

PRODUKSI DAN FRAKSINASI ASAP CAIR DARI LIMBAH TONGKOL JAGUNG UNTUK PENGHAMBATAN PEROKSIDASI LIPIDA IKAN LAYANG (*Decapterus russelli*)

Jemsi Mongan¹, Edi Suryanto² dan Inneke Rumengan³

¹Balai Pusat Informasi Tanaman Jagung Provinsi Gorontalo

²Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Sam Ratulangi Manado

³Fakultas Ilmu Kelautan, Universitas Sam Ratulangi Manado

Diterima 29-02-2011; Diterima setelah direvisi 01-03-2011; Disetujui 09-03-2011

ABSTRACT

Mongan et al., 2011. Production and fractionation of liquid smoke from corn cob to inhibit lipid peroxidation of laying fish (*Decapterus russelli*).

Corn cob is a cellulose material and can be made to liquid smoke by pyrolysis. Liquid smoke from pyrolysis can be purified using adsorbent. Chitin is an adsorbent produced by crustacea shell. Liquid smoke purified by chitin can act as antimicroba and antioxidant. Layang fish is very abundantly in Gorontalo Province, so preservative techniques were needed to prevent lipids peroxidation in fish. The aims of this research was to determine antioxidative activity of liquid smoke from corn cob to prevent lipids peroxidation on layang fish.

This research using laboratory experiment methods to analyze total phenolic content, free radical scavenging activity, total antioxidant and lipids peroxidation on layang fish by spectrophotometer UV-vis. This research using complete random design (*rancangan acak lengkap*, RAL), thus obtained data were analyzed using statistic. Significant difference between groups were analyzed using ANOVA with $p < 0,05$. If there is significant difference between groups, data were analyzed using Duncan's multiple range test (DMRT).

The results showed that liquid smoke can be produced using corn cob by pyrolysis is 31,7 %. Fractioned liquid smoke using chitin obtained 4 fractions were fraction I, II, III and IV. Liquid smoke and fractioned liquid smoke contain total phenolic content are 280, 273, 280, 286 and 301 mg/kg gallic acid, respectively. Free radical scavenging activity from liquid smoke and fractioned liquid smoke are 87,39, 86,08, 89,29, 89,90 and 93,73%, respectively. Although, total antioxidant from liquid smoke and fractioned liquid smoke are 59, 35, 51,32, 51,57, 52,74 and 53,58 ppm, respectively. Fraction IV of liquid smoke fractioned with chitin was used in antioxidative activity of laying fish test. Fraction IV with concentration 25% can inhibit lipid peroxidation on fresh layang fish by 19 mikromolar for two days. Although layang fish without liquid smoke shows high lipid peroxidation by 24,96 mikromolar. Fraction IV with concentration 25% can inhibit lipid peroxidation on layang fish by 18,28 mikromolar for two days. Antioxidative activity from liquid smoke caused by it phenolics compound that act as antioxidant.

As conclusions of this research, liquid smoke can be produced from corn cob and fractioned with chitin. Liquid smoke contain phenolics and act as antioxidant. Liquid smoke can inhibit lipids peroxidation in layang fish. This research suggested that liquid smoke can be used to inhibit lipid peroxidation on layang fish.

Keywords : liquid smoke, corn cob, peroxidation, layang fish

PENDAHULUAN

Jagung (*Zea mays* L.) adalah komoditi unggulan tanaman pangan dunia yang terpenting selain gandum dan padi. Jagung merupakan tanaman asli benua Amerika. Selama ribuan tahun, tanaman ini menjadi makanan pokok penduduk suku Indian di Amerika. Jagung pertama kali dibawa ke Indonesia pada abad 17, oleh bangsa Portugis. Sejak kedatangannya, tanaman ini menjadi tanaman pangan utama kedua setelah padi yang ditanam oleh hampir seluruh petani di Nusantara.

Provinsi Gorontalo, jagung banyak dimanfaatkan sebagai makanan pokok. Penggunaan tanaman jagung semakin meningkat pada akhir-akhir ini. Tanaman jagung memiliki banyak kegunaan, sebab hampir seluruh bagian tanaman dapat dimanfaatkan

untuk berbagai macam keperluan antara lain: pakan ternak, pupuk hijau atau kompos, kayu bakar, pulp (bahan kertas), sayuran, bergedel, bakwan, pengganti nasi, brondong, roti jagung, tepung, bihun, bahan campuran kopi bubuk, biskuit, kue kering, bahan baku industri bir, industri farmasi, dextrin, perekat, industri *textile*. Pemanfaatan jagung yang tidak terbatas pada satu jenis komoditi menyebabkan meningkatnya jumlah limbah tongkol jagung.

Salah satu sektor yang belum banyak dimanfaatkan adalah limbah pertanian. Limbah pada dasarnya adalah suatu bahan yang tidak dipergunakan kembali dari hasil aktivitas manusia, ataupun proses-proses alam yang belum mempunyai nilai ekonomi, bahkan mempunyai nilai ekonomi yang sangat kecil.

Pemanfaatan limbah merupakan salah satu alternatif untuk menaikkan nilai ekonomi limbah tersebut. Pemanfaatan limbah pertanian seperti tongkol jagung, yang selama ini hanya dijadikan sebagai pakan ternak atau hasil industri minyak jagung yang tidak diolah kembali menjadi sesuatu yang memiliki nilai ekonomi tinggi. Khusus daerah Gorontalo, limbah tongkol jagung belum dimanfaatkan oleh masyarakat secara maksimal.

Limbah tongkol jagung hasil buangan pengolahan biji jagung dapat dimanfaatkan menjadi asap cair melalui proses destilasi kering atau disebut pirolisa (Tranggono *et al.*, 1996). Pirolisa merupakan proses pemanasan atau destilasi kering suatu bahan sehingga menghasilkan asap yang bila dikondensasikan akan menghasilkan asap cair. Pada proses pirolisa komponen kayu seperti selulosa, hemiselulosa, dan lignin mengalami degradasi termal menghasilkan asap dengan komposisi kompleks antara lain mengandung komponen asam, fenol dan karbonil yang dapat berperan sebagai anti bakteri, antioksidan dan dapat memberikan efek cita rasa dan warna yang spesifik (Darmadji dan Triyudiana, 2006).

Asap cair hasil pirolisis masih banyak mengandung tar. Tar dapat dikurangi dengan mendestilasi kembali asap cair dan melewatkan asap cair ke suatu adsorben. Khitin merupakan suatu adsorben alami yang diperoleh dari cangkang hewan. Asap cair yang telah dilewatkan pada adsorben khitin memiliki kualitas lebih baik dan bisa digunakan untuk makanan sebagai antioksidan atau pengawet.

Ikan layang merupakan ikan yang banyak digemari masyarakat. Ikan layang merupakan salah satu jenis ikan laut yang mudah teroksidasi dan mengalami proses ketengikan. Hal ini disebabkan karena daging ikan mengandung asam lemak tak jenuh. Daging ikan yang kaya asam lemak omega-3 rantai panjang terutama *eicosapentanoic acid* (EPA) dan *docosahexaenoic acid* (DHA) sangat peka terhadap kerusakan oksidatif sehingga mudah menjadi tengik (Connor *et al.*, 1992).

Proses oksidasi dapat terjadi dengan adanya panas, udara, cahaya dan katalis logam. Oleh karena itu, untuk mengendalikan kerusakan produk bahan pangan akibat oksidasi, bahan pangan harus disimpan dalam keadaan dingin (suhu rendah) dan dilakukan penambahan antioksidan. Antioksidan yang terdapat dalam asap cair merupakan antioksidan alami. Dengan adanya sifat antioksidan yang terdapat pada asap cair maka asap cair dapat digunakan untuk mencegah terjadinya oksidasi pada ikan. Pada penelitian ini ikan yang akan digunakan adalah ikan layang, karena ikan tersebut banyak terdapat di daerah Gorontalo.

Purba *et al.* (2006) melakukan penelitian dan menemukan asap cair dari cangkang kelapa sawit dapat

berfungsi mencegah kerusakan oksidatif protein ikan tongkol putih (*Thunus sp*). Penelitian lain, Purba *et al.* (2006), mengukur aktivitas antioksidan asap cair dari kayu karet dan redestilatnya terhadap asam linoleat, hasilnya menunjukkan bahwa aktivitas antioksidan asap cair lebih besar dari redestilatnya. Berdasarkan kajian di atas belum banyak yang mengungkap tentang fraksinasi dengan khitin dan aktivitas antioksidatif asap cair dari tongkol jagung pada daging mentah dan masak ikan layang selama penyimpanan dingin.

Penelitian ini bertujuan untuk menentukan kerusakan lipid pada ikan layang selama penyimpanan dingin.

BAHAN DAN METODE

Bahan dan Alat

Sampel yang digunakan yaitu tongkol jagung varietas *Hybrida* yang diperoleh dari Provinsi Gorontalo. Ikan layang yang digunakan adalah ikan layang yang diambil dari pasar lokal di Kabupaten, Provinsi Gorontalo. Ikan layang yang digunakan telah diidentifikasi oleh Kementerian Perikanan dan Kelautan Provinsi Gorontalo.

Bahan kimia yang digunakan adalah asam klorida, buffer asetat pH 3,6, besi (II) sulfat, besi (III) klorida, natrium karbonat, 1,1-difenil-2-pikrilhidrazil (DPPH), 2-asam tiobarbiturat (TBA) diperoleh dari Sigma Chemical Co. (St. Lois, MO). Asam trikloroasetat (TCA), natrium karbonat, Reagen Folin Ciocalteou dari Merck (Darmstadt, Germany), Senyawa 1,1,3,3-tetra-metoksipropana (TMP) sebagai standar MDA diperoleh dari Wako, Co (Japan). Asam galat sebagai standar total fenol dari Aldrich Chemical Co. (Milwaukee, Wisconsin).

Alat yang digunakan pada penelitian ini yaitu alat-alat gelas *pyrex*, mikropipet, vortex, pengaduk magnet, timbangan analitik, alat penggiling daging, sentrifuse, *water bath*, alat pirolisator, spektrofotometer UV-Vis PG Instrument T80.

Pembuatan Asap Cair

Tongkol jagung yang telah kering sebanyak satu kilogram dimasukkan ke dalam reaktor pirolisa. Rangkaian alat kondensasi dipasang dan kondensor pendingin dialirkan air dingin. Selanjutnya dilakukan pirolisa dengan alat pirolisa (pirolisator). Proses pirolisa dilakukan selama 7 jam dan kondensasi diakhiri sampai tidak ada asap cair yang menetes dalam penampung. Asap cair yang diperoleh, disimpan selama 5 hari pada suhu kamar untuk memisahkan endapan dengan supernatan (Pranata, 2005). Supernatan selanjutnya disimpan pada suhu kamar

sebelum digunakan untuk analisis kandungan fenolik dan pengujian aktivitas antioksidan.

Fraksinasi Asap Cair Menggunakan Absorben Khitin

Sebanyak 200 mL asap cair yang diperoleh dari pirolisis kemudian didestilasi dengan suhu 90°C. Asap cair hasil destilasi dilewatkan pada kolom kromatografi diameter 1,5 cm yang diisi dengan 10 g khitin. Asap cair yang keluar dari kolom kromatografi ditampung setiap 5 mL untuk memperoleh fraksi I, dan selanjutnya sampai fraksi keempat. Fraksi-fraksi kemudian disimpan pada suhu kamar sebelum digunakan untuk analisis kandungan fenolik dan pengujian aktivitas antioksidan serta pengujian fraksi terbaik terhadap daging ikan layang mentah dan masak (Halim *dkk.*, 2005).

Penentuan Kandungan Fenol

Kandungan total fenol dalam asap cair ditentukan dengan metode Jeong *et al.* (2004). Sampel asap cair 1% sebanyak 0,1 mL ditambahkan 0,1 mL reagen Folin-Ciocalteu (50%) dalam tabung reaksi dan kemudian campuran ini divortex selama 3 menit. Setelah interval waktu 3 menit, 2 mL larutan Na₂CO₃ 2% ditambahkan. Selanjutnya campuran disimpan dalam ruang gelap selama 30 menit. Absorbansinya dibaca dengan spektrofotometer UV-Vis pada λ 750 nm. Hasilnya dinyatakan sebagai ekuivalen asam galat dalam mg/kg asap cair. Kurva kalibrasi dipersiapkan pada cara yang sama menggunakan asam galat sebagai standar.

Penentuan Penangkal Radikal Bebas DPPH

Penentuan aktivitas penangkal radikal bebas DPPH menurut Burda dan Oleszek (2001). Sebanyak 1 ml ekstrak ditambahkan dengan 2 ml larutan 1,1-difenil-2-pikrilhidrazil (DPPH) 93 μ m dalam etanol dan divortex selama 2 menit. Berubahnya warna larutan dari ungu ke kuning menunjukkan efisiensi penangkap radikal bebas. Lima menit terakhir menjelang 30 menit, absorbansi diukur pada λ 517 nm dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Aktivitas penangkal radikal bebas dihitung sebagai persentase berkurangnya warna DPPH dengan menggunakan persamaan :

$$\text{Aktivitas penangkap radikal bebas (\%)} \\ = 1 - \frac{\text{absorbansi sampel}}{\text{absorbansi kontrol}} \times 100\%$$

Dari harga persen penangkal radikal bebas yang diperoleh, dibuat kurva antara persen penangkal radikal bebas terhadap konsentrasi larutan uji.

Penentuan Total Antioksidan

Larutan sampel sebanyak 100 μ L ditambahkan reagen FRAP(25 mL bufer asetat pH 3,6, 2,5 mL larutan TPTZ 10 mmol/L dalam HCl 40 mmol/L, dan 2,5 mL larutan FeCl₃.6H₂O 20 mmol/L) sebanyak 3 mL dalam tabung reaksi. Larutan dibaca absorbansinya dengan spektrofotometer UV-VIS pada panjang gelombang maksimum (596 nm). Hal yang sama dilakukan juga untuk setiap pengukuran larutan standar. Konsentrasi Fe²⁺ sampel dihitung berdasarkan kurva standar.

Aktivitas antioksidatif asap cair terhadap daging ikan layang mentah dan masak

Prosedur yang digunakan adalah menurut Shahidi dan Hong (1991) yang dimodifikasi. Prosedur adalah sebagai berikut: ikan disayat bagian perutnya dan dibersihkan bagian perutnya, kemudian dicuci dengan air yang mengalir dan dipotong-potong kecil-kecil dan digiling sampai halus. Empat puluh gram daging ikan giling diberikan asap cair sebesar 0; 2,5; 5; 10; 25% serta aquades. Untuk sampel yang dimasak, sebelum dimasukkan dalam kantong plastik, sampel dimasak terlebih dahulu pada suhu 70-80 °C selama 45 menit. Sampel disimpan pada suhu 5 °C selama 10 hari dan setiap 0, 1, 2 dan 4 hari dianalisis dengan angka TBA.

Penentuan Angka TBA

Penentuan angka TBA pada sampel dilakukan dengan metode Shahidi dan Hong (1991) dengan sedikit modifikasi. Satu gram sampel ikan layang dimasukkan dalam tabung reaksi dan ditambahkan dengan 2,5 mL TCA 10% (w/v), divortek selama 1 menit, lalu disentrifugasi selama 5 menit. Supernatan yang diperoleh kemudian dimasukkan dalam tabung ulir, ditambah dengan 2,5 mL TBA 0,02 M, divortek selama 1 menit, lalu dipanaskan dalam *water bath* selama 15 menit pada suhu 100 °C. Campuran kemudian didinginkan pada suhu kamar dan disentrifugasi kembali selama 15 menit. Campuran yang berwarna merah muda tersebut diukur absorbansinya pada panjang gelombang 532 nm. Angka TBA akan diperoleh dengan mengalikan hasil absorbansi sampel dengan konstanta yang diperoleh dari standar.

Analisis Data

Data yang diperoleh dianalisis secara statistika untuk mendapatkan hubungan antar variabel yang

diteliti. Hasil pengolahan data akan ditabulasikan ke dalam bentuk tabel dan grafik sehingga hasilnya dapat diuraikan dengan mudah. Analisis besarnya hubungan antar perlakuan menggunakan regresi. Analisis perbedaan menggunakan program statistika SPSS ver 17. Beda nyata antar perlakuan diuji menggunakan ANOVA (*Analysis of variance*) dengan $p < 0,05$. Jika terdapat beda nyata antar perlakuan, data diuji menggunakan *Duncan's multiple range test* (DMRT).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Sebelum melakukan pengujian, maka dilakukan produksi asap cair dengan cara pirolisis. Asap cair diproduksi melalui proses pirolisis dengan menggunakan bahan dasar limbah tongkol jagung. Kadar air tongkol jagung adalah 10,226 %. Berikut ini kadar air dan kadar abu yang diperoleh dari limbah tongkol jagung yang akan digunakan untuk pembuatan asap cair.

Tabel 2. Kadar Air dan Kadar Abu Tongkol jagung

Ulangan	Kadar Air	Kadar Abu
1	10.33	2.735
2	10.6	2.61
3	10.04	2.675
4	10.36	2.96
5	9.8	2.725
Rata-rata	10.226	2.741

Dalam penelitian ini, produksi asap cair dilakukan dengan memasukkan tongkol jagung ke dalam reaktor pirolisis. Tongkol jagung tersebut dibakar menggunakan kompor minyak tanah selama 7 jam. Pada proses tersebut, komponen-komponen kayu seperti selulosa, hemiselulosa dan lignin mengalami degradasi termal menjadi asap.

Asap tersebut melewati kondensor dan mengalami kondensasi menjadi cairan. Cairan yang terkondensasi ini ditampung dalam penampung destilat. Pada penelitian ini, produk asap cair yang diperoleh adalah 31,7%. Warna asap cair yang diperoleh adalah coklat tua dan disertai padatan yang berwarna hitam di lapisan bawah. Asap cair tersebut kemudian disaring dan selanjutnya dibiarkan selama 7 hari untuk mengendapkan padatan yang terlarut dalam asap cair.

Destilat asap tongkol jagung memiliki kemampuan mengawetkan bahan makanan karena adanya senyawa asam, fenolat dan karbonil. Asap cair mengandung lebih dari 400 komponen dan memiliki fungsi sebagai penghambat perkembangan bakteri

yang cukup aman sebagai pengawet alami, antara lain asam, fenolat dan karbonil (Akhirudin, 2006).

Prinsip utama dalam pembuatan asap cair sebagai bahan pengawet adalah dengan mendestilasi asap yang dikeluarkan oleh bahan berkarbon dan diendapkan dengan destilasi multi tahap untuk mengendapkan komponen larut. Untuk menghasilkan asap yang baik pada waktu pembakaran sebaiknya menggunakan jenis kayu keras seperti kayu bakau, rasa mala, serbuk dan serutan kayu jati serta tempurung kelapa, sehingga diperoleh ikan asap yang baik (Tranggono dan Setiadji, 1997). Hal tersebut dikarenakan asap yang dihasilkan dari pembakaran kayu keras akan berbeda komposisinya dengan asap yang dihasilkan dari pembakaran kayu lunak. Pada umumnya kayu keras akan menghasilkan aroma yang lebih unggul, lebih kaya kandungan aromatik dan lebih banyak mengandung senyawa asam dibandingkan kayu lunak (Girard, 1992).

Asap cair yang diperoleh dari tongkol jagung didestilasi kembali untuk mendapatkan asap cair dengan grade yang lebih tinggi (Grade 2). Asap cair Grade 2, memiliki warna yang lebih coklat bening, kandungan tar 16,6% jauh lebih rendah, kandungan fenol 9,55%, karbonil 1,67%, dan aroma asapnya sudah berkurang. Distilasi ulang asap cair grade 2 tersebut dilakukan pada suhu 90 °C.

Destilasi merupakan proses pemisahan komponen dalam campuran berdasarkan perbedaan titik didihnya, atau pemisahan campuran berbentuk cairan atas komponennya dengan proses penguapan dan pengembunan sehingga diperoleh destilat dengan komponen-komponen yang hampir murni.

Destilasi adalah suatu proses pemisahan suatu komponen dari suatu campuran dengan menggunakan dasar bahwa beberapa komponen dapat menguap lebih cepat daripada komponen yang lainnya. Ketika uap diproduksi dari campuran, uap tersebut lebih banyak berisi komponen-komponen yang bersifat lebih volatil, sehingga proses pemisahan komponen-komponen dari campuran dapat terjadi (Prananta, 2005).

Destilasi sederhana dilakukan secara bertahap, sejumlah campuran dimasukkan ke dalam sebuah bejana, dipanaskan bertahap dan dipertahankan selalu berada dalam tahap pendidihan kemudian uap yang terbentuk dikondensasikan dan ditampung dalam labu erlenmeyer. Produk destilat yang pertama kali tertampung mempunyai kadar komponen yang lebih ringan dibandingkan destilat yang lain.

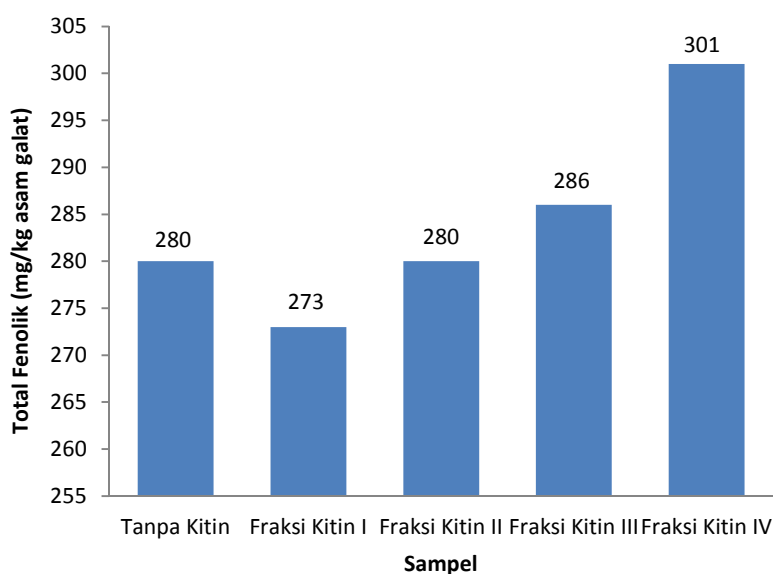
Komponen-komponen dominan yang mendukung sifat-sifat fungsional dari asap cair adalah senyawa fenolat, karbonil dan asam. Titik didih dari komponen-komponen pendukung sifat fungsional asap cair. Asap cair redestilasi ini mempunyai kegunaan yang sangat besar sebagai pemberi rasa dan aroma

yang spesifik juga sebagai pengawet karena sifat antimikrobia dan antioksidannya. Dengan tersedianya asap cair maka proses pengasapan tradisional dengan menggunakan asap secara langsung yang mengandung banyak kelemahan seperti pencemaran lingkungan, proses tidak dapat dikendalikan, kualitas yang tidak konsisten serta timbulnya bahaya kebakaran, yang semuanya tersebut dapat dihindari.

Asap cair hasil distilasi difraksinasi menggunakan adsorben khitin untuk lebih memurnikan asap cair tersebut. Fraksinasi menggunakan khitin diperoleh 4 fraksi (Fraksi I, II, III dan IV) yang ditampung setiap 5 mL asap cair yang keluar dari kolom fraksinasi. Asap cair hasil fraksinasi tersebut digunakan untuk pengujian lebih lanjut.

Kandungan Total Fenolik Asap Cair

Gambar 1 menunjukkan bahwa kandungan total fenol dalam asap cair dengan paling rendah terdapat pada fraksi I sebesar 2,73 dan paling tinggi pada fraksi IV sebesar 3,01, berarti asap cair dari limbah tongkol jagung memiliki kandungan senyawa antioksidan. Potensi senyawa antioksidan dalam suatu asap cair dapat diketahui dengan menggunakan metode Folin-Ciocalteu. Menurut Shahidi dan Nacz (1995), metode Folin-Ciocalteu telah digunakan secara meluas dalam sejumlah penelitian karena reagen Folin-Ciocalteu bersifat tidak stabil dan dapat mendeteksi semua senyawa fenolik yang terdapat dalam asap cair.



Gambar 1. Kandungan total fenol fraksi khitin dari asap cair tongkol jagung.

Pada penelitian ini, penentuan kandungan total fenol dalam asap cair didasarkan pada kemampuan senyawa fenolik untuk bereaksi dengan asam fosfomolibdat-fosfotungstat yang terkandung dalam reagen Folin-Ciocalteu. Reaksi antara senyawa fenolik dan reagen Folin-Ciocalteu akan membentuk senyawa kompleks baru yaitu molibdenum-tungsten yang berwarna biru (Julkunen-Tiito, 1985).

Reagen Folin-Ciocalteu tidak bersifat spesifik dan sangat tergantung pada gugus hidroksi dan kedudukan gugus tersebut dalam struktur molekul. Kekurangan yang timbul dari metode Folin-Ciocalteu adalah ikut terdeteksinya beberapa senyawa yang mampu mereduksi reagen, walaupun tidak termasuk ke dalam golongan senyawa fenolik (Julkunen-Tiito, 1985).

Keberadaan senyawa kompleks molibdenum-tungstat dapat diukur secara kuantitatif dengan spektrofotometer pada panjang gelombang 750 nm.

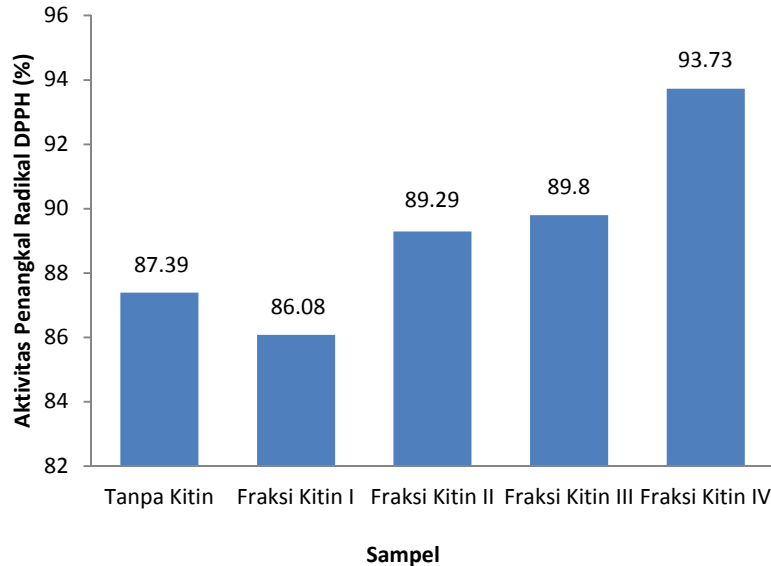
Makin biru larutan yang diperoleh, makin tinggi kandungan total fenolnya. Hasil absorbansi yang diperoleh, dikonversi ke dalam konsentrasi (mg/kg) dengan menggunakan kurva standar larutan asam galat (Shahidi dan Nacz, 1995).

Larutan standar asam galat digunakan untuk menentukan kandungan total fenol karena asam galat mempunyai gugus hidroksi dan ikatan rangkap yang terkonyugasi pada masing-masing cincin. Asam galat sangat efektif dalam membentuk senyawa kompleks dengan reagen Folin-Ciocalteu, sehingga reaksi yang terjadi lebih sensitif dan intensif. Dari hasil pengujian, asam galat menghasilkan warna biru yang pekat pada saat beraksi dengan reagen Folin-Ciocalteu (Shahidi dan Nacz, 1995).

Aktivitas Penangkal Radikal Bebas DPPH

Aktivitas penangkapan radikal bebas DPPH asap cair dapat dilihat pada Gambar 6. Asap cair yang digunakan adalah asap cair yang telah difraksinasi dengan khitin (Fraksi I, II, III dan IV) dan asap cair yang tidak dilewatkan khitin. Hasil persentase aktivitas penangkapan radikal bebas asap cair fraksi IV (93,73

%) lebih tinggi dibandingkan 3 fraksi lainnya dan asap cair yang tidak dilewatkan pada khitin. Kemampuan penangkapan radikal bebas asap cair kemungkinan disebabkan asap cair memiliki komponen minor (komponen fenolik) yang berfungsi sebagai penangkap radikal bebas. Hal ini sejalan dengan penelitian yang dilakukan oleh Yen dan Duh (1994).



Gambar 2. Aktivitas penangkal radikal bebas DPPH dari Asap Cair

Gambar 2 membuktikan bahwa komponen minor yang terdapat dalam asap cair dapat mendonorkan atom hidrogennya kepada radikal bebas DPPH dan mengubah senyawa radikal DPPH menjadi senyawa hidrazin (DPPH-H) yang stabil. Selain dipengaruhi oleh jenis pelarut, aktivitas penangkapan radikal bebas DPPH juga dipengaruhi oleh besarnya konsentrasi. Menurut Yen dan Duh (1994), efek penangkapan radikal bebas DPPH meningkat dengan peningkatan konsentrasi. Aktivitas penangkapan radikal bebas DPPH umumnya naik dengan penambahan konsentrasi sampai konsentrasi tertentu, kemudian aktivitasnya akan turun dengan penambahan konsentrasi yang lebih besar lagi (Lai *et al.*, 2001).

Menurut Shahidi dan Wanasundara (2002), penangkal radikal bebas yang bereaksi dengan radikal peroksil sebelum asam lemak tak jenuh rantai panjang bereaksi dengan radikal peroksil, dapat berperan sebagai antioksidan dan mencegah oksidasi lipida. Pengujian ini dilakukan untuk membandingkan aktivitas penangkapan radikal bebas DPPH dari asap cair menggunakan metode Espin *et al.* (2000) yang dimodifikasi.

Metode DPPH telah digunakan secara luas untuk memperkirakan aktivitas antioksidan dari berbagai

senyawa. Hal ini dikarenakan prosedurnya sederhana, cepat dan sensitif. Radikal DPPH sendiri memiliki beberapa kelebihan, seperti murah, mudah digunakan dan bersifat stabil, tidak mengalami dimerisasi (dalam larutan tetap berbentuk monomer), serta tahan terhadap oksidasi (Lee *et al.*, 2003)

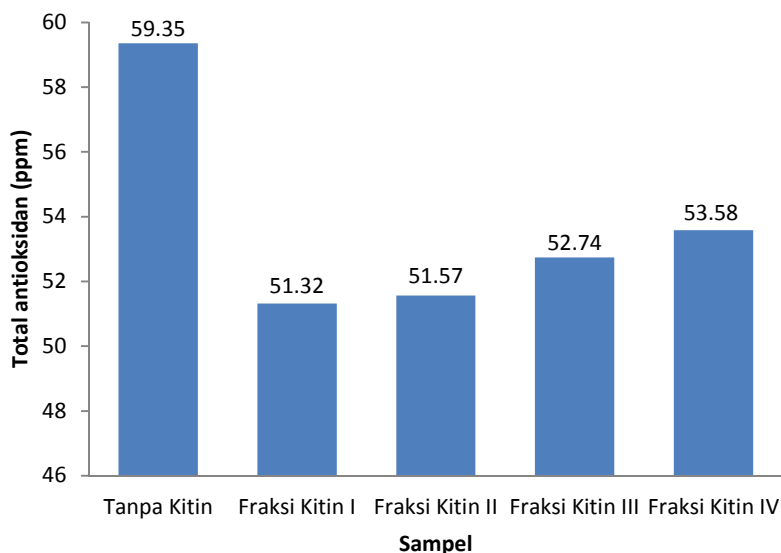
Metode DPPH didasarkan pada penurunan nilai absorbansi akibat perubahan warna larutan. Larutan yang mula-mula berwarna ungu akan berubah menjadi kuning. Perubahan ini terjadi saat radikal DPPH ditangkap oleh antioksidan yang melepas atom hidrogen untuk membentuk DPPH-H stabil. Menurut Yen dan Duh (1994), makin cepat nilai absorbansi turun, makin potensial antioksidan tersebut dalam mendonorkan hidrogen.

Total Antioksidan Asap Cair

Kandungan total antioksidan asap cair disajikan pada Gambar 3. Pada penelitian ini menunjukkan bahwa asap cair yang tidak dilewatkan pada khitin memiliki kandungan total antioksidan yang secara nyata lebih tinggi daripada asap cair yang dilewatkan pada khitin. Hal ini mungkin disebabkan karena banyak senyawa aktif dalam asap cair yang terperap oleh khitin.

Total antioksidan yang tinggi pada asap cair tanpa dilewatkan pada kitin menunjukkan lebih banyaknya kandungan senyawa yang dapat mereduksi ion Fe^{3+} menjadi Fe^{2+} dalam asap cair tersebut daripada asap cair yang dilewatkan pada khitin. Senyawa pereduksi atau reduktor yang terdapat dalam asap cair digolongkan dalam antioksidan alami.

Reisce *et al.* (2002) mengemukakan bahwa senyawa yang tergolong antioksidan alami di antaranya adalah tokoferol, asam askorbat (vitamin C, karetenoid, sterol serta flavonoid dan asam fenolat. Flavonoid dan asam fenolat merupakan senyawa antioksidan yang mengandung struktur fenol dan banyak terdapat dalam tanaman, termasuk asap cair.



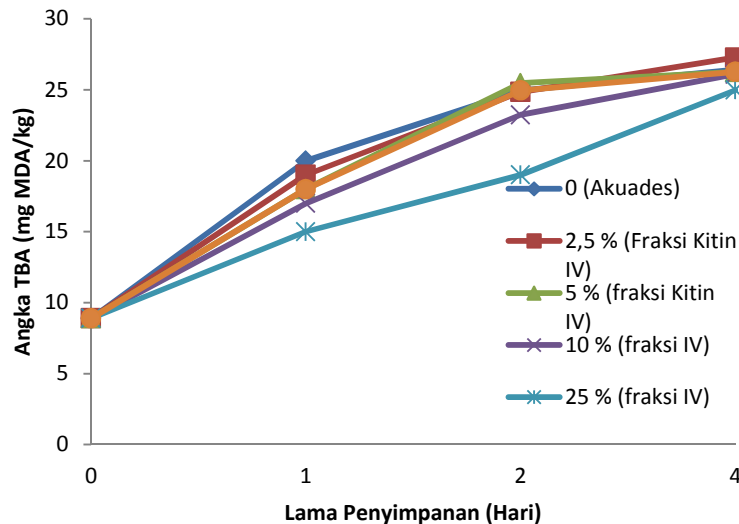
Gambar 3. Total antioksidan asap cair tongkol jagung

Penentuan kandungan total antioksidan dari asap cair pada penelitian ini dilakukan dengan metode FRAP. Metode FRAP dapat menentukan kandungan total antioksidan dari suatu bahan pangan berdasarkan kemampuan senyawa tersebut untuk mereduksi ion Fe^{3+} menjadi Fe^{2+} . Intensitas warna biru dari kompleks TPTZ- Fe^{2+} yang merupakan dasar penentuan total antioksidan dalam metode FRAP memiliki absorbansi maksimum pada panjang gelombang 596 nm. Panjang gelombang yang digunakan dalam penelitian ini sedikit berbeda dari penelitian-penelitian sebelumnya yang menggunakan panjang gelombang dengan absorbansi maksimum pada 593 nm (Dragland *et al.*, 2003; Halvorsen *et al.*, 2002; Szollosi dan Varga, 2002). Perbedaan ini diduga akibat perbedaan iklim dan suhu

dari tempat penelitian sebelumnya dengan iklim dan suhu tempat penelitian ini dilakukan.

Aktivitas antioksidatif asap cair terhadap daging ikan layang mentah

Asap cair yang diaplikasi pada daging ikan layang mentah adalah asap cair dengan konsentrasi 0; 2,5; 5; 10 dan 25 % dan masing-masing ditimbang sebanyak 40 gram. Empat puluh gram ikan tersebut masing-masing ditambahkan asap cair dengan konsentrasi yang berbeda-beda, lalu ditambahkan air sebanyak 20% dari berat sampel, selanjutnya diaduk selama 10 menit. Kemudian daging ikan tersebut dimasukkan ke dalam *cling wrap* disimpan pada lemari pendingin ($5^{\circ}C$) selama 4 hari dapat dilihat pada Gambar 4.



Gambar 4. Aktivitas asap cair angka TBA daging ikan layang mentah selama 4 hari pada suhu 5 °C.

Gambar 4 tersebut terlihat bahwa waktu penyimpanan pada daging ikan layang mentah meningkatkan konsentrasi MDA secara signifikan, sedangkan pada perlakuan dengan penambahan asap cair pada berbagai konsentrasi tidak menunjukkan kenaikan konsentrasi MDA secara signifikan. Hal ini membuktikan bahwa asap cair yang diaplikasikan pada daging ikan layang mentah memiliki aktivitas antioksidatif. Daging ikan giling yang ditambahkan asap cair dengan berbagai konsentrasi (2,5-25%) menunjukkan kenaikan konsentrasi MDA yang lebih rendah bila dibandingkan dengan kontrol pada suhu 5 °C. Selain itu, dari data tersebut dapat dilihat bahwa aktivitas asap cair pada daging ikan layang mentah meningkat dari konsentrasi asap cair 2,5% hingga 25%. Hal ini menunjukkan bahwa semakin tinggi konsentrasi asap cair maka semakin tinggi pula aktivitas asap cair tersebut sebagai antioksidatif.

Angka TBA merupakan salah satu parameter yang digunakan untuk mengukur besarnya kerusakan lemak karena reaksi oksidasi. Metode ini didasarkan atas pembentukan warna merah antara malonaldehid (MDA) yang merupakan produk oksidasi sekunder dengan asam 2-tiobarbiturat (TBA) dan diukur absorbansinya dengan alat spektrofotometer (Shahidi dan Hong, 1991). Walaupun semula digunakan untuk mengukur kadar MDA, TBA pada metode ini juga dapat bereaksi dengan aldehid lain seperti 2-enal dan 2-dienal, serta senyawa fenol pada produk yang diasapi (Raharjo, 2006).

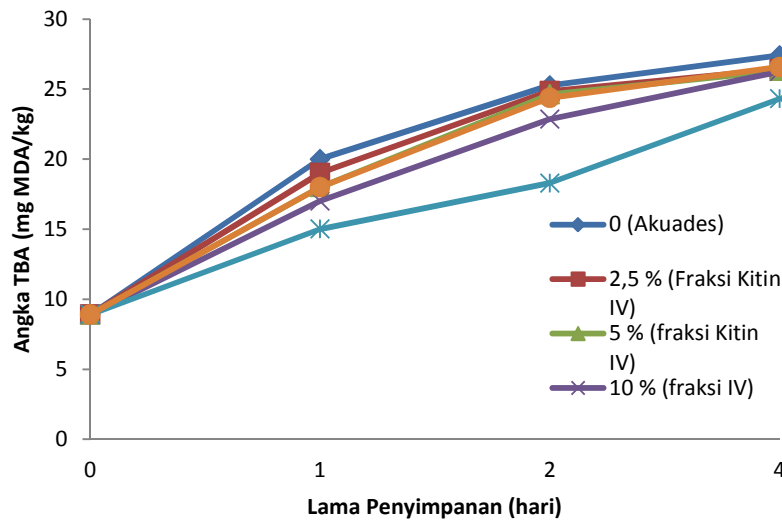
Besarnya angka TBA dinyatakan sebagai mg MDA per kg sampel dan dihitung dengan cara mengalikan hasil absorbansi MDA dengan konstanta

yang didapatkan dari penggunaan prekursor standar MDA, seperti 1,1,3,3-tetrametoksipropana (TMP) atau 1,1,3,3-tetraetoksipropana (TEP) (Shahidi dan Hong, 1991). Semakin besar absorbansi yang terukur, semakin besar pula angka TBA yang didapatkan. Dengan demikian besarnya angka TBA berbanding lurus dengan banyaknya produk hasil oksidasi lemak di dalam bahan.

Reaksi pembentukan warna merah antara MDA dengan TBA dapat dilihat pada Gambar di atas. Namun menurut Gray (1987), pada nilai TBA yang rendah bukan selalu berarti lemak belum mengalami oksidasi, bisa jadi karena aldehid yang terakumulasi sudah bereaksi dengan senyawa lain atau menguap selama penyimpanan.

Aktivitas antioksidatif asap cair terhadap daging ikan layang masak

Asap cair yang diaplikasikan pada daging ikan layang masak adalah asap cair dengan konsentrasi 0; 2,5; 5; 10 dan 25% dan masing-masing ditimbang sebanyak 40 gram. Ikan tersebut masing-masing ditambahkan asap cair dengan konsentrasi yang berbeda-beda, lalu ditambahkan air sebanyak 20% dari berat sampel, selanjutnya diaduk selama 10 menit. Kemudian daging ikan giling dimasak terlebih dahulu pada suhu 70-80 °C selama 45 menit (sekali-kali diaduk) kemudian dimasukkan ke dalam *cling wrap* dan disimpan selama 4 hari pada suhu 5 °C. Aktivitas asap cair dalam menghambat kerusakan daging ikan layang masak pada 5 °C selama penyimpanan 4 hari dapat dilihat pada Gambar 5 berikut.



Gambar 5. Aktivitas asap cair pada berbagai konsentrasi terhadap angka TBA daging ikan layang masak selama 4 hari pada suhu 5 °C.

Dari Gambar 5 terlihat bahwa waktu penyimpanan pada kontrol daging ikan layang masak meningkatkan konsentrasi MDA secara signifikan, sedangkan pada perlakuan dengan penambahan asap cair pada berbagai konsentrasi tidak menunjukkan kenaikan konsentrasi MDA yang berarti. Hal ini membuktikan bahwa asap cair yang diaplikasikan pada daging ikan masak memiliki aktivitas antioksidatif. Daging ikan giling yang ditambahkan asap cair dengan berbagai konsentrasi (5-25%) menunjukkan kenaikan konsentrasi MDA yang lebih rendah bila dibandingkan dengan kontrol dan konsentrasi 2,5% pada suhu 5 °C. Gambar tersebut menunjukkan bahwa semakin tinggi konsentrasi asap cair maka semakin tinggi pula aktivitas asap cair tersebut sebagai antioksidatif.

Berdasarkan data perhitungan konsentrasi MDA untuk masing-masing konsentrasi, dimana angka TBA sampel dari yang paling tinggi hingga paling rendah secara berurutan sebagai berikut 2,5; 5; 10 dan 25%. Untuk konsentrasi 10% dan 25% angka TBA selama penyimpanan 4 hari tidak menunjukkan perbedaan yang terlalu mencolok, terutama hingga hari ketiga penyimpanan. Dari pengamatan aroma ikan pada hari ketiga tersebut masih layak untuk dikonsumsi sedangkan pada hari keempat penyimpanan ikan sudah berbau serta tidak layak untuk dikonsumsi lagi. Hal ini menggambarkan bahwa asap cair pada bahan pangan cukup dilakukan dengan penambahan asap cair dengan konsentrasi 10%, karena pada konsentrasi tersebut daya hambat asap cair terhadap kerusakan oksidasi pada daging ikan layang masak selama 2 hari cukup efektif.

Bila dibandingkan asap cair pada daging ikan layang mentah maupun yang masak, maka pada daging ikan layang mentah menunjukkan hasil yang lebih besar angka TBANYA daripada daging ikan layang

masak, berarti laju oksidasi daging ikan layang mentah lebih cepat daripada laju oksidasi daging ikan layang masak. Dimana pemasakan dapat menurunkan aktivitas antioksidan dari asap cair yang berdasarkan pada tingginya angka TBA.

Menurut Sato dan Hengarty (1971), tingginya tingkat oksidasi lipida, kemungkinan karena terganggunya sistem jaringan otot, dengan demikian dapat membuka komponen lipida untuk dikenai oksigen dari udara dan disertai reaksi terkatalisasi oleh besi. Dengan demikian, semua proses yang dapat merusak jaringan otot dapat meningkatkan laju oksidasi lipida terutama pembentukan *warmed over Flavor* (WOF).

Lemak dalam jaringan otot terdiri dari fosfolipida pada membran sel otot, ikan mengandung fosfolipida lebih banyak daripada daging sapi. Tingkat oksidasi selama proses pemasakan dapat meningkatkan konsentrasi Fe^{2+} , sehingga dapat mempercepat reaksi oksidasi, sebab sifat-sifat besi bebas dengan mudah terdegradasi melalui panas (Igene *et al.*, 1985; Shahidi dan Pegg, 1990).

KESIMPULAN

Peroksidasi lipida dapat diukur dengan penentuan angka TBA. Berdasarkan hasil pengujian dan analisis data yang dilakukan, maka dapat disimpulkan:

1. Asap cair dapat diproduksi dari hasil pirolisis limbah tongkol jagung sebesar 37,1 %. Fraksinasi menggunakan khitin diperoleh 4 fraksi, yaitu Fraksi I, II, III dan IV.
2. Asap cair hasil fraksi IV mengandung senyawa fenolik sebesar 301 mg/kg asam galat. Asap cair fraksi IV memiliki aktivitas

penangkal radikal bebas tertinggi sebesar 93,73%, sedangkan asap cair tanpa dilewatkan khitin memiliki kandungan total antioksidan tertinggi sebesar 59,35 ppm.

3. Asap cair fraksi IV dengan konsentrasi 25 % dapat menahan laju peroksidasi lipida pada daging ikan layang mentah selama penyimpanan 2 hari pada suhu 5⁰C.
4. Asap cair fraksi IV dengan konsentrasi 25 % dapat menahan laju peroksidasi lipida pada daging ikan layang yang dimasak selama penyimpanan 2 hari pada suhu 5⁰C.

DAFTAR PUSTAKA

- Akhirudin. 2006. *Asap Cair Tempurung Kelapa Sebagai Pengganti Formalin*. <http://www.indonesiaindonesia.com//>. Diakses tanggal 2 Januari 2009
- Burda, S., dan W.Oleszek. 2001. Antioxidant and antiradical Activities of Flavonoids. *J. Agric. Food Chem.* 49:2774-2779
- Burhanudin dan A. Djamali 1983. *Penelaahan biologi ikan layang (Decapterus russelli Ruppell) di perairan Pulau Panggang, Pulau-pulau Seribu, Dalam Teluk Jakarta Sumber Daya, Sifat-sifat Oseanologis, serta Permasalahannya.* (Ed. M. Hutomo et al). Lembaga Oseanologi Nasional. LIPI : 139 - 149.
- Connor, W.E., M. Neuringer dan S. Reisbick. 1992. Essentials Fatty Acids : The Important of n-3 Fatty Acids in The Retina and Brain. *Nutr. Rev.* 50: 21-29
- Darmadji, P. dan H. Triyudiana. 2006. *Kadar Benzopyren selama Proses Pemurnian Asap Cair dan Simulasi Akumulasinya pada Proses Perendaman Ikan.* Prosiding Seminar Nasional PATPI, Yogyakarta 2-3 Agustus 2006.
- Ditjen Perikanan, 1998. *Buku Pedoman Pengenalan Sumber Perikanan Laut Bagian I (Jenis-jenis Ikan Ekonomi Penting)*. Direktorat Jenderal Perikanan Deptan. Jakarta.
- Dragland, S., H. Senoo, K. Weke, K. Holte dan R. Blomhoff. 2003. Several culinary and medicinal herbs are important sources of dietary antioxidants. *J. Nutrition.* 133 : 1286-1290.
- Espin, J.C., C. Soler-Rivas dan H.J. Wichers. 2000. Characterization of The Total Free Radical Scavenger Capacity of Vegetable Oils and Oil Fractions Using 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl Radical. *J. Agric. Food Chem.* 48: 648-656
- Frankel, E.N. 2005. *Lipida Oxidation*. The Oily Press. Dundee, Scotland.
- Girard, J. P. 1992. *Technology of Meat and Meat Product Smoking*. Ellis Harwood. New York. London. Toronto Sydney. Tokyo. Singapore.
- Gomez, K. A dan A. A. Gomez. 1995. *Prosedur statistika untuk penelitian pertanian*. UI-Press. Jakarta
- Gorbatov V.M., N.N. Krylova, V.P. Volovinskaya, Yu. N. Lyaskovskaya, K.L. Bazarova, R.I. Khlamova and G. Yayakovleva. 1971. Liquid Smoke for Use In Cured Meats. *Food Technologi.* 25 (1) : 71-77
- Gray, J.I., 1987. Simple Chemical And Physical Methods For Measuring Flavor Quality Of Fats And Oils. Dalam Min, D.B. Dan Smouse, T.H (Eds.). *Flavor Chemistry of Fats And Oils*. The American Oil Chemists Society.
- Halim, M., P. Darmadji dan R. Indrati. 2005. Fraksinasi dan Identifikasi Senyawa Volatil Asap Cair Cangkang Sawit. *Rajangan. AGRITECH.* 1: 117-123
- Halvorsen, B. L., K. Holte., M. C. W. Myhrstad., I. Barikmo., E. Hvattum., S. F. Reberg., A. B. Wold., K. Haffner., H. Baugerod., L. F. Andersen., O. Moskaug., D. R. Jacobs., J. dan R. Blomhoff. 2002. A Systematic Screening of Total Antioxidant In Dietary Plants. *J. Nutrition.* 132 : 461-471.
- Hartinah, S., Mahmudi, A. Yoganingrum dan B. Nugroho. 2005. *Info Ristek : Tempurung Kelapa Sawit*. ISSN 1693-184X. Volume 3. Nomor 1. [http://www.pdii.lipi.go.id/fulltext/inforistek3\(1\)2005.pdf#search=%22asap%20cair%22](http://www.pdii.lipi.go.id/fulltext/inforistek3(1)2005.pdf#search=%22asap%20cair%22)
- Igene, J.O., K. Yamauchi, A.M. Pearson dan J.I Gray. 1985. Mechanism by Which Nitrile Inhibits the Development of Warmed-Over flavour in Cured Meat. *Food Chemistry.* 18: 1-5.
- Irianto, H. E. dan I. Soesilo. 2007. *Dukungan Teknologi Penyediaan Produk Perikanan*. Di dalam Makalah pada Seminar Nasional Hari Pangan Sedunia 2007 di Auditorium II Kampus Penelitian Pertanian Cimanggu, Bogor, 21 November 2007.
- Jeong, S.M., S.Y. Kim, D.R. Kim, S.C. Jo, K.C. Nam, D.U Ahn dan S.C. Lee. 2004. Effect of Heat Treatment on the Antioxidant Activity of Extracts from Citrus Peels. *J. Agric. Food Chem.* 52: 3389-3393.
- Julkunen-Tiito, R. 1985. Phenolics Constituents in The Leaves of Northern Willows: Methods for The Analysis of Certain Phenolics. *J. Agric. Food Chem.* 33: 213-217.
- Lai, L-S., S-T. Chou dan W-W. Chao. 2001. Studies on the Antioxidative Activities of Hsian-tsoo (*Mesona procumbens* Hemsl) Leaf Gum. *J. Agric. Food Chem.* 49: 963-968.
- Lee, J.H., B. Ozcelik dan D.B. Min. 2003. Electron Donation Mechanism of β -Carotene as a Free Radical Scavenger. *J. Food Sci.* 68: 861-865.
- Nontji, A. 2002. "Pengolahan Sumberdaya Kelautan Indonesia Dengan Tekanan Utama Pada Perairan Pesisir". Prosiding Seminar Dies Natalis Universitas Hang Tuah. Surabaya.
- Prananta, J. 2005. *Pemanfaatan Sabut dan Tempurung Kelapa serta Cangkang Sawit Untuk Pembuatan Asap Cair Sebagai Pengawet Makanan Alami*. <http://word-to-pdf.abdio.com>. Quickly Convert Word (doc) RTF HTM CSS TXT to PDF. Universitas Malikussaleh Lhokseumawe
- Purba, B., Z. Noor dan P. Darmadji. 2006. *Daya Hambat Asap Cair dalam Pencegahan Kerusakan Oksidatif Protein Ikan Tongkol Putih (Thunus sp)*. Prosiding PATPI : Kimia dan Biokimia Pangan. Yogyakarta.

- Raharjo, S. 2006. *Kerusakan Oksidatif Pada Makanan*. UGM Press, Yogyakarta
- Reische, D. W., D. A. Lillard., dan R.R. Etenmiller. 2002. Antioxidant. Dalam Akoh, C. C., dan D. B. Min. *Food Lipids*. Marcel Dekker. New York. [490- 500].
- Saanin H.1968 Taksonomi dan Kunci Determinasi Ikan I dan II Penerbit Pusaka Bandung
- Sato, K. dan G.R. Hegarty, 1971. Warmed Over-Flavor in Cooked Meats. *J. Food Science*. 36: 1098-1101.
- Shahidi, F. dan C. Hong. 1991. Evaluation of Malonaldehyde as A Marker of Oxidative Rancidity in Meat Products. *J. Food Biochemistry*. 15: 97-105.
- Shahidi, F. dan M. Naczki. 1995. *Food Phenolics*. Technomic pub. Co. Inc. Lancaster-Basel.
- Shahidi, F., dan R.B. Pegg. 1990. Color Characteristics of Cooked Curedment Piment and Its Application to Meat. *Food Chemistry*. 38: 61-68.
- Szollosi, R., dan I. Varga. 2002. *Total Antioxidant Power in some Species of Labiate* (adaptation of FRAP method). *J. Biologica Szegediensis*. 46: 125-127.
- Tranggono, Suhardi, P. Darmadji, Supranto dan Sudarmanto. 1996. Identifikasi Asap Cair dari Berbagai Jenis Kayu dan Tempurung Kelapa. *J. Ilmu pangan dan Teknologi*. 2: 15-24.
- Yen, G. C. dan P. Duh. 1994. Antioxidative Properties of Methanolic Extracts from Peanut Hulls. *J. Agric. Oil Chem. Soc*. 70: 383-386.
- Zaitsev, V.P., I. Kizevetter, L. Makarova, L. Minde dan V. Padsevalov. 1969. *Fish Curing and Processing*. Mir Publisher, Moskow.