

# PROSES PEMURNIAN ASAP CAIR DAN SIMULASI AKUMULASI KADAR BENZOPYRENE PADA PROSES PERENDAMAN IKAN

*Purification of Liquid Smoke and Simulation of the Benzopyrene Accumulation on Fish during Dipping*

Purnama Darmadji<sup>1)</sup> dan Huda Triyudiana<sup>2)</sup>

## ABSTRACT

*This research was aimed to determine the influence of purification on the concentration of tar and benzopyrene of purified liquid smoke and to simulate the concentration of benzopyrene during deeping of fish in the purified liquid smoke. The purification was done using several methods included sedimentation, filtration, adsorption, and redistillation at up to 100 C, 125 C, 150 C, and 200 C.*

*The results of the research showed that during sedimentation, filtration, adsorption, redistillation at up to 100, 125, 150 and 200 C the concentration of tar was 1.24%, 1.19%, 0.45%, 0.44%, 0.59%, 0.72% and 1.20% respectively and the concentration of benzopyrene was 305 ppm, 110 ppm, 0.196 ppm, 0.196 ppm, 0.196 ppm and 0.196 ppm respectively. The stimulation of the dipping of fish in redistillate liquid smoke showed that the fish dipped in 5% solution of redistillate liquid smoke for 15 minutes to 120 minutes the concentration of benzopyrene in fish was less than 1 ppb. That was indicate that redistilled liquid smoke was safe for dipping of fish.*

**Key word:** asap cair, pemurnian, tar, benzopyren, simulasi akumulasi

## PENDAHULUAN

Asap cair merupakan cairan kondensat uap asap hasil pirolisa kayu yang mengandung senyawa penyusun utama asam, fenol dan karbonil sebagai hasil degradasi termal komponen selulosa, hemiselulosa dan lignin. Senyawa asam, fenol dan karbonil dalam asap cair tersebut memiliki kontribusi dalam memberikan sifat karakteristik aroma, warna, dan flavor (Girard, 1992), dan juga sebagai antioksidan dan antimikrobia (Darmadji, 2002). Selain senyawa utama, beberapa jenis Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) terdapat dalam asap cair. PAH tidak memiliki kontribusi terhadap sifat organolaptik tetapi memiliki sifat karsinogenik yang berbahaya bagi kesehatan, seperti benzo(a)pyrene dan dibenzo(a,h) anthracene (Pszczola, 1995).

Benzo[a]pyrene (BaP) adalah salah satu jenis PAH yang paling dihindari karena memiliki efek karsinogenik dan menyebabkan kanker (Yoshiaki Ikarashi, 2005). B(a)P juga telah dinyatakan sebagai senyawa karsinogenik untuk manusia dan binatang oleh IARC (International Agency for Research on Cancer) (IARC, 1973; 1982; 1983). Benzo[a]pyrene (BaP) memiliki rumus molekul  $C_{20}H_{12}$  dan berat molekul 252,3148.

Senyawa ini memiliki titik didih 495 C dan titik lebur 176,5 C sehingga berupa padatan dalam suhu kamar. Benzo[a]pyrene tidak larut dalam air tetapi larut dalam pelarut organik seperti benzena dan cyclohexane. (Belinky, 1994) dan Olsen, dkk., (1998).

Penggunaan asap cair dalam produk makanan memerlukan proses pemurnian untuk menghilangkan atau meminimalisasi komponen-komponen yang bersifat karsinogenik agar tidak melampaui ambang batas yang diperkenankan. Komponen yang harus dihilangkan atau diminimalisir adalah TAR dan PAH. Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) tersebut dapat terbentuk dan dapat dengan mudah menempel atau terserap pada permukaan makanan selama pengasapan tradisional (Daun, 1979). Salah satu jenis senyawa hidrokrabon polisiklis aromatis tersebut adalah benzo(a)pyrene, yang banyak ditemukan dalam berbagai produk yang diasap. Senyawa ini bersifat sangat karsinogen dan digunakan sebagai tanda adanya kelompok senyawa hidrokarbon polisiklis karena penyebarannya sangat luas.

Pemurnian merupakan suatu usaha untuk memisahkan atau menghilangkan bahan-bahan asing dari produk yang

<sup>1</sup> Jurusan Teknologi Pangan dan Hasil Pertanian UGM Jl. Sosio Yustisia, Bulaksumur, Yogyakarta 55281.

<sup>2</sup> PS Ilmu dan Teknologi Pangan, FTP-UGM Jl. Sosio Yustisia, Bulaksumur, Yogyakarta 55281.

dikehendaki. Pemurnian dapat dilakukan dengan beberapa cara yaitu pemisahan secara fisis, mekanis dan khemis, yang dapat berjalan sendiri-sendiri atau merupakan suatu proses gabungan. Proses pemurnian yang sering digunakan pada produk pangan atau hasil pertanian lainnya antara lain distilasi, evaporasi, kristalisasi, ekstraksi, filtrasi, dan sorpsi. Pemurnian asap cair umumnya dilakukan dengan cara sedimentasi, filtrasi, absorpsi, maupun distilasi yang dapat dilakukan sendiri-sendiri atau merupakan proses gabungan.

Pembuatan asap cair dapat dilakukan melalui pirolisa biomasa, menghasilkan pirolisat asap cair, dan pemurnian asap cair dengan metoda distilasi diperoleh distilat asap cair. Pemurnian asap cair dengan metode distilasi mampu memisahkan senyawa yang tak dikehendaki seperti PAH dan residu TAR Gorbato, (1971). Menurut Earle, 1983 pada proses distilasi dapat terjadi pemisahan komponen dalam suatu senyawa berdasarkan titik didihnya. Secara ideal, senyawa dengan titik didih paling rendah menguap terlebih dahulu. Temperatur relatif konstan hingga senyawa tersebut habis terdestilasi. Uap masuk ke dalam kondenser untuk didinginkan dan berubah menjadi fase cair kemudian ditampung dalam tabung penampung. Hasil proses distilasi disebut distilat dan material yang memiliki titik didih lebih tinggi dan tertinggal dalam labu disebut residu. (Fishman, dkk, 2005)

Proses difusi merupakan salah satu aspek teknik dalam teknologi pengolahan pangan, antara lain penggaraman, pencucian, pengeringan, pengasapan, dan lain sebagainya. Penelitian difusi pada bahan pangan sering dikaitkan dengan evaluasi kualitas pangan. Bressan, et al., (1981) mempelajari difusivitas whey pada pembuatan keju. Fox, (1980) mengamati difusi klorida, nitrit, dan nitrat pada daging babi serta daging sapi. Hendrickx, et al., (1986) mempelajari difusi gula pada gel carragenan. Redl et al., (1996) mengamati difusi asam subik pada adonan tepung terigu. Disamping itu, difusivitas sering dikaitkan dengan perubahan fisik dan kimiawi bahan pangan. Kriteria bahwa pengasapan dengan menggunakan asap cair cukup ditandai dengan terdifusinya komponen asap ke titik tengah ikan yang diasap. Parameter yang dapat diukur adalah analisa kadar phenol di beberapa tempat daging ikan (Issenberg et al., 1971; Eklund et al., 1982). Secara ideal, ikan

akan lebih awet apabila komponen asap cair terdifusi hingga ke titik tengah ikan. Fenomena difusi di dalam system telah dikembangkan menggunakan teori volume bebas (Le Meste et al., 1990). Teori ini menyatakan bahwa proses transfer molekul disebabkan pergerakan molekul ke dalam jaringan yang mempunyai ukuran pori-pori yang lebih besar, sehingga molekul dapat terdifusi ke dalam. Teori ini dapat memperjelas penelitian Garrote et al., (1998) yang berpendapat bahwa difusi adalah penyebab utama hilangnya bahan padatan selama proses blanching sayuran. Difusi sering dijadikan kontrol di dalam beberapa masalah pengolahan makanan (Diaz, et al., 1993).

Penelitian yang berkenaan dengan difusi pada proses pengasapan dilakukan oleh Hamid dan Suffle (1966) dengan bahan daging babi, bertujuan untuk mengetahui penetrasi asam yang terdapat dalam asap ke dalam daging babi tersebut. Diaz, et al., (1993) menyatakan bahwa untuk menguraikan dan menghitung proses difusi, koefisien difusi harus diketahui. Hal ini ditunjang oleh pernyataan Del Valle and Nickerson (1968). Transport massa secara difusi sebenarnya berbeda secara potensial (seperti gradien konsentrasi) yang disebabkan oleh gerakan molekul acak atau disebut juga *gerak Brownian* (Diaz, et al., 1993).

Analogi dengan teori Fourier tentang transfer panas, Ficks mengembangkan persamaan matematika untuk trasport massa difusi pada cairan isotrofik. Untuk beberapa system geometris, perbedaan awal kondisi terbatas persamaan Ficks banyak digunakan (Crank, 1975). Difusi dapat dijelaskan dengan pendekatan mekanistik yang mempertimbangkan pergerakan kesatuan hukum Ficks yang pertama untuk mekanisme pergerakan atom atau molekul yang terjadi. Fenomena difusi yang terjadi pada aplikasi teknologi pengolahan dapat dikembangkan dengan menggunakan hukum Ficks kedua tentang difusi seperti yang diterapkan dalam beberapa penelitian (Fun and Tseng, 1967). Sehubungan dengan hal tersebut Schwartzberg and Chao (1982) menyatakan bahwa penyelesaian hukum kedua Ficks untuk difusi pada bahan berbentuk pelat tak terbatas, bola, dan silinder tak terbatas digunakan secara luas untuk mempelajari difusi.

Persamaan difusi bisa didekati dengan hukum Fick:

$$N_A = (N_A + N_B).X_A - c D_{AB} \cdot (dx_A/dx_z) \quad (1)$$

dengan :

- $N_A$  = Transfer massa zat A setiap satuan waktu setiap satuan luas
- $N_B$  = Transfer massa produk makanan setiap satuan waktu setiap satuan luas
- $X_A$  = fraksi mol zat A
- $c$  = konsentrasi total zat A
- $D_{AB}$  = Difusivitas zat A melalui produk makanan
- $z$  = jarak (posisi)

apabila diassumsikan, media bahan makanan adalah media yang diam sehingga  $N_B = 0$  dan konsentrasi zat A dalam makanan sangat kecil / mendekati nol ( $X_A = 0$ ) sehingga  $c$  tetap. Persamaan menjadi;

$$N_A = -c D_{AB} \cdot (dx_A/dx_z) = -c D_{AB} \cdot (d c \cdot x_A/dx_z) \quad (2)$$

$$N_A = -D_{AB} \cdot (dC_A/dz) \quad (3)$$

(Wahyudi Budi Sediawan, 1997)

Berdasar pada pustaka tersebut penelitian pemurnian asap cair ini dilakukan dan simulasi difusi senyawa benzopyren dalam daging ikan selama perendaman ikan dalam asap cair dievaluasi kadar senyawa benzopyren untuk menentukan konsentrasi dan lama perendaman yang aman ditinjau dari kadar benzopyrennya.

## METODE PENELITIAN

### Bahan dan Peralatan

Bahan utama yang digunakan dalam penelitian ini adalah cangkang sawit dan asap Cair dari Cangkang Kelapa Sawit yang diperoleh dari pabrik asap cair PT. Global Deorub Industry di Palembang. Bahan-bahan yang lain untuk analisa proksimat : berbagai bahan kimia pro analisa, zat standar Gas Chromatography untuk analisa *benzo(a)pyrene*, silica Gel sebagai bahan absorber, dan Bahan-bahan pembantu seperti oli, air, dll.

Alat-alat yang dipergunakan dalam penelitian ini adalah: Pirolisator, seperangkat alat redistilasi yang dilengkapi dengan penangas oli dan pengatur suhu, kromatografi Gas Shimadzu tipe GC-1413, spectrophotometer UV-12011V (Shimadzu) Colourmeter, neraca analitik (Sartorius), seperangkat alat redistilasi, seperangkat alat absorpsi, seperangkat alat sedimentasi (dekantasi)

### Metoda

Pembuatan asap cair dilakukan dengan pirolisis. Bahan cangkang sawit sebelumnya dianalisa kandungan hemiselulosa, selulosa, dan lignin kemudian kadar airnya diatur dengan proses pengeringan kabinet menjadi 8%, 13% dan 18%. Asap cair dibuat dengan memasukkan 1 kg cangkang sawit ke dalam reaktor kemudian ditutup dan rangkaian kondensor dipasang. Selanjutnya dapur pemanas dihidupkan dengan mengatur suhu dan waktu yang dikehendaki. Pembuatan asap cair pada penelitian ini suhu yang digunakan adalah 350°C, 400°C dan 450 °C sedangkan waktu yang digunakan adalah 45 menit, 60 menit dan 75 menit yang dihitung pada saat tercapai suhu yang dikehendaki. Asap yang keluar dari reaktor akan mengalir ke kolom pendingin melalui pipa penyalur asap yang mana pada pipa ini terdapat selang yang dihubungkan botol penampung untuk menampung tar,

kemudian ke dalam kolom pendingin ini dialirkan air dengan suhu kamar menggunakan aerator sehingga asap akan terkondensasi dan mencair. Embunan berupa asap cair yang masih bercampur dengan tar ditampung kedalam erlenmeyer, selanjutnya disimpan di dalam botol, sedangkan asap yang tidak terembunkan akan terbuang melalui selang penyalur asap sisa.

Pemurnian asap cair dilakukan dengan proses sedimentasi, absorpsi, dan redistilasi pada berbagai suhu (100 C, 125 C, 150 C, 175 C, 200 C). Hasil setiap perlakuan pemurnian dilakukan analisa proksimat, analisa GC, dan analisa TAR. Proses sedimentasi dilakukan dengan menempatkan asap cair hasil pirolisis dalam tabung kaca selama tujuh hari untuk dipisahkan fraksi padat (TAR) dan diamati pengendapannya setiap hari. Asap cair yang telah diendapkan disaring dengan menggunakan filter selulosa dalam tekanan atmosfer, kemudian dilakukan absorpsi menggunakan absorben silica gel yang dimasukkan dalam tabung kaca setinggi 75 cm. Setelah melalui proses absorpsi asap cair diredestilasi pada suhu 100 C, 125 C, 150 C, 175 C, dan 200 C. Asap cair dilakukan analisa TAR dan kandungan benzo(a)pyrene setelah melalui setiap tahap pemurnian.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Rendemen, kadar fenol, karbonil dan asam pada perlakuan variasi suhu redistilasi

Rendemen, kadar fenol, karbonil dan asam redistilat asap cair pada berbagai suhu terlihat pada Tabel 1.

Rendemen redistilat asap cair tempurung kelapa sawit paling banyak didapat pada fraksi suhu B dengan 125-150°C sebanyak 45,3%, dan terkecil pada fraksi D sebesar 1,8%. Hal ini diduga karena fraksi B merupakan redistilasi pada suhu antara 100–125°C, sehingga hampir semua air yang ada pada asap cair menguap dan memperbesar rendemen yang diperoleh. Fraksi D adalah redistilasi pada suhu 150-175°C yang diperkirakan tidak mengandung air bebas. Sedang kenaikan rendemen pada fraksi E diduga karena terdapat senyawa dalam asap cair yang mempunyai titik didih pada kisaran suhu tersebut sehingga baru mulai menguap. Kemungkinan besar senyawa tersebut adalah fenol yang mempunyai titik didih tinggi. Sisa redistilasi berupa cairan kental berwarna kehitaman sebesar 11,9% diduga mengandung komponen tar.



Tabel 1. Proximate analysis of redistillate liquid smoke

Redistillation Temperature	Acid Content (%)	Fenol Content (%)	Carbonyl Content (%)	Yield (%)
< 100°C (A)	12,34	1,14	1,32	18,40
100-125 °C (B)	8,68	1,28	1,46	45,30
125-150 °C (C)	21,97	2,54	1,69	20,30
150-175 °C (D)	47,12	3,32	2,17	1,80
175-200 °C (E)	55,72	3,10	1,77	2,30
Residu				11,9

Kadar karbonil diperoleh paling tinggi pada fraksi D sebesar 2,17%, dan terendah pada fraksi A sebesar 1,31%. Sedang pada asap cair cangkang kelapa sawit sebesar 2,12%. Kadar asam diperoleh paling tinggi pada fraksi E sebesar 55,71% dan terendah pada fraksi B sebesar 8,67%. Kadar fenol diperoleh paling tinggi pada fraksi D sebesar 3,32% dan paling rendah pada fraksi A sebesar 1,14% dikarenakan kebanyakan senyawa fenol mempunyai titik didih tinggi.

Terdapat kecenderungan semakin naiknya persentase ketiga senyawa seiring dengan kenaikan suhu terutama untuk asam, diduga kenaikan asam yang ini karena komponen asam dalam redistilat asap cair cangkang kelapa sawit merupakan

asam-asam rantai menengah seperti asam propionat yang mempunyai titik didih 141°C atau asam butirat yang mempunyai titik didih 162°C. Fenol dan karbonil meski memang cenderung naik seiring dengan kenaikan suhu namun kenaikannya tidak signifikan. Fenol merupakan senyawa yang mempunyai titik didih tinggi, di atas 160°C, sehingga kebanyakan belum menguap sedang karbonil sendiri merupakan senyawa yang mempunyai titik didih rendah.

#### Kadar TAR pada berbagai proses pemurnian

Kadar tar asap cair selama proses pemurnian dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Tar Content of Liquid smoke on Various purification

No	Purification Method	Total Weight(gram)	TAR (gram)	(%)
1	Sedimentasi	10,23	0,127	1,24
2	Filtrasi	10,21	0,122	1,19
3	Absorbsi	10,12	0,046	0,45
4	Redestilasi (0 - 100 C)	15,11	0,089	0,44
5	Redestilasi (100 - 125 C)	15,71	0,067	0,59
6	Redestilasi (125 - 150 C)	13,34	0,096	0,72
7	Redestilasi (150 - 175 C)	5,73	0,069	1,20

Tabel 2 tersebut menunjukkan bahwa penurunan kandungan TAR pada asap cair terdapat pada perlakuan absorpsi menggunakan zeolit, yaitu dengan kadar 0,45% dari sebelumnya (proses filtrasi) dengan kandungan 1,19%.

Meskipun pada redistilasi suhu (0 – 100 C) kandungan TAR lebih kecil (0,44%) tetapi penurunan TAR juga lebih kecil. Sedangkan pada redistilasi dengan suhu lebih tinggi terdapat kecenderungan naiknya kandungan TAR pada bahan.

**Kadar Benzo(a)pyrene dalam berbagai proses pemurnian**

Tabel 3. Various Method of Purificati and Concentration of Benzopyrene

No	Purification Method	Area	Concentration (ppm)
1	Sedimentation	7.816	305,916
2	Absorbtion	2.811	110,022
3	Redistillation (< 100 ) C	0	0
4	Redistillation ( 100 - 125 ) C	0	0
5	Redistillation ( 125 - 150 ) C	0	0
6	Redistillation ( 150 - 175 ) C	0	0
7	Redistillation ( 175 - 200 ) C	5	0,196
	<i>Benzo(a)pyrene Standard</i>	<i>100.665</i>	<i>3.940</i>
	<i>Accuration</i>	<i>5</i>	<i>0,196</i>

Analisa Benzo(a)pyrene menggunakan Gas Chromatography, dengan ketelitian 0,196 ppm atau 196 ppb. Konsentrasi benzo(a)pyrene dibawah 0,196 ppm tidak mampu dideteksi oleh alat, sehingga pada analisa yang menunjukkan konsentrasi nol masih terdapat kemungkinan adanya kandungan benzo(a)pyrene dibawah 0,196 ppm (196 ppb).

Batas ketelitian ditunjukkan oleh luasan area yang mampu dibaca alat ini sebesar 5 (lima) satuan. Apabila pada area tak tertulis berarti luas area lebih kecil daripada 5 satuan (meskipun tergambar puncak), dalam hal ini diassumsikan luas area sebesar 5 satuan. Perhitungan konsentrasi minimal yang mampu dideteksi oleh alat adalah sebagai berikut:

$$Konsentrasi\ minimal = \frac{5}{100.665} \times 3.940\ ppm = 0,196\ ppm$$

Proses pemurnian secara sedimentasi terdapat benzo(a)pyrene sebesar 305,92 ppm. Tingginya kadar benzo(a)pyrene setelah proses sedimentasi karena proses ini hanya mampu mengendapkan partikel-partikel kasar dalam asap cair. Partikel-partikel halus atau kandungan kimiawi tidak bisa dipisahkan dari asap cair dengan perlakuan fisik pengendapan yang hanya menggunakan gaya gravitasi bumi. Setelah melalui absorpsi, kandungan asap cair turun menjadi 110,02 ppm atau turun sebesar 195,90 ppm. Penurunan kadar benzo(a)pyrene pada proses absorpsi terjadi karena partikel-partikel asap cair terabsorpsi dalam silika gel.

Pada proses redistilasi dibawah 100 C (R1) tidak menunjukkan adanya kandungan benzo(a)pyrene, demikian juga proses redistilasi pada suhu 100 – 125 C (R2), suhu 125 – 150 C (R3), dan suhu 150 – 175 C (R4). Redistilasi pada suhu 175 – 200 C (R5) terdeteksi kadar benzo(a)pyrene sebesar

0,196 ppm ( 196 ppb). Hasil percobaan tersebut menunjukkan bahwa peroses redestilasi pada suhu rendah paling efektif memisahkan benzo(a)pyrene dari asap cair. Hal ini disebabkan titik didih benzo(a)pyrene cukup tinggi (300 C) sehingga dengan proses redestilasi dibawah suhu 175 C bisa diminimalisasi kandungannya dari asap cair.

Penelitian ini dibatasi oleh kemampuan alat yang tidak mampu mendeteksi konsentrasi dibawah 0,196 ppm sehingga masih terdapat kemungkinan pada redestilasi (R1) hingga (R4) terdapat kandungan benzo(a)pyrene meskipun sangat kecil. Secara assumsi, kandungan benzo(a)pyrene antara (R1) hingga (R4) dapat diperkirakan, terkecil terdapat pada redistilasi suhu dibawah 100 C (R1) dan kandungan terbesar pada redistilasi suhu 150 – 175 C (R4). Assumsi ini dilandasi fenomena bahwa semakin tinggi suhu redistilasi kandungan benzo(a)pyrene semakin besar, karena mendekati titik didihnya.

**Simulasi Kandungan Benzo(a)pyrene pada Makanan Setelah Perendaman dengan Asap Cair**

Kandungan benzo(a)pyrene yang diizinkan dalam produk makanan adalah sebesar 1 ppb (0,001 ppm) sehingga perlu dicari batas aman penggunaan asap cair dalam makanan. Penggunaan asap cair pada produk makanan dilakukan dengan mencelupkan makanan pada asap cair. Pada proses pencelupan tersebut terjadi perpindahan masa asap cair secara difusi ke dalam makanan. Diassumsikan benzo(a)pyrene masuk ke dalam makanan melalui proses difusi bersama asap cair mengikuti persamaan difusi yang bisa didekati dengan hukum Fick:

$$N_A = (N_A + N_B).X_A - c D_{AB} \cdot (dx_A/dx_z) \tag{1}$$

dengan:

- $N_A$  = Transfer massa benzo(a)pyrene setiap satuan waktu setiap satuan luas
- $N_B$  = Transfer massa produk makanan setiap satuan waktu setiap satuan luas
- $X_A$  = fraksi mol benzo(a)pyrene
- $c$  = konsentrasi total benzo(a)pyrene
- $D_{AB}$  = Difusivitas benzo(a)pyrene melalui produk makanan
- $z$  = jarak (posisi)

diassumsikan, media bahan makanan adalah media yang diam sehingga  $N_B = 0$  dan konsentrasi benzo(a)pyrene dalam makanan sangat kecil / mendekati nol ( $X_A = 0$ ) sehingga  $c$  tetap. Persamaan menjadi;

$$N_A = -c D_{AB} \cdot (dx_A/dx_z) = -c D_{AB} \cdot (d c \cdot X_A/dx_z) \quad (2)$$

$$N_A = -D_{AB} \cdot (dC_A/d_z) \quad (3)$$

(Sediawan, 1997)

Apabila bahan makanan yang berbentuk bola dimasukkan ke dalam asap cair, akan terjadi proses difusi asap cair yang mengandung benzo(a)pyrene ke dalam makanan. Proses difusi tersebut bisa dijabarkan dalam model matematis difusi asap cair kedalam bahan makanan tanpa disertai reaksi kimia, dan

Disusun persamaan diferensial dari permodelan sebagai berikut:

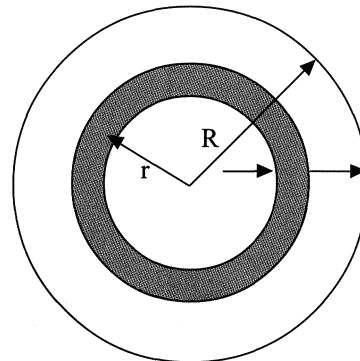
Rate of input	-	Rate of output	=	Rate of accumulation
$\{(-D_{AB} \cdot (dC_A/d_r) \cdot 4\pi r^{2/2}_r)\}$	-	$\{(-D_{AB} \cdot (dC_A/d_r) \cdot 4\pi(r+Dr)^{2/2}_{r+Dr})\}$	=	$d/dt (4\pi r^2 Dr \cdot C_A)$
<hr style="width: 100%;"/>				
$\{(D_{AB} \cdot (dC_A/d_r) \cdot (r+Dr)^{2/2}_{r+Dr})\}$	-	$\{(-D_{AB} \cdot (dC_A/d_r) \cdot r^{2/2}_r)\}$	=	$d/dt (r^2 \cdot C_A)$
<hr style="width: 100%;"/>				
$\Delta r$				
$D_{AB} \cdot d/dr(r^2 dC_A/dr) = r^2 \cdot (dCA/dt)$				
$D_{AB} \cdot r^2(d^2C_A/dr^2) + (D_{AB} \cdot 2r \cdot dC_A/dr) = r^2 \cdot (dCA/dt)$				
$D_{AB} \cdot (d^2C_A/dr^2) + (D_{AB} \cdot 2/r \cdot dC_A/dr) = (dCA/dt) \dots\dots$ ( PD Permodelan)				

Persamaan diferensial tersebut memiliki boundary condition sebagai berikut:

- pada  $t = 0, C_A = 0$
- $r = R, C_A = \text{maksimal}$
- $r = 0, dC_A/dr = 0$

Diambil contoh daging ikan tongkol berbentuk bola dengan jari-jari 5 cm sebagai bahan makanan yang direndam dalam asap cair. Difusivitas phenol dalam asap cair pada daging ikan tongkol adalah  $8,58 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$  (Setiawan, 1997).

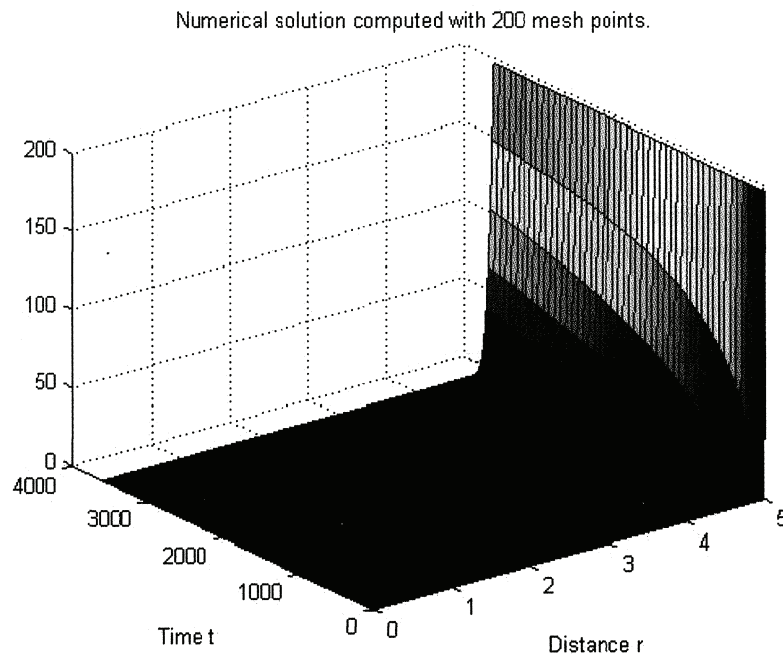
terjadi dalam waktu tertentu (unsteady state). Dalam penyusunan model matematis, perpindahan massa asap cair dalam bola dianggap ke arah  $r$  positif (keluar) walaupun sebenarnya  $r$  negatif (kedalam), karena kedua keadaan tersebut akan menghasilkan persamaan matematis yang sama.



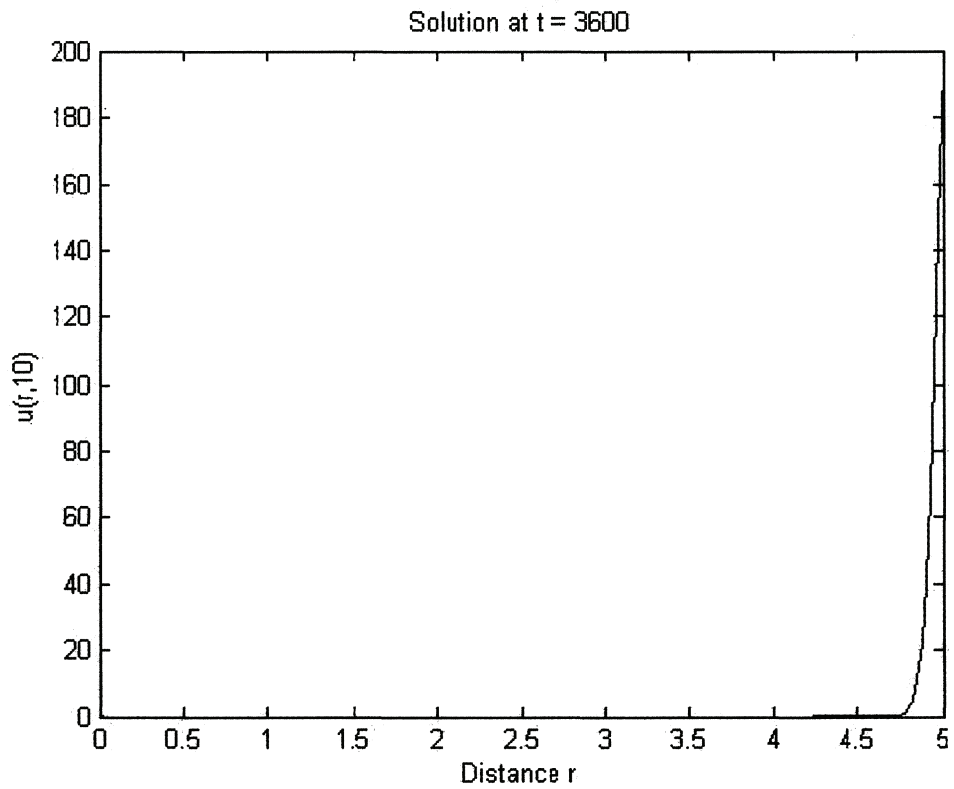
Gambar 1.  
Permodelan difusi asap cair dalam makanan berbentuk bola

- Analisa dalam increment volume;
- Input :  $-D_{AB} \cdot (dC_A/d_r) \cdot 4\pi r^2$
- Output :  $-D_{AB} \cdot (dC_A/d_r) \cdot 4\pi r^2$
- Akumulasi :  $d/dt (4\pi r^2 Dr \cdot C_A)$

Assumsi yang diambil adalah komposisi asap cair tetap (tidak berubah) selama proses difusi. Penyelesaian permodelan tersebut dengan menggunakan program matlab menghasilkan grafik sebagai berikut:



**Figure 1.**  
Distribution of Benzo(a)pyrene in Fish ball 5 cm diameter for 0 to One Hour



**Figure 2.**  
The Distribution of Benzo(a)pyrene Concentration in Fish for One Hour

Akumulasi konsentrasi benzo(a)pyrene yang terdapat dalam makanan setelah direndam dalam asap cair selama 1 jam sebesar 12,573 ppb. Konsentrasi benzo(a)pyrene yang terakumulasi dalam bahan makanan masih diatas ambang batas yang diizinkan yaitu sebesar 1 ppb, sehingga diperlukan pengenceran asap cair hasil redistilasi.

Dilakukan simulasi perendaman bahan makanan ke dalam asap cair dengan berbagai variasi waktu dan pengenceran

antara 1 hingga 20 kali, diperoleh hasil seperti dalam Tabel 2. Hasil simulasi menunjukkan bahwa kandungan benzo(a)pyrene dalam makanan dipengaruhi oleh waktu perendaman dan jumlah pengenceran. Semakin lama waktu perendaman semakin tinggi akumulasi benzo(a)pyrene dalam bahan makanan sebaliknya semakin banyak jumlah pengenceran semakin kecil kandungan benzo(a)pyrene dalam bahan makanan

Tabel 4. Simulation Results of Benzopyrene Accumulation in fish During Dipping in Liquid Smoke for 15 to 120 minutes

Dillution (times)	Benzopyrene Concentration (ppb)	Benzo(a)pyrene Accumulation After Dipping (ppb)				
		15 min	30 min	45 min	60 min	120 min
1	196,00	6,50	8,97	10,92	12,57	17,74
2	98,00	3,25	4,48	5,46	6,28	8,87
3	65,33	2,16	2,99	3,64	4,19	5,91
4	49,00	1,62	2,24	2,73	3,14	4,43
5	39,20	1,30	1,79	2,18	2,51	3,54
6	32,67	1,08	1,49	1,82	2,09	2,95
7	28,00	<b>0,92</b>	1,28	1,56	1,79	2,53
8	24,50	<b>0,81</b>	1,12	1,36	1,57	2,21
9	21,78	<b>0,72</b>	<b>0,99</b>	1,21	1,39	1,97
10	19,60	<b>0,65</b>	<b>0,89</b>	1,09	1,25	1,77
11	17,88	<b>0,59</b>	<b>0,81</b>	<b>0,99</b>	1,14	1,61
12	16,33	<b>0,54</b>	<b>0,74</b>	<b>0,91</b>	1,04	1,47
13	15,07	<b>0,50</b>	<b>0,69</b>	<b>0,84</b>	<b>0,96</b>	1,36
14	14,00	<b>0,46</b>	<b>0,64</b>	<b>0,78</b>	<b>0,89</b>	1,26
15	13,07	<b>0,43</b>	<b>0,59</b>	<b>0,72</b>	<b>0,83</b>	1,18
16	12,25	<b>0,40</b>	<b>0,56</b>	<b>0,68</b>	<b>0,78</b>	1,10
17	11,52	<b>0,38</b>	<b>0,52</b>	<b>0,64</b>	<b>0,74</b>	1,04
18	10,88	<b>0,36</b>	<b>0,49</b>	<b>0,60</b>	<b>0,69</b>	<b>0,98</b>
19	10,31	<b>0,34</b>	<b>0,47</b>	<b>0,57</b>	<b>0,66</b>	<b>0,93</b>
20	9,80	<b>0,32</b>	<b>0,44</b>	<b>0,54</b>	<b>0,62</b>	<b>0,88</b>

Dalam waktu perendaman dan jumlah pengenceran tertentu bahan makanan aman dikonsumsi karena kandungan benzo(a)pyrene dibawah ambang batas 1 ppb. Sebagai contoh untuk waktu perendaman 15 menit bahan makanan aman dikonsumsi setelah asap cair diencerkan 7 kali karena berdasar hasil simulasi kandungan benzo(a)pyrene dalam makanan hanya sebesar 0,929 ppb.

**KESIMPULAN**

1. Gabungan proses pemurnian sedimentasi, filtrasi, absorpsi, dan redistilasi efektif untuk menurunkan kadar benzo(a)pyrene dari 305 ppm menjadi 196 ppb.

2. Bahan makanan yang diawetkan/ direndam dalam redistilat asap cair akan aman ditinjau dari kadar benzopyren <1 ppb, apabila direndam dalam redistilat yang diencerkan 7 x, waktu perendaman 15 menit, 9 x dengan waktu 30 menit, 11 x deng waktu 45 menit, 13 x dengan waktu 60 menit, dan diencerkan 18 kali dengan waktu perendaman 120 menit , atau perendaman ikan dalam 5% redistilat asap cair selama 5 sampai 120 menit menghasilkan akumulasi benzopyren dalam ikan < 1 ppb.

**Ucapan Terima Kasih**

Terima kasih kepada LPPM-DIKTI yang telah memberikan dana Hibah Penelitian Tim Pascasarjana (HPTP)



2004-2006, dan kepada Direktur Pasca Sarjana lewat Pengelola Program Studi Ilmu dan Teknologi Pangan dan Program Studi Teknologi Perkebunan Jurusan Teknologi Pangan dan Hasil Pertanian Fakultas Teknologi Pertanian UGM yang telah melibatkan mahasiswa pascasarjananya untuk penelitian ini.

#### DAFTAR PUSTAKA

- AOAC. 1990. *Association of Official Analytical Chemistry Official Method of Analysis*. 18<sup>th</sup> editor. Benjamin Franklin. Washington D.C.
- Barylko, N, and Pikielna, 1977. *Contribution of Smoke Compounds to Sensory Bacteriostatic and Antioxidative Effects in Smoked Foods*. Pure and Application Chemistry. 49 : 1667 – 1671. pergamon Press. Oxford.
- Bressan, J.A., P.A. Carroad, C.R., Merson and W.L. Dunkley.,1981. *Modelling of Isothermal Diffusion of Whey Component from Small Curd Cottage Cheese during Washing*. J. Food Sci. 47 (1) : 84 – 88
- Crank, j. 1975. *The Matematic of Diffusion*. Second Edition. Clarendon Press. Oxford
- Darmadji, P, dan suhardi. 1998. *Produksi Karet Sheet dengan Menggunakan Asap Cair sebagai Koagulannya*. Pro-siding Seminar Pangan dan Gizi. Yogyakarta. 188 – 193.
- Darmadji, P, Supriyadi, dan C. Hidayat. 1998. *Produksi Asap Cair dari Limbah Padat Rempah dengan Cara Pirolysa*. Agritech. 19(1) : 11 – 15. Yogyakarta.
- Datta., D. 1981. *Acidogenic Fermentation of Lignocellelose acid Yield and Convension of Component*. Biotechnol and Biong. 23 : 2167 – 2170.
- Daun, P. 1979. *Interaction of Wood Smoke Component and Food*. Foot Tech. 35 (5) : 66 – 70.
- Del Valle, E.R. and T.R. Nickerson. 1968. *Salting and Drying Fish. 3. Diffusion of Water* J. food Sci. 33: 499 – 503
- Diaz, G., wolf. A.E. Kostaropolous and W.E.L. Spiess. 1993. *Diffusion of Low Molecular Compounds in Food Model System*. J. Food Process. Preserv. 17: 437-454
- Earle, R.L. 1969. *Unit Operations in Food Processing*. Pergamon Press Ltd.
- Eklund, M.W., G.A. Pelroy, R. Paranspy, M.E. Peterson and F.M. Teeny. 1982. *Inhibition of Clostridium Botulinum Types A and E. Toxin production by Liquid Smoke and NaCl in Hot – Process Smoke Flavoured Fish*. J. Food Protect. 45 (10): 935 – 941
- Fazio, T. & Howard, J.W. 1983. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Foods*. In: Bjorseth, A. (eds), Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, pp. 461-717.
- Fox, J.B. 1980. *Diffusion of Chloride, Nitrite, and Nitrate in Beef and Pork*. J. Food. Sci. 45 (6): 1740 – 1744
- Freihem, K. 1980. *Influence of Generation Temperatur on The Chemical Compotition, Antioxidative, and Anti-microbial Effects of Wood Smoke*. J. Food Science (45): 999 - 1003.
- Fretheim, K. 1983. *Polycyclic aromatic hydrocarbons in grilled meat products: a review*. Food Chem., 10, 129-139.
- Garrote, R.L., E.R. Silva and R.A. Bertone. 1988. *Effect of Freezing on Diffusion of Ascorbic Acid During Water Heating of Potato Tissue*. J. Food Sci. 53 (2) : 473 – 474
- Girard, J.P. 1992. *Technology of Meat and Meat Product Smoking*. Ellis Harwood. New York. London. Toronto Sydney. Tokyo. Singapore. 162 – 201.
- Gorbatov, V.M., N.N. Krylova, V.P. Volovinskaya, Y.N. Lyaskovskaya, K.I. Bazarova, R.I. Khlamova and G.Y. Yakovleva. 1971. *Liquid Smokes for Use in Cured Meats*. Food Tecnol. 25: 71 – 77
- Grimmer, G. 1979. Sources and Occurrence of Polycyclic aromatic hydrocarbons. In: Egan, H., Castegharo, M., Kunte, H., Bogovski, P., & Walker, E.A. (eds)., *Environmental Carcinogens. Selected Methods of Analysis*. IARC Publications No. 29, International Agency for Research on Cancer, Lyon, 31-54.
- Grimmer, G. & Pott, F. 1983. Occurrence of PAHs. In: Grimmer, G. (ed.), *Environmental carcinogenesis: Polycyclic aromatic hydrocarbons*, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, pp. 61-128.
- Haygreen, J.G. and J.L. Bowyer. 1982. *Hasil Hutan dan Hasil Kayu*. Suatu Penghantar Terjemahan oleh Sutjipto A. Hadikusumo (1989). Gadjah Mada University Prees. Yogyakarta.
- Hendrickx, M., C.V. Abeele, C. Engels and P. Tobback. 1986. *Diffusion of Glucose in Carrageenan Gel*. J. Food. Sci. 51 (6): 1544 – 1546
- IARC (1973). *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Man: Vol 3, Certain polycyclic aromatic hydrocarbons and heterocyclic compounds*. International Agency for Research on Cancer, Lyon, 91-136.
- Issenberg, P., M.R. Korneich and A.O. Lustre. 1971. *Recovery of Phenolic Wood Smoke Component from Smoked Foods and Model System*. J. Food. Sci. 36 : 107 – 109

- Iwan Setiawan. 1997. *Pengawetan Ikan Tongkol (Euthynnus sp) dengan Perendaman dalam Asap Cair*. UGM. Yogyakarta
- Larsson, B.K. 1982. *Polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked fish*. Z. Lebensm. Unters.-Forsch., 174, 101-107.
- Larsson, B.K., Sahlberg, G.P., Eriksson, A.T. & Busk, L.A. 1983. *Polycyclic aromatic hydrocarbons in grilled food*. J. Agric. Food Chem., 31, 867-873.
- Le Meste, M., L., Viquier, D. Lorient and D. Simatos. 1990. *Rotational Diffusivity of Solutes in Concentrated Caseinases: Influence of Glycosylation*. J. Food. Sci. 55 (3) : 724 – 727
- Pszczola. P. 1995. *Tour Highlights Production and Users of Smoke Based Flavors*. Food Technology. (1) : 70 - 74.
- Redl. A., N. Gontard and S. Guilbert. 1996. *Determination of Sorbic Acid Diffusivity in Edible Wheat Gluten and Lipid Based Film*. J. food. Sci. 61 (1): 116 – 120
- Ruiter. 1979. *Colour of Smoke Foods*. Food Tech.. 33 (5): 54 - 63.
- Shieh, C.J, P.E, Koehler, and C.C, Akoh. 1996. *Optimization of Sucrose Polyester synthesis Using Response surface Methodology*. J. Food Science. vol. 61 (1): 97 – 100.
- Sylianco and lim, C.Y. 197. *Principle of Organic Chemistry*. 5<sup>th</sup> edition. Rapi Publishers Association of The Philippines, Inc. Caloocan City.
- Tranggono, dkk. 1996. *Identifikasi Asap Cair dari Berbagai Jenis Kayu dan Tempurung Kelapa*. Jurnal Ilmu dan Teknologi Pangan I (2) : 15 - 24.
- Ugstad, E, S. Olds, E. Vold, K.I, Hildrum, K. Fretheim, and T. Hoyem. 1979. *Design of Generator for Studying Isothermally Generated Wood Smoke*. J. Food Science. 44 : 1543.
- Yoshiaki Ikarashi, Masa-aki Kaniwa, and Toshie Tsuchiya. 2005. *Determination of Benzo[a]pyrene, Benz[a]anthracene and Dibenz[a,h]anthracene in Creosotes and Creosote-Treated Woods*, J.Health Sci., 51(5), 597-606.