Aktivitas Antioksidan dan Toksisitas Asap Cair Dari Limbah Kulit Batang Mangrove Termodifikasi Kaolin Capkala

Fransiska Monita Wenisda¹, Anthoni Batahan Aritonang^{1*}, Mega Sari Juane Sofiana¹

¹ Program studi Ilmu Kelautan, FMIPA, Universitas Tanjungpura, Pontianak-Indonesia

*Correspondence email: *Anthoni B. Aritonang*
✉ toniarios08@gmail.com

Received: 26 September 2019- Accepted: 2 October 2019

Published: 31 October 2019 © Author(s) 2019. This article is open access

Abstract: Asap cair dari limbah kulit batang mangrove telah diproduksi menggunakan metode pirolisis pada suhu 400°C selama 6 jam. Selanjutnya asap cair diadsorpsi menggunakan kaolin yang diaktivasi secara termal pada suhu 500°C. Analisa GC-MS (Gas Chromatography Mass Spectrophotometer) menunjukkan adanya beberapa senyawa dominan pada asap cair yaitu 2-furankarboksilaldehid, 2-propanon dan asam asetat. Aktivitas antioksidan asap cair dianalisis menggunakan metode DPPH (1,1-Diphenyl-2-picryl Hidrazil). Asap cair limbah kulit batang mangrove sebelum diadsorpsi memiliki aktivitas antioksidan (IC₅₀ = 1635,65 ppm) lebih kuat dari asap cair limbah kulit batang mangrove setelah diadsorpsi (IC₅₀ = 3023,06 ppm). Nilai IC₅₀ tersebut menunjukkan asap cair memiliki aktivitas antioksidan sangat lemah. Hasil uji toksisitas asap cair limbah kulit batang mangrove sebelum diadsorpsi (LC₅₀ = 562.341 ppm) dan asap cair limbah kulit batang mangrove setelah diadsorpsi (LC₅₀ = 46.625 ppm). Nilai LC₅₀ menunjukkan asap cair bersifat tidak toksik (LC₅₀>1000 ppm).

Keywords: *Asap Cair, Limbah Mangrove, Antioksidan, Toksisitas*

1. Pendahuluan

Kawasan pesisir memiliki sumber daya hayati yang tinggi, termasuk mangrove yang telah banyak dimanfaatkan. Mangrove dimanfaatkan sebagai obat, bahan pangan, kayu bakar, dan arang (Rosyada *et al.*, 2018). Industri arang dari mangrove di Kecamatan Batu Ampar menghasilkan limbah berupa kulit batang mangrove dan dapat mencemari lingkungan. Limbah kulit batang mangrove dapat diolah menjadi produk yang bernilai ekonomi tinggi yaitu menjadi asap cair.

Asap cair dapat digunakan sebagai pengawet makanan. Hal ini dikarenakan asap cair mengandung senyawa asam asetat, fenol, dan turunannya yang berpotensi sebagai bahan antioksidan sehingga menghambat proses oksidasi di dalam bahan makanan (Swastawati *et al.*, 2008; Apituley *et al.*, 2014; Sumpono *et al.*, 2017). Asap cair kayu putih memiliki aktivitas antioksidan dengan nilai IC₅₀ sebesar 9,77 ppm. Asap cair ini dapat menghambat laju peningkatan nilai TBA (*Thiobarbituric Acid*) dan asam lemak bebas pada pengolahan ikan tuna asap

(Apituley *et al.*, 2014). Asap cair cangkang buah karet memiliki aktivitas antioksidan dengan nilai IC_{50} sebesar 101,27 ppm dan mampu menekan terjadinya ketengikan pada daging sapi (Sumpono *et al.*, 2017). Cuka kayu dari mangrove *Rhizophora apiculata* dari Larut-Matang, Malaysia memiliki aktivitas antioksidan yang tinggi yaitu ditunjukkan dengan nilai IC_{50} sebesar 123,5 ppm (Loo *et al.*, 2007).

Adsorpsi dapat mengurangi aroma asap dan intensitas warna pada asap cair. Asap cair yang diadsorpsi menggunakan arang aktif tempurung kelapa, arang aktif sekam padi, dan zeolit menunjukkan penurunan intensitas warna asap cair menjadi jernih dan dapat mengurangi bau menyengat (Kurniati *et al.*, 2011; Kadir *et al.*, 2014; Muflihati, 2016).

Kaolin merupakan salah satu jenis adsorben yang melimpah di Kalimantan Barat (Sari *et al.*, 2016). Keunggulan kaolin sebagai adsorben ditunjang oleh sifat-sifat yang dimilikinya antara lain struktur permukaan yang bervariasi, stabil secara kimia dan mekanik, dan memiliki kapasitas pertukaran ion yang tinggi sehingga memiliki kemampuan adsorpsi yang baik (Bhattacharyya and Gupta, 2006).

Penggunaan asap cair pada pangan harus diuji toksisitasnya. Hal ini dilakukan untuk melihat tingkat keamanannya. Salah satu metode yang dapat digunakan untuk pengujian toksisitas yaitu BSLT (*Brine Shrimp Lethality Test*). Asap cair tempurung kelapa, serabut kelapa, dan kayu manis telah diuji toksisitasnya menggunakan metode BSLT. Hasilnya menunjukkan bahwa asap cair tersebut memiliki kandungan senyawa yang bersifat sangat toksik ($LC_{50} < 30$ ppm) (Budaraga *et al.*, 2016). Asap cair dari biji salak memiliki toksisitas dengan nilai LC_{50} sebesar 23,44 ppm (Wagania *et al.*, 2018).

Pada penelitian ini dilakukan pembuatan asap cair dari limbah kulit batang mangrove, asap cair yang dihasilkan selanjutnya diadsorpsi menggunakan kaolin teraktivasi. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui aktivitas antioksidan dan toksisitas asap cair limbah kulit batang mangrove sebelum dan setelah diadsorpsi.

2. Metode

2.1 Waktu dan tempat

Penelitian ini dilaksanakan pada bulan Februari sampai Mei 2019. Bahan baku asap cair berupa limbah kulit batang mangrove

diperoleh dari Kecamatan Batu Ampar, Kabupaten Kubu Raya, Kalimantan Barat. Kaolin diperoleh dari Kecamatan Capkala, Kabupaten Bengkayang, Kalimantan Barat. Pembuatan asap cair dilakukan di Balai Riset dan Standarisasi Industri (Baristand) Pontianak. Analisis GC-MS asap cair dilakukan di Laboratorium Kimia Organik, Universitas Gadjah Mada. Analisis antioksidan dan toksisitas dilakukan di Laboratorium Riset dan Bioteknologi Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Tanjungpura.

2.3 Analisis Data

2.3.1 Pembuatan asap cair

Limbah kulit batang mangrove ditimbang sebanyak 18 kg. Sampel yang sudah ditimbang kemudian dimasukkan ke dalam reaktor pirolisis yang dilengkapi dengan rangkaian pendingin (kondensor). Hasil kondensasi kemudian di tampung. Proses pirolisis dilakukan mengacu pada metode Paskalia *et al.* (2017) yang dimodifikasi dengan suhu 400°C selama 6 jam. Asap cair yang diperoleh dipisahkan dari endapannya dengan cara disaring menggunakan kertas saring biasa. Supernatan yang diperoleh diadsorpsi menggunakan kaolin. Rendemen asap cair dihitung menggunakan persamaan sebagai berikut :

$$R_m(\%) = \frac{B_{ac}}{B_{bb}} \times 100\%$$

(1)

Dengan R_m merupakan rendemen dalam persentase, B_{ac} adalah bobot asap cair dan B_{bb} bobot bahan baku.

2.2 Aktivasi fisika kaolin

Kaolin dicuci dengan akuades untuk menghilangkan pengotornya. Kaolin selanjutnya dikeringkan menggunakan oven pada suhu 100°C. Kaolin dihaluskan dengan mortar dan diayak dengan ayakan ukuran 200 mesh. Kaolin yang telah halus kemudian dipanaskan pada suhu 500°C selama 1 jam menggunakan tanur (Sari *et al.*, 2016 yang dimodifikasi).

2.3 Adsorpsi asap cair dengan kaolin teraktivasi

Asap cair diadsorpsi menggunakan kaolin teraktivasi. Kaolin sebanyak 10 g ditambahkan dengan asap cair sebanyak 100

mL, kemudian diaduk selama 15 menit pada suhu 60°C menggunakan hotplate stirrer dan disaring menggunakan kertas saring (Harianti, 2011).

2.4 Analisis GC-MS

Identifikasi komponen kimia asap cair menggunakan GC MS-QP2010S SHIMADZU. Analisis dilakukan di Laboratorium Kimia Organik FMIPA UGM. Kolom yang digunakan yaitu Rtx 5 MS dengan panjang 30 m, diameter 0,25 mm dan ketebalan 0,25 µm. Suhu kolom 40°C selama 5 menit, kemudian ditingkatkan menjadi 300°C dan dipertahankan selama 15 menit. Suhu injektor diatur pada 310°C. Gas helium digunakan sebagai gas pembawa dengan tekanan gas 13,0 kPa.

2.5 Aktivitas antioksidan asap cair

Analisis aktivitas antioksidan pada asap cair dilakukan menggunakan metode DPPH. Konsentrasi asap cair yang digunakan adalah 200; 400; 600; 800 dan 1.000 ppm. Asap cair diambil sebanyak 1 mL, kemudian ditambahkan 1 mL larutan DPPH 100 ppm dan ditambahkan 2 mL metanol. Selanjutnya sampel diinkubasi pada suhu 37°C selama 30 menit di ruang gelap. Penghambatan senyawa radikal DPPH ditentukan menggunakan spektrofotometer UV-VIS pada panjang gelombang 521 nm. Senyawa pembanding yang digunakan adalah asam askorbat dengan konsentrasi 2; 4; 6; 8 dan 10 ppm (Sumpono *et al.*, 2017 yang dimodifikasi). Perhitungan % Inhibisi menggunakan persamaan sebagai berikut :

$$\%inhibisi = \frac{Ab_{DPPH} - Ab_{sampel}}{Ab_{DPPH}}$$

(2)

Dimana Ab merupakan Absorbansi.

Nilai LC_{50} diperoleh dengan menggunakan analisis probit. Suatu ekstrak dikatakan toksik bila memiliki nilai LC_{50} diperoleh dengan menggunakan analisis probit. Suatu ekstrak dikatakan toksik bila memiliki nilai $LC_{50} \leq 1000$ µg/mL. ≤ 1000 µg/mL.

2.6 Toksisitas asap cair

Analisis toksisitas asap cair mengacu pada penelitian Budaraga *et al.* (2016). Sampel asap cair yang akan diuji ditambahkan air laut dengan variasi konsentrasi 12,5; 25; 50;

100 dan 500 µg/mL. Air laut digunakan sebagai kontrol negatif. Artemia salina yang berumur 48 jam diambil sebanyak 10 ekor dan dimasukkan ke dalam vial, kemudian ditambahkan asap cair hingga volumenya menjadi 5 mL. Setiap konsentrasi dilakukan 3 kali pengulangan. Pengamatan dilakukan setelah 24 jam dengan menghitung jumlah A. salina yang masih hidup dan yang sudah mati, kemudian dihitung mortalitasnya dengan persamaan berikut :

$$\%Mortalitas = \frac{AA_{sm}}{AA_{sm} + AA_{sh}} \times 100\%$$

(3)

Dimana AA_{sm} merupakan Akumulasi A. Salina mati dan AA_{sh} adalah Akumulasi A. Salina hidup.

3. Hasil dan Pembahasan

3.1 Pirolisis asap cair

Sampel limbah kulit batang mangrove dengan berat 18 kg dicacah dan dimasukkan ke dalam reaktor pirolisis (Gambar 1). Suhu pirolisis yang digunakan pada penelitian ini yaitu 400°C, hal ini dikarenakan pada suhu tersebut asap cair yang dihasilkan memiliki senyawa yang mempunyai kualitas organoleptik yang baik (Girard, 1992).

Asap cair yang dihasilkan berwarna cokelat kehitaman dan memiliki bau asap yang menyengat. Asap cair yang diperoleh pada penelitian ini sama dengan asap cair yang dihasilkan pada penelitian Lestari *et al.* (2015), yang mengatakan bahwa asap cair yang dihasilkan berwarna hitam pekat kecokelatan dan berbau. Rendemen asap cair yang diperoleh yaitu 34% dengan volume asap cair sebesar 6.090 mL.

3.2 Struktur komunitas vegetasi mangrove

Asap cair dari proses pirolisis masih mengandung tar berupa endapan berwarna hitam. Tar dapat dipisahkan dari asap cair dengan penyaringan (Lestari *et al.*, 2015). Asap cair yang telah terpisah dari tar selanjutnya diadsorpsi menggunakan kaolin yang bertujuan menghilangkan aroma asap dan intensitas warna pada asap cair.

Kaolin yang digunakan pada penelitian, sebelumnya diaktivasi dengan cara pemanasan pada suhu 500°C. Pemanasan bertujuan untuk menguapkan air yang terperap pada kaolin, sehingga pori-pori

kaolin bertambah luas dan daya adsorpsinya semakin meningkat (Sari *et al.*, 2016).

Asap cair kulit batang mangrove sebelum diadsorpsi (ACM) berwarna coklat kehitaman. Asap cair mengalami perubahan warna setelah diadsorpsi menggunakan kaolin (ACMK) menjadi warna abu-abu jernih (Gambar 2). Bau menyengat pada asap cair ini sedikit berkurang setelah diadsorpsi. Hal ini diduga berkurangnya tar dan senyawa-senyawa yang terkandung dalam asap cair.

3.3 Analisis GC-MS Asap Cair

Hasil GC-MS pada asap cair limbah kulit batang mangrove sebelum dan setelah diadsorpsi menunjukkan tidak ditemukan senyawa PAH. Hal ini dikarenakan kandungan PAH dalam asap dapat dikurangi 10 kali lipat jika suhu pirolisis 300°C-400°C (Stolyhwo and Sikorski, 2005). Senyawa PAH adalah senyawa yang bersifat karsinogenik dimana implikasinya terhadap kanker payudara dan paru-paru telah dibuktikan pada hewan percobaan (Kadir *et al.*, 2011).

Perbedaan komposisi jumlah kandungan senyawa pada asap cair (Tabel 1) dikarenakan beberapa senyawa dominan pada asap cair kulit batang mangrove teradsorpsi pada pori kaolin sehingga mempengaruhi % area dari senyawa yang lain. Haji *et al.* (2007) menyatakan bahwa kandungan senyawa kimia yang terdapat di dalam asap cair sangat bergantung pada kondisi pirolisis dan bahan baku yang digunakan.

3.1.2 Tingkat pancang

Struktur vegetasi mangrove ditingkat pancang, disajikan pada Tabel 3. Jenis mangrove pada tingkat pancang juga didominasi oleh genus *Avicenniaceae*, dengan ditemukannya pada 3 stasiun pengamatan kecuali stasiun 3. Jenis yang hanya ditemukan pada stasiun 3 yaitu *N.frutican* tidak tergolong dalam tingkatan pancang. Jenis *A. lanata* memiliki nilai penting (INP) yang tinggi pada stasiun 4, hal ini menunjukkan tingkat adaptasi *Avicennia* yang baik di stasiun 4. Pada tingkatan pancang di stasiun 1 dan 4, kerapatan tinggi pada genus *Avicenniaceae* menunjukkan bahwa komunitas vegetasi tersebut

berada pada kondisi yang tidak mengalami gangguan (Fadli, 2014).

3.1.3 Tingkat pohon

Struktur vegetasi tingkat pohon disajikan pada Tabel 4. Stasiun 1 merupakan stasiun yang berhadapan dengan laut, vegetasi mangrove tingkat pohon pada stasiun 1 didominasi oleh *A. marina*, hal ini menunjukkan bahwa *A. marina* sangat adaptif terhadap kondisi dengan salinitas yang tinggi. *Avicennia* merupakan genus yang memiliki kemampuan toleransi terhadap kisaran salinitas yang luas dibandingkan dengan genus lainnya. *A. marina* mampu tumbuh dengan baik pada salinitas yang mendekati tawar sampai dengan 90‰ (Susanto, 2011). Hal ini juga disebabkan karena penyebaran biji jenis *A. marina* merata di zona depan yang memiliki kandungan substrat berlumpur agak lembek yang mendukung pertumbuhan dan kerapatan jenis *A. marina* pada tingkat semai dan pancang, sehingga kerapatan tingkat semai dan pancang lebih tinggi dari jenis mangrove yang lain (Hotden, 2013).

Stasiun 2 didominasi oleh *A. alba* dengan nilai penting (INP) sebesar 164, 47 %. Stasiun 3 didominasi oleh *N. frutican*, hal ini dikarenakan adanya pengaruh salinitas yang kurang sehingga *N. frutican* dapat tumbuh dengan baik. Tanaman tumbuh rapat bersama, seringkali membentuk komunitas murni yang luas di sepanjang sungai dekat muara hingga sungai dengan air payau (Kitamura *et al.*, 1997). Stasiun 4 masih ditemukan adanya genus *Avicennia*, dikarenakan substrat yang sesuai sehingga memungkinkan pertumbuhannya dengan baik walau dengan kadar salinitas yang tidak terlalu tinggi.

Menurut Saporinto (2007), mangrove bergantung pada air laut (pasang), air tawar, dan endapan lumpur sebagai sumber hara. Berdasarkan hasil yang didapat, tidak terbentuknya zonasi pada muara sungai Peniti. Hal ini dikarenakan adanya faktor manusia yaitu penebangan hutan yang dilakukan pada saat pembukaan lahan industri, namun pembangunan industri tersebut hingga kini belum terealisasi. Akibat adanya penebangan hutan yang dilakukan berdampak pada menurunnya keanekaragaman spesies yang ada di muara sungai Peniti.

4. Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terimakasih kepada pihak *Community Development and Outreach* Universitas Tanjungpura yang telah memberikan bantuan beasiswa kepada penulis sehingga dapat menyelesaikan studi S1, maupun kepada semua pihak yang terlibat secara langsung maupun tidak dari penelitian ini hingga telah didapatkan hasil yang semoga bermanfaat bagi akademisi maupun penggiat pesisir.

Susanto, A, H; Soedarti, T; Purnobasuki, H, 2011, Struktur Komunitas Mangrove Di Sekitar Jembatan Suramadu Sisi Surabaya.

Daftar Pustaka

- Alik, T, S, D; Umar, M, R; Priosambodo, D, 2012, Analisis Vegetasi Mangrove Di Pesisir Pantai Mara'bombang - Kabupaten Pinrang.
- Fadli; Khairijon; Sofiyanti, N, 2014, Analisis Vegetasi *Avicennia* Sp. dan Karakteristik Sedimen Di Kawasan Mangrove Desa Sungai Rawa Kecamatan Sungai Apit Kabupaten Siak, Riau.
- Habdiansyah, P; Lovadi, I; Linda, R, 2015, Profil Vegetasi Mangrove Desa Sebusus Kecamatan Paloh Kabupaten Sambas, J. Protobiont, 4(2):9-17.
- Hotden; Khairijon; Isda, M, N; 2013, Analisis Vegetasi Mangrove Di Ekosistem Mangrove Desa Tapian Nauli I Kecamatan Tapian Nauli Kabupaten Tapanuli Tengah Provinsi Sumatera Utara, JOM FMIPA, 1.
- Kitamura, S; Anwar, C; Chaniago, A; Baba, S, 1997. Handbook of Mangroves in Indonesia-Bali and Lombok. Departement of Sustainable Mangrove Project.
- Marini; Kushadiwijayanto, A, A; Nurrahman, Y, A, 2018, Struktur Komunitas Hutan Mangrove Di Desa Sungai Bakau Kecil Kabupaten Mempawah Kalimantan Barat, J. Khatulistiwa.
- Nurrahman, Y, A; Djunaedi, O, S; Rostika, R, 2012, Struktur dan Komposisi Vegetasi Mangrove di Pesisir Kecamatan Sungai Raya Kepulauan Bengkayang Kalimantan Barat, J. Perikanan dan Kelautan, 3(1):99-107.
- Onrizal, 2008, Panduan Pengenalan dan Analisis Vegetasi Hutan Mangrove, Departemen Kehutanan, Fakultas Pertanian, Universitas Sumatera Utara, Sumatera Utara.
- Prastomo, R, H; Herawatiningsih, R; Latifah, S, 2017, Keanekaragaman Vegetasi Di Kawasan Hutan Mangrove Desa Nusapati Kabupaten Mempawah, Jurnal Hutan Lestari, 5(2):556-562
- Rudiansyah, D.; Rahmawati.; Rafdinal, 2017, Eksplorasi Bakteri Selulolitik dari Tanah Hutan Mangrove Peniti, Kecamatan Segedong, Kabupaten Mempawah, J. Protobiont., 6(3):255-262
- Saparinto, C. 2007. Pendayagunaan Ekosistem Mangrove. Penerbit Dahara Prize. Semarang, 2007