

KARAKTERISTIK SIFAT FISIKOKIMIA NANO-KALSIUM EKSTRAK TULANG IKAN TUNA SIRIP KUNING (*Thunnus albacares*)

Wiyana Viyata Prinaldi^{1*}, Pipih Suptijah¹, Uju^{1,2}

¹Departemen Teknologi Hasil Perairan, Fakultas Perikanan dan Ilmu Kelautan, Institut Pertanian Bogor

²Surfactant and Bioenergy Research Center (SBRC), Institut Pertanian Bogor Institut Pertanian Bogor, Institut Pertanian Bogor, Kampus IPB Darmaga, Jalan Agatis, Bogor 16680 Jawa Barat

Telepon (0251) 8622909-8622906, Faks. (0251) 8622915

*Korespondensi: wiyanprinaldi@yahoo.com

Diterima: 17 Agustus 2018 /Disetujui: 14 November 2018

Cara sitasi: Prinaldi WV, Suptijah P, Uju. 2018. Karakteristik sifat fisikokimia nano-kalsium ekstrak tulang ikan tuna sirip kuning (*Thunnus albacares*). *Jurnal Pengolahan Hasil Perikanan Indonesia*. 21(3): 385-395.

Abstrak

Kalsium dari tulang ikan diketahui memiliki bioavailabilitas yang baik, dan dapat dimanfaatkan sebagai sumber asupan harian kalsium. Penelitian ini bertujuan menentukan karakteristik nano-kalsium dari tulang ikan tuna sirip kuning (*Thunnus albacares*). Penelitian ini dibagi menjadi tiga tahapan; persiapan serbuk tulang, pembuatan nano-kalsium tulang ikan melalui perlakuan *milling*, asam dan basa, serta karakterisasi sifat fisikokimia serbuk tulang dan nano-kalsium. Hasil analisis menunjukkan bahwa sampel nano-kalsium perlakuan asam memiliki sifat yang lebih baik dibandingkan sampel *milling* dan basa. Hasil tersebut ditunjukkan dengan derajat putih 92,61%, kadar air 0,33%, abu 99,03%, protein 0,19%, lemak 0,22%, ukuran partikel 259 nm serta kadar kalsium 83,25% dan fosfor 9,65%. Hasil analisis menggunakan FTIR menunjukkan adanya gugus fosfat (PO_4^{3-}) yang mengindikasikan bahwa kalsium pada semua sampel merupakan apatit kalsium fosfat.

Kata kunci: ekstrak, nano-kalsium, sifat fisikokimia, tulang ikan tuna.

Physicochemical Characteristics of Nanocalcium Extract from Bones of Yellowfin Tuna (Thunnus Albacares)

Abstract

Fish bone calcium is known to have good bioavailability and can be used as a natural calcium source. This study was aimed to compare the physicochemical characteristics of nano-calcium from yellowfin tuna (*Thunnus albacares*) obtained by three different extraction methods: milling, acid and alkaline. The research was divided into three stages: preparation of bone powder, production of nano-calcium from fish bone and characterization of the physicochemical properties of bone powder and nano-calcium. Acid extracted nano-calcium was found to have better properties as compared to that extracted by milling and alkaline as indicated by the degree of whiteness 92.61%, moisture content 0.33%, ash 99.03%, protein 0.19%, fat 0.22%, particle size 259 nm, calcium content 83.25% and phosphorus 9.65%. The Fourier Transform Infrared (FTIR) spectra profiles indicated the presence of phosphate group (PO_4^{3-}) suggesting the nano-calcium was in the form of calcium phosphate apatite.

Keywords: extract, nano calcium, physicochemical properties, tuna fish bone.

PENDAHULUAN

Tuna merupakan ikan ekonomis penting yang saat ini masih mendominasi ekspor produk perikanan Indonesia. Produksi tangkapan nasional untuk komoditas tuna pada tahun 2015 yaitu 319.950 ton, mengalami peningkatan dibanding tahun 2014 sejumlah 313.873 ton (KKP 2015), sedangkan data sementara perbulan September 2017 hasil tangkapan tuna mencapai 288 ton (KKP 2017). Ikan tuna pada umumnya diperjual belikan dalam bentuk segar, olahan kaleng, produk beku (*loin*), *steak* dan *fillet*. Proses pengolahan tersebut menghasilkan limbah yang di antaranya sirip, sisik, kulit dan juga tulang, untuk menambah nilai ekonomi dari tulang ini maka sangat cocok untuk dijadikan sumber kalsium, mengingat kalsium dibutuhkan untuk melaksanakan berbagai fungsi penting dalam tubuh, di antaranya pembentukan tulang dan gigi, katalisator reaksi biologis dan kontraksi otot.

Pemanfaatan sumber mineral berupa kalsium oksida, kalsium karbonat maupun kalsium fosfat telah dilakukan beberapa peneliti di antaranya studi berdasarkan bukti ilmiah (Estrela *et al.* 2003); *methazolamide* kalsium fosfat nanopartikel dalam sistem pengiriman okular (Chen *et al.* 2010); hidroksiapatit ekstraksi dari sisik ikan (Huang *et al.* 2011); perbandingan sifat fisikokimia hidroksiapatit komersial dan bahan alam (Giraldo-Betancur *et al.* 2013); pengembangan suplemen kalsium dari limbah tulang ikan tuna *yellowfin* (*T. albacares*) dan karakterisasi kualitas nutrisi (Nemati *et al.* 2017).

Kandungan kalsium tulang ikan tuna *yellowfin* dalam bentuk nano memiliki bioavailabilitas yang baik karena lebih efektif dan efisien sehingga mampu meningkatkan penyerapan kalsium sebagai upaya untuk memenuhi kebutuhan asupan kalsium harian. Penelitian ini bertujuan untuk menentukan karakteristik nano-kalsium dari tulang ikan tuna *yellowfin*.

BAHAN DAN METODE

Bahan dan Alat

Bahan yang digunakan adalah limbah tulang ikan tuna *yellowfin* yang di dapat dari PT. Awindo International. Bahan lain

yang digunakan adalah *sodium hydroxide* (NaOH) (Merck, 99,9%) dan *hydrochloric acid* (HCl) (Merck, 99,9%). Peralatan instrumen yang digunakan antara lain *Portable Digital Whiteness Meter* WM-106, *1200°C Large Chamber Muffle Furnace* (27 L) with *Venting Port* KSL-1200X-M-UL, *PerkinElmer Analyst 100 flame type*, *Mastersizer 3000*, *Spectrum one-FTIR Spectrometer C69526 PerkinElmer Precisely*.

Metode Penelitian

Penelitian ini dibagi menjadi tiga tahapan, tahap pertama yaitu persiapan serbuk tulang, tahap kedua pembuatan nano-kalsium tulang ikan dan tahap ketiga karakterisasi sifat fisikokimia serbuk tulang dan nano-kalsium.

Tahap pertama dilakukan sebagai upaya untuk menghasilkan bentuk serbuk tulang ikan dengan beberapa tahapan proses yaitu pencucian, perebusan, pengeringan serta pengecilan ukuran. Tahap kedua serbuk tulang ikan dibagi menjadi 3 metode perlakuan yaitu *milling*, HCl dan NaOH. Tahap ketiga karakterisasi sifat fisikokimia sampel nano-kalsium meliputi rendemen, derajat putih (*whiteness meter*), analisis proksimat, analisis kalsium (AAS), analisis fosfor (spektrofotometer UV-Vis), ukuran partikel (PSA), gugus fungsi penyusun (FTIR).

Perlakuan *Milling*

Perlakuan *milling* dilakukan menggunakan metode Rajkumar *et al.* (2011) yang dimodifikasi. Serbuk tulang ikan tuna sebanyak 300 g dibakar sampai tidak berasap untuk menghilangkan karbon kemudian dikalsinasi suhu 600°C selama 6 jam, dilanjutkan dengan pengayakan. Proses selanjutnya sampel dihancurkan sampai berukuran nano menggunakan *nanoblend ball mill* dengan lama waktu tertentu.

Perlakuan NaOH

Perlakuan NaOH dilakukan menggunakan metode Trilaksani *et al.* (2006) yang dimodifikasi. Serbuk tulang ikan tuna sebanyak 300 g diekstraksi dengan larutan NaOH 1,5 N dengan perbandingan 1:3 pada suhu 100°C selama 2 jam, proses ini dilakukan sebanyak 3 kali, selanjutnya

dilakukan dekantasi untuk pemisahan pelarut dengan endapan. Endapan yang diperoleh dinetralisasi menggunakan akuades dan dipanaskan pada suhu 100°C selama 60 menit sehingga pH sampel menjadi netral. Sampel kemudian dikeringkan dalam *tray dryer* pada suhu 60°C selama 24 jam. Proses dilanjutkan dengan kalsinasi suhu 600°C selama 6 jam.

Perlakuan HCl

Perlakuan HCl dilakukan menggunakan metode Suptijah *et al.* (2006) yang dimodifikasi. Serbuk tulang ikan tuna sebanyak 300 g dihidrolisis menggunakan HCl 1 N dengan perbandingan 1:3 selama 24 jam, selanjutnya sampel difiltrasi untuk pemisahan filtrat dan residu. Filtrat yang diperoleh dipresipitasi menggunakan NaOH 1,5 N dan diaduk kemudian didiamkan sampai presipitasi tidak terbentuk lagi. Endapan yang diperoleh dipisahkan dengan cara dekantasi, selanjutnya dinetralisasi menggunakan akuades sampai pH netral. Sampel yang telah netral dikeringkan dalam *tray dryer* pada suhu 60°C selama 24 jam. Proses dilanjutkan dengan kalsinasi suhu 600°C selama 6 jam.

Karakterisasi Sifat Fisikokimia

Pengujian karakterisasi yang dilakukan meliputi penentuan rendemen (AOAC 2005), warna diukur menggunakan *whiteness meter* (Kett Electric Laboratory, 1981). Analisis proksimat meliputi kadar air (AOAC, 925.09, 2005), abu (AOAC, 941.12, 2005), protein kasar (AOAC, 920.87, 2005) dan lemak (AOAC, 968.08, 2005). Analisis kalsium menggunakan *Atomic Absorption Spectrometry* (AAS) dengan metode pengabuan basah pada $\lambda = 422,7$ nm (AOAC, 968.08, 2005) dan fosfor (spektro-fotometer UV-vis) pada $\lambda = 660$ nm (AOAC, 948.09, 2005). Ukuran partikel menggunakan *particle size analyzer*, sampel diukur menggunakan metode LALLS (*Low Angle Laser Light Scattering*) dapat digunakan untuk ukuran partikel 0,1–3000 μm dengan sinar laser pada intensitas gas He-Ne $\lambda=0,63$ μm (*Malvern Instruments Limited* 2015). Karakterisasi gugus fungsi menggunakan FTIR pada area IR (4000–400 cm^{-1}), dengan *scanning* 32 dan resolusi 4 cm^{-1} (Huang *et al.* 2011).

Analisis Data

Analisis statistik pada penelitian dilakukan untuk data hasil analisis fisikokimia (rendemen, derajat putih, proksimat, kalsium dan fosfor) menggunakan rancangan acak lengkap ANOVA *one-way* (RAL) dengan tiga kali ulangan pada tiap perlakuan dan jika hasil uji menunjukkan perbedaan yang nyata maka dianalisis lebih lanjut dengan uji *Duncan's Multiple Range Test* (DMRT) pada tingkat kepercayaan $p < 0,05$ (Steel dan Torrie 1980), menggunakan *software* SPSS (*Statistical Product and Service Solutions*) 25.0.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Rendemen

Rendemen merupakan perbandingan berat awal dan berat akhir produk yang dihasilkan setelah mengalami suatu proses. Hasil analisis rendemen serbuk tulang dan nano-kalsium tulang tuna *yellowfin* pada masing-masing perlakuan dapat dilihat pada *Figure 1*.

Figure 1 menunjukkan bahwa perbedaan perlakuan akan menghasilkan rendemen yang berbeda-beda, penggunaan air dan proses pemanasan hanya mampu menurunkan sejumlah kecil senyawa organik jika dibandingkan dengan pelarut asam dan basa. Hasil analisis ragam menunjukkan bahwa perbedaan metode memberikan pengaruh yang nyata ($p < 0,05$) terhadap nilai rendemen. Al-Sokanee *et al.* (2009) menyatakan hasil rendemen mengalami penurunan akibat proses kalsinasi diduga karena hilangnya kandungan air dan bahan organik yang terdapat pada serbuk tulang ikan.

Derajat putih

Analisis derajat putih dilakukan untuk mengukur tingkat warna putih suatu material. Derajat putih pada masing-masing perlakuan dapat dilihat pada *Figure 2*.

Analisis ragam derajat putih semua sampel berbeda nyata ($p < 0,05$). Jenis metode memberi pengaruh pada derajat putih bubuk nano-kalsium yang dihasilkan. Perlakuan menggunakan NaOH dan pemanasan mengakibatkan perubahan warna tepung tulang ikan nila menjadi lebih putih

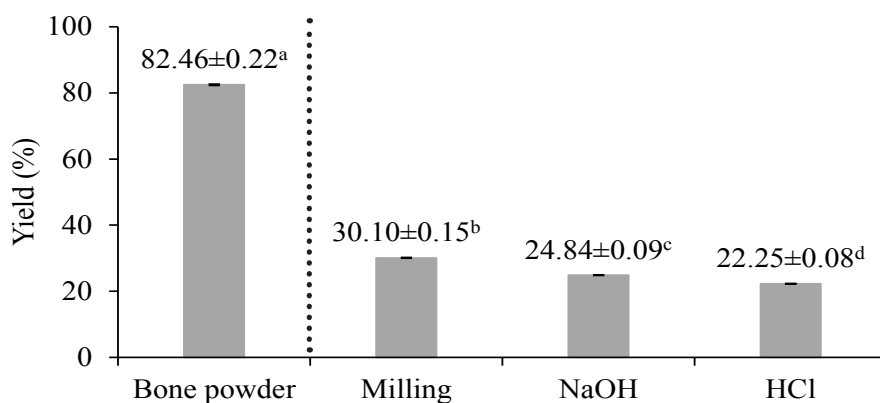


Figure 1 Yield of bone powder and nano calcium yellowfin tuna fish bone

(Techochatchawal *et al.* 2009). Perlakuan nano-kalsium menggunakan HCl, memiliki derajat putih tertinggi yaitu 92,61% lebih tinggi dibandingkan dengan derajat putih bubuk CaCO_3 komersil yaitu $\geq 92\%$. Derajat putih nano-kalsium yang dihasilkan pada penelitian ini 66,48–92,61% dengan rerata 83,89%, hasil ini mendekati derajat putih nano-kalsium dari cangkang udang vannamei pada penelitian Suptijah *et al.* (2012) yaitu 81,73–93,39% dengan rata-rata 87,56%. Hemung (2013) menyatakan bahwa bubuk kalsium berwarna putih biasanya lebih disukai untuk fortifikasi pada produk pangan dibandingkan dengan bubuk yang gelap warnanya, tepung tulang ikan biasanya digunakan sebagai bahan tambahan pada susu skim.

Analisis Proksimat

Analisis proksimat dilakukan terhadap sampel serbuk tulang dan nano-kalsium tulang tuna *yellowfin* pada masing-masing perlakuan meliputi pengujian kadar air, abu, protein dan lemak dapat dilihat pada *Table 1*.

Kadar air sampel serbuk tulang, *milling*, NaOH dan HCl yang dihasilkan dengan proses perlakuan secara statistik berbeda nyata ($p < 0,05$). Nilai kadar air pada penelitian ini lebih rendah bila dibandingkan dengan hasil penelitian Trilaksana *et al.* (2006) pada tepung tulang ikan tuna yaitu 5,60–8,30% dan

dibandingkan dengan kadar air tepung tulang ikan kakap pada penelitian Dongoran *et al.* (2007) yaitu 2,20% serta tepung tulang ikan nila pada penelitian Hemung (2013) yaitu 2,46%. Hal ini disebabkan oleh pengaruh panas yang dapat merusak kandungan bahan-bahan tersebut sehingga hasil akhir setelah kalsinasi kandungan yang tersisa sangat sedikit. Reo (2011) menyebutkan bahwa waktu dan suhu pengeringan serta luas permukaan bahan dapat mempengaruhi kadar air suatu bahan.

Kadar abu suatu produk pangan menunjukkan residu bahan organik yang tersisa setelah bahan organik dalam makanan terdestruksi. Analisis kadar abu bertujuan untuk mengetahui berapa besar kandungan mineral yang terdapat dalam nano-kalsium tulang ikan tuna *yellowfin*. Tulang mengandung sel-sel hidup dan matriks intraseluler dalam bentuk garam mineral. Garam mineral tersebut terdiri dari kalsium fosfat sebanyak 80% dan sisanya adalah kalsium karbonat dan magnesium fosfat (Frandsen 1992). Kadar abu suatu bahan adalah jumlah atau kadar mineral dalam suatu bahan makanan. Mineral yang terdapat dalam suatu bahan meliputi dua macam garam, yaitu garam organik, contohnya garam asam asetat dan garam anorganik misalnya garam klorida atau NaCl (Winarno 2002).

Hasil analisis kadar abu (*Table 1*) lebih

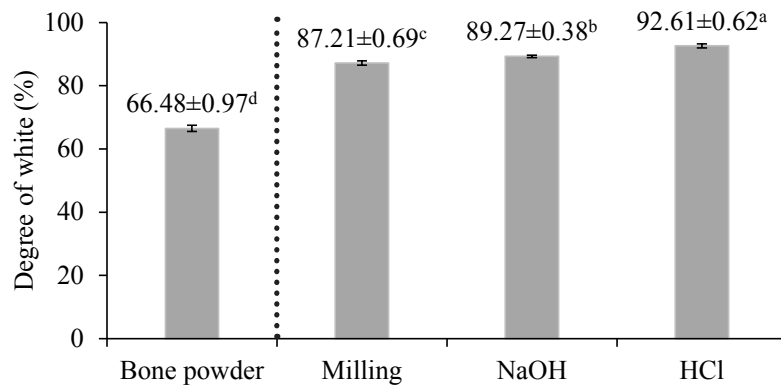


Figure 2 Degree of white bone powder and nano calcium yellowfin tuna fish bone

Table 1 Proximate composition of bone powder and nano calcium yellowfin tuna fish bone

Sample	Proximate (%)			
	Moisture	Ash	Protein	Fat
Bone powder	4.25±0.22 ^a	72.02±0.37 ^b	15.30±0.09 ^a	1.53±0.05 ^a
Milling	0.52±0.04 ^b	98.43±0.42 ^a	0.46±0.02 ^b	0.39±0.02 ^b
NaOH	0.37±0.04 ^b	98.66±0.56 ^a	0.39±0.02 ^b	0.24±0.02 ^c
HCl	0.33±0.05 ^b	99.03±0.47 ^a	0.19±0.01 ^c	0.22±0.02 ^c

tinggi dibandingkan kadar abu tepung tulang ikan tuna pada penelitian Hanura *et al.* (2017) sebelum *sintering* yaitu 60,36% dan tidak jauh berbeda dengan setelah *sintering* 99,83%. Lesbani *et al.* (2011) menyatakan bahwa tingginya kadar abu menunjukkan kandungan mineral yang tinggi dalam suatu bahan. Peningkatan nilai kadar abu ini karena menurunnya kadar komponen organik secara proporsional akibat pemanasan suhu tinggi, sehingga hanya tersisa komponen mineral dalam suatu bahan. Analisis statistik kadar abu dengan beberapa metode perlakuan berbeda nyata ($p < 0,05$), hal ini menunjukkan bahwa jenis metode yang digunakan memberi pengaruh terhadap kadar abu sampel.

Kadar protein sampel dipengaruhi oleh jenis metode dan pelarut yang digunakan sebagai perlakuan ($p < 0,05$). Hasil analisis kadar protein menurun sangat drastis setelah proses kalsinasi, hal ini karena pengaruh

panas dapat menghilangkan protein. Metode asam dan basa pada suhu tinggi juga dapat mereduksi protein tulang ikan, karena protein akan terhidrolisis apabila dicampurkan dengan asam, alkali kuat, enzim proteolitik dengan bantuan proses pemanasan suhu kalsinasi. Protein terhidrolisis melalui proses pemecahan protein secara bertahap menjadi molekul-molekul peptida yang sederhana dan asam-asam amino (Kirk dan Othmer 1964).

Kadar lemak tulang ikan berkisar antara 1–27%, analisis statistik menunjukkan kadar lemak sampel berbeda nyata $p < 0,05$. Kadar lemak sampel pada penelitian ini lebih rendah dibandingkan pada tepung tulang ikan cod (perebusan) dan ikan salmon (protease dan perebusan) yaitu 3–17,8% serta lebih tinggi dibandingkan kadar lemak tepung tulang ikan cod (protease) yaitu $< 0,02\%$ (Malde *et al.* 2010) dan penelitian tepung tulang ikan tuna Hanura *et al.* (2017) yaitu 0,05%.

Perbedaan kadar lemak pada ikan tergantung pada spesies, lokasi geografis, makanan yang dimakan dan musim (Pigott dan Tucker 1990). Riyanto *et al.* (2013) menyatakan bahwa proses kalsinasi pada suhu 200–300°C terjadi sedikit kehilangan berat gabungan antara komponen air dan bahan organik. Suhu kalsinasi 300–500°C akan menimbulkan dekomposisi bahan-bahan organik misalnya lipid, protein dan kolagen serta beberapa senyawa lain yang berhubungan dengan komposisi pada tulang, kemudian pada suhu 600°C yang tersisa hanya komponen mineral saja.

Analisis Kalsium dan Fosfor

Analisis mineral dilakukan terhadap sampel tulang ikan tuna *yellowfin* yang meliputi kalsium dan fosfor terhadap beberapa perlakuan. Kadar kalsium dan fosfor semua sampel ditunjukkan pada *Figure 3* dan hasil analisis statistik kadar kalsium berbeda nyata pada $p < 0,05$.

Kadar kalsium pada penelitian ini mendekati kadar kalsium hasil penelitian Suptijah *et al.* (2012) yaitu 84,67–85,68% dan lebih tinggi dibandingkan penelitian Trilaksani *et al.* (2006) yaitu 23,72–39,24% (%bb). Malde *et al.* (2010) melaporkan perlakuan menggunakan larutan asam dan enzim serta dengan pemanasan pada proses maserasi kalsium dari tulang ikan meningkatkan ketersediaan kalsium dalam sampel.

Hasil analisis fosfor pada penelitian ini (*Figure 3*) dan secara statistik berbeda nyata $p < 0,05$. Kadar fosfor pada penelitian Trilaksani *et al.* (2006) memiliki rata-rata 11,34–14,25% (%bb) pada tepung tulang ikan tuna dengan berbagai variasi waktu *autoclaving* dan frekuensi perebusan, Hanura *et al.* (2017) 8,43–9,34% dengan variasi suhu *sintering*. Luu dan Nguyen (2009) pada tepung tulang ikan lele (10,5%), kakap (12,8%) dan salmon (11%).

Ukuran Partikel

Proses pengukuran partikel dilakukan pada sampel dalam bentuk larutan. Sampel dilarutkan menggunakan akuades dan dipanaskan untuk membentuk larutan suspensi kemudian diukur menggunakan PSA (*Particle Size Analyzer*).

Rata-rata ukuran partikel nano-kalsium merupakan nilai metode komulan ukuran terdispersi berdasarkan intensitasnya (*Figure 4*) diketahui bahwa sampel *milling*, NaOH dan HCl adalah 397 nm, 321 nm dan 259 nm. Ukuran partikel pada penelitian ini mendekati ukuran nano partikel methazolamide CaP (kalsium fosfat) yaitu 256,4 nm (Chen *et al.* 2010) dan ukuran sampel penelitian ini dapat digolongkan ke dalam nanopartikel seperti yang dijelaskan oleh Mohanraj dan Chen (2006) nanopartikel adalah partikel yang berukuran 10–1000 nm.

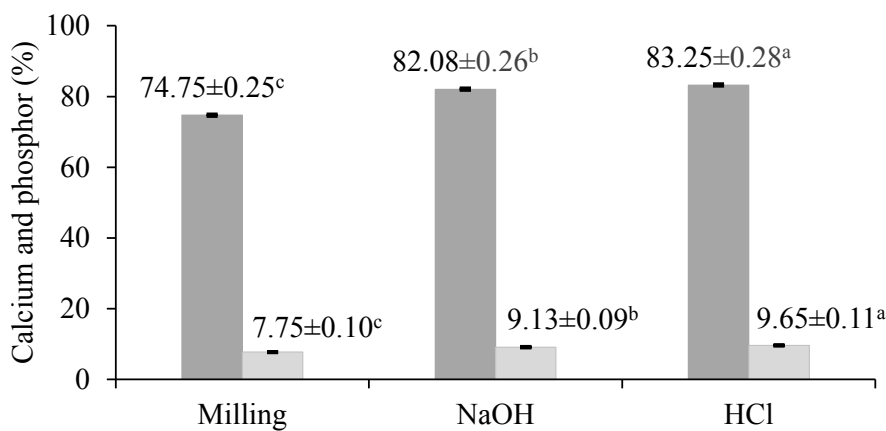


Figure 3 Calcium and phosphor levels nano calcium yellowfin tuna fish bone

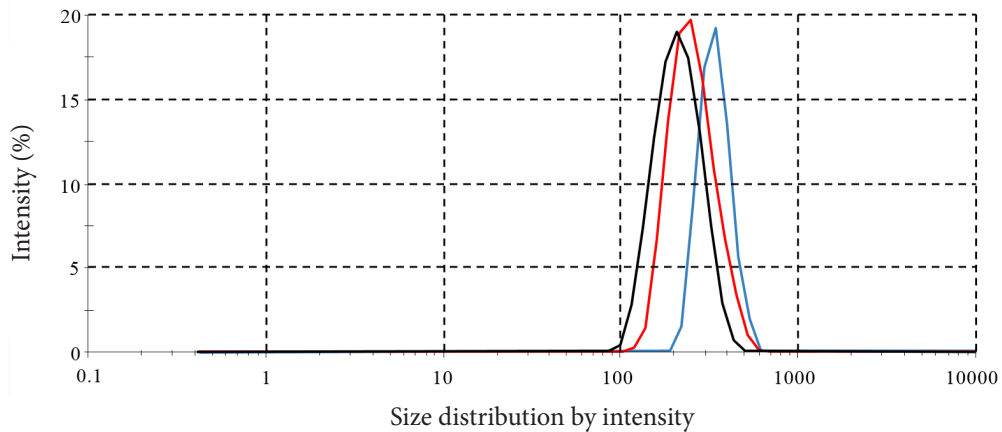


Figure 4 Measurement of sample particles, color graphics ■ milling, ■ NaOH, ■ HCl

Ukuran partikel sampel HCl 259 nm, merupakan sampel dengan ukuran partikel terkecil dibandingkan sampel lainnya ini menunjukkan bahwa adanya proses presipitasi yang menghasilkan ukuran partikel sampel yang lebih kecil dikarenakan larutan menjadi jenuh dan terjadi nukleasi serta menghasilkan endapan kalsium yang halus berukuran nano, sementara penggunaan pelarut basa dapat menghidrolisis senyawa organik yang terdapat dalam tulang ikan sehingga hanya memurnikan tulang ikan dari senyawa pengotor. Ukuran partikel *milling* memiliki ukuran yang lebih besar dibandingkan dengan sampel lainnya, ini menunjukkan bahwa pada proses penepungan dengan *Nanoblend Ball Mill* tidak dapat menghasilkan bubuk kalsium dengan ukuran yang lebih kecil. Proses pelunakan tulang menggunakan air pada suhu tinggi (perebusan) hanya mampu mengubah tekstur tulang karena adanya sejumlah senyawa organik yang larut air seperti lemak dan protein (Kim dan Mendis 2009).

Karakterisasi Gugus Fungsi

Karakterisasi menggunakan FTIR dilakukan untuk mengidentifikasi gugus fungsi yang terbentuk pada sampel tulang ikan tuna *yellowfin* setelah mengalami perlakuan, dengan spektra dan peta pita absorpsi (Figure 5). Gugus fungsi yang terindikasi pada nano-

kalsium diantaranya gugus fosfat (PO_4^{3-}), karbonat (CO_3^{2-}) dan gugus hidroksil (OH). Apatit karbonat adalah komponen anorganik dalam tulang dan gigi, berdasarkan lokasinya substitusi CO_3^{2-} terdiri dari 2 tipe yaitu apatit karbonat tipe A (AKA) terbentuk jika ion karbonat menggantikan posisi OH^- dan apatit karbonat tipe B (AKB) jika karbonat menggantikan posisi ion PO_4^{3-} (Mathew dan Takagi 2001).

Spektra pita absorpsi fosfat (PO_4^{3-}) ν_1 (vibrasi simetris *stretching*) tidak tampak pada sampel *milling* dan NaOH sementara pada sampel HCl fosfat ν_1 terdapat pada bilangan gelombang $961,29 \text{ cm}^{-1}$, sedangkan pita absorpsi fosfat ν_2 (vibrasi simetris *bending*) pada semua sampel secara berturut terdapat pada bilangan gelombang $416,04, 473,12, 472,82$ dan $473,28 \text{ cm}^{-1}$.

Absorpsi fosfat ν_3 (vibrasi asimetris *stretching*) pada semua sampel tampak pada gelombang $1044,88, 1093,47, 1042,45, 1040,54$ dan $1093,66 \text{ cm}^{-1}$. Kehadiran pita absorpsi fosfat ν_3 menunjukkan bahwa kalsium fosfat pada tulang ikan tuna *yellowfin* hadir dalam bentuk campuran fasa amorfus dan fasa kristalin atau derajat kristalinitas kalsium fosfat, hal ini sama juga terbentuk pada tulang tikus dimana pada pita absorpsi 1036 cm^{-1} mengindikasikan adanya campuran fasa amorfus dan fasa kristalin (Dahlan *et al.* 2006).

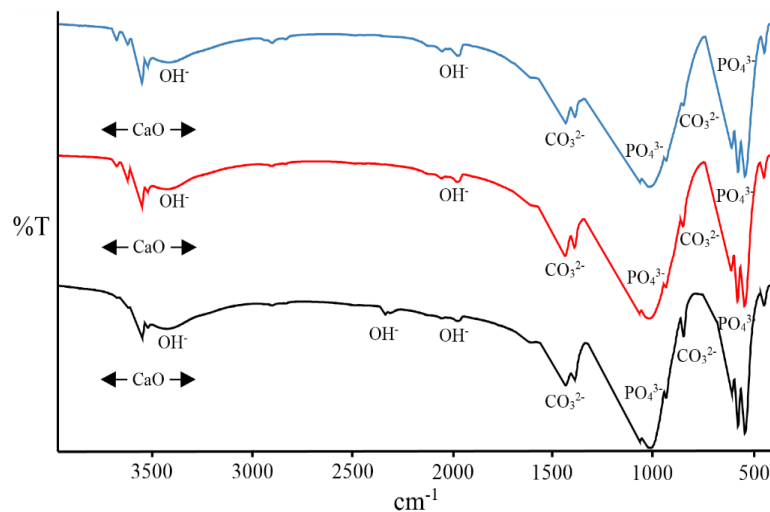


Figure 5 Spectrum of FTIR nano calcium yellowfin tuna fish bone, color graphics, ■ Milling, ■ NaOH, ■ HCl

Pita absorpsi fosfat ν_4 (vibrasi asimetris *bending*) sebagai bentuk belah pita absorpsi yang ditunjukkan pada bilangan gelombang disekitar 568, 602 dan 635 cm^{-1} pada semua spektra sampel yang menunjukkan kehadiran kristal hidroksiapatit (HAP). Derajat belah pita absorpsi fosfat ν_4 selain mengindikasikan adanya kehadiran kristal apatit tapi juga menunjukkan kandungan fasa kristal dalam sampel (Dahlan *et al.* 2006).

Apatit karbonat tipe B (AKB) sampel *milling* terlihat pada intensitas pita absorpsi 1415 dan 1462 cm^{-1} , sampel NaOH pada 874, 1415 dan 1462 cm^{-1} dan sampel HCl pita absorpsi di daerah 874, 1417 dan 1462 cm^{-1} . Apatit karbonat tipe B lebih mendominasi dalam struktur apatit tulang dibandingkan tipe A (Mathew dan Takagi 2001). Berdasarkan hasil analisis gugus hidroksil (OH^-) semua sampel ditunjukkan dengan pita absorpsi lebar di daerah sekitar 1993–2923 dan 3436–3572 cm^{-1} sementara pada sampel *milling* dan NaOH tampak pita absorpsi kecil pada bilangan gelombang 3641–3696 cm^{-1} yang menunjukkan terbentuknya gugus hidroksil kristal atau air kristal.

Pita absorpsi spektra FTIR pada penelitian ini memiliki kemiripan dengan penelitian Huang *et al.* (2011) yang melaporkan tentang karakteristik spektra bubuk FHAP (*fish*

hydroxyapatite) menunjukkan gugus fosfat (PO_4^{3-}) terdapat di daerah 563, 957 dan 1030 cm^{-1} , sedangkan gugus apatit karbonat (CO_3^{2-}) terindikasi pada 876 dan 1412–1547 cm^{-1} . Hasil analisis FTIR untuk HAP (*hydroxyapatite*) isolasi dari tulang ikan tuna *yellowfin* terlihat sejumlah pita pada spektra yang terbentuk pada daerah 601, 631, 873, 962, 1027, 1088, 1413, 1454 cm^{-1} dan pita yang lebar pada daerah antara 3300–3600 cm^{-1} , yang menunjukkan karakteristik puncak-puncak spektrum HAP (Venkatesan dan Kim 2010).

Pita absorpsi gugus fosfat (PO_4^{3-}) pada spektra FTIR terdapat dalam bentuk vibrasi simetris *stretching*, vibrasi simetris *bending*, vibrasi asimetris *stretching*, dan vibrasi asimetris *bending*. Bentuk pita absorpsi fosfat ν_3 dan ν_4 adalah pita asimetris yang mengindikasikan bahwa senyawa sampel tidak seluruhnya dalam bentuk amorf. Pita absorpsi apatit karbonat (CO_3^{2-}) terindikasi dalam tipe AKB terbentuk pada semua sampel yang ditunjukkan oleh 3 bilangan gelombang di sekitar 874, 1415 dan 1462 cm^{-1} .

Berdasarkan persen transmitan (Table 2) menunjukkan makin rendah persen transmitan pada gugus fosfat (PO_4^{3-}) dan apatit karbonat (CO_3^{2-}) sampel semakin tinggi kristalinitasnya.

Table 2 Map of absorption FTIR yellowfin tuna fish bone

Assignments	Sample					
	Milling		NaOH		HCl	
	cm ⁻¹	%T	cm ⁻¹	%T	cm ⁻¹	%T
$\nu_1 \text{PO}_4^{3-}$	-		-		961	29.58
$\nu_2 \text{PO}_4^{3-}$	416	96.52	472	85.87	473	87.43
	473	81.7				
$\nu_3 \text{PO}_4^{3-}$	1044	1.02	1042	1.01	1040	1.02
	1093	3.66			1093	4.95
$\nu_4 \text{PO}_4^{3-}$	569	7.55	568	8.75	569	10.37
	602	9.19	603	10.26	603	12.79
	635	25.53	635	29.99	635	33.51
Atmosphere carbon dioxide	1415	43.46	874	56.29	874	67.8
	1462	39.8	1415	43.91	1417	42.59
			1462	39.12	1462	39.36
Presence of lattice water	1993	80.92			2002	78.64
	2923	88.61	2002	84.14	2361	82.45
	3436	76.87	3542	77.53	3445	73.75
	3543	73.83	3571	67.98	3572	66.96
	3571	62.44				
Stretching vibration of the HAp hydroxyl group	3641	86.97	3642	83.7		
	3696	90.01	3696	93.41		

KESIMPULAN

Nano-kalsium dapat diperoleh dari limbah ikan tuna *yellowfin* dengan metode *milling*, basa dan asam. Perlakuan asam memiliki sifat yang lebih baik dibandingkan perlakuan *milling* dan basa yang ditunjukkan dengan derajat putih, rata-rata ukuran nano partikel yang relatif lebih kecil. Kadar abu, kalsium dan fosfor yang lebih tinggi. Analisis spektra FTIR menunjukkan bahwa kalsium pada semua sampel merupakan apatit kalsium fosfat, krisalin dan apatit karbonat tipe B terbentuk pada semua sampel.

DAFTAR PUSTAKA

- Al-Sokanee ZN, Toabi AAH, Al-Assadi MJ, Al-Assadi EA. 2009. The drug release study of cefi riaxone from porous hydroxyapatite scaff olds. *American Association of Pharmaceutical Scientists*, *American Association of Pharmaceutical Scientists* 10(5): 72-779.
- [AOAC] Association of Official Analytical Chemist. 2005. Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists. Washington, DC (US): AOAC.
- Chen R, Yong Q, Li R, Zhang Q, Liu D, Wang M, Xu Q. 2010. Methazolamide calcium phosphate nanoparticles in a ocular delivery system. *Yakugaku Zasshi*. 130(3): 419-424.
- Dahlan K, Sari YW, Yiniarti E, Soejoko DS. 2006. Karekterisasi gusus fosfat dan karbonat dalam tulang tikus dengan *Fourier Transform Infra-Red* (FT-IR) spectroscopy. *Indonesian Journal of Materials Science*. 10: 221-224.
- Dongoran N, Kustiyah L, Marliyati SA. 2007. Pembuatan susu kedelai berkalsium

- tinggi dengan penambahan tepung tulang ikan kakap merah (*Lutjanus sanguineus*). *Media Gizi dan Keluarga*. 31(1): 71-79.
- Estrela C, Holland R. 2003. Calcium Hydroxide: Study Based on Scientific Evidences. *Journal of Applied Oral Science*. 11(4): 269-82.
- Frandsen RD. 2002. Anatomy and Physiology of Farm Animals, 7th edition. Colorado (US): Wiley-Blackwell.
- Giraldo-Betancur AL, Espinosa-Arbelaez DG, Real-Lopez A, Millan-Malo BM, Rivera-Munoz EM, Gutierrez-Cortez E, Pineda-Gomez P, Jimenez-Sandoval S, Rodriguez-Garcia ME. 2013 Comparison of physicochemical properties of bio and commercial hydroxyapatite. *Current Applied Physics*. 13(7): 1383-1390.
- Hanura AB, Trilaksana W, Suptijah P. 2017. Karakterisasi nanohidroksiapatit tulang tuna (*Thunnus* sp.) sebagai sediaan biomaterial. *Jurnal Ilmu dan Teknologi Kelautan Tropis*. 9(2): 619-629.
- Hemung BO. 2013. Properties of tilapia bone powder and its calcium bioavailability based on transglutaminase assay. *International Journal of Bioscience, Biochemistry and Bioinformatics*. 3(4): 306-309.
- Huang YC, Hsiao PC, Chai HJ. 2011. Hydroxyapatite extracted from fish scale: Effects on MG63 osteoblast-like cells. *Ceramics International*. 37: 1825-1831.
- Kett Electric Laboratory. 1981. Operating instruction kett digital whitenessmeter. Kett Electric Laboratory. Tokyo (JP). 21p.
- Kim SK, Mendis E. 2006. Bioactive compounds from marine processing by products – A review. *Food Research International*. 39: 383-393.
- Kirk, Othmer. 1964. Encyclopedia of Chemical Technology. New York (US): John Wiley & Sons, Inc.
- [KKP] Kementerian Kelautan dan Perikanan. 2015. *Kelautan dan Perikanan dalam Angka*. Jakarta (ID): Kementerian Kelautan dan Perikanan.
- [KKP] Kementerian Kelautan dan Perikanan. 2017. Kuota Penangkapan Ikan Tuna Sirip Biru Selatan Indonesia Sebesar 750 ton. [terhubung berkala] <http://kkp.go.id> (10 Desember 2017).
- Lesbani A, Setiawati Y, Mika RAM. 2011. Karakterisasi kitin dan kitosan dari cangkang kepiting bakau (*Scylla serrata*). *Jurnal Penelitian Sains*. 14(3C): 32-36.
- Luu PH, Nguyen MH. 2009. Recovery and utilization of calcium from fish bones byproducts as a rich calcium source. *Tap Chi Khoa Hoc Va Cong Nghe*. 47: 91-103.
- Malde MK, Bugel S, Kristensen M, Malde K, Graff IE, Pedersen JI. 2010. Calcium from salmon and cod bone is well absorbed in young healthy men: a double blinded randomised crossover design. *Nutrition and Metabolism*. 7: 1-9.
- Malvern. 2012. A Basic Guide to Particle Characterization. Worcestershire (UK): Malvern Instruments Limited.
- Mathew M, Takagi S. 2001. Structures of Biological Minerals in Dental Research. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*. 106: 1035-1044.
- Mohanraj VJ, Chen Y. 2006. Nanoparticles – A Review. *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*. 5(1): 561-573.
- Moreno CE, Magda K, Robert TZ. 1974. Fluoridated hydroxyapatite solubility and caries formation. *Nature*. 247: 64-65.
- Nemati M, Huda N, Ariffin F. 2017. Development of calcium supplement from fish bone wastes of yellowfin tuna (*Thunnus albacares*) and characterization of nutritional quality. *International Food Research Journal*. 24(6): 2419-2426.
- Pigott GM, Tucker BW. 1990. Seafood: Effects of Technology on Nutrition. New York (US): Marcel Dekker Inc.
- Reo AR. 2011. Pengaruh perbedaan konsentrasi larutan garam dan lama pengeringan terhadap mutu ikan layang asin dengan kadar garam rendah. *Pacific Journal*. 2(6): 1118-1122.
- Riyanto B, Maddu A, Nurrahman. 2013. Material biokeramik berbasis hidroksiapatit tulang ikan tuna. *Jurnal*

- Pengolahan Hasil Perikanan Indonesia*. 16(2): 119-132.
- Steel RGD, Torrie JH. 1993. *Principles and Procedures of Statistics Indeks*. Penerjemah: Sumantri B. Jakarta (ID): PT. Gramedia Pustaka Utama.
- Suptijah P, Jacoeb AM, Deviyanti N. 2012. Karakterisasi dan bioavailabilitas nanokalsium cangkang udang vanname (*Litopenaeus vannamei*). *Jurnal Akuatika*. 3(1): 63-73.
- Techochatchawal K, Therdthai N, Khotavivattana S. 2009. Development of calcium supplement from the bone of Nile Tilapia (*Tilapia nilotica*). *Asian Journal of Food and Agro-Industry*. 2(4): 539-546.
- Trilaksani W, Salamah E, Nabil M. 2006. Pemanfaatan limbah tulang ikan tuna (*Thunnus* sp.) sebagai sumber kalsium dengan metode hidrolisis protein. *Buletin Teknologi Hasil Perikanan*. 9(2): 34-45.
- Venkatesan J, Kim SK. 2010. Effect of temperature on isolation and characterization of hydroxyapatite from tuna (*Thunnus obesus*) bone. *Materials*. 3:4761-4772.
- Winarno FG. 2002. *Kimia Pangan dan Gizi*. Jakarta (ID): Gramedia.