

EKSTRAKSI KHITOSAN DARI KEPALA UDANG PUTIH (*Penaeus merguensis*)

(CHITOSAN EXTRACTION FROM HEAD OF WHITE SHRIMP (*Penaeus merguensis*))

Yunizal *, Ninoek Indriati*, Murdinah*, dan Thamrin Wikanta*

ABSTRACT

In order to optimize the utilization of shrimp head, study on extraction of chitosan from head of white shrimp (*Penaeus merguensis*) was carried out. The aim of the study was to find out the optimum conditions of deproteinization, demineralization and deacetylation process in the extraction of chitosan. The results showed that the most suitable condition of deproteinization process was obtained by boiling shrimp head in solution of NaOH 3% at 100°C for 90 minutes with the ratio of solution and shrimp head 6 : 1 (v/w). However the most suitable condition of demineralization process was obtained by dipping of deproteinized shrimp head in HCl 1,25N solution for 20 hours at ambient temperature. Furthermore, the most suitable condition for deacetylation process was achieved by heating demineralized shrimp head in NaOH 50% solution at 100°C for 90 minutes. As final product, chitosan contained: 6.73% moisture, 6.74% total nitrogen (d.b), 1.00% total ash (d.b), while the degree of deacetylation and viscosity were 83.10% and 3.50 cps, respectively

Key Words : White shrimp, extraction, deproteinization, demineralization, deacetylation

PENDAHULUAN

Seperti pada kegiatan industri lain, industri pengolahan ikan menghasilkan limbah yang jumlahnya sangat banyak. Pada industri pengolahan udang beku terdapat limbah kulit dan kepala udang yang sangat banyak sehingga dapat mencapai sekitar 35% dari total berat udang (Wheaton & Thomas, 1985). Sebagian besar dari limbah tersebut belum dimanfaatkan kecuali hanya sebagian kecil saja yang diolah menjadi campuran terasi, petis, kerupuk dan tepung untuk pakan ternak, udang dan ikan.

Dalam upaya memanfaatkan limbah kulit dan kepala udang tersebut untuk tujuan industri yang lebih luas, maka diperlukan upaya ekstraksi senyawa kitin dan kitosan dari limbah kulit dan kepala udang tersebut.

Teknik ekstraksi khitosan dari limbah udang meliputi 3 tahap proses, yaitu proses deproteinisasi, demineralisasi dan deasetilisasi. Proses deproteinisasi tujuannya untuk mengurangi kadar protein dari limbah udang melalui perebusan dalam larutan alkali dengan konsentrasi rendah. Proses demineralisasi bertujuan untuk mengurangi kadar mineral pada limbah udang melalui perendaman dalam

larutan asam dengan konsentrasi rendah. Sedangkan proses deasetilisasi bertujuan untuk menghilangkan gugus asetil dari khitin melalui perebusan dalam larutan alkali dengan konsentrasi tinggi.

Berbagai pustaka mengemukakan bahwa proses ekstraksi khitosan dari limbah udang dilakukan berbeda-beda antara peneliti dalam hal penggunaan konsentrasi larutan NaOH dan HCl serta suhu dan waktu perebusan. Perbedaan ini diduga karena bahan mentah limbah udang yang digunakan berbeda pula.

Benyakul dan Pairat (1993) melakukan percobaan ekstraksi khitosan dari limbah kepala dan kulit udang windu (*Penaeus monodon*). Pada proses deproteinisasi menggunakan larutan NaOH 1N dan pemanasan pada suhu 100°C selama 60 menit, dengan perbandingan limbah padat dan larutan adalah 1 : 6 (b/v). Pada proses demineralisasi menggunakan larutan HCl 1.25N untuk kepala udang dan larutan HCl 0.75N untuk kulit udang, pada suhu kamar selama 30 menit dengan perbandingan kulit udang dan larutan HCl adalah 1 : 12 (b/v). Sedangkan pada proses deasetilisasi perebusan limbah udang dalam larutan NaOH 50% pada suhu 100°C selama 30 menit dengan perbandingan limbah udang dan larutan NaOH adalah 1 : 15 (b/v).

Berdasarkan uraian tersebut maka dilakukan penelitian untuk mendapatkan kondisi optimum proses ekstraksi khitosan dari kepala udang putih untuk diterapkan di Indonesia agar menghasilkan khitosan dengan mutu yang memenuhi standar mutu perdagangan internasional.

METODA PENELITIAN

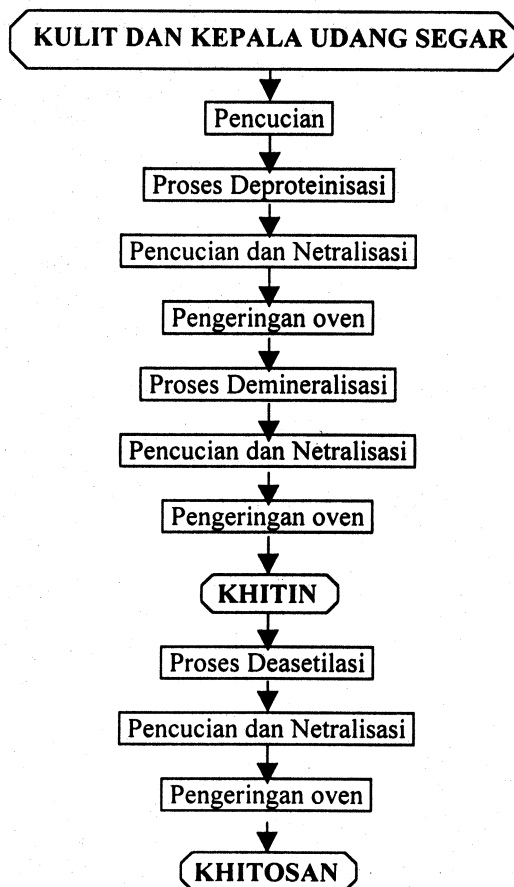
Bahan Mentah

Bahan mentah yang digunakan dalam penelitian ini adalah kepala udang putih (*Penaeus merguensis*) yang diperoleh dari pabrik pembekuan udang di Cilacap (Jawa Tengah). Setelah kepala udang dipisahkan dari bagian daging udang, dikumpulkan dan dicuci dengan air hingga bersih, kemudian dimasukkan ke dalam wadah berinsulasi dan diberi es secukupnya, diangkut ke Laboratorium Pusat Riset Pengolahan Produk dan Sosial Ekonomi Kelautan dan Perikanan, Jakarta.

Metoda Penelitian

Proses ekstraksi yang dilakukan untuk mendapatkan khitosan terlihat pada Gambar 1.

* Research Center For Marine Affair and Fisheries Product Processing and Socio-Economic.



Gambar 1. Diagram alur Proses Ekstraksi Khitosan

Rincian setiap tahap proses ekstraksi khitosan dari kepala udang adalah sebagai berikut :

Pencucian

Bahan mentah kepala udang dicuci dengan air mengalir sambil diaduk-aduk untuk menghilangkan kotoran dan benda-benda asing selain dari kepala udang, kemudian ditiriskan. Pada tahap awal penelitian ini dilakukan analisa kimiawi terhadap bahan mentah kepala udang yang meliputi kadar air, protein, lemak dan abu menurut metoda AOAC (1980).

Deproteinisasi

Pada tahap proses deproteinisasi, sebagai medium perebusan kepala udang digunakan 5 (lima) macam konsentrasi larutan NaOH yang berbeda, yaitu 2%, 2,5%, 3%, 3,5% dan 4%. Kepala udang direbus dalam masing-masing larutan NaOH pada masing-masing suhu perebusan 60°C, 80°C dan 100°C. Waktu perebusan masing-masing dihitung selama 20, 30, 60, 90 dan 120 menit sejak larutan NaOH mencapai suhu perebusan yang dikehendaki. Perbandingan antara kepala udang dengan larutan NaOH adalah 1 : 6 (b/v).

Pencucian dan Penetralan

Setelah selesai proses deproteinisasi kemudian kepala udang dicuci dengan air hingga bersih sehingga air cucian menjadi netral (pH 7).

Pengeringan

Pengeringan kepala udang dilakukan dalam oven bersuhu 70°C selama 24 jam. Setelah kering kemudian dilakukan analisa kimiawi meliputi kadar air, nitrogen dan abu total serta rendemen kepala udang kering.

Demineralisasi

Proses demineralisasi dilakukan dengan cara merebus kepala udang masing-masing dalam larutan HCl 0,75N, 1,00N dan 1,25N pada suhu 80°C dan 100°C selama 60, 90 dan 120 menit. Perlakuan lain adalah perendaman kepala udang dalam larutan HCl 1,25N kemudian dibiarkan pada suhu kamar selama 20 jam. Perbandingan antara kepala udang dengan larutan HCl 1,25N pada semua perlakuan adalah 1 : 12 (b/v). Produk yang dihasilkan setelah proses ini disebut khitin.

Pencucian dan Penetralan

Pencucian dan penetralan dilakukan seperti pada proses pencucian dan penetralan sebelumnya.

Pengeringan

Pengeringan khitin dilakukan seperti pada proses pengeringan sebelumnya. Setelah khitin kering lalu dilakukan analisa kimiawi meliputi kadar air, nitrogen dan abu total serta rendemen khitin.

Deasetilisasi

Proses deasetilisasi dilakukan dengan cara perebusan khitin dalam larutan NaOH 50%, pada suhu 100°C masing-masing selama 60, 90 dan 120 menit. Perbandingan antara khitin dan larutan NaOH 50% adalah 1 : 20 (b/v). Pada proses deasetilisasi digunakan khitin yang mempunyai kadar abu kurang dari 2%. Produk yang dihasilkan setelah proses ini dinamakan khitosan.

Pencucian dan Penetralan

Pencucian dan penetralan dilakukan seperti pada proses pencucian dan penetralan sebelumnya.

Pengeringan

Pengeringan dilakukan seperti pada proses pengeringan sebelumnya.

Pada setiap kelompok khitosan yang diperoleh, dilakukan analisa kimiawi meliputi kadar air, nitrogen, abu (AOAC, 1980), viskositas dan derajat deasetilisasi serta rendemen khitosan. Untuk analisa derajat deasetilisasi dipersiapkan larutan khitosan 1% dalam larutan asam asetat 2%, lalu dibuat lapisan tipis (film), selanjutnya dianalisa menggunakan spektroskopi sinar infrared.

HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

Hasil analisa kimia bahan mentah kepala udang segar yang digunakan dalam penelitian ini terlihat pada Tabel 1.

Table 1. Chemical Composition of Fresh Shrimp Head

Komposisi/Composition	% (bk /db)
Kadar air/Moisture content	56,50
Protein/Protein	40,64
Abu/Ash content	52,46
Lemak/Fat	6,67

Pada Tabel 1 terlihat bahwa kadar protein kepala udang putih cukup tinggi, yaitu 40,64% (bk) dan kadar abu 52,46% (bk). Menurut Green dan Kramer (1979) diantara berbagai jenis limbah hasil perikanan, limbah udang adalah yang paling banyak mengandung protein, kalsium karbonat dan khitin. Kadar khitin dari limbah udang windu yang terdapat pada kepala udang dan kulit udang masing-masing adalah 34,9% dan 36,5% (Benyakul dan Pairat, 1993). Limbah udang putih diduga mengandung kadar khitosan sangat tinggi sehingga perlu dimanfaatkan dengan baik.

Hasil-hasil penelitian yang diperoleh adalah sebagai berikut :

Proses Deproteinisasi

Hasil analisa kimia dan rendemen kepala udang setelah melalui proses deproteinisasi terlihat pada Tabel 2. Dari Tabel 2 tampak bahwa konsentrasi larutan NaOH, suhu dan waktu perebusan serta interaksi dari ke-3 perlakuan tersebut sangat berpengaruh terhadap rendemen dan kualitas produk.

Menurut No *et al.*, (1989), total nitrogen yang tersisa pada kepala udang setelah proses deproteinisasi digunakan sebagai indeks yang efektif untuk menentukan keberhasilan dalam penurunan kadar protein. Pada Tabel 2 terlihat bahwa makin besar konsentrasi larutan NaOH yang digunakan (2,0N, 2,5N, 3,0N dan 3,5N) untuk perebusan kepala udang, menghasilkan kadar nitrogen kepala udang makin rendah

dengan waktu perebusan (20, 30, 60 dan 90 menit) dan suhu perebusan (60°, 80° dan 100°C). Disamping itu, makin tinggi suhu perebusan kepala udang dalam larutan NaOH menghasilkan kadar nitrogen kepala udang makin rendah.

Proses Demineralisasi

Hasil analisis kimia kepala udang (khitin) setelah melalui proses deproteinisasi dan demineralisasi terlihat Tabel 3. Hasil pengamatan menunjukkan bahwa makin tinggi konsentrasi larutan HCl (0,75N, 1,00N dan 1,25N) dan suhu perebusan (80°C dan 100°C) yang digunakan, menghasilkan rendemen, kadar abu dan total nitrogen yang makin rendah. Kadar abu dan air dari khitin tidak banyak dipengaruhi oleh konsentrasi larutan HCl dan suhu perebusan.

Disamping itu, pengaruh dari waktu perebusan terhadap kadar abu khitin adalah: makin lama waktu perebusan maka makin tinggi kadar abu khitin, kecuali untuk penggunaan HCl 1,25 N suhu 100°C menghasilkan kadar abu khitin makin rendah. Perebusan kepala udang dalam larutan HCl 0,75N, 1,00N dan 1,25N, suhu perebusan 80°C dan 100°C, khitin yang dihasilkan meningkat dengan meningkatkan waktu perebusan dari 60 menit menjadi 120 menit. Sedangkan perebusan kepala udang dalam larutan HCl 1,25N, suhu 100°C, menghasilkan rendemen khitin yang cenderung menurun.

Dalam perdagangan, khitin harus mempunyai kadar abu kurang dari 2% dan kadar air kurang dari 10% (Bastaman, 1989). Pada percobaan ini, untuk mendapatkan khitin dengan kadar abu kurang dari 2% adalah dengan cara merebus kepala udang dalam larutan HCl 1,25 N, suhu 100°C dengan waktu perebusan 60, 90 dan 100 menit. Hasil yang didapat adalah khitin dengan kadar abu masing-masing 0,63%, 0,10% dan 0,20% (bk) dan kadar air 3,18%, 2,48% dan 1,85%.

Table 2. Chemical characteristics of white shrimp head after deproteinization

Analisa Analysis	Waktu pemanasan (menit) Cooking Time (Minutes)	Konsentrasi larutan NaOH Concentration of NaOH solution											
		2,0 N			2,5 N			3,0 N			3,5 N		
		Suhu pemanasan, °C Cooking Temp. °C			Suhu pemanasan, °C Cooking Temp. °C			Suhu pemanasan, °C Cooking Temp. °C			Suhu pemanasan, °C Cooking Temp. °C		
		60	80	100	60	80	100	60	80	100	60	80	100
Rendemen, % (bk) Yield, % (db)	20	52,15	28,45	45,50	47,25	29,47	44,02	45,65	31,14	52,08	46,28	33,33	40,17
	30	42,35	66,41	33,36	30,15	69,89	26,65	31,24	53,92	42,60	34,83	55,52	40,63
	60	38,15	55,57	38,73	32,12	52,12	52,00	39,48	40,11	27,45	37,59	43,43	34,94
	90	61,54	31,40	38,24	61,50	33,51	43,07	39,48	31,68	43,29	46,75	28,64	33,07
Kadar air, % Moisture content, %	20	79,23	69,79	71,06	77,87	73,70	71,17	77,83	72,61	79,41	75,80	70,56	72,64
	30	78,00	76,68	61,54	76,85	78,83	61,15	78,06	78,68	67,23	78,45	76,56	68,52
	60	77,45	76,85	65,90	76,31	76,48	67,92	76,21	78,23	65,97	80,98	78,24	65,79
	90	77,63	70,70	71,94	77,96	71,66	73,44	78,55	71,64	73,21	77,44	71,48	74,33
Kadar abu, % (bk) Ash content, % (db)	20	30,14	54,00	40,00	38,11	52,36	37,65	35,70	53,46	36,10	38,05	53,50	35,10
	30	46,78	28,87	29,10	35,17	28,71	28,00	30,28	32,37	20,10	43,52	40,09	39,10
	60	32,94	40,21	40,00	39,10	40,26	38,25	47,92	42,35	40,15	42,78	41,89	40,80
	90	31,81	50,64	42,25	30,51	52,09	35,00	36,09	52,32	40,10	39,86	52,37	45,10
Total Nitrogen, % (bk) Total Nitrogen, % (db)	20	5,44	3,79	2,60	4,56	3,15	3,30	3,72	2,28	2,77	3,40	2,41	2,31
	30	4,75	5,85	2,58	4,38	6,12	2,77	3,15	4,87	2,64	4,06	3,00	2,43
	60	5,02	3,48	3,99	3,99	3,32	2,58	3,22	2,78	3,07	4,06	3,00	2,43
	90	6,20	3,05	5,10	5,10	2,60	2,60	3,60	2,36	1,84	4,37	2,45	2,47

Table 3. Chemical characteristics of white shrimp head after demineralization

Analisa Analysis	Waktu pemanasan (menit) Cooking Time, (Minutes)	Konsentrasi larutan HCl Concentration of HCl solution					
		0,75 N		1.00 N		1,25 N	
		Suhu pemanasan, °C Cooking Temp., °C	Suhu pemanasan, °C Cooking Temp., °C	Suhu pemanasan, °C Cooking Temp., °C	Suhu pemanasan, °C Cooking Temp., °C	Suhu pemanasan, °C Cooking Temp., °C	Suhu pemanasan, °C Cooking Temp., °C
		80	100	80	100	80	100
Rendemen, % (bk) Yield, % (db)	60	59,30	54,67	46,69	44,59	38,84	22,10
	90	60,05	58,36	47,13	46,55	37,82	11,79
	120	61,35	61,60	43,72	43,99	37,44	20,13
Kadar air, (%) Moisture content, (%)	60	1,85	0,75	1,44	1,25	1,29	3,18
	90	2,08	1,74	1,92	1,27	1,54	2,48
	120	2,14	1,70	1,38	1,68	1,31	1,85
Kadar abu, % (bk) Ash content, % (db)	60	34,73	31,70	26,15	22,72	5,97	0,63
	90	44,34	46,09	24,44	25,89	5,74	0,10
	120	48,65	51,19	28,78	26,20	17,67	0,20
Total Nitrogen, % (bk) Total Nitrogen, % (db)	60	4,82	6,04	6,01	5,51	9,97	5,84
	90	6,54	4,83	9,44	5,20	6,41	6,66
	120	4,27	3,18	6,76	3,89	5,70	4,78

Table 4. Chemical characteristic of Shrimp Head khitosan of *P. merguensis*

Proses deasetilasi Deacetylation process	Analisa Analysis	Sumber khitin/Chitin Origin		
		Hasil proses demineralisasi kepala udang dalam HCl 1,25N pada 100°C selama 60 menit Product from demineralized shrimp head in HCl 1.25N at 100°C during 60 minutes	Hasil proses demineralisasi kepala udang dalam HCl 1,25N pada 100°C selama 90 menit. Product from demineralized shrimp head in HCl 1.25N at 100°C during 90 minutes.	Hasil proses demineralisasi kepala udang dalam HCl 1,25N pada 100°C selama 120 menit. Product from demineralized shrimp head in HCl 1.25N at 100°C during 120 minutes.
Perebusan khitin dalam larutan NaOH 50% suhu 100°C selama 60 menit. Boiling of chitin in NaOH 50% solution temperature 100°C for 60 minutes.	Kadar air (%) Moisture content (%)	6,58	6,60	7,00
	Kadar abu, % (bk) Ash content, % (db)	1,28	0,70	1,15
	Tot. Nitrogen, % (bk) Tot. Nitrogen, % (db).	7,02	6,97	7,24
	Viskositas (cps) Viscosity (cps)	3,80	3,80	3,50
	Derajat deasetilasi, % (bk) Degree of deacetylation, % (db)	52,50	33,29	24,66
	Perebusan khitin dalam larutan NaOH 50% pada 100 °C selama 90 menit. Boiling of chitin in NaOH 50% solution at 100°C for 90 minutes.	Kadar air (%) Moisture content (%)	6,15	5,76
Kadar abu, % (bk) Ash content, % (db)		1,37	1,00	1,00
Tot. nitrogen, % (bk) Tot. nitrogen, % (d. b)		7,48	6,96	6,70
Viskositas (cps) Viscosity (cps)		4,10	3,20	3,50
Derajat deasetilasi, % (bk) Degree of deacetylation, % (db)		40,47	20,55	83,10
Perebusan khitin dalam larutan NaOH 50% pada 100 °C selama 120 menit. Boiling of chitin in NaOH 50% solution at 100°C for 120 minutes.		Kadar air (%) Moisture content (%)	7,42	6,74
	Kadar abu, % (bk) Ash content, % (db)	1,41	1,00	1,39
	To t. Nitrogen, % (bk) Tot. Nitrogen, % (db)	7,47	7,80	6,94
	Visko sitas (cps) Viscosity (cps)	2,90	3,10	2,40
	Derajat deasetilasi, % (bk) Degree of deacetylation, % (d. b)	43,54	45,56	18,89

Proses Deasetilasi

Hasil analisa kimia terhadap kepala udang setelah melalui proses deasetilasi, terlihat pada Tabel 4. Proses deasetilasi khitin dalam NaOH 50% pada suhu 100°C selama 60 menit menghasilkan produk khitosan dengan derajat deasetilasi tertinggi (52,50%) yaitu dari khitin hasil proses demineralisasi dalam HCl 1,25N suhu 100°C selama 60 menit. Proses deasetilasi yang dilakukan selama 90 menit menghasilkan produk khitosan dengan derajat deasetilasi tertinggi 83,10% yaitu dari khitin hasil proses demineralisasi dalam HCl 1,25N suhu 100°C selama 120 menit. Proses deasetilasi yang dilakukan selama 120 menit menghasilkan produk khitosan dengan derajat deasetilasi tertinggi 45,56% berasal dari khitin hasil proses demineralisasi dalam HCl 1,25N suhu 100°C selama 90 menit.

Berdasarkan hasil penelitian ini, maka kondisi optimum untuk proses deasetilasi khitin agar menghasilkan khitosan dengan derajat deasetilasi tertinggi adalah melalui perebusan dalam NaOH 50% suhu 100°C selama 90 menit.

KESIMPULAN

1. Hasil proses deproteinisasi kepala udang menghasilkan rendemen tertinggi (bk) masing-masing 61,54% dan 61,50% dengan perlakuan perebusan dalam larutan NaOH 2% dan 2,5% suhu 60°C selama 90 menit. Hasil analisa kimia dari produk kepala udang tersebut masing-masing adalah kadar air 77,63% dan 77,90%, kadar abu (bk) 31,81% dan 30,51%, serta kadar nitrogen total (bk) 6,20% dan 5,10%.
2. Hasil proses demineralisasi kepala udang setelah melalui proses deproteinisasi, menghasilkan rendemen khitin (bk) tertinggi masing-masing 61,35% dan 61,60% dengan perlakuan perebusan dalam larutan HCl 0,75N suhu 80°C dan 100°C selama 120 menit. Hasil analisa kimia dari produk khitin masing-masing adalah kadar air 2,14% dan 1,7%, kadar abu (bk) 48,65% dan 51,19% serta kadar nitrogen total (bk) 4,27% dan 3,18%. . Salah satu persyaratan mutu khitin yang diperdagangkan yaitu kadar abu harus kurang dari 2%. Maka kondisi optimum untuk proses demineralisasi agar memenuhi persyaratan tersebut

adalah harus melalui perebusan dengan menggunakan konsentrasi larutan HCl 1,25N suhu 100°C dengan lama perebusan 60, 90, atau 120 menit. Produk yang dihasilkan masing-masing memiliki kadar abu (bk) 0,63%, 0,10%, dan 0,20%.

3. Hasil khitin terbaik dengan kadar abu terendah adalah menggunakan larutan HCl 1,25N. Hasil proses deasetilasi khitin menjadi khitosan menunjukkan bahwa kondisi optimum untuk menghasilkan khitosan dengan derajat deasetilasi tertinggi 83,10% dicapai melalui perebusan khitin dalam larutan NaOH 50% suhu 100°C selama 90 menit.
4. Proses demineralisasi kepala udang menjadi khitosan dalam HCl 1,25N suhu 100°C selama 60 menit dilanjutkan dengan proses deasetilasi khitin menjadi khitosan dalam larutan NaOH 50% suhu 100°C selama 60 menit dapat menghasilkan khitosan dengan derajat deasetilasi 52,50% adalah merupakan kondisi yang cukup optimum ditinjau dari segi waktu, jumlah bahan kimia dan lamanya waktu perebusan yang digunakan.

DAFTAR PUSTAKA

- AOAC, 1980. Official Methods of Analysis. The Association of Official Analysis Chemist, Washington D.C.
- Bastaman, 1989. Degradation and Extraction of Chitin and Chitosan from Shell of Prawn (*Nephrops norvegicus*). Warta JHP/J. of Agrobased Industry, 6 (2): 1-6.
- Banyakul.S. dan S.Pairat, 1993. Chitosan Production from Carapace and Shell of Black Tiger Shrimp (*Penaeus monodon*). ASEAN Food Journal, 8 (4): 145-148.
- No, Hong, K., P. Mayers and K. S. Lee, 1989. Dalam No, Hong K. (Eds.). Isolation and Characterization of Chitin from Crawfish Shell Waste. J. Agric. Food Chem. 37 (3): 575-579.
- Green, J.H. dan A. Kramer (1979). Food Processing Waste Management. AVI Publishing Co. Westport. Connecticut.
- Wheaton, F.W. dan Thomas B. Lawson, 1985. Processing Aquatic Food Products, A Wiley-Interscience Publication John Wiley & Sons, New York : 449 - 450.