

EKSTRAK RUMPUT LAUT (*Kappaphycus alvarezii*) SEBAGAI CROSS LINKING AGENT PADA PEMBENTUKAN EDIBLE FILM GELATIN KULIT IKAN NILA HITAM (*Oreochromis mossambicus*)

Seaweed (*Kappaphycus alvarezii*) Extract as a Cross Linking Agent for Edible Film Formation from Black Tilapia (*Oreochromis mossambicus*) Skin Gelatin

Doddy Sutono¹, Yudi Pranoto²

¹Fakultas Perikanan dan Ilmu Kelautan, Universitas Mulawarman, Jl. Gunung Tabur, Kampus Gunung Kelua Samarinda 75124

²Jurusan Teknologi Pangan dan Hasil Pertanian, Fakultas Teknologi Pertanian, Universitas Gadjah Mada, Jl. Flora No. 1,

Bulaksumur, Yogyakarta 55281

Email: doddysutono@yahoo.com

ABSTRAK

Gelatin kulit ikan nila hitam (*Oreochromis mossambicus*) berpotensi sebagai pembentuk *edible film* namun perlu modifikasi untuk meningkatkan sifat mekanik dan bariernya terhadap uap air. Salah satu modifikasi adalah dengan penambahan *cross linking agent*. Ekstrak rumput laut *Kappaphycus alvarezii* mengandung senyawa fenol yang ketika dioksidasi akan berubah menjadi *quinone* sehingga diharapkan dapat berperan sebagai *cross linking agent*. Tujuan penelitian ini adalah untuk mengetahui karakteristik *edible film* gelatin kulit *O. mossambicus* dengan perlakuan penambahan ekstrak *K. alvarezii* teroksidasi. Pembuatan larutan *film* dilakukan dengan menambahkan ekstrak *K. alvarezii* (E) dengan konsentrasi; 0%(E0); 2%(E1); 4%(E2); 6%(E3); 8%(E4) (v/w) dari masing-masing perlakuan berat gelatin (G) yaitu 3g(G1); 6g(G2); 9g(G3); 12g(G4) dalam 150 ml aquades yang mengandung 10% gliserol (w/w) dari gelatin. Larutan dilakukan pengadukan pada suhu 50°C selama 30 menit, dan dikeringkan dalam kabinet *dryer* suhu 50°C. Penambahan ekstrak *K. alvarezii* teroksidasi memberikan pengaruh pada *tensile strenght (TS)*, *elongation at break* yang lebih tinggi. Nilai TS tertinggi ditunjukkan oleh perlakuan G4E1 (8% gelatin w/v, dan 2% ekstrak *K. alvarezii* v/w) yaitu sebesar 3,08 MPa, dengan nilai *water vapor permeability (WVP)* terkecil ditunjukkan pada *film* G4E1 yaitu sebesar $0,01 \times 10^{-10}$ g.H₂O/m.s.Pa. Pengamatan spektra FTIR dan mikrostruktur (SEM) menunjukkan indikasi terjadinya peningkatan ikatan *cross linking* pada G4E1 dibandingkan G4E0. Hasil pengamatan SEM pada *film* G4E1 menunjukkan struktur yang lebih kompak dibanding G4E0. Nilai TS yang tinggi dan WVP yang rendah pada sampel G4E1 kemungkinan disebabkan adanya optimasi konsentrasi penambahan ekstrak *K. alvarezii* teroksidasi untuk dapat membentuk ikatan *cross linking* secara optimal dengan gelatin.

Kata kunci: *Edible film*, *cross linking agent*, ekstrak *K. alvarezii* teroksidasi, *quinone*, gelatin, *O. mossambicus*

ABSTRACT

Black tilapia (*Oreochromis mossambicus*) skin gelatin was potential material for edible film formation. However, it needs some modifications to improve the mechanical and barrier properties. One of modification is by adding a cross linking agent. Seaweed extract *Kappaphycus alvarezii* containing phenol compounds was oxidized to be converted into quinone. It was expected to act as a cross linking agent. The purpose of this study was to determine the characteristics of edible film from black tilapia skin gelatin by adding with oxidized *K. alvarezii* extract. Edible film was made by addition of *K. alvarezii* extract (E) at concentration of 0%(E0); 2%(E1); 4%(E2); 6%(E3); 8%(E4) (v/w) for each gelatin concentrations (G) were 3g(G1); 6g(G2); 9g(G3); 12g(G4) into 150 ml distilled water containing 10% glycerol (w/w) of gelatin. Gelatin film solution was agitated at 50°C for 30 min and dehydrated in a cabinet dryer at 50°C. The addition of oxidized *K. alvarezii* extract increased tensile Strength (TS) and elongation at break properties. The highest TS was 3.08 MPa, shown by G4E1. The lowest water vapor permeability (WVP) was obtained by G4E1 (0.01×10^{-10} g. H₂O/m.s.Pa). Microstructure observation and FTIR spectra (SEM) also showed an increased cross linking bonds in

the G4E1 rather than in G4E0. The G4E1 seemd to be more compact than G4E0. The highest TS values and the lowest WVP on G4E1 were possibly caused by optimization concentration of the addition of oxidized *K. alvarezii* extract that could be optimum interaction with amino acid residues of polypeptide bond to form an optimal cross linking reaction.

Keywords: Edible film, cross linking agent, oxidized *K. alvarezii* extract, quinone, gelatin, *O. mossambicus*

PENDAHULUAN

Kualitas produk pangan antara lain dipengaruhi oleh kemasannya. Perkembangan teknologi pengemasan dewasa ini cenderung mengarah pada bahan yang *renewable*, mampu mempertahankan kualitas produk yang dikemasnya, dan bersifat aman. Penggunaan plastik sebagai bahan kemasan untuk makanan sudah umum digunakan, hal ini karena sifat plastik yang dapat menghambat oksidasi dan masuknya uap air. Plastik merupakan *film* sintetik dari bahan-bahan kimia sehingga mempunyai sifat *non-biodegradable*. Beberapa tahun terakhir dikembangkan pengemas *edible film* dari bahan alami yang bersifat *biodegradable* sehingga diharapkan dapat menjadi alternatif bahan pengemas yang mampu mempertahankan kualitas produk pangan.

Edible film adalah bahan pengemas produk pangan yang bersifat *biodegradable*. Perkembangan baru pembuatan *edible film* mengarah pada sumber biopolimer yang dapat diperbaharui. *Edible film* dapat mempertahankan kualitas makanan dengan menghambat transfer massa misalnya air, gas, aroma, dan lipid, sifatnya dapat langsung dikonsumsi, serta memberikan perlindungan langsung pada makanan ketika kemasan pertamanya dibuka (Piotrowska dkk., 2008). *Edible film* merupakan jenis kemasan yang sangat prospektif dan aman. Kelebihan *edible film* dibandingkan dengan kemasan sintetik adalah bersifat *edible*, alami, dan nontoksik. Optimasi fungsi *edible film* maupun *coating* sangat tergantung dari formula bahan pembuat *edible film* yang disesuaikan dengan kondisi bahan yang dilapisi. Karakteristik *edible film* dapat dicapai dengan perbaikan proses dalam menciptakan kondisi yang memungkinkan terjadinya ikatan silang atau *cross linking* antar makromolekul untuk membentuk jaringan yang kontinyu dan memiliki stabilitas mekanik yang tinggi.

Menurut Tharanathan (2003), perkembangan baru pembuatan *edible film* akan mengarah pada sumber biopolimer yang dapat diperbaharui. Sumber biopolimer utama untuk membuat *edible film* adalah lemak, polisakarida, dan protein. Derivat protein yang sering digunakan sebagai biopolimer penyusun *edible film* adalah gelatin. Gelatin cukup potensial sebagai bahan baku *edible film* mengingat volume produksinya yang tinggi. Produksi gelatin dunia tahun 2007 sebesar 326.000 ton, dimana 46% dihasilkan dari kulit babi, 29,4 % dari kulit sapi, serta 23,1% dari tulang babi dan sapi,

sedangkan sumber gelatin lain termasuk ikan hanya sebesar 1,5% saja dari total produksi gelatin dunia (Gomez dkk., 2009), sehingga potensi pengembangan gelatin dari kulit ikan masih sangat besar. Penolakan gelatin yang bersumber dari kulit babi dan sapi bagi konsumen penganut keyakinan tertentu seperti Islam, Yahudi, dan Hindu juga dapat membawa dampak kemungkinan pengembangan produksi gelatin dari kulit ikan sebagai alternatif atau pengganti gelatin yang bersumber dari babi dan sapi.

Sifat fisik dan mekanik *edible film* yang dihasilkan dari kulit ikan bervariasi tergantung pada komposisi asam amino, spesies dan proses pembuatannya (Gomez dkk., 2009). Jenis kulit ikan yang potensial untuk dimanfaatkan sebagai sumber gelatin adalah kulit ikan nila hitam (*O. mossambicus*). Menurut Jamilah dan Harvinder (2002), gelatin dari kulit ikan nila hitam mempunyai viskositas, titik leleh, dan *gel strength*, serta total kandungan asam amino yang lebih tinggi daripada gelatin ikan nila merah (*O. nilotica*).

Menurut Leuenberger (1991), *edible film* yang dihasilkan dari gelatin kulit ikan akan mempunyai sifat fungsional yang lebih rendah daripada gelatin yang bersumber dari mamalia (babi dan sapi), sehingga perlakuan kimia dan fisik sering diterapkan untuk memodifikasi jaringan polimer melalui ikatan silang atau *cross-linking* pada rantai-rantai polimernya. Bahan kimia sebagai agen *cross linking* yang biasa ditambahkan adalah *gossypol*, *formaldehyde*, dan *glutaraldehyde* (Marquie dkk., 1995), sedangkan enzim yang biasa digunakan adalah *transglutaminase* (Mariniello dkk., 2003). Beberapa bahan kimia sebagai *cross linking agent* tersebut mempunyai sifat toksik dan berharga mahal (Cao dkk., 2007), sehingga perlu adanya *cross linking agent* yang murah, alami, *renewable* dan aman dikonsumsi serta mampu meningkatkan sifat *barrier* dan fisik gelatin ikan, khususnya pada pembentukan *edible film*.

Rumput laut berpotensi sebagai bahan tambahan pada gelatin ikan untuk membentuk *edible film* yang murah, keberadaannya berlimpah, dan dapat terbarukan (*renewable*). Terdapat sekitar 6000 spesies rumput laut yang telah diklasifikasikan pada kelas yang berbeda (Abugoch dkk., 2003). Wilayah perairan Indonesia sendiri mempunyai 782 jenis rumput laut dan hanya 18 jenis dari 5 *genus* yang telah diperdagangkan, dan dari 5 *genus* tersebut baru *Eucheumma* dan *Gracillaria* yang sudah dibudidayakan (Anggadireja dkk.,

2008). Menurut Athukorala dkk (2003), ekstrak rumput laut mengandung senyawa fenol, yang dapat terkonversi menjadi *quinone* ketika dioksidasi, dan berpotensi menjadi *cross linking agent* pada pembentukan *edible film* (Rattaya dkk., 2009), sehingga penambahan ekstrak rumput laut teroksidasi diharapkan mampu meningkatkan kualitas *edible film* gelatin nila hitam. Penelitian penggunaan ekstrak rumput laut *K. alvarezii* sebagai *cross linking agent* pada pembentukan *edible film* gelatin nila hitam belum pernah dilakukan. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengetahui karakteristik dan komposisi terbaik antara gelatin kulit nila dan ekstrak rumput laut (*K. Alvarezii*) teroksidasi pada pembentukan *edible film*.

METODE PENELITIAN

Alat dan Bahan

Alat yang digunakan pada penelitian ini adalah timbangan analitik (Denver Instrument Comp.; M-120), pH meter (Hanna HI 98103, Mauritius), *waterbath shaker* (Sibata; WS-240), *cabinet dryer* (Eyela Windy Oven, WFO-601SD), *universal testing machine Instron Co.*, (Zwick Z.05, DO-FBO.5TS VI.5, Jerman), micrometer (Gotech GT-315A), *chrommamoter* (CR 310 minolta), *scanning electron microscopy* (SEM) (JEOL Model JSM T300 Scanning Microscope), FTIR merk Shimadzu, Jerman, *magnetic stirrer*, WVP cup, *homogenizer* (T25 Ultra Turrex), *sentrifuged model RC-5B*, *rotary evaporator (Rotapovor)*. Bahan dasar berupa kulit ikan nila hitam (*O. mossambicus*) diperoleh dari sisa produksi pengolahan *fillet* PT. Aquafarm Nusantara, Semarang. Rumput laut jenis *K. alvarezii* diperoleh dari perairan pantai Jepara, Jawa Tengah dan bahan-bahan kimia yang digunakan untuk kepentingan preparasi dan analisis.

Ekstraksi Gelatin Kulit Nila

Proses ekstraksi gelatin kulit ikan mengacu pada metode Gomez dkk. (2009), dengan menggunakan asam asetat. Kulit ikan kering direndam dalam aquades 1:4 (*w/v*), pada suhu ruang selama 4 jam kemudian dilakukan pencucian dan perebusan dalam air suhu 100°C, selama 1 menit. Kulit hasil rebusan dibersihkan dan dilakukan pemotongan ukuran 1 x 1 cm kemudian dilakukan perendaman dengan asam asetat 0,05M 1:4 (*w/v*), pada suhu ruangan selama 10 jam. Setelah itu dilakukan pencucian kembali dengan air tawar, kemudian dilakukan ekstraksi menggunakan aquades 1:3 (*w/v*) pada suhu 80°C selama 2 jam. Filtrat diperoleh dengan menyaring hasil proses ekstraksi tersebut dengan kain blacu 4 lapis, kemudian dilakukan penuangan filtrat sebanyak 500 ml kedalam nampan plastik ukuran 24 x 32 cm dan dilakukan pengeringan dalam *cabinet dryer* bersuhu 55°C selama 48

jam sampai terbentuk lembaran gelatin. Lembaran gelatin kemudian digiling sehingga didapatkan gelatin dalam bentuk serbuk.

Ekstraksi Rumput Laut

Proses ekstraksi rumput laut mengacu pada metode Rattaya dkk. (2009), dengan sedikit modifikasi. Sebanyak 5 g tepung rumput laut kering ukuran 50 mesh dengan kadar air 10% dilakukan pelarutan dengan etanol sebanyak 150 ml, kemudian dilakukan pencampuran dengan *homogenizer* pada 10.000 g selama 2 menit, selanjutnya dilakukan pengadukan pada homogenat menggunakan *magnetic stirrer* pada suhu ruangan selama 30 menit. Setelah itu dilakukan sentrifugasi pada 5.000 g selama 10 menit pada suhu ruangan. Supernatan yang terbentuk kemudian dievaporasi pada suhu 40°C untuk mendapatkan ekstrak rumput laut dalam bentuk kristal. Proses oksidasi ekstrak rumput laut dilakukan dengan pelarutan kristal ekstrak dalam *de-ionised water* 10 mg/ml (*w/v*), pH 9, dan dilakukan *bubbling* oksigen pada suhu 40°C selama 0,5 jam.

Pembuatan Edible Film

Pembuatan *edible film* gelatin kulit ikan dengan penambahan ekstrak rumput laut mengacu pada metode Pranoto dkk. (2007), metode *casting* dengan modifikasi metode Rattaya dkk. (2009). Gelatin ikan (sesuai perlakuan 2%, 4%, 6%, dan 8% *w/v*) dilarutkan dalam aquades yang mengandung 10% gliserol (*w/w*) dari gelatin. Oksidasi ekstrak rumput laut dilakukan dengan melarutkan ekstrak pada *de-ionised water* dengan konsentrasi 10 mg/ml kemudian dilakukan *bubbling* pada pH 9, suhu 40°C selama 30 menit menggunakan *shaker waterbath*. Film forming solution (FFS) dibentuk dengan penambahan ekstrak rumput laut teroksidasi (0%, 2%, 4%, 6%, 8% (*v/w*) pada masing-masing perlakuan berat gelatin kemudian diaduk menggunakan *hot plate magnetic stirrer* suhu 50°C selama 30 menit. FFS kemudian dituangkan pada nampan ukuran 25 x 15 cm, selanjutnya dikeringkan dalam *cabinet dryer* 50°C selama 24 jam dan dilakukan pelepasan lembaran *edible film* dari cetakan.

Analisis kandungan senyawa fenol sebelum dan sesudah oksidasi pada ekstrak rumput laut ditentukan dengan penentuan kandungan total fenol (total phenolic compound) (Kahkonen dkk., 1999). Pengujian yang dilakukan pada sampel *edible film* meliputi uji *tensile strength* dan *elongasi (elongation of break /EAB)* (ASTM, 1995a), permeabilitas uap air (*water vapor permeability/WVP*) (ASTM, 1995b.), *fourier transform infra red spectroscopy* (FTIR), dan mikrostruktur dengan *scanning electron microscope* (SEM).

Kombinasi perlakuan konsentrasi gelatin dan ekstrak rumput laut teroksidasi menghasilkan 20 perlakuan, dengan pengkodean sebagai berikut:

- G1E0 : 2% gelatin w/v, dan 0% ekstrak *K.alvarezii* v/w
- G1E1 : 2% gelatin w/v, dan 2% ekstrak *K.alvarezii* v/w
- G1E2 : 2% gelatin w/v, dan 4% ekstrak *K.alvarezii* v/w
- G1E3 : 2% gelatin w/v, dan 6% ekstrak *K.alvarezii* v/w
- G1E4 : 2% gelatin w/v, dan 8% ekstrak *K.alvarezii* v/w
- G2E0 : 4% gelatin w/v, dan 0% ekstrak *K.alvarezii* v/w
- G2E1 : 4% gelatin w/v, dan 2% ekstrak *K.alvarezii* v/w
- G2E2 : 4% gelatin w/v, dan 4% ekstrak *K.alvarezii* v/w
- G2E3 : 4% gelatin w/v, dan 6% ekstrak *K.alvarezii* v/w
- G2E4 : 4% gelatin w/v, dan 8% ekstrak *K.alvarezii* v/w
- G3E0 : 6% gelatin w/v, dan 0% ekstrak *K.alvarezii* v/w
- G3E1 : 6% gelatin w/v, dan 2% ekstrak *K.alvarezii* v/w
- G3E2 : 6% gelatin w/v, dan 4% ekstrak *K.alvarezii* v/w
- G3E3 : 6% gelatin w/v, dan 6% ekstrak *K.alvarezii* v/w
- G3E4 : 6% gelatin w/v, dan 8% ekstrak *K.alvarezii* v/w
- G4E0 : 8% gelatin w/v, dan 0% ekstrak *K.alvarezii* v/w
- G4E1 : 8% gelatin w/v, dan 2% ekstrak *K.alvarezii* v/w
- G4E2 : 8% gelatin w/v, dan 4% ekstrak *K.alvarezii* v/w
- G4E3 : 8% gelatin w/v, dan 6% ekstrak *K.alvarezii* v/w
- G4E4 : 8% gelatin w/v, dan 8% ekstrak *K.alvarezii* v/w

Analisis Statistik

Rancangan percobaan penelitian ini menggunakan rancangan acak lengkap dengan 3 kali ulangan. Data yang diperoleh dianalisis menggunakan ANOVA pada tingkat kepercayaan 95%. Apabila hasil ANOVA memperlihatkan adanya beda nyata antar perlakuan, maka analisis dilanjutkan dengan uji *duncan multiple range test* (DMRT) pada tingkat kepercayaan 95% (Hanafiah, 2008).

HASIL DAN PEMBAHASAN

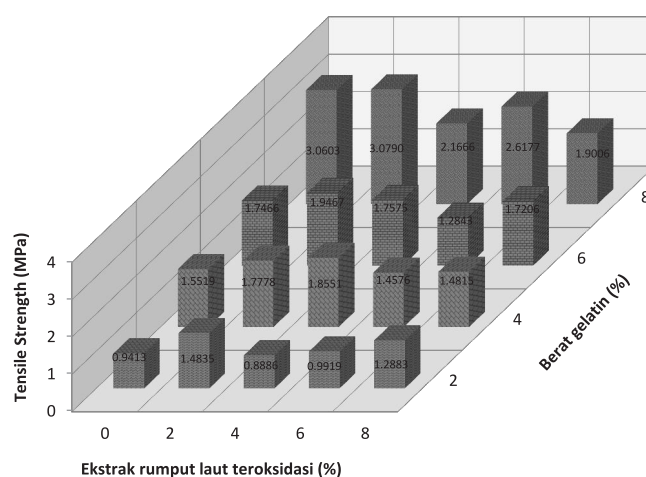
Kandungan Total Fenol

Kandungan total fenol (TPC) pada ekstrak rumput laut awal sebesar $12,74 \pm 0,61$ mg GAE/g. Hasil pengukuran nilai TPC pada ekstrak rumput laut teroksidasi adalah sebesar $0,0920 \pm 0,072$ mg GAE/g. Berkurangnya kandungan senyawa fenol ini mengindikasikan terjadinya konversi fenol menjadi *quinone* yang nantinya dapat bereaksi dengan rantai-rantai samping polipeptida pada gelatin membentuk ikatan kovalen C-N atau C-S (Strauss dan Gibson, 2004).

Tensile Strength dan Elongation at Break

Hasil pengamatan pengukuran TS, disajikan pada Gambar 1. Nilai rata-rata terendah untuk TS adalah $0,888 \pm 0,28$ MPa dari sampel G1E2 (2% gelatin w/v, dan 2% v/w

ekstrak rumput laut teroksidasi), dan yang tertinggi didapatkan nilai sebesar $3,079 \pm 1,62$ MPa pada sampel G4E1 (8% gelatin w/v, dan 2% v/w ekstrak rumput laut teroksidasi). Hasil analisis TS gelatin *film* cenderung meningkat pada penambahan ekstrak rumput laut teroksidasi sebesar 2% dibanding tanpa penambahan ekstrak rumput laut teroksidasi pada masing-masing perlakuan berat gelatin. Peningkatan nilai TS ini senada dengan pengaruh penambahan *cross linking* agent pada matriks *film* gelatin kulit nila. Pada penambahan *gellan* sebesar 1g/100g terhadap *edible film* dari gelatin kulit nila dibandingkan dengan kontrol (tanpa penambahan *gellan*), juga terjadi peningkatan TS dari $101,56 \pm 1,56$ MPa menjadi $109,76 \pm 1,11$ MPa (Pranoto dkk., 2007).

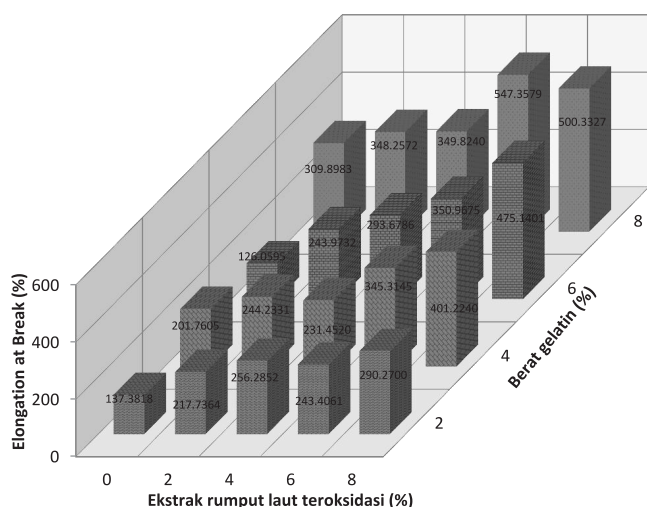


Gambar 1. Tensile strength edible film

Faktor yang mempengaruhi kuat tarik atau TS pada *film* menurut Gontard dkk. (1993) adalah kandungan konsentrasi bahan penyusun dan *plasticizer*, terutama sifat kohesi struktural. Kohesi struktural adalah kemampuan polimer untuk menentukan kuat atau tidaknya ikatan antara rantai molekul diantara polimer. Bahan penyusun *edible film* dari hidrokoloid protein yang mengandung asam amino sistein, penting untuk pembentukan *film*, karena mampu membentuk ikatan kovalen disulfida. Ikatan disulfida ini dibentuk oleh adanya interaksi antara gugus sulfhidril (SH) yang teroksidasi pada rantai protein, dan semakin meningkat jumlah gugus SH memiliki korelasi positif dengan kekuatan regang sebuah *film* (Handa dkk., 1999).

Hasil pengamatan elongasi sebagaimana disajikan pada Gambar 2. Nilai elongasi terendah ditunjukkan G3E0 (6% gelatin w/v, dan 0% v/w ekstrak rumput teroksidasi) yaitu sebesar $126,06 \pm 2,18$ %, dan nilai elongasi tertinggi ditunjukkan oleh G4E3 (8% gelatin w/v, dan 6% v/w ekstrak rumput laut teroksidasi) sebesar $547,36 \pm 43,73$ %. Hasil

analisis varian nilai elongasi antar sampel menunjukkan adanya beda nyata antar perlakuan ($\alpha=0,05$) dan % elongasi juga mempunyai kecenderungan semakin meningkat dengan semakin bertambahnya konsentrasi gelatin dan ekstrak rumput laut teroksidasi yang ditambahkan. Peningkatan nilai % elongasi juga ditunjukkan pada hasil penelitian Pranoto dkk. (2007), dimana dari nilai $5,08 \pm 0,37$ % pada *film* gelatin kulit nila sebagai kontrol, setelah dilakukan penambahan *gellan* 1g/100g meningkat menjadi $5,37 \pm 0,41$ %, dan % elongasinya semakin meningkat menjadi $6,24 \pm 0,42$ % setelah mengalami penambahan *gellan* sebesar 2g/100g.



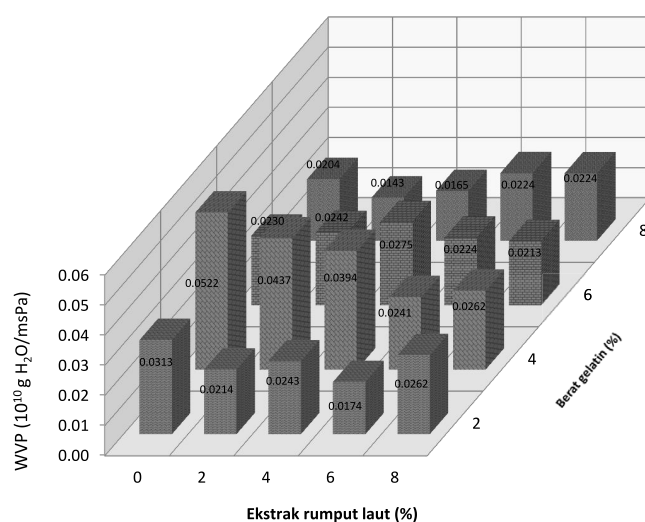
Gambar 2. Elongation at break edible film

Water Vapor Permeability

Pengamatan WVP *edible film* gelatin sebagaimana disajikan pada Gambar 3. Nilai WVP tertinggi sebesar $0,0315 \pm 0,0165 \times 10^{-10}$ g.H₂O/ m.s.Pa, pada sampel G1E0 (2% gelatin w/, dan 0% v/w ekstrak rumput laut teroksidasi), sedangkan nilai WVP tekecil adalah $0,0144 \pm 0,0039 \times 10^{-10}$ g.H₂O/m.s.Pa, pada G4E1 (8% gelatin w/v dan 2% v/w ekstrak rumput laut teroksidasi). Hasil pengujian analisis varian tidak menunjukkan beda nyata antar perlakuan ($\alpha=0,05$). Nilai WVP *edible film* yang kecil menggambarkan sifat barrier terhadap uap air yang lebih baik. Pada hasil penelitian Pranoto dkk. (2007) juga menunjukkan nilai WVP yang cenderung menurun dengan penambahan *gellan*. Pada *film* gelatin kulit ikan nila kontrol nilai WVP sebesar $2,40 \pm 0,12$ g mm² h k Pa, ketika dilakukan penambahan *gellan* 1 g/100g nilai WVP menurun menjadi $1,79 \pm 0,12$ g mm² h k Pa, sedangkan pada konsentrasi *gellan* 2 g/100g nilai WVP film semakin menurun menjadi $1,75 \pm 0,03$ g mm² h k Pa.

Menurut Hoque dkk (2011), penurunan nilai WVP pada *edible film* kemungkinan disebabkan oleh adanya penurunan volume bebas polimer matrik sebagai akibat meningkatnya

cross linking melalui ikatan hidrogen dan interaksi hidrofobik karena penambahan ekstrak herbal pada gelatin *film*. Gelatin *film* yang diinkorporasi dengan ekstrak rumput laut secara signifikan menurunkan nilai WVP, dibandingkan dengan *film* kontrol (tanpa penambahan ekstrak rumput laut) (Rattaya dkk., 2009). Penurunan nilai WVP *edible film* berbahan dasar protein yang ditambahkan dengan ekstrak herbal ini kemungkinan disebabkan karena terjadinya perpanjangan rantai dan susunan alami residu asam amino (Hoque dkk., 2011). Perpanjangan rantai molekul gelatin tersebut sebagai akibat pengaturan kondisi *film forming solution* (FFS) pada pH alkali yang menyebabkan molekul gelatin akan lebih memanjang karena mengalami *stretching* atau *unfolding*. Semakin panjang rantai polipeptida gelatin akan dapat membentuk jaringan *film* yang lebih efektif (Haque dkk., 2011). Rantai polipeptida gelatin yang memanjang akan mengakibatkan interaksi yang lebih kuat antara protein dan ekstrak rumput laut sebagai akibat dari tereksposnya residu protein hidrofobik yang dapat berikatan dengan senyawa fenol (Abugoch dkk., 2003).



Gambar 3. Water vapor permeability edible film

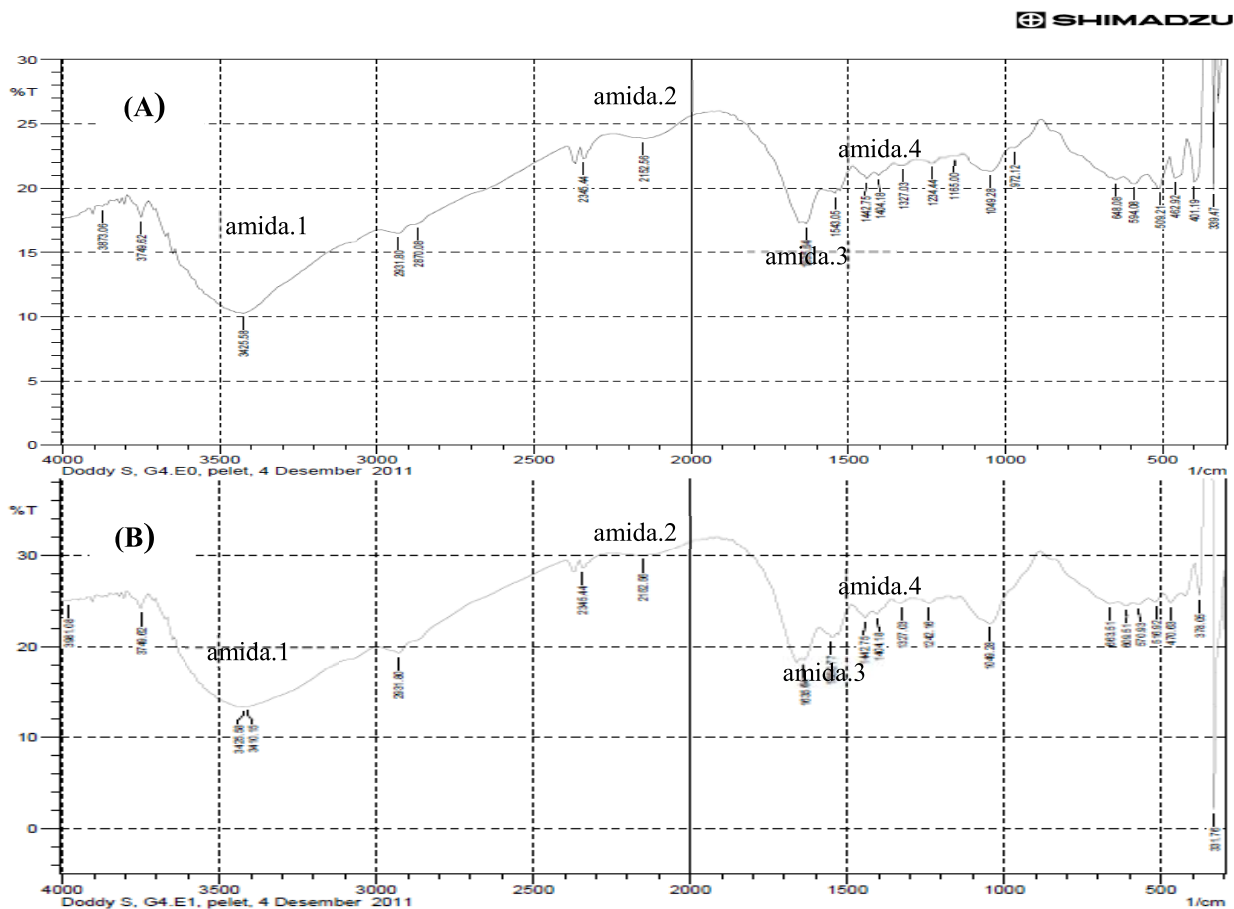
Senyawa fenol, baik yang tereduksi ataupun pada bentuk yang teroksidasi, dapat meningkatkan jumlah *cross linking* dari gelatin. Peningkatan *cross linking* menyebabkan bertambahnya retikulasi (lapisan rapat mirip kisi-kisi) pada jaringan yang akan menurunkan volume bebas matrik polimer, sehingga akan terjadi peningkatan jalur yang semakin berliku-liku bagi molekul air untuk melewati jaringan. Hal inilah yang menyebabkan penurunan jumlah difusi air melalui *film* (Cao dkk., 2007). Penghambatan proses difusi molekul air untuk melewati jaringan *film* yang kompleks tersebut mengakibatkan menurunnya nilai WVP.

Spektroskopi Fourier Transform Infrared (FTIR)

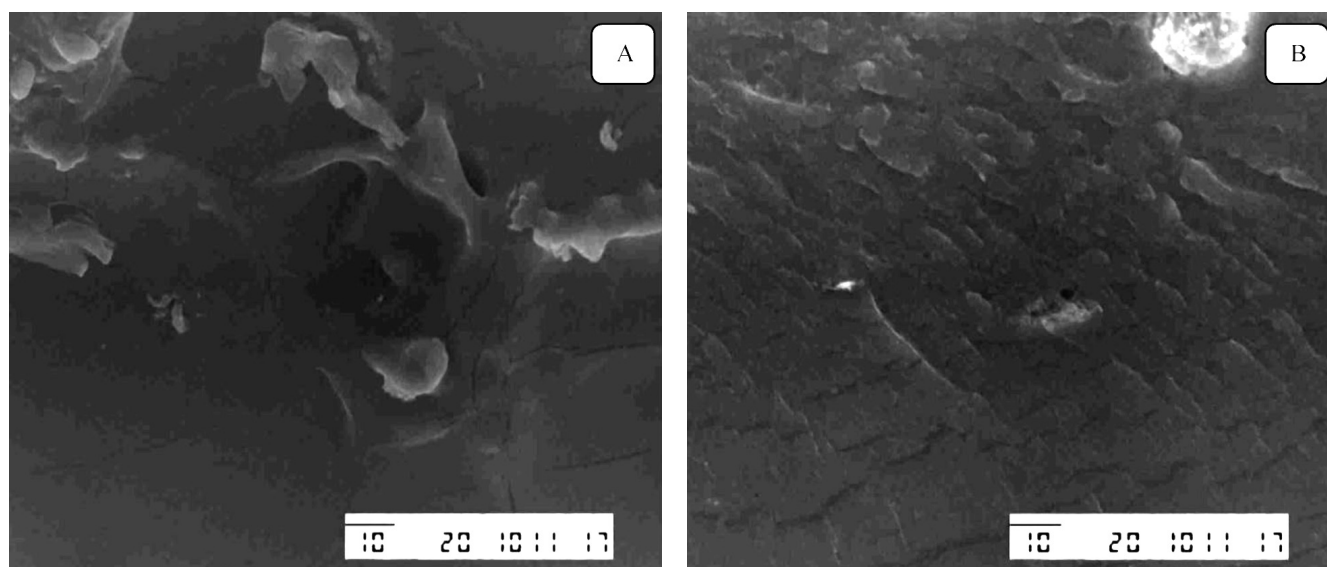
Pengamatan spektroskopi FTIR dilakukan untuk mengetahui keberadaan gugus fungsi NH (nitrogen-hidrogen) dan CN (karbon-nitrogen) atau CS (karbon-sulfur) dari *edible film* gelatin kulit nila dengan dan tanpa penambahan ekstrak rumput laut teroksidasi. Pengamatan dilakukan pada bilangan gelombang 400-4000 cm^{-1} dengan intensitas %T. Hasil pengamatan disajikan pada Gambar 4. Spektra FTIR *edible film* gelatin secara umum menunjukkan 4 tipe pola puncak dengan nilai intensitas transmitansi dan bilangan gelombang yang berbeda, yang dipresentasikan dengan amida 1, amida 2, amida 3, dan amida 4. Puncak bilangan gelombang pada amida 3, yaitu antara 1600 cm^{-1} sampai 1700 cm^{-1} yang menandakan adanya C=N dan C=O *stretching*, adalah puncak yang biasa digunakan untuk mengindikasikan adanya struktur sekunder protein seperti gelatin (Pranoto dkk., 2007).

Pada amida 1, dengan bilangan gelombang 3425,58 cm^{-1} pada G4E0 (8% gelatin w/v dan 0% v/w ekstrak rumput

laut teroksidasi) mengindikasikan adanya NH-stretching berpasangan dengan ikatan hidrogen. Bilangan gelombang pada amida 1 berubah intensitasnya dari 10,26 (A) menjadi 13,45 (B) pada bilangan gelombang yang sama (3425,58 cm^{-1}). Pada amida 2 dengan bilangan gelombang 2345,44 cm^{-1} terjadi perubahan intensitas dari 22,28 (A) menjadi 28,65 (B). Perubahan nilai bilangan gelombang pada masing-masing daerah bilangan gelombang ini juga merupakan penanda terdapatnya gugus fungsi CS, sedangkan pada amida.4, yaitu pada bilangan gelombang 1550,77 cm^{-1} pada sampel (B) mengindikasikan terdapatnya gugus fungsi CN. Secara umum penambahan ekstrak rumput laut teroksidasi memberikan intensitas lebih tinggi pada puncak masing-masing amida dibanding tanpa penambahan ekstrak rumput laut teroksidasi pada *edible film*. Hal ini mengindikasikan adanya interaksi antara senyawa fenol teroksidasi dengan gugus NH_2 pada gelatin yang menyebabkan gelatin mengalami *cross linking* (Hoque dkk., 2011).



Gambar 4. FTIR *edible film* gelatin; (A) 8% gelatin w/v, dan 0% v/w ekstrak *K.alvarezii* teroksidasi) dan (B) 8% gelatin w/v, dan 2% v/w ekstrak *K.alvarezii* teroksidasi))



Gambar 5. Mikrostruktur penampang melintang *edible film* (SEM) dengan perbesaran 1000x ; A: G4E0 (8% gelatin w/v, dan 0% v/w ekstrak rumput laut teroksidasi), dan B: G4E1 (8% gelatin w/v, dan 2% v/w ekstrak rumput laut teroksidasi)

Mikrostruktur Penampang Melintang *Edible Film* (SEM)

Sampel *edible film* yang diamati adalah G4E0 (8% gelatin w/v, dan 0% v/w ekstrak rumput laut teroksidasi) sebagai pembanding terhadap sampel G4E1 (8% gelatin w/v, dan 2% v/w ekstrak rumput laut teroksidasi) untuk mewakili pengaruh penambahan ekstrak rumput laut teroksidasi. Hasil pengamatan disajikan pada Gambar 5.

Pada penampang melintang sampel *film* gelatin yang tidak ditambahkan dengan ekstrak rumput laut teroksidasi (Gambar 5A), terlihat strukturnya lebih berongga, tidak kompak, mempunyai alur jaringan yang acak dan menunjukkan zonasi yang tidak kontinyu, sedangkan dengan penambahan ekstrak rumput laut (Gambar 5B) terlihat lebih kasar dengan penampakan alur jaringan yang kompak dan kontinyu. Menurut Rattaya dkk. (2009), bentuk penampakan mikrostruktur yang kompak dan lebih kasar pada sampel mungkin disebabkan karena adanya peningkatan pengikatan antara senyawa fenol dengan untaian protein melalui ikatan kovalen dan non-kovalen, sedangkan zona yang tidak kontinyu pada sampel mungkin terkait dengan pembentukan alur atau *channel* pada saat proses pengeringan *film*.

KESIMPULAN

Penambahan konsentrasi ekstrak rumput laut (*Kappaphycus alvarezii*) teroksidasi pada masing-masing perlakuan berat gelatin cenderung memberikan pengaruh pada *tensile strength*, *elongation at break* yang semakin tinggi, nilai *water vapor permeability* menunjukkan nilai yang cenderung lebih

rendah dibanding tanpa penambahan ekstrak rumput laut teroksidasi. Pengamatan mikrostruktur pada *film* dengan penambahan ekstrak rumput laut juga menunjukkan struktur yang lebih kompak. Ekstrak rumput laut yang dioksidasi menyebabkan terjadinya konversi senyawa fenol menjadi *quinone* dan mampu berfungsi sebagai *cross linking agent* yang dapat ditunjukkan oleh perubahan nilai-nilai TS, EAB, WVP, FTIR dan pengamatan SEM pada pembentukan *edible film* dari gelatin kulit nila hitam (*Oreochromis mossambicus*).

DAFTAR PUSTAKA

- Abugoch, L.E., Martinez, E.N. dan Anon. (2003). Influence of extracting solvent upon the structural properties of amaranth (*Amaranthus hypochondriacus*) glutenin. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* **51**: 4060–4065.
- Anggadiredja, T.J., Zalnika, A., Purwoto dan Istiani (2008). *Rumput Laut, Pembudidayaan, Pengolahan dan Pemasaran Komoditas Perikanan Potensial*. Penebar Swadaya, Jakarta.
- ASTM (1995a). Standar Test Methode for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. *American Society for Testing and Material* 882-95. Philadelphia.
- ASTM (1995b). Standart Test Methode for Water Vapor Transmission of Materials. *American Society for Testing and Materials*. E96-99. Philadelphia.

- Athukorala, Y., Lee, K.W., Song, C.B., Ahn, C.B., Shin, T.S., Cha, Y.J., Shahidi, F. dan Jeon (2003). Potential antioxidant activity of marine red alga *Grateloupia filicina* extracts. *Journal of Food Lipids* **10**: 251–265.
- Cao, N., Fu, Y. dan He, J. (2007). Mechanical properties of gelatin films cross-linked, respectively, by ferulic acid and tannin acid. *Food Hydrocolloids* **21**: 575–584.
- Gomez-Guillen, M.C., Perez-Mateos, M., Gomez-Estaca, E., Lopez-Caballero, E., Gimenez, B. dan Montero, P. (2009). Fish gelatin: a renewable material for developing active biodegradable films. *Trends in Food Science and Technology* **20**: 3–16.
- Gontard, N., Guilbert, S. dan Lug, J.L. (1993). Water and glycerol a plasticizer affect mechanical and water vapor barrier properties of in edible wheat gluten film. *Journal of Food Science* **58**: 190-195.
- Hanafiah, K.A. (2008). *Rancangan Percobaan Teori dan Aplikasi*. Edisi revisi-11. Raja Grafindo Persada, Jakarta.
- Handa, A.A., Genanadios, Froning, G.W., Kuroda, N. dan Hanna, M.A. (1999). tensile, solubility and electrophoretic properties of eggwhite films as affected by surface sulfhydryl group. *Journal of Food Science* **64**(1): 82-85.
- Hoque, M.S., Benjakul, S. dan Prodpran, T. (2011). Effect of partial hydrolysis and plasticizer content on properties of film from cuttlefish (*Sepia pharaonis*) skin gelatin. *Food Hydrocolloids* **25**: 82-90.
- Jamilah, B. dan Harvinder, K.G. (2002). Properties of gelatin from skin of fish-black tilapia (*Oreochromis mossambicus*) and red tilapia (*Oreochromis nilotica*). *Food Chemistry* **77**: 81-84.
- Kahkonen, M.P., Hopia, A.I., Vuorela, H.J., Rauha, J.P., Pihlaja, K. dan Kujala, T.S. (1999). Antioxidant activity of plan extracts containing phenolic compounds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **57**: 792-797.
- Leuenberger, B.H. (1991). Investigation of viscosity and gelation properties of different mammalian and fish gelatins. *Food Hydrocolloids* **5**: 353–361.
- Mariniello, L., Di Pierro, P., Esposito, C., Sorrentino, A., Masi, P. dan Porta, R. (2003). Preparation and mechanical properties of edible pectin-soy flour obtained in the absence or presence of transglutaminase. *Journal of Biotechnology* **102**: 191–198.
- Marquie, C., Aymard, C., Cuq, J.L. dan Guilbert, S. (1995). Biodegradable packaging made from cottonseed flour: formation and improvement by chemical treatments with gossypol, formaldehyde, and glutaraldehyde. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **43**: 2762–2767.
- Piotrowska, B., Sztuka, K., Kolodziejska, I. dan Dobrosielska, E. (2008). Influence of transglutaminase or 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide (EDC) on properties of fish skin gelatin film. *Food Hydrocolloids* **22**: 1362-1371.
- Pranoto, Y., Lee, C.M. dan Park, H.J. (2007). Characterization of fish gelatin films added with gellan and k-carrageenan. *LWT Food Science and Technology* **40**: 766-774.
- Rattaya, S., Benjakul, S. dan Prodpran, T. (2009). Properties of fish skin gelatin film incorporated with seaweed extract. *Food Engineering* **95**: 151-157.
- Straus, G. dan Gibson, S.M. (2004). Plant phenolics as cross-linkers of gelatin gels and gelatin-based coacervates for use as food ingredients. *Food Hydrocolloids* **18**: 81-89.
- Tharanathan, R.N. (2003). Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. *Trends in Food Science and Technology* **14**: 71-78.