

PENENTUAN KONSTANTA LAJU PENURUNAN KADAR IODAT DALAM GARAM BERIODIUM

[Determination of the Rate Constant on the Decrease of Iodate Content in Iodized Salt]

Wisnu Cahyadi

Jurusan Teknologi Pangan, Fakultas Teknik, Universitas Pasundan Bandung

Diterima 25 Februari 2006 / Disetujui 19 Juni 2006

ABSTRACT

Potassium iodate used as the source of iodine can be decomposed to become the other species i.e. iodide and iodine during processing and storage. The objective of this research was determination of the rate constant on the decrease of iodate content in iodized salt. The method was used to determine the temperature and the length of storage effects on iodate stability in iodized salt. The research was obtained the rate constant on the decrease of iodate content in iodized salt (K) 2.55×10^{-8} ppm day⁻¹ and energy of activation (E_a) 12.002 kcal mol⁻¹ K⁻¹.

Key words : Potassium iodate stability, iodized salt and the rate constant on the decrease of iodate

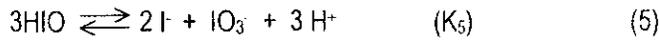
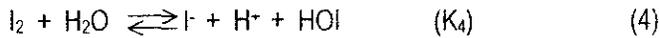
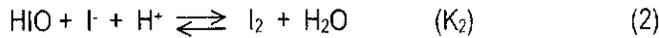
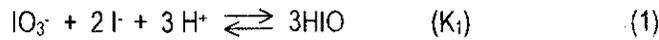
PENDAHULUAN

Kalium iodat memiliki rumus molekul KIO_3 dan bobot molekul 214,02 g mol⁻¹ serta mempunyai komposisi I = 59,3 %, K = 18,27 %, O = 22,43 %, berupa serbuk hablur putih, atau kristal yang tidak berbau, titik leleh 560 °C dan bobot jenis 3,89 g/ml. Mempunyai kelarutan 9,16 g/100 g air pada suhu 25°C dan 32,2 g/100 g air pada suhu 100°C. (Othmer and Kirk, 1995). Senyawa iodat stabil dalam bentuk padat tetapi harus dihindarkan terjadinya sentuhan dengan beberapa zat organik pereduksi dan dengan beberapa bahan yang mudah terbakar. Kalium iodat lebih stabil dari pada kalium iodida, maka kalium iodat direkomendasikan oleh World Health Organization sebagai bahan iodinasi garam untuk konsumsi manusia dalam upaya penanggulangan gangguan akibat kekurangan iodium. Persyaratan umum kalium iodat yang boleh digunakan menurut UNICEF adalah sebagai berikut : (1) kemurnian kalium iodat minimal 90%; (2) kehalusan 100 mesh; (3) tidak mengandung logam berbahaya seperti timbal, merkuri, seng, tembaga dan arsen, (4) *food grade*. Kandungan unsur-unsur garam acuan (ion logam) seperti besi, tembaga dan mangan cukup potensial berperan sebagai senyawa-senyawa pereduksi pada garam, meskipun dalam jumlah yang relatif sedikit (WHO, 1999).

Kestabilan iodat dalam garam beriodium dipengaruhi oleh beberapa faktor di antaranya kelembaban udara, suhu dan waktu penyimpanan, jenis pengemas, adanya logam terutama besi, kandungan air, cahaya dan keasaman. Faktor-faktor tersebut merupakan penyebab terjadinya penurunan mutu garam beriodium selama penyimpanan, proses pengolahan dan

pemasakan. Kinetika (perubahan) kemunduran mutu, sangat penting artinya baik dalam pengolahan maupun distribusi pangan. Beberapa peneliti telah melaporkan fenomena *leaching* pada garam seperti yang dilaporkan oleh Chauhan, namun umumnya masih bersifat kualitatif. Peristiwa *leaching* tidak akan mempengaruhi jumlah iodat dalam garam selama kemasan yang digunakan bagus. Penurunan kadar iodium yang terbesar terjadi pada garam yang disimpan dalam kemasan plastik dari pada di dalam botol gelas, dan yang disimpan pada suhu 37°C dan kelembaban relatif di bawah 76%. Selain itu juga kestabilan iodium akan dipengaruhi oleh jenis pangan, kandungan air dan suhu pemanasan pada saat pemasakan. Menurunnya kandungan iodium pada saat pemasakan ini berkisar antara 36,6% sampai 86,1% (Diosady, et al., 1998; Bhatnagar, et al., 1997; Chauhan, et al., 1992; Wang, et al., 1999).

Reaksi kesetimbangan pembentukan spesi iodium dari iodat dapat berlangsung melalui beberapa tahap. Reaksi tahap pertama adalah pembentukan asam hipiodit dan terjadi pada pH yang rendah (asam), reaksi tahap ke dua adalah pembentukan iodium dan selanjutnya dapat membentuk triiodida dengan konstanta kesetimbangannya (K_{eq}) adalah $K_1 = 9,01 \times 10^{-9}$, $K_2 = 2,07 \times 10^{-12}$ dan $K_3 = 736$ pada suhu 25°C, reaksinya adalah sebagai berikut (Bichsel, et al., 1999)



Senyawa iodium dalam larutan yang encer dapat dihidrolisis menjadi iodida dan asam hipiodit dengan konstanta kesetimbangannya (K_4) adalah $5,4 \times 10^{-13}$ pada suhu $25^\circ C$. Konstanta disosiasi (K_5) untuk asam hipiodit adalah $2,3 \times 10^{-11}$ dan pH pengaruhnya sedikit dalam pembentukan ion hipiodit (IO^-). Asam hipiodit kemudian dapat mengalami disproporsionasi membentuk iodida dan iodat pada pH yang lebih tinggi, reaksi ini berlangsung cukup lama dan memerlukan waktu beberapa jam atau beberapa hari tergantung dari keadaan pH, suhu, konsentrasi dan molekul-molekul terlarut lainnya, reaksi tersebut berlangsung dalam suasana basa. Kenaikan pH dari 8 menjadi 10 membuat reaksi tersebut menjadi 4-5 kali lebih cepat (Othmer and Kirk, 1995).

Pengaruh suhu terhadap kecepatan reaksi kimia pertama kali diungkapkan oleh van't Hoff pada 1884, kemudian diperluas oleh Hood dan Arrhenius pada 1885 serta 1889. Selanjutnya Labuza pada 1980 mengaplikasikannya terhadap kemunduran mutu bahan makanan (Suyitno, 1997).

Beberapa hal yang diperlukan untuk menggambarkan grafik Arrhenius adalah data penurunan kadar iodat paling sedikit pada tiga macam suhu, kondisi kritis pada akhir masa simpan dan orde reaksi penurunan kadar iodat. Makin tajam kemiringan garis, menunjukkan bahwa bahan yang bersangkutan dalam hal ini garam beriodium lebih peka terhadap pengaruh suhu (Connors, K.A., et al., 1986; Suyitno, 1997).

Pengaruh suhu terhadap kecepatan reaksi produk obat dan pangan sudah banyak diungkapkan dengan model-model matematik. Berdasarkan fakta ini dijelaskan seberapa jauh reaksi akan berlangsung lebih cepat, jika obat-obatan maupun pangan disimpan dalam suhu tinggi. Jika faktor akselerasi suhu ini bisa ditentukan, maka dapat dilakukan ekstrapolasi ke suhu yang lebih rendah dimana umumnya produk tersebut didistribusikan. Selanjutnya faktor akselerasi tersebut dimanfaatkan untuk memperkirakan umur simpannya. Dalam mempelajari umur simpan, faktor akselerasi suhu ($^\circ C$) ini disebut Q_{10} yang didefinisikan sebagai :

$$Q_{10} = \frac{k \text{ pada suhu } (T + 10)}{k \text{ pada suhu } T} = \frac{\text{umur simpan pada suhu } T}{\text{umur simpan pada suhu } (T + 10)} \quad \dots\dots\dots (2)$$

Pengaruh suhu terhadap kecepatan reaksi atau stabilitas iodat dalam garam beriodium dapat dikaji secara empiris dari berbagai aspek antara lain termodinamika dan statistik. Pada dasarnya, harga logaritmik dari konstanta kecepatan reaksi penurunan kadar iodat adalah berbanding terbalik dengan suhu mutlaknya, dengan kata lain kecepatan reaksi (k) sangat terpengaruh oleh faktor suhu. Fenomena tersebut oleh Arrhenius dinyatakan dalam persamaan matematis 1, k_0 = faktor pre-eksponensial, E_a = energi aktivasi, yaitu energi ekstra yang diperlukan oleh substrat untuk mencapai tingkatan probabilitas yang tinggi bagi berlangsungnya suatu reaksi, R = konstanta gas ($1,986 \text{ kal/mol K}$) dan T = suhu (K) (Suyitno, 1997).

Perlu kiranya untuk diketahui batas akurasi faktor ekstrapolasi secara teoritis maupun praktis bagi keperluan ekonomis dan legalitas. Penentuan prakiraan umur simpan suatu produk pangan dapat dilakukan pada suhu dan harga Q_{10} yang bervariasi, dianggap bahwa nilai Q_{10} bersifat tetap. Perbedaan nilai Q_{10} sedikit saja (misalnya 0,5 point) dapat menghasilkan prakiraan umur simpan yang cukup besar, dan cara menghitung Q_{10} dapat digunakan rumus sebagai berikut (Connors, K.A., et al., 1986; Suyitno, 1997) :

$$\begin{aligned} k_2/k_1 &= e^{E_a(10)/1,987 T_1 T_2} \\ Q_{10} &= e^{E_a(10)/1,987 T_1 T_2} \\ \log Q_{10} &= \frac{2,19 E_a}{T(T + 10)} \quad \dots\dots\dots (3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} k &= k_0 e^{-E_a/RT} \quad \dots\dots\dots (1) \\ \ln k &= \ln k_0 - \left[\frac{E_a}{R} \right] \frac{1}{T} \end{aligned}$$

METODOLOGI

Bahan dan alat

Pereaksi pasangan ion atau ion lawan yaitu tetra butil ammonium klorida 0,001 M (E. Merck), pelarut (fase gerak) yang digunakan metanol pro HPLC (JT. Beacker) dan dapar fosfat 0,01 M), asetoneitril pro HPLC (JT. Beacker), KIO_3 p.a (E. Merck), KI p.a (E. Merck), NaCl p.a (E. Merck), aquabidest, KH_2PO_4 0,01 M p.a (E. Merck) dan bahan penunjang penelitian lainnya.

Seperangkat sistem kromatografi cair kinerja tinggi (HPLC) Hitachi-Tokyo Jepang, penyuntik sampel, detektor serapan ultra violet, kolom fase balik (Phenomenex, C 18, Bondclone, 3,9 x 300 mm, ukuran partikel 10 μ m), kolom fase diam, dan peralatan penunjang penelitian lainnya.

Penyiapan bahan dan praperlakuan sampel

Pada penelitian ini dilakukan penyiapan bahan yang murni yaitu larutan standar spesi iodium (I^- dan IO_3^-), sampel simulasi garam beriodium, kemudian dilakukan pengujian dan pengukuran dengan metode kromatografi cair kinerja tinggi pasangan ion, selanjutnya dilakukan perhitungan dengan metode statistik. Selain penyiapan bahan untuk sampel, juga disiapkan pereaksi untuk analisis seperti pereaksi ion lawan tetrabutyl amonium klorida, larutan dapar kalium dihidrogen fosfat dan metanol.

Semua sampel yang akan dianalisis dilakukan praperlakuan secara khusus untuk memisahkan senyawa dalam sampel yang akan dianalisis dari bahan-bahan lain yang akan menimbulkan gangguan pada saat dilakukan pengujian dan pengukuran. Kemudian dilakukan penyaringan vakum dengan menggunakan kertas saring khusus (0,22 dan 0,45 μ m) dan dilakukan sentrifugasi bila perlu. Hal tersebut dilakukan pada kondisi sampel tidak berubah (stabilitas sampel) (Kathleen, A.S., et al., 2003).

Kondisi optimum kromatografi

Kondisi optimum yang digunakan pada penelitian ini adalah komposisi fase gerak (metanol : dapar KH_2PO_4 0,01 M = 10 : 90), jenis dan konsentrasi ion lawan adalah tetrabutyl ammonium klorida (TBAK) 0,001 M, pH optimum 7,0, kondisi suhu percobaan 27°C, laju alir = 1 ml/menit, detektor ultra violet λ 226 nm dan jenis kolom fase balik (Phenomenex, Bondclone, C 18, ukuran 300 x 3,9 mm, ukuran partikel 10 μ m) (Cahyadi, W., et al., 2004).

Penentuan konstanta laju penurunan kadar iodat dalam garam beriodium

Pada penelitian ini dilakukan pengujian terhadap penurunan kadar iodat dalam sampel garam beriodium simulasi yang disimpan pada kondisi suhu yang berbeda dari suhu kamar sampai suhu kritis. Sampel ditimbang 183,4 mg kalium iodat, dicampurkan

ke dalam 1,5 kg natrium klorida p.a. dalam ribbon blender dan diaduk selama 10 menit sampai homogen (garam tersebut mengandung iodat 99,77 mg kg^{-1}). Sampel di masukkan ke dalam 32 kantong plastik jenis high density polyethylene (HDPE), masing-masing beratnya \pm 50 g, lalu disimpan dalam climatic chamber pada kondisi suhu 26°C selama 14 hari. Masing-masing sampel ditimbang \pm 100 mg, dimasukkan ke dalam labu takar 10 mL, dilarutkan dan diencerkan dengan aquabidest sampai tanda batas, kemudian dilakukan pengujian dan pengukuran setiap dua hari sekali. Percobaan tersebut dilakukan kembali dengan cara yang sama pada kondisi suhu penyimpanan yang berbeda, yaitu 40°C, 60°C, dan 100°C.

HASIL DAN PEMBAHASAN

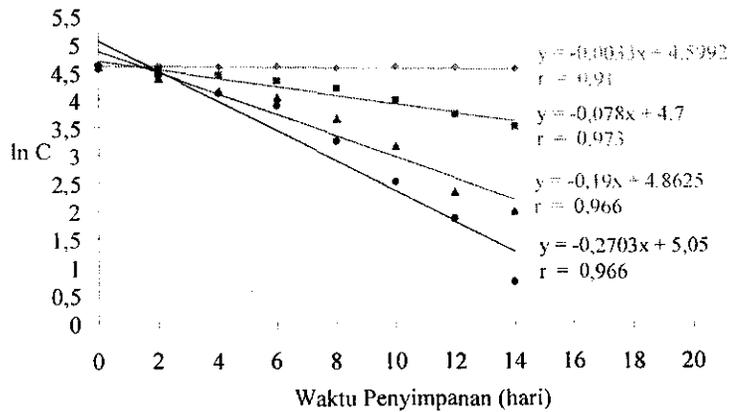
Produk garam beriodium akan mengalami penurunan mutu dan penguraian iodat menjadi spesi iodium lain dengan bertambahnya umur simpan. Faktor yang mempengaruhi kecepatan terjadinya penguraian iodat menjadi spesi iodium lain itu di antaranya suhu, kelembaban, oksigen (O_2), kandungan air, keasaman, sinar matahari, jenis pengemas, lama penyimpanan dan zat-zat pengotor yang bersifat reduktor atau higroskopis. Metode yang digunakan untuk menentukan konstanta laju reaksi penguraian iodat menjadi spesi iodium lain dalam garam beriodium adalah *Accelerated Self-Life Test* (ASLT). Metode ini dilakukan dengan mempercepat proses atau reaksi penurunan mutu (persentase penurunan kadar iodat) dalam suatu percobaan dengan menaikkan suhu penyimpanan pada beberapa tingkat yaitu 26, 40, 60 dan 100°C, dengan lama penyimpanan 14 hari. Hasil perhitungan regresi linier penurunan kadar iodat pada suhu dan lama penyimpanan yang berbeda dapat dilihat pada Tabel 1 dan Gambar 1.

Konstanta laju penurunan mutu pada suhu yang bervariasi bisa dihitung berdasarkan perhitungan matematis yaitu dengan metode kinetika reaksi menurut teori Arrhenius. Pada dasarnya, harga logaritmik dari konstanta kecepatan reaksi adalah sebanding dengan seper suhu mutlaknya seperti yang terlihat pada Tabel 2 dan Gambar 2. Dengan kata lain kecepatan reaksi (k) sangat terpengaruh oleh faktor suhu. Jenis parameter yang diuji dalam penelitian ini adalah penurunan kadar iodat dalam garam beriodium. Hasil pengujian dan penentuan laju kecepatan penurunan kadar iodat dalam garam beriodium mengikuti reaksi orde satu dengan konstanta laju penurunan kadar iodat dalam garam beriodium (K) adalah $2,55 \times 10^{-9}$ mg kg^{-1} hari $^{-1}$ dan energi aktivasi (E_a) sebesar 12,002 kkal/mol/K, seperti yang terlihat pada Tabel 3.

Tabel 1. Hasil perhitungan regresi linier penurunan kadar iodat pada suhu dan lama penyimpanan yang berbeda

Lama Penyimpanan (Hari)	Suhu (K)							
	299		313		333		373	
	Kadar IO ₃ ⁻ (bpj)	ln C ^a	Kadar IO ₃ ⁻ (bpj)	ln C ^a	Kadar IO ₃ ⁻ (bpj)	ln C ^a	Kadar IO ₃ ⁻ (bpj)	ln C ^a
0	99,37	4,60	97,84	4,58	98,79	4,59	99,90	4,60
2	98,39	4,59	91,62	4,52	79,84	4,38	82,28	4,41
4	98,31	4,59	84,13	4,43	63,49	4,15	60,42	4,10
6	98,11	4,58	75,23	4,32	56,48	4,03	47,43	3,86
8	95,54	4,56	66,75	4,20	38,70	3,65	25,70	3,25
10	97,61	4,58	52,79	3,97	23,56	3,16	12,27	2,51
12	95,70	4,56	40,75	3,71	10,16	2,32	6,36	1,85
14	95,13	4,55	33,15	3,50	7,24	1,98	2,04	0,71

a. ln C = ln kadar penurunan iodat

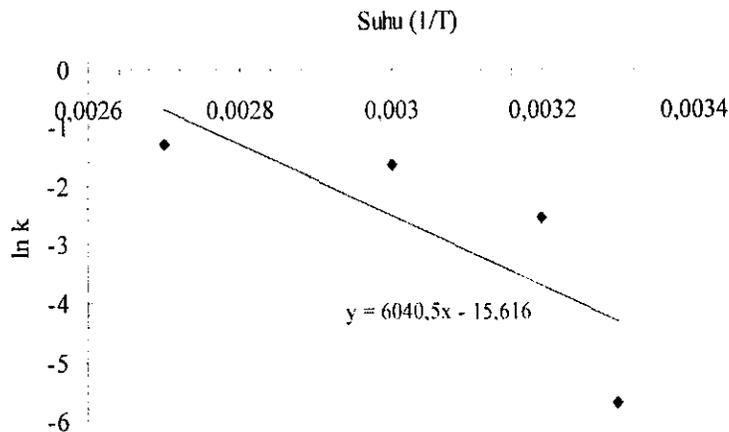


Gambar 1. Kurva regresi linier hubungan antara waktu penyimpanan dengan ln penurunan kadar iodat pada suhu yang berbeda

Tabel 2. Hubungan konstanta penurunan kadar iodat (k) dengan suhu (1/T)

Suhu (K)	Suhu (1/T)	k	-k	ln k
299	0,0033	-0,0033	0,0033	-5,71
313	0,0032	-0,0780	0,0780	-2,55
333	0,0030	-0,1900	0,1900	-1,66
373	0,0027	-0,2703	0,2703	-1,31

Energi aktivasi (Ea) = 6040,5 x 1,987 kal mol⁻¹ K⁻¹
 = 12,002 kkal mol⁻¹ K⁻¹



Gambar 2. Kurva regresi linier hubungan antara konstanta laju penurunan kadar iodat (ln k) dengan suhu (1/T)

Tabel 3. Konstanta laju spesiasi iodat pada suhu yang berbeda

Suhu (K)	Suhu (1/T)	Konstanta laju spesiasi iodat (mg kg ⁻¹ hari ⁻¹)
299	0,0033	1,69 x 10 ⁻⁹
313	0,0032	4,15 x 10 ⁻⁹
333	0,0030	1,35 x 10 ⁻⁸
373	0,0027	8,25 x 10 ⁻⁸
Konstanta laju rata-rata		2,55 x 10 ⁻⁸

Melihat harga K dan Ea yang cukup besar menunjukkan bahwa kalium iodat cukup stabil dalam garam periodium selama waktu penyimpanan tertentu, akan tetapi dengan adanya air, suhu, zat reduktor dan pengotor, asam, cahaya dan jenis pengemas serta proses pengolahan yang kurang tepat, hal ini dapat menyebabkan terjadinya penurunan kadar iodat dan terurai membentuk spesi iodida (I⁻) dan iodium (I₂), proses ini dapat dilihat pada Gambar 3. Diketuinya harga konstanta laju penurunan kadar iodat (K) dan energi aktivasi (Ea) maka dapat menghitung perkiraan besarnya penurunan kadar iodat dari garam periodium dalam waktu penyimpanan tertentu dengan menggunakan metode kinetika reaksi menurut teori Arrhenius. Selain itu dengan metode ini dapat memperkirakan waktu yang dibutuhkan untuk masa simpan produk garam periodium yang berdasarkan parameter kandungan iodiumnya (sebagai iodat) (Connors, K.A., et al., 1986; Diosady, L.L., et al., 1998; Suyitno, 1997).

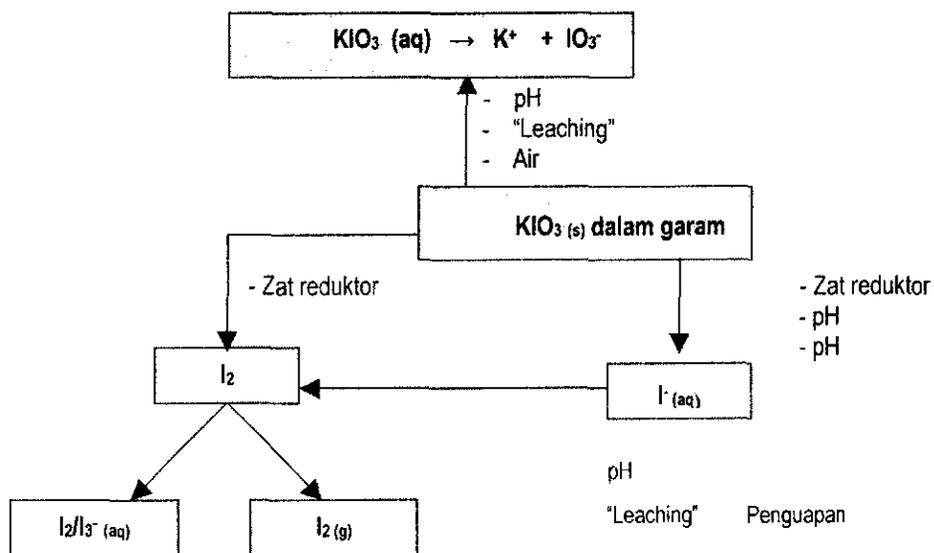
Ukuran kepekaan produk terutama terhadap suhu berkaitan dengan kecepatan reaksinya setiap 10°C

atau lebih dikenal dengan istilah faktor akselerasi suhu (Q₁₀). Berdasarkan fakta ini dapat dijelaskan seberapa jauh reaksi akan berlangsung lebih cepat, jika garam periodium disimpan dalam suhu tinggi atau digunakan dalam proses pengolahan pangan. Jika faktor akselerasi suhu ini dapat ditentukan maka dapat dilakukan ekstrapolasi ke suhu lebih rendah yang pada umumnya produk tersebut didistribusikan. Selanjutnya faktor akselerasi tersebut dimanfaatkan untuk memprakirakan umur simpannya (Connors, K.A., et al., 1986; Suyitno, 1997). Hasil penentuan dan perhitungan faktor aselerasi suhu disajikan pada Tabel 4.

Tabel 4. Pengaruh suhu terhadap umur simpan untuk berbagai nilai Q₁₀ yang konstan

Suhu (°C)	Perkiraan umur simpan (hari)			
	Q ₁₀ = 2 ^a	Q ₁₀ = 3 ^a	Q ₁₀ = 4 ^a	Q ₁₀ = 5 ^a
50°	3	3	3	3
40°	6	9	12	15
30°	12	27	48	75
20°	24	81	144	375

a Asumsi nilai faktor Q₁₀ dengan perbedaan sebesar 1 point = 2, 3, 4, dan 5, dan perkiraan umur simpan pada suhu 50°C adalah 3 hari.



Gambar 3. Mekanisme spesiasi iodat menjadi spesi iodium lain dalam garam periodium

KESIMPULAN

Hasil penelitian menunjukkan konstanta laju penurunan kadar iodat dalam garam beriodium (K) adalah $2,55 \times 10^{-8} \text{ mg kg}^{-1} \text{ hari}^{-1}$ dan energi aktivasi (E_a) sebesar 12,002 kkal/mol/K. Melihat harga K dan E_a yang cukup besar menunjukkan bahwa kalium iodat cukup stabil dalam garam beriodium selama waktu penyimpanan tertentu, akan tetapi dengan adanya air, suhu, zat reduktor dan pengotor, asam, cahaya dan jenis pengemas serta proses pengolahan yang kurang tepat, hal ini dapat menyebabkan terjadinya penurunan kadar iodat dan terurai membentuk spesi iodida (I⁻) dan iodium (I₂). Diketahuinya harga konstanta laju penurunan kadar iodat (K) dan energi aktivasi (E_a) maka dapat menghitung perkiraan besarnya penurunan kadar iodat (atau umur simpan) dari garam beriodium.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada *International Foundation for Science* (IFS) Swedia yang telah mendanai penelitian ini melalui *Research Project of First IFS Research Grant*, dengan Kontrak Nomor E/3843-1, tanggal 13 Juni 2005.

DAFTAR PUSTAKA

- Bhatnagar, A., Maharda, N.S., Ambardar, V.K., Dham, D.N., Magdum, M. and Sankar, R., 1997, Iodine Loss from Iodised Salt on Heating, *Indian J. Pediatr.* 64(6), Nov-Dec, 883-885.
- Bichsel, Y. and von Gunten, U., 1999, Determination of Iodine and Iodate by Ion Chromatography with Postcolumn Reaction and UV/Visible Detection, *J. Anal. Chem.* 71(1), 34-38.
- Cahyadi, W., Kurnia, F., Slamet, I., and Kartadarma, E., (2004), Ion Pair-High Performance Liquid Chromatography for the Determination of Iodine Species in Iodized Salt, *ASEAN Food Journal*, 13 (1) ; 53-60.
- Chauhan, S.A., Bhatt, A.M., Bhatt, M.P. and Majeethia, K.M., 1992, *Stability of Iodized Salt with Respect to Iodine Content*, India Research and Industry, V 37, 38-41
- Connors, KA., Gordon, L.A. and Valentino, J.S., 1986, *Chemical Stability of Pharmaceuticals*, 2nd edition, John Willey & Sons, New York, 8-31, 83-105.
- Diosady, L.L., Alberti, J.O., Venkatesh Mannar, M.G. and Stone, T., 1998, Stability of Iodine in Iodized Salt Used for Correction of Iodine Deficiency Disorders II, *Food Nutr. Bul.*, 19 (3), 239-249.
- Kathleen, A.S. and Peter H.S., 2003, Sensitive Determination of Iodine Species, Including Organo-iodine, for Freshwater and Seawater Samples Using HPLC and Spectrophotometric Detection, *Anal. Chim. Acta*, 482, 59-71.
- Othmer-Kirk, 1995, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th edition, by John Willwy & Sons, Inc., 710-731.
- Suyitno, 1997, *Dasar-dasar Kinetika Kemunduran Mutu*, PAU Pangan dan Gizi, Universitas Gajah Mada, Yogyakarta.
- Wang, G.Y., Zhou, R.H., Wang, Z., Shi L. and Sun M., 1999, Effects of Storage and Cooking on the Iodine Content in Iodized Salt and Study on Monitoring Iodine Content in Iodized Salt, *Biomed. Environ. Sci.* 12 (1), Marc, 1-9.
- World Health Organization, 1999, *World Health Organization Sets Out to Eliminate Iodine Deficiency Disorder*, WHO , WHA in Geneva.