

Karakteristik glukosamin hidroklorida (HCl GlcN) dari kitin dan keping Chitosan Biru Kolam (*Portunus pelagicus*)

Fajar Syukron¹, Rahman Karnila², Bustari Hasan²

Korespodensi: melangang_aja@yahoo.com

ABSTRAK

Shell of blue swimming crabs is an potential source of glucosamine as their production is abundant and not yet economically utilized. In this study glucosamine was extracted from chitin and chitosan of blue swimming crabs shells by HCl of various concentrations (33%, 35%, 37%), and the products obtained were evaluated for rendement, quality characteristics. The results indicated that the highest glucosamine rendement was obtained from chitin extracted with 33% HCl, but the best purity, Lod and melting point was produced from chitosan extracted by 35% HCl. Compared to standar, glucosamine purity, Lod and melting point extracted from t kitosan was slightly lower. The purity, moisture, Lod and melting point of glucosamine extracted from chitosan of blue swimming crabs shell as well as standart was 65,543%; 5,208%, 0,856%; 186°C; and 95%; 5,194%; 0,767; 190°C respectively.

Keywords: *blue swimming crab , chitin, chitosan, concentration of HCl, glucosamine hydrochloride, purity*

PENDAHULUAN

Rajungan merupakan komoditas ekspor unggulan hasil perikanan Indonesia, khususnya untuk tujuan Jepang, Uni Eropa dan Amerika Serikat. Produksi rajungan terus meningkat setiap tahun, pada tahun 2012, total produksi rajungan Indonesia mencapai 28.090 ton, sehingga sebagian besar produksi diekspor dengan nilai ekspor mencapai USD 367 juta (KKP 2015). Komponen tubuh rajungan terdiri dari daging 30% dan komponen lainnya adalah bagian yang terbuang, termasuk cangkang yang jumlahnya

mencapai 57% dari bobot rajungan (Haryati 2005). Jika produksi rajungan pada tahun 2012 sebesar 28.090 ton dan komponen cangkangnya 57%, maka limbah cangkang yang dihasilkan per tahun mencapai 16.011 ton. Selama ini, pemanfaatan limbah cangkang rajungan baru terbatas sebagai bahan baku industri pakan, bahan flavor serta kitin dan kitosan. Untuk meningkatkan nilai ekonomis atau nilai tambah, cangkang rajungan ini perlu diolah menjadi produk bernilai ekonomis lebih tinggi, diantaranya menjadi glukosamin.

Rajungan merupakan komoditas ekspor unggulan hasil perikanan Indonesia, khususnya untuk tujuan Jepang, Uni Eropa dan Amerika Serikat. Produksi rajungan

¹ Mahasiswa Fakultas Perikanan dan Ilmu Kelautan

² Dosen Teknologi Hasil Perikanan

terus meningkat setiap tahun, pada tahun 2012, total produksi rajungan Indonesia mencapai 28.090 ton, sehingga sebagian besar produksi diekspor dengan nilai ekspor mencapai USD 367 juta (KKP 2015). Komponen tubuh rajungan terdiri dari daging 30% dan komponen lainnya adalah bagian yang terbuang, termasuk cangkang yang jumlahnya mencapai 57% dari bobot rajungan (Haryati 2005). Jika produksi rajungan pada tahun 2012 sebesar 28.090 ton dan komponen cangkangnya 57%, maka limbah cangkang yang dihasilkan per tahun mencapai 16.011 ton. Selama ini, pemanfaatan limbah cangkang rajungan baru terbatas sebagai bahan baku industri pakan, bahan flavor serta kitin dan kitosan. Untuk meningkatkan nilai ekonomis atau nilai tambah, cangkang rajungan ini perlu diolah menjadi produk bernilai ekonomis lebih tinggi, diantaranya menjadi glukosamin.

Glukosamin merupakan monomer dari kitin dan kitosan yang banyak dijumpai pada cangkang biota laut yang telah dimanfaatkan sebagai suplemen makanan untuk mencegah dan menyembuhkan penyakit osteoarthritis. Dalam tubuh manusia, glukosamin merupakan komponen penting sebagai prekursor dalam biosintesis protein glikosilat dan lipid yang berfungsi untuk memproduksi cairan synovial sebagai pelumas pada tulang rawan (Huskisson 2008). Permintaan glukosamin terus meningkat dengan semakin besarnya jumlah penderita osteoarthritis, dimana prevalensi osteoarthritis di Indonesia dilaporkan mencapai 5% pada usia <40 tahun, 30% pada usia 40-60 tahun, dan 65% pada usia >61 tahun (Pratiwi 2015). Mengingat tingginya resiko penyakit

osteoarthritis di Indonesia sementara harga glukosamin cukup mahal maka upaya memproduksi glukosamin hidroklorida dari cangkang rajungan sangat menjanjikan.

Penelitian ekstraksi glukosamin selama ini lebih terkonsentrasi pada kitin kulit udang dan sedikit sekali pada cangkang rajungan. Beberapa jenis asam seperti HCl dan H₂SO₄ dengan berbagai konsentrasi telah digunakan untuk mengekstraksi glukosamin dari kitin cangkang udang. Glukosamin umumnya dihidrolisis dari kitin, namun beberapa penelitian juga memaparkan bahwa glukosamin dapat diproduksi dari kitosan dan hasilnya dilaporkan memiliki karakteristik yang lebih baik dibandingkan dari kitin, namun sangat sedikit sekali informasi tentang kualitas glukosamin yang diekstraksi dari rajungan dan belum ada penelitian yang membandingkan karakteristik glukosamin dari bahan kitin dan kitosan dalam kondisi dan perlakuan yang sama. Pada penelitian ini, glukosamin diekstraksi dari kitin dan kitosan cangkang rajungan biru dalam kondisi yang sama dengan menggunakan konsentrasi asam hidroklorida berbeda dan hasilnya dievaluasi terhadap rendemen dan kualitas glukosamin.

BAHAN DAN METODE

Bahan dan Alat

Bahan utama yang digunakan dalam penelitian ini terdiri dari sampel cangkang rajungan biru yang diperoleh dari kawasan *home industry* pengolahan rajungan di daerah Kawal, Tanjungpinang, Kepulauan Riau serta glukosamin hidroklorida standar (GlcN HCl) dari Sigma Aldrich Co., Steinheim,

Germany. Bahan lainnya merupakan bahan untuk penyiapan serta analisis sampel yaitu HCl 1N, NaOH 3N, NaOH 30%, etanol 95%, aquades, air sadah, asam sulfat (H₂SO₄) pekat, katalis Kjeldhal Tab, NaOH 45%, asam borat (H₃PO₃) 2%, indikator PP, kloroform, HNO₃, HClO₄, larutan stok Ca, Kbr, dan lantan (LaCl₃).

Alat yang digunakan pada penelitian ini adalah *blender*, *magnetic stirrer*, timbangan analitik, kertas saring ukuran 60 mesh, Erlenmeyer, gelas piala, pipet volumetrik, bulp, gelas ukur, tabung reaksi, pengaduk kaca, oven, sentrifugator dingin, labu Kjeldhal, tabung Soxhlet, spektrofotometer UV-Vis, *Atomic Absorption Spectrophotometer* (AAS), *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC), serta pipa kapiler.

Metode Penelitian

Penyiapan sampel cangkang rajungan

Cangkang rajungan biru yang diperoleh dari *Homeindustry* pengolahan rajungan dicuci dengan menggunakan air panas lalu disikat untuk menghilangkan sisa-sisa daging yang melekat pada cangkang. Selanjutnya, cangkang dikeringkan di bawah sinar matahari selama 72 jam lalu cangkang dihaluskan menggunakan *blender* dan dianalisis terhadap kadar air, abu, protein kasar, lemak serta analisis kandungan kalsium dan fosfor.

Ekstraksi kitin dan kitosan

Ekstraksi kitin dan kitosan mengacu pada prosedur Suptijah (2004). Proses preparasi kitin mencakup proses demineralisasi, deproteinasi dan pengeringan, dan kitosan diperoleh dari deasetilasi

kitin. Cangkang rajungan yang telah dihaluskan didemineralisasi dengan larutan HCl 1N (rasio cangkang dan larutan HCl 1:7 (b/v)) selama 1 jam pada suhu $\pm 90^{\circ}\text{C}$. Hasil proses demineralisasi selanjutnya diendapkan untuk memisahkan padatan dan cairan dengan cara didiamkan bagian padatan terpisah dari cairannya. Padatan yang diperoleh dicuci berulang kali dengan air keran untuk menetralkan pH hingga mendekati pH 7. Padatan kemudian dideproteinasi dengan larutan NaOH 3N (rasio padatan dan larutan NaOH 1:10 (b/v)) selama 1 jam pada suhu $\pm 90^{\circ}\text{C}$. Hasil proses deproteinasi selanjutnya diendapkan untuk memisahkan padatan dan cairan dengan cara didiamkan bagian padatan terpisah dari cairannya. Padatan yang diperoleh dicuci berulang kali dengan air keran untuk menetralkan pH hingga mendekati pH 7. Padatan dikeringkan dalam oven pada suhu 60°C selama 4 jam. Kitin yang terbentuk dianalisis terhadap kadar air, abu, nitrogen dan derajat deasetilasi.

Kitosan diperoleh dengan mengasetilasi kitin menggunakan larutan NaOH 30% (rasio kitin dan larutan NaOH 1:2 (b/v)) selama 1 jam pada suhu $\pm 100^{\circ}\text{C}$. Hasil proses deasetilasi selanjutnya diendapkan untuk memisahkan padatan dan cairan dengan cara didiamkan bagian padatan terpisah dari cairannya. Padatan yang diperoleh dicuci berulang kali dengan air keran untuk menetralkan pH hingga mendekati pH 7. Padatan dikeringkan dalam oven pada suhu 60°C selama 4 jam. Kitosan yang terbentuk dianalisis terhadap kadar air, abu, nitrogen dan derajat deasetilasi.

Ekstraksi glukosamin hidroklorida

Glukosamin hidroklorida diperoleh dari hidrolisis kitin dan kitosan menurut prosedur Mojarrad *et al.* (2007). Kitin dan kitosan dihidrolisis menggunakan HCl dengan konsentrasi 33%, 35% dan 37%, rasio kitin atau kitosan dan larutan HCl yaitu 1:9 (b/v), pada suhu $\pm 100^{\circ}\text{C}$ selama 2 jam. Hidrolisis dilanjutkan dengan proses sentrifugasi bubuk glukosamin hidroklorida pada kecepatan 10.000 rpm selama 15 menit. Endapan yang diperoleh dicuci dengan etanol 95%, kemudian disentrifugasi kembali pada kecepatan 10.000 rpm selama 15 menit. Endapan yang diperoleh dikeringkan dalam oven pada suhu 60°C selama ± 6 jam. Glukosamin hidroklorida yang diperoleh dianalisis terhadap rendemen, kadar air, uji *Loss on Drying* (LoD), uji titik leleh dan uji kemurnian menggunakan HPLC.

Analisis Data

Jenis penelitian yang digunakan pada penelitian ini adalah eksperimen dengan analisis data secara deskriptif. Khusus untuk tahap penelitian 3 (ekstraksi glukosamin), analisis yang digunakan adalah analisis variansi. Pada tahap 3 penelitian ini, terdapat dua eksperimen terpisah yaitu preparasi glukosamin dari kitin dan preparasi glukosamin dari kitosan sehingga terdapat dua rancangan percobaan. Rancangan percobaan penelitian ini adalah rancangan acak lengkap dengan menggunakan 3 ulangan untuk setiap perlakuan. Faktor dari penelitian ini adalah konsentrasi HCl dengan tiga variasi konsentrasi sehingga akan didapatkan 9 unit

percobaan untuk glukosamin dari kitin dan 9 unit percobaan untuk glukosamin dari kitosan, sehingga total unit percobaan yaitu 18 unit.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakteristik Kimia Tepung Cangkang Rajungan Biru

Karakteristik tepung cangkang rajungan biru disajikan pada Tabel 1. Tepung cangkang rajungan mengandung kadar air sebesar 8,71%; abu 57,57%; lemak 0,34%; protein 15,39%; kalsium 25,55%; dan fosfor 0,59%. Karakteristik tepung rajungan dalam penelitian ini secara umum tidak jauh berbeda dengan karakteristik tepung rajungan hasil penelitian dari BBPMHP (2000) yaitu kadar air sebesar 4,45%; abu 55,21%; lemak 0,54%; protein 13,58%; kalsium 24,78%; dan fosfor 0,49%. Akan tetapi kadar air dalam penelitian ini lebih tinggi dari hasil penelitian BPPMHP. Perbedaan ini disebabkan oleh perbedaan metode pengeringan yang digunakan dimana pada penelitian BPPMHP, proses pengeringan cangkang rajungan menggunakan oven pada suhu 70°C selama 36 jam, sedangkan pengeringan pada penelitian ini menggunakan metode penjemuran di bawah sinar matahari selama 2 hari (48 jam). (Tabel. 1)

Tabel 1. Karakteristik kimia tepung cangkang rajungan

Parameter	Hasil (% bk)
Kadar air (% bb)	8,71 ± 0,26
Kadar abu	57,57 ± 1,51
Kadar lemak	0,34 ± 0,17
Kadar protein	15,39 ± 0,41
Kadar Kalsium	25,55 ± 0,34
Kadar Fosfor	0,59 ± 0,17

Kadar abu merupakan komponen cangkang rajungan yang memiliki nilai tertinggi yaitu 57,57%, yang menunjukkan bahwa cangkang rajungan mengandung mineral yang sangat tinggi. Hasil penelitian yang sama juga dilaporkan oleh Rochima (2007) yang mendapati kandungan mineral pada cangkang rajungan umumnya berbentuk kalsium karbonat (CaCO₃) dan sebagian kecil berbentuk kalsium fosfat (CaSO₄). Hal ini terlihat dari hasil pengukuran kadar kalsium tepung cangkang rajungan yang cukup tinggi yaitu 25,55% serta nilai kadar fosfor yang rendah yaitu 0,59%. Kandungan mineral pada cangkang rajungan sangat

dipengaruhi umur serta kualitas perairan habitat rajungan.

Karakteristik Kimia Kitin dan Kitosan Cangkang Rajungan Biru

Karakteristik kimia kitin dan kitosan disajikan pada Tabel 2. Total rendemen kitin dan kitosan yang dihasilkan dari tepung cangkang rajungan berturut-turut yaitu 45,08% dan 20,64%; kadar air 5,27% dan 4,01%, abu 4,48% dan 3,39%, nitrogen 2,13% dan 1,97%; dan derajat deasetilasi 40,47% dan 71,03%. Hasil pengujian di atas menunjukkan bahwa kitin dan kitosan yang dihasilkan memiliki karakteristik yang tidak jauh berbeda, kecuali pada derajat deasetilasi dan rendemen. (Tabel 2).

Tabel 2. Karakteristik kimia kitin dan kitosan

Parameter	Kitin	Kitosan
Rendemen (%)	45,08± 0,00	20,64± 0,00
Kadar air (% bb)	5,72 ± 0,10	4,01 ± 0,13
Kadar abu (% bk)	4,84 ± 0,13	3,39 ± 0,14
Kadar nitrogen (% bk)	2,13 ± 0,11	1,97 ± 0,22
Derajat deasetilasi (%)	40,47± 0,00	71,03± 0,00

Perbedaan nilai derajat deasetilasi disebabkan oleh proses deasetilasi yang dilakukan pada proses pembuatan kitosan. Menurut Dimzon dan Knepper (2015), kitosan dapat dihasilkan dari kitin dengan menghilangkan gugus asetil (CH₃-

CO) sehingga molekul dapat larut dalam larutan asam, proses ini disebut sebagai deasetilasi yaitu melepaskan gugus asetil agar kitosan memiliki karakteristik sebagai kation. Derajat deasetilasi menunjukkan persentase gugus asetil yang dapat

dihilangkan dari kitin. 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 (Zahiruddin *et al.* 2008).

Perbedaan nilai rendemen kitin dan kitosan disebabkan oleh hilangnya gugus asetil pada kitosan akibat dari proses deasetilasi. Pemutusan ikatan asetil pada proses hidrolisis kitosan menyebabkan penurunan ukuran molekul sehingga bobot molekul kitosan lebih ringan dibandingkan kitin. Gugus asetil yang hilang ini menyebabkan penurunan bobot yang cukup signifikan pada proses produksi kitosan dari kitin yang terlihat dari penurunan rendemen kitin yaitu 45.08% menjadi kitosan dengan rendemen 20.64%. Menurut Taşkin *et al.* (2014), tiga dari empat gugus asetil dalam senyawa kitin dapat dihilangkan dengan menggunakan larutan Natrium Hidroksida pekat panas tetapi produknya dapat mengalami degradasi. Waktu yang lebih lama dan suhu yang lebih tinggi akan menaikkan persentase deasetilasi dan menurunkan ukuran molekul.

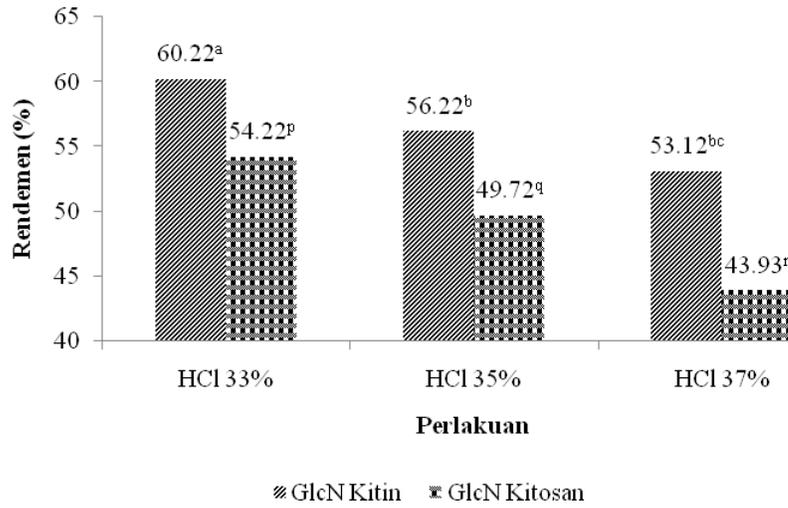
Karakteristik Glukosamin Hidroklorida (GlcN HCl)
Rendemen glukosamin hidroklorida

Rendeme glukosamin hidroklorida disajikan pada Gambar 1. Hasil analisis variansi (ANOVA) rendemen glukosamin hidroklorida dari kitin menunjukkan konsentrasi HCl yang berbeda dalam proses

hidrolisis glukosamin dari kitin memberikan dampak yang signifikan terhadap nilai rendemen yang dihasilkan dimana perbedaan signifikan terlihat pada perlakuan Ki_a (Kitin - HCl 33%) terhadap Ki_b (Kitin - HCl 35%) dan Ki_c (Kitin - HCl 37%), sedangkan perlakuan Ki_b tidak berbeda signifikan terhadap Ki_c . Hasil analisis variansi (ANOVA) rendemen glukosamin hidroklorida dari kitosan menunjukkan perbedaan konsentrasi HCl yang berbeda dalam proses hidrolisis glukosamin dari kitosan memberikan dampak yang signifikan terhadap rendemen glukosamin yang dihasilkandimana perbedaan yang signifikan terlihat pada setiap perlakuan yaitu Ko_a (Kitosan - HCl 33%), Ko_b (Kitosan - HCl 35%), Ko_c (Kitosan-HCl 37%). Hasil penelitian menunjukkan bahwa semakin tinggi konsentrasi HCl yang digunakan, maka nilai rendemen semakin menurun.

Adanya perbedaan nilai rendemen glukosamin ini diduga dipengaruhi oleh konsentrasi asam yang diberikan. Mojarrad *et al.* (2007) menyatakan bahwa perbandingan antara waktu hidrolisis dan konsentrasi asam merupakan faktor yang menentukan nilai rendemen sampel (glukosamin). Penurunan rendemen diduga terjadi karena adanya reaksi samping sehingga terbentuk zat pengotor dan menurunkan nilai rendemen GlcN yang dihasilkan. Kondisi larutan perendaman yang semakin asam juga menyebabkan laju hidrolisis semakin tinggi yang berpotensi mengalami proses lanjut pembentukan zat pengotor dan terlarut dalam larutan asam sehingga terbuang pada saat proses pencucian. Hal ini

menyebabkan rendemen padatan yang didapatkan semakin kecil.



Gambar 1. Rendemen glukosamin hidroklorid

Secara umum, nilai rendemen yang dihasilkan glukosamin dari kitin lebih tinggi dibandingkan dengan glukosamin berbasis kitosan pada konsentrasi HCl yang sama. Hal ini disebabkan oleh sifat kelarutan kitin dan kitosan yang berbeda. Menurut Setoguchi *et al.* (2012), kitin memiliki ketahanan terhadap asam yang tinggi. Hal ini disebabkan karena kitin secara alami berbentuk kristal yang mengandung rantai-rantai polimer berkerapatan tinggi yang terikat satu sama lain dengan ikatan hidrogen yang sangat kuat. Kandungan gugus asetil yang masih terikat pada senyawa glukosamin menyebabkan reaktifitas dari kitin masih rendah.

Menurut Nidheesh *et al.* (2015), kitosan dapat larut pada asam lemah karena gugus asetil pada glukosamin telah dihilangkan oleh proses deasetilasi. Kelarutan berhubungan erat dengan derajat deasetilasi. Deasetilasi akan memotong gugus asetil pada kitin, menyisakan gugus amina. Penggunaan asam yang terlalu kuat

dapat merusak struktur kitosan dan menurunkan bobot molekulnya sehingga akan menurunkan rendemen dari kitosan. Kitosan memiliki reaktifitas tinggi karena terdapat gugus negatif (OH) dan positif (NH₂) pada satu monomer glukosamin sehingga kitosan mampu bereaksi dengan senyawa bermuatan negatif dan positif.

Kemurnian glukosamin hidroklorida

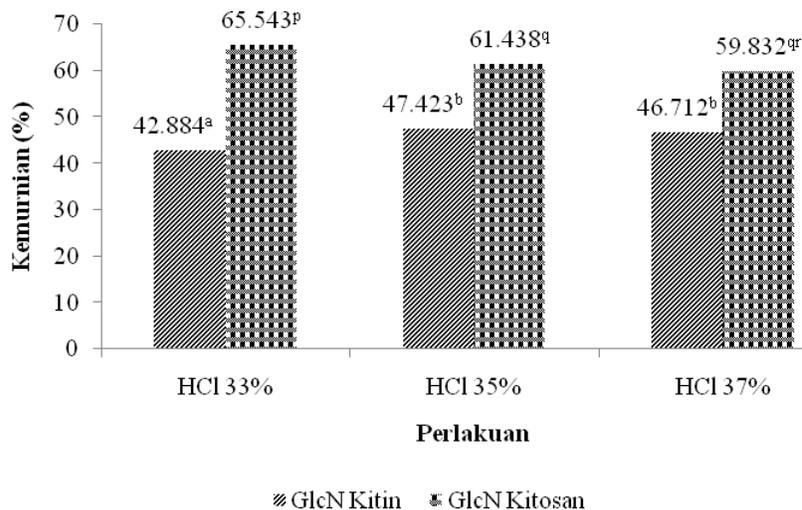
Kemurnian glukosamin hidroklorida disajikan pada Gambar 2. Hasil analisis variansi (ANOVA) kemurnian glukosamin hidroklorida dari kitin menunjukkan perbedaan konsentrasi HCl dalam proses hidrolisis glukosamin dari kitin memberikan dampak yang signifikan terhadap kemurnian glukosamin yang dihasilkan dimana kemurnian perlakuan Ki_a berbeda signifikan dengan perlakuan Ki_b dan Ki_c, namun perlakuan Ki_b tidak berbeda signifikan dengan perlakuan Ki_c. Nilai kemurnian tertinggi ditunjukkan oleh perlakuan Ki_b

(Kitin – HCl 35%) yaitu 47.423% yang menunjukkan bahwa konsentrasi HCl 35% adalah kondisi optimal untuk menghidrolisis glukosamin dari kitin dan peningkatan konsentrasi HCl cenderung menurunkan kemurnian glukosamin ($P>0,05$).

Hasil analisis variansi (ANOVA) kemurnian glukosamin hidroklorida dari kitosan menunjukkan perbedaan konsentrasi HCl dalam proses hidrolisis glukosamin dari kitosan memberikan dampak yang signifikan terhadap kemurnian glukosamin yang dihasilkan dimana kemurnian perlakuan Ko_a berbeda signifikan dengan perlakuan Ko_b dan Ko_c , namun perlakuan Ko_b tidak berbeda signifikan dengan perlakuan Ko_c . Hasil perhitungan kemurnian

menunjukkan pola bahwa nilai kemurnian glukosamin hidroklorida berbasis kitosan akan menurun seiring dengan meningkatnya konsentrasi HCl yang digunakan ($P<0,05$). Nilai kemurnian tertinggi ditunjukkan oleh perlakuan Ko_a (Kitin – HCl 33%) yaitu 65.543%. Hasil ini menunjukkan bahwa konsentrasi HCl 33% adalah kondisi optimal untuk menghidrolisis.

Glukosamin dari kitosan, namun tidak menutup kemungkinan bahwa konsentrasi glukosamin yang dihasilkan dengan konsentrasi HCl dibawah 33% akan lebih tinggi mengingat pola penurunan konsentrasi yang terjadi pada penelitian ini dan belum didapati puncak (peak) kemurnian glukosamin.



Gambar 2. Kemurnian glukosamin hidroklorida

Penurunan kemurnian glukosamin diduga disebabkan oleh penurunan bobot glukosamin selama proses hidrolisis karena konsentrasi asam yang terlalu pekat yang dapat merusak struktur dari glukosamin. Penurunan bobot molekul ini menyebabkan glukosamin tidak

terbaca secara optimal di kromatogram. Menurut Nidheesh *et al.* (2015), kitosan dapat larut pada asam lemah karena gugus asetil pada glukosamin telah dihilangkan oleh proses deasetilasi. Kelarutan berhubungan erat dengan derajat deasetilasi. Deasetilasi akan

memotong gugus asetil pada kitin, menyisakan gugus amina. Penggunaan asam yang terlalu kuat dapat merusak struktur glukosamin dari kitin dan kitosan dan menurunkan bobot molekulnya sehingga akan menurunkan rendemen dan kemurnian dari glukosamin.

Kemurnian glukosamin hidroklorida optimum yang dihasilkan, baik dari kitin (K_{i_b} : 47,423%) maupun kitosan (K_{o_a} : 65,543%) lebih tinggi dari hasil penelitian Afridiana (2011) yaitu 45,46% pada konsentrasi HCl 37%. Nilai kemurnian hasil penelitian menunjukkan nilai yang lebih rendah dari penelitian Mojarrad *et al.* (2007) yaitu 87,3%. Hal ini disebabkan oleh nilai derajat deasetilasi kitin dan kitosan hasil penelitian yang lebih rendah dari penelitian Mojarrad *et al.* (2007) yaitu 90,45% sehingga masih terdapat gugus glukosamin yang terlepas dalam bentuk N-asetil glukosamin.

Secara umum, kemurnian glukosamin hidroklorida berbasis kitosan memiliki nilai yang lebih tinggi dibandingkan dengan glukosamin hidroklorida berbasis kitin pada konsentrasi asam yang sama. Hal ini disebabkan oleh perbedaan derajat deasetilasi dari kitin dan kitosan dimana derajat deasetilasi kitosan lebih tinggi dibandingkan dengan kitin. Menurut

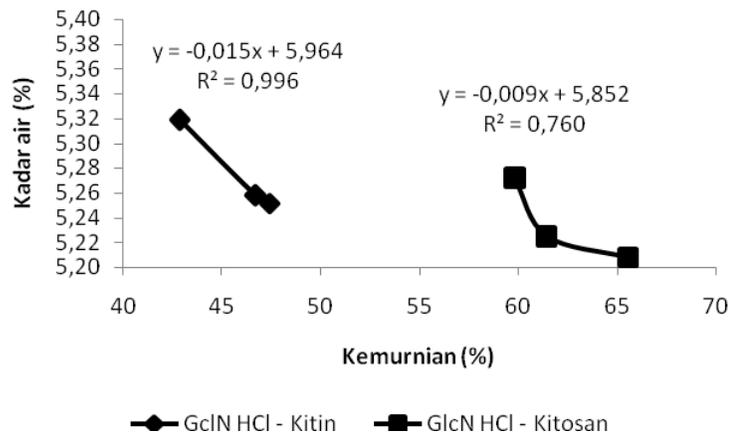
Huskisson (2008), derajat deasetilasi erat hubungannya dengan pelepasan gugus asetil dari N-asetil glukosamin menjadi D-glukosamin. Semakin tinggi nilai derajat deasetilasi, maka semakin banyak gugus asetil dari N-asetil glukosamin yang terlepas sehingga membentuk D-glukosamin yang semakin banyak. Derajat deasetilasi yang tinggi dapat menurunkan konsentrasi asam yang digunakan untuk hidrolisis sehingga dapat menekan biaya produksi. Kemurnian glukosamin akan sangat mempengaruhi karakteristik glukosamin yang dihasilkan, baik fisik maupun kimiawi. Semakin tinggi kemurnian glukosamin, maka karakteristik yang dihasilkan juga semakin baik. Glukosamin dengan kemurnian tinggi akan mudah larut dalam air dengan suhu 40°C, menghasilkan larutan yang transparan (bening).

Korelasi kemurnian glukosamin hidroklorida terhadap kadar air, *loss on drying*, dan titik leleh

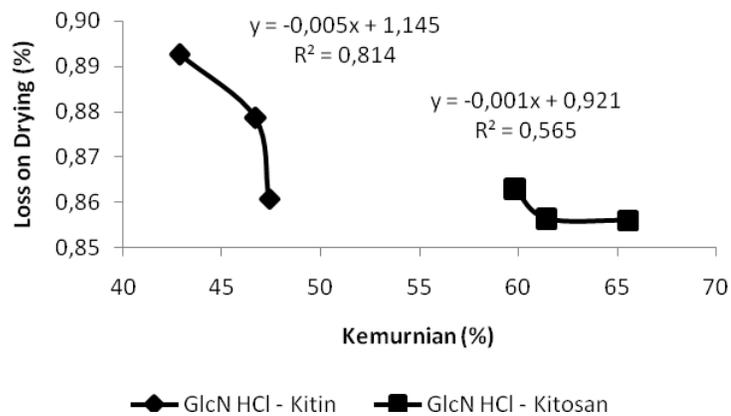
Kemurnian adalah parameter kunci yang akan menentukan karakteristik glukosamin lainnya. Korelasi kemurnian terhadap kadar air, *loss on drying*, dan titik leleh glukosamin hidroklorida disajikan pada Tabel 3 serta Gambar 3, Gambar 4 dan Gambar 5.

Tabel 3. Korelasi kemurnian terhadap kadar air, *loss on drying*, dan titik leleh glukosamin hidroklorida

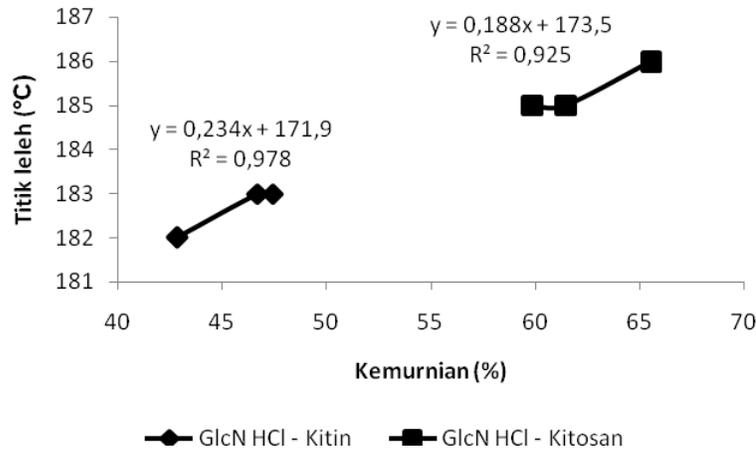
Kemurnian (%)	Perlakuan	Parameter		
		Kadar air (%)	LoD (%)	Titik leleh (°C)
42.884	Kia (Kitin - HCl 33%)	5,319	0.893	182
46.712	Kic (Kitin - HCl 37%)	5,258	0.879	183
47.423	Kib (Kitin - HCl 35%)	5,252	0.861	183
59.832	Koc (Kitosan - HCl 37%)	5,273	0.863	185
61.438	Kob (Kitosan - HCl 35%)	5,225	0.857	185
65.543	Koa (Kitosan - HCl 33%)	5,208	0.856	186
>95	Glukosamin Standar	5,194	0,767	190



Gambar 3. Pengaruh kemurnian glukosamin hidriklorida terhadap kadar air



Gambar 4. Pengaruh kemurnian glukosamin hidriklorida terhadap *loss on drying*



Gambar 5. Pengaruh kemurnian glukosamin hidriklorida terhadap titik leleh

Tabel dan grafik diatas menunjukkan bahwa kemurnian mempengaruhi karakteristik glukosamin hidroklorida yaitu kadar air, *loss on drying*, dan titik leleh. Data hasil penelitian menunjukkan bahwa semakin tinggi kemurnian sampel, maka karakteristiknya semakin baik yang tercermin dari data yang semakin mendekati standar seiring dengan meningkatnya kemurnian. Menurut Huskisson (2008), kemurnian glukosamin sangat mempengaruhi karakteristik glukosamin yang dihasilkan, baik fisik maupun kimiawi. Semakin tinggi kemurnian glukosamin, maka karakteristik yang dihasilkan juga semakin baik.

Data kadar air glukosamin hidroklorida, baik dari kitin maupun kitosan, menunjukkan pola grafik yang menurun seiring dengan meningkatnya kemurnian glukosamin hidroklorida yang mengindikasikan bahwa semakin tinggi nilai kemurnian, maka kandungan air dalam sampel

semakin kecil. Pola yang sama juga ditunjukkan oleh nilai *loss on drying* dimana nilai *loss on drying* akan menurun seiring dengan meningkatnya kemurnian. Menurut *United State Pharmacopoeia* (2006) dalam Cargill (2006), nilai *Loss on Drying* (LoD) atau susut bobot pengeringan menentukan ketahanan suatu bahan terhadap proses pemanasan pada kondisi tertentu. Semakin kecil nilai LoD, maka bahan tersebut dapat dikatakan semakin tahan panas. Nilai LoD sangat ditentukan oleh kadar air dan metode pengeringan. Nilai LoD akan berbanding lurus dengan nilai kadar air dimana penurunan kadar air akan menurunkan nilai LoD.

Pola grafik yang berbeda ditunjukkan oleh pengaruh kemurnian terhadap titik leleh dimana terjadi peningkatan titik leleh seiring dengan meningkatnya kemurnian glukosamin hidroklorida yang menunjukkan bahwa semakin tinggi kemurniannya, maka glukosamin hidroklorida akan lebih

tahan panas. Pesek *et al.* (2016) menyatakan bahwa kemurnian glukosamin yang tinggi memiliki ketahanan terhadap panas yang lebih baik sehingga titik leleh akan semakin tinggi. Taşkin *et al.* (2014) juga menyatakan bahwa senyawa dengan kemurnian yang rendah masih mengandung zat pengotor sehingga akan menurunkan kualitas dari senyawa tersebut.

Secara umum, karakteristik glukosamin hidroklorida berbasis kitosan memiliki nilai yang lebih tinggi dibandingkan dengan glukosamin hidroklorida berbasis kitin. Hal ini tidak terlepas dari nilai kemurnian glukosamin hidroklorida berbasis kitosan yang lebih baik dari glukosamin hidroklorida berbasis kitin. Perbedaan kemurnian tersebut disebabkan oleh perbedaan derajat deasetilasi dari kitin dan kitosan dimana derajat deasetilasi kitosan lebih tinggi dibandingkan dengan kitin. Menurut Huskisson (2008), derajat deasetilasi erat hubungannya dengan pelepasan gugus asetil dari N-asetil glukosamin menjadi D-glukosamin. Semakin tinggi nilai derajat deasetilasi, maka semakin banyak gugus asetil dari N-asetil glukosamin yang terlepas sehingga membentuk D-glukosamin yang semakin banyak. Derajat deasetilasi yang tinggi dapat menurunkan konsentrasi asam yang digunakan untuk hidrolisis sehingga dapat menekan biaya produksi.

KESIMPULAN

Glukosamin hidroklorida berbasis kitin dengan karakteristik terbaik ditunjukkan oleh perlakuan Ki_b (Kitin – HCl 35%) yang menunjukkan nilai kemurnian yang lebih baik (47,42%) dibandingkan perlakuan Ki_a (Kitin – HCl 33%)

(42,88%) dan Ki_c (Kitin – HCl 37%) (46,71%). Glukosamin hidroklorida berbasis kitosan dengan karakteristik terbaik ditunjukkan oleh perlakuan Ko_a (Kitosan – HCl 33%) yang menunjukkan nilai kemurnian yang lebih baik (65,54%) dibandingkan perlakuan Ko_b (Kitosan – HCl 35%) (61,43%) dan Ko_c (Kitosan – HCl 37%) (59,83%). Secara umum, glukosamin hidroklorida berbasis kitosan memiliki karakteristik yang lebih baik dan mendekati standar dibandingkan dengan glukosamin hidroklorida berbasis kitin. Hal ini tercermin dari kemurnian glukosamin hidroklorida yang merupakan parameter kunci dalam penelitian ini dimana kemurnian yang dihasilkan dari glukosamin berbasis kitosan lebih tinggi dibandingkan dengan glukosamin berbasis kitin. Hal ini disebabkan kitosan memiliki derajat deasetilasi yang lebih tinggi sehingga menghasilkan kemurnian glukosamin hidroklorida yang lebih tinggi jika dibandingkan dengan kitosan.

DAFTAR PUSTAKA

- [BBPMHP] Balai Bimbingan dan Pengendalian Mutu Hasil Perikanan. 2000. *Perekayasaan Teknologi Pengolahan Limbah*. Jakarta: Direktorat Jenderal Perikanan.
- [KKP] Kementerian Kelautan dan Perikanan. 2015. Ekspor rajungan Indonesia mencapai Rp. 2,47 triliun.

- www.beritasatu.com 20 Mei 2016.
- Afridiana N. 2011. Recovery Glukosamin Hidroklorida dari Cangkang Udang melalui Hidrolisis Kimiawi sebagai Bahan Sediaan Suplemen Osteoarthritis [skripsi] Bogor: Fakultas Perikanan dan Ilmu Kelautan, Institut Pertanian Bogor.
- Cargill. 2006. *Application for the Approval of the use REGENASURE® Non-Shellfish Glucosamine Hydrochloride from Aspergillus niger (RGHAN) for use in Certain Foods Products under Regulation (EC) No 258/97 for the European Parliament and of the Council of 27 January 1997 concerning novel foods and novel food ingredients*. Eddyville. USA : Cargill Incorporated.
- Dimzon IKD dan Knepper TP. 2015. Degree of deacetylation of chitosan by infrared spectroscopy and partial least squares. *International Journal of Biological Macromolecules* 75 (1) : 939-945.
- Haryati S. 2005. Kajian substitusi tepung ikan kembung, rajungan dalam berbagai konsentrasi terhadap mutu fisika-kimiawi dan organoleptik pada mie instan[skripsi]. Semarang: Fakultas Pertanian, Universitas Semarang.
- Huskisson EC. 2008. Glucosamine and chondroitin for osteoarthritis. *The Journal of International Medical Research* 36 (6): 1-19.
- Mojarrad JS, Mahboob N, Valizadeh H, Ansarin M, Bourbour S. 2007. Preparation of glucosamine from exoskeleton of shrimp and predicting production by response surface methodology. *Journal of Agricultural and Chemistry* 55: 2246-2250.
- Nidheesh T, Kumar PG, Suresh PV. 2015. Enzymatic degradation of chitosan and production of D-glucosamine by solid substrate fermentation of exo-β-D-glucosaminidase (exochitinase) by

- Penicillium decumbens*
CFRNT 15.
*International
Biodeterioration &
Biodegradation* 95 (1):
97-106.
- Pesek J, Matyska M, Jimena A, Juan
J, Jo A, Berioso B.
2016. Analysis of
glucosamine using
aquos normal phase
chromatography. *LWT –
Food Science and
Technology* 65 (1) :
777-782.
- Pratiwi AI. 2015. Diagnosis dan
treatment
ostheoarthritis. *Jurnal
Majority* 4 (4): 10-17.
- Rochima E. 2007. Karakterisasi kitin
dan kitosan asal limbah
rajungan Cirebon Jawa
Barat. *Buletin
Teknologi Hasil
Perikanan* 10 (1): 9-22.
- Setoguchi T, Kato T, Yamamoto K,
Kadokawa JI. 2012.
Facile Production of
chitin from crab shell
using ionic liquid and
citric acid. *International
Journal of Biological
Macromolecules* 50 (1):
861-864.
- Suptijah P. 2004. Tingkatan kualitas
kitosan hasil modifikasi
proses produksi. *Jurnal
Teknologi Hasil
Perairan* 7 (1): 56-67.
- Taşkin P, Casinağ H, Şen M. 2014.
The effect of degree of
deacetylation on the
radiation induced
degradation of chitosan.
*Radiation Physics and
Chemistry* 94 (1) : 236-
239.
- Trisnawati W, Suter K, Suastika K,
Putra NK. 2014.
Pengaruh metode
pengeringan terhadap
kandungan antioksidan,
serat pangan dan
komposisi gizi tepung
labu kuning. *Jurnal
Aplikasi Teknologi
Pangan* 3 (4): 135-140.
- Zahiruddin W, Ariesta A, Salamah
E. 2008. Karakteristik
mutu dan kelarutan
kitosan dari ampas
silase kepala udang
windu (*Penaeus
monodon*). *Buletin
Teknologi Hasil
Perikanan* 11 (2) : 140-
151.