

PENGARUH PENGGUNAAN FORMALIN TERHADAP KERUSAKAN PROTEIN DAGING IKAN TUNA (*Thunus sp*)

Effect of Using A Formaldehyde on Protein Damage of Fish Meat of Thuna (Thunus sp)

Daniel A. N. Apituley¹

ABSTRAK

Penggunaan bahan kimia berbahaya dalam proses penanganan, produksi maupun pengolahan produk - produk hasil perikanan beberapa tahun terakhir ini dapat merupakan salah satu pemicu terjadinya oksidasi maupun modifikasi struktur protein daging ikan yang memberikan dampak langsung terhadap kualitas gizi hasil perikanan terutama protein ikan. Sebagai contoh adalah penggunaan formalin sebagai bahan pengawet ikan oleh para nelayan di beberapa daerah pesisir di Indonesia. Pendekatan yang dilakukan dalam penelitian ini adalah dengan melakukan percobaan secara invitro dengan menggunakan model berupa preparat protein daging merah dan putih dari ikan Tuna (*Thunus Sp*). Penelitian ini bertujuan untuk mengkaji pengaruh konsentrasi formaldehid yang digunakan serta dampak interaksinya dengan protein terhadap pembentukan protein karbonil, penurunan protein terlarut dan terjadinya denaturasi protein (modifikasi struktur) protein serta kandungan asam amino dari protein daging merah dan putih ikan Tuna. Hasil penelitian menunjukkan konsentrasi formaldehid berpengaruh sangat nyata terhadap pembentukan protein karbonil, penurunan protein terlarut serta terjadinya denaturasi protein (modifikasi struktur) pada daging merah maupun daging putih dari ikan Tuna. Dampak interaksi antara protein dengan formaldehid menyebabkan terjadinya penurunan yang signifikan pada beberapa asam amino esensial seperti histidin, metionin dan lisin yaitu sebesar 45,71 %; 20,46 %; 34,90 % pada daging merah dan 35,56 %; 27,83 %; 12,87 % pada daging putih. Adanya perbedaan komposisi kimia antara daging merah dan daging putih dari ikan Tuna menyebabkan protein daging merah cenderung lebih cepat mengalami kerusakan oksidatif bila dibandingkan dengan daging putih.

Kata kunci: Formaldehid, kerusakan protein, daging merah dan putih ikan Tuna

ABSTRACT

Formaldehyde is used on handling and processing of fishery product by some fisher at some coastal region of Indonesia was one that promotes protein oxidation and modification of protein structure of fish meat which give direct impact on nutritional quality of fish primarily the amino acids. This experiment was done in vitro experiment by using model of protein preparat of red and white meat of tuna. The purpose of this research was to study the effect of formaldehyde concentration and impact of formaldehyde interaction with protein on the carbonyl protein formation, and protein denaturation (modification of protein structure) and amino acids content of red and white meat of tuna. The results showed that the formaldehyde concentration affected significant on carbonyl protein formation, and protein denaturation on red and white meat of tuna. The impact of interaction between protein and formaldehyde was due to the decrease in essential amino acids. Histidine, methionine and lysine were decreased 45.71 %; 20.46 %; 34.90 % on red meat, 35.56 %; 27.83 %; 12.87 % on white meat respectively. Different chemical composition of red and white meat of tuna was to be the protein of red meat rapidly oxidation damage than that of white meat.

Keywords: Protein damage, formaldehyde, red and white meat

¹ Jurusan Teknologi Hasil Perikanan, Fakultas Perikanan dan Ilmu Kelautan, Universitas Pattimura, Jln.Mr.Chr.Soplanit, Kampus Poka-Ambon 97233, Email: Apituley02@yahoo.com

PENDAHULUAN

Protein merupakan biomolekul utama yang sangat berpengaruh pada karakteristik fisik maupun kimiawi bahan pangan termasuk daging ikan, oleh karena itu terjadinya oksidasi pada protein akan memberikan efek yang signifikan terhadap integritas dari bahan pangan (daging ikan) tersebut. Konsekuensi akibat terjadinya oksidasi pada protein antara lain terjadinya perubahan konformasi struktur tiga dimensi (akibat perubahan pada struktur sekunder dan gugusan disulfida, meningkatnya hidrofobisitas) kehilangan aktifitas enzimatik, berkurangnya kelarutan (terjadinya agregasi dan pembentukan kompleks protein), perubahan warna (reaksi pencoklatan), dan perubahan kandungan gizi (hilangnya asam-asam amino tertentu) serta perubahan sifat-sifat fungsional dari protein seperti *emulsifying*, *foaming*, maupun kemampuan membentuk gel (Leaver dkk., 1999b; Viljanen dkk., 2004; Munasinghe, 2005). Oleh karena itu protein yang mengalami kerusakan oksidatif akan menjadi kurang bermanfaat lagi jika ditinjau dari segi nutrisionalnya, bahkan mungkin akan berdampak negatif bagi kesehatan bila terus menerus dikonsumsi.

Selain oleh radikal-radikal pengoksidasi, kerusakan protein dapat juga disebabkan oleh interaksinya dengan lipida maupun dengan produk-produk hasil oksidasi lipida seperti 4-hidroksinonenal (HNE) dan malonaldehid (MDA) serta beberapa aldehid maupun keton reaktif lainnya (Nielsen dkk., 1985; Uchida dan Stadman, 1993; Berlett dan Stadman, 1997; Viljanen dkk., 2004). Interaksi atau reaksi protein dengan produk-produk oksidasi lipid dapat terjadi melalui dua mekanisme yang berbeda, yaitu reaksi dengan radikal-radikal bebas yang dihasilkan dari pemecahan hidroperoksida (produk primer oksidasi lipid) serta reaksi dengan metabolit sekunder dari oksidasi lipid seperti aldehid, keton, epoksida serta beberapa senyawa karbonil reaktif lainnya. Produk metabolit sekunder oksidasi lipid yang terbesar adalah malonaldehid (MDA). Produk-produk metabolit sekunder ini dapat bereaksi dengan protein, fosfolipid, asam nukleat yang akan membentuk "covalent links" berupa ilatan silang diantara molekul-molekul besar tersebut (Tironi dkk., 2002). Disamping itu interaksi dengan produk-produk metabolit sekunder ini juga dapat menyebabkan hilangnya gugusan sulfhidril serta terbentuknya derivat atau senyawa karbonil reaktif lainnya dalam protein tersebut (Xiong, 2001). Menurut Adams dkk. (2001), salah satu jalur terbentuknya derivat protein karbonil adalah terjadinya modifikasi protein melalui jalur non oksidatif.

Sejauh ini informasi dan penelitian mengenai terjadinya oksidasi protein atau modifikasi pada protein daging ikan, masih sangat terbatas dan belum banyak dipelajari secara detail. Padahal penggunaan bahan kimia berbahaya dalam proses penanganan, produksi maupun pengolahan produk-

produk hasil perikanan beberapa tahun terakhir ini juga dapat merupakan pemicu terjadinya oksidasi maupun modifikasi struktur protein yang memberikan dampak langsung terhadap kualitas gizi hasil perikanan terutama protein ikan. Contohnya, penggunaan formalin sebagai bahan pengawet ikan, penggunaan *sodium hipoklorit* atau larutan *chlorine* sebagai pengganti larutan garam (*brine*) dalam proses pendinginan ikan, maupun hidrogen peroksida sebagai pemutih surimi dari daging ikan (khususnya ikan yang berdaging merah), serta penggunaan boraks dalam pembuatan sosis maupun bakso ikan (Manuhutu, 1997; Rahael, 2004; Handayani, 2006). Oleh karena itu dalam penelitian ini akan dilakukan kajian terhadap terjadinya modifikasi pada protein serta dampaknya pada protein tersebut akibat interaksinya dengan keton dan aldehid. Aldehid yang digunakan dalam penelitian ini adalah formaldehid (formalin). Formaldehid dengan rumus molekul H_2CO merupakan aldehida yang sangat reaktif bila dibandingkan dengan aldehida-aldehida lainnya. Formaldehid bisa dihasilkan dari proses pembakaran bahan yang mengandung karbon dan dalam kadar yang sangat kecil dihasilkan sebagai metabolit pada kebanyakan organisme termasuk manusia (Aubourg, 1998; Caredre dan Li-Chan, 1997; Handayani, 2006). Formalin adalah nama dagang larutan formaldehid dalam air dengan kadar 10-40 %. Di pasaran, formalin dapat diperoleh dalam bentuk sudah diencerkan, yaitu dengan kadar formaldehid 40, 30, 20 dan 10 % serta dalam bentuk tablet yang beratnya masing-masing sekitar 5 gram. Formalin adalah larutan yang tidak berwarna dan baunya sangat menusuk. Di dalam formalin terkandung sekitar 37 % formaldehid dalam air. Biasanya ditambahkan metanol hingga 15 % sebagai pengawet. Penelitian ini bertujuan untuk mengkaji pengaruh konsentrasi formaldehid yang digunakan serta dampak interaksinya dengan protein terhadap pembentukan protein karbonil, penurunan protein terlarut dan terjadinya denaturasi protein (modifikasi struktur) protein serta kandungan asam amino dari protein daging merah dan putih ikan tuna putih (*Thunus sp*).

METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini semuanya berkualitas PA antara lain metanol, asam triklorasetat, tembaga (II) sulfat, buffer fosfat pH 7,4, buffer suksinat pH 4-6, formaldehid, dinitrophenyl hydrazine (DNPH), dan guanidin-hidroklorida (Sigma Chemical Co., St.Lois, MO), natrium hidroksida, asam klorida dan reagen Folin Ciocalteu.

Metode

Penelitian ini dibagi menjadi dua bagian, yaitu preparasi sampel dan analisis komposisi kimiawi serta percobaan interaksi protein daging ikan dengan formaldehid.

Preparasi Sampel dan Analisis Komposisi Kimiawi

Ikan tuna putih yang masih segar disiangi untuk diambil dagingnya sementara kepala, insang, tulang dan bagian tubuh lainnya dibuang. Daging ikan kemudian dicuci dan dibilas dengan air es untuk menghilangkan darah serta kotoran lainnya. Selanjutnya dilakukan pemisahan bagian daging yang berwarna merah dan bagian daging yang berwarna putih untuk dilakukan analisis terhadap sifat dan karakteristik proteinnya, komposisi asam amino dan analisis lainnya. Pada tahapan ini dilakukan juga *delipidasi* terhadap kedua jenis daging tersebut. Proses *delipidasi* dilakukan dengan cara ekstraksi/maserasi dengan campuran 200 ml metanol dan 100 ml dietil eter (2:1) per 100 g daging selama 30 menit. Keseluruhan proses tersebut dilakukan dalam suatu "kotak preparasi" yang dihembus dengan gas nitrogen pada suhu 4 °C. Konsentrat yang dihasilkan kemudian di kering bekukan, dan sebelum dilakukan percobaan oksidasi, terlebih dahulu dianalisis kadar protein, lemak, air, abu (AOAC.1990), kadar asam amino bebas atau *free alpha amino acid nitrogen/FAAN* (Apriyantono dkk., 1989), kandungan zat besi (Apriyantono dkk., 1989) serta komposisi asam aminonya (Supelco, 1985; Antoine dkk., 1999).

Percobaan Interaksi Protein Daging Ikan dengan Formaldehid

Percobaan dilakukan dengan metode yang dikemukakan oleh Adams dkk. (2001) yang telah dimodifikasi. Konsentrat protein daging ikan (0,01 g/ml) dihomogenisasikan dalam

larutan formaldehid dengan konsentrasi 0, 1, 2 dan 3 mM dalam buffer fosfat 50 mM (pH 7,4), kemudian diinkubasikan pada suhu 37 °C selama 24 jam. Parameter yang dianalisis adalah protein karbonil (Yan dkk., 1997) dan penurunan protein terlarut (Davies dan Delsignore, 1987). Untuk melihat dampak interaksi dengan formaldehid terhadap komposisi asam amino protein daging merah dan putih, konsentrat protein (0,01g/ml) dihomogenisasikan dalam larutan formaldehid 3 mM dalam buffer fosfat 50 mM (pH 7,4) dan kemudian diinkubasikan pada suhu 37°C selama 24 jam. Parameter yang dianalisis adalah komposisi asam amino (Supelco, 1986; Antoine dkk., 1999).

Uji Statistik

Percobaan ini dilakukan dengan tiga kali ulangan dengan rancangan acak kelompok yang disusun secara faktorial. Dua faktor yang digunakan adalah jenis daging dan konsentrasi formaldehid. Untuk perlakuan berpengaruh nyata dan sangat nyata dilakukan uji beda rerata Duncan (Gomez dan Gomez, 1984).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Komposisi Kimiawi Preparat Protein

Hasil analisis komposisi kimiawi protein daging merah dan putih dari ikan Tuna Putih dapat di lihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Komposisi kimia daging segar serta preparat protein daging merah dan putih dari ikan tuna putih (*Thunus Sp*).

No	Komposisi Kimiawi	Daging Merah		Daging Putih	
		Segar	Konsentrat	Segar	Konsentrat
1.	Protein (%)	19,20 ± 0,15	89,17 ± 0,51	19,55 ± 0,26	92,68 ± 0,48
2.	Lemak (%)	2,16 ± 0,39	0,98 ± 0,21	1,20 ± 0,11	0,60 ± 0,17
3.	Abu (%)	1,53 ± 0,07	1,59 ± 0,03	1,69 ± 0,05	1,92 ± 0,08
4.	Air (%)	78,07 ± 0,39	10,90 ± 0,86	77,45 ± 0,13	12,18 ± 0,53
5.	FAAN*(mgN/100g)	34,34 ± 0,89	41,16 ± 0,52	64,49 ± 0,91	69,75 ± 0,69
6.	Fe (mg/Kg)	-	464,29 ± 1,75	-	219,23 ± 1,62

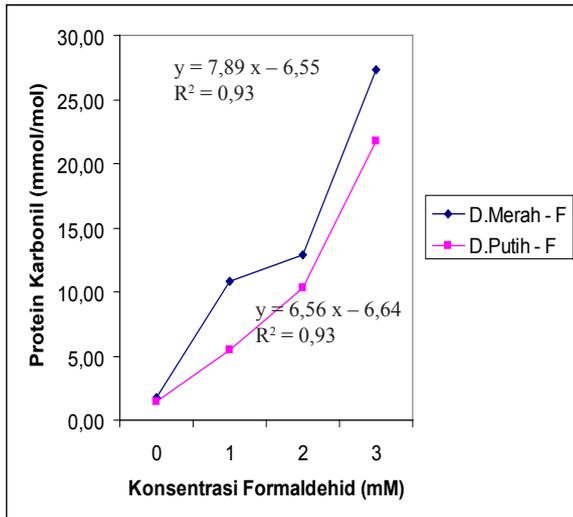
* *free alpha amino acid nitrogen*

Dari Tabel 1 terlihat bahwa proses *delipidasi* yang dilakukan ternyata dapat menurunkan kandungan lemak dari daging ikan Tuna Putih yaitu dari 2.18 % menjadi 0.98 % untuk daging merah dan 1.20 % menjadi 0.60 % untuk daging putih. Dengan berkurangnya kandungan lemak pada daging ikan, diharapkan dapat meminimalkan interfensi dari lipida atau lemak terhadap terjadinya kerusakan oksidatif pada protein ikan. Pada Tabel 1, juga terlihat adanya perbedaan komposisi kimiawi dari protein daging merah dan putih terutama tingginya kandungan zat besi (Fe) pada daging

merah (464.29 mg/kg) bila dibandingkan dengan daging putih (219.23 mg/kg) tentunya akan berpengaruh terhadap kemungkinan terjadinya kerusakan oksidatif pada kedua jenis daging tersebut.

Protein Karbonil

Hasil analisis pembentukan protein karbonil daging merah dan putih dari ikan tuna putih dalam berbagai konsentrasi formaldehid dapat di lihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Pembentukan protein karbonil daging merah dan putih dari ikan tuna putih dalam berbagai konsentrasi formaldehid

Hasil analisis statistik menunjukkan bahwa baik interaksi perlakuan jenis daging dengan konsentrasi formaldehid berpengaruh sangat nyata terhadap pembentukan protein karbonil pada daging merah dan putih dari ikan tuna putih. Hal ini menunjukkan bahwa kerusakan oksidatif protein yang ditandai dengan terbentuknya protein karbonil pada protein daging merah dan putih dari ikan Tuna Putih sangat dipengaruhi oleh perlakuan jenis daging serta konsentrasi formaldehid yang digunakan. Dari Gambar 1, terlihat bahwa pembentukan protein karbonil baik pada daging merah maupun daging putih akan semakin meningkat seiring dengan meningkatnya konsentrasi formaldehid yang ditambahkan. Peningkatan protein karbonil yang terbesar ditunjukkan oleh interaksi perlakuan konsentrasi formaldehid 3 mM yaitu sebesar 27,37 mmol/mol protein untuk daging merah dan 21,77 mmol/mol protein untuk protein daging putih. Menurut Adams dkk. (2001), salah satu jalur terbentuknya derivat protein karbonil adalah terjadinya modifikasi protein melalui jalur non oksidatif. Jalur non oksidatif ini terjadi melalui interaksi antara protein dengan produk atau metabolit sekunder dari oksidasi lipid maupun senyawa karbonil non protein lainnya. Munasinghe dkk. (2005) menyatakan bahwa produk-produk peroksidase lipida terutama aldehid dan keton dapat bereaksi dengan asam amino penyusun protein seperti lisin, histidin maupun sistein yang menyebabkan terbentuknya derivat protein karbonil. Hal ini juga dikemukakan oleh Esterbauer dalam Uchida dan Stadman (1993) yang menyatakan bahwa derivat protein karbonil (berupa derivat α , β unsaturated aldimines) dapat terbentuk melalui reaksi silang baik secara inter maupun intramolekuler protein yang mengandung asam-asam amino dengan gugus nukleofilik

seperti lisin, sistein maupun histidin dengan beberapa keton dan aldehid yang reaktif. Sedangkan menurut Xiong (2000) terbentuknya protein karbonil dapat terjadi langsung dari rantai samping asam amino yang teroksidasi, fragmentasi dari kerangka peptida, reaksi dengan gula reduksi maupun karena terbentuknya ikatan dengan senyawa karbonil non protein.

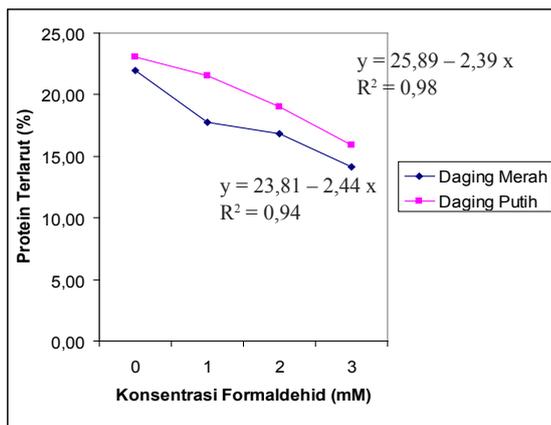
Dari Gambar 1, juga terlihat bahwa pembentukan protein karbonil yang terjadi pada daging merah lebih besar bila dibandingkan dengan pembentukan protein karbonil pada daging putih. Ini jelas terlihat dari "slope" garis regresi yang dihasilkan dari protein daging merah (7,89) lebih tinggi bila dibandingkan dengan daging putih (6,56) seperti ditunjukkan persamaan garis regresi pada Gambar 1. Adanya perbedaan "slope" garis regresi ini mengindikasikan laju pembentukan protein karbonil pada daging merah lebih besar bila dibandingkan dengan laju pembentukan protein karbonil pada daging putih dari ikan tuna putih. Tingginya kerusakan oksidatif yang ditandai dengan terbentuknya protein karbonil pada protein daging merah ini menunjukkan bahwa protein daging merah ternyata lebih rentan terhadap kerusakan oksidatif secara tidak langsung oleh senyawa ikutan hasil oksidasi termasuk formaldehid. Salah satu faktor yang menyebabkan tingginya protein karbonil pada protein daging merah adalah tingginya kandungan asam-asam amino yang sangat reaktif terhadap senyawa ikutan hasil oksidasi (aldehid dan keton) seperti histidin, tirosin, lisin dan juga sistein pada protein daging merah bila dibandingkan dengan pada protein daging putih.

Protein Terlarut

Pengujian terhadap penurunan protein terlarut dilakukan dengan metode dari Davies dan Delsignore (1987) yang bertujuan untuk melihat dampak terjadinya oksidasi terhadap perubahan kelarutan protein. Menurut Xiong dan Decker (1995) yang didukung juga oleh Srinivasan dan Hultin (1997), terjadinya perubahan kelarutan protein dapat digunakan sebagai suatu indikator atau *marker* terjadinya kerusakan oksidatif pada protein otot.

Hasil analisis statistik pengaruh konsentrasi formaldehid terhadap kandungan protein terlarut daging merah dan putih dari ikan Tuna Putih dapat dilihat pada Gambar 2. Hasil menunjukkan bahwa perlakuan jenis daging dan konsentrasi formaldehid memberikan pengaruh yang sangat nyata terhadap kandungan protein terlarut pada daging merah dan putih dari ikan tuna putih. Ini menunjukkan bahwa keberadaan formaldehid akan sangat berpengaruh terhadap kandungan protein terlarut daging merah maupun daging putih dari ikan tuna putih. Dari hasil analisis terlihat bahwa protein terlarut baik pada daging merah dan putih akan semakin berkurang seiring dengan meningkatnya konsentrasi formaldehid. Ini menunjukkan bahwa semakin tinggi konsentrasi formaldehid

maka semakin besar pula dampaknya terhadap penurunan protein terlarut baik pada protein daging merah maupun daging putih dari ikan tuna putih. Ini terlihat jelas pada perlakuan penambahan konsentrasi formaldehid 0; 1; 2 dan 3 mM menyebabkan penurunan protein terlarut pada daging merah masing-masing sebesar 22,00; 17,78; 16,85 dan 14,17 %. Sedangkan pada daging putih, penambahan konsentrasi formaldehid 0; 1; 2 dan 3 mM menyebabkan penurunan kandungan protein terlarut masing-masing sebesar 24,00; 21,56; 19,05 dan 15,95 %. Dari hasil tersebut diatas juga terlihat bahwa laju penurunan protein terlarut yang terjadi pada daging merah lebih tinggi bila dibandingkan dengan yang terjadi pada daging putih. Hasil ini jelas terlihat dari "slope" garis regresi yang dihasilkan dari protein daging merah yakni 2,44 lebih tinggi bila dibandingkan dengan daging putih sebesar 2,39 seperti ditunjukkan persamaan garis regresi pada Gambar 2.



Gambar 2. Kandungan protein terlarut daging merah dan putih dari ikan tuna putih dalam berbagai konsentrasi formaldehid

Dari kedua hasil pengujian diatas terlihat bahwa kerusakan oksidatif secara tidak langsung oleh senyawa ikutan hasil oksidasi termasuk formaldehid dapat menyebabkan terjadinya perubahan kelarutan protein baik pada daging merah maupun daging putih dari ikan tuna putih. Hal ini ditunjukkan dengan penurunan kandungan protein terlarut dari kedua jenis daging tersebut akibat keberadaan senyawa hasil ikutan oksidasi tersebut. Kereaktifan senyawa ikutan hasil oksidasi ini terhadap gugusan nukleofil dari asam-asam amino penyusun protein seperti lisin, histidin, tirosin maupun sistein akan memicu terbentuknya ikatan silang baik didalam maupun diantara molekul-molekul protein sehingga dapat mempengaruhi kelarutan protein dari ke dua jenis daging ikan tersebut. Menurut Saeed dan Howel (2002), protein miofibrilar maupun sarkoplasmik daging ikan dapat mengalami perubahan akibat interaksinya dengan produk peroksidasi maupun metabolit sekunder oksidasi lipid seperti beberapa keton

maupun aldehid yang reaktif selama penyimpanan beku. Dimana dampak interaksi ini akan menyebabkan terjadinya perubahan sifat fungsional serta tekstur otot daging ikan, dan protein daging ikan akan terdenaturasi akibat rusaknya ikatan kovalen maupun non kovalen yang dapat menstabilkan struktur dan konformasi protein daging ikan tersebut. Hal ini juga didukung oleh Viljanen (2005) yang menyatakan bahwa terjadinya denaturasi protein ini berhubungan erat dengan terjadinya penurunan protein terlarut karena agregasi maupun terbentuknya kompleks diantara protein, terbentuknya jembatan disulfida yang dapat menyebabkan meningkatnya hidrofobisitas permukaan protein. Dimana kesemuanya itu akan berdampak pada perubahan konformasi struktur sekunder maupun tersier protein tersebut.

Dampak Interaksi dengan Formaldehid Terhadap Komposisi Asam Amino Konsentrat Protein Daging Merah dan Putih Ikan Tuna Putih (*Thunus sp*).

Hasil analisis komposisi asam amino konsentrat protein daging merah dan putih ikan tuna putih dalam percobaan dampak interaksinya dengan keton dan aldehid dapat dilihat pada Tabel 2. Dari data terlihat bahwa adanya interaksi dengan formaldehid dapat berpengaruh terhadap komposisi asam amino protein daging merah dan putih dari ikan Tuna. Menurut Viljanen (2005) produk-produk metabolit sekunder oksidasi lipid (aldehid dan keton) dapat berinteraksi dengan protein melalui reaksi kondensasi yang dapat mengakibatkan terbentuknya "basa-basa Schiff" serta melalui reaksi "Michael-addition". Reaksi-reaksi tersebut dapat terjadi antara atom karbon dari aldehid atau keton dengan residu nukleofil dari asam amino lisin (gugus ε-amino), histidin (gugus imidazole) maupun sistein dan metionin yang mengandung sulfur (Berlet dan Stadman, 1997; Xu dkk., 1999).

Dari Tabel 2 juga terlihat bahwa pada percobaan dengan formaldehid, persentase kehilangan dari asam amino histidin, metionin dan lisin masing-masing adalah 45.71 %; 20.46 %; 34.90 % untuk protein daging merah dan 35.26 %; 27.83 %; 12.87 % untuk protein daging putih. Dari hasil tersebut terlihat bahwa dampak interaksinya dengan formaldehid mengakibatkan terjadinya penurunan yang cukup signifikan pada histidin, metionin dan lisin, dimana asam-asam amino ini adalah merupakan asam amino esensial yang terdapat pada protein daging ikan, baik pada daging merah maupun daging putih. Viljanen (2005) menyatakan bahwa salah satu dampak dari adanya interaksi antara protein dengan produk-produk oksidasi lipid adalah berkurangnya kandungan gizi protein akibat hilangnya asam amino tertentu. Dalam hal ini adalah asam-asam amino yang paling mudah berinteraksi dengan aldehid maupun keton seperti histidin, metionin, leusin, termasuk juga sistein yang tidak terdeteksi pada hasil analisis dalam penelitian ini.

Tabel 2. Dampak interaksi dengan formaldehid terhadap komposisi asam amino konsentrat protein daging merah dan putih ikan Tuna (*Thunus sp*)

No	Asam Amino	Konsentrat Daging Merah (g/100 g daging)			Konsentrat Daging Putih (g/100 g daging)		
		Tanpa Oksidasi	Formaldehid [3mM]	% Kehilangan	Tanpa Oksidasi	Formaldehid [3mM]	% Kehilangan
1	Asam Aspartat	9.63	6.93	28.03	7.98	7.56	5.26
2	Asam Glutamat	9.74	7.12	26.89	8.62	8.10	6.03
3	Serin	2.66	1.95	26.69	2.41	2.10	12.86
4	Histidin*	2.45	1.33	45.71	2.24	1.45	35.26
5	Arginin	2.79	2.39	14.33	2.85	2.67	6.31
6	Glisin	2.13	1.33	37.55	1.88	1.41	25.00
7	Threonin	0.78	0.79	-	0.91	1.05	-
8	Alanin	3.95	3.18	19.49	6.00	4.15	30.83
9	Tirosin	3.85	3.09	19.74	3.31	3.04	8.15
10	Metionin*	1.71	1.36	20.46	2.12	1.53	27.83
11	Valin	2.39	2.27	5.02	3.14	1.65	47.45
12	Fenilalanin	1.92	0.99	48.83	5.62	2.68	52.31
13	Isoleusin	2.70	1.76	34.81	2.72	1.91	29.77
14	Leusin	3.37	2.68	20.47	2.84	3.09	-
15	Lisin*	5.06	3.29	34.90	4.35	3.79	12.87
T o t a l		55.13	40.40		56.99	44.47	

*Asam amino yang reaktif terhadap aldehid dan keton (Viljanen, 2005)

KESIMPULAN DAN SARAN

Adanya perbedaan komposisi kimia antara daging merah dan daging putih dari ikan Tuna menyebabkan daging merah cenderung lebih cepat mengalami kerusakan oksidatif bila dibandingkan dengan daging putih. Konsentrasi formaldehid berpengaruh sangat nyata terhadap pembentukan protein karbonil serta terjadinya denaturasi protein (modifikasi struktur) pada daging merah maupun daging putih dari ikan Tuna. Dampak interaksi antara protein dengan formaldehid menyebabkan terjadinya penurunan yang signifikan pada histidin, metionin dan lisin yang merupakan asam-asam amino esensial yang terdapat pada protein daging ikan. Untuk mendapatkan informasi yang lebih detail tentang terjadinya oksidasi pada protein maka penelitian ini perlu dilanjutkan dengan melakukan kajian terhadap profil protein ikan yang mengalami kerusakan oksidatif.

DAFTAR PUSTAKA

Adams, S., Green, P., Claxton, R., Simcox, S., Williams, M.V., Walsh, K. dan Leeuwenburgh, C. (2001). Reactive

carbonyl formation by oxidative and nonoxidative pathways. *Bioscience* **6**: 17–24.

Antoine, F.R., Wei, C.I., Littell, R.C., Marshall, M.R. (1999). HPLC method for analysis of free amino acids in fish using o-pthaldehyde precolum derivatization. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* **47**: 5100–5107.

AOAC. (1990). *Official Methods of Analysis*. 18th.Ed. Association of Official Analysis Chemist, Washington.D.C.

Berlett, B.S. dan Stadman, E.R. (1997). Protein oxidation in aging, disease and oxidative stress. *Journal of Biological Chemistry* **272**: 20319–20316.

Davies, K.J. dan Delsignore, M.E. (1987). Protein damage and degradation by oxygen radicals. I. General aspects. *Journal of Biological Chemistry* **262**: 9895–9901.

Gomez, K.A. dan Gomez, A.A. (1984). *Statistical Procedures for Agricultural Research*. 2nd ed. John Wiley and Sons, New York.

Handayani. (2006). *Bahaya Kandungan Formalin pada Makanan*. Klinik PT.Astra International. Tbk. Jakarta.

- Manuhutu, O.F. (1997). Pengaruh konsentrasi hidrogen peroksida terhadap mutu surimi ikan cakalang (*Katsuwonus pelamis*) selama penyimpanan beku. Skripsi. Fakultas Perikanan. Universitas Pattimura Ambon.
- Munasinghe, D.M.S, Ohkubo, T. dan Sakai, T. (2005). The lipid peroxidation induced changes of protein in refrigerated yellowtail minced meat. *Fisheries Science* **71**: 462-464.
- Nielsen, H.K., Loliger, J. dan Huller, R.F. (1985). Reaction of proteins with oxidizing lipid. *British Journal of Nutrition* **53**: 61-73.
- Srinivasan, S. dan Hultin, H.O. (1997). Chemical, physical, and functional properties of cod proteins modified by a non enzyme free radical-generating systems. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* **45**: 310-320.
- Stadman, E.R. dan Oliver, C.N. (1991). Metal catalyzed oxidation of protein. *Journal of Biological Chemistry* **262**: 2005-2008.
- Supelco (1986). Chromatography Supplies GC, HPLC, Capillary, Chemical Standard 20th Anniversary. International Catalog 24.
- Tironi, V.A., Tomas, M.C. dan Anon, M.C. (2002). Structural and functional changes in myofibrillar protein of sea salmon by interaction with malonaldehyde (RI). *Journal of Food Science* **67**: 930-935.
- Uchida, K. dan Stadman, E.R. (1993). Covalent attachment of 4-hydroxynonenal to glyceraldehyde-3-phosphate dehydrogenase. *Journal of Biological Chemistry* **268**: 6388-6393.
- Viljanen, K., Kivikari, R. dan Heinonen, M. (2004). Protein-lipid interactions during liposome oxidation with added anthocyanin and other phenolic compounds. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* **52**: 1104-1111.
- Viljanen, K. (2005). *Protein Oxidation and Protein - lipid Interactions in Different Food Models in the Presence of Berry Phenolics*. Academic Dissertation. Dept. of Applied Chemistry and Microbiology, University of Helsinki.
- Xiong, Y.L. dan Decker, E.A. (1995). Alteration of muscle protein functionality by oxidative and antioxidative process. *Journal of Muscle Food* **6**: 139-160.
- Xiong, Y.L. (2001). Protein oxidation and implications for muscle food quality. Dalam: Decker, E.A., Faustman, C. dan Lopez-Bote, C.I. (Eds). *Antioxidants in Muscle Foods*. John Wiley and Sons, New York.
- Xu, G., Liu, Y., Kansal, M.M. dan Sayre, L.M. (1999). Rapid cross-linking of proteins by 4-ketoaldehydes and 4-hydroxy-2-alkenals does not arise from the lysine-derived monoalkylpyrroles. *Chemical Research and Toxicology* **12**: 855-861.
- Yan, L.J., Lodge, J.K., Traber, M.G., Matsugo, S. dan Packer, L. (1997). Comparison between copper-mediated and hypochlorite-mediated modifications of human low density lipoproteins evaluated by carbonyl formation. *Journal of Lipid Research* **38**: 992-1001.