

PENURUNAN KANDUNGAN BENZO(A)PYRENE ASAP CAIR DENGAN ZEOLIT DALAM UPAYA MENINGKATKAN KEAMANAN PANGAN

I Ketut Jaya ¹⁾, Purnama Darmadji ²⁾, Suhardi ²⁾

ABSTRAK

Benzo(a)pyrene atau 3,4-benzopyrene merupakan senyawa karsinogenik dari kelompok hidrokarbon polisiklis aromatis yang dihasilkan dari pembakaran bahan organik. Senyawa ini juga digunakan sebagai indikator kontaminasi karena paling banyak terdapat dalam yang mencemari lingkungan. Produk pengasapan baik secara langsung maupun menggunakan asap cair diketahui mengandung benzo(a)pyrene. Oleh karena itu berbagai upaya telah dilakukan untuk menurunkan kandungan benzo(a)pyrene dalam asap cair seperti penyaringan, destilasi maupun menurunkan suhu pirolisis.

Salah satu bahan penyerap yang telah banyak digunakan dalam berbagai bidang seperti pertanian, peternakan kesehatan dan lingkungan adalah zeolit. Zeolit dapat dimanfaatkan sebagai penyaring molekuler, penukar ion, penyerap bahan dan katalisator. Oleh karena itu maka dicoba menggunakan zeolit untuk mengurangi kandungan benzo(a)pyrene asap cair tempurung kelapa yang dibuat pada suhu pirolisis 400 °C.

Penelitian ini dilakukan dengan melewati asap cair tempurung kelapa pada kolom zeolit yang telah mengalami beberapa cara aktivasi, kemudian menentukan kandungan benzo(a)pyrene asap cair yang telah dilewatkan zeolit tersebut dengan metoda Tonogai et al. (1982). Untuk mengetahui kandungan senyawa fungsional asap cair yang lain, maka dilakukan analisa dengan kromatografi gas (GC).

Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa zeolit mampu menyerap benzo(a)pyrene asap cair. Kemampuan zeolit menyerap benzo(a)pyrene dipengaruhi oleh cara aktivasinya, dimana zeolit aktif dapat menurunkan sampai 78,97 % dari kandungan mula-mula 41,14 ng/ml, sedangkan zeolit klorida, fluorida, amonium dan zeolit alam masing-masing menurunkan sebesar 48,73; 43,91; 38,85 dan 25,93 %. Analisis senyawa fungsional menunjukkan bahwa terjadi penurunan senyawa fenol dalam asap cair yang telah dilewatkan zeolit aktif, klorida, fluorida dan amonium masing-masing sebesar 49,38; 44,58; 35,92 dan 17,94 %.

PENDAHULUAN

Ditemukannya sifat karsinogen hidrokarbon polisiklis aromatis (HPA) dalam asap kayu telah meningkatkan banyak penelitian dalam analisis asap dan makanan yang diasap (Hamm, 1976). Salah satu senyawa HPA yang banyak menjadi perhatian adalah benzo(a)pyrene. Senyawa ini digunakan sebagai indikator kontaminasi HPA dalam makanan karena penyebarannya sangat luas di alam dan sangat karsinogenik (Rhee dan Bratzler, 1968).

¹Pembentukan hidrokarbon polisiklis aromatis dalam asap dan makanan dipengaruhi oleh berbagai faktor antara lain komposisi kayu, suhu pirolisis (Tilgner, 1976) dan kandungan lemak bahan (Doremire et al., 1979). Benzo(a)pyrene dijumpai dalam tar batubara, asap rokok dan atmosfer sebagai hasil pembakaran tak sempurna dari senyawa organik terutama yang

¹⁾ Program Pasca Sarjana, Program studi Ilmu dan Teknologi Pangan UGM

²⁾ Fakultas Teknologi Pertanian UGM, Bulak Sumur Yogyakarta 55281

mengandung C dan H (Maga, 1987). Dalam keadaan murni berbentuk kristal berwarna kuning dengan titik cair 179 °C dan titik didih 310-312 °C, berat molekulnya 252, tidak larut dalam air, sedikit larut dalam alkohol, larut dalam benzen, toluen dan xilen (Sax dan Lewis, 1987).

Banyak upaya yang telah dilakukan untuk menurunkan kandungan benzo(a)pyrene, antara lain menurunkan suhu pirolisis asap dibawah 400 °C (Daun, 1979), destilasi kondensat asap cair dan penyaringan dengan pulp selulosa (Gorbatov *et al.*, 1971). Mengingat cara penyaringan dapat menurunkan kandungan benzo(a)pyrene, maka dalam penelitian ini dicoba melakukan penyaringan menggunakan zeolit. Karena zeolit telah banyak dimanfaatkan sebagai penyaring molekuler, penukar ion, penyerap atau pemisah bahan dan katalisator (Anwar *et al.*, 1987).

Tujuan penelitian ini adalah untuk mengevaluasi kandungan benzo(a)pyrene asap cair dan mempelajari cara menurunkan kandungan benzo(a)pyrene dengan zeolit sehingga memperoleh asap cair yang aman.

BAHAN DAN METODE

Bahan

Bahan penelitian ini adalah asap cair dari jenis kayu bakau, kesambi, limbah kayu jati dan tempurung kelapa yang dibuat pada suhu 300, 350 dan 400 °C.

Bahan kimia yang digunakan antara lain : heksan, ether, alumina oxid, Na₂SO₄ unhydrous, benzo(a)pyrene standar, zeolit yang telah diaktivasi.

Metode

Penyiapan asap cair

Tempurung kelapa ditimbang sebanyak 1,5-2,0 kg dan dimasukkan ke dalam reaktor. Reaktor ditutup dan rangkaian kondensor dipasang, kemudian pemanas dihidupkan dan suhu diatur (300, 350 dan 400 °C). Asap yang keluar dari reaktor dialirkan ke dalam pendingin melalui pipa penyalur. Embunan berupa asap cair ditampung dalam botol, sedangkan asap yang tidak dapat diembunkan dibuang melalui pipa penyalur asap sisa.

Penyaringan asap cair dengan zeolit

Zeolit yang akan digunakan terlebih dahulu dikecilkan ukurannya, selanjutnya diaktivasi secara kimia menggunakan asam yaitu HCl, HF dan NH₄NO₃ atau kombinasinya. Perbedaan aktivasi ini digunakan untuk memberi nama pada zeolit seperti zeolit aktif, zeolit khlorida, zeolit fluorida dan zeolit amonium.

Pemakaian zeolit yang telah diaktivasi untuk menyaring asap cair adalah 1:10 (b/v) yang dimasukkan ke dalam kolom kaca. Selanjutnya asap cair tempurung kelapa dimasukkan dan hasil penyaringan ditampung dalam erlenmeyer.

Penentuan kandungan benzo(a)pyrene dan senyawa fungsional asap cair.

Spektroskopi fluoresensi

Analisa kandungan benzo(a)pyrene asap cair tempurung kelapa sebelum dan sesudah disaring dalam zeolit menggunakan Spektrofluorosens Hitachi F-4000 yang dilengkapi dengan pencatat data.

Cara analisis mengacu pada metode Tonogai *et al.* (1982) yaitu dengan mengekstraksi asap cair menggunakan heksan : eter (4:1) sebanyak dua kali. Lapisan heksan : eter (4:1) ditampung dan dipekatkan dalam water bath dengan suhu 50 °C. Larutan pekat tersebut selanjutnya dimasukkan ke dalam kolom kaca (30 x 15 mm dd) yang telah diisi 15 g alumina oxid pada bagian bawah dan 10g Na₂SO₄ unhydrous pada bagian atas. Elusi pertama menggunakan heksan:eter (4:1) dan eluennya dibuang, sedangkan elusi ke dua menggunakan eter dan ditampung untuk ditera intensitasnya pada spektrofluorometer dengan panjang gelombang eksitasi 295 nm dan emisi 403 nm.

Kromatografi Gas (GC)

Asap cair tempurung kelapa dianalisis dengan GC (Shimadzu) dengan kolom HP5 panjang 30 meter. Detektor yang digunakan *Flame Ionozation Detector* (FID) dengan suhu 270 °C, suhu injektor 260 °C dan suhu kolom awal 50 °C dan akhir 250 °C dengan kenaikan 7,5 °C/menit. Gas pembawa adalah helium dengan kecepatan alir 40 ml/menit pada tekanan 60 Kpa. Kecepatan kertas adalah 1 cm/menit dan banyaknya injeksi 0,08 µl.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Komposisi kimia kayu

Penelitian terhadap komposisi kimia kayu (selulosa dan lignin) menunjukkan bahwa kadar lignin tertinggi didapatkan pada tempurung kelapa yaitu sebesar 41,72 % dan terendah pada kayu bakau yaitu sebesar 31,96 %, sedangkan kadar selulosa tertinggi sebesar 37,94 % pada kayu jati dan terendah sebesar 29,66 % pada tempurung kelapa.

Kandungan benzo(a)pyrene asap cair

Hasil penelitian kandungan benzo(a)pyrene asap cair berbagai jenis kayu dan tempurung kelapa dapat dilihat pada Tabel 1. Perbedaan suhu pembuatan asap cair menghasilkan kandungan benzo(a)pyrene yang berbeda. Semakin tinggi suhu pembuatan asap cair, semakin tinggi pula kandungan benzo(a)pyrenenya (Potthast, 1979 dalam Girard, 1992).

Tabel 1. Kandungan benzo(a)pyrene asap cair beberapa jenis kayu dan tempurung kelapa pada beberapa suhu pirolisis (ppb).

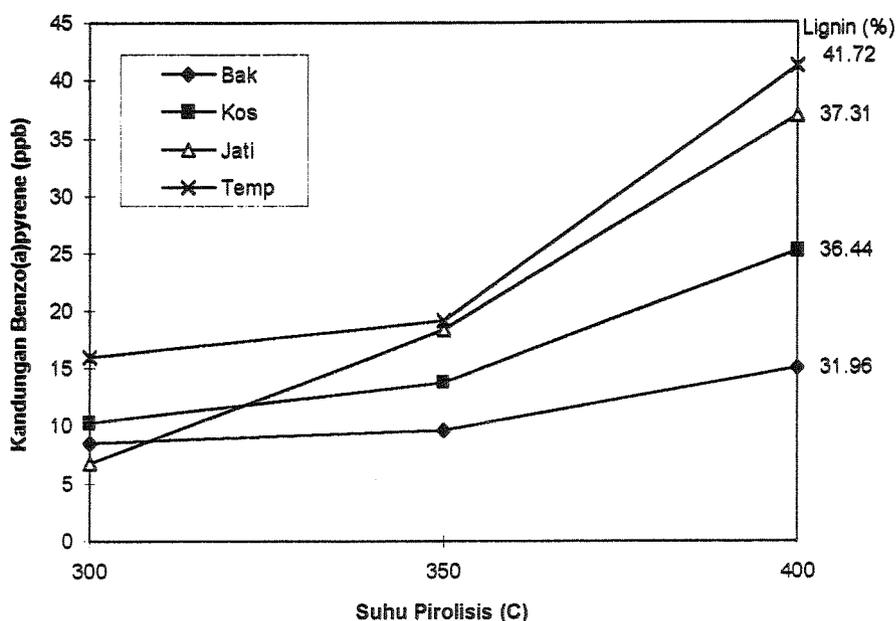
Jenis kayu	Suhu Pirolisis (°C)		
	300	350	400
Bakau	8,5484 ^{ab}	9,6928 ^{ab}	15,1191 ^b
Kosambi	10,3279 ^{ab}	13,7880 ^b	25,3294 ^d
Jati	6,8069 ^a	18,3848 ^c	36,9868 ^e
Tempurung	16,0106 ^b	19,0994 ^c	41,1417 ^f

huruf yang berbeda pada baris dan kolom menyatakan berbeda nyata ($P < 0.05$)

Data tersebut juga menunjukkan bahwa asap cair yang dibuat dari bahan yang berbeda mengandung benzo(a)pyrene yang berbeda pula. Kandungan tertinggi diperoleh pada asap cair tempurung kelapa, karena kandungan ligninnya paling tinggi. Perbedaan jenis kayu berhubungan dengan perbedaan komposisinya terutama kadar lignin. Sesuai pendapat Maga (1986) yang menyatakan bahwa komposisi kayu mempengaruhi kandungan benzo(a)pyrene, dimana kayu yang mengandung lignin yang lebih tinggi akan menghasilkan asap cair dengan kandungan benzo(a)pyrene yang lebih tinggi, karena akan terbakar lebih panas dibandingkan kayu dengan lignin lebih sedikit. Dengan demikian semakin banyak lignin yang terdekomposisi, sehingga lebih banyak benzo(a)pyrene yang terbentuk.

Dari Gambar 1 dapat dilihat bahwa pada semua tingkatan suhu pirolisis, asap cair tempurung kelapa mempunyai kandungan benzo(a)pyrene tertinggi. Namun kayu jati dengan kandungan lignin lebih tinggi dari dua jenis kayu lainnya, pada suhu pirolisis 300 °C mengandung benzo(a)pyrene lebih rendah. Perbedaan ini dapat dilihat dari pola degradasi termal kayu (Fengel dan Wegener, 1995) dimana degradasi komponen kayu berbeda-beda satu dengan lainnya sehingga pada akhirnya akan menghasilkan komposisi destilat yang berbeda. Di dukung oleh pendapat Kudo dan Yoshida (1960) dalam Nicholas (1973) bahwa selulosa mengalami degradasi dengan hebat pada suhu 280 °C dan berakhir pada suhu 300-350 °C. Oleh karena itu suhu pirolisis 300 °C pada kayu yang

mengandung selulosa yang lebih tinggi degradasinya belum sempurna, sehingga akan menghambat degradasi lignin. Dengan demikian benzo(a)pyrene yang terbentuk lebih sedikit.



Gambar 1. Hubungan antara kandungan benzo(a)pyrene asap cair dengan suhu pirolisis dan kadar lignin.

Pemanfaatan zeolit untuk menyerap benzo(a)pyrene

Penggunaan zeolit sebagai penyerap cukup efektif dalam menurunkan kandungan benzo(a)pyrene asap cair (Tabel 2). Penurunan terbesar terjadi pada pemakaian zeolit aktif yaitu 78,97 %, sedangkan zeolit khlorida, fluorida, amonium dan zeolit alam masing-masing menurunkan sebesar 48,73; 43,91, 38,85 dan 25,93 % dari kandungan mula-mula. Penurunan ini disebabkan karena perbedaan cara aktivasi, dimana penggunaan asam yang lebih kuat akan menyebabkan peningkatan pelepasan aluminium dari kerangka zeolit sehingga meningkatkan rasio Si/Al (Trisunaryanti, 1991). Rasio Si/Al yang makin besar akan meningkatkan adsorpsi molekul-molekul organik yang kurang polar dan berinteraksi lemah dengan air dan molekul-molekul lain yang polar (Barrer, 1978). Aktivasi dengan asam juga meningkatkan kristalinitas dan luas permukaan zeolit, dengan demikian kemampuan adsorpsinya akan makin besar.

Tabel 2. Kandungan benzo(a)pyrene asap cair tempurung kelapa pada suhu pirolisis 400°C setelah dilewatkan zeolit yang diaktivasi dengan beberapa jenis asam.

Jenis zeolit	Kandungan benzo(a)pyrene (ppb)
1. Zeolit alam	30,4726 ^e
2. Zeolit aktif	8,6540 ^a
3. Zeolit klorida	21,0956 ^b
4. Zeolit florida	23,0775 ^c
5. Zeolit amonium	25,1591 ^d

huruf yang berbeda menyatakan berbeda nyata ($P < 0.05$)

Analisa kromatogram terhadap komponen-komponen asap cair setelah dilewatkan beberapa jenis zeolit dapat dilihat pada Tabel 3. Analisa tersebut menunjukkan bahwa zeolit juga menyerap komponen lain dalam asap cair. Kemampuan menyerap terhadap komponen lain tergantung pada cara aktivasinya. Zeolit yang diaktivasi dengan asam yang lebih kuat akan lebih banyak menurunkan jumlah puncak dan luas area komponen asap cair dibandingkan kontrol. Zeolit aktif dan zeolit khlorida menurunkan jumlah puncak sampai 16 buah, zeolit fluorida menurunkan sampai 20 buah, sedangkan zeolit amonium tidak menurunkan jumlah puncak, namun menurunkan luas area puncak yang dihasilkan.

Tabel 3. Perubahan luas area kromatogram asap cair tempurung kelapa yang dilewatkan pada zeolit dengan berbagai cara aktivasi.

Jenis zeolit	Jumlah puncak (buah)	Perubahan luas area (waktu retensi)	
		9,535	Penurunan (%)
1. Tanpa zeolit	22	1.152.239	-
2. Zeolit aktif	16	583.262	49,38
3. Zeolit Khlorida	16	638.534	44,58
4. Zeolit Fluorida	20	738.392	35,92
5. Zeolit Amonium	22	945.557	17,94

Penurunan kandungan benzo(a)pyrene ternyata diikuti pula penurunan senyawa fungsional yang lain seperti senyawa fenol pada waktu retensi 9,535. Penggunaan zeolit aktif menurunkan luas area senyawa fenol sampai 49,38 %, sedangkan zeolit khlorida, fluorida dan amonium masing-masing menurunkan sampai 44,58; 35,92 dan 17,94 % dibandingkan kontrol.

KESIMPULAN

Dari pembahasan di atas dapat disimpulkan bahwa perbedaan bahan baku dan suhu pembuatan asap cair menyebabkan perbedaan kandungan benzo(a)pyrene. Kandungan benzo(a)pyrene tertinggi diperoleh pada tempurung kelapa dengan suhu pembuatan 400 °C.

Penggunaan zeolit sebagai penyerap cukup efektif untuk menurunkan kandungan benzo(a)pyrene. Zeolit aktif menghasilkan penurunan tertinggi yaitu sebesar 78,97%, diikuti oleh zeolit khlorida, fluorida, amonium dan zeolit alam masing-masing menurunkan 48,73; 43,91, 38,85 dan 25,93%. Namun penurunan ini juga diikuti dengan penurunan senyawa fungsional, seperti fenol menurun berturut-turut 49,38; 44,58; 35,92 dan 17,94 %.

DAFTAR PUSTAKA

- Anwar, Komar Priatna, Nugraha, Yahya dan Anwar, Moch. 1987. Studi pendahuluan penyerapan gas H₂S oleh zeolit alam asal Bayah. Pusat Pengembangan Teknologi Mineral dan Universitas Padjadjaran, Bandung.
- Barrer, R.M. 1978. Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molekular Sieves. Academic Press, London.
- Daun, H. 1979. Interaction of wood smoke components and foods. Food Technology (32): 66-71.
- Doremire, M.E., G.E. Harmon and D.E. Pratt. 1979. 3,4-benzopyrene in chorcoal grilled meats. A research note. J. Food Sci. 44 (2): 622-623.
- Fengel, D. dan Wegener, G. 1995. Kayu. Kimia, Ultrastruktur, Reaksi-reaksi. Cetakan Pertama Edisi Bahasa Indonesia. Diterjemahkan oleh Hardjono Sastrohamidjojo. Gadjah Mada University Press, Yogyakarta.
- Gorbatov, V.M., N.N. Krylova, V.P. Volovinskaya, Yu.N. Lyaskovskaya, K.I. Bazarova, R.I. Khlamova and G.Ya. Yakovleva. 1971. Liquid smokes for use in curred meats. Food technology (25): 71-77.
- Hamm, R. 1976. Analysis of smoke and smoked foods. A., Rutkowski Editor: Advances in smoking of foods. Pragamon Press, Oxford: 1655.
- Maga, J.A., 1986. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) compotition of Mesquite (*Prosopis fuliflora*) smoke and grilled beef. J. Agric. Food Chem. (34): 249-251.
- Nicholas, Darrel D. 1973. Kemunduran (deteriorasi) kayu dan pencegahannya dengan perlakuan-perlakuan pengawetan. Jilid I: Degradasi dan Proteksi Kayu. Diterjemahkan oleh Haryanto Yoedodibroto. Penerbit Airlangga University Press.
- Rhee, Ki Soon and L.J. Bratzler. 1968. Polycyclic hydrocarbon composition of wood smoke. J. Food Sci. (33): 626-632.
- Sax, N.I. and R.J.jr Lewis. 1987. Howley's Condensed Chemical Dictionary. Van Nostrand Reinhold, New York pp: 133.
- Tilgner, D.J., 1977. The phenomena of quality in the smoke curing process. Pure and Appl.Chem vol.49: 1629-1638. In Advances in smoking of food. Editor A. Rutkowski, Agriculture

University of Warsaw. Pragmon Press, Oxford.

Tonogai, Y., S. Ogawa, M. Toyoda, Y. Ito dan M. Iwaida. 1982. Rapid flourometric determination of benzo(a)pyrene in foods. *J. of Food Protection* Vol 45 (2): 139-142.

Trisunaryanti, Wega. 1991. Modifikasi, Karakterisasi dan Pemanfaatan Zeolit Alam. Tesis-S2. Fakultas Pasca Sarjana UGM., Yogyakarta.