

Prospek Kitosan dan Kitosan Termodifikasi Sebagai Biopolimer Alami yang Menjanjikan

Prospect of Kitosan and Kitosan Modification as Natural Biopolimer Promising

Hasri

Jurusan Kimia Fakultas MIPA UNM Makassar

ABSTRAK

Kitosan merupakan biopolimer alami dengan kelimpahan terbesar kedua setelah selulosa, merupakan produk deasetilasi kitin baik melalui proses reaksi kimia maupun reaksi enzimatik. Senyawa ini dapat ditemukan pada cangkang udang, kepiting, mollusca, serangga, annelida serta beberapa dinding sel jamur dan alga. Hasil modifikasi kitosan menghasilkan sifat dan manfaat yang spesifik. Secara komersial telah menghasilkan inovasi diberbagai bidang seperti; industri pangan, kosmetika, pertanian, farmasi, pengolahan limbah dan penjernihan air. Pesatnya minat dalam mengeksplorasi kitosan, semakin membuktikan bahwa prospek kitosan begitu menjanjikan. Perolehannya sangat mudah karena menggunakan bahan baku limbah invertebrata laut, biaya rendah, terbiodegradasi dan ramah terhadap lingkungan.

Kata Kunci: Cangkang invertebrata laut, Kitosan, Modifikasi kitosan

ABSTRAK

Chitosan is a natural biopolymer with the second greatest abundance after cellulose, is a product of deacetylation of chitin either through a chemical reaction or enzymatic reaction. These compounds can be found in the shells of shrimp, crabs, molluscs, insects, annelids, and some of the cell walls of fungi and algae. Modified chitosan yield specific properties and benefits. Commercially has resulted in innovation in many fields such as food industry, cosmetics, agriculture, pharmaceutical, waste treatment and water purification. The rapid interest in exploring the chitosan, chitosan would suggest that the outlook is so promising. Acquisition is very easy because it uses waste raw materials of marine invertebrates, low cost, biodegradable and friendly to the environment.

Key Wordi: Cangkang invertebrata laut, Kitosan, Modifikasi kitosan

PENDAHULUAN

Tulisan ini memaparkan manfaat kitosan, modifikasi dan prospeknya. Kelimpahannya terbesar kedua setelah selulosa, merupakan produk deasetilasi kitin baik melalui proses reaksi kimia maupun reaksi enzimatik. Kitosan dan Modifikasi nya telah dimanfaatkan secara

komersial dalam industri pangan, kosmetika, pertanian, farmasi, kesehatan, penanganan limbah dan penjernihan air.

Cangkang invertebrata laut, terutama *Crustacea* mengandung kitin sebagai hasil antara pembentuk kitosan (Kurita, K., 2006), seperti Tabel 1. Sebahagian diperoleh dari dinding sel jamur dan alga.

Di Indonesia limbah kitin yang belum dimanfaatkan sebesar 56.200 metrik ton/tahun (DKP, 2003).

Tabel Perkiraan kandungan (%) limbah cangkang golongan crustacea yang kering.

Sumber kitin	Protein	Kitin	Aba	Lipid
Kepiting : <i>Callinectes sapidus</i>	25,1	13,5	58,6	2,1
<i>Chinectes opilio</i>	29,2	26,6	40,6	1,3
Udang : <i>Pandalus borealis</i>	41,9	17,0	34,2	5,2
<i>Crangon crangon</i>	40,6	17,8	27,5	9,9
<i>Penaeus monodon</i>	47,4	40,4	23,0	1,3
Crangfish : <i>Procambarus clarkii</i>	29,8	13,2	46,6	5,6
Krill : <i>Euphausia superba</i>	41,0	24,0	23,0	11,6
Penaeus	61,6	33,0	29,4	1,4

Menurut (Anonim 2006) hasil survei Badan Riset Kelautan dan Perikanan (BRKP) menunjukkan bahwa daerah Jabotabek tersedia sekitar 100 ton/bulan kulit udang kering setara satu ton kitin, dikonversikan ke dalam nilai mata uang, maka akan diperoleh devisa sebesar US\$ 65 ribu/bulan atau US\$ 780/tahun.

Pesatnya minat masyarakat dalam memanfaatkan kitosan di berbagai bidang, semakin membuktikan bahwa kitosan memiliki prospek yang menjanjikan. Disamping perolehannya mudah karena menggunakan bahan baku limbah invertebrata laut, biaya rendah, terbiodegradasi dan ramah terhadap lingkungan.

Isolasi Kitosan.

Kitosan [poli-(2-amino-2-deoksi- β -(1-4)-D-glukopiranos)] merupakan poli aminosakarida yang diperoleh dari penghilangan sebahagian gugus 2-asetil dari kitin [poli(2-asetamido-2-deoksi- β -(1-4)-D-glukopiranos)], biopolimer linear dengan 2000-5000 unit monomer, saling terpaat melalui ikatan glikosidik β -(1-4). Kitosan ($C_6H_{11}NO_4$)_n berbentuk padatan amorf berwarna putih kekuningan, bersifat polielektrolit. Umumnya larut dalam asam organik, pH sekitar 4–6,5, tidak larut pada pH yang lebih rendah atau lebih tinggi. Kelarutan

dipengaruhi oleh bobot molekul dan derajat deasetilasi (Mima, dkk.,1983). Variasi konsentrasi NaOH, lamanya waktu refluks dan besarnya suhu refluks pada proses preparasi kitin akan berpengaruh terhadap derajat deasetilasi (DD) kitosan. Kitosan dengan DD lebih dari 85%, dan berat molekul rendah dibutuhkan sebagai antibakteri, antifungi (penghambat partumbuhan kapang dan jamur pathogen, seperti *Fusarium oxysporum*, *Rhizoetonia solani*, *Pythium parocandrum*), antioksidan, anti tumor, immuneenhancing, pelapis (*coating*), penyerap air dan lemak. Sebagai membran dan pengemas dibutuhkan DD sekitar 70% dan berat molekul tinggi (Murzelli, 1997)

Proses pembuatan kitin juga berpengaruh terhadap kualitas kitosan yang dihasilkan, apabila kitosan dibuat tanpa melalui langkah deproteinasi akan menghasilkan derajat deasetilasi rendah dan berat molekul yang tinggi dibandingkan melalui tahap deproteinasi (No, H.K and Meyer, S.P.1989).

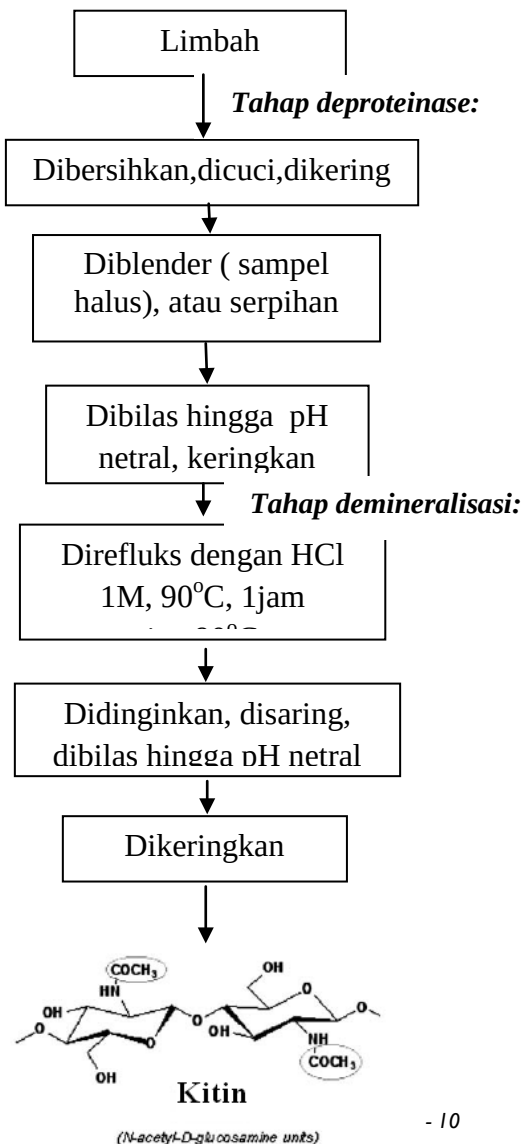
Pembentukan kitosan melibatkan proses deproteinasi (penghilangan fraksi protein), demineralisasi (penghilangan fraksi mineral) dilanjutkan proses deasetilasi (penghilangan gugus asetil). Deproteinasi sebaiknya dilakukan lebih dahulu jika protein yang terlarut akan dimanfaatkan lebih lanjut. Deproteinasi pada tahap awal dapat memaksimumkan hasil dan mutu protein serta mencegah kontaminasi protein pada proses demineralisasi. Proses deasetilasi menggunakan alkali dengan konsentrasinya lebih tinggi daripada deproteinasi berfungsi memutuskan ikatan hidrogen yang kuat antara aton nitrogen dengan gugus karboksil dalam struktur kristal kitin (Bastaman S. 1989).

Tabel 2. Karakterisasi Kitosan sesuai Standar Internasional.

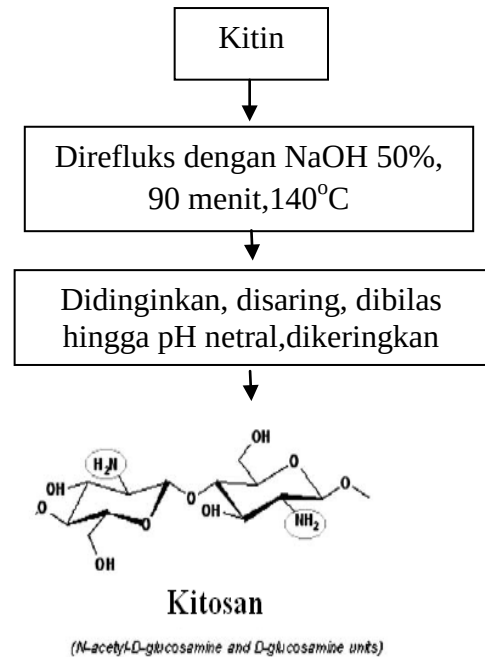
Parameter	Standar Internasional*
Ukuran partikel	Butiran/bubuk
Kadar Air	<2mm
Kadar Abu	<10%
Kadar Protein	<2%
Derajat Deasetilasi	Minimal 70%
Bau	Tidak berbau
Warna larutan	Jernih 200-799cps
Viskositas	

*Bastaman,1989

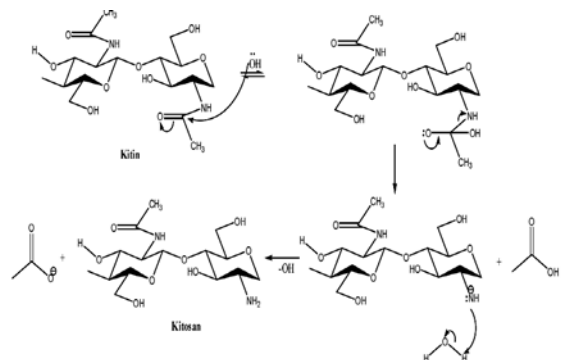
Proses pembuatan kitosan dengan tahapan sebagai berikut [2,9,11,12]:



Tahap Deasetilasi



Mekanisme pembentukan kitosan hasil deasetilasi sbb:

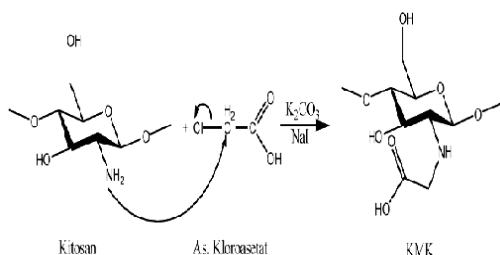


Gambar 1. Mekanisme deasetilasi Kitin menjadi Kitosan

Derajat deasetilasi, berat molekul, dan sifat fisika serbuk (Siralearttmukul, K., dkk., 1999). Dua sifat fisika dari kitosan yang penting yaitu derajat deasetilasi dan berat molekul.

Kitosan Termodifikasi.

Saat ini kitosan yang banyak diminati adalah kitosan larut air. Karboksimetil kitosan (KMK) adalah salah satu jenis kitosan larut air yang dibuat melalui modifikasi kitosan dengan proses eterifikasi, produk ini banyak digunakan pada industri farmasi/kesehatan dan kosmetika.



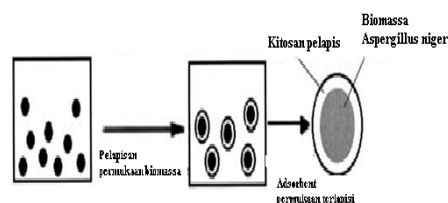
Gambar 2. Mekanisme pembentukan KMK

KMK merupakan turunan kitosan yang larut air yang membentuk membran dan film semipermeabel. Ada beberapa metode untuk KMK yakni mensintesis N-karboksimetil kitosan dengan menambahkan asam glioksalat (C₂H₂O₃) (Filho, S.P.C., and Abreu, F.R.d., 2005) mensintesis N-karboksimetilkitosan larut air dengan menambahkan asam kloroasetat pada pH 8, 90°C untuk mengadsorpsi Cu(II).

Beberapa jenis enzim dilaporkan dapat menghidrolisis kitosan menjadi oligomernya seperti lipase, selulase, lizosim, tannase dan papain, namun di antara jenis-jenis enzim tersebut kitosanase selama ini dikenal sebagai enzim yang paling efektif memecah kitosan.

Spesifikasi produk hasil hidrolisis kitosan secara enzimatik dipengaruhi oleh beberapa faktor antara lain jenis enzim yang digunakan, rasio enzim/substrat, konsentrasi substrat, derajat deasetilasi kitosan dan lama inkubasi. Karena enzim bersifat kemampuan sebagai antitumor. spesifik, maka enzim yang berbeda akan menghasilkan komposisi oligomer yang berbeda pula (Emmawati A. 2004)

Modifikasi kitosan dapat dilakukan menggunakan teknik grafting, pengikatan silang, imprinting, hybridisasi maupun immobilisasi biomassa/enzim, teknik immobilisasi dapat dilihat pada gambar dibawah ini (Hasri, dkk., 2010).



Gambar. Preparasi adsorben permukaan terlapisi

Gambar 3. Teknik Immobilisasi

Nano teknologi, menjadikan fungsi kitosan lebih efisien, efektif dan menambah daya saing.

Prospek kitosan

Kitosan dan turunan/ modifikasinya telah dikenal luas sebagai bahan pengawet alami, dapat dirombak secara biologis (biodegradable), digunakan dalam berbagai keperluan. sebagai anti bakteri yang lebih kuat dari asam laktat. Antiparasitik, antasid, penghelat radikal bebas, pengemulsi, pengental, dan immobilisasi enzim/biomassa.

Sebagai bahan pengawet produk pangan seperti tahu memiliki daya simpan 24 jam, bakso 36-48jam, mi basah 36 jam dan ikan asin 8 minggu (Suseno, S.H. 2006). Daya simpan ayam 12 jam setelah pemotongan sedangkan tanpa kitosan hanya bertahan 6 jam (No, H.K and Meyer,S.P.1989). Penambahan kitosan maka, tampak lebih segar daripada ikan tanpa kitosan, tidak dihindangi lalat. Kitosan sebagai pelapis buah-buahan (*edible coating*), dapat memperpanjang umur buah-buahan karena menekan proses respirasi, transmisi dan pertumbuhan mikroba pembusuk, mengurangi penurunan berat dan kadar air sehingga buah-buahan tetap segar. Tidak mengandung zat

karsinogenik (penyebab kanker) sehingga makanan lebih aman dikonsumsi. Hidrolisat kitosan digunakan sebagai pengawet *juice* dan minuman ringan, menghambat pertumbuhan mikroba perusak daging (*Pseudomonas fragi*) perusak saus tomat (*Cryptococcus albidus* dan *Basillus sp*), perusak mayonise (*Rhodotorula sp*) (Rhoades dan Roller, 2000).

Efektif menghambat penyebab penyakit tifus yang telah mengalami resistensi terhadap antibiotik yang ada [26]. Dapat menyerap kolesterol dan lemak sehingga mengurangi resiko terkena penyakit jantung dan stroke. Dilaporkan bahwa massa 5 gr kitosan didalam 50 ml lemak berpengaruh terhadap prosentase penyerapan kolesterol sebesar 45,46%. Konsentrasi kitosan 4 ppm dapat menurunkan 99,88% kekeruhan dari kedua jenis air (air keruh simulasi dan air sungai).

Bioaktivitas produk hasil hidrolisis kitosan sangat penting terkait dengan aplikasi produk sebagai bahan baku produk farmasi, misalnya sebagai food supplement. Glukosamin sebagai bentuk monomer dari kitosan memiliki Kitooligosakarida atau disebut juga oligomer kitosan merupakan produk hasil depolimerisasi kitosan yang terjadi melalui proses hidrolisis secara kimiawi atau secara enzimatis. Hidrolisis kitin/kitosan secara kimiawi umumnya menyebabkan depolimerisasi yang sulit dikontrol dan terlalu banyak menghasilkan monomer serta menghasilkan oligosakarida dengan derajat polimerisasi (DP) yang rendah (DP berkisar antara 2 hingga 5) yang diakibatkan oleh rendahnya efisiensi dan pemotongan. Proses depolimerisasi secara enzimatis kemudian banyak mendapat perhatian, karena produk yang

dihasilkan lebih seragam dan prosesnya lebih mudah dikontrol.

Manfaat oligomer kitosan di bidang kesehatan telah banyak dilaporkan, antara lain dapat menghambat pembentukan sel kanker. Dibandingkan dengan kitosan yang larut dalam asam, produk ini lebih mudah diserap tubuh karena bersifat larut dalam air. Dengan sifat biofungsionalnya, kitooligosakarida semakin populer dan kini telah tersedia di pasaran produk makanan suplemen yang berbahan dasar kitin/ kitosan oligomer, dengan klaim perbaikan sistem imun, pengontrol kolesterol, perbaikan fungsi hati dan penurunan tekanan darah yang diproduksi oleh beberapa industri farmasi di AS, Thailand dan Korea.

Kitosan oligomer memiliki nilai jauh lebih besar daripada kitosan (bentuk polimer) atau glukosamin (bentuk monomer). kitooligosakarida memiliki harga \$60.000/ton, sedangkan dalam bentuk polimer dan monomernya seharga \$10.000/ton.

Pada penanganan limbah cair: kitosan sebagai *chelating agent* yang dapat menyerap logam berat beracun seperti merkuri, timah, tembaga, dalam perairan dan untuk mengikat zat warna tekstil dalam air limbah.

Reduce: Dari segi lingkungan, penggunaan kitosan sebagai bahan pengawet kayu relatif aman karena sifatnya yang non toxic dan biodegradable. Sebab, selama ini bahan pengawet yang sering digunakan merupakan bahan kimia beracun yang kurang ramah lingkungan dan unbiodegradable. berarti kita mengurangi penggunaan bahan-bahan yang dapat merusak lingkungan.

Reuse: Pakan ternak yang dihasilkan dari limbah Kitosan dapat digunakan sebagai bahan makanan untuk ternak (bid. Peternakan).

Recycle; Limbah cangkang invertebrata laut diawali dengan proses pembuatan kitin, dan deasetilasi dengan alkali. Hasilnya menjadi kitosan serbuk/bubuk. Kitin dan Kitosan dapat diterapkan di bidang industri maupun bidang kesehatan.

Industri Tekstil: Pada kerajinan batik, pasta kitosan dapat menggantikan "malam" (wax) sebagai media pematikan.

Bidang Kedokteran: Sebagai bahan mempercepat penyembuhan luka bakar, lebih baik dari yang terbuat dari tulang rawan. Juga sebagai bahan pembuatan garam-garam glukosamin yang bermanfaat dalam menyembuhkan influenza, radang usus dan sakit tulang.

Industri Fungsida: Sebagai antimikrobia melawan jamur lebih kuat dari Kitin. Jika Kitosan ditambahkan pada tanah, maka akan menstimulir pertumbuhan mikrobial mikrobial yang dapat mengurai jamur. Konsentrasi 0,4% kitosan jika disemprotkan pada tanaman tomat dapat menghilangkan virus *tobacco mosaik*.

Industri Kosmetika: Telah dikembangkan produk lotion dan shampoo cair yang mengandung 0,5–6,0% garam kitosan. Shampoo ini mempunyai kelebihan dapat meningkatkan kekuatan dan berkilaunya rambut, karena adanya interaksi antara polimer dengan protein rambut.

Industri Pengolahan Pangan: Karena sifat kitosan yang dapat mengikat air dan lemak, maka dapat digunakan sebagai media pewarnaan makanan.

KESIMPULAN

Inovasi berkelanjutan dalam mengolah limbah invertebrata laut berbasis bioindustri perikanan dan kelautan menjadikan limbah ini sebagai

sumber potensial dalam pembuatan kitin dan kitosan.

Dengan nanoteknologi, fungsi kitosan menjadi lebih efisien, efektif sehingga dapat menambah daya saing.

DAFTAR PUSTAKA:

- Kurita, K., 2006, *Biotechnol.*, 8, 203-226.
- Murzelli RAA, Peter MG, Editor, 1997, *Chitin Handbook*. Grotammare: Eurpean Chitin Society.
- Moore, G.K. and Roberts, G.A.F., in Muzzarelli, R.A.A. and Pariser, E.R., (eds), *Proceedings of the first International Conference on chitin/chitosan*. MIT Sea Grant Report 78-7, pp 421, 1978.
- [DKP] Departemen Kelautan dan Perikanan Republik Indonesia. 2003. Perkembangan ekspor komoditi hasil perikanan Indonesia 1998-2002.url: <http://www.dkp.go.id/>
- Anonim.(2006). 'Industri Kitin: Dari limbah Menjadi Bernilai Tambah', (online), <http://www.dkp.go.id/content.php?c=2779>, diakses 2 januari 2011.
- Mima, S., Miya, M., Iwamoto, R. and Yoshikawa, S., 1983.*J Appl Polym Sci.*, 28(6): 1909-1917.
- Emmawati A. 2004. Produksi kitosan dengan perlakuan kimia dan enzimatis menggunakan NaOH dan kitin deasetilase. [Tesis]. Fateta IPB
- Khan, T.A., Peh, K.K., and Ch'ng, H.S., 2002., *J. Pharm.Pharmaceut Sci.*, 5(3), 205-212.
- No, H.K and Meyer,S.P.1989., *J.Agric.Food. Chem*, 37,575-579.
- Li, J., Revol, J.F. and Marchessault, R.H., 1997. *J Appl Polym Sci.*, 65(2): 373-380.
- Bastaman S. 1989, *Studies on Degradation and Extraction of Chitin and Chitosan from Prawn shells*. The Queen's University of Belfast:

- department of Mechanical Manufacturing.
- Hasri, 2007. Isolasi Kitosan dari Limbah Udang dan Aplikasinya Pada Daging Ayam Sebagai Pengawet Alami, Laporan Hasil Penelitian Dosen Muda, No.011/SPP2H/PP/DP2M/III/2007.
- Rege, P.R., and Block, L.H., 1999, *Carbohydr.Res.*, 321, 235-245.
- Domzy, J.G., and Roberts, G.A.F., 1985, *J. Macromol. Chem.*, 186, 1671-1677.
- Rathke, T.D. and Hudson, S.M.,1991. *J Polym Sci: Part A: Polym Chem.*, 31:749-753.
- Sannan, T., Kurita, K., Ogura, K. and Iwakura, Y., 1978. *Polym.*, 19:458-459.
- Baxter, A., Dillon. M., Taylor. K.D.A. and Roberts. G.A.F.,1992. *J Biol Macromol.*, 14: 166-169.
- Hiral, A., Odani, A. and Nakajima, A., 1991, *Polym Bull.*, 26:87-94.
- Siralearttmukul, K., Limpanath, S., Udomkichdech, W., and Chandkrachang, S., 1999, *J. Metals, Mater. and Minerals*, 9, 1, 33-40.
- Cervera, M.F., Heinamaki, J., Rasnen, M., Maunu, S.L., Karjalainen, M., Acosta, O.M.N., Colarte, A.I., and Yliruusi, J., 2004, *J. Carbohydr. Polym.*, 58, 401-408.
- Filho, S.P.C., and Abreu, F.R.d., 2005, *Plimeros: Ciencia e Technol.*, 15(2), 78-79.
- Tien An, N., Thien, D.T., Dong, N.T., and Dung, P.L., 2009, *Carbohydr. Polym.*, 75, 489-497.
- Linawati H, 2006, Aplikasi kitosan sebagai bahan tambahan makanan dan pengawet, Dep. Teknologi hasil perairan, fakultas perikanan dan ilmu kelautan, IPB, kampus IPB Darmaga, Bogor).
- Suseno, S.H. 2006. Kitosan Pengawet Alami Alternatif Pengganti Formalin dalam Semiloka & Temu Bisnis : Teknologi untuk Peningkatan Daya Saing Wilayah Menuju Kehidupan yang Lebih Baik. Jeparatech Expo 11 – 15 April 2006, Jepara.
- Rhoades dan Roller, 2000. *Appl.Environ. Microbiol.* 66(1):80-8.
- Yadaf dan Bhise, 2004. *Current Science.* 87(9):1176-1178.
- Kawamura Y, Mitsuhashi M, Tanibe H (1993) *J.Ind. Eng. Chem. Res.* 32: 386–391.
- Hasri, Mudasir, Nurur H. A, Roto,2010, Immobilisasi of *Aspergillus niger* Biomass on Chitosan and its application as adsorben for Pb(II) metal ion, The 2nd International Conference On Chemical Sciences, Yogyakarta.