

AKTIVITAS ANTIOKSIDAN ASAP CAIR DARI CANGKANG KENARI (*Canarium indicum* Leenh)

ANTIOXIDANT ACTIVITY FROM THE LIQUID SMOKE OF THE WALNUT SHELL

Maria A. Leha dan Edward J. Dompeipen

Balai Riset dan Standardisasi Industri Ambon

Jl. Kebun Cengkeh Ambon 97128

Email : dompeipenedward@yahoo.com

Received : 12/12/2017; revised : 14/12/2018; accepted : 18/12/2018

Published online : 31/12/2018

ABSTRAK

Asap cair memiliki sifat fungsional sebagai antioksidan, antibakteri dan pembentuk warna serta cita rasa yang khas. Sifat-sifat fungsional tersebut berkaitan dengan komponen-komponen yang terdapat didalam asap cair. Asap cair memiliki kemampuan untuk mengawetkan bahan makanan karena adanya senyawa asam, derivat fenol, dan karbonil. Teknologi pengasapan baik secara konvensional dan modern (dengan asap cair) merupakan salah satu cara pengawetan bahan pangan yang sering dan telah lama dilakukan guna mengatasi masalah kerusakan oksidatif. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh penggunaan asap cair dari cangkang kenari dengan waktu pengeringan yang berbeda terhadap aktivitas antioksidan. Penelitian dilakukan dalam empat tahap yaitu, proses pengeringan cangkang kenari, pembuatan asap cair, analisis fisika dan kimia asap cair, uji aktivitas antioksidan. Hasil penelitian memperlihatkan bahwa analisis cangkang kenari A1 (waktu pengeringan 7 hari) dan A2 (waktu pengeringan 21 hari) diperoleh kadar selulosa (40,59% ; 26,30%), hemiselulosa (20,34% ; 15,48%), lignin (32,68% ; 47,03%), abu (4,25% ; 7,14%). Sifat kimia asap cair (A1 dan A2) , asam organik (6,91% ; 10,62%), fenol (0,55% ; 2,81%), karbonil (6,05% ; 9,97%), benzo(α)piren (tidak terdeteksi : tidak terdeteksi). Aktivitas antioksidan (A1) sebesar 314,57 bpj sehingga memiliki aktivitas sebagai antioksidan sedang dan pada (A2) aktivitas sebesar 39,09 bpj sehingga sangat aktif sebagai antioksidan.

Kata kunci : aktivitas antioksidan, asap cair, cangkang kenari

ABSTRACT

The liquid smoke has functional properties as an antioxidant, antibacterial and color forming as well as a distinctive taste. These functional properties are related to the components contained in the liquid smoke. Liquid smoke has the ability to preserve food because of the acid compounds, phenol derivatives, and carbonyls compound. The Conventional and modern fumigation technology (with liquid smoke) is one of the most frequent and long way of preserving food in order to overcome the problem of oxidative damage. This study aims to determine the effect of using liquid smoke from the walnut shell with different drying time on the activity antioxidants. The study was conducted in four stages namely, drying process of walnut shell, liquid smoke making, physical and chemical analysis of liquid smoke antioxidant activity test. The results showed that A1 and A2 walnuts shells produced cellulose (40.59%, 26.30%), hemicellulose (20.34%, 15.48%), lignin (32.68%, 47.03%), ash (4.25%, 7.14%). The chemical properties of liquid smoke (A1 and A2), organic acids (6.91%; 10.62%), phenol (0.55%; 2.81%), carbonyl (6.05%; 9.97%), Benzo(α) pyrene (undetectable: undetectable). The antioxidant activity (A1) is 314.57 ppm so it has activity as medium antioxidant and at (A2) activity equal to 39.09 ppm so it is very active as antioxidant.

Key words : antioxidant activity , liquid smoke, walnut shell

PENDAHULUAN

Asap cair merupakan hasil kondensasi dari pirolisis kayu yang mengandung sejumlah besar senyawa yang terbentuk akibat proses pirolisis konstituen kayu seperti selulosa, hemiselulosa dan lignin. Proses pirolisis melibatkan berbagai proses reaksi yaitu dekomposisi, oksidasi, polimerisasi, dan kondensasi.

Asap cair merupakan senyawa yang menguap secara simultan dari reaktor panas melalui teknik pirolisis (penguraian dengan panas) dan berkondensasi pada sistem pendingin (Ayudiarti *et al.* 2010). Proses pembuatan asap cair melalui beberapa tahapan yaitu pirolisis, kondensasi, dan redestilasi. Asap cair yang sudah mengalami redistilasi dapat langsung diaplikasikan dalam produk pangan seperti ikan dan belut (Utomo *et al.* 2009). Asap

cair merupakan cairan hasil kondensasi dari proses pirolisa yang dapat digunakan sebagai antioksidan alami pada proses pengolahan bahan pangan termasuk ikan dan hasil olahannya. Sifat antioksidan dari asap cair ini disebabkan karena adanya senyawa fenolik seperti guaiakol (2-metoksi fenol) dan syringol (2,6-dimetoksifenol) (Apituley *et al.* 2014).

Asap cair memiliki sifat fungsional sebagai antioksidan, antibakteri dan pembentuk warna serta cita rasa yang khas. Sifat-sifat fungsional tersebut berkaitan dengan komponen-komponen yang terdapat didalam asap cair. Asap cair memiliki kemampuan untuk mengawetkan bahan makanan karena adanya senyawa asam, derivat fenol, dan karbonil. (Darmadji *et al.*, 1999).

Pengasapan merupakan salah satu cara pengolahan pangan yang berfungsi untuk mengawetkan serta memberi aroma dan cita rasa yang khas. Pengasapan yang umum dilakukan oleh masyarakat untuk mengawetkan produk pangan seperti ikan dan daging adalah pengasapan konvensional seperti pengasapan tradisional dengan menggunakan asap pembakaran secara langsung, dimana pengasapan tradisional ini jika dilihat dari sudut pandang lingkungan sangat tidak baik, karena dapat menyebabkan emisi poliaromatis hidrokarbon (PAH) pada udara dan air. PAH pada umumnya bersifat karsinogenik. Salah satu contoh senyawa PAH adalah Benzo(α)pyrene.

Cangkang kenari adalah limbah yang dihasilkan dalam produksi biji kenari. Biji kenari merupakan bahan pangan populer karena kaya akan omega 3, omega 9 yang bermanfaat bagi kesehatan. Cangkang kenari adalah lapisan dalam dari pericarp buah kenari yang melapisi buah kenari, lapisan ini berupa lapisan yang keras seperti kayu. (Towaha, 2014). Semakin bertambahnya limbah ini, mengakibatkan masyarakat mulai melakukan inovasi untuk memanfaatkannya, seperti dalam teknologi pangan sebagai bahan tambahan pangan dalam bentuk asap cair yang dapat menjaga kualitas produk pangan agar tetap baik dalam penyimpanannya karena mengandung senyawa golongan fenol, karbonil dan asam yang bertindak sebagai antimikroba dan antioksidan (Leha, 2010).

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh penggunaan asap cair dari cangkang kenari dengan waktu pengeringan yang berbeda terhadap aktivitas antioksidan.

METODE PENELITIAN

Bahan dan Alat

Bahan baku utama untuk pembuatan asap cair digunakan cangkang kenari yang diperoleh dari Desa Alang Kabupaten Maluku

Tengah, DPPH (1,1-difenil-2-pikrihidrazil), metanol p.a, vitamin c. Alat yang digunakan : alat pirolisis asap cair, alat gelas, mikropipet, timbangan analitik, pipa kapiler.

Analisa Cangkang Kenari

Analisis kandungan kimia cangkang kenari : hemiselulosa, selulosa dan lignin metoda fraksinasi menggunakan metode Chesson (Chesson, 1978 *dalam* Datta, 1981)

Pengeringan Cangkang dan Pembuatan asap cair

Cangkang kenari (3 kg) yang diperoleh dari petani dilakukan pengeringan menggunakan sinar matahari selama 7 hari (A1) dan 21 hari (A2), kemudian dimasukkan ke dalam alat produksi asap cair. Pirolisa dilakukan pada suhu 400°C selama kurang lebih 90 menit dan kondensasi selesai. Asap cair hasil pirolisis diendapkan selama 24 jam guna memisahkan supernatan dari endapannya. Supernatan yang diperoleh kemudian diredestilasi.

Analisa Kandungan Kimia Asap Cair Cangkang kenari

Analisa Kandungan kimia menggunakan Kromatografi Gas-Spektrofotometer Massa (*Gas Chromatography/Mass Spectra*).

Uji Aktivitas Antioksidan dengan Metode Perendaman Radikal Bebas (DPPH) (Orwa *et al*, 2009)

Aktivitas antioksidan dilakukan dengan menggunakan metode peredaman radikal bebas dengan menggunakan pereaksi DPPH (2,2-difenil-1-pikrihidrazil) dengan Vitamin C sebagai kontrol positif. Serapan diukur pada panjang gelombang serapan maksimum 515 nm menggunakan spektrofotometer cahaya tampak. Persentase inhibisi dihitung dengan rumus :

$$\text{Hambatan (Inhibisi)} = \frac{\text{Serapan blanko} - \text{Serapan sampel}}{\text{Serapan blanko}} \times 100\% \dots(1)$$

Hitung persamaan regresi linear dan masukkan nilai konsentrasi larutan uji pada sumbu x dan persentase inhibisi pada sumbu y. Hitung nilai IC₅₀. Sampel dikatakan aktif sebagai antioksidan apabila nilai IC₅₀ kurang dari 200 µg/mL (Prakash *et al*, 2001).

HASIL DAN PEMBAHASAN

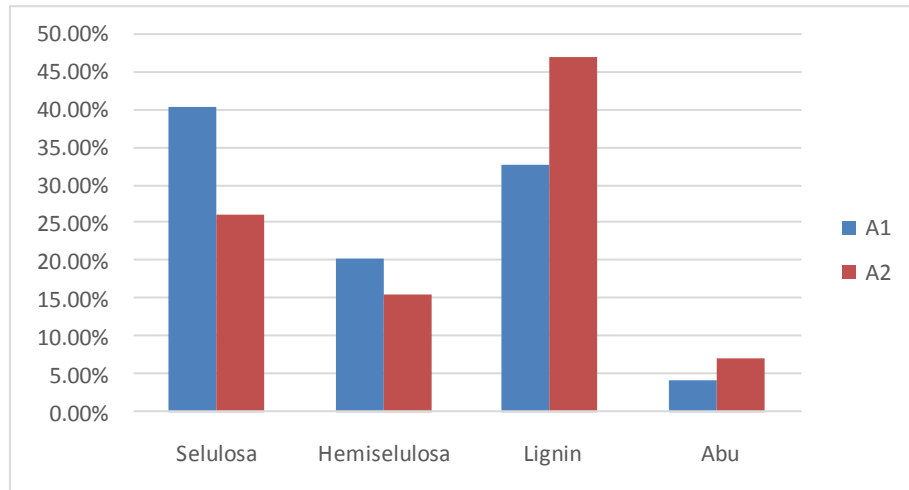
Analisa Cangkang Kenari

Penelitian menggunakan asap cair yang terbuat dari cangkang kenari dan merupakan hasil limbah yang tidak mendapat penanganan yang baik. Pemanfaatan limbah cangkang kenari ini diharapkan dapat menjadi sumber asap cair yang potensial. Cangkang kenari dikeringkan

secara alami dengan panas matahari selama 7 hari (A1) dan 21 hari (A2). Cangkang kenari sebagai bahan baku pembuatan asap cair, sebelumnya dilakukan analisa selulosa, hemiselulosa lignin dan abu, hasil analisa disajikan pada Gambar 1.

Kandungan selulosa cangkang kenari sebesar 26,30%, hasil ini lebih rendah bila dibandingkan dengan kandungan selulosa dalam kayu yang berkisar antara 44,5 – 56,5% (Wenzl dalam Maga, 1987). Sedangkan menurut

Halim (2005) kandungan selulosa dari cangkang sawit adalah 32,93%. Rendahnya kandungan selulosa dari hasil penelitian ini lebih rendah dapat disebabkan karena perbedaan tempat tumbuh tanaman. Perbedaan tempat tumbuh suatu tanaman dapat mempengaruhi kandungan selulosa dan kandungan kimia lain dari bahan. Besarnya kandungan selulosa pada bahan menentukan kadar asam, furan dan air dalam asap cair yang dihasilkan (Girard, 1992).



Gambar 1. Analisis Kimia Cangkang Kenari

Kandungan hemiselulosa pada kayu keras berkisar antara 18,9–25,5% (Wenzl dalam Maga, 1987). Hasil analisis menunjukkan kandungan hemiselulosa dari cangkang kenari sebesar 15,48 % lebih rendah dari kayu keras. Komponen hemiselulosa ini menentukan kadar furan, furfural, asam, asam karboksilat dan asam asetat dalam asap cair yang akan dihasilkan. Komponen hemiselulosa yang ada pada cangkang kenari lebih rendah bila dibandingkan dengan tempurung kelapa yang kandungan hemiselulosanya dapat mencapai 35,55%.

Kandungan lignin cangkang kenari sebesar 47,03%, hasil ini lebih tinggi dari penelitian yang dilakukan Halim (2005), dimana kandungan lignin cangkang sawit yang digunakannya sebesar 42.85%. Menurut Wenzl dalam Halim *et al* (2005) kandungan lignin yang terdapat pada cangkang sawit berkisar antara 16,3–32,5%, sedangkan penelitian yang dilakukan Tranggono *et al.* (1996), kandungan lignin pada beberapa jenis kayu berkisar antara 19,35–37,25% demikian juga dengan penelitian yang dilakukan Darmadji *et al.* (1999), kandungan lignin dari beberapa jenis kayu juga berkisar antara 17,68–33,34%. Hasil ini menunjukkan bahwa cangkang kenari memiliki

kadar lignin yang lebih tinggi bila dibandingkan cangkang sawit dan kayu pada umumnya.

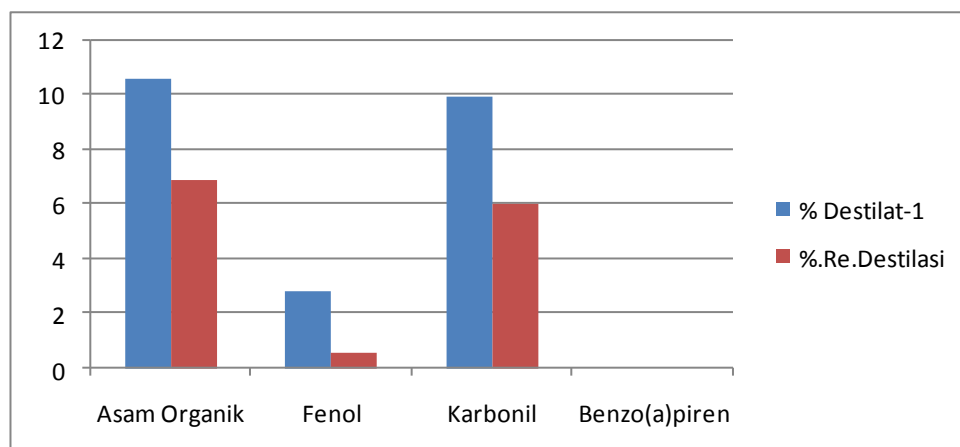
Kandungan lignin yang terdapat pada tanaman kayu mempunyai peran sebagai penyusun dinding sel kayu untuk menyokong tegaknya batang tanaman sedangkan lignin yang terdapat pada cangkang sawit berfungsi untuk melindungi endosperm biji sawit sehingga kandungan ligninnya lebih besar dan teksturnya lebih keras. Kandungan lignin yang terdapat pada bahan akan menentukan aroma pada produk asapan, hal ini dikarenakan pada proses pirolisis lignin akan menghasilkan senyawa fenol dan eter fenolik seperti guaiakol dan siringol yang berpengaruh terhadap aroma asap (Girard, 1992).

Asap cair hasil dari pirolisa juga menghasilkan senyawa yang berbahaya bagi kesehatan karena dapat mengakibatkan karsinogenik. Senyawa tersebut adalah kelompok polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH), untuk menghilangkan senyawa ini dari asap cair maka dilakukan redistilasi. Senyawa polisiklik aromatik hidrokarbon dihasilkan di atas suhu 200°C karena itu redistilasi dilakukan dibawah suhu 200°C.

Analisa Kandungan Kimia Asap Cair Cangkang kenari

Senyawa kimia penting yang terdeteksi di dalam asap cair meliputi, fenol, karbonil dan asam-asam organik, alkohol, ester lakton dan Polisiklik Aromatik Hidrokarbon (PAH) yang dihasilkan dari proses pirolisis hemiselulosa,

selulosa dan lignin (Hamm, 1976 *dalam* Halim *et al*, 2005). Asap cair kasar dan redestilasi dari cangkang kenari dianalisa komposisi kimia meliputi kadar fenol, karbonil, asam organik. Hasil analisa kimia asap cair cangkang kenari disajikan pada Gambar 2.



Gambar 2. Kandungan Kimia Asap Cair Destilat-1 dan Redestilasi

Asap cair yang mengandung senyawa golongan fenol, karbonil dan asam organik, ketiga senyawa tersebut secara sinergis dapat berperan sebagai antioksidan dan antimikroba serta memberikan pengaruh terhadap warna dan citarasa khas asap pada produk pangan (Maga 1987; Girard, 1992). Kandungan asam asap cair kasar sebesar 10,62%, setelah redestilasi 6,91%, terjadi penurunan kadar asam sebesar 34,93%, dari hasil analisa asap cair ternyata kandungan asam organik lebih besar dari kandungan fenol dan karbonil.

Menurut Tilgner *et al.* (1962) *dalam* Girard (1992), bahwa kandungan asam organik 40% dari destilat kondensat asap. Asam-asam organik yang ada di dalam destilat asap cair meliputi asam format, asetat, propinoat, butirrat, velerat dan isokaporat. asam-asam yang berasal dari asap cair yang dapat mempengaruhi flavor, pH dan umur simpan makanan (Pszczola, 1995).

Penurunan kandungan asam organik, fenol dan karbonil setelah mengalami redestilasi diduga karena dalam penelitian dilakuka dua kali redestilasi, sehingga sebagian ikut terbuang pada saat redestilasi. Selama proses redestilasi senyawa-senyawa yang mempunyai titik didih diatas 150°C tidak ikut menguap dan senyawa-senyawa yang mempunyai titik didih dibawah 150°C ikut menguap dan terkondensasi.

Aktivitas Antioksidan Asap Cair dengan Metode DPPH

Aktivitas antioksidan suatu senyawa dapat diukur dari kemampuan senyawa meredam radikal bebas. Radikal bebas yang

biasa dipakai sebagai model dalam mengukur peredaman antioksidana dalah DPPH (2,2-difenil-1-pikrilhidrazil) karena cepat, sederhana dan mudah digunakan (Marxen *et al.*, 2007). Prinsip pengujian aktivitas antioksidan adalah reaksi penangkapan hydrogen dari antioksidan oleh radikal bebas DPPH yang ditandai dengan perubahan warna ungu menjadi DPP hidrazin berwarna kuning, yang stabil kemudian diukur intensitasnya pada panjang gelombang 515-520 nm (Marxen *et al.*, 2007).

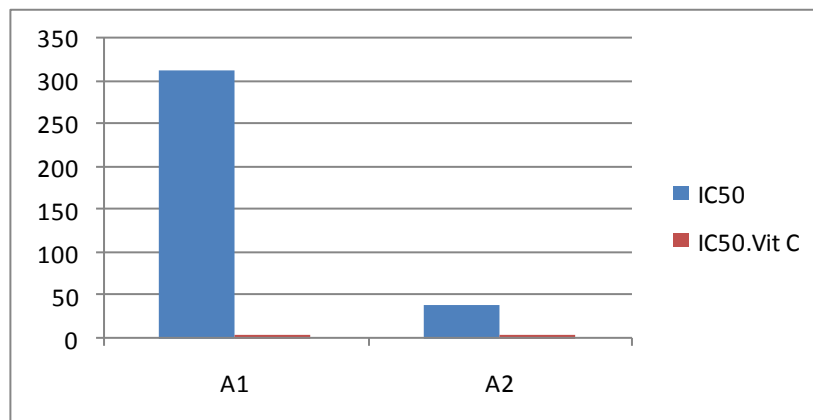
Uji aktivitas antioksidan dengan metode DPPH dinyatakan dengan IC₅₀ (*Inhibition Concentration*), yaitu konsentrasi ekstrak atau sampel yang menghambat aktivitas DPPH sebesar 50%. Semakin kecil nilai IC₅₀ berarti semakin tinggi aktivitas antioksidan (Blois, 1958). Nilai IC₅₀ <50-100 bpj menunjukkan sangat aktif sebagai antioksidan, nilai IC₅₀ <101-250 bpj menunjukkan aktivitas antioksidan sedang, dan nilai IC₅₀ <250-500 bpj menunjukkan sebagai antioksidan lemah, dan nilai IC₅₀ <500 bpj tidak aktif sebagai antioksidan (Faustino *et al*, 2010).

Aktivitas antioksidan dari asap cair yang diproduksi dengan menggunakan cangkang kenari yang mengalami perlakuan waktu pengeringan selama 7 hari (A1) dan 21 hari (A2), dan kontrol Vitamin C tersedia pada Gambar 3 mengalami perbedaan konsentrasi inhibisi (IC₅₀). Asap cair (A1) memiliki IC₅₀ sebesar 314,57 bpj lebih besar dari nilai IC₅₀ asap cair (A2) sebesar 39,09 bpj, sehingga asap cair (A1) memiliki aktivitas antioksidan sedang, sedangkan asap cair (A2) dengan aktivitas

sebesar 39,09 bpj sangat aktif sebagai antioksidan. Nilai aktivitas antioksidan ini kemudian dibandingkan dengan nilai *Antiooxidant Activity Index* (AAI), yaitu suatu nilai yang menunjukkan besarnya aktivitas antioksidan yang dimiliki suatu ekstrak atau bahan uji (Faustino *et al*, 2010) . Nilai AAI untuk asap cair A1 adalah sebesar 0,50 yang tergolong sebagai antioksidan sedang dan untuk asap cair A2 adalah sebesar 4,03, memiliki aktivitas antioksidan yang sangat kuat.

Perbedaan aktivitas inhibisi asap cair A1 dan A2 ini terjadi diduga karena perbedaan kandungan lignin pada kedua jenis cangkang

kenari yang diakibatkan karena perbedaan lamanya waktu pengeringan. Semakin lama waktu pengeringan cangkang kenari akan meningkatkan kualitas kandungan lignin, sehingga asap cair yang dihasilkan akan kaya senyawa kimia aromatis, yang sangat berperan dalam aktivitas antioksidan. Berbeda dengan selulosa yang terbentuk dari gugus karbohidrat, struktur kimia lignin sangat kompleks dan tidak berpola sama, yang terdiri dari gugus aromatik yang saling dihubungkan dengan rantai alifatik, yang terdiri dari 2-3 karbon. Proses pirolisis lignin menghasilkan senyawa kimia aromatis berupa fenol, terutama kresol.



Gambar 3. Aktivitas Antioksidan Asap Cair (A1 dan A2) dan kontrol Vitamin C

KESIMPULAN

Asap cair dari cangkang kenari memiliki aktivitas antioksidan tingkat sedang sampai kuat tergantung lama pengeringan cangkang kenari. Semakin lama waktu pengeringan cangkang kenari akan meningkatkan aktivitas antioksidan.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis menyampaikan terima kasih dan penghargaan yang sebesar-besarnya kepada Prof (Ris) Dr. Partomuan Simanjuntak, M.Sc dan Sdr. Tjoeng Lady atas kontribusi positif dalam penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- Apituley, D.A.N., Leiwakabessy, J., Nanlohy, E.E.E.M. 2014. Pemanfaatan Asap Cair Kayu Putih (*Malaleuca cajuputi*) Sebagai Antioksidan Dalam Pengolahan Ikan Tuna Asap. *Chimica et Natura Acta* 2 (2) : 145-151.
- Ayudiarti, D.L., Sari, R.N. 2010. Asap Cair dan Aplikasinya Pada Produk Perikanan. *Squalen* 5(3) : 101-108.

- Blois, M.S. 1958. Antioxidant determination by the use of stable free radical. *Nature*. P 1199-1200
- Datta, R. 1981. Acidogenic fermentation of lignocellulose-acid yield and conversion of components. *Biotechnology and Bioengineering* 23 (9): 2167-2170.
- Darmadji, P., Supriyadi, Hidayat. 1999. Produksi asap cair limbah padat rempah dengan cara pirolisis. *Agritech* 16(4) : 11-15.
- Faustino, H., Gil, N., Baptista, Ana, P.D. 2010. Antioxidant Activity of Lignin Phenolic Compounds Extracted from Kraft and Sulphite Black liquors. *Journal of Molecules* 15: 9308-9322.
- Girard, J.P. 1992. *Smoking In Technologi Of Meat Products*, Clermont Ferrand, Ellis Horwood, New York.
- Halim, M., Darmadji, P, Indrati, R. 2005. Fraksinasi dan Identifikasi Senyawa Volatil Asap Cair Cangkang Sawit. *Agritech* 25(3): 117-123.
- Halim, M. 2005. Fraksinasi, analisa kimia dan pengujian biopreservatif asap cair cangkang sawit terhadap pertumbuhan bakteri. *Thesis*. Program Studi Teknologi Hasil Perkebunan. Universitas Gadjah Mada. Yogyakarta.

- Leha, M.A. 2010. Aplikasi Asap Cair sebagai Biopreservatif dalam Bahan Pangan Ikan Cakalang Asap. Prosedding Seminar Nasional Basic Science II. Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Pattimura.
- Maga, J.A. (1987). *Smoke In Food Processing*, Crc Press, Inc Boca Raton, Florida
- Marxen, K., Vanselow, K.H., Lippemeier, S., Hansen, U.P. 2007. Determination of DPPH Radical Oxidation Caused by Methanolic Etract of some Microalgal Species by Liniear Regression Analysis of Spectrophotometric Measurement. *Sensors7* : 2080-2095.
- Orwa C, Mutua, A, Kindit, R, Jamnadass R, Anthony, S. 2009. *Canarium indicum*. Agroforestree Databese : a tree reference and selection guide.p.1-3
- Prakash, A, Rigelhof, F, Miller, E. 2001. Antioxidant Activity, Medalliaan Laboratories Analytical Progress 10 (2).
- Pszczola, D.E. 1995. Tour Higlights Production And Users Of Smoke Based Flavors, *Food Technology* 1: 70 -74.
- Towaha, J. 2014. Kenari (*Canarium indicum*) Sebagai Sumber Omega 3, Omega 6, Omega 9 dan *Suny Phytosterol*. . Badan Penelitian dan Pengembangan Pertanian Pusat Penelitian dan Pengembangan Perkebunan.
- Tranggono, Suhardi, Setiadji, B., Darmadji, P., Supranto, Sudarmanto. 1996. Identifikasi Asap Cair Dari Berbagai Jenis Kayu Dan Tempurung Kelapa, *Jurnal Ilmu Dan Teknologi Pangan* 1 (2): 15 - 24.
- Utomo, B.S.B., Febriani, R.A, Purwaningsih, S, Nurhayati, T. 2009. Pengaruh Konsentrasi Larutan Asap Cair Terhadap Mutu Belut Asap Yang Dihasilkan. *Jurnal Pascapanen Dan Bioteknologi* 4 (1): 49–58.