ANALISIS KANDUNGAN SENYAWA HIDROKARBON POLISIKLIK AROMATIK DALAM DAGING OLAHAN

ANALYSIS OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBON IN SOME MEAT PRODUCTS

Endang Lukitaningsih, Bambang Sulisty Ari Sudarmanto dan Sri Noegrohati
Fakultas Farmasi Universitas Gadjah Mada Yogyakarta

ABSTRAK

Senyawa hidrokarbon polisiklik aromatik (HPA) adalah senyawa organik yang struktur dasarnya terdiri atas atom karbon dan hidrogen yang tersusun dalam dua atau lebih cincin aromatik. HPA banyak dihasilkan dari pembakaran tidak sempurna bahan-bahan organik seperti kebakaran hutan, letusan gunung berapi, pembakaran bahan bakar fosil dan pengolahan makanan yang tidak tepat.

Karena sifatnya yang lipofil dan karsinogenik, maka pencemaran HPA di lingkungan terutama dalam makanan tidak boleh dianggap ringan. HPA dapat masuk ke dalam tubuh manusia melalui berbagai cara antara lain terhirup bersama dengan respirasi, terabsorpsi melalui pori-pori kulit dan masuk bersamaan dengan makanan-minuman yang dikonsumsi.

Dengan penelitian ini akan diamati kandungan beberapa HPA yaitu pirena, perilena, benzo(a) antrasena (baa), benzo(k)fluorantena (bkf) dan benzo(a)pirena (bap) dalam daging sapi bakar, daging sapi asapan tradisional dan daging sapi asapan cair menggunakan asap cair tempurung kelapa. Determinasi HPA dilakukan dengan kromatografi gas menggunakan fase diam OV 17 2%, fase gerak nitrogen dan detektor *flame ionization detector (FID)*.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa HPA yang paling banyak ditemukan adalah BaA, diikuti Pirena, BkF dan BaP. Konsentrasi HPA dalam daging asapan tradisional ternyata paling besar dengan harga berkisar 41.19 ppb, sedangkan dalam daging asapan cair harganya berkisar antara 1.03 – 9.26 ppb. Dalam daging bakar konsentrasi lemak dan lama pembakaran sangat menentukan jumlah HPA yang terbentuk selama pembakaran.

Kata kunci : hidrokarbon polisiklik aromatik, daging asapan, asap cair

ABSTRACT

The polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are a class of organic compounds, composed two or more fused aromatic (benzene) rings, occurred in the environment due to incomplete combustion of organic matters such as forest fires, volcanic eruption, burning of fossil fuels and incorrect process of meat cooking (grilling, smoking, roasting). Health concerns are focussed on the metabolite transformation of PAHs, which may have mutagenic, carcinogenic and teratogenic activity. Due to their hydrophobicity, it is probable the compounds enter human food chain and accumulated in human lipid tissues. Therefore, environment pollution by PAHs must be considered. PAHs gain entry to human body through several routes including respiration, absorption through skin surface and through food consumption that have been polluted with PAHs.

In this study concentrations of PAHs (pyrene, perilene, benzo(a)anthracene, benzo(k)fluorantrene and benzo(a)pyrene) in traditional smoked meat, liquid smoked meat and roasted meat are determined. Determination of PAHs used gas chromatograph with OV 17 2% as a stationary phase, nitrogen as carrier gas and flame ionization detector.

The results showed that PAHs concentrations in traditional smoked meat were higher than liquid smoked meat (41.19 ppb and 1.03 – 9.26 ppb). In the roasted meat, lipid concentration and roasting time influence PAHs concentration level.

Keywords : polycyclic aromatic hydrocarbon, smoked meat, liquid smok

PENDAHULUAN

Hidrokarbon Polisiklik Aromatik adalah golongan senyawa organik yang terdiri atas dua atau lebih cincin aromatik, biasanya dihasilkan dari pembakaran tak sempurna bahan bakar fosil, kayu atau selama pengolahan makanan seperti pembakaran dan pengasapan. Walaupun mekanisme reaksi pembentukan HPA belum diketahui secara pasti, para ahli memperkirakan bahwa HPA dapat dibentuk melalui radikal bebas, adisi intra molekuler atau polimerisasi molekul kecil (Chen *et al*, 1996).

Pencemaran HPA menjadi masalah yang serius setelah diketahui bahwa beberapa HPA berpotensi untuk menimbulkan kanker. Oleh karena itu *Environmental Protection Agency (EPA)* menetapkan 16 jenis HPA yang berbahaya dari 100 jenis HPA yang telah diketahui. Keenambelas senyawa tersebut adalah asenaftena, benzo(a)antrasena, benzo(a)pirena, benzo(b)fluorantena, benzo(k)fluorantena, benzo(g,h,i)perilena, krisena, fluorantena, fluorena, indeno(1,2,3-cd)pirena, naftalena, fenantrena dan pirena. Dari keenambelas jenis tersebut, benzo(a)pirena merupakan komponen yang paling toksik, sehingga batas maksimumnya dalam makanan tidak boleh lebih dari 10 ppb (Chen *et al*, 1996).

Cemaran HPA dimungkinkan berasal dari lingkungan yang tercemar baik dari udara maupun air, selanjutnya terakumulasi dalam jaringan lipid makanan segar. Disamping itu, HPA juga dapat terbentuk selama pengolahan makanan misalnya pembakaran, pemanggangan atau pengasapan. Pembentukan HPA selama pengasapan jumlahnya tergantung dari temperatur dan waktu pengasapan, komposisi asap, kelembaban kayu bakar dan keberadaan oksigen serta kandungan lemak. Meskipun pengasapan dapat mengawetkan makanan (karena menghasilkan senyawa fenolat) dan menambah cita rasa, namun perlu dipikirkan mengenai bahaya yang ditimbulkan oleh HPA ini (Chen dan Lin, 1997).

Teknik baru pengasapan yang dewasa ini lebih disukai adalah teknik pengasapan cair. Beberapa ahli memperkirakan bahwa cemaran HPA dapat diminimalkan dengan membuat asap cair ini.

Problem analisis HPA dalam makanan cukup banyak, antara lain: (1) karena konsentrasi biasanya sangat kecil (ppb – ppt) maka kesalahan hasil analisis menjadi sangat besar, (2) banyak senyawa organik yang ikut tersari pada proses pengambilan HPA sehingga mengganggu analisis baik identifikasi maupun kuantifikasi, (3) beberapa HPA memiliki struktur yang hampir sama dan merupakan isomer sehingga pemisahan antar jenis HPA menjadi sangat sulit dan sering terjadi kekeliruan identifikasi (Chen dan Lin, 1997).

Berdasarkan problema di atas, maka untuk memperoleh hasil analisis HPA yang dapat dipertanggungjawabkan kebenarannya, dibutuhkan metoda yang sensitif, selektif dan mempunyai derajat pemisahan yang tinggi. Salah satu metoda analisis yang memenuhi adalah kromatografi gas kolom kapiler dengan detektor ionisasi nyala (FID). Analisis menggunakan kolom kapiler memiliki beberapa keuntungan yaitu frekuensi transfer massa analit antara fase gerak dan fase diam sangat tinggi hingga mencapai 5000 kali per meter. Ini jauh berbeda bila menggunakan kolom *packing* yang pada umumnya hanya memiliki jumlah lempeng teoritis 1000 per meter. Dengan demikian dapat dipahami bahwa kolom kapiler akan memiliki kemampuan pemisahan yang lebih baik dibandingkan dengan kolom *packing*. Kapasitas kolom kapiler besarnya kurang dari 100 ng/pita kromatogram sehingga dapat diaplikasikan untuk menganalisis analit dengan jumlah yang sedikit (Grob, 1995).

METODOLOGI

Bahan. Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah daging sapi segar, diperoleh dari pasar. Pelarut *n*-heksana, aseton, alumina basa, natrium sulfat anhidrat (berkualitas pro analisis dari E. Merck), akuades dan asap cair tempurung kelapa (asap atas dan asap bawah) yang dibuat dengan alat generator asap buatan Sudarmanto.

Alat. Alat yang digunakan dalam penelitian ini meliputi ekstraktor soxhlet, *rotary evaporator*, oven, blender, kromatografi gas Hitachi 263-50 dengan fase diam OV 17 2%, fase gerak nitrogen dan detektor ionisasi nyala (FID).

Jalannya Penelitian. Daging sapi segar dikelompokkan menjadi 4 kelompok masing-masing sebanyak 500 g. *Kelompok I:* Sebanyak 500 g daging sapi segar dicuci bersih, dihilangkan dari lemak dan dipotong kecil-kecil, kemudian dibakar di atas tungku arang dengan jarak 10 – 20 cm selama 30, 45 dan 60 menit. Selanjutnya dikeringkan dalam oven 100°C selama 30 menit. Daging kering diblender dan siap

diekstraksi. *Kelompok II*: Sebanyak 500 g daging sapi segar yang masih mengandung lemak diperlakukan sama dengan Kelompok I. *Kelompok III*: Sebanyak 500 g daging sapi segar dicuci bersih dan dipotong kecil-kecil, kemudian dialiri asap tempurung kelapa selama 30 menit, dikeringkan dalam oven 100°C selama 30 menit. Daging kering diblender dan siap diekstraksi. *Kelompok IV*: Sebanyak 500 g daging sapi segar dicuci bersih dan dipotong kecil-kecil, kemudian dibagi menjadi 6 bagian, 4 bagian dicelupkan ke dalam larutan asap cair atas 5%, 10%, 20% dan asap cair atas murni, serta 2 bagian lagi dicelupkan ke dalam larutan asap cair bawah 10% dan asap cair bawah murni, masing-masing selama 5 menit. Daging kemudian dikeringkan dalam oven 100°C selama 30 menit. Daging kering diblender dan siap diekstraksi.

Ekstraksi dan Determinasi HPA menggunakan Kromatografi Gas. Sebanyak 50.0 g daging kering halus diekstraksi menggunakan ekstraktor Soxhlet dengan pelarut heksan:aseton (1:1) selama 3 jam. Ekstrak diambil secara kuantitatif dan dipekatan hingga 1 mL. Ekstrak pekat dilewatkan kolom alumina basa dan dilusi berturut-turut dengan aseton, aseton:heksan (1:1) dan heksan. Eluat ditampung dan diuapkan hingga kering. Residu kering dilarutkan kembali dalam 100.0 µL aseton dan siap dianalisis secara kromatografi gas dengan kondisi operasi sebagai berikut: Fase diam kolom OV-17 2% panjang 1 m diameter 0.4 cm, fase gerak gas nitrogen dengan tekanan *inlet* 5 kgf/cm², injektor *on column* dengan suhu 300°C, tekanan gas hidrogen 0.75 kgf/cm², gas oksigen 1 kgf/cm², suhu kolom *initial* 175°C, *suhu akhir* 280°C, kenaikan suhu 4°C/menit.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil kromatogram standar HPA (Gambar 1) diperoleh data seperti dalam Tabel I.

Tabel I. Urutan waktu retensi senyawa HPA

Nama Senyawa	Waktu Retensi (t_R) dalam menit
Pirena	6.38 ± 0.03
Benzo(a)Antrasena (BaA)	11.61 ± 0.01
Benzo(k)Fluorantena (BkF)	16.95 ± 0.01
Benzo(a)Pirena (BaP)	18.47 ± 0.03
Perilena	18.96 ± 0.03

Terlihat bahwa antara BaP dan Perilena memiliki waktu retensi yang sangat berdekatan sehingga tidak dapat dipisahkan. Hal ini dikarenakan lipofilitas dan konstanta Henry's keduanya hampir sama, mengingat BaP dan Perilena merupakan senyawa isomer. Oleh karena itu dalam perhitungan selanjutnya BaP – Perilena ditetapkan sebagai BaP.

Setelah dilakukan perhitungan parameter kinetiknya, diperoleh hasil seperti pada Tabel II.

Semua parameter kinetika memenuhi standar pemisahan yang baik ($\alpha > 1$; $R_s > 2$; $k' > 1$). Oleh karena itu metode ini dapat digunakan untuk analisis sampel berikutnya.

Tabel II. Parameter kinetika pemisahan HPA secara kromatografi gas

Senyawa	Faktor Kapasitas (k')	Faktor Selektifitas (α)	Faktor Resolusi (R_s)	Jumlah Lempeng Teoritik (N_{eff})
Pirena	17.50 ± 2.58			6961 ± 157
BaA	31.76 ± 3.86	1.89 ± 0.49	57.76 ± 1.13	20261 ± 191
BkF	46.82 ± 5.37	1.52 ± 0.35	53.42 ± 0.27	44063 ± 287
BaP	51.10 ± 5.87	1.12 ± 0.25	15.13 ± 0.39	52465 ± 377

Tinggi Puncak

waktu retensi (menit)

Gambar 1. Contoh kromatogram standar HPA.

Keterangan : 1. Pirena, 2. Benzo(a)Antrasena, 3. Benzo(k)Fluorantena, 4. Benzo(a)Pirena

Linearitas respon serta sensitivitas dari sistem kromatografi gas juga menunjukkan hasil yang bagus dengan harga koefisien regresi mendekati satu dan *limit of detection* (LOD) sebesar 25.48 – 27.04 ng (Tabel III).

Tabel III. Persamaan kurva regresi linier versus luas area kromatogram dan harga LOD senyawa HPA

Senyawa	Persamaan kurva regresi linier	Koefisien regresi (r)	LOD (ng)
Pirena	$Y = 6.1870 X + 0.3320$	0.9987	26.00
BaA	$Y = 6.2621 X + 0.1784$	0.9994	26.00
BkF	$Y = 4.7497 X + 0.1634$	0.9994	27.04
BaP	$Y = 5.8760 X + 0.7025$	0.9997	25.48

Keterangan: Y = luas area puncak (10^3 mV) X = kadar HPA (μg)

Dari hasil pengamatan diperoleh informasi kandungan HPA dalam sampel daging seperti dalam Tabel IV.

Senyawa yang paling banyak ditemukan adalah benzo(a)antrasena. Secara umum senyawa HPA terbanyak pada daging asapan tradisional, diikuti daging bakar yang banyak mengandung lemak, kemudian daging asapan cair. Dengan demikian dapat dibuktikan bahwa teknologi pengasapan cair dapat dikatakan lebih aman daripada pengasapan secara tradisional. Adanya lemak ternyata dapat meningkatkan kandungan HPA dalam daging bakar.

Hal ini dikarenakan selama pembakaran, lemak dapat terdekomposisi membentuk HPA yang selanjutnya tertangkap dalam daging yang sedang diolah. Lama dan panas pembakaran sangat menentukan jumlah HPA yang terbentuk. Dari penelitian ini diperoleh informasi bahwa pembakaran selama 45 menit dapat menghasilkan HPA dalam jumlah terbanyak. Hal ini disebabkan HPA yang terbentuk mengalami pirolisis.

Dalam beberapa sampel tidak ditemukan HPA, ini bukan berarti sampel tersebut bebas dari HPA. Ada kemungkinan sampel mengandung HPA dalam konsentrasi yang sangat kecil dan di bawah batas deteksi minimum alat kromatografi gas yang digunakan.

Tabel IV. Kandungan HPA dalam berbagai daging olahan (ppb)

Perlakuan / Senyawa	Pirena	BaA	BkF	BaP
Blanko	nd	nd	nd	nd
Asap cair atas (A)	nd	3.04	nd	nd
Asap cair bawah (B)	nd	4.56	nd	nd
Pengasapan cair A murni	nd	1.60	nd	nd
Pengasapan cair A 5%	nd	nd	nd	nd
Pengasapan cair A 10%	nd	1.81	nd	nd
Pengasapan cair A 20%	nd	nd	nd	nd
Pengasapan cair B murni	nd	1.03	nd	nd
Pengasapan cair B 10%	nd	9.26	nd	nd
Pembakaran 30 menit	nd	nd	nd	nd
Pembakaran 45 menit	nd	nd	7.99	17.3
Pembakaran 60 menit	nd	nd	nd	nd
Pembakaran 30 + Lemak	nd	12.02	nd	nd
Pengasapan tradisional	0.11	41.19	nd	nd

Keterangan nd = tidak terdeteksi

Dari hasil pengamatan terlihat bahwa kandungan HPA dalam semua sampel berada di bawah nilai ambang batas maksimum yang diijinkan oleh *Environmental Protection Agency* dari Amerika Serikat. Namun demikian, karena sifat terakumulasi maka tidak boleh menganggap ringan kandungan HPA sebesar itu. Akan lebih baik mengurangi konsumsi daging olahan yang ternyata menghasilkan HPA sejak dini, demi kesehatan di masa mendatang.

KESIMPULAN

Beberapa HPA ditemukan dalam daging olahan dengan kadar berkisar antara 1.60 – 1.81 ppb untuk daging asapan cair atas, 1.03 – 9.26 ppb untuk daging asapan bawah, 7.99 – 17.30 ppb untuk daging bakar, 12.02 ppb untuk daging bakar dengan lemak dan 41.29 ppb untuk daging asapan tradisional.

Teknik pengasapan cair relatif lebih aman daripada pengasapan tradisional.

SARAN

Perlu dilakukan pengamatan terhadap sampel daging olahan lain yang banyak terjual di pasaran dengan metode analisis yang diperbaiki sehingga diperoleh informasi kandungan HPA yang lebih banyak macamnya.

DAFTAR PUSTAKA

- Chen, B.H. and Lin, Y.S., 1997, Formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons during Processing of Duck Meat, *Agric. Food Chem.*, Vol. **45**, No. 4, 1394 – 1403
- Chen, B.H., Wang, C.Y. and Chiu, C.P., 1996, Evaluation of Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Meat Products by Liquid Chromatography, *Agric. Food Chem.*, Vol. **45**, No. 4
- Grob, R.L., 1995, *Modern Practice of Gas Chromatography*, 3rd edition, John Wiley and Sons Inc., USA
- Lukitaningsih, E., 1999, Studi Pemisahan Senyawa Polyaromatic Hydrocarbon (PAH) secara Kromatografi dan Penerapannya pada Penetapan Kandungan PAH dalam Sedimen di Perairan Cilacap, *Tesis*, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta