

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Rumput Laut

Rumput laut secara ilmiah disebut sebagai alga atau ganggang. Rumput laut tergolong alga yang memiliki klorofil (Poncomulyo, 2006). Rumput laut juga termasuk tanaman kelas makro alga. Rumput laut memiliki tiga kelompok pigmen yang terkandung didalamnya yaitu *Rhodophyceae* (pigmen merah), *Phaeophyceae* (pigmen coklat), *Chlorophyceae* (pigmen hijau) (Mc Hugh, 2003). Rumput laut termasuk tanaman derajat rendah dan juga tidak mempunyai akar, batang, dan daun sejati.

Rumput laut ini hanya mempunyai batang yang disebut dengan *Thallus*. Rumput laut dapat tumbuh dengan melekatkan diri pada karang, lumpur, pasir, batu, dll (Anggadiredjo, 2006). Sebaran wilayah jenis rumput laut yang ekonomis di Indonesia tersebar di seluruh kepulauan. Rumput laut yang tumbuh secara alami tersebar di perairan dangkal laut Indonesia yang mempunyai banyak terumbu karang Adapun rumput laut komersial yaitu jenis *Euचेuma* dan *Glacaria* (Atmadja *et al.*, 1996).

2.2 Jenis-Jenis Rumput Laut

Jenis-jenis rumput laut di Indonesia sangat beragam, yaitu terdapat *Glacilaria sp*, *Euचेuma*, *Caulerpa racemose*, *Kappaphycus alvarezii*, *Ulva sp*, *Padinaaustralis*, *Stypodium zonale*. Berikut merupakan jenis-jenis rumput laut yang tersebar di Indonesia :

Tabel 2.1 Jenis-Jenis Rumput Laut

| No | Nama | Karakteristik | Kandungan | Kegunaan |
|----|----------------------|------------------------------------|--|--------------------------------|
| 1. | <i>Glacilaria sp</i> | • Bentuk <i>thallus</i> silindris. | • Karbohidrat tinggi 41,68% • Protein 6,59% | Bahan makanan yang memungkinka |

| | | | | |
|----|-------------------------|---|--|--|
| | | <ul style="list-style-type: none"> • Memiliki percabangan tidak teratur. • Permukaannya halus dan berbintil-bintil. • Berwarna hijau atau hijau kekuningan. • Termasuk golongan alga merah. (Anggadiredjo <i>et al.</i>, 2006). | <ul style="list-style-type: none"> • Lemak 0,68% • Air 9,73% • Abu 32,76% • Serat 8,92% • Memiliki kandungan kalsium yang tinggi (Nurhajar, 2021). | <p>n untuk pakan pada ikan bandeng (Nurhajar, 2021).</p> |
| 2. | <i>Euclima cottonii</i> | <ul style="list-style-type: none"> • Termasuk jenis rumput laut merah (<i>Rhodophyceae</i>). • Memiliki <i>thallus</i> berbentuk silindris. • Permukaannya licin berwarna hijau olive dan coklat kemerahan. • Hanya hidup di daerah lapisan | <ul style="list-style-type: none"> • Karbohidrat • Protein • Sedikit lemak • Abu yang Sebagian besar merupakan senyawa garam seperti natrium dan kalsium. • Mengandung sumber vitamin A, B1, B2, B6, B12, dan vitamin C • Mengandung mineral seperti | <ul style="list-style-type: none"> • Bidang kosmetik sebagai bahan baku krim pencerah kulit dari senyawa fenol hidrokuinon, flavonoid, dan triterpenoid . (Dolorosa |

| | | | | |
|----|------------------------------|---|--|---|
| | | <p>fitik (Atmadja <i>et al.</i>, 1996).</p> | <p>K, Ca, Na, Fe, dan iodium (Somala dan Wawan, 2002).</p> | <p><i>et al.</i>, 2017).</p> |
| 3. | <i>Kappaphycus alvarezii</i> | <ul style="list-style-type: none"> • Jenis rumput laut merah (<i>Rhodphyceae</i>). • Termasuk dalam kelas <i>Florideophyceae</i>. • Terdapat kesamaan dengan <i>Eucheuma cottonii</i>. Termasuk fraksi kappa-karagenan menurut (Doty, 1985). | <ul style="list-style-type: none"> • Karbohidrat sekitar 60-80% • Mineral 10-14% • Lemak 1-2% • Proteinnya hanya 1-2% saja • Diperkaya dengan kandungan vitamin A, B1, B2, B6, B12, dan C • Mineral seperti kalium, kalsium, fosfat, natrium, zat besi, dan iodium (Araski <i>et al.</i>, 1984 dalam Anggadireja <i>et al.</i>, 1996). | <ul style="list-style-type: none"> • Karagenan yang di mana karagenan ini dapat digunakan sebagai bahan makanan. • Bahan kosmetik. • Obat-obatan (Ditjenkan Budidaya, 2004). |

2.3 *Euchemma cottonii*

Euchemma cottonii merupakan salah satu rumput laut yang berasal dari jenis alga merah. Alga merah merupakan kelompok alga yang memiliki berbagai bentuk dan variasi warna. Salah satu indikasi dari alga merah adalah terjadi perubahan warna dari warna aslinya menjadi ungu atau merah apabila alga tersebut terkena panas atau sinar matahari secara langsung. Alga merah merupakan golongan alga yang mengandung karagenan dan agar yang bermanfaat dalam industri kosmetik dan makanan (Wiratmaja *et al.*, 2011).



Gambar 2.1 Rumput Laut *Euchemma Cottonii* (Isoni, 2020)

Berdasarkan morfologinya, *Euchemma cottonii* memiliki *thallus* dengan permukaan licin, berwarna hijau hingga kuning kemerahan, dan jika kering akan berwarna kuning kecokelatan. *Thallus* memiliki bentuk yang bervariasi dengan cabang pertama dan kedua tumbuh membentuk rumput yang rimbun dengan ciri khusus menghadap ke arah datangnya sinar matahari (Atmadja *et al.*, 1996).

Umumnya, *Euchemma cottonii* tumbuh dengan baik di daerah pantai terumbu (*reef*). Habitat khasnya adalah daerah yang memperoleh aliran air laut. Kondisi perairan yang sesuai untuk budidaya rumput laut *Euchemma cottonii*, yaitu perairan terlindung dari terpaan angin dan gelombang yang besar, kedalaman perairan 7.65-9.72 m, salinitas 33-35 ppt, suhu air laut 28-30°C, skecerahan 2.5-5.25 m, pH 6.5-7, dan kecepatan arus 22-48 cm/detik (Wiratmaja *et al.*, 2011).

Menurut Reen (1986) kappa-karagenan dihasilkan oleh rumput laut jenis *Euchemma cottonii*, sedangkan iota-karagenan dihasilkan oleh *Euchemma spinosum*. Guiseley *et al* (1980) membedakan struktur kappa dan lambda-

karagenan berdasarkan kandungan 3,6-anhydrogalaktosa dan kandungan sulfat. Lebih lanjut Zabil dan Ridrich (1968) menyatakan bahwa lambda-karagenan mengandung sedikit 3,6-anhydrogalaktosa dan banyak sulfat. Identifikasi jenis karagenan dilakukan dengan menggunakan sinar infra merah untuk mengetahui gugus fungsional. Identifikasi dilakukan dengan sidik jari (*finger print*) yaitu dibandingkan dengan spektrum standar yang dibuat pada kondisi yang sama dan identifikasi gugus fungsional dan mencocokkan dengan tabel. Doty (1987) membedakan Kappa dan iota-karagenan berdasarkan kandungan sulfatnya pada kappa mengandung sulfat kurang dari 28%, sedangkan pada iota lebih dari 30%.

Eucheuma cottonii banyak digunakan pada berbagai macam produk non pangan seperti dalam formulasi kosmetik dan sebagai bahan baku krim pencerah kulit (Dolorosa *et al.*, 2017). Hal ini didukung dengan pernyataan (Nurjanah *et al.*, 2017) memaparkan bahwa senyawa fenol hidrokuinon, flavonoid, dan triterpenoid yang terkandung pada rumput laut *Eucheuma cottonii* berpotensi sebagai bahan baku krim di wajah. Dalam industri kosmetik, penggunaan rumput laut memiliki fungsi yakni sebagai antioksidan. Antioksidan dalam rumput laut bisa mencegah kerusakan akibat radikal bebas pada kulit dan melindungi kulit terhadap penuaan (Azmin *et al.*, 2019).

2.4 Karagenan

Salah satu hasil ekstrak rumput laut yaitu berupa karagenan. Karagenan merupakan salah satu jenis hidrokoloid yang merupakan hasil ekstraksi rumput laut golongan ganggang merah (*Rhodophyceae*). Spesies jenis *Rhodophyceae* yang menjadi sumber karagenan yaitu *Eucheuma cottonii* sebagai penghasil kappa-karagenan (Istini dan Zatnika, 1991). Kappa-karagenan merupakan produk pangan yang dimanfaatkan sebagai pengental, bahan penstabil, pembentuk gel, pengemulsi yang terutama pada produk susu, jeli, sirup. Pada produk non pangan sebagai pembentuk gel, pengental yang diaplikasikan dalam industry kosmetik, tekstil, obat-obatan, ataupun pakan ternak.

Menurut (Winarno, 1997) karagenan terdiri dari tiga fraksi yaitu kappa, iota, dan lambda karagenan. Kappa karagenan mengandung D-galaktosa-6-sulfat

ester dan 3,6-anhidro-D-galaktosa-2-sulfat ester. Turunnya daya gelasi dari karagenan karena adanya gugusan 6-sulfat, namun dengan pemberian alkali menyebabkan adanya trans-eliminasi dari gugusan 6-sulfat yang menghasilkan 3,6 anhydro-D galaktosa.

Iota karagenan ditandai dengan adanya 4-sulfat ester. Iota karagenan yang mengandung gugusan 2-sulfat ester tidak dapat dihilangkan dengan pemberian alkali sama dengan kappa-karagenan. Sedangkan untuk lambda karagenan tidak sama dengan kappa maupun iota karagenan dimana yang selalu memiliki gugus-4-phosphat ester.

2.5 Proses Pembuatan Karagenan

Karagenan terdapat di alga sebagai gel pada suhu lingkungan, ditemukan dari alga dengan ekstraksi pada suhu di atas titik lebur dari gel tersebut. Umumnya, ekstraksi dilakukan pada kondisi basa. Kondisi basa ini berfungsi untuk membantu ekstraksi dengan melelehkan alga, untuk menghambat depolimersasi yang dikatalisis asam dari galaktan, dan untuk memodifikasi struktur ikatan galaktan untuk meningkatkan sifat pembentuk gel dari ekstrak. Walaupun ekstraksi sederhana dalam prinsipnya, teknologi ekstraksi canggih telah ditemukan oleh produser karagenan, dengan detail yang umumnya dijaga sebagai perdagangan rahasia. Secara umum, terdapat tiga proses, yaitu :

- Presipitasi alcohol.
- *Freeze – Thaw*.
- Press gel.

Langkah – Langkah tipikal dalam manufaktur karagenan oleh proses alcohol adalah sebagai berikut :

1. Ekstraksi

Pertama, rumput laut yang dipilih dicuci untuk menghilangkan pasir, batu, garam, dan kotoran – kotoran lainnya. Selanjutnya, rumput laut diekstraksi menggunakan larutan alkali sehingga menghasilkan karagenan. waktu ekstraksi yang dibutuhkan selama 1 – 24 jam.

2. Purifikasi

Residu dari rumput laut dipisahkan dari ekstrak hasil sentrifugasi atau filtrasi dan ekstrak dimurnikan dengan filtrasi melalui silika berpori atau arang aktif untuk menghasilkan larutan karagenan 1 – 2%.

3. Konsentrasi

Evaporator vakum *multistage* digunakan untuk konsentrat ekstrak karagenan hingga 2 – 3 %.

4. Presipitasi

Karagenan di presipitasi dari larutan dengan menambahkan alcohol isopropyl untuk menghasilkan koagulan berserat, di mana pada tahap ini dipisahkan dan ditekan untuk menghapus sisa larutan.

5. Pengeringan

Karagenan yang dipilah dikeringkan menggunakan pengering drum berpemanas uap atau vacuum atau lemari pengering berisi gas inert. Hasil produk pengeringan kemudian digiling dengan ukuran partikel yang dibutuhkan.

Proses *Freeze - Thaw* dan press gel bergantung pada proses alkohol, terutama dalam memulihkan karagenan dari larutan. Proses *Freeze-Thaw* menggunakan prinsip yang sama, yaitu mengeringkan gel beku yang digunakan untuk pemulihan agar. Awalnya dikembangkan untuk produksi furcellaran, itu juga digunakan untuk *k-carrageenan*. Setelah konsentrasi dengan penguapan, ekstraknya diekstrusi melalui pemintal ke dalam larutan dingin kalium klorida. Benang gel yang dihasilkan selanjutnya dikeringkan oleh kalium klorida dicuci diikuti dengan pengepresan. Kemudian gel dibekukan, dicairkan, dicincang, dicuci kembali dengan larutan KCl segar dan dikeringkan dengan udara. Keterbatasan proses *freeze – thaw*, seperti diterapkan pada karagenan adalah bahwa hal itu hanya berlaku untuk furcellaran dan *k-carrageenan*. Di mana, kedua hal itu merupakan satu – satunya jenis yang gelnya dibuat dengan ion kalium.

Proses pengepresan gel yang dilakukan oleh beberapa produsen kecil karagenan, juga bergantung pada tekanan untuk mengeringkan gel, tetapi menghilangkan siklus *freeze – thaw* (Stanley, N. F., 1990).

2.6 Ekstraksi

Ekstraksi merupakan suatu proses pemisahan campuran homogen yang terdiri dari satu atau lebih komponen menggunakan pelarut cair (*solvent*) sebagai *separation agent*. Pemisahan terjadi atas dasar kemampuan larut yang berbeda dari komponen – komponen yang terkandung dalam campuran.

Ekstraksi termasuk proses pemisahan melalui dasar operasi difusi. Secara difusi proses pemisahan terjadi karena adanya perpindahan *solute*, searah dari fasa diluen ke fasa *solven* sebagai akibat beda potensial diantara dua fasa yang saling kontak sedemikian hingga pada suatu saat system berada dalam keseimbangan (Herry, 2004). Proses pemisahan secara ekstraksi terdiri dari tiga langkah dasar, yaitu:

1. Langkah pencampuran dengan menambahkan sejumlah massa *solven* sebagai tenaga pemisah (massa *separating agent*)
2. Langkah pembentukan fase kedua atau fase ekstrak yang diikuti dengan pembentukan keseimbangan
3. Langkah pemisahan kedua fase seimbang

Secara umum, berdasarkan bahan dan metodenya, ekstraksi dapat dibedakan menjadi dua macam, yaitu ekstraksi padat-cair dan ekstraksi cair-cair.

1. Ekstraksi Padat-Cair (*Leaching*)

Ekstraksi padat-cair (*Leaching*) adalah proses pemisahan suatu zat terlarut yang terdapat dalam suatu padatan dengan mengontakkan padatan tersebut dengan pelarut (*solvent*) sehingga padatan dan cairan bercampur dan kemudian zat terlarut terpisah dari padatan karena larut dalam pelarut. Pada ekstraksi padat-cair terdapat dua fase yaitu fase *overflow* (ekstrak) dan fase *underflow* (rafinat/ampas) (Mc.Cabe, 1985).

Metode yang digunakan untuk ekstraksi akan ditentukan oleh banyaknya zat yang larut, penyebarannya dalam padatan, sifat padatan dan besarnya partikel. Jika zat terlarut menyebar merata didalam padatan, material yang dekat permukaan akan pertama kali larut terlebih dahulu. Pelarut kemudian akan menangkap bagian pada lapisan luar sebelum mencapai zat terlarut selanjutnya, dan proses akan menjadi lebih sulit karena laju ekstraksi menjadi turun. Biasanya proses *leaching* berlangsung dalam tiga tahap, yaitu:

1. Tahap pertama, perubahan fase dari zat terlarut yang diambil pada saat zat pelarut meresap masuk
 2. Tahap kedua, terjadi proses difusi pada cairan dari dalam partikel padat menuju keluar
 3. Tahap ketiga, perpindahan zat terlarut dari padatan ke zat pelarut
2. Ekstraksi cair-cair

Ekstraksi cair-cair adalah ekstraksi yang digunakan jika pemisahan campuran dengan cara destilasi tidak mungkin dilakukan (misalnya karena pembentukan azeotrope atau karena kepekaannya terhadap panas) atau tidak ekonomis. Seperti ekstraksi padat-cair, ekstraksi cair-cair selalu terdiri dari sedikitnya dua tahap, yaitu pencampuran secara intensif bahan ekstraksi dengan pelarut dan pemisahan kedua fase cair itu sesempurna mungkin.

2.7 Antikempal

Antikempal (*anticracking agent*) adalah bahan tambahan pangan untuk mencegah menggempalnya produk pangan yang ditambahkan ke dalam pangan untuk memengaruhi sifat atau bentuk pangan (BPOM, 2013). Antikempal merupakan senyawa anhidrat yang dapat mengikat air tanpa menjadi basah dan biasanya ditambahkan ke dalam bahan makanan yang berifat bubuk (partikular, seperti garam meja) (Hartomo dan Widiatmoko, 1993). Fungsi antikempal adalah sebagai senyawa anhidrat yang kemampuan mengikat airnya melalui pengikatan di permukaan (*surface adhesion*) yang sangat baik tanpa menjadi

basah. Penambahan senyawa antikempal bertujuan untuk mencegah terjadinya penggumpalan dan menjaga agar bahan tersebut tetap dapat dituang (*free flowing*).

Senyawa antikempal dapat digolongkan menjadi garam (aluminium, ammonia, kalsium, potassium, dan sodium) dari asam lemak rantai panjang (miristat, palmitat, dan stearate), kalsium fosfat, potassium dan sodium ferisianida, magnesium oksida, dan garam (aluminium, magnesium, kalsium, dan campuran kalsium aluminium) dari asam-asam silikat. Senyawa golongan 1, 2, dan 3 membentuk hidrat sedangkan 4 dan 5 menyerap air. Jumlah yang ditambahkan biasanya berkisar pada 1% berat bahan pangan. Beberapa bahan anticracking (antikempal) yang beredar di pasaran sesuai dengan peraturan BPOM (2013) yang biasa digunakan dalam bahan pangan, di antaranya yaitu kalsium karbonat, magnesium dioksida, kalsium silikat, dan silikat dioksida halus. Selain itu, terdapat senyawa aluminium silikat, kalsium aluminium silikat, magnesium karbonat, magnesium silikat, dan trikalsium fosfat.

Tabel 2. 2 Bahan Antikempal yang Diizinkan Digunakan dalam Pangan
(Kamariah, 2006)

| No. | Nama Bahan Antikempal | Rumus Kimia | Penggunaan dalam Pangan | Ukuran Maksimum yang Diizinkan |
|-----|-----------------------|-------------|--|--------------------------------|
| 1. | Aluminium silikat | Al_2SiO_5 | Untuk susu dan krim bubuk | 1 g/kg |
| 2. | Kalsium silikat | Ca_2O_4Si | <ul style="list-style-type: none"> Penggunaannya sama seperti untuk produk-produk yang menggunakan kalsium aluminium silikat. Susu bubuk | 10 g/kg 1 g/kg |

| | | | | |
|----|--|----------------------------------|--|-------------------|
| | | | • Krim bubuk | |
| 3. | Magnesium karbonat | $MgCO_3$ | Penggunaannya sama seperti untuk produk-produk yang menggunakan kalsium silikat. | 10 g/kg 1 g/kg |
| 4. | Magnesium oksida dan magnesium silikat | MgO dan $MgO:XSiO_2$ H_2O | Penggunaannya sama seperti untuk produk-produk yang menggunakan aluminium silikat. | 1 g/kg |
| 5. | Trikalsium fosfat (TCP) | $Ca_3(PO_4)_2$ | Digunakan untuk mencegah menggempalnya pangan berupa serbuk dan tepung (Sunyoto <i>et al.</i> , 2017). | 3 g/kg |

2.8 Trikalsium Fosfat

Produk serbuk dengan tingkat higroskopis yang tinggi akan menyebabkan terjadinya penggumpalan dan hal tersebut tidak baik untuk disajikan. Tingkat higroskopis harus diturunkan dengan ditambahkan bahan pangan berupa antikempal. Menurut Cahyadi (2006), penambahan antikempal dapat memperlambat penyerapan uap air sehingga laju higroskopis menuju kondisi jenuh akan tercapai dalam waktu yang lama. Antikempal yang sering digunakan dalam industri pangan sebagai bahan tambahan pangan salah satunya yaitu trikalsium fosfat (TCP) (Sunyoto *et al.*, 2017).



Gambar 2.2 Trikalsium Fosfat (Ady, 2022)

Menurut Cox dan Miller (2003), kekuatan pengikatan protein oleh trikalsium fosfat dan kalsium karbonat hampir sama. Trikalsium fosfat dan kalsium karbonat merupakan kalsium anorganik yang tidak mudah terionisasi. Menurut Wijaya *et al* (1994), antikempal tricalcium phosphate (TCP) memiliki efektivitas yang lebih baik dibandingkan dengan antikempal SiO_2 (silicon dioksida). Menurut Junaidi (2013), untuk menghindari penggumpalan produk perlu ditambahkan antikempal *food-grade* seperti trikalsium fosfat (Sunyoto *et al.*, 2017).