

DEPOLIMERISASI KAPPA KARAGINAN DENGAN MENGGUNAKAN *PERACETIC ACID*

Nofri Sandria*, Uju, Pipih Suptijah

Departemen Teknologi Hasil Perairan, Fakultas Perikanan dan Ilmu Kelautan, Institut Pertanian Bogor,
Jalan Agatis, Kampus IPB Dramaga Bogor 16680. Telepon 0251-8622915, faks. 0251-8622916.

*Korespondensi: nofrisandria@gmail.com

Diterima: 22 Agustus 2017/ Disetujui: 7 Desember 2017

Cara sitasi: Sandria N, Uju, Suptijah P. 2017. Depolimerisasi kappa karaginan dengan menggunakan *peracetic acid*. *Jurnal Pengolahan Hasil Perikanan Indonesia*. 20(3): 524-535.

Abstrak

Kappa karaginan merupakan senyawa polisakarida galaktosa yang mudah terhidrolisis dalam larutan yang bersifat asam dan stabil dalam suasana basa. Kappa karaginan banyak digunakan pada industri makanan, farmasi dan kosmetik sebagai bahan pengental, penstabil, dan pembentuk gel. Peracetic acid (PAA) dengan rumus empiris CH_3COOOH merupakan jenis oksidator yang kuat sebagai agen selektif delignifikasi. Penelitian ini bertujuan untuk menentukan pengaruh penggunaan konsentrasi PAA terhadap perubahan karakteristik, kapa karaginan seperti rendemen, kelarutan total, viskositas, bobot molekul, mikrostruktur, dan gugus fungsi kappa karaginan. Kappa karaginan hasil depolimerisasi memiliki nilai rendemen 32,78-98,11%, kelarutan total 23,83-96,68%, viskositas 1,01-26,59 cP, dan bobot molekul 5,89-199,31 kDa. Semakin tinggi konsentrasi PAA yang digunakan, maka rendemen semakin sedikit, kelarutan semakin meningkat, viskositas semakin rendah, dan bobot molekul semakin kecil. Perlakuan depolimerisasi dengan menggunakan PAA 2% menyebabkan perubahan terhadap mikrostruktur dan gugus fungsi kappa karaginan yang dihasilkan.

Kata kunci: depolimerisasi, kappa karaginan, *peracetic acid*

The Depolymerization of Kappa Carrageenan Using Peracetic Acid

Abstract

Kappa carrageenan is a galactose polysaccharide which is easily hydrolyzed on acidic and stable on alkaline solution. Kappa carrageenan is widely used in food industries, pharmaceuticals and cosmetics as thickening, stabilizing, and gelling agents. Peracetic acid (PAA) with the empirical formula CH_3COOOH is strong oxidizing agent as a selective agent of delignification. The aims of this study were to determine the effect of peracetic acid concentration on the characteristics of depolymerization kappa carrageenan such as, yield, total solubility, viscosity, molecular weight, microstructure, and its functional groups. The result of this research showed that kappa carrageenan depolymerization had yield 32.78-98.11%, total solubility 23.83-96.68%, viscosity 1.01-26.59 cP, and molecular weight 5.89-199.31 kDa, respectively. The higher of PAA concentration used, the less yield, the increased solubility, lower viscosity, and smaller molecular weights. Depolymerization treatment using 2% PAA caused changes to the microstructure and the function group kappa carrageenan depolymerization.

Keywords: depolymerization, kappa carrageenan, peracetic acid

PENDAHULUAN

Rumput laut merupakan komoditas hasil perikanan yang dapat menjadi sumber devisa negara dan potensial untuk dikembangkan. Permintaan pasar akan komoditas rumput laut yang tinggi selama lima tahun terakhir

menyebabkan terjadinya peningkatan yang signifikan terhadap produksi rumput laut. Produksi rumput laut di Indonesia pada tahun 2010 mencapai 2.963.556 juta ton dan meningkat menjadi 10.234.357 juta ton pada tahun 2014 (KKP 2014). Rumput laut

yang dibudidayakan oleh para pembudidaya sebagian besar adalah rumput laut *Eucheuma cottonii* dan *Gracilaria* sp. (KKP 2011).

Karaginan merupakan senyawa polisakarida galaktosa yang mudah terhidrolisis dalam larutan yang bersifat asam dan stabil dalam suasana basa. Karaginan memiliki sifat daya ikat air yang tinggi, sehingga banyak digunakan pada industri pangan, farmasi, kosmetik, tekstil, dan percetakan sebagai bahan pembuat gel, pengental dan penstabil (Campo *et al.* 2009). Karaginan terdiri dari tiga tipe yaitu kappa karaginan (κ -karaginan), iota karaginan (i -karaginan), dan lambda karaginan (λ -karaginan). Kebutuhan kappa karaginan terus meningkat seiring perkembangan industri yang memanfaatkan kappa karaginan sebagai bahan baku dalam menghasilkan suatu produk. Kappa karaginan selama ini diproduksi secara komersial masih memiliki berat molekul yang besar dan kemampuan larutnya yang sangat kecil, sehingga membatasi aplikasinya lebih lanjut (Sun *et al.* 2015). Oleh sebab itu, diperlukan suatu metode untuk memecah ikatan polimer karaginan, sehingga akan diperoleh karaginan dengan ukuran molekul yang lebih kecil dan kemampuan larutnya yang lebih baik.

Metode depolimerisasi karaginan untuk mendapatkan karaginan dengan bobot molekul yang lebih kecil melalui pemutusan ikatan glikosidik menjadi topik yang menarik untuk dibahas pada sepuluh tahun terakhir ini. Beberapa penelitian telah melaporkan tentang pengembangan metode depolimerisasi karaginan yang telah dilakukan, di antaranya metode degradasi menggunakan asam klorida (Kalitinik *et al.* 2013), radiasi (Abad *et al.* 2009), enzim karagenase (Kalitinik *et al.* 2013), dan depolimerisasi dengan radikal bebas H_2O_2 (Siregar *et al.* 2016), namun sejauh ini penelitian yang mengkaji tentang pemanfaatan *Peracetic acid* untuk proses depolimerisasi kappa karaginan masih belum banyak dikaji.

Peracetic acid (PAA) dengan rumus empiris CH_3COOOH dikenal sebagai oksidator yang kuat yang telah dilaporkan sebagai agen selektif delignifikasi. Menurut Hidayati dan Zuidar (2010), PAA memiliki bilangan oksidasi yang lebih tinggi dan kuat

dibandingkan dengan oksidasi dari hidrogen peroksida (H_2O_2). PAA sendiri telah banyak digunakan pada bidang medis dan kesehatan, dan desinfeksi air limbah, hal ini dikarenakan PAA adalah desinfektan yang kuat dengan spektrum yang luas sebagai aktifitas antimikroba (Mehmet 2004). Beberapa penelitian juga telah melaporkan tentang pemakaian PAA sebagai bahan *bleaching pulp Eucalyptus* (Baross *et al.* 2010), delignifikasi pulp acetosolv ampas tebu dan bambu betung (Zuidar *et al.* 2014) dan desinfektan (Wilson 2014). Sebagai bahan pemucat PAA memiliki keunggulan yaitu bersifat stabil, ramah lingkungan dan tidak meninggalkan residu (Jolhe *et al.* 2015). Berdasarkan hal tersebut, maka perlu dilakukan suatu kajian mengenai potensi penggunaan PAA (CH_3COOOH) pada proses depolimerisasi karaginan. Penelitian ini bertujuan untuk menentukan pengaruh penggunaan konsentrasi PAA terhadap perubahan karakteristik, kapa karaginan seperti rendemen, kelarutan total, viskositas, bobot molekul, mikrostruktur, dan gugus fungsi kappa karaginan.

BAHAN DAN METODE

Bahan dan Alat

Bahan baku yang digunakan dalam penelitian ini adalah kappa karaginan komersial (CV Ocean Fresh, Indonesia). Bahan kimia yang digunakan adalah asam asetat glasial (CH_3COOH) (Merck, Jerman), hidrogen peroksida (H_2O_2) 30%, isopropil alkohol (IPA) teknis, dan akuades. Alat-alat yang digunakan di dalam penelitian ini adalah termometer, kain blacu, *waterbath shaker*, *magnetic stirrer*, viskometer Gilmond GV 2200 (Barnant Company, USA), *Fourier Transform Infrared* (FTIR) Bruker Tensor 37 (Bruker Corporation, Jerman), dan *Scanning Electron Microscopy* (SEM) M Zeiss Evo MA-10 (Carl Zeiss Group, Jerman).

Metode Penelitian Pembuatan PAA

PAA yang digunakan dalam penelitian ini dibuat berdasarkan reaksi antara asam asetat glasial (CH_3COOOH) 98% (v/v) dengan hidrogen peroksida (H_2O_2) 30% (v/v) yang mengacu kepada metode (Mailisa 2012). Pada

proses pembuatan PAA 2% dilakukan dengan cara, sebanyak 2 mL H₂O₂ 30% dilarutkan dalam 98 mL CH₃COOOH 98%, pada pembuatan PAA 4% yaitu sebanyak 4 mL H₂O₂ 30% dilarutkan dalam 96 mL CH₃COOOH 98% dan PAA 6% dibuat dengan mereaksikan 6 mL H₂O₂ 30% dengan 94 mL CH₃COOOH 98%.

Depolimerisasi kappa karaginan

Depolimerisasi kappa karaginan dilakukan dengan menggunakan PAA mengacu pada metode Li *et al.* (2010) dengan sedikit modifikasi. Modifikasi dilakukan dengan melarutkan kappa karaginan sebanyak 1,5 g dalam 100 mL akuades yang ditambahkan 100 mL PAA dan rasio penggunaan larutan IPA pada proses presipitasi. Prosedur depolimerisasi diawali dengan melarutkan kappa karaginan sebanyak 1,5 g dalam 100 mL akuades dan ditambahkan 100 mL PAA pada konsentrasi 0, 2, 4, dan 6% kemudian dipanaskan pada suhu 85°C dengan waktu selama 60 menit. Selanjutnya kappa karaginan didinginkan pada suhu ruang dan dipresipitasi menggunakan IPA dengan rasio 1:3 (v/v). Karaginan yang terpresipitasi dalam IPA dipisahkan dengan kertas saring whatman dan dikeringkan dengan oven pada suhu 60°C selama 12 jam.

Rendemen

Rendemen kappa karaginan dihitung dengan mengukur berat kappa karaginan depolimerisasi yang dihasilkan dibandingkan dengan berat karaginan komersial yang digunakan (FMC Corp 1977). Perhitungan rendemen kappa karaginan disajikan pada persamaan berikut:

$$\text{Rendemen (\%)} = \frac{\text{Berat kappa karaginan depolimerisasi}}{\text{Berat kappa karaginan awal}} \times 100\%$$

Viskositas

Pengukuran viskositas mengacu pada Uju (2005) dengan cara memanaskan larutan 1,5% kappa karaginan beserta tabung viskometer pada suhu 75°C agar pengukuran yang diinginkan tercapai. Larutan kappa karaginan sebanyak 5 mL dimasukkan ke dalam tabung viskometer hingga mencapai 75%

volume tabung. Setelah itu bola viskometer dimasukkan ke dalam tabung dan adapter dikencangkan untuk menggenggam bola. Bola dilepaskan hingga jatuh sepanjang tabung viskometer. Selang waktu tempuh bola ketika melewati dua garis Fiduciary dicatat. Perhitungan viskositas larutan kappa karaginan disajikan pada persamaan berikut:

$$\eta = K (\rho_f - \rho) t$$

Keterangan:

η = viskositas cairan (cP)

K = konstanta viskometer (3,3)

ρ_f = densitas bola (stainless steel: 8,02)

ρ = densitas cairan sampel (1)

t = waktu tempuh bola (menit)

Viskositas intrinsik

Pengukuran viskositas intrinsik mengacu pada Distantina *et al.* (2011). Nilai viskositas intrinsik kappa karaginan ditentukan dengan menghitung nilai viskositas relatif, viskositas spesifik dan viskositas reduksi pada konsentrasi kappa karaginan yang berbeda secara berurutan menggunakan persamaan berikut:

$$\text{Viskositas relative : } \eta_{sp} = \frac{\eta \text{ larutan sampel}}{\eta \text{ pelarut (akudes)}}$$

$$\text{Viskositas spesifik : } \eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$$

$$\text{Viskositas reduksi : } \eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C}$$

Nilai viskositas intrinsik dihitung dengan mengekstrapolasi data dari hubungan grafik antara nilai viskositas reduksi (Y) dan nilai konsentrasi kappa karaginan (X) yang berbeda secara berurutan menggunakan metode Least Square. Nilai viskositas intrinsik kappa karaginan dinyatakan dengan satuan mL/g.

Bobot molekul

Penentuan bobot molekul mengacu pada Walstra (2003). Nilai bobot molekul kappa karaginan ditentukan dari hasil perhitungan nilai viskositas intrinsik yang diperoleh menggunakan ketentuan Mark-Houwink untuk kappa karaginan. Perhitungan bobot molekul kappa karaginan disajikan pada persamaan berikut:

$$M = \frac{\text{antilog} (\log [\eta] - \log k)}{\alpha}$$

Keterangan:

M = Bobot molekul

η = Viskositas intrinsik

k = Konstanta Mark-Houwink (10^{-4})

α = Konstanta Mark-Houwink (0.9)

Analisis kekuatan gel

Karaginan dilarutkan dalam akuades pada konsentrasi 1,5% kemudian ditambahkan larutan KCl dengan konsentrasi 0.2%. Larutan kemudian dicetak dalam cetakan dengan diameter 3 cm tebal 3 cm. Sampel didiamkan hingga tidak terlalu panas kemudian disimpan refrigerator suhu 10°C selama minimal 12 jam. Sampel kemudian diuji dengan menggunakan alat textur analyzer TA-XT2i dengan kekuatan pecah/*breaking force* (g) dan deformation (mm) diukur dengan menggunakan probe (P/0.5 R= 12,7 mm diameter), ditekan pada permukaan gel tegak lurus dengan kecepatan konstan 1 mm/s dengan jarak 15 mm. Kapasitas beban tekstur yang digunakan adalah 5 kg.

Kadar sulfat

Analisis kadar sulfat mengacu pada FMC Corp. (1977). Kappa karaginan murni sebanyak 1 g dimasukkan ke dalam labu erlenmeyer, kemudian ditambahkan 50 mL HCl 0,2 N dan direfluks sampai mendidih selama 1 jam, selanjutnya ditambahkan 25 mL larutan PAA (1:10) dan direfluks selama 6 jam sampai larutan menjadi jernih. Larutan ini dipindahkan ke dalam gelas piala dan dipanaskan sampai mendidih, setelah panas kemudian larutan ditambahkan 10 mL larutan BaCl_2 tetes demi tetes sambil diaduk di atas penangas air selama 2 jam. Endapan yang terbentuk disaring dengan kertas saring dan dicuci dengan akuades mendidih hingga bebas klorida. Kertas saring dikeringkan ke dalam oven pengering, kemudian diabukan pada suhu 1000°C sampai didapat abu yang berwarna putih. Abu didinginkan dalam desikator kemudian ditimbang. Perhitungan kadar sulfat disajikan pada persamaan berikut:

$$\text{Kadar sulfat (\%)} = \frac{P \times 0.4116}{\text{Berat sampel}} \times 100\%$$

Keterangan:

P = Berat endapan BaSO_4 (mg)

Kadar abu tidak larut asam

Analisis kadar abu tidak larut asam mengacu pada FMC Corp. (1977). Abu karaginan dididihkan dengan 25 mL larutan HCl 10% selama 5 menit, larutan disaring dan endapan yang terbentuk dimasukkan ke dalam tanur dengan suhu 550°C sampai berat konstan. Abu yang terbentuk kemudian ditimbang. Perhitungan kadar sulfat disajikan pada persamaan berikut:

$$\text{Kadar abu tidak larut asam (\%)} = \frac{\text{Berat abu}}{\text{Berat sampel}} \times 100\%$$

Uji kelarutan total

Pengujian kelarutan kappa karaginan dilakukan dengan cara melarutkan kappa karaginan sebanyak 1,5% dengan menggunakan beaker glass yang mengacu pada Gontard dan Guilbert (1992) dengan sedikit modifikasi, sampel diaduk dengan menggunakan pengaduk *magnetic stirrer* selama ± 15 menit sampai tercampur merata, disaring dengan kertas saring whatman yang telah ditimbang terlebih dahulu. Buang cairan tersebut selanjutnya padatan yang diperoleh di oven pada suhu 105°C selama 24 jam atau 1 hari. Sampel kering ditimbang lagi sebagai berat akhir.

$$\text{Kelarutan Total (\%)} = \frac{a - (c - b)}{a} \times 100\%$$

Keterangan :

a = Berat sampel awal (g)

b = Berat kertas saring whatman (g)

c = Berat akhir/kering (g)

Analisis mikrostruktur

Mikrostruktur kappa karaginan dianalisis menggunakan *Scanning Electron Microscopy* (SEM) Zeiss Evo MA-10 yang mengacu pada Siregar *et al.* (2016). Sampel disebar pada sebuah piringan metal-silinder dengan pita karbon dilapisi emas. Karakterisasi sampel menggunakan yang dioperasikan pada 14 kV.

Analisis gugus fungsi

Gugus fungsi kappa karaginan dianalisis menggunakan *Fourrier Transform Infra Red* (FTIR) Bruker Tensor 37 mengacu pada Siregar *et al.* (2016). Sampel sebanyak 0.02 g

dicampurkan dengan KBr dan ditekan hingga berbentuk film tipis. Spektrum dilakukan selama rentang 4000-500 cm^{-1} dengan empat pemindaian pada resolusi 4 cm^{-1} .

Analisis Data

Rancangan percobaan yang digunakan pada penelitian ini adalah Rancangan Acak Lengkap (RAL) Nonfaktorial dengan 4 taraf perlakuan. Setiap perlakuan tersebut dilakukan pengulangan sebanyak 3 kali, sehingga jumlah satuan percobaan yaitu sebanyak 12 unit percobaan. Data dianalisis dengan analisis sidik ragam (ANOVA), jika $F_{\text{hitung}} > F_{\text{tabel}}$ pada tingkat kepercayaan 95% berarti hipotesis H_0 ditolak, maka dilakukan uji lanjut melalui Duncan.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakteristik Kappa Karaginan Komersial

Kappa karaginan komersial yang digunakan dalam penelitian ini dikarakterisasi secara fisik dan kimia yang meliputi perhitungan viskositas, kekuatan gel, bobot molekul, kadar sulfat, dan kadar abu tidak larut asam. Hasil karakterisasi yang diperoleh kemudian dibandingkan dengan standar yang ditetapkan oleh FAO. Perbandingan antara hasil perhitungan karakteristik kappa karaginan komersial dengan standar yang ditetapkan oleh FAO disajikan pada Tabel 1.

Sifat fisik kappa karaginan komersial yang dianalisis pada penelitian ini adalah viskositas dan kekuatan gel. Viskositas adalah pengukuran daya aliran molekul dalam suatu larutan. Pengukuran viskositas dilakukan untuk menentukan tingkat kekentalan suatu larutan pada konsentrasi dan suhu tertentu yang dinyatakan dengan centipoise (cP). Nilai viskositas pada suatu larutan semakin tinggi, maka semakin tinggi juga

tingkat kekentalannya. Nilai viskositas kappa karaginan komersial yang diperoleh pada penelitian ini adalah 34,46 cP. Nilai viskositas tersebut telah memenuhi standar mutu kappa karaginan yang telah ditetapkan oleh FAO (2007) yaitu minimal 5 cP.

Kekuatan gel merupakan sifat fisik yang utama pada karaginan, karena kekuatan gel menunjukkan kemampuan suatu karaginan dalam pembentukan gel. Kekuatan gel dipengaruhi oleh kandungan sulfat dan kandungan 3,6-anhidro-D-galaktosa yang ada pada karaginan Mchugh (2003). Nilai kekuatan gel kappa karaginan komersial yang diperoleh pada penelitian ini adalah 525,80 g/cm^2 . Nilai kekuatan gel tersebut mendekati standar yang telah ditetapkan oleh FAO (2007) dengan nilai berkisar antara 20-500 g/cm^2 .

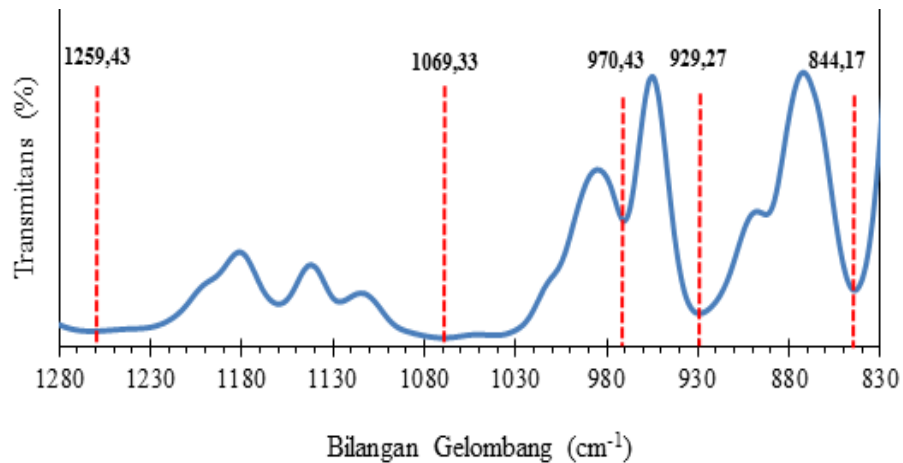
Bobot molekul merupakan variabel penting pada karaginan karena berhubungan langsung dengan sifat kimia polimer. Bobot molekul pada penelitian ini dihitung dengan pendekatan viskositas intrinsik. Menurut Necas dan Bartosikova (2013) bobot molekul yang optimum untuk kappa karaginan berkisar antara 100-800 kDa. Nilai bobot molekul kappa karaginan komersial yang diperoleh pada penelitian ini adalah 214,53 kDa. Nilai bobot molekul tersebut telah memenuhi standar persyaratan dari nilai bobot molekul yang ditetapkan oleh FAO (1990) yaitu dengan nilai berkisar antara 100-500 kDa.

Sifat kimia kappa karaginan komersial yang dianalisis pada penelitian ini terdiri dari kadar sulfat dan kadar abu tidak larut asam. Kadar sulfat merupakan parameter yang digunakan untuk berbagai jenis polisakarida yang terdapat pada rumput laut merah. Nilai kadar sulfat kappa karaginan yang diperoleh pada penelitian ini adalah 17,32%. Nilai kadar

Tabel 1 Perbandingan karakteristik antara kappa karaginan komersial dan standar pembanding

Karakteristik kappa karaginan komersial	Nilai	Standar
Viskositas (cP)	34,46±0,51	Min. 5 ^b
Kekuatan gel (g/cm^2)	525,80±76,84	20-500 ^b
Bobot molekul (kDa)	214,53±13,40	100-500 ^a
Kadar sulfat (%)	17,32±0,44	15-40 ^b
Kadar abu tidak larut asam (%)	0,36±0,19	Maks. 1 ^b

Keterangan: FAO (1990)^a, FAO (2007)^b



Gambar 1 Spektra FTIR kappa karaginan komersial

sulfat telah memenuhi nilai standar kadar sulfat karaginan yang ditetapkan oleh FAO (2007) berkisar antara 15-40%. Kadar sulfat yang dimiliki suatu karaginan berkaitan erat dengan mutu karaginan yang dihasilkan, terutama terhadap nilai viskositas dan kekuatan gelnya. Menurut Campo *et al.* (2009) semakin tinggi kadar sulfat yang dimiliki suatu karaginan, maka viskositas akan meningkat dan semakin menurun sifat gelasinya. Nilai kadar sulfat yang diperoleh pada penelitian ini lebih tinggi jika dibandingkan dengan hasil penelitian Siregar *et al.* (2016) dengan nilai 11,56%.

Kadar abu tidak larut asam merupakan garam-garam klorida yang tidak larut asam yang sebagian besar adalah garam logam berat dan silika yang ditemukan di alam sebagai kuarsa, pasir dan batu (Diharmi *et al.* 2011). Kadar abu tidak larut asam adalah kriteria untuk menentukan tingkat kebersihan dalam pengolahan karaginan (Basmal *et al.* 2003). Nilai kadar abu tidak larut asam dari kappa karaginan yang dihasilkan pada penelitian ini

sebesar 0,36%. Nilai tersebut masih memenuhi standar nilai kadar abu tidak larut asam pada karaginan yang ditetapkan oleh FAO (2007) yakni maksimal 1%. Nilai kadar abu tidak larut asam yang rendah ini menunjukkan bahwa karaginan komersial yang digunakan penelitian ini diproses dengan cara yang baik pada proses penanganan bahan baku dan pengolahannya.

Sifat kimia kappa karaginan lainnya yang dianalisis pada penelitian ini adalah identifikasi gugus fungsional kappa karaginan dengan analisis *fourier transform infra red* (FTIR). Hasil identifikasi gugus fungsional kappa karaginan dengan analisis FTIR disajikan pada Gambar 1.

Spektra FTIR kappa karaginan komersial menunjukkan bahwa terdapat serapan yang lebar pada bilangan 1259,43 cm^{-1} , serapan yang sempit pada bilangan 970,43 cm^{-1} dan serapan yang tajam pada bilangan 929,27 cm^{-1} . Kemudian juga terdapat serapan pada bilangan 1069,33 cm^{-1} dan 844,17 cm^{-1} . Penjelasan tentang gugus fungsi kappa karaginan hasil

Tabel 2 Data serapan kappa karaginan komersial dengan FTIR

Panjang Gelombang (cm^{-1})	Ikatan	Gugus	Intensitas
1259,43	S=O	ester sulfata	Kuat
1069,33	C-O-C	Ikatan glikosidikc	Kuat
970,43	-	galaktosaa	Sedang
929,27	C-O	3,6-anhidrogalaktosab	Kuat
844,17	C-O-SO ₃ Pada C4	3,6-anhidrogalakto-sa-4-sulfata	Kuat

Keterangan: Pereira (2009)^a, Uy *et al.* (2005)^b, Van *et al.* (2002)^c

identifikasi dengan spektroskopi infra merah dapat dilihat pada Tabel 2.

Hasil identifikasi gugus fungsi terhadap kappa karaginan komersial dengan analisis FTIR menunjukkan terdeteksinya gugus ester sulfat pada bilangan gelombang $1259,43\text{ cm}^{-1}$, gugus galaktosa pada bilangan gelombang $970,43\text{ cm}^{-1}$, gugus 3,6-anhidrogalaktosa pada bilangan gelombang $929,27\text{ cm}^{-1}$ dan gugus 3,6-anhidrogalaktosa-4-sulfat pada bilangan gelombang $844,17\text{ cm}^{-1}$. Menurut Pereira (2009) karakteristik dari kappa karaginan adalah terdapatnya gugus ester sulfat, gugus galaktosa, dan gugus 3,6-anhidrogalaktosa. Berdasarkan hal tersebut dapat dinyatakan bahwa karaginan komersial yang digunakan pada penelitian ini merupakan jenis kappa karaginan.

Karakteristik Kappa Karaginan Hasil Depolimerisasi

Kappa karaginan hasil depolimerisasi yang diperoleh pada penelitian ini dikarakterisasi secara fisik dan kimia yang meliputi perhitungan rendemen, kelarutan total, viskositas, dan bobot molekul. Kappa karaginan hasil depolimerisasi perlakuan terbaik dilanjutkan dengan pengamatan mikrostruktur dengan menggunakan SEM dan identifikasi gugus fungsi dengan menggunakan FTIR. Nilai rendemen, kelarutan total, viskositas, dan bobot molekul kappa karaginan hasil depolimerisasi menggunakan PAA (0%, 2%, 4%, dan 6%) disajikan pada Tabel 3.

Rendemen

Rendemen kappa karaginan hasil depolimerisasi pada penelitian ini diperoleh dari perbandingan antara berat kering kappa karaginan hasil depolimerisasi dengan berat

kering kappa karaginan komersial sebelum didepolimerisasi yang dinyatakan dalam persen.

Tabel 3 menunjukkan bahwa nilai rata-rata rendemen kappa karaginan hasil depolimerisasi berkisar antara 32,78-98,11%. Nilai rendemen tertinggi diperoleh dari perlakuan kontrol (0%), sedangkan nilai terendah diperoleh dari perlakuan PAA 6%. Nilai rendemen ini menunjukkan grafik penurunan seiring dengan semakin tingginya konsentrasi PAA yang digunakan pada proses depolimerisasi. Pola perubahan nilai rendemen tersebut diakibatkan oleh penggunaan konsentrasi larutan PAA yang merupakan oksidator yang kuat, sehingga semakin tinggi konsentrasi PAA yang diberikan maka laju hidrolisis asam terhadap kappa karaginan akan semakin tinggi dan ion H^+ membantu proses hidrolisis ikatan glikosidik, sehingga proses hidrolisis ini menyebabkan rendemen yang dihasilkan semakin sedikit. Hal ini diperkuat dengan pernyataan Schein *et al.* (1995) PAA merupakan peroksida organik dan merupakan oksidator kuat.

Hasil analisis ragam (ANOVA) menunjukkan bahwa depolimerisasi kappa karaginan dengan konsentrasi PAA (0%, 2%, 4%, dan 6%) berpengaruh signifikan ($\text{sig} < 0.05$) terhadap nilai rendemen kappa karaginan hasil depolimerisasi. Hal ini menunjukkan bahwa konsentrasi PAA mempengaruhi hasil rendemen kappa karaginan hasil depolimerisasi. Berdasarkan uji lanjut Duncan menunjukkan bahwa nilai rendemen berpengaruh nyata setiap perlakuannya pada taraf kepercayaan 95%.

Nilai Kelarutan Total

Kelarutankaraginan dalam air dipengaruhi oleh beberapa faktor yaitu *di antaranya* adalah

Tabel 3 Nilai rendemen, kelarutan total, viskositas, dan bobot molekul kappa karaginan hasil depolimerisasi dengan PAA

Parameter	Konsentrasi PAA			
	0%	2%	4%	6%
Rendemen (%)	$98,11 \pm 1,07^d$	$41,56 \pm 0,84^c$	$35,56 \pm 0,51^b$	$32,78 \pm 1,17^a$
Kelarutan (%)	$23,83 \pm 1,87^a$	$94,62 \pm 1,45^b$	$95,45 \pm 0,73^b$	$96,68 \pm 1,45^b$
Viskositas (cP)	$26,59 \pm 0,39^b$	$1,05 \pm 0,04^a$	$1,01 \pm 0,01^a$	$1,01 \pm 0,01^a$
Bobot molekul (kDa)	$199,31 \pm 5,64^b$	$9,28 \pm 1,41^a$	$7,61 \pm 0,67^a$	$5,89 \pm 0,74^a$

jenis karaginan, suhu, pH, dan kandungan zat terlarutnya yaitu seperti gugus hidroksi (OH-) dan sulfat. Nilai rata-rata kelarutan kappa karaginan hasil depolimerisasi berkisar antara 23,83-96,68%. Nilai kelarutan tertinggi diperoleh dari perlakuan PAA 6%, sedangkan nilai kelarutan terendah diperoleh dari perlakuan kontrol (0%). Nilai kelarutan ini menunjukkan nilai grafik peningkatan seiring tingginya konsentrasi PAA yang digunakan. Nilai kelarutan meningkat diakibatkan oleh PAA yang merupakan oksidator kuat yang mengakibatkan ukuran partikel karaginan semakin kecil, sehingga daya larutnya didalam air semakin baik.

Kelarutan karaginan dalam air dipengaruhi oleh beberapa faktor *di antaranya* tipe karaginan, temperatur, pH, kehadiran jenis ion tandingan, dan zat-zat terlarut lainnya. Gugus hidroksil dan sulfat pada karaginan bersifat hidrofilik, sedangkan gugus 3,6-anhidro-D-galaktosa lebih hidrofobik, sehingga kandungan gugus tersebut sangat mempengaruhi kelarutan karaginan di dalam air (Wenno 2009). Karakteristik daya larut karaginan juga dipengaruhi oleh bentuk garam dari gugus ester sulfatnya. Garam jenis sodium umumnya lebih mudah larut dibandingkan dengan jenis potassium, hal ini mengakibatkan karaginan dalam bentuk garam potassium lebih sulit larut di dalam air dingin dan diperlukan perlakuan panas untuk mengubahnya menjadi larutan (Syamsuar 2006).

Hasil analisis ragam (ANOVA) menunjukkan bahwa depolimerisasi kappa karaginan dengan konsentrasi PAA (0%, 2%, 4%, dan 6%) berpengaruh signifikan ($\text{sig} < 0.05$) terhadap nilai kelarutan kappa karaginan hasil depolimerisasi. Berdasarkan uji lanjut Duncan menunjukkan bahwa nilai kelarutan hanya berpengaruh nyata pada perlakuan kontrol (0%) pada taraf kepercayaan 95%.

Viskositas

Nilai viskositas kappa karaginan hasil depolimerisasi dengan menggunakan PAA disajikan pada Tabel 3. Nilai rata-rata viskositas kappa karaginan hasil depolimerisasi adalah berkisar antara 1,01-26,59 cP. Nilai viskositas tertinggi diperoleh dari perlakuan

kontrol, sedangkan nilai viskositas terendah diperoleh dari perlakuan PAA 4% dan 6%. Konsentrasi PAA yang digunakan semakin tinggi maka nilai viskositas kappa karaginan hasil depolimerisasi semakin menurun. Hal ini dipengaruhi oleh kandungan sulfat yang terdapat pada karaginan hasil depolimerisasi yang mengakibatkan larutan menjadi kental. Menurut Ulfah (2009) sulfat dapat mempengaruhi adanya gaya tolak-menolak antar kelompok ester yang memiliki muatan sama dengan molekul air yang terikat dalam karaginan. Semakin kecil kandungan sulfat pada karaginan maka viskositas semakin kecil, namun konsistensi gelnya menjadi semakin meningkat (Campo *et al.* 2009).

Hasil analisis ragam (ANOVA) menunjukkan bahwa depolimerisasi kappa karaginan dengan konsentrasi PAA (0%, 2%, 4%, dan 6%) berpengaruh signifikan ($\text{sig} < 0.05$) terhadap nilai viskositas kappa karaginan hasil depolimerisasi. Berdasarkan uji lanjut Duncan menunjukkan bahwa nilai viskositas hanya berpengaruh nyata pada perlakuan kontrol (0%) pada taraf kepercayaan 95%.

Bobot Molekul Kappa Karaginan Hasil Depolimerisasi

Penentuan bobot molekul pada penelitian ini dilakukan dengan pendekatan viskositas intrinsik. Nilai viskositas intrinsik diperoleh dengan menghitung terlebih dahulu nilai viskositas relatif, viskositas spesifik dan viskositas reduksi kappa karaginan hasil depolimerisasi yang ditentukan pada konsentrasi kappa karaginan yang berbeda secara berurutan yakni 0%, 0,1%, 0,2%, 0,3%, 0,4% dan 0,5% untuk setiap perlakuan. Nilai viskositas intrinsik kemudian ditentukan dengan mengekstrapolasi data pada persamaan garis regresi linier sederhana antara nilai viskositas reduksi (Y) dan nilai konsentrasi kappa karaginan (X) secara berurutan pada setiap perlakuan dengan metode kuadrat terkecil (*least square*). Berdasarkan nilai viskositas intrinsik selanjutnya menghitung nilai bobot molekul kappa karaginan hasil depolimerisasi menggunakan persamaan Mark-Houwink.

Nilai rata-rata bobot molekul kappa karaginan hasil depolimerisasi adalah berkisar

antara 5,89-199,31 kDa. Bobot molekul kappa karaginan hasil depolimerisasi tertinggi diperoleh dari perlakuan kontrol dengan nilai 199,31 kDa, sedangkan bobot molekul kappa karaginan hasil depolimerisasi terendah diperoleh dari perlakuan konsentrasi PAA 6% dengan nilai 5,89 kDa. Pola perubahan nilai bobot molekul kappa karaginan hasil depolimerisasi yang mengalami penurunan disebabkan oleh pengaruh perlakuan konsentrasi PAA yang berbeda.

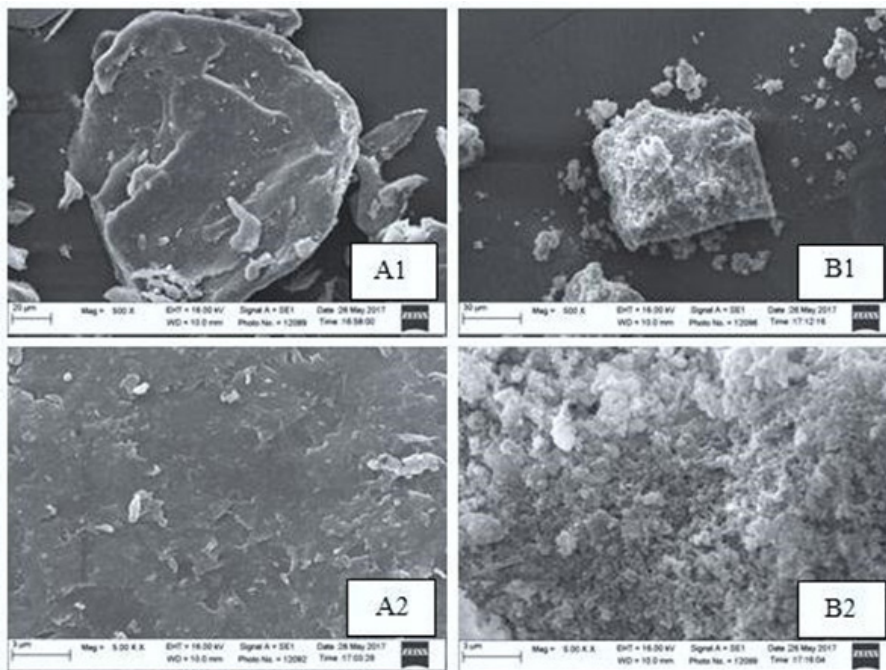
Perbedaan nilai bobot molekul kappa karaginan yang dihasilkan pada penelitian ini diakibatkan oleh perbedaan konsentrasi PAA yang digunakan yang merupakan oksidator kuat. Sehingga semakin tinggi konsentrasi PAA yang digunakan maka akan semakin banyak radikal hidroksil reaktif (OH⁻) yang terbentuk dari penguraian CH₃COOOH yang akan memutus ikatan glikosidik dari polisakarida pada saat proses depolimerisasi. Hal tersebut mengakibatkan meningkatnya jumlah monomer yang terbentuk sehingga menyebabkan penurunan nilai bobot molekul polimer pada produk polisakarida yang terdepolimerisasi. Peningkatan suhu

dan lama waktu pemanasan pada proses ekstraksi karaginan juga dapat menurunkan berat molekul suatu polisakarida (Haryanti *et al.* 2014).

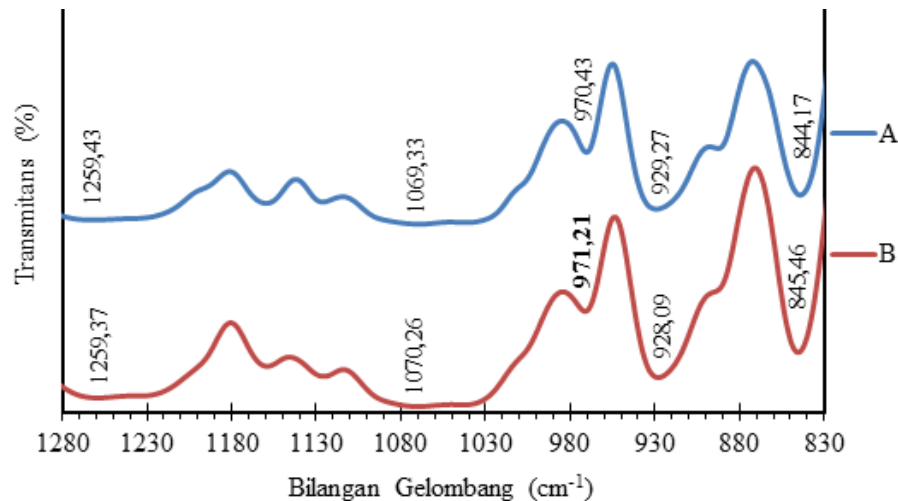
Perubahan Mikrostruktur Kappa Karaginan

Analisis *Scanning Electron Microscopy* (SEM) dilakukan untuk melihat perubahan mikrostruktur yang terjadi pada kappa karaginan hasil depolimerisasi, kemudian hasil tersebut dibandingkan dengan hasil SEM Kappa karaginan tanpa depolimerisasi. Hasil analisis SEM pada kappa karaginan tanpa perlakuan depolimerisasi dan kappa karaginan hasil depolimerisasi pada perlakuan PAA 2% yang merupakan perlakuan terbaik disajikan pada Gambar 2.

Gambar 2 menunjukkan morfologi kappa karaginan sebelum mengalami proses depolimerisasi memiliki struktur yang lebih kasar dan terdiri dari beberapa serat lipatan berpola pada bagian permukaan, sedangkan morfologikappakaraginanhasildepolimerisasi



Gambar 2 Mikrostruktur kappa karaginan tanpa perlakuan depolimerisasi dengan perbesaran 500 kali (A1) dan 5000 kali (A2), serta mikrostruktur kappa karaginan hasil depolimerisasi dengan perlakuan terbaik yaitu pada perlakuan PAA 2% dengan perbesaran 500 kali (B1) dan 5000 kali (B2).



Gambar 3 Spektra FTIR kappa karaginan tanpa perlakuan depolimerisasi (A) dan hasil depolimerisasi dengan perlakuan PAA 2% (B).

pada perlakuan PAA 2% memiliki struktur lebih halus tanpa adanya serat lipatan. Hal ini diduga selama proses depolimerisasi berlangsung sebagian dari struktur kappa karaginan mengalami penguraian dan hancur akibat pengaruh konsentrasi PAA dan suhu tinggi yang digunakan, serta lamanya waktu proses depolimerisasi yang berlangsung.

Perubahan Gugus Fungsional Kappa Karaginan

Identifikasi terhadap perubahan gugus fungsional yang terjadi pada kappa karaginan hasil depolimerisasi pada perlakuan terbaik yaitu PAA 2%, diamati dengan cara mengidentifikasi gugus fungsi kappa karaginan menggunakan analisis fourrier transform infra red (FTIR). Hasil identifikasi gugus fungsional kappa karaginan hasil depolimerisasi disajikan pada Gambar 3.

Hasil analisis FTIR yang diperoleh dari karakteristik spektrum kappa karaginan tanpa perlakuan depolimerisasi, jika dibandingkan dengan karakteristik spektrum pada kappa karaginan hasil depolimerisasi terlihat adanya pergeseran panjang gelombang dari ikatan glikosidik pada bilangan gelombang 1069,33 cm^{-1} ke bilangan gelombang 1070,26 cm^{-1} . Menurut Van *et al.* (2002) bilangan gelombang 1010-1080 cm^{-1} pada semua polisakarida menunjukkan adanya ikatan glikosidik. Pergeseran panjang

gelombang pada bilangan gelombang tersebut memperlihatkan keberadaan ikatan glikosidik pada rantai polisakarida kappa karaginan hasil depolimerisasi berkurang. Hal ini menandakan bahwa pengaruh perlakuan depolimerisasi berhasil memutus ikatan glikosidik yang ada pada kappa karaginan.

KESIMPULAN

Penggunaan PAA secara signifikan mempengaruhi karakteristik kappa karaginan, serta menyebabkan perubahan mikrostruktur dan gugus fungsi kappa karaginan yang dihasilkan. Konsentrasi PAA yang digunakan semakin tinggi, maka rendemen semakin sedikit, kelarutan semakin meningkat, viskositas semakin rendah, dan bobot molekul semakin kecil. Perlakuan depolimerisasi dengan menggunakan PAA 2% menyebabkan perubahan terhadap mikrostruktur dan gugus fungsi kappa karaginan yang dihasilkan.

DAFTAR PUSTAKA

- Abad LV, Kudo H, Saiki S, Nagasawa N, Tamada M, Katsamura Y, Aranilla CT, Rellve Ls, De La Rosa AM. 2009. Radiation degradation studies of carrageenans. *Carbohydrate Polymers*. 78: 100-106.
- Basmal J, Syarifudin, Ma'aruf WF. 2003. Pengaruh konsentrasi larutan potasium hidroksida terhadap mutu kappa-karaginan yang diekstraksi dari *Eucheuma*

- cottonii*. *Jurnal Penelitian Perikanan Indonesia*. 11(8): 95-103.
- Baross DP, Silva VL, Hamalianen H, Colodette JL. 2010. Effect of last stage bleaching with *Peracetic acid* on brightness development and properties of eucalyptus pulp. *Bioresources*. 5(2):881-898.
- Campo VL, Kawano DF, da Silva DB, Carvalho I. 2009. Carrageenans: Biological properties, chemical modifications and structural analysis – A review. *Carbohydrate Polymers*. 77: 167-180.
- Diharmi A, Fardiaz D, Andarwulan N, Herawati D. 2011. Karakteristik karaginan hasil isolasi *Eucheuma spinosum* (alga merah) dari perairan Sumenep, Madura. *Jurnal Perikanan dan Kelautan*. 16(1): 117-124.
- Distantina S, Wiratni, Fahrurrozi M, Rochmadi. 2011. Carrageenan properties extracted from *Eucheuma cottonii*, Indonesia (ID). *World Academy of Science, Engineering and Technology*. 54: 738-741.
- [FAO] Food Agriculture Organization. 1990. Training Manual on *Gracilaria* Culture and Seaweed Processing in China. Beijing (CN): Department of Aquatic Products. Ministry of Agriculture.
- [FAO] Food Agriculture Organization. 2007. Compendium of Food Additive Specification. Rome (IT): Communication Division FAO Viale delle Terme di Caracalla.
- [FMC] Food Marine Colloids Corporation. 1977. Carrageenan. Marine Colloid Monograph Number One. Springfield. New Jersey (US): Marine Colloid Division FMC Corporation.
- Gontard, N., dan S. Guilbert. 1992. Bio Packaging : Tecnology and Properties of Edible *Biodegradable* Material of Agricultural Origin. Food Packaging a Preservation. Gaithersburg (US): The Aspen Publisher Inc.
- Haryanti P, Setyawati R, Wicaksono R. 2014. Pengaruh suhu dan lama pemanasan suspensi pati serta konsentrasi butanol terhadap karakteristik fitokimia pati tinggi amilosa dan tapioka. *Agritech*. 34(3):308-315.
- Hayashi L, de Paula EJ, Chow F. 2007. Growth rate and carrageenan analyses in four strains of *Kappaphycus alvarezii* (Rhodophyta, Gigartinales) farmed in the subtropical waters of Sao Paulo State, Brazil. *J Appl Psychol*. 19:393-399.
- Hidayati S, Zuidar AS. 2010. Kajian penggunaan asam perasetat untuk pemutihan terhadap sifat kimia pulp bagasse hasil organosolv. *Jur. Agroekotek*. 2(1):53-58.
- Jolhe PD, Bhanvase BA, Patil VS, Sonawane SH. 2015. Sonochemical synthesis of *Peracetic acid* in a continuous flow micro-structured reactor. *J Chem Eng*. 276:91–96.
- Kalitnik AA, Barabanova AOB, Nagorskaya VP, Reunov AV, Glazunov VP, Solov'eva TF, dan Yermak IM. 2013. Low molecular weight derivatives of different carrageenan types and their antiviral activity. *Journal of Applied Phycology*. 25: 65-72.
- [KKP] Kementerian Kelautan dan Perikanan. 2011. Statistik Budidaya Laut. [terhubung berkala]. <http://statistik.kkp.go.id/index.php/statistik/c/7/0/0/> Statistik-BudidayaLaut/ Posted at [12 Februari 2012].
- [KKP] Kementerian Kelautan dan Perikanan. 2014. Volume Produksi Kerapu-Rumput Laut-Nila 2010-2014. Jakarta (ID): Direktorat Jendral Budidaya Perikanan.
- Li X, Xu A, Xie H, Yu W, Xie W, dan Maa X. 2010. Preparation of low molecular weight alginate by hydrogen peroxide depolymerization for tissue engineering. *Carbohydrate Polymers*. 9: 660-664.
- Mailisa T. 2012. Pengaruh konsentrasi asam perasetat dan CMC terhadap sifat kimia pulp berbasis ampas rumput laut (*Eucheuma cottonii*) [skripsi]. Lampung (ID): Jurusan Teknologi Hasil Pertanian, Fakultas Pertanian, Universitas Lampung.
- Mehmet K. 2004. Disinfection of wastewater with *Peracetic acid*: A Review. *J Environ Int*. 30(1):47–55.
- McHugh DJ. 2003. A Guide to the Seaweed Industry. Rome (IT): FAO of the United Nations.
- Necas J dan Bortosikova L. 2013. Carrageenan: a review. *Veterinarni Medicina*. 58(4):

- 187-205.
- Pereira L, Amado AM, Critchley AT, van de Velde F, Ribero-Claro PJA. 2009. Identification of selected seaweed polysaccharides (phycocolloids) by vibrational spectroscopy (FTIR-ATR and FT-Raman). *Food Hydrocolloids*. 23: 1903-1909.
- Schein PS, D Green, Woolley PV. 1995. Laboratory Chemicals Guide. Florida (US): CRC Press.
- Siregar RF, Santoso J, Uju. 2016. Karakteristik fisiko kimia kappa karaginan hasil degradasi menggunakan hidrogen peroksida. *Jurnal Pengolahan Hasil Perikanan Indonesia*. 19(3): 256-266.
- Sun Y, Yang B, Wu Y, Gu X, Zhang H, Wang C, Cao H, Huang L, dan Wang Z. 2015. Structural characterization and antioxidant activities of k-carrageenan oligosaccharides degraded by different methods. *Food Chemistry*. 178: 311-318.
- Syamsuar. 2006. Karakteristik karaginan rumput laut *Eucheuma cottonii* pada berbagai umur panen, konsentrasi KOH dan lama ekstraksi [tesis]. Bogor (ID): Institut Pertanian Bogor.
- Uju. 2005. Kajian proses pemurnian dan pengkonsentrasian karaginan dengan membran mikrofiltrasi [tesis]. Bogor (ID): Institut Pertanian Bogor.
- Ulfah M. 2009. Pemanfaatan Iota Karaginan (*Eucheuma spinosum*) dan Kappa Karaginan (*Kappaphycus alvarezii*) sebagai Sumber Serat untuk Meningkatkan Kekenyalan Mie Kering [skripsi]. Bogor (ID): Program Studi Teknologi Hasil Perikanan, Fakultas Perikanan dan Ilmu Kelautan, Institut Pertanian Bogor.
- Uy SF, Easteal AJ, Farid MM, Keam RB, Conner GT. 2005. Seaweed processing using industrial single-model cavity microwave heating: a preliminary investigation. *Carbohydrate Research*. 340: 1357-1364.
- Van de Velde, F., Knutsen, S.H., Usov, A.I., Romella, H.S., and Cerezo, A.S., 2002, 1H and 13 C High Resolution NMR Spectroscopy of Carrageenans: *Application in Research and Industry, Trend in Food Science and Technology*. 13: 73-92.
- Walstra P. 2003. Physical Chemistry of Foods. New York (US): Marcel Dekker, Inc.
- Wenno MR. 2009. Karakteristik fisiko-kimia karaginan dari *Eucheuma cottonii* pada berbagai bagian thalus, berat bibit dan umur panen [tesis]. Bogor (ID): Institut Pertanian Bogor.
- Wilson JN. 2014. *Peracetic acid* as an alternative disinfectant. *Clear Water Winter*. 44(4):17-19.
- Zhao XB, Zhang T, Zhou YJ, Liu D. 2008. Preparation of *Peracetic acid* from acetic acid and hydrogen peroxide: experimentation and modeling. *The Chinese Journal of Process Engineering*. 8(1):35-41.
- Zuidar AS, Hidayati S, Barus SB. 2014. Penggunaan asam perasetat pada proses delignifikasi pulp acetosolv dari ampas tebu dan bambu betung. *Jurnal Teknologi dan Industri Hasil Pertanian*. 19(3):1-11.