

KARAKTERISTIK FISIKO KIMIA KAPPA KARAGINAN HASIL DEGRADASI MENGGUNAKAN HIDROGEN PEROKSIDA

Physico Chemical Characteristic of Kappa Carrageenan Degraded Using Hydrogen Peroxide

Rizky Febriansyah Siregar, Joko Santoso, Uju*

Departemen Teknologi Hasil Perairan Fakultas Perikanan dan Ilmu Kelautan
Institut Pertanian Bogor, Jalan Lingkar Akademik, Kampus IPB, Bogor 16680, Telepon 0251-8622915;
Faks. 0251-8622916

*Korespondensi: ujusadi@gmail.com

Diterima: 30 September 2016/ Review: 30 November 2016/ Disetujui: 12 Desember 2016

Cara sitasi: 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.

Abstrak

Kappa karaginan adalah polisakarida yang umum digunakan pada industri pangan, kosmetik, tekstil dan percetakan sebagai bahan pengental, penstabil dan pembentuk gel. Hidrogen peroksida (H_2O_2) merupakan jenis oksidator yang kuat untuk degradasi polisakarida. Hidrogen peroksida memiliki beberapa keunggulan yaitu harganya yang murah, mudah untuk didapatkan dan ramah lingkungan. Metode degradasi menggunakan hidrogen peroksida adalah teknologi yang didasarkan pada pembentukan radikal hidroksil reaktif yang menyerang ikatan glikosidik dari polisakarida yang menghasilkan penurunan bobot molekul polisakarida. Penelitian ini bertujuan menganalisis pengaruh konsentrasi hidrogen peroksida, suhu dan waktu degradasi terhadap bobot molekul kappa karaginan murni. Perubahan struktur pada degradasi kappa karaginan dikarakterisasi dengan viskometer, SEM dan FTIR. Konsentrasi hidrogen peroksida, suhu dan waktu degradasi secara signifikan menurunkan bobot molekul dan perubahan fungsi struktur kappa karaginan murni. Bobot molekul terendah kappa karaginan murni terdegradasi dihasilkan dari perlakuan konsentrasi hidrogen peroksida 3%, suhu 80°C dan waktu degradasi selama 4 jam.

Kata kunci: degradasi, hidrogen peroksida, kappa karaginan

Abstract

Kappa carrageenan is polysaccharide that widely used in food, pharmaceutical, cosmetic, textile and printing industries as coagulate agent, stabilizer and gelling agent. Hydrogen peroxide (H_2O_2) is strong oxidator to degrade polysaccharide. Hydrogen peroxide has some advantages such as cheap, easy to get and safety environment. Degradation method using hydrogen peroxide is a technology based on establishment radical hydroxile reactive that attack the glycosidic of polysaccharides as a result reducing in molecular weight of polysaccharide. The aims of this study were to analyze the effect of hydrogen peroxide concentration, temperature and degradation time to molecular weight of refined kappa carrageenan. Structural changes on kappa carrageenan degradation were characterized by viscometer, SEM and FTIR. Hydrogen peroxide concentration, temperature and degradation time were significantly reducing molecular weight and changes in the structural function of refined kappa carrageenan. The lowest molecular weight of refined kappa carrageenan degraded was obtained from the treatment 3% of hydrogen peroxide at temperature 80°C and degradation time for 4 hours.

Keywords: degradation, hydrogen peroxide, kappa carrageenan

PENDAHULUAN

Rumput laut merupakan komoditas hasil perikanan yang dapat menjadi sumber devisa negara dan potensial untuk dikembangkan.

Tingginya permintaan pasar akan komoditas rumput laut selama lima tahun terakhir menyebabkan terjadinya peningkatan yang signifikan terhadap produksi rumput laut.

Menurut data Kementerian Kelautan dan Perikanan (2014), produksi rumput laut di Indonesia pada tahun 2010 mencapai 2.963.556 ton dan meningkat menjadi 10.234.357 ton pada tahun 2014.

Rhodophyceae (alga merah) merupakan satu di antara jenis rumput laut di Indonesia yang memiliki nilai ekonomis penting. *Kappaphycus alvarezii* adalah salah satu jenis *Rhodophyceae* di Indonesia yang memiliki peluang pasar yang cukup potensial. Berdasarkan data statistik FAO pada tahun 2014 produksi *Kappaphycus alvarezii* mencapai sekitar 9.053.044 ton. Permintaan akan ketersediaan *Kappaphycus alvarezii* sangat tinggi karena jenis rumput laut ini dapat dimanfaatkan sebagai penghasil kappa karaginan yakni senyawa polisakarida yang umum digunakan pada industri pangan, farmasi, komestik, tekstil dan percetakan sebagai bahan pengental, penstabil dan pembentuk gel dikarenakan sifat daya ikat airnya yang tinggi (Campo *et al.* 2009). Besarnya kebutuhan kappa karaginan terus meningkat seiring perkembangan industri yang memanfaatkan kappa karaginan sebagai bahan baku dalam menghasilkan suatu produk. Selama ini kappa karaginan yang diproduksi secara komersial masih memiliki berat molekul yang besar dan kemampuan larutnya sangat kecil, sehingga membatasi aplikasinya lebih lanjut (Sun *et al.* 2015).

Waktu sepuluh tahun terakhir metode degradasi karaginan untuk mendapatkan karaginan dengan bobot molekul lebih kecil melalui pemutusan ikatan glikosidik menjadi topik yang menarik untuk dibahas. Beberapa penelitian yang melaporkan tentang pengembangan metode degradasi karaginan telah banyak dilakukan, misalnya metode degradasi dengan asam klorida (Kalitinik *et al.* 2013; Yuan dan Song 2005), enzim karagenase (Kalitinik *et al.* 2013) dan radiasi (Abad *et al.* 2009). Saat ini penelitian yang mengkaji tentang pemanfaatan hidrogen peroksida (H_2O_2) untuk proses degradasi kappa karaginan yang dihasilkan dari rumput laut *Kappaphycus alvarezii* masih belum dilaporkan.

Li *et al.* (2010) menyatakan bahwa hidrogen peroksida (H_2O_2) merupakan jenis oksidator

yang kuat untuk degradasi polisakarida. H_2O_2 memiliki beberapa keunggulan yaitu harganya yang murah, mudah didapatkan dan sifatnya yang ramah lingkungan. Metode degradasi polisakarida menggunakan H_2O_2 merupakan teknik yang didasarkan pada pembentukan radikal hidroksil reaktif (OH) yang merupakan jenis oksidator kuat dari proses penguraian H_2O_2 yang menyerang ikatan glikosidik pada polisakarida sehingga menyebabkan peningkatan jumlah rantai polimer dan penurunan bobot molekul pada produk polisakarida yang dihasilkan (Sun *et al.* 2009). Beberapa penelitian terdahulu tentang penggunaan H_2O_2 untuk degradasi beberapa jenis polisakarida telah banyak dilakukan seperti pada kitosan (Tian *et al.* 2004), pati (Zhu dan Bertoft 1997), alginat (Li *et al.* 2010) dan hemiselulosa (Fang *et al.* 1999). Berdasarkan pertimbangan tersebut maka perlu dilakukan suatu kajian mengenai potensi penggunaan hidrogen peroksida (H_2O_2) terhadap proses degradasi kappa karaginan yang berasal dari rumput laut *Kappaphycus alvarezii*. Penelitian ini bertujuan menganalisis pengaruh konsentrasi hidrogen peroksida, suhu dan waktu degradasi terhadap bobot molekul kappa karaginan murni.

BAHAN DAN METODE

Bahan dan Alat

Bahan baku yang digunakan dalam penelitian adalah rumput laut jenis *Kappaphycus alvarezii* yang diperoleh dari perairan Desa Labuhan Kertasari Kecamatan Taliwang Kabupaten Sumbawa Barat Nusa Tenggara Barat. Bahan kimia yang digunakan antara lain akuades, isopropil alkohol (IPA) (Brataco Chemica, Indonesia), kalium hidroksida (KOH) (Merck, Jerman), hidrogen peroksida (H_2O_2) (Setia Guna, Indonesia) dan barium klorida ($BaCl_2$). Alat-alat yang digunakan adalah termometer, kain nilon (100 mesh), *waterbath shaker*, *magnetic stirrer*, viskometer Gilmond GV 2200 (Barnant Company, USA), *texture analyzer* TA-XT2i (Texture Technologies Corporation, USA), *Fourier Transform Infrared* (FTIR) Bruker Tensor 37 dan *Scanning Electron Microscopy* (SEM) M Zeiss Evo MA-10 (Carl Zeiss Group, Jerman).

Prosedur Penelitian Ekstraksi dan Karakterisasi Sifat Fisiko-Kimia Kappa Karaginan Murni (Hayashi *et al.* 2007)

Proses ekstraksi kappa karaginan murni mengacu kepada metode (Hayashi *et al.* 2007) dengan sedikit modifikasi. Prosedur ekstraksi diawali dengan perendaman 30 g rumput laut kering dalam 400 mL KOH 6% (b/v) selama 17 jam. Selanjutnya rumput laut dipanaskan pada suhu 80°C selama 2 jam dalam 800 mL KOH 6% (b/v). Setelah itu rumput laut dicuci dengan air mengalir untuk proses netralisasi dan selanjutnya diekstraksi dalam 800 mL akuades pada suhu 80°C selama 2 jam. Ekstrak rumput laut diencerkan dalam akuades hangat dengan rasio 1:4 (v/v) kemudian disaring menggunakan kain nylon (100 mesh). Filtrat yang dihasilkan dipresipitasi menggunakan IPA dengan rasio 1:1 (v/v). Kappa karaginan murni yang terpresipitasi dipisahkan dengan vakum filter kemudian dikeringkan dengan oven (60°C; 12 jam). Kappa karaginan murni yang kering dihitung rendemennya serta dikarakterisasi. Rendemen kappa karaginan murni dihitung dengan mengukur berat kappa karaginan murni kering yang dihasilkan dibandingkan dengan berat kering rumput laut awal (FMC Corp 1977). Karakterisasi kappa karaginan murni dilakukan berdasarkan standard *Food Agriculture Organization* (FAO) dan Badan Standard Nasional (BSN) meliputi viskositas, kekuatan gel, bobot molekul, kadar sulfat dan kadar abu tidak larut asam.

Degradasi Kappa Karaginan Murni (Li *et al.* 2010)

Degradasi kappa karaginan murni dilakukan dengan menggunakan hidrogen peroksida (H₂O₂) yang mengacu kepada metode Li *et al.* (2010) dengan sedikit modifikasi. Prosedur degradasi kappa karaginan murni dilakukan pada konsentrasi akhir karaginan 0,75% (b/v) menggunakan hidrogen peroksida dengan konsentrasi akhir 1, 2 atau 3% (v/v) kemudian dipanaskan pada suhu 40°C, 60°C atau 80°C dengan waktu selama 2, 3 atau 4 jam. Selanjutnya kappa karaginan murni didinginkan pada suhu ruang dan dipresipitasi menggunakan

IPA dengan rasio 1:1 (v/v). Kappa karaginan murni yang terpresipitasi dipisahkan dengan vakum filter dan dikeringkan dengan oven (60°C; 12 jam). Kappa karaginan murni kemudian dikarakterisasi dengan menghitung bobot molekul dengan pendekatan model viskositas. Lalu dianalisis gugus fungsi menggunakan *Fourier Transform Infrared* (FTIR) dan mikrostruktur menggunakan *Scanning Electron Microscopy* (SEM).

Analisis Sifat Fisik Kappa Karaginan Murni Viskositas (Uju 2005)

Larutan 1,5% kappa karaginan murni dipanaskan pada suhu 75°C. Sementara itu tabung viskometer juga dimasukkan ke dalam air pada suhu 75°C sehingga pengukuran yang diinginkan tercapai. Selanjutnya 5 mL larutan kappa karaginan murni dimasukkan ke dalam tabung viskometer hingga mencapai 75% volume tabung kemudian bola viskometer dimasukkan ke dalam tabung dan dilepaskan hingga jatuh sepanjang tabung viskometer. Selang waktu tempuh bola dicatat ketika melewati dua garis Fiduciary. Perhitungan viskositas disajikan pada persamaan sebagai 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)

Kekuatan gel (Hayashi *et al.* 2007)

Kappa karaginan murni dilarutkan dalam akuades pada konsentrasi 1,5% kemudian ditambahkan larutan KCl dengan konsentrasi 0,2%. Kekuatan gel larutan kappa karaginan murni diukur pada suhu 20°C menggunakan alat *texture analyzer* TA-XT2i.

Bobot molekul (Walstra 2003)

Nilai bobot molekul kappa karaginan murni ditentukan dari hasil perhitungan nilai viskositas intrinsik [η] yang diperoleh menggunakan ketentuan Mark-Houwink untuk kappa karaginan. Perhitungan bobot

molekul kappa karaginan murni disajikan pada persamaan sebagai berikut:

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

Keterangan:

M = Bobot molekul

η = Viskositas intrinsik

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

α = Konstanta Mark-Houwink (0,9)

Viskositas intrinsik (Distantina *et al.* 2011)

Nilai viskositas intrinsik kappa karaginan murni ditentukan dengan menghitung nilai viskositas relatif, viskositas spesifik dan viskositas reduksi pada konsentrasi kappa karaginan murni yang berbeda secara berurutan menggunakan persamaan sebagai berikut:

$$\text{Viskositas relatif} : \eta_{rel} = \frac{\eta_{larutan}}{\eta_{pelarut}}$$

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

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

Selanjutnya nilai viskositas intrinsik dihitung dengan mengekstrapolasi data dari hubungan grafik antara nilai viskositas reduksi (Y) dan nilai konsentrasi kappa karaginan murni (X) yang berbeda secara berurutan menggunakan metode Least Square.

Analisis Sifat Kimia Kappa Karaginan Murni

Kadar sulfat (FMC Corp. 1977)

Kappa karaginan murni sebanyak 1 g dimasukkan ke dalam labu erlenmeyer, kemudian ditambahkan 50 mL HCl 0,2N dan direfluks sampai mendidih selama 1 jam. Selanjutnya ditambahkan 25 mL larutan H₂O₂ (1:10) dan direfluks selama 6 jam sampai larutan menjadi jernih. Larutan dipindahkan ke dalam gelas piala dan dipanaskan sampai mendidih. Setelah itu ditambahkan 10 mL larutan BaCl₂ tetes demi tetes sambil diaduk di atas penangas air selama 2 jam. Endapan yang terbentuk disaring dengan

kertas saring tak berbau dan dicuci dengan akuades mendidih hingga bebas klorida. Kertas saring dikeringkan ke dalam oven pengering, kemudian diabukan pada suhu 100°C sampai didapat abu berwarna putih. Abu didinginkan dalam desikator kemudian ditimbang. Perhitungan kadar sulfat disajikan pada persamaan sebagai berikut:

$$\text{Kadar sulfat (\%)} = \frac{P \times 0,4116}{\text{Berat sampel}} \times 100\%$$

Keterangan:

P = Berat endapan BaSO₄ (mg)

Analisis gugus fungsi

Gugus fungsi kappa karaginan murni dianalisis dengan *Fourier Transform Infrared* (FTIR) Bruker Tensor 37. Sampel sebanyak 0,02 g dicampurkan dengan KBr dan ditekan hingga berbentuk film tipis. Spektrum dilakukan pada rentang 4000-500 cm⁻¹ dengan empat pemindaian pada resolusi 4 cm⁻¹.

Analisis mikrostruktur

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

Analisis Data

Rancangan percobaan pada penelitian ini adalah rancangan *two level factorial*. Rancangan *two level factorial* adalah rancangan percobaan faktorial di mana masing-masing faktor/variabel yang diselidiki hanya pada dua level. Dua level dari nilai masing-masing variabel dipresentasikan dengan angka -1 (level minimum) dan angka +1 (level maksimum) sedangkan nilai tengah rancangan dipresentasikan dengan angka 0. Variabel yang ditentukan meliputi konsentrasi hidrogen peroksida (H₂O₂) (%) = A, suhu degradasi (°C) = B dan waktu degradasi (jam) = C sedangkan respon yang diukur adalah bobot molekul (kDa) kappa karaginan murni hasil degradasi. Nilai taraf yang dipilih sebagai nilai rendah untuk variabel konsentrasi hidrogen peroksida (H₂O₂) adalah 1% dan

Tabel 1 Pengkodean dan nilai variabel percobaan

Variabel	Pengkodean dan Nilai Variabel		
	-1	0	1
Konsentrasi H ₂ O ₂ (A)	1%	2%	3%
Suhu degradasi (B)	40°C	60°C	80°C
Waktu degradasi (C)	2 jam	3 jam	4 jam

nilai taraf yang dipilih sebagai nilai tinggi adalah 3%. Selanjutnya nilai taraf yang dipilih sebagai nilai rendah untuk variabel suhu degradasi adalah 40°C dan nilai taraf yang dipilih sebagai nilai tinggi adalah 80°C kemudian nilai taraf yang dipilih sebagai nilai rendah untuk variabel waktu degradasi adalah 2 jam dan taraf yang dipilih sebagai nilai tinggi adalah 4 jam. Nilai tengah variabel yang ditetapkan untuk konsentrasi hidrogen peroksida (H₂O₂), suhu degradasi dan waktu degradasi masing-masing adalah 2%, 60°C dan 3 jam. Adapun pengkodean dan nilai variabel sebenarnya dari percobaan disajikan pada Tabel 1.

Model rancangan percobaan yang digunakan untuk mengetahui hubungan variabel konsentrasi hidrogen peroksida (H₂O₂), suhu degradasi dan waktu degradasi terhadap respon bobot molekul kappa karaginan murni adalah sebagai berikut:

$$Y = a_0 + \sum_i a_i x_i + \sum_{i < j} a_{ij} x_i x_j$$

Keterangan:

Y = Respon dari masing-masing perlakuan

a₀, a_i, a_{ij}, a_{iii} = Parameter regresi

x_i = Pengaruh linier variabel utama

x_{ixj} = Pengaruh linier dua variabel

Semua data yang diperoleh akan dianalisis secara statistik oleh program *Design Expert 7*

dan ditabulasikan ke dalam bentuk tabel dan grafik.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakteristik Kappa Karaginan Murni

Kappa karaginan murni dianalisis karakteristik secara fisik dan kimia meliputi perhitungan rendemen, viskositas, kekuatan gel, kadar sulfat dan bobot molekul. Hasil karakterisasi kemudian dibandingkan dengan standard yang ditetapkan oleh FAO dan BSN. Perbandingan antara hasil analisis karakteristik kappa karaginan murni dengan standar yang ditetapkan FAO dan BSN disajikan pada Tabel 2.

Rendemen kappa karaginan murni yang diperoleh pada penelitian ini adalah 43,42%. Nilai rendemen tersebut telah memenuhi standard persyaratan minimum yang ditetapkan oleh BSN (2009). Rendemen pada proses ekstraksi kappa karaginan merupakan parameter efisiensi yang dapat menilai baik atau buruknya suatu metode proses ekstraksi karaginan. Rendemen yang dimaksud diartikan sebagai perbandingan antara berat padatan karaginan yang dihasilkan dengan total berat rumput laut kering yang dinyatakan dalam persen Semakin tinggi nilai rendemen kappa karaginan yang dihasilkan maka akan semakin besar output yang dihasilkan.

Sifat fisik kappa karaginan murni yang

Tabel 2 Perbandingan hasil karakterisasi kappa karaginan murni dan standar pembanding

Karakteristik kappa karaginan murni	Nilai	Standar
Rendemen (% terhadap berat rumput laut kering)	43,42±0,18	Min.25 ^a
Viskositas (cP)	21,49±0,22	Min. 5 ^b
Kekuatan gel (g/cm ²)	454,48±26,79	20-500 ^b
Kadar sulfat (%)	11,56±0,29	15-40 ^b
Kadar abu tidak larut asam (%)	0,85±3,87x10 ⁻³	Maks.1 ^b

Keterangan: a = BSN (2009), b = FAO (2007)

diukur pada penelitian ini adalah viskositas dan kekuatan gel. Viskositas adalah nilai kekentalan suatu larutan yang dinyatakan dengan centipose (cP). Nilai viskositas kappa karaginan murni yang diperoleh adalah 21,49 cP. Nilai tersebut telah memenuhi standard persyaratan minimum yang ditetapkan FAO (2007).

Kekuatan gel merupakan sifat fisik karaginan yang utama, karena kekuatan gel menunjukkan kemampuan karaginan dalam pembentukan gel. Menurut Mchugh (2003) kekuatan gel dipengaruhi oleh kandungan sulfat dan kandungan 3,6-anhidro-D-galaktosa. Nilai kekuatan gel kappa karaginan murni yang diperoleh pada penelitian ini adalah 454,48 g/cm². Nilai tersebut telah memenuhi standard persyaratan dari kisaran nilai kekuatan gel yang ditetapkan oleh FAO (2007). Tingginya nilai kekuatan gel kappa karaginan murni yang diperoleh disebabkan oleh rendahnya nilai kadar sulfat karaginan. Campo *et al.* (2009) menyatakan bahwa pengurangan gugus sulfat dapat menyebabkan terjadinya crosslinking sehingga mengakibatkan terbentuknya fase gel. Penggunaan konsentrasi alkali sekitar 6-8% pada perebusan rumput laut juga akan meningkatkan kekuatan gel karaginan (Suryaningrum *et al.* 2003).

Sifat kimia kappa karaginan murni yang diukur pada penelitian ini adalah kadar sulfat dan kadar abu tidak larut asam. Kadar sulfat merupakan parameter yang digunakan untuk berbagai jenis polisakarida yang terdapat dalam alga merah (Winarno 1996). Nilai kadar sulfat kappa karaginan murni yang diperoleh pada penelitian ini adalah 11,56%. Nilai kadar sulfat yang diperoleh belum memenuhi kisaran nilai standard kadar sulfat karaginan yang ditetapkan FAO (2007) yakni 15-40%.

Menurut Glicksman (1982) nilai kadar sulfat karaginan akan berbanding lurus dengan nilai viskositas karaginan dan berbanding terbalik dengan kekuatan gel karaginan. Campo *et al.* (2009) menyatakan bahwa semakin kecil kadar sulfat yang dimiliki suatu karaginan maka akan semakin meningkat sifat gelasinya.

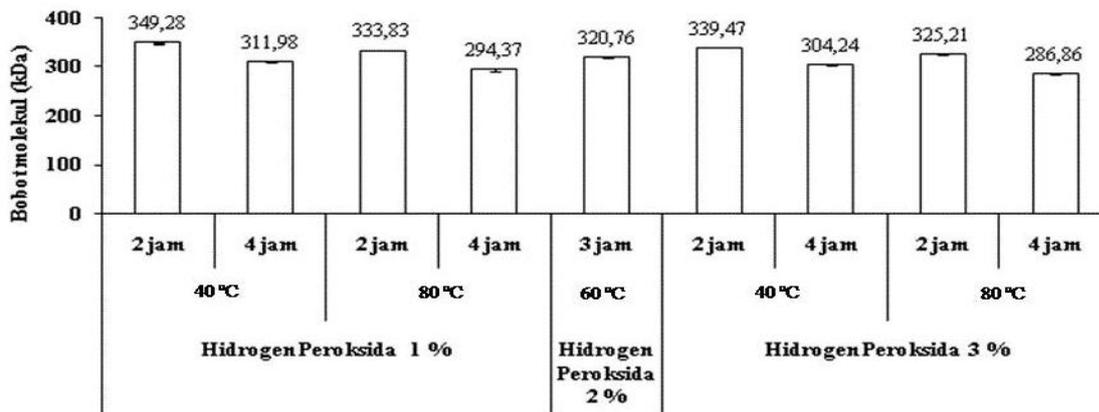
Kadar abu tidak larut asam merupakan garam-garam klorida yang tidak larut

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 kappa karaginan murni yang dihasilkan pada penelitian ini adalah sebesar 0,85%. Nilai tersebut masih memenuhi kisaran nilai kadar abu tidak larut asam pada karaginan yang ditetapkan oleh FAO (2007) yakni maksimal 1%.

Pengaruh Konsentrasi H₂O₂, Suhu dan Waktu Degradasi terhadap Bobot Molekul Kappa Karaginan Murni

Penentuan nilai viskositas intrinsik kappa karaginan murni hasil degradasi dilakukan dengan menghitung nilai viskositas relatif, viskositas spesifik dan viskositas reduksi kappa karaginan murni ditentukan pada konsentrasi kappa karaginan secara berurutan yakni 0%; 0,1%; 0,2%; 0,3%; 0,4% dan 0,5% untuk setiap perlakuan. Nilai viskositas intrinsik ditentukan dengan mengekstrapolasi data pada persamaan garis regresi linier sederhana antara nilai viskositas reduksi (Y) dan nilai konsentrasi kappa karaginan murni hasil degradasi (X) secara berurutan pada setiap perlakuan dengan metode kuadrat terkecil (*Least Square*). Setelah nilai viskositas intrinsik kappa karaginan murni berhasil diperoleh, selanjutnya nilai bobot molekul dihitung menggunakan persamaan Mark-Houwink. Bobot molekul kappa karaginan murni tertinggi diperoleh dari perlakuan konsentrasi hidrogen peroksida 1%, suhu degradasi 40°C dan waktu degradasi 2 jam yakni 349,28 kDa. Sedangkan bobot molekul kappa karaginan murni terendah diperoleh dari perlakuan konsentrasi H₂O₂ 3%, suhu degradasi 80°C dan waktu degradasi 4 jam yakni 286,86 kDa. Pola perubahan bobot molekul kappa karaginan murni hasil degradasi disajikan pada Gambar 1.

Perbedaan nilai bobot molekul kappa karaginan murni yang dihasilkan pada penelitian ini sesuai dengan pernyataan Li *et al.* (2010); Sun *et al.* (2009) bahwa semakin tinggi konsentrasi hidrogen peroksida



Gambar 1 Pengaruh perlakuan konsentrasi hidrogen peroksida, suhu degradasi dan waktu degradasi terhadap perubahan nilai bobot molekul kappa karaginan murni

(H₂O₂) yang digunakan maka akan semakin banyak radikal hidroksil reaktif (OH) yang terbentuk dari penguraian hidrogen peroksida yang akan memutus ikatan glikosidik dari polisakarida pada saat proses degradasi. Meningkatnya jumlah monomer yang terbentuk menyebabkan penurunan nilai bobot molekul polimer pada produk polisakarida yang terdegradasi. Peningkatan suhu dan lama waktu pemanasan juga menyebabkan menurunnya berat molekul polisakarida (Haryanti *et al.* 2014).

Hasil pengoperasian rancangan *two level factorial* yang dilakukan dengan bantuan program Design Expert 7 diperoleh model persamaan matematik terhadap respon bobot molekul kappa karaginan murni hasil degradasi sebagai berikut:

$$\text{Bobot molekul} = + 402,49 - 2,58 A - 0,24 B - 17,23 C - 0,84 AB - 0,35 AC - 0,04 BC + 0,02 ABC$$

Keterangan:

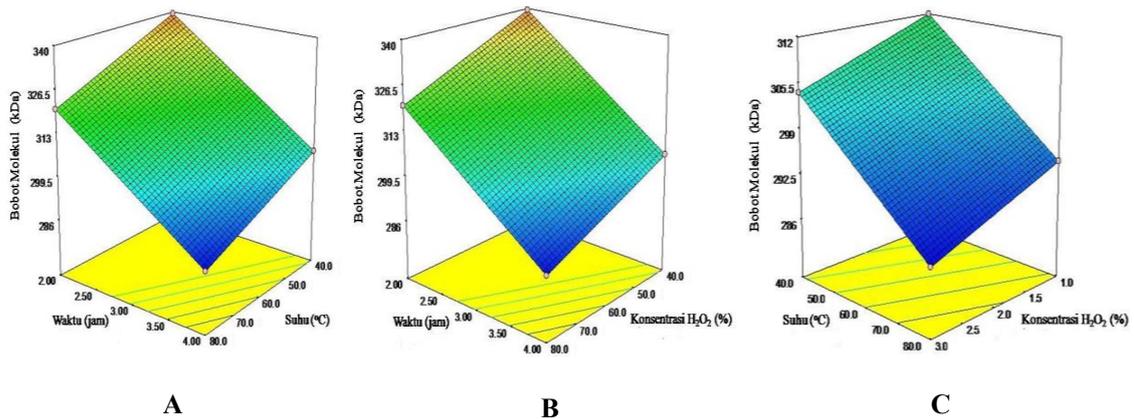
- A = konsentrasi H₂O₂,
- B = suhu degradasi dan
- C = waktu degradasi

Persamaan matematik yang dihasilkan di atas hanya untuk memprediksi nilai bobot molekul kappa karaginan murni pada kisaran konsentrasi hidrogen peroksida (H₂O₂) 1-3%, suhu degradasi 40-80°C dan waktu degradasi 2-4 jam. Persamaan tersebut memperlihatkan bahwa nilai bobot molekul kappa karaginan

murni hasil degradasi akan menurun seiring dengan meningkatnya nilai konsentrasi H₂O₂, suhu degradasi dan waktu degradasi serta nilai interaksi antara salah satu kedua variabel yang ditandai dengan konstanta bernilai negatif. Waktu degradasi (C) merupakan variabel yang paling berpengaruh terhadap penurunan bobot molekul kappa karaginan murni yang ditandai dengan besarnya nilai pengurang yang dimiliki jika dibandingkan dengan nilai pengurang dari dua variabel lainnya yakni konsentrasi H₂O₂ (A) dan suhu degradasi (B). Nilai interaksi antara ketiga variabel akan meningkatkan nilai bobot molekul kappa karaginan yang ditandai dengan konstanta bernilai positif.

Nilai regresi (R²) dari hasil analisis ragam (ANOVA) yang diperoleh untuk model respon bobot molekul adalah 0,9998 mengartikan bahwa pengaruh ketiga faktor terhadap nilai bobot molekul kappa karaginan murni hasil degradasi adalah sebesar 99,98%, sedangkan sisanya 0,02% dipengaruhi oleh faktor lain. Hasil ANOVA yang diperoleh menunjukkan bahwa variabel konsentrasi hidrogen peroksida, suhu degradasi dan waktu degradasi masing-masing mempunyai pengaruh yang signifikan ($p < 0,05$) terhadap penurunan nilai bobot molekul kappa karaginan murni.

Hasil ANOVA menunjukkan bahwa masing-masing variabel konsentrasi hidrogen peroksida, suhu dan waktu degradasi mempunyai pengaruh signifikan ($p < 0,05$) terhadap penurunan nilai bobot molekul



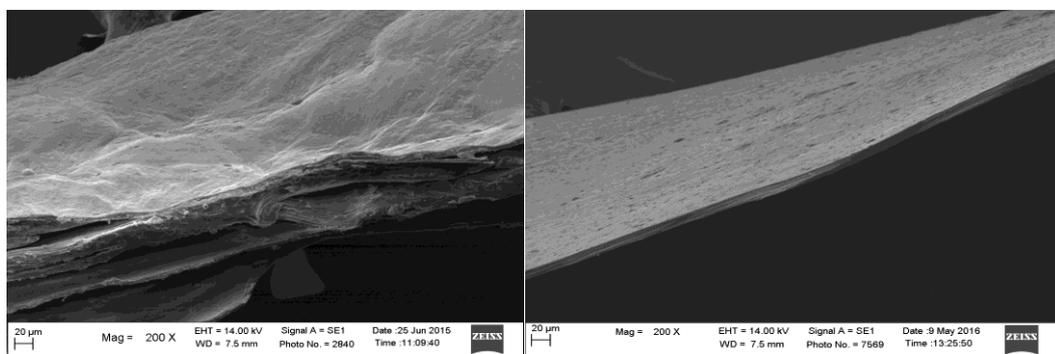
Gambar 2 Respon visual bobot molekul pada konsentrasi H_2O_2 3%, waktu dan suhu degradasi berbeda (A); respon visual bobot molekul pada suhu degradasi $80^\circ C$, konsentrasi H_2O_2 dan waktu degradasi berbeda (B) serta respon visual bobot molekul pada waktu degradasi 4 jam, konsentrasi H_2O_2 dan suhu degradasi berbeda (C) dari kappa karaginan murni dengan nilai bobot molekul terendah

kappa karaginan murni. Interaksi ketiga faktor/variabel tidak memberikan pengaruh signifikan ($p > 0,05$) terhadap respon bobot molekul kappa karaginan murni.

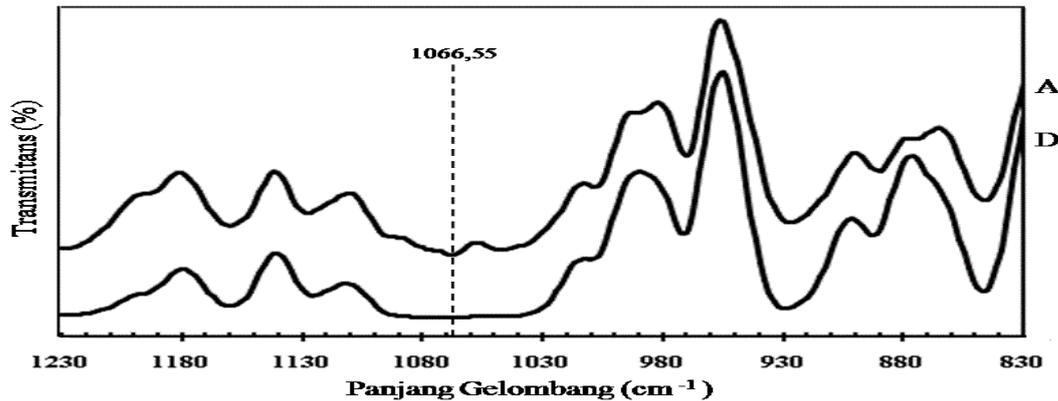
Respon bobot molekul secara visual berdasarkan faktor konsentrasi konsentrasi H_2O_2 3% dengan waktu degradasi berbeda (2-4 jam) dan suhu degradasi berbeda ($40-80^\circ C$) pada perlakuan degradasi kappa karaginan murni dengan nilai bobot molekul terendah disajikan pada Gambar 2. Warna yang berbeda pada grafik menunjukkan nilai respon yang berbeda-beda pada setiap kombinasi antar komponen faktor. Nilai bobot molekul yang rendah ditunjukkan oleh area berwarna biru sedangkan nilai bobot molekul yang tinggi ditunjukkan oleh area yang berwarna jingga. Nilai bobot molekul mengalami penurunan

seiring dengan meningkatnya suhu dari 2-4 jam. Peningkatan suhu degradasi dari $40-80^\circ C$ juga memberikan korelasi yang positif terhadap penurunan nilai bobot molekul kappa karaginan murni.

Respon visual bobot molekul kappa karaginan berdasarkan konsentrasi H_2O_2 berbeda (1-3%) dan waktu degradasi berbeda (2-4 jam) dengan suhu degradasi $80^\circ C$ pada perlakuan degradasi kappa karaginan murni dengan nilai bobot molekul terendah 286,86 kDa disajikan pada Gambar 2. Warna yang berbeda pada grafik menunjukkan nilai respon yang berbeda-beda pada setiap kombinasi antar komponen faktor. Nilai bobot molekul yang rendah ditunjukkan oleh area berwarna biru sedangkan nilai bobot molekul yang tinggi ditunjukkan oleh area yang berwarna kuning.



Gambar 3 Mikrostruktur kappa karaginan murni tanpa perlakuan dengan perbesaran 200 kali (a) dan mikrostruktur kappa karaginan murni hasil degradasi (H_2O_2 3%; $80^\circ C$; 4 jam) dengan perbesaran 200 kali (b)



Gambar 4 Spektra FTIR kappa karaginan murni tanpa perlakuan degradasi (A) dan hasil degradasi dengan perlakuan H_2O_2 3%, suhu 80°C dan waktu degradasi 4 jam (D)

Nilai bobot molekul mengalami penurunan seiring dengan meningkatnya konsentrasi H_2O_2 dari 1-3%. Peningkatan waktu degradasi dari 2-4 jam juga memberikan korelasi yang positif terhadap penurunan nilai bobot molekul kappa karaginan murni.

Selanjutnya respon bobot molekul kappa karaginan murni secara visual berdasarkan faktor konsentrasi hidrogen peroksida berdasarkan konsentrasi (H_2O_2) berbeda (1-3%) dan suhu degradasi berbeda ($40\text{-}80^\circ\text{C}$) serta waktu degradasi 4 jam pada perlakuan degradasi kappa karaginan murni dengan nilai bobot molekul terendah disajikan pada Gambar 2. Warna yang berbeda pada grafik menunjukkan nilai respon yang berbeda-beda pada setiap kombinasi antar komponen faktor. Nilai bobot molekul yang rendah ditunjukkan oleh area berwarna biru sedangkan nilai bobot molekul yang tinggi ditunjukkan oleh area yang berwarna hijau. Nilai bobot molekul karaginan mengalami penurunan seiring dengan meningkatnya konsentrasi H_2O_2 dari 1-3%. Peningkatan waktu degradasi dari 2-4 jam juga memberikan korelasi yang positif terhadap penurunan nilai bobot molekul kappa karaginan murni.

Perubahan Mikrostruktur Kappa Karaginan Murni

Analisis *Scanning Electron Microscopy* (SEM) dilakukan untuk melihat perubahan mikrostruktur pada kappa karaginan murni hasil degradasi. Hasil analisis SEM pada kappa karaginan murni tanpa perlakuan degradasi dan kappa karaginan murni hasil degradasi

pada perlakuan H_2O_2 3%, suhu 80°C dan waktu degradasi 4 jam dengan nilai bobot molekul terendah disajikan pada Gambar 3.

Perubahan Gugus Fungsi Kappa Karaginan Murni

Perubahan gugus fungsi yang terjadi pada kappa karaginan murni hasil degradasi dengan nilai bobot molekul terendah pada perlakuan konsentrasi hidrogen peroksida (H_2O_2) 3%, suhu degradasi 80°C dan waktu degradasi 4 jam diamati dengan analisis *Fourier Transform Infrared* (FTIR). Hasil identifikasi gugus fungsi kappa karaginan murni hasil degradasi disajikan pada Gambar 4. Hasil analisis FTIR menunjukkan adanya pergeseran panjang gelombang dari ikatan glikosidik pada bilangan gelombang $1066,55\text{ cm}^{-1}$. Menurut Marseno *et al.* (2010) bilangan gelombang $1010\text{-}1080\text{ cm}^{-1}$ pada semua polisakarida menunjukkan adanya ikatan glikosidik. Pergeseran panjang gelombang tersebut memperlihatkan keberadaan ikatan glikosidik pada rantai polisakarida kappa karaginan murni hasil degradasi berkurang. Hal ini menandakan bahwa pengaruh perlakuan degradasi berhasil memutus ikatan glikosidik yang ada pada kappa karaginan.

KESIMPULAN

Kappa karaginan murni hasil ekstraksi rumput laut *Kappaphycus alvarezii* memiliki rendemen sebesar $43,42\pm 0,18\%$, viskositas sebesar $2,49\pm 0,22\text{ cP}$, kekuatan gel sebesar $454,48\pm 26,79\text{ g/cm}^2$, kadar sulfat sebesar $11,56\pm 0,29\%$, kadar abu tidak larut asam

sebesar $0,85 \pm 3,87 \times 10^{-3}\%$ dan bobot molekul sebesar $460,79 \pm 1,98$ kDa. Penggunaan konsentrasi hidrogen peroksida (H_2O_2), suhu degradasi dan waktu degradasi yang tinggi selama proses degradasi menyebabkan bobot molekul kappa karaginan murni menjadi menurun. Bobot molekul terendah kappa karaginan hasil degradasi dihasilkan dari perlakuan konsentrasi hidrogen peroksida 3%, suhu $80^\circ C$ dan waktu degradasi selama 4 jam yakni sebesar 286,86 kDa.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Direktorat Jendral Pendidikan Tinggi, Kementerian Pendidikan dan Kebudayaan yang telah memberikan dukungan finansial terhadap penelitian ini melalui program Penelitian Unggulan Perguruan Tinggi: Produksi Karaginan Murni dan Bioetanol Berbasis Rumput Laut *E. Cottonii* Melalui Perlakuan Ionic Liquid Secara Terintegrasi dan Simultan.

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, dan 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.
- [BSN] Badan Standardisasi Nasional. 2009. Rumput laut kering. SNI 2690.1:2009. Jakarta: Badan Standardisasi Nasional.
- 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.
- Distantina S, Wiratni, Fahrurrozi M, Rochmadi. 2011. Carrageenan properties extracted from *Eucheuma cottonii*, Indonesia. *World Academy of Science, Engineering and Technology* 54: 738-741.
- 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.
- Fang JM, Sun RC, Salisbury D, Fowler P, Tomkinson J. 1999. Comparative study of hemicelluloses from wheat straw by alkali and hydrogen peroxide extractions. *Polymer Degradation and Stability* 66: 423-432.
- [FAO] Food Agricultural Organization. 2007. Compendium of Food Additive Specifications. Rome: Communication Division FAO Viale delle Terme di Caracalla.
- [FMC Corp] Food Marine Colloids Corporation. 1977. Carrageenan. Marine Colloid Monograph Number One. Springfield New Jersey. USA: Marine Colloid Division FMC Corporation page 23-29. New Jersey. USA.
- Glicksman M. 1983. Food Hydrocolloids Volume II. Florida: CRC Press.
- 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 São Paulo State, Brazil. *Journal of Applied Phycology* 19: 393-399.
- [KKP] Kementerian Kelautan dan Perikanan. 2014. Volume Produksi Kerapu-Rumput Laut-Nila 2009-2013. Jakarta: Direktorat Jendral Budidaya Perikanan.
- Kalitnik AA, Barabanova AOB, Nagorskaya VP, Reunov AV, Glazunov VP, Solov'eva TE, Yermak IM. 2013. Low molecular weight derivatives of different carrageenan types and their antiviral activity. *Journal of Applied Phycology* 25: 65-72.
- Li X, Xu A, Xie H, Yu W, Xie W, Maa X. 2010. Preparation of low molecular weight alginate by hydrogen peroxide depolymerization for tissue engineering. *Carbohydrate Polymers* 9: 660-664.

- McHugh DJ. 2003. A Guide to the Seaweed Industry. Rome: FAO of the United Nations.
- Suryaningrum, Murdinah, Mei DE. 2003. Pengaruh perlakuan alkali dan volume larutan pengekstrak terhadap mutu karaginan dari rumput laut *Eucheuma cottonii*. *Jurnal Penelitian Perikanan Indonesia* 9(5): 65-103.
- Sun T, Tao H, Xie J, Zhang S, Xu Xian. 2009. Degradation and Antioxidant Activity of K-Carrageenans. *College of Food Science* 117: 194-199.
- Sun Y, Yang B, Wu Y, Gu X, Zhang H, Wang C, Cao H, Huang L, Wang Z. 2015. Structural characterization and antioxidant activities of k-carrageenan oligosaccharides degraded by different methods. *Food Chemistry* 178: 311-318.
- Tian F, Liu Y, Hu K, Zhao B. 2004. Study of the depolymerization behavior of chitosan by hydrogen peroxide. *Carbohydrate Polymers* 57: 31-37.
- Uju. 2005. Kajian Proses pemurnian dan pengkonsentrasian karaginan dengan membran Mikrofiltrasi [Tesis]. Bogor: Institut Pertanian Bogor.
- Walstra, P. 2003. Physical Chemistry of Foods. New York: Marcel Dekker, Inc.
- Winarno FG. 1996. Teknologi Pengolahan Rumput Laut. Jakarta: Gramedia Pustaka Utama.
- Yuan H, Song J. 2005. Preparation, structural characterization and in vitro antitumor activity of kappa-carrageenan oligosaccharide fraction from *Kappaphycus striatum*. *Journal of Applied Phycology* 17: 7-13.
- Zhu Q, Bertoft E. 1997. Enzymic analysis of the structure of oxidized potato starches. *International Journal of Biological Macromolecules* 21: 131-135.