KARAKTERISTIK MUTU DAN KELARUTAN KITOSAN DARI AMPAS SILASE KEPALA UDANG WINDU (*Penaeus monodon*)

Characteristics of Quality And Solubility Kitosan From Head Of Shrimp (Penaeus Monodon) Silase Dregs

Winarti Zahiruddin*, Aprilia Ariesta, Ella Salamah

Departemen Teknologi Hasil PerairanFakultas Perikanan dan Ilmu Kelautan
Institut Pertanian Bogor, Jl. Lingkar Akademik, Kampus IPB, Darmaga, Bogor 16680

Diterima Januari 2007/ Disetujui Mei 2008

Abstrak

Silase merupakan produk cair hasil proses fermentasi rerumputan, ikan ataupun limbahnya yang digunakan sebagai campuran pakan ternak. Selain menghasilkan produk dalam bentuk filtrat, silase kepala udang windu (*P. monodon*) juga menghasilkan limbah yaitu ampas silase. Ampas ini dapat digunakan sebagai bahan baku dalam pembuatan kitosan. Kitosan merupakan senyawa golongan karbohidrat yang dihasilkan dari limbah hasil laut, khususnya golongan udang, kepiting, ketam dan kerang. Kitosan dapat digunakan untuk berbagai keperluan seperti mencegah pengerutan dalam industri kertas, pulp dan tekstil, untuk memurnikan air minum serta banyak manfaat lainnya. Penelitian ini dibagi menjadi dua tahap yaitu pembuatan *starter* bakteri bentuk cair sebagai sumber bakteri asam laktat dalam pembuatan silase kepala udang dan tahap pembuatan kitosan. Kitosan yang dihasilkan dianalisis mutu serta sifat kelarutannya. Ampas silase terbaik dihasilkan pada perlakuan penambahan karbohidrat berupa tepung tapioka 45 % dengan kadar abu dan kadar protein terendah masing-masing sebesar 22,82% dan 12,98%. Ampas silase dibuat menjadi kitosan dengan penggunaan konsentrasi NaOH (deproteinasi) dan suhu deasetilasi yang berbeda-beda. Perlakuan terbaik adalah penggunaan NaOH 3,5% dan suhu deasetilasi 140^{o}C yang menghasilkan kitosan dengan karakteristik kadar abu 0,17%, kadar air 8,91%, kadar nitrogen 3,03%, derajat desetilasi 84,61% dan rendemen 15,26 %. Kitosan tersebut mempunyai daya larut yang lebih besar apabila dilarutkan asam asetat dengan konsentrasi 1%, 2 %, 3% dan 4% dibandingkan dengan kitosan tanpa proses fermentasi pada bahan bakunya.

Kata kunci : ampas silase, fermentasi, karakteristik mutu, kepala udang windu, kitosan, silase
.

PENDAHULUAN

Produksi udang tambak meningkat seiring dengan meningkatnya permintaan ekspor. Udang yang diekspor diantaranya dalam bentuk beku (*block frozen*) yang terdiri dari produk *head on* (utuh) ,*headless* (tanpa kepala) dan *peeled* (tanpa kepala dan kulit). Usaha tersebut menghasilkan limbah udang dalam jumlah cukup besar yang terdiri dari bagian kepala, kulit dan ekor. Kepala udang merupakan salah satu hasil proses pengolahan produk perikanan yang dapat dibuat menjadi silase. Silase merupakan produk cair hasil proses fermentasi rerumputan, ikan ataupun limbahnya yang digunakan sebagai campuran pakan ternak. Selain menghasilkan produk berupa filtrat,

* Korespondensi: telp/fax (0251) 622915

silase kepala udang juga menghasilkan limbah berupa ampas silase. yang dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku kitosan.

Kitosan merupakan senyawa golongan karbohidrat yang dihasilkan dari limbah hasil laut, khususnya golongan udang, kepiting, ketam dan kerang. Kitosan dapat digunakan untuk berbagai keperluan seperti mencegah pengerutan dalam industri kertas, pulp dan tekstil, untuk memurnikan air minum serta banyak manfaat lainnya (Angka dan Suhartono 2000).

Penelitian ini bertujuan untuk untuk mengetahui mutu dan kelarutan kitosan yang dibuat dari ampas silase hasil buangan proses fermentasi kepala udang windu (*Penaeus monodon*).

METODOLOGI

Alat dan Bahan

Alat-alat yang digunakan antara lain pisau, nampan, stoples, botol plastik, sendok pengaduk, saringan, loyang, pemanas listrik, *grinder*, talenan, gelas ukur, gelas piala, cawan, desikator, neraca analitik, oven, tabung Kjeltec, pipet volumetrik, alat pemanas, erlenmeyer, destilator, buret, tanur, gegep, *glass plate*, spektrofotometer IR-408.

Bahan utama yang digunakan adalah limbah kepala udang. Bahan-bahan lain yang digunakan antara lain kubis, garam dan gula untuk pembuatan *starter* bakteri cair, akuades, HCl 1N dan NaOH untuk pembuatan kitosan serta tablet Kjeltab, larutan H_2SO_4, HBr, HCl, kertas saring, CH_3COOH, NaOH untuk pengujian kimia.

Metode Penelitian

Penelitian ini dibagi menjadi dua tahap, yaitu (1) penelitian pendahuluan yang meliputi pembuatan *starter* bakteri cair (Gambar 1) dan pembuatan silase kepala udang (Gambar 2) serta (2) penelitian utama yaitu pembuatan kitosan (Gambar 3) dari ampas silase yang telah dikeringkan. Kitosan yang dihasilkan kemudian dianalisis mutu serta sifat kelarutannya dalam asam asetat. Pada pembuatan kitosan digunakan konsentrasi NaOH untuk proses deproteinasi sebesar 2%(B1), 2,5%(B2), 3%(B3) dan 3,5%(B4) dan suhu deasetilasi 120^{o}C (C1), 130^{o}C (C2) dan 140^{o}C (C3). Mutu yang dianalisis meliputi kadar abu, kadar air, kadar nitrogen dan derajat deasetilasi. Hasil analisis kemudian dibandingkan dengan hasil analisis terhadap kitosan tanpa fermentasi.

Kol/kubis
↓
Pencucian dan penirisan
↓
Pelayuan selama semalam
↓
Pengirisan dan peremasan
↓
Penambahan larutan garam (2,5%) dan larutan gula (1%)
↓
Fermentasi dalam botol 4 hari
↓
Starter bakteri bentuk cair
(asinan kol dengan cairan yang mengandung bakteri asam laktat)

Gambar 1. Diagram alir pembuatan *starter* bakteri cair (asinan kol)

Limbah kepala udang
↓
Pencacahan atau penggilingan
↓
Pencampuran dan pengadukan
limbah kepala udang : tepung tapioka : *starter* bakteri cair
(30%, 35%, 40%, 45%, 50%) (90 ml/0.5 kg)
↓
Penyimpanan (14 hari)
↓
Silase
↓
Penyaringan

Cairan
↓
ditambahkan filler
↓
Pengeringan
↓
Tepung silase kepala udang

Endapan/ampas
↓
Bahan baku kitosan

Gambar 2. Diagram alir pembuatan silase kepala udang
(Modifikasi Rahayu *et al.* 1992 diacu dalam Astuti 2006)

Ampas silase
↓
Pengeringan
↓
HCl 1N 1:7 → Demineralisasi ← 90^{o}C, 1 jam
↓
Penyaringan dan pencucian
↓
Perlakuan NaOH (2%; 2,5%; 3%, 3,5%) → Deproteinasi ← 90^{o}C, 1 jam
↓
Penyaringan dan pencucian
NaOH 50% 1:20 → Deasetilasi ← Perlakuan suhu, 1 jam (120^{o}C,130^{o}C,140^{o}C)
↓
Pencucian
↓
Pengeringan
↓
Kitosan

Gambar 3. Diagram alir pembuatan kitosan
(Modifikasi Suptijah *et al.* 1992)

HASIL DAN PEMBAHASAN

Penelitian Pendahuluan

Penelitian pendahuluan bertujuan untuk mendapatkan ampas silase terbaik yaitu yang memiliki kadar abu dan kadar protein yang cukup rendah untuk bahan baku pembuatan kitosan. Proses pembuatan silase kepala udang dilakukan dengan penambahan karbohidrat sebesar 30%(A1), 35%(A2), 40%(A3), 45%(A4) dan 50% (A5). Hasil analisis kadar abu dan kadar protein dari silase dan ampasnya dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Kadar protein dan kadar abu dari silase dan ampas silase limbah kepala udang windu (*P. monodon*)

Penambahan Karbohidrat	Ampas silase		Silase
	Kadar protein (%)	Kadar abu (%)	Kadar protein (%)
30%	12,60	24,75	16,91
35%	12,91	25,66	16,68
40%	13,14	24,20	17,84
45%	12,98	22,82	18,08
50%	13,02	22.94	17.22

Tabel 1 menunjukan bahwa ampas silase yang dihasilkan mempunyai kadar abu antara 22,82%-25,66% dan kadar protein antara 12,60%-13,14%. Hasil ini menunjukkan bahwa kadar protein dan kadar abu dari ampas silase tersebut masih cukup tinggi. Kadar abu yang tinggi menunjukkan kandungan mineral pada ampas silase masih cukup banyak. Adanya pigmen dan protein pada udang ditunjukkan oleh warna jingga pada silase maupun ampasnya.

Ampas silase terbaik dengan kadar abu sebesar 22,82% dan kadar protein sebesar 12,98% didapatkan dari ampas silase dengan perlakuan penambahan karbohidrat sebesar 45%. Ampas ini dipilih karena untuk proses pembuatan kitosan yang akan dilakukan selanjutnya sebaiknya memiliki kadar protein dan kadar abu yang rendah. Hal ini dimaksudkan untuk mempercepat penghilangan mineral dan protein pada proses demineralisasi dan deproteinasi.

Penelitian Utama

Kadar Abu

Kadar abu merupakan parameter untuk mengetahui mineral yang terkandung dalam suatu bahan yang mencirikan keberhasilan proses demineralisasi yang dilakukan. Kadar abu yang rendah menunjukkan kandungan mineral yang rendah. Semakin rendah kadar abu yang dihasilkan maka mutu dan tingkat kemurnian kitosan akan semakin tinggi.

Hasil analisis kadar abu dari kitosan yang dihasilkan dapat dilihat pada Tabel 2. Kadar abu kitosan yang dihasilkan berkisar antara 0,17%-0,31%. Hal ini menunjukkan bahwa kitosan yang dihasilkan telah memenuhi standar mutu kadar abu kitosan yang telah ditetapkan oleh Protan Biopolimer, yakni sebesar < 2%.

Tabel 2. Kadar abu kitosan yang dihasilkan dari ampas silase limbah kepala udang windu (*P. monodon*)

Konsentrasi NaOH	Kadar Abu Kitosan(%)		
	C1	C2	C3
B1	0,28	0,27	0,20
B2	0,31	0,29	0,24
B3	0,26	0,24	0,20
B4	0,19	0,21	0,17

Penghilangan mineral dipengaruhi oleh proses agitasi (pengadukan) selama proses, sehingga panas yang dihasilkan menjadi homogen. Proses pengadukan yang konstan akan menyebabkan panas dapat merata sehingga pelarut (HCl) dapat mengikat mineral secara sempurna. Jika pengadukan yang dilakukan tidak konstan maka panas yang dihasilkan tidak merata, sehingga reaksi pengikatan mineral oleh pelarut juga akan tidak sempurna (Hartati FK. *et al.* 2002).

Selain itu proses pencucian yang baik hingga diperoleh pH netral juga berpengaruh terhadap kadar abu. Mineral yang telah terlepas dari bahan dan berikatan dengan pelarut dapat terbuang dan larut bersama air (Angka dan Suhartono 2000). Pencucian yang kurang sempurna akan mengakibatkan mineral yang telah terlepas dapat melekat kembali pada permukaan molekul kitin.

Kadar Air

Kadar air merupakan salah satu parameter yang sangat penting untuk menentukan mutu kitosan. Protan Biopolimer menetapkan standar mutu untuk kadar air kitosan adalah ≤10% (Bastaman 1989). Tabel 3 menunjukkan hasil analisis kadar air dari kitosan yang dihasilkan. Dari Tabel tersebut diketahui bahwa kadar air kitosan berkisar antara 8,91%-11,14%. Kitosan yang dihasilkan dari beberapa perlakuan tersebut memiliki kadar air yang masih cukup tinggi dan melebihi batas maksimum standar mutu kadar air kitosan yang telah ditetapkan yaitu ≤ 10%.

Tabel 3. Kadar air kitosan yang dihasilkan dari ampas silase limbah kepala udang windu (*P. monodon*)

Konsentrasi NaOH	Kadar Air Kitosan(%)		
	C1	C2	C3
B1	9,64	10,83	9,11
B2	9,01	9,98	10,17
B3	11,14	9,63	10,28
B4	9,12	10,04	8,91

Kadar air tidak dipengaruhi oleh konsentrasi NaOH serta suhu deasetilasi yang digunakan. Hal ini disebabkan kadar air yang terkandung pada kitosan dipengaruhi oleh proses pengeringan, lama pengeringan yang dilakukan, jumlah kitosan yang dikeringkan dan luas permukaan tempat kitosan dikeringkan (Saleh *et al.* 1994). Benjakula dan Sophanodora (1993) juga menyatakan bahwa kadar air kitosan tidak dipengaruhi oleh jumlah bahan, nisbah bahan, dan waktu proses tetapi dipengaruhi oleh waktu pengeringan yang dilakukan terhadap kitosan.

Kadar Nitrogen

Kadar nitrogen merupakan salah satu parameter yang juga diukur untuk menentukan mutu kitosan. Kadar nitrogen menentukan sifat kitosan yang berinteraksi dengan gugus lainnya. Keberadaan senyawa lain dalam kitosan antara lain bentuk gugus amina (NH_2) menyebabkan kitosan memiliki reaktivitas kimia yang cukup tinggi, sehingga kitosan mampu mengikat air dan larut dalam asam asetat (Benjakula dan Sophanodora 1993). Hasil analisis kadar nitrogen kitosan yang dihasilkan ditunjukkan pada Tabel 4.

Tabel 4. Kadar nitrogen kitosan yang dihasilkan dari ampas silase limbah kepala udang windu (*P. monodon*)

Konsentrasi NaOH	Kadar nitrogen (%)		
	C1	C2	C3
B1	5,36	5,10	4,11
B2	4,12	4,18	3,49
B3	4,44	3,87	3,29
B4	3,21	4,07	3,03

Menurut Protan Biopolimer standar mutu kadar nitrogen kitosan yang telah ditetapkan adalah ≤5%. Pada Tabel 4 memperlihatkan bahwa sebagian besar kadar nitrogen kitosan yang dihasilkan dari beberapa perlakuan telah memenuhi standar yang ditetapkan. Kadar nitrogen yang dihasilkan memiliki kisaran antara 3,16%-5,36%.

Tabel 4 menunjukkan semakin tinggi konsentrasi NaOH dan semakin tinggi suhu deasetilasi maka kadar nitrogen cenderung semakin kecil. Hal ini mendukung pernyataan Benjakula dan Sophanodora (1993) bahwa kadar total nitrogen berupa protein yang dapat dihilangkan (pada pembuatan kitin) sangat dipengaruhi oleh konsentrasi NaOH yang digunakan, waktu ekstraksi dan suhu ekstraksi. Protein yang masih terikat setelah proses deproteinasi akan semakin sedikit jumlahnya apabila proses deasetilasi dilakukan dengan suhu yang semakin meningkat dan konsentrasi NaOH yang tinggi. Proses pengadukan yang konstan juga merupakan salah satu faktor yang mempermudah penghilangan protein dari kulit udang melalui reaksi antara larutan NaOH dengan bahan.

Derajat Deasetilasi

Derajat deasetilasi menunjukkan persentase gugus asetil yang dapat dihilangkan dari kitin sehingga dihasilkan kitosan. Derajat deasetilasi yang tinggi menunjukkan bahwa gugus asetil yang terkandung dalam kitosan adalah rendah. Makin berkurangnya gugus asetil pada kitosan maka interaksi antar ion dan ikatan hidrogen dari kitosan akan semakin kuat.

Tabel 5.Derajat deasetilasi kitosan yang dihasilkan dari ampas silase limbah kepala udang windu (*P. monodon*)

Konsentrasi NaOH	Derajat deasetilasi (%)		
	C1	C2	C3
B1	74,42	76,18	76,83
B2	73,73	75,14	78,19
B3	73,96	78,53	78,81
B4	79,82	84,13	84,61

Tabel 5 menunjukkan bahwa secara umum derajat deasetilasi dari kitosan yang dihasilkan adalah antara 73,73%-84,61% yang meningkat seiring konsentrasi NaOH dan suhu proses deasetilasi yang digunakan. Hal ini sesuai dengan pernyataan Sophanodora dan Benjakula (1993) yang mengatakan bahwa derajat deasetilasi kitosan dipengaruhi oleh beberapa faktor, diantaranya konsentrasi NaOH dan suhu proses. Standar mutu derajat deasetilasi dari kitosan yang ditetapkan Protan Biopolimer yaitu ≥70%.

Konsentrasi NaOH berpengaruh pada derajat deasetilasi yang di dapatkan. Hal ini ditunjukkan dengan bertambahnya konsentrasi NaOH maka derajat deasetilasi juga semakin tinggi. Konsentrasi yang cukup tinggi pada saat deproteinase akan mempermudah pemutusan gugus asetil pada saat deasetilasi.

Rendemen

Rendemen kitosan ditentukan berdasarkan persentase berat kitosan yang dihasilkan terhadap berat bahan baku kepala udang sebelum diproses. Rendemen yang diperoleh untuk setiap perlakuan berkisar antara 13,89%- 17,55% (Tabel 6).

Tabel 6. Rendemen kitosan yang dihasilkan dari ampas silase limbah kepala udang windu (*P. monodon*)

Konsentrasi NaOH	Rendemen Kitosan (%)		
	C1	C2	C3
B1	17,55	17,32	16,55
B2	15,82	16,67	15,37
B3	14,42	15,15	15,31
B4	13,89	15,12	15,26

Tabel 6 menunjukkan bahwa semakin tinggi konsentrasi NaOH yang digunakan maka rendemen yang dihasilkan akan semakin rendah. Hal ini sesuai dengan pernyataan Hong *et.al.* (1989) yang menyatakan bahwa penggunaan NaOH yang semakin tinggi akan menghasilkan rendemen kitosan yang semakin rendah. Konsentrasi NaOH yang tinggi akan menyebabkan proses depolimerisasi rantai molekul kitosan yang akhirnya akan menyebabkan penurunan berat molekul kitosan.

Perbandingan Mutu Kitosan

Kitosan yang baik harus memiliki standar mutu yang baik, dan pengukurannya dapat dilihat dari pengukuran parameter-parameter seperti kadar abu, kadar air, kadar nitrogen dan derajat deasetilasi. Setelah dilakukan proses pembuatan kitosan dengan cara fermentasi dihasilkan kitosan dengan standar mutu terbaik yang memenuhi persyaratan. Hasil ini kemudian dibandingkan dengan kitosan yang dihasilkan tanpa fermentasi. Kitosan tanpa fermentasi menggunakan konsentrasi NaOH 3,5% pada saat deproteinasi dan suhu deasetilasi 140 ^{o}C. Perbandingan mutu kitosan yang dibuat dengan dan tanpa fermentasi bahan bakunya dapat dilihat pada Tabel 7.

Tabel 7. Perbandingan mutu kitosan dengan dan tanpa fermentasi.

Standar mutu kitosan	Tanpa fermentasi	Fermentasi
Kadar Abu (%)	0,21	0,17
Kadar Air (%)	9,55	8,91
Kadar Nitrogen (%)	3,86	3,03
Derajat Deasetilasi (%)	79,88	84,61
rendemen (%)	23,13	15,26

Tabel 7 menunjukkan bahwa nilai kadar abu dari kitosan dengan fermentasi yakni sebesar 0,17%, sedikit lebih rendah daripada kitosan yang dihasilkan tanpa fermentasi terlebih dahulu yaitu sebesar 0,21%. Kadar abu ini dipengaruhi proses pengadukan yang dilakukan selama proses pembuatan kitosan. Pada kedua proses dilakukan pengadukan yang cukup konstan sehingga kadar abu dari kedua kitosan tersebut (tanpa dan dengan fermentasi terlebih dahulu) cukup rendah. Hal ini juga terlihat pada kadar air kedua produk yang memiliki nilai hampir sama. Faktor yang mempengaruhinya adalah proses pengeringan yang dilakukan dengan sinar matahari. Kadar air kitosan yang dihasilkan melalui fermentasi sebesar 8,91%, lebih kecil dibandingkan dengan kadar air kitosan tanpa fermentasi yakni 9,55%.

Pada proses fermentasi terjadi pemecahan pati dan hidrolisis protein menjadi bentuk yang lebih sederhana. Hal ini juga menyebabkan perubahan bentuk kitosan secara fisik menjadi lebih halus, sehingga proses pengeringan berlangsung lebih baik karena luas permukaan kitosan menjadi lebih besar.

Kadar nitrogen pada kedua produk cukup rendah dan tidak berbeda jauh. Pada kitosan tanpa fermentasi diperoleh kadar nitrogen sebesar 3,86%. Nilai ini lebih besar dibandingkan kadar nitrogen pada kitosan dengan fermentasi yaitu sebesar 3,03%. Kadar nitrogen dipengaruhi oleh konsentrasi NaOH dan waktu proses deproteinasi (Saleh *et al.* 1994). Selain itu selama proses fermentasi, protein yang ada terhidrolisa menjadi bentuk-bentuk yang lebih sederhana seperti asam-asam amino dan peptida yang lebih mudah dihilangkan dengan penambahan sejumlah alkali (NaOH).

Mutu kitosan berdasarkan derajat deasetilasi menunjukkan bahwa pada kitosan dengan menggunakan fermentasi memiliki nilai lebih besar dibandingkan dengan kitosan yang dihasilkan tanpa fermentasi. Hal ini berarti gugus asetil yang terkandung pada kitin dengan fermentasi lebih mudah terputus daripada kitin tanpa fermentasi.

Rendemen yang dihasilkan kitosan dengan fermentasi (15,26%) lebih kecil daripada rendemen kitosan tanpa fermentasi (23,13%). Hal ini terjadi karena pada proses pemisahannya dilakukan dengan penyaringan ampas silase sehingga banyak yang masih terbawa oleh filtrat. Ampas dari filtrat silase ini biasanya digunakan untuk pembuatan campuran pakan dengan cara mengeringkan dan menambahkan bahan pengisi terlebih dahulu.

Kelarutan kitosan

Kelarutan kitosan merupakan salah satu parameter yang dapat dijadikan sebagai standar penilaian mutu kitosan. Semakin tinggi kelarutan kitosan berarti mutu kitosan yang dihasilkan semakin baik. Dalam hal ini kitosan dilarutkan pada asam asetat dengan konsentrasi 1%; 1,5%; 2% dan 2,5%. Jumlah kitosan yang masih dapat larut dalam asam dapat dilihat pada Tabel 8.

Tabel 8. Kelarutan jenuh kitosan dalam berbagai konsentrasi asam asetat

Kitosan	Bobot kitosan yang masih dapat larut dalam asam asetat (gram/100ml)			
	1%	1,5%	2%	2,5%
Tanpa fermentasi	3,5	5	6,5	7,5
Fermentasi	5	7	8,5	9

Tabel 8 menunjukkan bahwa makin tinggi konsentrasi asam asetat yang digunakan maka bobot kitosan yang masih dapat larut juga semakin meningkat. Selain itu bobot yang masih dapat larut dalam 100 ml asam asetat pada setiap konsentrasi lebih besar pada kitosan yang dihasilkan melalui proses fermentasi.

Selama proses fermentasi akan terjadi perubahan-perubahan bahan organik yang kompleks menjadi bahan-bahan yang lebih sederhana oleh kegiatan enzim (Borgstrom 1969). Ikatan yang lebih sederhana akan lebih mudah larut atau berikatan dengan senyawa lain, antara lain asam asetat. Selain itu adanya proses fermentasi menyebabkan pori-pori kitin menjadi lebih besar dan meningkatkan daya larut kitosan yang dihasilkan. Semakin banyak kitosan yang dapat larut pada pelarut seperti asam