

Karakteristik Lignin Empat Jenis Bambu (*Lignin Characteristic of Four Bamboo Species*)

Deded S Nawawi*, Rita K Sari, Nyoman J Wistara, Adesna Fatrawana, Puji Astuti,
Wasrin Syafii

Departemen Hasil Hutan, Fakultas Kehutanan, Institut Pertanian Bogor
Jl. Lingkar Akademik Kampus IPB Dramaga Bogor

*Penulis korespondensi: dsnawawi@apps.ipb.ac.id

Abstract

Lignin is one of the major component of bamboo, together with cellulose and hemicellulose, which may differ comparing to wood lignin. Lignin characteristics of four bamboos species, i.e. betung (*Dendrocalamus asper*), ampel (*Bambusa vulgaris*), andong (*Gigantochloa nigrociliata*), and tali (*Gigantochloa apus*) were investigated. As lignin characteristics; lignin content and proportion of lignin monomer were investigated by Klason method, UV spectrophotometry, and Pyrolysis Gas-Chromatography analysis, respectively. Lignin content of bamboos varies depending on species and position of sample. Bamboo lignin was categorized into syringyl-guaiacyl-p-hydroxyphenil (S-G-H) lignin. There was high correlation between proportion of syringyl unit with acid-soluble lignin obtained during Klason lignin procedure.

Keywords: bamboo, guaiacyl, lignin, *p*-hydroxyphenil, syringyl

Abstrak

Lignin adalah komponen utama bambu bersama dengan selulosa dan hemiselulosa yang kadar dan sifat kimianya berbeda dibandingkan dengan kayu. Karakteristik lignin empat jenis bambu, yaitu betung (*Dendrocalamus asper*), ampel (*Bambusa vulgaris*), andong (*Gigantochloa nigrociliata*), dan tali (*Gigantochloa apus*) telah diteliti untuk kadar dan komposisinya. Kadar lignin dan proporsi monomer penyusun bambu diuji dengan metode Klason, lignin terlarut asam, dan analisis gas-kromatografi-pirolisis. Kadar lignin bambu bervariasi menurut jenis dan posisi dalam batang. Lignin bambu termasuk kategori lignin siringil:guaiasil-p-hidroksifenil (S-G-H) dengan proporsi tertentu. Proporsi unit siringil berkorelasi positif dengan kadar lignin terlarut asam dalam penentuan lignin Klason.

Kata kunci: bambu, guaiasil, lignin, *p*-hidroksifenil, siringil

Pendahuluan

Lignin merupakan salah satu komponen kimia penyusun bahan berlignoselulosa yang berperan penting terhadap sifat pengolahan dan penggunaannya. Kadar dan reaktifitas lignin adalah karakteristik lignin yang banyak terkait dengan sifat pengolahan dan penggunaan bahan berlignoselulosa. Selain kadar lignin Klason, kadar lignin terlarut asam merupakan salah satu parameter sifat kimia lignin yang tidak hanya berkaitan

dengan kadar lignin di dalam kayu atau non-kayu, akan tetapi juga diduga berkaitan dengan reaktivitas monomer penyusun lignin (Matsushita *et al.* 2004). Reaktivitas lignin dalam kayu dapat diduga oleh proporsi tipe monomer penyusunnya. Hal ini karena adanya perbedaan reaktivitas antara unit siringil dibandingkan dengan guaiasil penyusun lignin (Tsutsumi *et al.* 1995, Yasuda *et al.* 2001).

Dalam kayu daun lebar, proporsi monomer penyusun lignin sering dinyatakan sebagai nisbah unit siringil terhadap guaiasil (nisbah S/G). Proporsi unit siringil dalam lignin siringil-guaiasil sangat beragam (Akiyama *et al.* 2005, Santos *et al.* 2012) akibatnya perbedaan reaktivitas ligninnya pun sangat tinggi (Nawawi *et al.* 2017b).

Pada umumnya lignin non-kayu (misalnya bambu) berbeda dengan kayu dalam kadar dan sifat kimianya (Salmela *et al.* 2008, Maulana *et al.* 2018, Murda *et al.* 2018). Lignin bambu digolongkan sebagai lignin siringil-guaiasil-*p*-hidroksifenil (Sjostrom 1991). Lignin rumput-rumputan; termasuk bambu; lebih kompleks karena selain mengandung unit guaiasil, siringil dan *p*-hidroksifenil, juga mengandung sejumlah ester-terikat *p-coumaric acid* (Ros *et al.* 2007). Pengetahuan terhadap lignin bambu penting juga dipahami sebagai upaya pemanfaatan bambu yang lebih baik. Penelitian ini bertujuan untuk mengukur kadar lignin Klason dan lignin terlarut asam empat jenis bambu pada posisi batang yang berbeda (bagian ruas dan buku), serta kaitannya dengan proporsi tipe monomer penyusun lignin.

Bahan dan Metode

Persiapan bahan

Jenis bambu yang diteliti terdiri atas bambu betung (*Dendrocalamus asper*), ampel (*Bambusa vulgaris*), andong (*Gigantochloa nigrociliata*), dan tali (*G. apus*). Sampel uji diambil dari bagian ruas dan buku pada bagian pangkal, tengah, dan ujung dalam satu batang bambu. Sampel bambu untuk analisis kimia disiapkan dalam bentuk partikel berukuran 40-60 mesh. Sampel uji dipisahkan antara bagian ruas dan buku setiap jenis bambu. Potongan kecil

sampel kering udara digiling dengan alat *Willey mill* dan disaring dengan alat saringan bertingkat sampai diperoleh partikel lolos saringan 40 mesh dan tertahan saringan 60 mesh.

Ekstraksi etanol-toluena

Prosedur ini bertujuan untuk menyiapkan serbuk bambu bebas ekstraktif. Metode ekstraksi berdasarkan pada standar TAPPI T 204 om 88 (TAPPI 1988). Serbuk bambu (5 g) diekstraksi dengan campuran pelarut etanol-toluena (1:2 v/v) selama 8 jam. Sampel dicuci dengan etanol dan diekstraksi dengan air panas selama 3 jam. Sampel dioven pada suhu 103 ± 2 °C hingga beratnya mencapai konstan.

Penentuan kadar lignin Klason

Pengujian kadar lignin dilakukan berdasarkan TAPPI T 222 om 88 dengan modifikasi (Dence 1992). Serbuk bebas ekstraktif (1 g) dihidrolisis dengan 10 ml asam sulfat 72% selama 3 jam pada suhu 20 ± 1 °C, sambil diaduk sesekali setiap 15 menit reaksi. Sampel diencerkan sampai konsentrasi asam sulfat 3%. Hidrolisis dilanjutkan pada suhu 121 °C selama 30 menit dengan alat *autoclave*. Lignin diendapkan, disaring dan dibilas dengan air destilata hingga bebas asam. Residu lignin dioven pada suhu 103 ± 2 °C didinginkan dalam desikator dan ditimbang. Kadar lignin Klason dinyatakan dalam persen terhadap berat kerng sampel.

Penentuan kadar lignin terlarut asam

Filtrat dari hasil penentuan lignin Klason digenapkan volumenya menjadi 1000 ml kemudian diambil 15 ml untuk diuji dengan *spectrophotometer* UV. Sebagai larutan standar, sampel blanko dibuat dari 10 ml asam sulfat 72% yang digenapkan volumenya menjadi 1000 ml.

Panjang gelombang yang dipakai adalah 205 nm dan koefisien adsorpsi 110 L g⁻¹ cm⁻¹. Kadar lignin terlarut asam dinyatakan dalam persen terhadap berat kering sampel.

Penentuan nisbah monomer lignin

Jenis bambu yang memiliki perbedaan kadar lignin yang besar diuji nisbah siringil-guaiasil (nisbah S/G). Pengukuran monomer siringil dan guaiasil lignin diuji dengan menggunakan metode *Pyrolysis Gas Chromatography-Mass Spectrometry* (Pyr-GC-MS). Nisbah S/G merupakan perbandingan antara konsentrasi relatif dari produk pirolisis siringil terhadap guaiasil lignin (Dence 1992).

Hasil dan Pembahasan

Kadar lignin

Kadar lignin Klason dan lignin terlarut asam bambu bervariasi antar jenis dan antar posisi dalam batang bagian buku dan ruas. Lignin Klason dan lignin terlarut asam bagian buku berkecenderungan lebih tinggi

dibandingkan dengan bagian ruas (Tabel 1). Kadar lignin Klason dan lignin terlarut asam bambu yang diteliti lebih mendekati kadar lignin kayu daun lebar daripada kayu daun jarum. Lignin kayu daun lebar berkisar 20-25% (Sjostrom 1991) dengan kadar lignin terlarut asam sekitar 1-5% (Akiyama *et al.* 2005, Nawawi *et al.* 2016, 2017ab) sedangkan lignin jenis kayu daun jarum umumnya berkisar 26-32% (Sjostrom 1991) dengan kadar lignin terlarut asam lebih rendah dari 1% (Akiyama *et al.* 2005). Kadar lignin-terlarut asam bambu yang cukup tinggi berkorelasi dengan tipe lignin bambu yang tergolong lignin guaiasil-siringil (Salmela *et al.* 2008). Seperti halnya dalam lignin siringil-guaiasil kayu daun lebar, perbedaan kadar lignin terlarut asam dihasilkan dari lignin dengan nisbah siringil-guaiasil berbeda (Akiyama *et al.* 2005).

Lignin kayu daun lebar termasuk kelompok lignin guaiasil-siringil, sedangkan lignin kayu daun jarum termasuk lignin guaiasil (Sjostrom 1991).

Tabel 1 Kadar lignin Klason, lignin terlarut asam, dan total lignin pada empat jenis bambu

Jenis bambu	Bagian	Lignin Klason, %	Lignin terlarut asam, %	Total lignin, %	Lignin terlarut asam/ Total lignin, %
<i>D. asper</i>	Buku	27,56	1,45	29,01	5,00
	Ruas	27,34	1,34	28,68	4,67
	Rataan	27,45	1,40	28,84	4,84
<i>G. nigrociliata</i>	Buku	24,08	1,48	25,56	5,79
	Ruas	23,10	1,04	24,10	4,32
	Rataan	23,59	1,26	24,83	5,06
<i>B. vulgaris</i>	Buku	20,04	1,62	21,66	7,48
	Ruas	21,26	1,52	22,78	6,67
	Rataan	20,65	1,57	22,22	7,08
<i>G. apus</i>	Buku	24,84	1,69	26,53	6,37
	Ruas	24,57	1,40	25,97	5,39
	Rataan	24,70	1,54	26,25	5,88

Pembentukan lignin terlarut asam ini diduga berkorelasi dengan adanya unit siringil dalam lignin, seperti yang terdapat pada lignin kayu daun lebar (Nawawi *et al.* 2016, 2017). Indikasi tersebut didukung oleh adanya korelasi antara lignin terlarut asam dengan kadar metoksil dalam kayu (Akiyama *et al.* 2005) karena kelimpahan kadar metoksil berbeda untuk tipe monomer lignin mulai dari siringil, guaiasil, dan *p*-hidroksifenil (Sjostrom 1991).

Proporsi monomer penyusun lignin bambu

Berdasarkan unit monomernya, lignin secara umum dikelompokkan ke dalam lignin guaiasil dalam kayu daun jarum (*softwood*), lignin guaiasil-siringil dalam kayu daun lebar (*hardwood*), dan lignin guaiasil-siringil-*p*-hidroksifenil dalam rumput-rumputan. Lignin rumput-rumputan termasuk bambu tersusun atas unit-unit guaiasil, siringil, dan *p*-hidroksifenil (Higuchi 2006). Kandungan masing-masing unit monomer penyusun lignin berbeda pada setiap jenis dan posisi dalam batang bambu (Tabel 2). Kadar relatif unit siringil lignin pada bambu yang diteliti berkisar 23,34-53,27%, guaiasil berkisar 37,64-65,56%, dan *p*-hidroksifenil berkisar 4,22-17,20%. Walaupun secara umum lignin bambu memiliki tipe lignin guaiasil-siringil yang sama dengan jenis kayu daun lebar, akan tetapi lignin bambu

memiliki kandungan unit *p*-hidroksifenil tinggi seperti lignin jenis kayu daun jarum. Lignin kayu daun jarum mengandung sekitar 10% unit *p*-hidroksifenil (Akiyama *et al.* 2005).

Gambar 1 menunjukkan bahwa sampel bambu yang memiliki kadar lignin terlarut asam tinggi ligninnya memiliki proporsi unit monomer siringil tinggi atau nisbah S/G tinggi. Penelitian Matsushita *et al.* (2004) menunjukkan bahwa pembentukan lignin terlarut asam selama prosedur lignin Klason lebih ditentukan oleh tingkat reaktivitas dari masing-masing unit monomer penyusun lignin. Fraksi lignin terlarut asam selama metode Klason terutama fragmen lignin-karbohidrat kompleks antara unit siringil dengan karbohidrat.

Polimer lignin dengan nisbah siringil-guaiasil rendah bisa menyebabkan molekul lignin memiliki tingkat kondensasi tinggi. Hal ini disebabkan tingginya proporsi unit monomer guaiasil yang berpotensi membentuk ikatan karbon-karbon yang lebih banyak dibandingkan dengan unit siringil. Kondisi tersebut akan berpengaruh pada proses pengolahan kayu, misalnya dalam proses *pulping* karena jumlah ikatan dalam polimer lignin yang semakin banyak mengakibatkan kebutuhan bahan kimia pemasak yang semakin banyak dengan waktu proses yang semakin lama.

Tabel 2 Proporsi jenis monomer penyusun lignin bambu dengan metode Pyr-GC-MS

Jenis bambu	Lignin terlarut asam, %	Proporsi S : G : H, %
<i>D. asper</i>	1,45	43,16 : 51,42 : 5,46
<i>G. nigrociliata</i>	1,48	30,67 : 52,13 : 17,20
<i>B. vulgaris</i>	1,62	53,27 : 37,64 : 9,10
<i>D. asper</i>	1,34	23,34 : 65,56 : 11,10
<i>G. nigrociliata</i>	1,04	30,75 : 62,31 : 6,94
<i>B. vulgaris</i>	1,52	46,26 : 49,52 : 4,22

Ket.: S=siringil, G=guaiasil, H=p=hidroksifenil

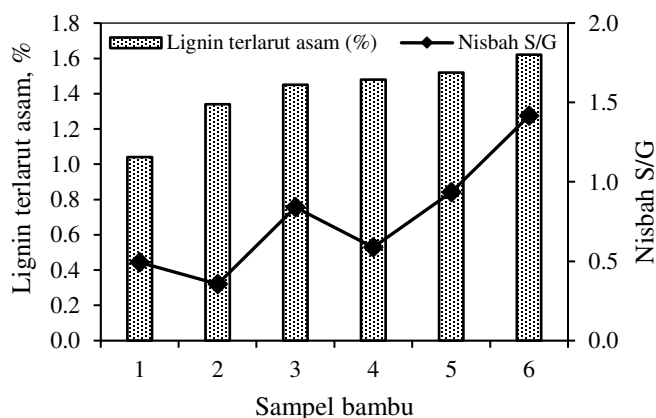
Lignin bambu yang termasuk tipe siringil-guaiasil dapat memiliki reaktivitas tinggi pada proses delignifikasi karena memiliki *phenolic hydroxyl* tinggi (Salmela *et al.* 2008), ikatan ether tinggi dan proporsi bentuk erythro struktur ikatan β -O-4 tinggi, serta *less condensed* (Akiyama *et al.* 2005, Nawawi *et al.* 2007a) sehingga lebih reaktif saat proses delignifikasi alkali (Nawawi *et al.* 2017b, Shimizu *et al.* 2012).

Korelasi lignin terlarut asam dan nisbah siringil-guaiasil

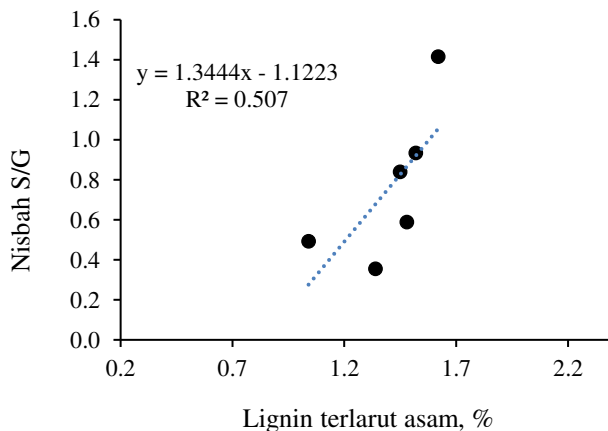
Kadar lignin terlarut asam berkorelasi positif dengan proporsi siringil dalam lignin bambu dengan koefisien korelasi $r=0,72$ (Gambar 2). Korelasi kedua

parameter tersebut telah ditunjukkan sebelumnya dalam jenis kayu daun lebar (Nawawi *et al.* 2017a, 2017b).

Indikasi yang sama dirunjukkan pula oleh adanya korelasi positif antara kadar lignin terlarut asam dengan kadar metoksil (Akiyama *et al.* 2005). Kadar metoksil semakin tinggi berkaitan dengan tingginya unit siringil karena unit siringil memiliki kandungan metoksil lebih tinggi dibandingkan dengan unit guaiasil (Sjostrom 1991). Berdasarkan perbedaan reaktivitas unit guaiasil dan siringil (Matsushita *et al.* 2004), selama prosedur lignin Klason unit guaiasil terdegradasi dan segera membentuk produk kondensasi yang stabil pada perlakuan asam sulfat 72%.



Gambar 1 Nisbah lignin siringil-guaiasil dan kadar lignin terlarut asam.



Gambar 2 Korelasi antara lignin terlarut asam dengan nisbah siringil-guaiasil.

Korelasi antara lignin terlarut asam dengan nisbah siringil-guaiasil penting berkaitan dengan pengolahan bambu, misalnya proses *pulping*, karena komposisi unit penyusun lignin merupakan parameter penting dalam proses delignifikasi. Menurut Salmela *et al.* (2008), bambu berpotensi sebagai bahan baku yang baik untuk pembuatan pulp karena memiliki serat panjang dan lignin bertipe siringil-guaiasil yang memiliki reaktivitas tinggi. Nisbah siringil-guaiasil menjadi parameter kunci reaktivitas lignin dalam proses *pulping* alkali (Nawawi *et al.* 2017b) sehingga banyak digunakan sebagai parameter penduga laju delignifikasi atau kemudahan suatu bahan baku kayu dalam proses *pulping* (Shimizu *et al.* 2012, Santos *et al.* 2012, del Rio *et al.* 2005). Hal yang sama dapat berlaku juga untuk bambu karena lignin bambu termasuk golongan lignin guaiasil-siringil sama dengan kayu daun lebar.

Kadar lignin secara kuantitatif berpengaruh pada kebutuhan bahan kimia pemasak dalam proses *pulping*, sedangkan nisbah siringil-guaiasil berpengaruh pada kemudahan lignin tersebut didegradasi dan dilarutkan. Unit siringil memiliki reaktivitas yang lebih tinggi dibandingkan dengan unit guaiasil, misalnya dalam kondisi alkali (Tsutsumi *et al.* 1995). Tingginya reaktivitas unit siringil dapat meningkatkan efisiensi dalam proses *pulping* karena reaksi delignifikasi dapat berlangsung lebih cepat dan pemakaian bahan kimia dapat diminimalkan (Chiang 2006).

Kesimpulan

Kadar lignin bambu, baik lignin Klason maupun lignin terlarut asam memiliki nilai yang beragam pada antar jenis dan posisi dalam batang. Lignin bambu termasuk tipe lignin guaiasil-siringil-*p*-

hidroksifenil (lignin SGH) dengan proporsi sekitar 37,90% : 53,10% : 9,00%. Terdapat korelasi positif ($r = 0,72$) antara kadar lignin terlarut asam dengan nisbah siringil-guaiasil (nisbah S/G).

Daftar Pustaka

- Akiyama T, Goto H, Nawawi DS, Syafii W, Matsumoto Y, Meshitsuka G. 2005. *Erythro/threo* Ratio of β -O-4-structures as an important structural characteristic of lignin. Part 4: Variation in the *erythro/threo* ratio in softwood and hardwood lignins and its relation to syringyl/ guaiacyl ratio. *Holzforschung*. 59: 276-281.
- Chiang VL. 2006. Monolignol biosynthesis and genetic engineering of lignin in trees, a review. *Environ Chem Lett*. 4:143–146.
- Del Rio JC, Guitierrez A, Hernando M, Landin P, Romero J, Martinez AT. 2005. Determining the effluence of eucalypt lignin composition in paper pulp yield using Pyr-GC/MS. *J Analytical Applied Pyrolysis*. 74:110-115.
- Dence CW. 1992. *The Determination of Lignin*. Di dalam: Lin SY, Dence CW, editors. *Methodes in Lignin Chemistry*. Berlin: Springer-Verlag. hlm. 33-61.
- Higuchi T. 2006. Look back over the studies of lignin biochemistry. *J Wood Sci*. 52(1):2-8.
- Maulana MI, Nawawi DS, Wistara NJ, Sari RK, Nikmatin S, Maulana S, Park SH, Febrianto F. 2018. Perubahan kadar komponen kimia bambu andong akibat perlakuan *steam*. *JITKT*. 16(1):84-93.
- Matsushita Y, Kakehi A, Miyawaki S, Yasuda S. 2004. Formation and

- chemical structures of acid soluble lignin II: Reaction of aromatic nuclei model compound with xylan in the presence of a counterpart for condensation, and behavior of lignin model compound with guaiacyl and syringyl nuclei in 72% sulfuric acid. *J Wood Sci.* 50:136-141.
- Murda RA, Nawawi DS, Maulana S, Maulana MI, Park SH, Febrianto F. 2018. Perubahan kadar komponen kimia pada tiga jenis bambu akibat proses *steam* dan pembilasan. *JITKT.* 16(2):103-115
- Nawawi DS, Syafii W, Akiyama T, Matsumoto Y. 2016. Characteristics of syringyl-guaiacyl lignin in reaction wood in gymnosperm *Gnetum gnemon* L. *Holzforchung.* 70(7):593-602.
- Nawawi DS, Akiyama T, Syafii W, Matsumoto Y. 2017a. Characteristic of β -O-4 structure in different reaction wood lignins of *Eusideroxylon zwageri* T.et B. and four other woody species. *Holzforchung.* 71(1):11-20.
- Nawawi DS, Syafii W, Tomoda I, Uchida Y, Akiyama T, Yokoyama T, Matsumoto Y. 2017b. Characteristics and reactivity of lignin in *Acacia* and *Eucalyptus* woods. *J Wood Chem Technol.* 37(4):273-282.
- Obst JR. 1982. Guaiacyl and syringyl lignin composition in hardwood cell components. *Holzforchung.* 36:143-152.
- Ros LVG, Jose M, Pomar EF, Merino F, Cuella J, Barcelo AR. 2007. The monomer composition controls the $\Sigma\beta$ -O-4/ ΣO -4 end monomer ratio the linear lignin fraction. *J Wood Sci.* 53: 314-319
- Salmela M, Alen R, Vu MTH. 2008. Description of kraft cooking and oxygen-alkali delignification of bamboo by pulp and dissolving material analysis. *Industrial Crops Prod.* 28 (1): 47-55.
- Santos RB, Capanema EA, Balakshin MY, Chang H, Jameel H. 2012. Lignin structural variation in hardwood species. *J Agric Food Chem.* 60:4923-4930
- Shimizu S, Yokoyama T, Akiyama T, Matsumoto Y. 2012. Reactivity of lignin with different composition of aromatic syringyl/guaiacyl structures and *erythro/threo* side chain structures in β -O-4 type during alkaline delignification: As a basis for the different degradability of hardwood and softwood lignin. *J Agric Food Chem.* 60(26):6471-6476.
- Sjostrom E. 1991. *Wood Chemistry : Fundamentals and Applications.* San Diego: Academic Press.
- Tsutsumi Y, Kondo R, Sakai K, Imamura H. 1995. The different of reactivity between syringyl lignin and guaiacyl lignin in alkaline system. *Holzforchung.* 49:423-428.
- Yasuda S, Fukushima K, Kakehi A. 2001. Formation and chemical structures of acid soluble lignin I: sulfuric acid treatment time and acid soluble lignin content of hardwood. *J Wood Sci.* 47: 69-72.
- Riwayat naskah:
Naskah masuk (*received*): 21 Juli 2018
Diterima (*accepted*): 9 September 2018