49,37% dan asam lemak tak jenuh sebesar 19,35%.

Pengaruh variasi alkali terhadap minyak hasil pemurnian menunjukkan bahwa penggunaan NaOH menghasilkan kualitas minyak yang lebih baik dari pada KOH. Selain itu, semakin tinggi konsentrasi alkali maka kualitas minyak ikan hasil pemurnian semakin baik. Komposisi asam lemak yang diperoleh dari hasil pemurnian dengan penambahan alkali menunjukkan bahwa, penggunaan KOH 18°Be menghasilkan kelimpahan asam lemak jenuh sebesar 36,80% dan asam lemak tak jenuh sebesar 38,74%. Sedangkan pemurnian dengan menggunakan NaOH 18°Be diperoleh kelimpahan asam lemak jenuh sebesar 34,32% dan asam lemak tak jenuh sebesar 40,98%.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulias Ratih. RD mengucapkan terima kasih kepada para Dosen Pembimbing dan Penguji yang telah memberikan kritik dan saran dalam penyelesaian penelitian ini. Penulis juga diperkenankan menyampaikan ucapan terima kasih kepada FMIPA Universitas Jember sebagai penyedia laboratorium untuk melakukan penelitian.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Abdillah, H. 2008. *Pemurnian Minyak dari Limbah Pengolahan Ikan*. [Skripsi]. Bogor: Institut Pertanian Bogor.
- [2] AOAC. 1984. *Official Methods of Analysis of The Association of Official Analytical Chemist*. AOAC Int., Washington.
- [3] Dewi, EN. 1996. *Isolasi Asam Lemak Omega-3 dari Minyak Hasil Limbah Penepungan dan Pengalengan Ikan Lemuru*. [Skripsi]. Bogor: Institut Pertanian Bogor.
- [4] Estiasih, Teti. 2009. *Minyak Ikan*. Yogyakarta: Graha Ilmu.
- [5] Ketaren, S. 1986. *Teknologi Minyak dan Lemak*. Jakarta: UI Press.
- [6] Stansby. 1982. *Properties of Fish Oils, Their Application to Handling of Fish and to Nutritional and Industrial Uses*. Chemistry and biochemistry of Marine Food product. The AVI Publishing Company, Inc. Westport, Connecticut.
- [7] Sudarmadji, dkk. 2003. *A nalisa Bahan Makanan dan Pertanian*, Universitas Gajahmada: Yogyakarta.
- [8] Swern. 1979. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. Vol. I. 4th ed. John Wiley and Sons, New York.
- [9] Young, FVK. 1986. *The Refining and Hydrogenation of Fish Oil*. *Fish Oil Bulletin No. 17. International Association of Fish Meal and Oil Manufacturers*. St. Alban's, Hertford, United Kingdom.