

THE EFFECT OF DISTILLATE STORING DISTILLED FROM FRUCTOSE SYRUPS TOWARD ITS ACETALDEHYDE CONCENTRATION MEASURED BY GAS CHROMATOGRAPHY

Pengaruh Waktu Penyimpanan Distilat Hasil Distilasi dari Sirup Fruktosa Terhadap Kadar Acetaldehydenya yang Diukur dengan Teknik Kromatografi Gas

Maria Monica Sianita Basukiwardojo *

Chemistry Department, Faculty of Mathematics and Natural Sciences
State University of Surabaya, Surabaya

Received 25 February 2005; Accepted 13 April 2005

ABSTRACT

Acetaldehyde is a compound of aldehyde group that is very volatile and toxic. This compound can be found in fructose syrups used in carbonate beverages. The syrups had been distilled then analysed using gas chromatography. The concentration of acetaldehyde was 289.78 $\mu\text{g/g}$ in the distillates kept for one week, 295.30 $\mu\text{g/g}$ in those kept for two weeks, 429.45 $\mu\text{g/g}$ in those kept for three weeks, and 449.38 $\mu\text{g/g}$ in those kept for four weeks. The optimum column temperature was programmed with initial temperature of 40 °C held on for four minutes, then increasing by 40 °C/minute to 200 °C. It can be concluded that the longer the distillates have been kept, the greater the concentration of acetaldehyde in the distillates. A further research to investigate the present of microbe in the distillates and the effect of pH should be conducted

Keywords: acetaldehyde, fructose syrup, distillates, gas chromatography.

PENDAHULUAN

Sirup fruktosa merupakan sirup yang berasal dari hidrolisis pati, dan juga dikenal sebagai *High Fructose Syrups* (HFS). Sirup ini berupa cairan kental berwarna jernih dan umumnya digunakan dalam industri minuman ringan bersoda, dalam pembuatan makanan/minuman rendah kalori, dan sebagainya [1]. Karena berasal dari pati, sirup ini dapat mengalami proses fermentasi seperti karbohidrat lain pada umumnya. Pembuatan sirup fruktosa dari pati tersebut dilakukan dengan menggunakan enzim glukosa isomerase yang diisolasi dari berbagai mikroba. Mikroba inilah yang memungkinkan terjadinya proses fermentasi di dalam sirup fruktosa tersebut. Proses fermentasi ini selain menghasilkan etanol, juga menghasilkan asetaldehida sebagai *by product* (hasil antara).

Keberadaan asetaldehida ini tidak diharapkan karena mempengaruhi rasa dan bau produk-produk tersebut [2]. Di dalam tubuh senyawa ini bereaksi dengan hemoglobin dalam darah sehingga mengakibatkan sirkulasi oksigen ke otak berkurang [3]. Selain itu asetaldehida juga memiliki kecenderungan bereaksi dengan vitamin B1 (*Thiamin*) [4] dan dengan *Nicotinamide Adenosin Diphosphate* (NAD), suatu bentuk ko-enzim dari

vitamin B3 (*Niacin*) [5] sehingga menimbulkan defisiensi terhadap vitamin-vitamin tersebut. Munch [6] telah melakukan penelitian untuk menentukan kandungan senyawa karbonil dalam air minum dengan cara derivatisasi dengan menggunakan kromatografi gas kolom kapiler dan detektor penangkap elektron (*Electron Capture Detector / ECD*). Sedangkan Nijssen [7] melakukan penelitian untuk menentukan kandungan asetaldehida dalam air mineral yang disimpan dalam botol-botol yang terbuat dari *polyethylene terephthalate / PET*.

Mengingat sifatnya yang volatil, maka pemisahan asetaldehida dari sirup fruktosa sekaligus pemurniannya dilakukan dengan cara distilasi, selanjutnya dilakukan pengujian atau analisis dengan menggunakan teknik kromatografi gas. Dalam kromatografi gas, ada tiga parameter yang dapat mempengaruhi hasil analisis sehingga perlu dilakukan optimasi terhadapnya. Ketiga parameter tersebut adalah suhu kolom, jenis kolom, serta laju alir gas pembawa [8]. Jenis kolom serta laju alir gas pembawa umumnya sudah tertentu, sehingga peneliti sebelumnya telah melakukan optimasi terhadap suhu kolom kromatografi gas tersebut untuk menganalisis keberadaan asetaldehida standar dalam campuran dengan metanol dan etanol standar [9] berdasarkan hasil

* Email address : mariamonicasianita@yahoo.com

penentuan selektivitas dan resolusi puncak asetaldehida dengan puncak metanol. Penentuan selektivitas ini merupakan salah satu uji validasi metode yang dikemukakan oleh Green [10].

Untuk mengetahui apakah di dalam sirup fruktosa yang telah didistilasi dan disimpan dalam lemari es masih terbentuk asetaldehida atau tidak, dilakukan analisis terhadap kadar asetaldehida dalam distilat sirup fruktosa yang disimpan selama satu sampai dengan empat minggu. Hasil penelitian ini dapat dimanfaatkan sebagai dasar dalam penentuan masa simpan sirup fruktosa yang digunakan untuk produk-produk makan/minuman, khususnya minuman ringan bersoda.

METODE PENELITIAN

Bahan

Sirup fruktosa yang diperdagangkan dalam bentuk kantong-kantong plastik 1 kg dengan warna kuning jernih, larutan standar asetaldehida (Merck) dengan derajat kemurnian 99%, air bebas oksigen.

Alat

Peralatan kromatograf gas HP 5890 series II dengan kolom polar Fused Silica Supelcowax 10, panjang 30 m, id 0,25 mm, detektor pengionan nyala (*Flame Ionization Detector* /FID) dengan gas pembawa nitrogen yang memiliki kualitas *Ultra High Purity* (UHP) serta gas pembakar Hidrogen kualitas UHP dan *compressed air* sebagai pengganti gas oksigen.

Prosedur Kerja

Pembuatan Air Bebas Oksigen

Sejumlah aquabides (sesuai kebutuhan) dimasukkan ke dalam erlenmeyer dan ditutup dengan kaca arloji, kemudian dipanaskan pada suhu rendah sampai semua gelembung yang ada hilang. Selanjutnya air tersebut didinginkan dan dimasukkan ke dalam labu ukur sekitar tiga per empat (3/4) bagian dan dialiri gas nitrogen selama kurang lebih satu jam sebelum digunakan untuk mengusir sisa-sisa oksigen yang ada.

Pembuatan Kurva Kalibrasi

Untuk kurva kalibrasi dibuat larutan standar asetaldehida dengan konsentrasi 1.010 ppm, 505 ppm, 252,5 ppm, 101 ppm, 50,5 ppm, 25,25 ppm, 10,1 ppm, serta 5,05 ppm dengan menggunakan air bebas oksigen. Larutan ini baru dibuat jika akan dianalisis dan disimpan dalam kotak berlapis *foam* (gabus) yang diisi dengan potongan-potongan es batu di ruang ber-AC untuk mencegah penguapan.

Distilasi Sampel Sirup Fruktosa

Sebelum didistilasi 100 mL sampel ditimbang dengan neraca analitik, kemudian ditambah dengan 100 mL aquabides bebas oksigen, lalu dimasukkan

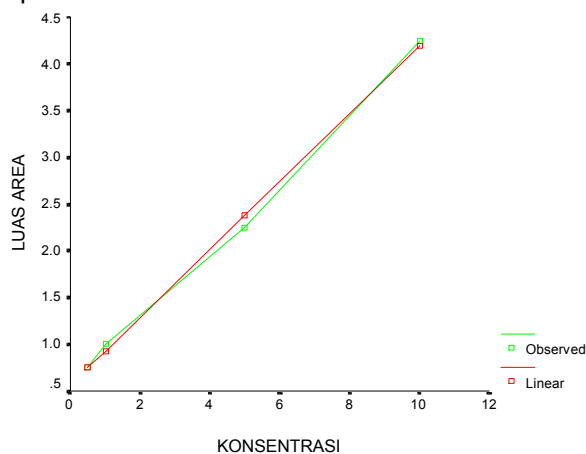
ke dalam labu distilasi yang dicelupkan ke dalam penangas berisi air dingin. Selanjutnya labu tersebut dialiri dengan gas nitrogen kualitas UHP untuk mengusir oksigen dalam labu. Kondenser dialiri dengan air dingin dengan menggunakan *cooling unit* dan *hand pump*. Distilat ditampung dalam wadah penampung berisi aquabides 1 mL sebagai penangkap asetaldehida. Wadah penampung ini dicelupkan ke dalam wadah berisi potongan-potongan es batu yang dibungkus dengan aluminium foil. Distilasi dilakukan sampai suhu pada termometer di dalam labu naik. Wadah penampung tersebut kemudian ditutup rapat dan disimpan di dalam lemari es selama 1 sampai 4 minggu sampai saat analisis.

Analisis dengan Kromatograf Gas

Berdasarkan penelitian pendahuluan tentang optimasi suhu kolom, maka analisis dilakukan dengan menggunakan suhu awal kolom 40 °C yang dipertahankan selama 4 menit, kemudian naik dengan laju 40 °C/menit sehingga mencapai suhu akhir 200 °C. Mula-mula disuntikkan larutan standar asetaldehida dengan konsentrasi 1.010 ppm, 505 ppm, 252,5 ppm, 101 ppm, 50,5 ppm, 25,25 ppm, 10,1 ppm, serta 5,05 ppm dan diperoleh kurva kalibrasi dengan persamaan regresi $y = a + bx$ di mana y adalah luas area yang diperoleh dari hasil penyuntikan (respon detektor) dan x adalah konsentrasi asetaldehida dalam distilat. Selanjutnya disuntikkan distilat sampel sebanyak 1 µL ke dalam kolom kromatograf gas tersebut.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Berdasarkan data luas area terhadap konsentrasi larutan asetaldehida standar diperoleh kurva kalibrasi linier dengan persamaan regresi $y = 152,99 + 223,08 x$ dengan harga r sebesar 0,99998 pada rentang konsentrasi 5,05 ppm sampai dengan 1.010,00 ppm. Kurva kalibrasi tersebut dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1 Grafik kurva kalibrasi linier $y = 152,99 + 223,08 x$

Tabel 1 Data konversi luas area (y) terhadap konsentrasi asetaldehida (x) dalam distilat sampel

	Luas area (y)	Konsentrasi (x) (ppm)
Distilat 1	84,376	377,54
Distilat 2	86,015	384,89
Distilat 3	125,183	560,46
Distilat 4	131,567	589,08

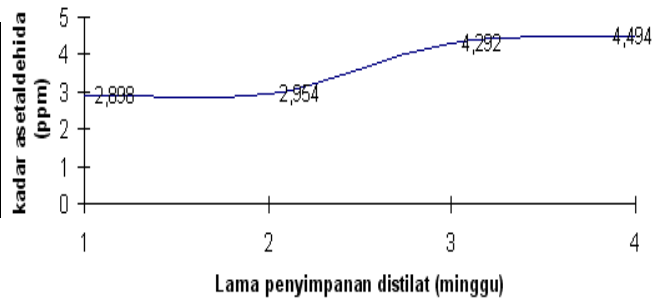
Tabel 2 Data penimbangan sampel sirup fruktosa

	Bobot 100 mL sirup (g)
Sampel 1	130,286
Sampel 2	130,300
Sampel 3	130,507
Sampel 4	131,086

Berdasarkan persamaan regresi tersebut dapat ditentukan konsentrasi asetaldehida dalam distilat sebagaimana terlihat dalam Tabel 1. Konsentrasi tersebut dalam satuan ppm ($\mu\text{g}/\text{mL}$). Distilat 1 adalah distilat yang disimpan selama satu minggu, distilat 2 adalah distilat yang disimpan selama 2 minggu, distilat 3 adalah distilat yang disimpan selama 3 minggu, dan distilat 4 adalah distilat yang disimpan selama 4 minggu.

Jika konsentrasi asetaldehida yang diperoleh adalah d ppm, berarti dalam 1 mL distilat, terdapat d μg asetaldehida. Mengingat jumlah asetaldehida yang ditangkap oleh 1 mL air di dalam wadah penampung sangat sedikit sehingga volume larutan di dalam wadah penampung tidak berubah, maka penambahan volume tersebut diabaikan. Berarti dalam distilat yang merupakan hasil distilasi sampel sirup fruktosa tersebut, terdapat d μg asetaldehida. Jika bobot sirup yang ditimbang untuk menghasilkan distilat tersebut adalah s gram, maka kadar asetaldehida dalam distilat hasil distilasi sirup fruktosa tersebut adalah d/s $\mu\text{g}/\text{g}$.

Contoh perhitungan kadar asetaldehida dalam distilat 1: Berdasarkan kurva regresi $y = 152,99 + 223,08 x$, di mana y adalah luas area dan x adalah konsentrasi distilat dalam satuan ppm ($\mu\text{g}/\text{mL}$), maka untuk harga y1 sebesar 84,376 diperoleh harga x1 sebesar 377,54 $\mu\text{g}/\text{mL}$. Karena penambahan volume asetaldehida diabaikan, maka dalam 1 mL distilat hasil distilasi 100 mL sirup fruktosa tersebut terdapat 377,54 μg asetaldehida. Bobot sirup tersebut adalah 130,266 gram, sehingga kadar asetaldehida dalam distilat 1 adalah $377,54 / 130,266 \mu\text{g}/\text{g}$ atau sebesar 2,898 $\mu\text{g}/\text{g}$. Hasil penimbangan sampel sirup fruktosa dapat dilihat pada Tabel 2. Data hasil perhitungan kadar asetaldehida dalam distilat yang disimpan selama 1, 2, 3, dan 4 minggu disajikan pada Gambar 2.

**Gambar 3** Kecenderungan peningkatan kadar asetaldehida dalam distilat sampel yang disimpan selama 1, 2, 3, dan 4 minggu

Data tersebut menunjukkan adanya peningkatan kadar asetaldehida mulai dari 2,898 $\mu\text{g}/\text{g}$ sampai 4,494 $\mu\text{g}/\text{g}$ yang sebanding dengan lama penyimpanan distilat. Hal ini mungkin disebabkan di dalam distilat tersebut masih terdapat mikroba yang memungkinkan proses fermentasi terus berlangsung [11], juga karena sifat asetaldehida yang relatif mudah teroksidasi di udara. Kecenderungan peningkatan kadar asetaldehida dalam distilat sirup fruktosa yang disimpan selama 1, 2, 3, dan 4 minggu tersebut dapat dilihat pada Gambar 2.

KESIMPULAN

Kurva kalibrasi pada penelitian ini adalah linier dengan r sebesar 0,9998 untuk rentang 5,05 ppm sampai dengan 1.010,00 ppm dan persamaan regresi :

$$y = 152,99 + 223,08 x.$$

Berdasarkan hasil penelitian ini dapat disimpulkan bahwa semakin lama distilat tersebut disimpan, kadar asetaldehida juga semakin tinggi terutama antara minggu ke dua dan ke tiga terjadi peningkatan yang cukup tajam, dari 2,954 $\mu\text{g}/\text{g}$ menjadi 4,292 $\mu\text{g}/\text{g}$.

DAFTAR PUSTAKA

1. Tjokroadikoesoemo, S, 1986, *HFS dan Industri Ubi Kayu Lainnya*, Gramedia, Jakarta, 90
2. Philip, 1997, *Specifications HFS yang dibutuhkan oleh Coca Cola Indonesia / Coca Cola Amatil in Carbonate Beverage Quality Control Manual-Vol 1*, pp 1
3. Tsuboi, K.K, 1981, *Acetaldehyde Dependent Changes in Haemoglobine and Oxygen Affinity of Human Erythrocytes Haemoglobine*, 2, 241 – 250

4. Dreyfus, P.M, and Victor, M, 1971, *Am. J Clin Nutr*, 9, 414-425
5. Clearly, J.P., 1986, *J. Orthomolec. Med*, 1, 164 -174
6. Munch, J.W., and Munch, D.J., 1996. *Method Determination of Carbonyl Compound in Drinking Water by Pentafluorobenzylhydroxylamine derivation and Capillary Gas Chromatography with Electron Capture Detector*, National Exposure Research Laboratory Office of Research and Development US Environmental Protection Agency
7. Nijssen, B., Kamperman, T., and Jetten, J., 1996 *Packaging Technology and Science* Vol 9, pp 175 –185, John Wiley and Sons, New York
8. Mc Nair, H.M., and Bonelli, E.J., 1988, *Dasar-dasar Chromatography Gas*, ITB Bandung
9. Sianita, M.M., 2003, *Media Pendidikan Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam*, 23 : 16-22
10. Green, J. M, 1996, *Anal. Chem.*, 68, 305 A – 309 A
11. Mc Curry, P.M. Jr, n.d, *Acetaldehyde and Its Properties in Aqueous Solutions of Carbohydrates*, A.E Staley Manufacturing Co