

**KARAKTERISTIK KARAGENAN HASIL ISOLASI
Eucheuma spinosum (Alga merah) DARI PERAIRAN SEMENEP
MADURA**

**Andarini Diharmi¹⁾, Dedi Fardiaz²⁾, Nuri Andarwulan²⁾, dan
Endang Sri Heruwati³⁾**

¹Teknologi Hasil Perikanan Fakultas Perikanan dan Ilmu Kelautan Universitas Riau

² Ilmu dan Teknologi Pangan Fakultas Teknologi Pertanian Institut Pertanian Bogor

³ Balai Besar Riset Pengolahan Produk dan Bioteknologi Kelautan dan Perikanan
Badan Penelitian dan Pengembangan Kelautan dan Perikanan
Kementerian Kelautan dan Perikanan, Jakarta

Diterima : 20 September 2011 Disetujui : 1 November 2011

ABSTRACT

Eucheuma spinosum is a potential algal producing carrageenan in Indonesia. The aim of this research is to define characteristic of carrageenan produced by the algae harvested from Sumenep waters Madura. The carrageenan was extracted in 1 : 50 value of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ at 90-95⁰C for 3 hours. The extract was precipitated in 1:1 volume of 96% ethanol, dried and ground. Parameters taste were yields, moisture, sulfat, ash, acid insoluble ash, gel strenght, viscosity and molecular structure. The result indicated that the yield, moisture, sulphat, ash, acid insoluble ash, gel strenght, viscosity and muscular structure was 34.85%, 11.09 %, ash content 26.32 %, acid insoluble ash 0.3%, kadar sulfat content 27.76%, gel strenght 43.70 gf respectively. The carrageenan was found to have virtually identical FTIR of iota-karagenan

Keyword : *Eucheuma spinosum*, carrageenan, extraction, physico-chemical,

PENDAHULUAN

Rumput laut merupakan salah satu sumber devisa negara dan sumber pendapatan bagi masyarakat pesisir. Selain dapat digunakan sebagai bahan makanan, minuman dan obat-obatan, beberapa hasil olahan rumput laut seperti agar-agar, alginat dan karagenan merupakan senyawa yang cukup penting dalam industri (Istini, 1998). Sebagian besar rumput laut di Indonesia diekspor dalam bentuk kering (Suwandi, 1992). Bila ditinjau dari segi ekonomi, harga hasil olahan rumput laut seperti karagenan jauh lebih tinggi dari pada rumput laut kering. Oleh karena itu, untuk meningkatkan nilai tambah dari rumput laut dan mengurangi impor akan hasil-hasil olahannya, maka pengolahan rumput laut menjadi karagenan di dalam negeri perlu dikembangkan (Istini, 1998).

Karagenan merupakan kelompok polisakarida galaktosa yang diekstraksi dari rumput laut. Sebagian besar karagenan mengandung natrium, magnesium, dan kalsium yang dapat terikat pada gugus ester sulfat dari galaktosa dan kopolimer

3,6-anhydro-galaktosa (Usov A.I, 1998). Karagenan kompleks, bersifat larut dalam air, berantai linier dan sulfat galaktan. Senyawa ini terdiri atas sejumlah unit-unit galaktosa dan 3,6-anhidro galaktosa yang berikatan dengan gugus sulfat atau tidak dengan ikatan α 1,3-D-galaktosa dan β 1,4-3,6-anhidro galaktosa. Berdasarkan substituen sulfatnya pada setiap monomer maka karagenan dapat dibedakan dalam beberapa tipe yaitu kappa, iota, lamda, mu, nu dan xi-karagenan.

Secara alami, jenis iota dan kappa dibentuk secara enzimatik dari prekursornya oleh *sulfohydrolase*. Sedangkan secara komersial, jenis ini diproduksi menggunakan perlakuan alkali atau ekstraksi dengan alkali. Saat ini jenis kappa-karagenan dihasilkan dari rumput laut tropis *Kappaphycus alvarezii*, yang di dunia perdagangan dikenal sebagai *Eucheuma cottonii*. *Eucheuma denticulatum* (dengan nama dagang *Eucheuma spinosum*) adalah spesies utama menghasilkan iota-karagenan. Karagenan lamda diproduksi dari spesies *Gigartina* dan *Condrus* (Van de Velde *et al.* 2002).

Karagenan memiliki kemampuan untuk membentuk gel secara *thermo-reversible* atau larutan kental jika ditambahkan ke dalam larutan garam sehingga banyak dimanfaatkan sebagai pembentuk gel, pengental, dan bahan penstabil di berbagai industri seperti pangan, farmasi, kosmetik, percetakan, dan tekstil (Van de Velde *et al.*, 2002; Campo *et al.*, 2009). Tujuan penelitian ini adalah melakukan ekstraksi dan menganalisis karakteristik hasil ekstraksi yaitu karagenan untuk mendapatkan sifat fisik dan kimianya.

BAHAN DAN METODE

Penelitian ini dilaksanakan di Laboratorium Balai Besar Riset Pengolahan Produk dan Bioteknologi Kelautan dan Perikanan Badan Penelitian dan Pengembangan Kelautan dan Perikanan, Kementerian Kelautan dan Perikanan, Adapun bahan baku (rumput laut) yang berbentuk kering diperoleh dari petani rumput laut Sumenep Madura.

Rumput laut *Eucheuma spinosum* kering diperoleh dari petani rumput laut Sumenep Madura. Rumput laut kering dicuci untuk menghilangkan kotoran dan benda-benda asing yang melekat pada rumput laut tersebut. Pencucian ini dilakukan sebanyak tiga kali dan kemudian dikeringkan pada suhu 16 °C selama 24 jam.

Rumput laut diekstraksi menurut metoda Rotbert *et al* (1988). Rumput laut yang telah kering, kadar air sekitar 20%, ditimbang sebanyak 1000 gram kemudian direndam dalam air pengekstrak (1:50 B/V) selama 16 jam. Selanjutnya rumput laut dimaserasi pada suhu 60°C selama 1 jam, kemudian ditambahkan Ca(OH)₂ dengan perbandingan 0.2 g/g rumput laut. Suhu ekstraksi dihitung setelah suhu larutan mencapai 90-95°C selama 3 jam. Setelah proses ekstraksi selesai, dilakukan proses penyaringan dengan filterpress. Sebelum disaring ditambahkan cellite dengan konsentrasi 2% (b/v) ke dalam rumput laut yang sedang diekstrak dan diaduk-aduk selanjutnya dilakukan penyaringan saring

dalam keadaan panas. Filtrat yang dihasilkan ditampung dan dibiarkan semalam. Kemudian pH filtrat diturun sampai pH 9 dengan HCl 5 %. Selanjut dilakukan presipitasi dengan etanol dengan perbandingan (filtrat : etanol 1:1). Penambahan etanol bertujuan untuk menarik serat-serat karagenan. Selanjutnya disaring dan dikeringkan pada suhu kamar dan setelah kering kemudian digiling sehingga diperoleh karagenan.

Rendemen karagenan dihitung berdasarkan rasio berat karagenan kering yang dihasilkan dengan berat rumput laut kering. Kadar air dan abu dianalisis menurut metode AOAC (2006), kadar abu tidak larut. Asam dan kekuatan gel dianalisis menurut FMC (1978), Viskosita dianalisis dengan Brookfield (spindel No.2, rpm 60) Kadar sulfat (Jecfa 2001) dan analisis struktur molekul dengan spektroskopi inframerah (FTIR).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Sifa kimia karagenan yang dianalisis adalah kadar air, abu, abu tidak larut dalam dan sulfat. Hasil analisis karagenan disajikan pada Tabel 1.

Tabel 1. Sifat kimia karagenan dari *E. spinosum* dari Perairan Sumenep

Parameter	Karagenan <i>E. spinosum</i>	Karagenan Standar (FAO)
Kadar air	11.09%	Maksimum 12
Kadar abu	26.32%	15-30%
Kadar abu tidak larut asam	0.30%	< 1%
Kadar sulfat	27.76%	14-40%

Kadar air

Kadar air adalah jumlah air serta bahan-bahan volatil yang terkandung dalam karagenan. Kadar air suatu produk biasanya ditentukan oleh kondisi pengeringan, pengemasan dan cara penyimpanan. Hasil analisis kadar air karagenan (Tabel 1). Kadar air karagenan hasil analisis dari perairan Sumenep memenuhi kriteria standar spesifikasi standar yang ditetapkan oleh FAO.

Kadar abu

Kadar abu pada karagenan adalah 26.32%, tingginya kadar abu pada karagenan hasil analisis disebabkan karena karagenan mengandung mineral kalium, natrium, kalsium dan magnesium.

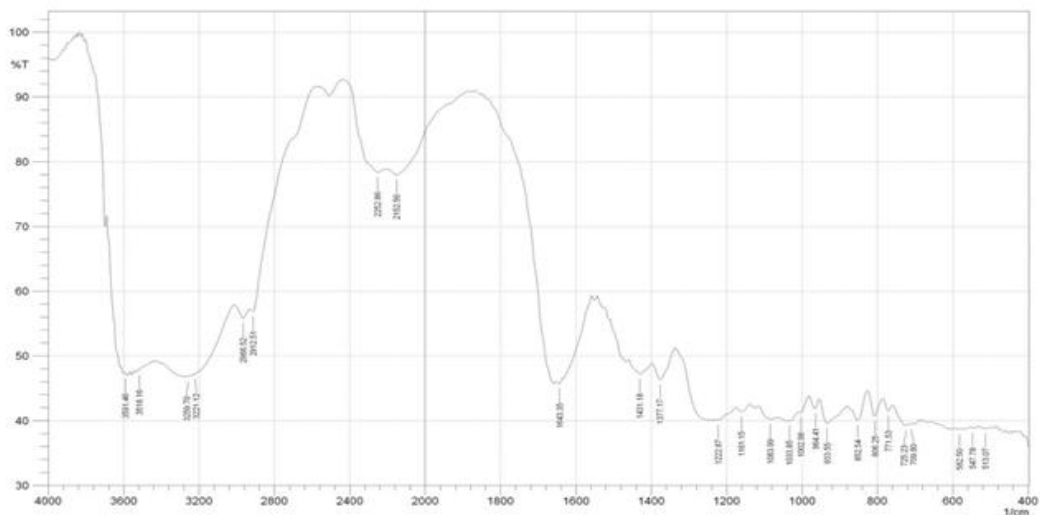
Kadar abu tidak larut asam

Kadar abu tidak larut asam adalah garam-garam klorida yang tidak larut asam yang sebagian adalah garam-garam logam berat dan silika. kadar abu tidak larut asam tinggi menunjukkan adanya kontaminasi residu mineral atau logam yang tidak dapat larut dalam asam pada suatu produk seperti siliki yang ditemukan di alam sebagai kuarsa, pasir dan baru. Hasil analisis karagenan *E.spiniosum* terhadap kadar abu tidak larut asam (Tabel 1), kadar abu pada karagenan yang pada penelitian ini masih memenuhi kriteria standar yang ditetapkan oleh FAO.

Kadar sulfat

Kadar sulfat adalah parameter yang digunakan untk berbagai polisakarida yang terdapat dalam alga merah (Winarno, 1996). Hasil ekstraksi rumput laut basanya dibedakan menurut kandungan sulfatnya. Menurut Moraino (1977) agar mengandung sulfat 3-4% sedangkan karagenan minimal kandungan sulfatnya 18%.

Hasil analisis terhadap kadar sulfat karagenan *E. spiniosum* adalah 27.76% (Tabel 1), kadar sulfat hasil analisis ini cukup tinggi. Munerut Guiseley *et al.* (1980), kandungan sulfat yang tinggi menyebabkan lebih banyak gaya tolak-menolak antara gugus sulfat yang bermuatan negatif sehingga rantai polimer kaku dan tertarik kencang mengakibatkan viskositas meningkat. Sifat kimia lainnya adalah identifikasi kaargenan dengan spektroskopi inframerah pada Gambar 1, serapan panjang gelombang disajikan pada Tabel 3.



Gambar 1. Spektra infra merah karagenan dari perairan Sumenep.

Spektrum spektroskopi pada Gambar 1 menunjukkan adanya serapan pada panjang gelombang 3201.83 cm^{-1} lebar, pada panjang gelombang 1222.87 cm^{-1}

serapan yang tajam. Kemudian pada serapan panjang gelombang 933.55 cm^{-1} , 852.54 cm^{-1} dan 806.25 cm^{-1} ketiga panjang gelombang tersebut tajam dan sempit (Tabel 2).

Tabel 2. Data serapan infra merah karagenan dari perairan Sumenep

Panjang Gelombang(cm^{-1})	Ikatan	gugus	intensitas
3201.83	O-H	OH	sedang
1222.87	S=O	(ester sulfat)	kuat
1070	C-O	3,6-anhidrogalaktosa	sedang
1029.99	C-O-C	Ikatan glikosidik	sedang
964.41		galaktosa	sedang
933.55	C-O	3,6-anhidrogalaktosa	kuat
852.54	C-O-SO ₃ pada C4	3,6-anhidrogalaktosa-4-sulfat	kuat
806.25	C-O-SO ₃ pada C2	3,6-anhidrogalaktosa-2-sulfat	kuat

Tabel 2 hasil dari analisis dengan spektroskopi menunjukkan terdapatnya 2 gugus 3,6-anhidrogalaktosa-4 sulfat dan 3,6-anhidrogalaktosa-4-sulfat (2 sulfat), gugus ester sulfat, OH, ikatan glikosidik, 3,6-anhidrogalaktosa dan galaktosa. Gambar 1, spektra dari infra merah pada panjang 806.25cm^{-1} menunjukkan danya ester sulfat pada posisi 2 dari anhidrogalaktosa merupakan karakteristik dari iota-karagenan. Hasil penelitian lainnya tentang karagenan menyatakan bahwa ester sulfat ditunjukkan pada panjang gelombang 1240-1260 Choppin and Wallen (1993) dan Pereira (2006), begitu juga dengan hasil penelitian Correa & Diaz *et al.* (1990) ester sulfat ditunjukkan pada panjang gelombang 1250 dan 1370 cm^{-1} sedangkan Deslandes *et al.* (1990) ester sulfat serapan panjang gelombangnya 1240cm^{-1} .

Dari hasil identifikasi dengan spektrokopi infarmerah dan uraian dari panjang gelombang maka dapat disimpulkan bahwa karagenan yang dianalisis merupakan tipe iota. Hal ini didapatkannya adanya, galaktosa 2-sulfat dan 4-sulfat, 3,6-anhidrogalaktosa serta gugus ester sulfat.

Sifat fisik karagenan

Kekuatan gel, derajat putih dan viskositas

Sifat fisik karagenan yang di analisis adalah kekuatan gel, viskositas, derajat putih. Hasil analisis sifat fisik karagenan pada Tabel 2.

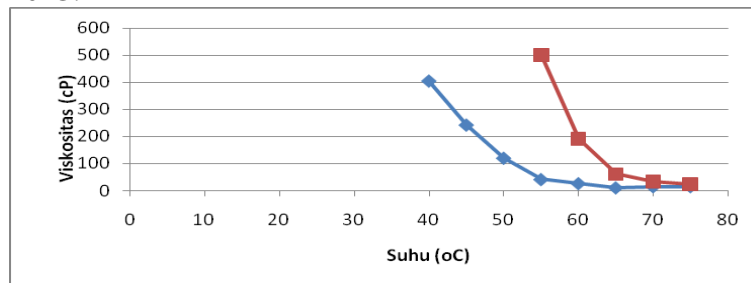
Tabel 2. Karakteristik sifat fisik karagenan dari perairan Sumenep

Parameter	Sumenep	Karagenan standar (FAO ^{***})
Kekuatan gel (gf)	43 70. ± 0.69	20-500
Derajat putih (%)	37.74 ± 0.05	Krem-putih

Kekuatan gel merupakan sifat fisik yang utama, karena kekuatan gel menunjukkan kemampuan karagenan dalam pembentukan gel. Hasil pengukuran kekuatan gel karagenan dari perairan Sumenep menunjukkan nilai kekuatannya tidak terlalu tinggi. Hal ini disebabkan karena karagenan jenis *E. spinosum* tidak memiliki kekuatan gel yang tinggi dibandingkan dengan kekuatan gel dari *Eucheuma cottonii*. Kekuatan gel pada karagenan *E. spinosum* sesuai dengan sifatnya bahwa gelnya tidak keras, lembut, elastis dan cenderung stabil tanpa sineresis.

Hasil pengukuran derajat putih dari karagenan dengan skala 1-110 menunjukkan bahwa karagenan dari perairan Sumenep tidak berwarna putih tetapi cenderung berwarna krem, karagenan yang dihasilkan sebelum diekstrak tidak dilakukan pemutihan sehingga hasilnya tidak putih. Hasil analisis derajat putih dari karagenan komersial 65.14 dan 88.40% (Syamsuar 2006 dan Agustin 2010).

Sifat fisik lainnya adalah viskositas merupakan salah satu faktor yang utama pada karagenan *E. spinosum*. Viskositas pada karagenan berpengaruh terhadap pembentukan gel dan titik leleh, viskositas yang tinggi menghasilkan laju pelelehan dan pembentukan gel yang lebih tinggi dibandingkan dengan viskositas rendah. Nilai viskositas (Gambar 2), karagenan *E. spinosum* dari perairan Sumenep yang dianalisis dengan konsentrasi 0.5, 1.0 dan pada suhu 75 - 40⁰C.



Gambar 2. Hasil analisis viskositas karagenan dari perairan Sumenep pada konsentrasi larutan 0.5 %(b/b) biru, 1.0%(b/b) merah.

Gambar 2 terlihat bahwa viskositas karagenan dari Sumenep semakin rendah suhu menunjukkan nilai viskositasnya meningkat begitu sebaliknya kalau suhu meningkat maka viskositas turun. Selain pengaruh suhu, konsentrasi juga mempengaruhi nilai viskositas. Nilai viskositas karagenan pada konsentrasi 1.0 %(b/b) viskositasnya hanya dapat diukur sampai suhu 55⁰C, sedangkan pada konsentrasi 1.0% masih dapat diukur pada suhu 50⁰C dan konsentrasi 0.5% sampai suhu 40⁰C masih dapat terukur nilai viskositasnya. asil penelitian Moraino (1977)

mengemukakan bahwa viskositas karagenan terutama disebabkan oleh sifat karagenan sebagai polielektrolit. Gaya tolakan antara muatan–muatan negatif disepanjang rantai polimer yaitu ester sulfat mengakibatkan molekul air terimobilisasi.

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian ini karagenan dari perairan Sumenep memiliki karakteristik fisiko-kimia yang sesuai dengan standar FAO. Hasil analisis dengan FTIR menunjukkan bahwa karagenan dari perairan Sumenep merupakan karagenan tipe iota.

UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis mengucapkan terimakasih kepada Direktorat Pendidikan Tinggi, Kementerian Pendidikan Nasional yang telah memberikan dana penelitian Hibah Bersaing tahun 2011 dan Balai Besar Riset Pengolahan produk dan Bioteknologi Kelautan dan Perikanan, Kementerian Perikanan dan kelautan yang telah memfasilitasi pelaksanaan penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- [AOAC]. Association of Official Analytical Chemist. 2006. Edisi Revisi. Edisi 18 2005. Official Methods of Analysis. Washington DC.
- Compo VL, Kawano DF, da Silva Jr DB, Carvaospho I. 2009. Carrageenans: Biological properties, chemical modifications and structural analysis. A review. *Carbohydrate Polymers*, 77 (2), p.167-180.
- Coppin T & Wallen, E. 1993. A new rapid method of carrageenan identification by FT-IR-reflectance spectroscopy directly on dried, ground algal material. *Carbohydrat research*, 246, p, 51-58.
- Deslandes , E, P. Potin, M. Zinorin & J.Y, Floch. 1990. Contribution on the content and nature of the phycocolloid from (Cryptonemiales, Rhodopyta). *Hydrobiologia* 204/205, p, 603-608.
- Istini, S. dan Suhaimi., 1998, *Manfaat dan Pengolahan Rumput Laut*, Lembaga Oseanologi Nasional, Jakarta.
- [FAO] Food Agricultural Organization. 2004. carrageenan. <http://apps3.fao.org/jecfa/additive specs/docs/9/additive-0836.htm>.

- JECFA at 57th and published in FNP 52 (2001). A group ADI not specified for carrageenan and processed *Eucheuma seaweed* was established.
- Marine Colloid FMC. 1978. Raw material test laboratory standar paractise. Marine colloid div. Corp. Springfield. New Yersey USA.
- Moirano AL. 1977. Sulfat polysaccharidhes. Di dalam HD Gram (ed). The Avi Publishing Company Inc. Westport. Connenticut.
- Pelegrin Y.F., Robledo D., and Azamar, J.A.,(2006), Carrageenan of *Eucheuma isiforme* (Solieriaceae, Rhodophyta) from Yucatanm Mexico. I. Effect of Extraction Conditions”, *Botanica Marina*, 49, pp.65-71.
- Pereira, L. 2006. Identification of phycocolloid by vibrational spectroscopy. In A.T. Critchey, M. Ohno, and B. Iargo (Eds). World seaweed-on authoritative system. ETI Information service Ltd.
- Rotbart M, I. Neeman, A. Nussinovitch, I.J, Kopelman and U. Cogan. 1988. The extration of carrageenan and its effect on the gel texture. *Int. J. of Food Science and Technology* 22, p, 991-599.
- Suwandi, 1992, *Isolasi dan Identifikasi Karaginan Dari Rumput Laut Eucheuma cottonii*, Lembaga Penelitian Universitas Sumatra Utara, Medan.
- Usov, A. I. Structural analysis of red seaweed galactans of agar and carrageenan groups. *Food Hydrocolloids*, 1998, 12, 301–308.
- 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: Aplication in Research and Industry, *Trend in Food Science and Technology*, 13, 73-92.