

## II TINJAUAN PUSTAKA

Bab ini menguraikan mengenai: (1) Rumput Laut, (2) Rumput Laut *Eucheuma spinosum*, (3) Karaginan, (4) Ekstraksi Karaginan, (5) Pelarut, dan (6) Kegunaan Karaginan.

### 2.1. Rumput Laut

Rumput laut tergolong tanaman berderajat rendah, umumnya tumbuhan melekat pada substrat tertentu, tidak mempunyai akar, batang maupun daun sejati, tetapi hanya menyerupai batang yang disebut thallus. Rumput laut tumbuh di alam dengan melekatkan dirinya pada karang, lumpur pasir, batu, dan benda keras lainnya (Anggadiredja dkk., 2010).

Secara taksonomi, rumput laut dikelompokkan ke dalam division *Thallophyta*. Berdasarkan kandungan pigmennya, rumput laut dikelompokkan menjadi 4 kelas yaitu sebagai berikut.

1. *Rhodophyceae* (ganggang merah)
2. *Phaeophyceae* (ganggang coklat)
3. *Chloropyceae* (ganggang hijau)
4. *Chanophyceae* (ganggang biru-hijau)

*Eucheuma sp.* dan *Hypnea sp.* menghasilkan metabolit primer senyawa hidrokoloid yang disebut karaginan. *Gracilaria sp.* dan *Gelidium sp.* menghasilkan metabolit primer senyawa hidrokoloid yang di sebut agar. Sementara, *Sargassum sp.* menghasilkan metabolit primer senyawa hidrokoloid yang disebut alginate. Rumput laut yang menghasilkan karaginan disebut

karaginoFit, penghasil agar disebut agarofit, dan penghasil alginat disebut alginofit (Anggadiredja dkk., 2010).

## 2.2. Rumput Laut *Eucheuma spinosum*

*Eucheuma spinosum* adalah salah satu jenis rumput laut dari kelas *Rhodophyceae* (ganggang merah). Klasifikasi *Eucheuma spinosum* menurut Anggadiredja dkk., (2010) adalah sebagai berikut:

*Kingdom* : *Plantae*

*Divisi* : *Rhodophyta*

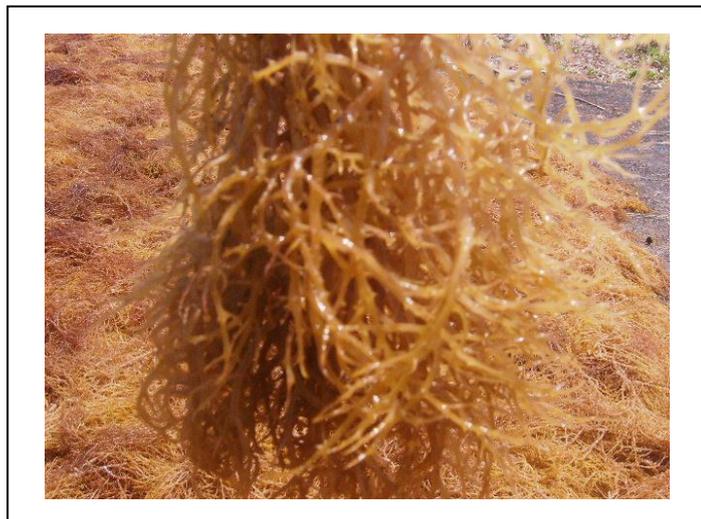
*Kelas* : *Rhodophyceae*

*Ordo* : *Gigartinales*

*Famili* : *Solieriaceae*

*Genus* : *Eucheuma*

*Spesies* : *Eucheuma spinosum* (*Eucheuma denticulatum*)



Gambar 1. Rumput Laut *Eucheuma spinosum*  
(Sumber: Alam, 2011)

*Eucheuma spinosum* dikenal dengan nama ilmiah *Eucheuma muricatum* dan *Eucheuma denticulatum* merupakan penghasil utama iota karaginan. Ciri fisik *Eucheuma spinosum* mempunyai bentuk thallus bulat tegak, dengan ukuran panjang 5-30 cm, transparan, warna coklat kekuningan sampai merah kekuningan. Permukaan thallus tertutup oleh tonjolan yang berbentuk seperti duri-duri runcing yang tidak beraturan, duri tersebut ada yang memanjang seolah berbentuk seperti cabang. Tanaman tegak karena percabangannya yang rimbun dapat membentuk rumpun. Percabangan thallus tumbuh pada bagian yang tua ataupun muda tidak beraturan. Di daerah Cirebon, Solor, Selat Sunda dikenal sebagai rambu kasang, di Madura dikenal sebagai bulung agar dan di Pulau Seribu dikenal sebagai agar patah tulang (Atmadja dkk., 1996). Komposisi senyawa organik dari rumput laut *Eucheuma spinosum* yang tumbuh di Indonesia dapat dilihat pada Tabel 1.

**Tabel 1. Komposisi kimia rumput laut kering *Eucheuma spinosum***

Komponen	Jumlah
Air (%)	12,90
Protein kasar (%)	5,12
Lemak (%)	0,13
Karbohidrat (%)	13,38
Serat kasar (%)	1,39
Abu (%)	14,21
Kalsium (ppm)	52,85
Besi (ppm)	0,108
Tembaga (ppm)	0,768
Vitamin B1 (mg/100 g)	0,21
Vitamin B2 (mg/100 g)	2,26
Vitamin C (mg/100 g)	43,00
Karaginan (%)	65,75

Sumber: Poncomulyo 2006, dalam Arfini, 2011.

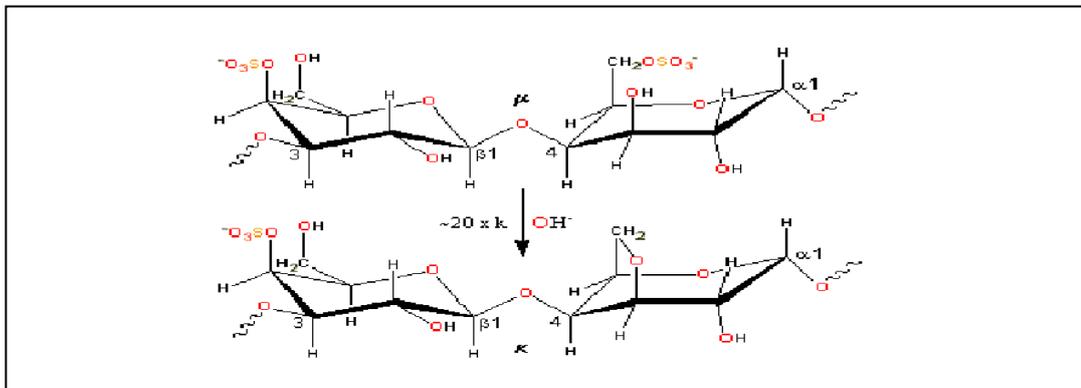
### 2.3. Karaginan

Karaginan merupakan nama yang diberikan untuk keluarga polisakarida linear yang diperoleh dari rumput laut merah dan penting untuk pangan. Dalam bidang industri, tepung karaginan berfungsi sebagai stabilisator (pengatur keseimbangan), *thickener* (bahan pengental), pembentuk gel dan lain-lain. Karaginan hasil ekstraksi dapat diperoleh melalui pengendapan dengan alkohol. Jenis alkohol yang dapat digunakan untuk pemurnian hanya terbatas pada methanol, etanol dan isopropanol (Winarno, 1990).

Karaginan menurut FAO (1986), adalah istilah umum untuk senyawa hidrokoloid yang diperoleh melalui proses ekstraksi rumput laut merah dengan menggunakan air. Karaginan sebagai senyawa hidrokoloid terdiri dari amonium, kalsium, magnesium, potasium dan sodium sulfat ester galaktosa dan kopolimer 3.6 anhidrogalaktosa. Heksosa ini dihubungkan dengan ikatan glikosidik  $\alpha$ -1.3-galaktosa dan  $\beta$ -1.4-3.6 anhidrogalaktosa secara bergantian pada polimer, namun proporsi relatif dari kation yang ada pada karagenan dapat berubah selama pengolahan yang mana satu dapat menjadi dominan.

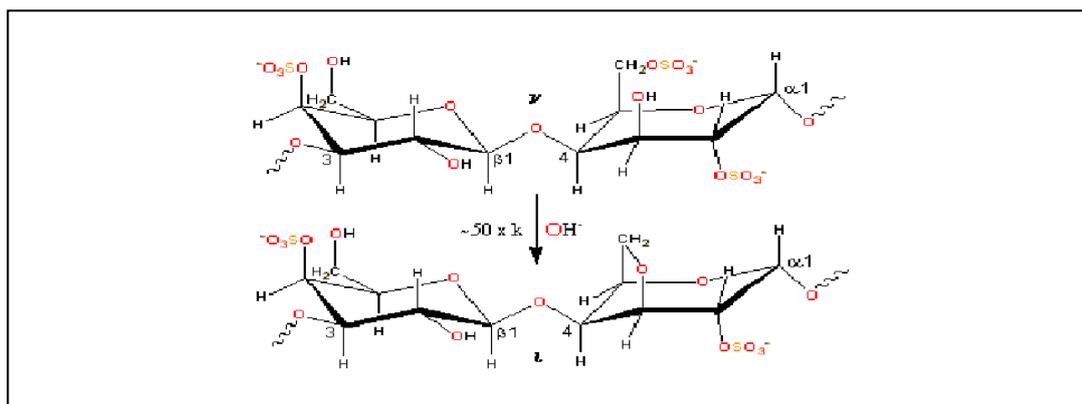
Struktur dasar karaginan terdiri dari tiga tipe karaginan yaitu kappa, iota dan lambda karaginan. Kappa karaginan tersusun dari  $\alpha$  (1.3) D-galaktosa 4-sulfat dan  $\beta$  (1.4) 3.6 anhidro-D-galaktosa. Disamping itu karaginan sering mengandung D-galaktosa 6-sulfat dan ester 3.6 anhydro D-galaktosa 2-sulfat mengandung gugusan 6-sulfat, dapat menurunkan daya gelasi dari karaginan, tetapi dengan pemberian sekali mampu menyebabkan terjadinya transeliminasi gugusan

6-sulfat, yang menghasilkan terbentuknya 3.6 anhidro-D-galaktosa. Struktur dasar kappa karaginan dapat dilihat pada Gambar 2.



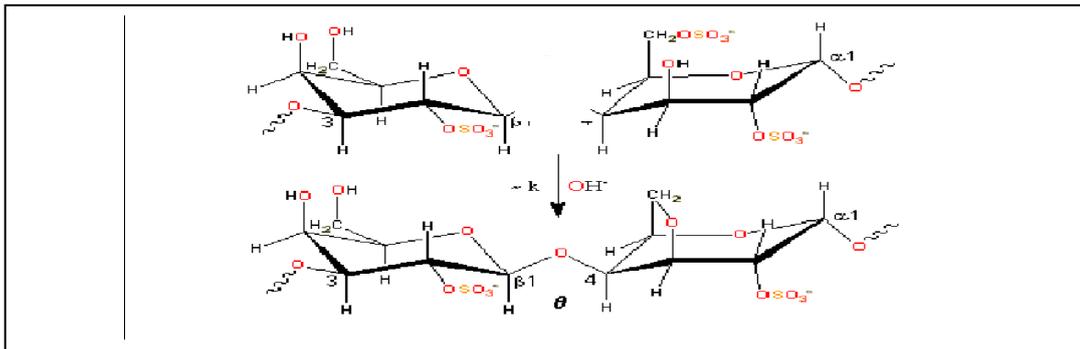
Gambar 2. Struktur Dasar Kappa Karaginan  
(Sumber: Patongloan, 2010)

Iota karaginan ditandai dengan adanya 4-sulfat ester pada setiap residu D-glukosa dan gugusan 2-sulfat ester pada setiap gugusan 3.6 anhidro-D-galaktosa. Gugusan 2-sulfat ester tidak dapat dihilangkan oleh proses pemberian alkali seperti halnya kappa karaginan. Iota karaginan sering mengandung beberapa gugusan sulfat ester yang menyebabkan kurangnya keseragaman molekul yang dapat dihilangkan dengan pemberian alkali (Winarno 1990). Struktur dasar iota karaginan dapat dilihat Gambar 3.



Gambar 3. Struktur Dasar Iota Karaginan  
(Sumber: Patongloan, 2010)

Lambda karaginan berbeda dengan kappa dan iota karaginan, karena memiliki sebuah residu disulfat  $\alpha$  (1.4) D-galaktosa. Tidak seperti halnya pada kappa dan iota karaginan yang selalu memiliki gugus 4-phosphat ester. (Winarno 1990). Struktur dasar lambda karaginan dapat dilihat pada Gambar 4.



Gambar 4. Struktur Dasar Lambda Karaginan  
(Sumber: Patongloan, 2010)

Menurut Alam (2011) sifat dasar karaginan terdiri dari 3 tipe karaginan yaitu kappa, iota dan lamda karaginan. Sifat-sifat karaginan meliputi kelarutan, viskositas, pembentukan gel dan stabilitas pH. Berikut ini beberapa sifat karaginan :

1. Dalam air dingin, seluruh garam dari lambda karaginan dapat larut, sedangkan pada kappa dari iota karaginan hanya garam natrium yang larut.
2. Lambda karaginan larut dalam air panas (temperatur 40-60<sup>0</sup>C). Kappa dan iota karaginan larut pada temperatur di atas 70<sup>0</sup>C.
3. Kappa, lambda, dan iota karaginan larut dalam susu panas. Dalam susu dingin, kappa dan iota tidak larut, sedangkan lambda karaginan akan membentuk dispersi.

4. Kappa karaginan dapat membentuk gel dengan ion kalium, sedangkan iota karaginan membentuk gel dengan ion kalsium. Lambda karaginan tidak dapat membentuk gel.
5. Semua jenis karaginan stabil pada pH netral dan alkali. Pada pH asam karaginan akan terhidrolisis.

#### **2.4. Ekstraksi Karaginan**

Pembuatan karaginan ini menggunakan metode ekstraksi dimana pengertian ekstraksi adalah metode pemisahan suatu komponen solute (cair) dari campurannya menggunakan sejumlah massa solven sebagai tenaga pemisah. Proses ekstraksi terdiri dari tiga langkah besar, yaitu proses pencampuran, proses pembentukan fasa setimbang, dan proses pemisahan fasa setimbang. Solven merupakan faktor terpenting dalam proses ekstraksi, sehingga pemilihan solven merupakan faktor penting. Solven ini harus saling melarutkan terhadap salah satu komponen murninya, sehingga diperoleh dua fasa rafinat. Proses ekstraksi dapat berjalan dengan baik bila pelarut ideal harus memenuhi syarat-syarat yaitu selektivitasnya tinggi, memiliki perbedaan titik didih dengan solute cukup besar, bersifat inert, perbedaan density cukup besar, tidak beracun, tidak bereaksi secara kimia dengan solute maupun diluen, viskositasnya kecil, tidak bersifat korosif, tidak mudah terbakar, murah dan mudah didapat. Beberapa faktor yang berpengaruh dalam proses ekstraksi adalah temperatur, waktu kontak, perbandingan solute, faktor ukuran partikel, pengadukan dan waktu dekantasi.

Ekstraksi karaginan dilakukan dengan menggunakan air panas atau larutan alkali panas. Suasana alkalis dapat diperoleh dengan menambahkan larutan basa misalnya larutan NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub>, atau KOH sehingga pH larutan mencapai 8-10. Volume air yang digunakan dalam ekstraksi sebanyak 30 - 40 kali dari berat rumput laut. Ekstraksi biasanya mendekati suhu didih yaitu sekitar 90 – 95 °C selama satu sampai beberapa jam. Penggunaan alkali mempunyai dua fungsi, yaitu membantu ekstraksi polisakarida menjadi lebih sempurna dan mempercepat eliminasi 6-sulfat dari unit monomer menjadi 3,6-anhidro-D-galaktosa sehingga dapat meningkatkan kekuatan gel dan reaktivitas produk terhadap protein (Irmawan. 2010).

Hasil ekstraksi berupa filtrat yang dipisahkan dengan cara penyaringan. Filtrat yang dihasilkan diendapkan untuk memisahkan serat karaginan yang dihasilkan dari ekstraksi dengan larutannya. Pengendapan karaginan dapat dilakukan antara lain dengan metode gel press, KCl reezing, KCl press, atau pengendapan dengan alkohol. Pengeringan karaginan basah dapat dilakukan dengan alat pengering atau penjemuran. Pengeringan menggunakan alat pengering dilakukan pada suhu 60 °C. Karaginan kering tersebut kemudian ditepungkan dan diayak (Irmawan, 2010).

Standar mutu karaginan di Indonesia belum ada tetapi di dunia internasional standar mutu ini telah disusun, yang dikeluarkan oleh FAO (*Food Agriculture Organization*), FCC (*Food Chemical Codex*), dan EEC (*European Economic Community*) yang disajikan pada Tabel 2.

**Tabel 2. Standar Mutu Karaginan**

Spesifikasi	FAO	FCC	EEC
Sulfat (%)	15-40	18-40	15-40
Kadar abu (%)	15-40	Maks 35	15-40
Viskositas (cps)	Min 5	Min 5	Min 5
Kadar abu tidak larut asam (%)	Maks 2	Maks 1	Maks 2
Logam berat			
Pb (ppm)	Maks 10	Maks 10	Maks 10
As (ppm)	Maks 3	Maks 3	Maks 3

Sumber: A/S Kobenhvvs Pektifabrik 1978, dalam Ulfah, 2009.

## 2.5. Pelarut

Pelarut digunakan dalam ekstraksi untuk memisahkan karaginan dari sel-sel rumput laut. Pelarut yang digunakan dalam ekstraksi karaginan merupakan larutan basa yaitu NaOH dan KOH. Istilah basa berasal dari bahasa arab yang berarti abu. Suatu senyawa dikelompokkan menjadi basa jika zat tersebut dilarutkan ke dalam air menghasilkan ion hidroksida (OH).

Secara umum senyawa basa memiliki ciri-ciri sebagai berikut: 1) mempunyai rasa pahit, 2) terasa licin jika terkena air, misalnya sabun, 3) dapat menghantarkan arus listrik (konduktor), 4) jika dilarutkan ke dalam air menghasilkan ion hidroksida (OH), 5) bersifat kaustik artinya dapat merusak kulit, 6) dapat merubah warna indikator kertas lakmus merah menjadi biru, dan 7) memiliki pH lebih dari 7, semakin besar nilai pH suatu zat maka semakin kuat derajat kebasaanya (Sinawu, 2011).

NaOH atau natrium hidroksida dikenal dengan soda kaustik, NaOH merupakan alkali kuat saat dilarutkan dalam air, dalam keadaan murni NaOH berbentuk pipih padat atau berbentuk palet serpihan, butiran atau larutan jenuh

50%. Bersifat lembab cair, menyerap karbon dioksida dari udara bebas, sangat larut dalam air, melepaskan panas saat dilarutkan larut dalam etanol dan metanol, dan tidak larut dalam eter dan pelarut non polar.

KOH atau kalium hidroksida disebut juga sebagai potasy kaustik. KOH termasuk golongan alkali kuat. Dalam bidang pertanian KOH digunakan untuk menetralkan pH tanah yang asam, juga dapat digunakan sebagai fungisida dan herbisida.

Perbandingan sifat antara NaOH dan KOH dapat dilihat pada Tabel 3.

**Tabel 3. Perbandingan Sifat NaOH dan KOH**

Sifat	NaOH	KOH
Massa molar	39,9971 g/mol	56,11 g/mol
Densitas	2,1 g/cm <sup>3</sup> , padat	2,044 g/cm <sup>3</sup>
Titik leleh	318 °C	406 °C
Titikdidih	1390 °C	1320 °C
Kelarutan dalam air	111 g/1000ml (20 °C)	1100 g/l (25 °C)
Kebasaan	-2,43	0
Titik nyala	Tidak mudah terbakar	Tidak mudah terbakar

Sumber: Wikipedia, 2012

Pelarut basa digunakan dalam ekstraksi karaginan mempunyai dua fungsi, yaitu membantu ekstraksi polisakarida menjadi lebih sempurna dan mempercepat eliminasi 6-sulfat dari unit monomer menjadi 3,6-anhidro-D-galaktosa. Selain itu larutan basa digunakan untuk meningkatkan titik didih ekstraksi (Irmawan. 2010).

## 2.6. Kegunaan Karaginan

Karaginan sangat penting peranannya sebagai *stabilizer* (penstabil), *thickener* (bahan pengentalan), pembentuk gel, pengemulsi dan lain-lain. Sifat ini banyak dimanfaatkan dalam industri makanan, obat-obatan, kosmetik, tekstil, cat,

pasta gigi dan industri lainnya (Winarno 1996). Selain itu juga berfungsi sebagai penstabil, pensuspensi, pengikat, *protective* (melindungi kolid), *film former* (mengikat suatu bahan), *syneresis inhibitor* (mencegah terjadinya pelepasan air) dan *floculating agent* (mengikat bahan-bahan (Anggadireja dkk, 1993).

Di bidang industri kue dan roti, kombinasi karaginan dengan garam natrium, karaginan dengan lesitin dapat meningkatkan mutu adonan sehingga dihasilkan kue dan roti bermutu tinggi. Bila dikombinasikan dengan garam kalium, maka karaginan sangat efektif sebagai gel pengikat atau pelapis produk daging. Dalam jumlah yang relatif kecil, karaginan juga dipergunakan dalam produk makanan lainnya, misalnya macaroni, jam jelly, sari buah, bir dan lain-lain (Winarno, 1990).

Beberapa penggunaan karaginan dalam bahan pengolahan pangan dapat dilihat pada Tabel 4.

**Tabel 4. Beberapa Penggunaan Karaginan dalam Produk Pangan**

Produk	Fungsi	Jenis	Taraf Penggunaan (%)
Jeli, selai buah awet	Pembentukan gel	Kappa, iota	0,5 – 1,0
Sirup	Pemantap suspensi	Kappa, lambda	0,3 – 0,5
Analog buah-buahan	Pembentuk gel, tekstur	Kappa	0,5 – 1,0
Salad dreesing	Pemantap emulsi	Iota	0,4 – 0,6
Susu pasteurisasi, coklat, cita rasa buah	Memebentuk susupensi stabil	Kappa	0,010 – 0,030
Susu skim	Konsistensi	Kappa, iota	0,025 – 0,035
Susu sterilisasi coklat	Memebentuk susupensi stabil	Kappa	0,010 – 0,035
Susu formula	Pemantap protein dan lemak	Kappa	0,010 – 0,040
Puding dan pengisi pie	Pengontrol gelatinisasi pati	Kappa	0,010 – 0,20

Sumber: FMC Corp, 1977