

Dibanding dengan tahun 2016 tercatat sebesar 290.399,87 ton yang terdiri dari penangkapan di laut 289.027,94 ton dan penangkapan perairan umum 1.371,93 ton, maka produksi perikanan tangkap mengalami kenaikan sebesar 23,51% (Kushendarto et al., 2018).

Ikan dari perairan laut dibedakan atas ikan pelagis dan ikan karang. Menurut (Mustaruddin et al., 2012), ikan pelagis adalah kelompok ikan yang hidupnya berada pada lapisan permukaan hingga pertengahan kolom air selalu membentuk gerombolan (*Schooling*). Menurut (Sale, 2013), Ikan karang merupakan salah satu kelompok hewan yang berasosiasi dengan terumbu karang, keberadaannya mencolok dan ditemukan pada berbagai mikro-habitat di terumbu karang, hidup menetap serta mencari makan di terumbu karang.

Ikan pelagis dibagi menjadi 2 jenis yaitu ikan pelagis besar dan ikan pelagis kecil. Ikan pelagis besar melakukan migrasi untuk berbagai kebutuhan hidupnya (Simbolon, 2011). Ikan pelagis kecil mempunyai sifat berenang bebas dengan melakukan migrasi secara vertikal maupun horizontal mendekati permukaan dengan ukuran tubuh relatif kecil (Fréon et al., 2005). Ikan pelagis besar memiliki ukuran 28-58 cm dan ikan pelagis kecil memiliki ukuran 12-28 cm (Ma'mun et al., 2018). Ikan pelagis umumnya hidup di daerah neritik (kedalaman 0 – 200 meter). Ikan pelagis besar contohnya ikan tuna. Ikan tersebut sangat digemari oleh masyarakat khususnya di daerah Sulawesi Utara. Perikanan pelagis besar merupakan salah satu komoditi perikanan yang memiliki nilai ekonomi yang relatif tinggi dibandingkan jenis ikan lainnya (Garcia & Grainger, 2005).

(Bellou et al., 2014) mengemukakan bahwa dalam industri pengolahan ikan hanya 40% dari total tubuh ikan yang bisa dikonsumsi oleh manusia. Sedangkan lebih dari 60% merupakan produk sampingan termasuk kepala, tulang, sirip, kulit, jeroan dan telur. Produk sampingan diklasifikasikan sebagai produk yang dapat dikonsumsi dan tidak dapat dikonsumsi yang di jual dengan harga murah (Trilaksani et al., 2019). Pemanfaatan limbah ikan hingga saat ini hanya terbatas sebagai bahan pakan (Gopal et al., 2008). (Pontoh, 2019) melaporkan bahwa kandungan minyak tertinggi berada di bagian kepala (63,8%) diikuti oleh jeroan (19,9%) dan badan (16,3%).

Secara umum komposisi kimia ikan terdiri dari air, lemak, protein, dan abu. Menurut (Hadinoto & Idrus, 2018), komposisi kimia ikan tuna yaitu 70,1% air, 2,1% lemak, 25,5% protein, dan 1,4% abu. Menurut (Mohanty et al., 2015), asam lemak utama dari ikan tuna adalah asam palmitat dan *docosahexanoat acid* (DHA).

Asam lemak omega-3 memiliki peran penting bagi kesehatan manusia. *Eicosapentaenoat acid* (EPA) dapat memperbaiki sistem sirkulasi dan membantu pencegahan, penyempitan dan pengerasan pembuluh darah, serta penggumpalan keping darah. Akhir-akhir ini penelitian terhadap

sistem saraf pusat menunjukkan bahwa DHA penting bagi perkembangan manusia sejak awal (Rasyid, 2003). Kekurangan asam lemak omega-3 dapat mengakibatkan gangguan saraf dan penglihatan (Almatsier, 2003).

Untuk mendapatkan minyak yang kaya asam lemak omega-3 dilakukan beberapa proses seperti transesterifikasi, isolasi dan re-esterifikasi. Transesterifikasi merupakan suatu reaksi organik dimana suatu senyawa ester diubah menjadi senyawa ester lain melalui pertukaran gugus alkohol dari ester dengan gugus alkil dari senyawa alkohol lainnya (Suminar, n.d.). Isolasi dilakukan untuk memisahkan asam lemak omega-3 dengan asam lemak lainnya. Re-esterifikasi adalah proses mengubah kembali etil dari asam lemak menjadi minyak kaya omega-3 (Medina et al., 1995).

Transesterifikasi dapat dilakukan menggunakan 2 sumber etil yaitu metanol dan etanol. Dalam transesterifikasi banyak yang menggunakan katalis basa NaOH dan KOH. NaOH sangat larut dalam air dan akan melepaskan panas ketika dilarutkan. Natrium hidroksida juga larut dalam etanol dan metanol, walaupun kelarutan NaOH dalam kedua cairan ini lebih kecil daripada kelarutan KOH. Katalis asam bisa juga digunakan untuk proses produksi transesterifikasi. Transesterifikasi dengan katalis asam lebih lambat dari katalis basa. Katalis asam cocok untuk proses transesterifikasi dengan kandungan asam dan kandungan air yang tinggi. Contoh katalis asam yang sering digunakan adalah H_2SO_4 dan BF_3 (Aksoy et al., 1988). Reaksi transesterifikasi adalah reaksi pembentukan ester dari suatu senyawa ester lain melalui pertukaran gugus alkil dari ester yang bereaksi dengan suatu alkohol.

Penelitian (Bispo et al., 2014) melaporkan transesterifikasi minyak ikan menggunakan 10% KOH dengan perbandingan etanol dan minyak 1:2 v/v pada suhu pemanasan langsung 65 °C - 70 °C. Selanjutnya, (Magallanes et al., 2019) menggunakan katalis 1,5 % KOH dalam etanol yang dicampur dengan minyak dengan perbandingan 120 ml etanol dengan 200 g minyak. Pemanasan dilakukan secara bertahap, pertama minyak dipanaskan pada suhu 40 °C kemudian ditambah dengan etanol dan dipanaskan pada suhu 80 °C selama 90 menit.

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh suhu, cara pemanasan, dan konversi asam lemak triasilgliserol pada proses transesterifikasi dari minyak kepala ikan pelagis besar menggunakan katalis KOH dan NaOH.

Material dan Metode

Bahan dan Alat

Bahan-bahan yang digunakan yaitu minyak ikan hasil ekstraksi basah (*wet rendering*) dari sampel ikan tuna yang diperoleh dari Pasar Winenet kota Bitung, asam sitrat, metanol, etanol, kalium hidroksida, kloroform, natrium hidroksida, BF_3 , FAME mix (sigma aldrich). aluminium foil, botol vial, gelas ukur, oven, pipet tetes, sentrifuge, seperangkat alat

kromatografi gas Shimadzu (GC-2014), sudip, tabung reaksi, termometer, dan timbangan analitik.

Metode Penelitian

Transesterifikasi menggunakan metanol

Sebanyak 50 mg minyak dimasukkan dalam botol sampel dan ditambahkan 1,5 mL NaOH dalam metanol 0,5 M. Campuran dipanaskan hingga 100 °C selama 5 menit kemudian didinginkan dan ditambahkan 2 mL boron triflorida (BF₃) 12% dalam metanol dan dipanaskan pada suhu 100 °C selama 30 menit. Setelah didinginkan, campuran ditambahkan 1 mL heksan, diikuti 5 mL larutan natrium klorida (NaCl) jenuh untuk pemisahan campuran. Lapisan atas yang terdiri dari metil ester asam lemak (FAME) dianalisis komposisi asam lemaknya dengan gas kromatografi.

Transesterifikasi menggunakan etanol

Sampel minyak ditimbang sebanyak 20 g langsung dicampur dengan 10 mL etanol yang mengandung 2% NaOH (0,2 g/ 10 ml etanol) dan dipanaskan selama 2 jam pada suhu 55 °C - 60 °C. Campuran didinginkan pada suhu ruang kemudian ditambahkan asam sitrat hingga mencapai pH 4. Campuran didiamkan pada suhu ruang selama beberapa menit dan terbentuk 2 lapisan, lapisan atas diambil dan dimasukkan ke dalam botol vial, kemudian lapisan bawah dibuang. Etil ester yang terbentuk diambil sebanyak 1 mL dan ditambahkan 2 ml heksan. Proses yang sama dilakukan untuk perlakuan KOH. Dari setiap perlakuan di ambil minyak sebanyak 10 mg untuk dianalisis dengan gas kromatografi.

Analisis Kromatografi Gas

Analisis kromatografi dilakukan dengan menggunakan Shimadzu *Gas Chromatography* (GC2014) dengan *Flame Ionization Detector* (FID) dan kolom *Thermo Scientific* (TR-FAME) dengan panjang 30 m, diameter 0,25 mm, ketebalan film 0,25 µm. Suhu kolom dari 120 °C selama 7 menit lalu meningkat sampai 250 °C dengan jalannya suhu 10 °C/menit dan dipertahankan selama 20 menit suhu konstan sebesar 250 °C. Suhu detektor adalah 270 °C, sedangkan suhu injeksi adalah 260 °C. Injeksi dilakukan dengan metode split-pisah dengan rasio 1:10. Tekanan gas pembawa helium diatur pada 75 kPa. Sebanyak satu mikroliter sampel dimasukkan ke tempat injeksi gas kromatografi (Pontoh, 2016).

Penentuan Kandungan Asam-asam Lemak

Waktu retensi asam-asam lemak minyak ikan ditentukan berdasarkan waktu retensi standard FAME Mix (sigma aldrich). Komposisi asam-asam lemak dalam minyak ikan ditentukan dan berdasarkan jumlah luas puncak metil ester asam-asam lemak dibagi total luas puncak dikali 100% dengan beberapa modifikasi untuk fatty acid etil ester (FAEE) (sigma aldrich). Rumus persen luas puncak:

$$\text{Persen luas puncak (\%)} = \frac{\text{Luas puncak metil ester asam-asam lemak}}{\text{Total luas puncak asam-asam lemak}} \times 100\%$$

Hasil dan Pembahasan

Perbandingan Asam-Asam Lemak

Tabel 1 menunjukkan hasil analisis asam lemak dalam minyak ikan tuna. Asam lemak DHA, asam palmitat, dan linolelaidat adalah asam lemak utama dalam minyak ikan tuna, sedangkan asam lemak dokosadienoat, palmitoleat, oleat dan miristat adalah asam lemak sekunder.

Minyak kepala ikan tuna dengan transesterifikasi menggunakan peraksi metanol dengan katalis asam BF₃ menghasilkan 23 asam lemak dengan komposisi yang tertinggi adalah DHA (24.65%), diikuti palmitat (21,41%), dan linolelaidat (20,98%). Pada pereaksi etanol dengan katalis NaOH menghasilkan 20 asam lemak, yang tertinggi adalah DHA (33,55%), diikuti palmitat (19,63%), linolelaidat (17,70%), dan dokosadienoat (7,28%). Pada minyak kepala ikan tuna yang diperlakukan dengan katalis NaOH diperoleh 23 asam lemak, yang tertinggi adalah DHA (30.19%), diikuti palmitat (23.09%), linolelaidat (20,69%), dan dokosadienoat (9,34%). Penelitian ini mendukung hasil penelitian sebelumnya yang dilakukan oleh (Renuka et al., 2016) yang menemukan bahwa kandungan minyak ikan tuna di dominasi oleh DHA (36,2%), dan oleh (Rasmussen et al., 2008) yang menyatakan bahwa kandungan DHA ikan tuna adalah sebesar 33,80%.

Tabel 1. Profil Asam lemak Ikan Tuna

Asam Lemak		Transesterifikasi Metanol		Transesterifikasi etanol	
		BF ₃ %	KOH %	NaOH %	
Laurat	C-12	0.05	-	-	
Tridekanoat	C-13	0.03	-	-	
Miristat	C-14	3.08	2.82	3.43	
Miristoleat	C-14:1	0.13	-	-	
Pentadekanoat	C-15	0.76	0.78	0.91	
Palmitat	C-16	21.41	19.63	23.09	
Palmitoleat	C-16:1	5.80	4.73	5.85	
Heptadekanoat	C-17	0.67	1.27	1.47	
Heptadenoat	C-17:1	0.85	0.80	0.92	
Stearat	C-18	-	0.93	1.00	
Elaidat	C-18:1 Trans	-	0.35	-	
Oleat	C-18:1 Cis	4.38	4.40	5.44	
Linolelaidat	C-18:2 Trans	20.98	17.70	20.69	
Linoleat	C-18:2 Cis	0.84	1.12	1.34	
Arakidat	C-20	0.10	0.60	0.62	
γ-Linolenat	C-18:3 Cis-6	0.29	-	0.48	
Eikosanoat	C-21 Cis	0.29	0.44	0.38	
α-Linolenat	C-18:3 Cis-9	2.30	1.77	1.29	
Henekosanoat	C-21	-	-	0.69	
Eikosadienoat	C-20:2 Cis	-	-	0.37	
Behenat	C-22	-	-	1.20	
Arakidonat	C-20:4	3.55	0.39	0.49	
Trioksanat	C-23	-	0.36	0.37	
Dokosadienoat	C-22:2	6.60	7.28	9.34	
Lignoserat	C-24	-	-	-	
EPA	C-20:5 EPA	1.47	1.26	0.92	
Nervonat	C-24:1	0.34	0.66	0.81	
DHA	C-22:6 DHA	24.65	33.55	30.19	

Pada Tabel 1, Asam lemak DHA lebih tinggi pada penggunaan pereaksi etanol dengan katalis KOH yaitu 33,55%, daripada etanol dengan katalis NaOH (30,19%) dan metanol dengan katalis BF₃ (24,65%). Asam lemak palmitate lebih tinggi pada pereaksi etanol dengan katalis NaOH yaitu 23,09% dan asam lemak linolelaidat lebih tinggi pada pereaksi metanol dengan katalis BF₃ yaitu 20,98%.

Perbedaan komposisi asam lemak dapat terjadi di antara satu spesies dengan spesies ikan lainnya, yang dapat disebabkan oleh berbagai faktor seperti musim, suhu, tempat berkembang, spesies ikan, umur, jenis kelamin dan makanan (Tanakol et al., 1999)

Kesimpulan

Penelitian ini menyimpulkan bahwa transesterifikasi minyak kepala ikan tuna menggunakan pereaksi metanol dengan katalis asam BF₃ dan etanol dengan katalis basa NaOH dan KOH menghasilkan komposisi asam lemak dengan DHA, palmitate, dan linolelaidat adalah asam lemak tertinggi. Asam lemak DHA memiliki nilai tertinggi pada pereaksi etanol dengan katalis KOH, asam lemak palmitat pada pereaksi etanol dengan katalis NaOH dan asam lemak linolelaidat pada pereaksi metanol dengan katalis BF₃.

Daftar Pustaka

- Aksoy, H. A., Kahraman, I., Karaosmanoglu, F., & Civelekoglu, H. (1988). Evaluation of Turkish Sulphur Olive Oil As An Alternative Diesel Fuel. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 65(6), 936–938.
- Almatsier, S. (2003). Prinsip Ilmu Gizi Dasar. Jakarta: Gramedia Pustaka Utama.
- Bellou, S., Baeshen, M. N., Elazzazy, A. M., Aggeli, D., Sayegh, F., & Aggelis, G. (2014). Microalgal Lipids Biochemistry And Biotechnological Perspectives. *Biotechnology Advances*, 32(8), 1476–1493.
- Bispo, P., Batista, I., Bernardino, R. J., & Bandarra, N. M. (2014). Preparation Of Triacylglycerols Rich In Omega-3 Fatty Acids From Sardine Oil Using A Rhizomucor Miehei Lipase: Focus In The EPA/DHA Ratio. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 172(4), 1866–1881.
- Fréon, P., Cury, P., Shannon, L., & Roy, C. (2005). Sustainable Exploitation Of Small Pelagic Fish Stocks Challenged By Environmental And Ecosystem Changes: A Review. *Bulletin of Marine Science*, 76(2), 385–462.
- Garcia, S. M., & Grainger, R. J. R. (2005). Gloom And Doom? The Future Of Marine Capture Fisheries. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 360(1453), 21–46.
- Gopal, T. K. S., Ravishankar, C. N., Bindu, J., & Kumar, K. A. (2008). Processing And Product Development From Tuna.
- Hadinoto, S., & Idrus, S. (2018). Proporsi Dan Kadar Proksimat Bagian Tubuh Ikan Tuna Ekor Kuning (Thunnus Albacares) Dari Perairan Maluku. *Majalah Biam*, 14(02), 51–57.
- Kurniasari, N., & Reswati, E. (2011). Memaknai Program Pemberdayaan Ekonomi Masyarakat Pesisir. *Buletin Ilmiah Marina Sosial Ekonomi Kelautan Dan Perikanan*, 6(1), 7–13.
- Kushendarto, S., Fattah, M., Sari, M., & AlFarizi, W. (2018). Analysis of Contribution Tuna Cakalang Tongkol (TCT) On Regional Bruto Domestic Revenues In Tulungagung Regency. *ECSOFiM (Economic and Social of Fisheries and Marine)*, 5(2), 167–172.
- Ma'mun, A., Priatna, A., & Herlisman, H. (2018). Pola Sebaran Ikan Pelagis Dan Kondisi Oseanografi Di Wilayah Pengelolaan Perikanan Negara Republik Indonesia 715 (Wpp Nri 715) Pada Musim Peralihan Barat. *Jurnal Penelitian Perikanan Indonesia*, 24(3), 197–208.
- Magallanes, L. M., Tarditto, L. V., Grosso, N. R., Pramparo, M. C., & Gayol, M. F. (2019). Highly Concentrated Omega-3 Fatty Acid Ethyl Esters By Urea Complexation And Molecular Distillation. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 99(2), 877–884.
- Medina, A. R., Giménez, A. G., Camacho, F. G., Pérez, J. A. S., Grima, E. M., & Gómez, A. C. (1995). Concentration And Purification Of Stearidonic, Eicosapentaenoic, And Docosahexaenoic Acids From Cod Liver Oil And The Marine Microalgalsochrysis Galbana. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 72(5), 575–583.
- Mohanty, B. P., Karunakaran, D., Mahanty, A., Ganguly, S., Debnath, D., Mitra, T., Banerjee, S., Sharma, A. P., Sankar, T. V., & Anandan, R. (2015). Database On Nutritional Composition Of Food Fishes From India. *Current Science*, 109(11), 1915–1917.
- Mustaruddin, M., Simbolon, D., & Handoyo, K. (2012). Pengembangan Sistem Informasi Pengelolaan Sumberdaya Dan Lingkungan Perikanan Tangkap Di Kabupaten Padang Pariaman, Sumatera Barat (Development of Management Information System of Capture Fishery Resources and Environment in Padang Pariaman Regency, Ws). *Buletin PSP*, 20(2), 143–154.
- Pontoh, J. (2019). Extraction And Characterization Of Fish Oil From Various Parts Of Snakehead Fish (Chana Striate). *International Journal of ChemTech Research*, 12(1), 323–328.
- Rasmussen, H. E., Blobaum, K. R., Park, Y.-K., Ehlers, S. J., Lu, F., & Lee, J.-Y. (2008). Lipid Extract Of Nostoc Commune Var. Sphaeroides Kutzing, A Blue-Green Alga, Inhibits The Activation Of Sterol Regulatory Element Binding Proteins In HepG2 Cells. *The Journal of Nutrition*, 138(3), 476–481.
- Rasyid, A. (2003). Asam Lemak Omega-3 Dari Minyak Ikan. *Jurnal Oseana*, 28(3), 11–16.
- Renuka, V., Anandan, R., Suseela, M., Ravishankar, C. N., & Sivaraman, G. K. (2016). Fatty Acid Profile Of Yellowfin Tuna Eye (Thunnus Albacares) And Oil Sardine Muscle (Sardinella Longiceps).
- Sale, P. F. (2013). *The Ecology Of Fishes On Coral*

-
- Reefs. Elsevier.
- Simbolon, D. (2011). Bioekologi Dinamika Daerah Penangkapan Ikan. *Bogor: Departemen Pemanfaatan Sumberdaya Ikan, Fakultas Perikanan Dan Ilmu Kelautan. Institut Pertanian Bogor*, 221.
- Suminar, D. L. (n.d.). *Sintesis Senyawa 4-Asetamidofenil Benzoat Dari Parasetamol Dan Benzoil Klorida Berdasarkan Reaksi Substitusi Nukleofilik Asil*.
- Tanakol, R., Yazici, Z., Şener, E., & Sencer, E. (1999). Fatty Acid Composition Of 19 Species Of Fish From The Black Sea And The Marmara Sea. *Lipids*, 34(3), 291-297.
- Trilaksani, W., Riyanto, B., & Wahyuningsih, T. (2019). Characterization And Antioxidant Activity Of Hyaluronan From Vitreous Humor Of Yellowfin Tuna Eye (*Thunnus Albacares*). *Jurnal Pengolahan Hasil Perikanan Indonesia*, 22(3)..