

## Perlakuan ozon dan sonokimia untuk degradasi residu mankozeb pada cabe hijau (*Capsicum annum L.*)

### *Ozone and sonochemical treatment for mancozeb residues degradation on green chilies (*Capsicum annum L.*)*

Safni Safni\*<sup>1</sup>, Elma Fadrita Rahman<sup>1</sup>, Deswati Deswati<sup>1</sup>, Salmariza Sy<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Laboratorium Kimia Analisis Terapan, Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas Limau Manis, Padang, Sumatera Barat, Indonesia

<sup>2</sup> Baristand Industri Padang, Jl. Raya LIK No. 23 Ulu Gadut, Padang, Sumatera Barat, Indonesia

\* e-mail: safni@sci.unand.ac.id



#### INFO ARTIKEL

##### Sejarah artikel:

Diterima :  
2 September 2021  
Direvisi :  
13 Desember 2021  
Diterbitkan :  
30 Desember 2021

##### Kata kunci:

cabe hijau;  
degradasi;  
ozon;  
residu mankozeb;  
sonokimia

#### ABSTRAK

Fungisida, seperti mankozeb, banyak digunakan dalam bidang pertanian berkelanjutan dan akan meninggalkan residu pada bahan pangan. Proses oksidasi lanjutan (AOPs) ozon *treatment* (ozonolisis dan air ozon), sonokimia (sonolisis) serta kombinasi keduanya (sonozolisis) merupakan salah satu teknik potensial dalam mendegradasi residu mankozeb pada cabe hijau. Perbandingan metode degradasi dilakukan pada kondisi yang sama yakni 50 g cabe hijau, 100 mL air dengan waktu *treatment* 10 menit mampu mendegradasi residu mankozeb sebesar 69,63±1,60 air ozon; 58,83±2,57 sonozolisis; 56,51±2,29 ozonolisis; dan 23,70±1,60 sonolisis. Penambahan waktu perendaman selama 20 menit air ozon meningkatkan persentase degradasi sebesar 83,80±2,54. Beberapa parameter yang mempengaruhi proses degradasi dipelajari seperti waktu *treatment*, volume air, dan massa cabe hijau. Proses degradasi dengan waktu *treatment* 10-15 menit, volume air 100 mL dan 50 g cabe hijau mampu mereduksi residu mankozeb sebesar 25-58%. Data hasil analisis spektrofotometer-HPLC menunjukkan bahwa residu mankozeb pada cabe hijau telah berhasil didegradasi.

#### ABSTRACT

##### Keywords:

green chilies;  
degradation;  
ozon;  
mancozeb residue;  
sonochemical

*Fungicides, such as mancozeb, are widely used in sustainable agriculture and will leave residues on food. Advanced oxidation processes (AOPs) include ozone treatment (ozonolysis and water ozone), sonochemistry (sonolysis), and their combination (sonozolysis) as potential techniques for degradation of mancozeb residues in green chilies. Comparison of the degradation methods carried out under the same conditions, 50 g of green chilies, 100 mL of water with 10 minutes of degradation time was able to degrade mancozeb residue by 69.63±1.60 ozonated water; 58.83±2.57 sonozolysis; 56.51±2.29 ozonolysis; and 23.70±1.60 sonolysis. The addition of soaking time for 20 minutes of ozonated water increased the percentage of degradation by 83.80±2.54. Several parameters that affect the degradation process were studied, such as treatment time, volume of water, and mass of green chilies. The degradation process with treatment time is 10-15 minutes, 100 mL of water and 50 g of green chilies can reduce mancozeb residue by 25-58%. Data from the spectrophotometer-HPLC analysis showed that the mancozeb residue in green chilies had been successfully degraded.*

## 1. Pendahuluan

Cabe hijau (*Capsicum annuum* L.) merupakan jenis sayuran yang banyak ditanam dan dimanfaatkan dalam industri pangan dan ada yang menyebutnya sebagai obat dengan kandungan utama minyak atsiri dan piperin. Indonesia beriklim tropis menjadi kendala utama budidaya cabe hijau dengan meningkatnya pertumbuhan jamur pada musim hujan. Penggunaan fungisida berkelanjutan akan meningkatkan hasil produksi cabe serta keuntungan ekonomi bagi petani. Oleh karena itu, penggunaan fungisida dalam jumlah besar secara teratur mengurangi penyakit yang disebabkan oleh jamur dan hama. Namun, aplikasi fungisida yang berlebihan mengakibatkan residu pada cabe pada setiap interval panen. Menurut Standar Nasional Indonesia (SNI), mankozeb terdaftar digunakan untuk cabe dengan kadar residu maksimum 1 mg/kg.

Mankozebe termasuk fungisida non-sistemik dari kelompok ethylene bisdithiocarbamate dithiocarbamate digunakan untuk menghambat pertumbuhan jamur dengan melapisi enzim dan logam. Paparan mankozeb berpotensi teratogenik, karsinogenik, mutagenik bagi hewan dan manusia, dan termasuk dalam kelompok III (Saravi and Shokrzadeh, 2016; Bianchi et al., 2020). Saat ini metode fisiokimia proses oksidasi lanjutan (AOPs) berdasarkan produksi dan penggunaan radikal hidroksil ( $\bullet\text{OH}$ ) sebagai metode alternatif sangat menjanjikan untuk mengoksidasi residu pestisida (Deng and Zhao, 2015; Saleh et al., 2020). Proses produksi radikal hidroksil ini meliputi *treatment* ozon dan sonokimia (Ibrahim and Şolpan, 2020).

*Treatment* ozon dan sonokimia adalah teknik kimia ramah lingkungan yang dapat mendegradasi kontaminan organik tanpa mentransfer kontaminan dari satu fase ke fase lainnya. *Treatment* ozon (metode ozonolisis dan air ozon) dengan memanfaatkan gas ozon, begitupun *treatment* sonokimia (metode sonolisis) dengan memanfaatkan getaran ultrasonik yang mana kedua *treatment* ini sama-sama menghasilkan spesi radikal hidroksil untuk mendegradasi residu fungisida. Seringkali sonokimia diusulkan dalam kombinasi dengan teknik lain seperti metode sonozolisis menggabungkan *treatment* gas ozon dan getaran ultrasonik secara bersamaan untuk meningkatkan efisiensi degradasi (Gligorovski et al., 2015). Berbagai penelitian tentang penerapan AOPs terhadap degradasi pestisida dan residu pestisida telah dilaporkan (Amelia et al., 2015; Heleno et al., 2016; Arfi et al., 2017; Tzortzakakis and Chrysargyris, 2017; Cengiz et al., 2018; Zhu et al., 2019; Khoiriah et al., 2020; Khoiriah et al., 2020a; Khoiriah et al., 2020b) telah disajikan sebagai metode yang efektif untuk mengubah polutan yang tidak dapat terurai menjadi zat yang tidak berbahaya.

Sepanjang studi literatur, belum ada laporan mengenai degradasi residu mankozeb pada cabe hijau menggunakan metode *treatment* ozon dan sonokimia. Tujuan utama penelitian ini adalah membandingkan dan mengevaluasi metode *treatment* ozon dan sonokimia dalam mengurangi residu mankozeb pada cabe hijau. Parameter yang mempengaruhi proses degradasi juga dipelajari, seperti waktu *treatment*, volume air, dan massa cabe hijau.

## 2. Metode

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah cabe hijau (*Capsicum annuum* L.); mankozeb 80% (diproduksi PT. Kayaku Petrokimia); akuades; asetonitril (HPLC grade). Peralatan yang digunakan adalah reaktor ozonizer, sonikator, spektrofotometer Ultraviolet-Visible (Shimadzu Corp, serial A116352, Japan), neraca analitik, *High Performance Liquid Chromatography* (Agilent Technologies 1200), Whatman filter ( $\Theta$ : 0.22  $\mu\text{m}$ ), lumpang alu dan peralatan gelas.

### 2.1. Persiapan sampel

Cabe hijau diperoleh dari petani di Aia Angek Padang Panjang, Kabupaten Tanah Datar, Sumatera Barat dari penanaman benih hingga panen menggunakan fungisida mankozeb 80%. Setelah panen, cabe hijau disimpan dalam wadah tertutup, kemudian dipotong kecil-kecil dan dihomogenkan sebelum dianalisis.

### 2.2. Metode *treatment* ozon dan sonokimia dalam degradasi residu mankozeb pada cabe hijau

Degradasi residu mankozeb pada cabe hijau menggunakan metode *treatment* ozon (ozonolisis, air ozon) dan sonokimia (sonolisis) serta gabungan keduanya (sonozolisis). Perlakuan masing-masing metode degradasi residu mankozeb dilakukan dalam kondisi yang sama. Cabe hijau sebanyak 50 g dimasukkan ke dalam gelas piala kemudian ditambahkan 100 mL air pada setiap percobaan perlakuan dengan waktu proses degradasi 10 menit.

- Metode ozonolisis: campuran diberikan aliran gas ozon dari reaktor ozonizer selama 10 menit.
- Metode sonolisis: campuran disonikasi dengan memberikan getaran ultrasonik pada frekuensi 40 kHz selama 10 menit.
- Metode sonozolisis: campuran diberi aliran gas ozon dari reaktor ozonizer dan getaran ultrasonik pada frekuensi 40 kHz secara bersamaan selama 10 menit.
- Metode air ozon: 100 ml air dimasukkan ke dalam gelas piala kemudian ditambahkan aliran gas ozon selama 10 menit. Cabe hijau 50 g direndam pada air yang telah diozon selama 10 menit.

Setelah dilakukan *treatment* untuk masing-masing metode, cabe hijau dihaluskan dan ditambahkan 100 mL air untuk memisahkan filtrat dan disaring dengan kertas saring Whatman 0,22  $\mu\text{m}$ . Larutan dianalisis dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 286 nm.

### 2.3. Metode *treatment* perendaman dengan air ozon

100 mL air dimasukkan ke dalam gelas piala kemudian diberi aliran gas ozon dari reaktor ozonizer selama 10 menit tanpa sampel. 50 g cabe hijau masing-masing direndam dalam air ozon dengan memvariasikan waktu perendaman yaitu 5, 10, 15, 20, dan 25 menit. Setelah dilakukan *treatment*, cabe hijau dihaluskan dan ditambahkan 100 mL air untuk memisahkan filtrat dan disaring dengan kertas saring Whatman 0,22  $\mu\text{m}$ . Larutan dianalisis dengan spektrofotometer UV-Vis pada

panjang gelombang 286 nm.

#### 2.4. Parameter degradasi residu mankozeb pada cabe hijau

Parameter degradasi residu mankozeb pada cabe hijau yang diteliti dalam penelitian ini adalah pengaruh waktu *treatment*, volume air, dan massa cabe hijau. Degradasi residu mankozeb pada cabe hijau dilakukan melalui dua metode, yaitu memanfaatkan gas ozon dari reaktor ozonizer dan getaran ultrasonik. Cabe hijau sebanyak 50 g dimasukkan ke dalam gelas piala kemudian ditambahkan 100 mL air. Metode *treatment* dengan ozon pada campuran diberi aliran gas ozon, serta metode sonokimia campuran diberi getaran ultrasonik dengan waktu proses degradasi masing-masing (5, 10, 15, 20, dan 25) menit untuk mempelajari pengaruh waktu degradasi. Setelah metode *treatment*, cabe hijau dihaluskan dan ditambahkan 100 mL air, disaring menggunakan kertas saring Whatman 0,22 µm untuk memisahkan filtrat. Larutan dianalisis dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 286 nm. Pengaruh volume air dipelajari dengan cabe hijau sebanyak 50 g dimasukkan ke dalam gelas piala dengan memvariasikan volume air (50, 100, 150, dan 200) mL dan didegradasi selama 10 menit. Pengaruh pertambahan massa cabe hijau dipelajari dengan variasi 25 g, 50 g, 75 g, dan 100 g. Sampel kontrol dilakukan dengan prosedur yang sama tanpa *treatment*.

Persentase degradasi residu mankozeb dihitung dari data spektrofotometri menggunakan persamaan (1). Dimana  $C_0$  dan  $C_t$  merupakan konsentrasi awal dan akhir dari degradasi residu mankozeb pada cabe hijau. Analisis data penelitian ini diulang tiga kali dan dianalisis menggunakan program Microsoft Excel (Microsoft Inc. USA). Nilai dinyatakan dalam mean ± standar deviasi (SD).

$$\text{Persentase degradasi} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

#### 2.5. Analisis HPLC

Larutan mankozeb dan larutan residu mankozeb sebelum dan sesudah degradasi dianalisis menggunakan *High-Performance Liquid Chromatography* (HPLC) dengan detektor UV pada panjang gelombang 286 nm. HPLC dilengkapi dengan kolom C18 (150 mm × 4,6 mm). Fasa gerak yang digunakan adalah campuran asetonitril:air (50:50 v/v), laju alir 0,7 mL/menit, dan volume injeksi 10 µL.

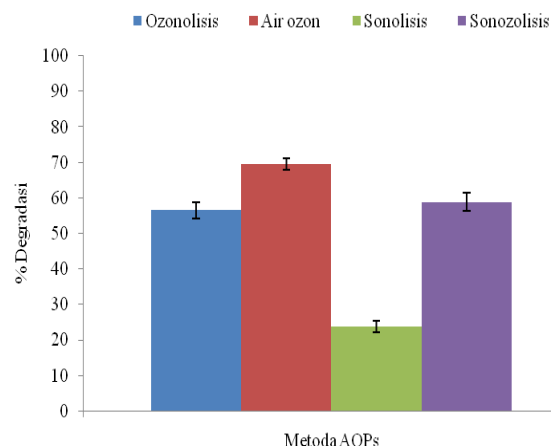
### 3. Hasil dan Pembahasan

#### 3.1. Perbandingan metode *treatment* degradasi residu mankozeb pada cabe hijau

Degradasi residu mankozeb pada cabe hijau dipelajari dengan menggunakan metode *treatment* ozon (ozonolisis, air ozon), sonokimia (sonolisis), dan kombinasi keduanya (sonozolisis) bertujuan untuk melihat penurunan konsentrasi fungisida. Proses oksidasi lanjutan secara kimia dapat bekerja melalui ozonasi (oksidasi langsung atau tidak langsung oleh gas ozon)

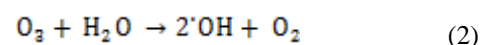
serta memanfaatkan energi ultrasonik. Kedua proses tersebut secara signifikan mengurangi kadar residu pestisida dengan menghasilkan spesies aktif seperti radikal hidroksil untuk memecah molekul organik dan residu fungisida pada sayuran (Chen et al., 2013; Fitriadi and Putri, 2016). Penelitian menggunakan radikal hidroksil sebelumnya telah diselidiki dalam degradasi larutan pestisida maupun residu pestisida dalam buah-buahan dan sayuran sebagai alternatif aman yang menjanjikan (Heshmati and Nazemi, 2018; Rodrigues et al., 2019; Chanrattanayothin et al., 2020; Pandiselvam et al., 2020; Wang et al., 2021).

Degradasi residu mankozeb pada cabe hijau dengan metode *treatment* ozon dan sonokimia ditunjukkan pada Gambar 1. Metode degradasi pada penelitian ini diperlakukan pada kondisi yang sama yaitu 50 g cabe hijau, volume air yang digunakan 100 mL dan waktu proses degradasi adalah 10 menit. Persentase degradasi residu mankozeb pada cabe hijau masing-masing metode *treatment* adalah 56,51±2,29 ozonolisis; 69,63±1,60 air ozon; 23,70±1,60 sonolisis, dan 58,83±2,57 sonozolisis. Berdasarkan hasil penelitian pada Gambar 1, metode air ozon mendegradasi residu mankozeb pada cabe hijau lebih baik dibandingkan metode lainnya, terbukti dengan persentase hasil degradasi yang paling tinggi.



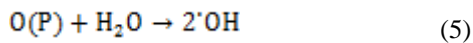
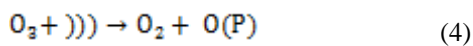
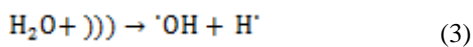
Gambar 1. Pengaruh metode AOPs terhadap degradasi residu mankozeb pada cabe hijau

Pembentukan radikal hidroksil menggunakan metode air ozon lebih efektif karena gas  $O_3$  dialirkan langsung ke dalam air tanpa adanya sampel untuk menghasilkan spesies yang lebih aktif. Berbeda dengan metode ozonolisis, aliran gas ozon dilakukan bersamaan dengan sampel dan ditambahkan air. Kehadiran sampel dalam proses ozonolisis mempengaruhi produksi dan kinerja radikal hidroksil akan terhambat. Pembentukan radikal akan lebih banyak bila kontak langsung dengan air, namun perlakuan ozonolisis dapat melalui oksidasi langsung oleh ozon yang menempel pada permukaan jaringan epidermis cabai hijau dan secara tidak langsung dari pembentukan radikal bebas. Secara umum proses penguraian ozon di dalam air (Ibrahim and Şolpan, 2020) melalui persamaan (2).



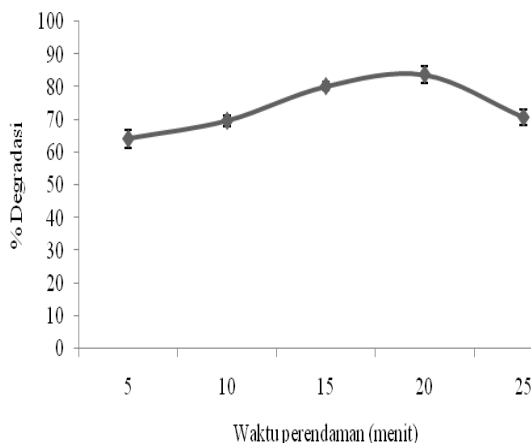
Proses sonolisis memanfaatkan getaran ultrasonik melalui uap dan gas terlarut yang terperangkap dalam larutan dengan adanya gelembung kavitasi. Efek kavitasi ini menyebabkan gelembung-gelembung dalam larutan tumbuh, mengembang, dan akhirnya pecah membentuk gelombang kejut yang tersebar di pori-pori permukaan cabai hijau (Lozowicka et al., 2016). Seringkali, ultrasonik digabungkan dengan gas ozon untuk memberikan tingkat oksidasi yang lebih tinggi dari generasi radikal hidroksil yang dihasilkan dari runtuhnya gelembung kavitasi gabungan dan dekomposisi ozon. Kombinasi sonikasi ozon (US/O<sub>3</sub>) dilaporkan lebih efektif dalam degradasi pestisida daripada getaran ultrasonik saja (US) (Pirsaheb and Moradi, 2020).

Reaksi dalam proses sonolisis ditunjukkan pada persamaan (3). Reaksi gabungan dari ozon dan getaran ultrasonik ditunjukkan pada persamaan (4) dan (5).



### 3.2. Pengaruh metode *treatment* perendaman dengan air ozon terhadap degradasi residu mankozeb pada cabe hijau

Metode *treatment* air ozon pada degradasi residu mankozeb sebelumnya memiliki persentase degradasi tertinggi, oleh karena itu penelitian dilanjutkan dengan memvariasikan waktu perendaman yaitu 5, 10, 15, 20, dan 25 menit. Gambar 2 menunjukkan peningkatan persentase degradasi residu mankozeb dengan bertambahnya waktu perendaman. Lama perendaman berkisar 5-20 menit, residu mankozeb pada cabe hijau terdegradasi sebesar 64,12±2,91 dan meningkat menjadi 83,80±2,54.



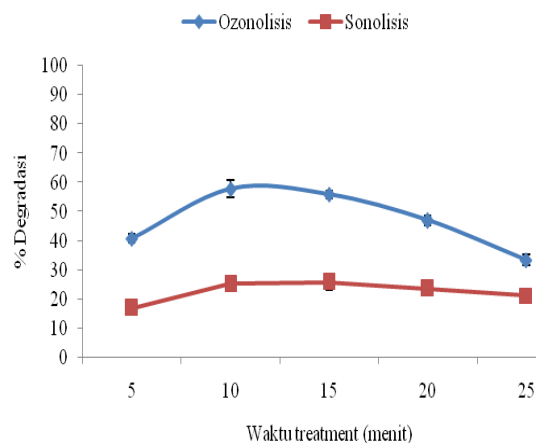
Gambar 2. Pengaruh perendaman air ozon terhadap degradasi residu mankozeb pada cabe hijau

Air yang diozonisasi dapat mengurangi konsentrasi residu fungisida dengan menggunakan radikal hidroksil untuk memutuskan ikatan senyawa organik seperti =S,

-SH, -OH, -NH, Mn<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, dan zat anorganik lainnya (Wang et al., 2019). Kemampuan ozon untuk mengoksidasi senyawa organik dalam fase gas atau larutan berair secara langsung atau tidak langsung melalui dua jalur oksidasi (Safni et al., 2015; Wang et al., 2019; Pandiselvam et al., 2020). Lebih banyak radikal hidroksil terbentuk dalam perlakuan perendaman air ozon karena gas ozon berinteraksi dengan air untuk membentuk spesies radikal bebas, diikuti oleh reaksi oksidasi ini dengan polutan organik. Reduksi ozon terlarut dimungkinkan untuk lebih efektif memutuskan ikatan senyawa organik (Azam et al., 2020). Selain mensterilkan, penggunaan ozon memperpanjang umur simpan produk makanan dengan menghambat pertumbuhan jamur, memungkinkannya untuk disimpan lebih lama.

### 3.3. Pengaruh waktu *treatment* terhadap degradasi residu mankozeb pada cabe hijau

Pengaruh waktu *treatment* terhadap degradasi residu mankozeb pada cabe hijau ditunjukkan pada Gambar 3. Proses degradasi dievaluasi melalui dua proses yang berbeda, yaitu mengalirkan gas ozon ke dalam wadah berisi sampel yang telah direndam dengan air (ozonolisis) dan memberikan getaran ultrasonik dengan frekuensi 40 kHz (sonolisis). Secara keseluruhan dari Gambar 3, siklus grafik menurun bahkan dengan bertambahnya waktu *treatment* menunjukkan penurunan persentase degradasi. Peningkatan persentase terjadi pada rentang waktu *treatment* degradasi 5-15 menit. Dengan waktu 10 menit, residu mankozeb pada cabe hijau terdegradasi sebesar 57,77±2,91 secara ozonolisis, dan 15 menit dengan sonolisis terdegradasi sebesar 25,82±2,57.



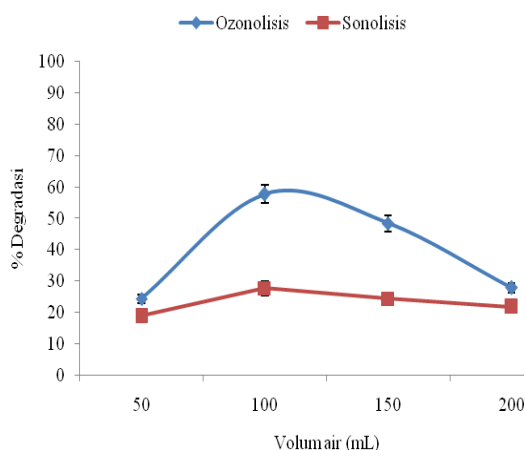
Gambar 3. Pengaruh waktu *treatment* terhadap degradasi residu mankozeb pada cabe hijau

Metode degradasi dapat mengurangi residu fungisida pada sayuran walaupun dengan waktu proses yang lebih cepat. Penguraian gas ozon dan gelembung kavitasi sonokimia meningkatkan pembentukan radikal hidroksil, keduanya membutuhkan air sebagai pelarut (Safni et al., 2015; Savi et al., 2016; Stefan, 2019). Dalam waktu *treatment* kurang dari 20 menit, Ikeura et al (2013) melaporkan pengurangan 32-52% residu fenitrothion

dalam selada dan tomat ceri. Dari hasil penelitian degradasi residu mankozeb pada cabe hijau memperoleh waktu treatment yang jauh lebih cepat dengan persentase degradasi lebih besar.

### 3.4. Pengaruh volume air terhadap degradasi residu mankozeb pada cabe hijau

Pengaruh volume air terhadap persentase degradasi residu mankozeb pada cabe hijau ditunjukkan pada Gambar 4. Persentase degradasi adalah  $57,77 \pm 2,91$  ozonolisis dan  $27,72 \pm 2,23$  sonolisis secara berurutan meningkat dengan penambahan volume air hingga 100 mL. Penurunan persentase degradasi terjadi setelah penambahan volume air. Hal ini disebabkan penggunaan air yang melebihi batas optimum menyebabkan proses degradasi menjadi berkurang. Radikal hidroksil akan kembali menjadi oksigen di dalam air menyebabkan kinerja radikal hidroksil mengalami penurunan dalam mereduksi kontaminan (Gligorovski et al., 2015).



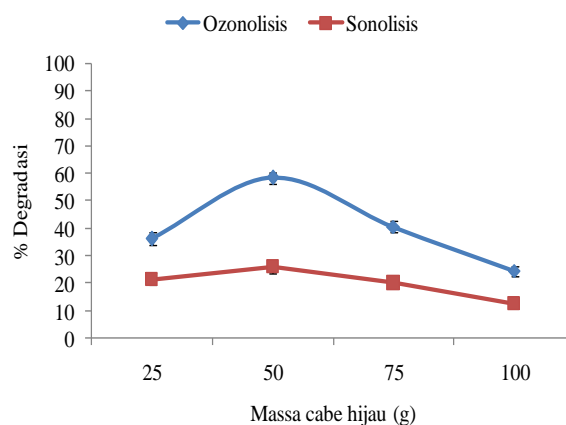
Gambar 4. Pengaruh volume air terhadap degradasi residu mankozeb pada cabe hijau

Studi ini menunjukkan bahwa air dalam metode *treatment* ozon dan sonokimia memainkan peran sangat penting. Hal ini juga mengindikasikan pembentukan radikal hidroksil. Radikal hidroksil ( $E = 2.8V$ ) memiliki selektivitas rendah dan mudah dihasilkan dalam larutan berair. Interaksi radikal hidroksil dengan senyawa organik didasarkan pada penambahan elektron pada ikatan rangkap atau abstraksi hidrogen. Radikal hidroksil ini dapat menghancurkan sebagian besar ikatan dalam proses oksidasi berbagai senyawa.

### 3.5. Pengaruh massa cabe hijau terhadap degradasi residu mankozeb

Degradasi residu mankozeb pada cabe hijau dievaluasi dengan memvariasikan massa cabe hijau 25, 50, 75, dan 100 g. Gambar 5 menunjukkan persentase degradasi meningkat dengan penambahan massa cabe hijau hingga 50 g. Residu mankozeb dalam cabe hijau dapat didegradasi sebesar  $58,41 \pm 1,91$  oleh ozonolisis dan  $26,03 \pm 2,29$  oleh sonolisis. Penambahan massa cabe hijau mengurangi persentase degradasi secara signifikan. Hal ini disebabkan turbiditas larutan massa cabe yang

besar mengalami penurunan persentase degradasi karena rasio molar fungisida menurunkan konsentrasi ozon terlarut dan terhalangnya getaran ultrasonik dalam pembentukan radikal hidroksil karena kandungan residu yang lebih besar dalam larutan (Putri et al., 2019; Khoiriah et al., 2019).



Gambar 5. Pengaruh massa cabe hijau terhadap degradasi residu mankozeb

### 3.6. Analisis HPLC

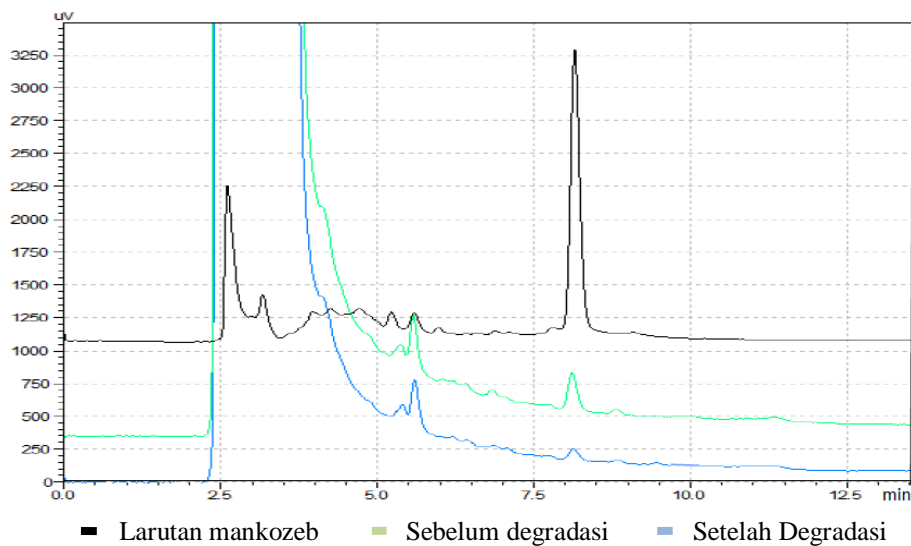
Gambar 6 menunjukkan kromatogram larutan mankozeb, residu mankozeb pada cabe hijau sebelum dan sesudah degradasi. Puncak mankozeb muncul pada waktu retensi 8.146 menit. Intensitas puncak kromatogram residu mankozeb sebelum dan sesudah degradasi menurun dari 283 menjadi 81. Gambar 6 menyimpulkan bahwa metode air ozon dapat mendegradasi residu fungisida sehingga dapat diartikan bahwa konsentrasi fungisida yang terkandung dalam sayuran mengalami penurunan. Berdasarkan data pengukuran kualitatif sebelum dan sesudah dilakukan *treatment* tidak ada puncak baru yang terbentuk setelah degradasi residu mankozeb pada cabe hijau. Hal ini juga sejalan dengan perolehan data spektrofotometer, nilai absorbansi setelah degradasi lebih kecil dibandingkan sebelum degradasi.

Penentuan kadar residu mankozeb berdasarkan ambang batas maksimum pada cabe hijau perlu diperhatikan. Hal ini untuk memastikan validasi metode degradasi yang tepat dan dapat digunakan dalam mereduksi residu fungisida. Menurut SNI 2007 mengenai batas maksimum residu mankozeb pada cabe hijau adalah 1 mg/kg. Konsentrasi mankozeb setelah didegradasi dengan perendaman air ozon adalah 0,83 mg/kg.

Hal menarik lainnya terkait matriks cabe hijau seperti jaringan pericarp dan sarcocarp akan mempengaruhi proses degradasi residu (Ikeura et al., 2013). Cabe hijau memiliki pericarp kulit luar yang sangat tebal dengan struktur yang lebih keras. Radikal hidroksil bekerja lebih dominan pada pericarp dibandingkan pada sarkokarp. Ini memungkinkan kontak ozon terlarut dalam air secara efektif menurunkan lebih banyak residu fungisida pada jaringan pericarp. Ikeura et al (2013) menyatakan bahwa jaringan sarkokarp kaya akan antioksidan seperti vitamin A dan C yang bermanfaat bagi manusia. Oleh karena itu, proses degradasi yang melibatkan radikal hidroksil

mampu menurunkan konsentrasi residu fungisida, selain itu tidak merusak antioksidan yang terkandung dalam

cabe hijau setelah dilakukannya *treatment*.



Gambar 6. Analisis HPLC residu mancozeb pada cabe hijau

#### 4. Kesimpulan

Residu mankozeb pada cabe hijau telah berhasil didegradasi dengan membandingkan perlakuan ozon (ozonolisis dan air ozonasi) dan sonokimia (sonolisis) serta kombinasi keduanya (sonozolisis). Residu mankozeb terdegradasi paling tinggi pada proses perendaman air ozon dengan persentase degradasi 69–83% pada waktu *treatment* degradasi ~20 menit. Degradasi residu mankozeb sangat dipengaruhi oleh waktu *treatment*, volume air, dan massa cabe hijau. Hasil analisis HPLC menunjukkan bahwa residu mankozeb pada cabe hijau berhasil didegradasi ditunjukkan dengan penurunan puncak kromatogram dan konsentrasi mankozeb setelah didegradasi.

#### Daftar Pustaka

- Amelia, F., Safni, Suyani, H., 2015. Degradasi senyawa imidakloprid secara advanced oxidation processes dengan penambahan TiO<sub>2</sub>-Anatase. *J. Ris. Kim.* 8, 108. <https://doi.org/10.25077/jrk.v8i2.225>
- Arfi, F., Safni, S., Abdullah, Z., 2017. Degradation of paraquat in gramoxone pesticide with addition of ZnO. *Molekul* 12, 159. <https://doi.org/10.20884/1.jm.2017.12.2.326>
- Azam, S.M.R., Ma, H., Xu, B., Devi, S., Bakar, A., Stanley, S.L., Bhandari, B., Zhu, J., 2020. Efficacy of ultrasound treatment in the and removal of pesticide residues from fresh vegetables : A review. *Trends Food Sci. Technol.* 97, 417–432. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2020.01.028>
- Bianchi, S., Nottola, S.A., Torge, D., Palmerini, M.G., Necozone, S., Macchiarelli, G., 2020. Association between female reproductive health and mancozeb: Systematic review of experimental models. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 17. <https://doi.org/10.3390/ijerph17072580>
- Cengiz, M.F., Başlar, M., Basançelebi, O., Kılıçlı, M., 2018. Reduction of pesticide residues from tomatoes

by low intensity electrical current and ultrasound applications. *Food Chem.* 267, 60–66. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.08.031>

- Chanrattanayothin, P., Peng-Ont, D., Masa-Ad, A., Warisson, T., Nirunsin, R., Sintuya, H., 2020. Degradation of cypermethrin and dicofol pesticides residue in dried basil leave by gaseous ozone fumigation. *Ozone Sci. Eng.* 42, 469–476. <https://doi.org/10.1080/01919512.2019.1708699>
- Chen, J.Y., Lin, Y.J., Kuo, W.C., 2013. Pesticide residue removal from vegetables by ozonation. *J. Food Eng.* 114, 404–411. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.08.033>
- Deng, Y., Zhao, R., 2015. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in wastewater treatment. *Curr. Pollut. Reports* 1, 167–176. <https://doi.org/10.1007/s40726-015-0015-z>
- Fitriadi, B.R., Putri, A.C., 2016. Metode-metode pengurangan residu pestisida pada hasil pertanian. *J. Rekayasa Kim. Lingkung.* 11, 61. <https://doi.org/10.23955/rkl.v11i2.4950>
- Gligorovski, S., Strekowski, R., Barbati, S., Vione, D., 2015. Environmental implications of hydroxyl radicals ( $\bullet$ OH). *Chem. Rev.* 115, 13051–13092. <https://doi.org/10.1021/cr500310b>
- Heleno, F.F., De Queiroz, M.E.L.R., Faroni, L.R.A., Neves, A.A., De Oliveira, A.F., Costa, L.P.L., Pimenta, G.G., 2016. Aqueous ozone solutions for pesticide removal from potatoes. *Food Sci. Technol. Int.* 22, 752–758. <https://doi.org/10.1177/1082013216651179>
- Heshmati, A., Nazemi, F., 2018. Dichlorvos (DDVP) residue removal from tomato by washing with tap and ozone water, a commercial detergent solution and ultrasonic cleaner. *Food Sci. Technol.* 38, 441–446. <https://doi.org/10.1590/1678-457x.07617>
- Ibrahim, K.E.A., Şolpan, D., 2020. Removal of carbaryl pesticide in aqueous solution by UV and UV/hydrogen peroxide processes. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 00, 1–15. <https://doi.org/10.1080/>

03067319.2020.1767091

- Ikeura, H., Kobayashi, F., Tamaki, M., 2013. Ozone microbubble treatment at various water temperatures for the removal of residual pesticides with negligible effects on the physical properties of lettuce and cherry tomatoes. *J. Food Sci.* 78, T350–T355. <https://doi.org/10.1111/1750-3841.12007>
- Khoiriah, K., Safni, S., Syukri, S., Gunlazuardi, J., 2020a. Photocatalytic ozonation using C,N-Codoped TiO<sub>2</sub> for diazinon degradation. *J. Chem. Technol. Metall.* 55, 2120–2127.
- Khoiriah, K., Safni, S., Syukri, S., Gunlazuardi, J., 2020. The operational parameters effect on photocatalytic degradation of diazinon using carbon and nitrogen modified TiO<sub>2</sub>. *Rasayan J. Chem.* 13, 1919–1925. <https://doi.org/10.31788/RJC.2020.1335743>
- Khoiriah, K., Wellia, D.V., Gunlazuardi, J., Safni, S., 2020b. Photocatalytic degradation of commercial diazinon pesticide using C,N-codoped TiO<sub>2</sub> as photocatalyst. *Indones. J. Chem.* 20, 587. <https://doi.org/10.22146/ijc.43982>
- Khoiriah, K., Wellia, D.V., Safni, S., 2019. Degradasi pestisida diazinon dengan proses fotokatalisis sinar matahari menggunakan katalis C,N-Codoped TiO<sub>2</sub>. *J. Kim. dan Kemasan* 41, 17. <https://doi.org/10.24817/jkk.v41i1.3834>
- Lozowicka, B., Jankowska, M., Hrynko, I., Kaczynski, P., 2016. Removal of 16 pesticide residues from strawberries by washing with tap and ozone water, ultrasonic cleaning and boiling. *Environ. Monit. Assess.* 188, 51. <https://doi.org/10.1007/s10661-015-4850-6>
- Pandiselvam, R., Kaavya, R., Jayanath, Y., Veenutranon, K., Lueprasitsakul, P., Divya, V., Kothakota, A., Ramesh, S. V., 2020. Ozone as a novel emerging technology for the dissipation of pesticide residues in foods—a review. *Trends Food Sci. Technol.* <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2019.12.017>
- Pirsaheb, M., Moradi, N., 2020. Sonochemical degradation of pesticides in aqueous solution: Investigation on the influence of operating parameters and degradation pathway—a systematic review. *RSC Adv.* 10, 7396–7423. <https://doi.org/10.1039/c9ra11025a>
- Putri, R.A., Safni, S., Wellia, D.V., Septiani, U., Jamarun, N., 2019. Degradasi zat warna orange-F3R dan Violet-3B secara sonolisis frekuensi rendah dengan penambahan katalis C-N-Codoped TiO<sub>2</sub>. *J. Kim. Val.* 5, 35–43. <https://doi.org/10.15408/jkv.v5i1.7801>
- Rodrigues, A.A.Z., Queiroz, M.E.L.R. de, Neves, A.A., Oliveira, A.F. de, Prates, L.H.F., Freitas, J.F. de, Heleno, F.F., Faroni, L.R.D.A., 2019. Use of ozone and detergent for removal of pesticides and improving storage quality of tomato. *Food Res. Int.* 125, 108626. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2019.108626>
- Safni, S., Anggraini, D., Wellia, D., Khoiriah, K., 2015. Degradation of direct red-23 and direct violet dyes by ozonolysis and photolysis methods with UV light and solar irradiation using N-Doped TiO<sub>2</sub> catalyst. *J. Litbang Ind.* 5, 123–130.
- Saleh, I.A., Zouari, N., Al-Ghouti, M.A., 2020. Removal of pesticides from water and wastewater: Chemical, physical and biological treatment approaches. *Environ. Technol. Innov.* 19, 101026. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101026>
- Saravi, S., Shokrzadeh, M., 2016. Effects of washing, peeling, storage, and fermentation on residue contents of carbaryl and mancozeb in cucumbers grown in greenhouses. *Toxicol. Ind. Health* 32, 1135–1142. <https://doi.org/10.1177/0748233714552295>
- Savi, G.D., Piacentini, K.C., Bortolotto, T., Scussel, V.M., 2016. Degradation of bifenthrin and pirimiphos-methyl residues in stored wheat grains (*Triticum aestivum* L.) by ozonation. *Food Chem.* 203, 246–251. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.02.069>
- Stefan, M.I., 2019. Advanced oxidation processes for water treatment. IWA Publishing, London SW1H 0QS, UK.
- Tzortzakis, N., Chrysargyris, A., 2017. Postharvest ozone application for the preservation of fruits and vegetables. *Food Rev. Int.* 33, 270–315. <https://doi.org/10.1080/87559129.2016.1175015>
- Wang, S., Wang, J., Li, C., Xu, Y., Wu, Z., 2021. Ozone treatment pak choi for the removal of malathion and carbosulfan pesticide residues. *Food Chem.* 337, 127755. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127755>
- Wang, S., Wang, J., Wang, T., Li, C., Wu, Z., 2019. Effects of ozone treatment on pesticide residues in food: a review. *Int. J. Food Sci. Technol.* 54, 301–312. <https://doi.org/10.1111/ijfs.13938>
- Zhu, Y., Zhang, T., Xu, D., Wang, S., Yuan, Y., He, S., Cao, Y., 2019. The removal of pesticide residues from pakchoi (*Brassica rape* L. ssp. chinensis) by ultrasonic treatment. *Food Control* 95, 176–180. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2018.07.039>