

## PROFIL VISKOSITAS KARAGENAN *Eucheuma spinosum* DARI NUSA PENIDA (BALI), SUMENEP (MADURA), DAN TAKALAR (SULAWESI SELATAN)

### *Viscosity profile of Eucheuma spinosum carrageenan from Nusa Penida (Bali), Sumenep (Madura), and Takalar (Sulawesi Selatan)*

**Andarini Diharmi<sup>1,2</sup>, Dedi Fardiaz<sup>2,3\*</sup>, Nuri Andarwulan<sup>2,3</sup>, Endang Sri Heruwati<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>Departemen Teknologi Hasil Perikanan, Fakultas Perikanan dan Ilmu Kelautan, Universitas Riau, Jl. HR Subrantas Km 12.5, Panam 28293, Pekanbaru.

<sup>2</sup>Departemen Ilmu dan Teknologi Pangan, Fakultas Teknologi Pertanian, Institut Pertanian Bogor, Kampus IPB Darmaga 16680, Bogor.

<sup>3</sup>Southeast Asian Food and Agricultural Science and Technology (SEAFST) Center, LPPM- Institut Pertanian Bogor, Kampus IPB Darmaga 16680, Bogor.

<sup>4</sup>Balai Besar Riset Pengembangan dan Produk Pengolahan Perikanan dan Bioteknologi, Kementerian Perikanan dan Kelautan, Jl. Petamburan 6, Slipi 10260, Jakarta.

\*Korespondensi: [dedi\\_fardiaz@yahoo.com.sg](mailto:dedi_fardiaz@yahoo.com.sg)

Diterima: 22 Oktober 2015 / Disetujui: 20 Desember 2015

### Abstrak

Penelitian ini bertujuan untuk mengkaji profil viskositas larutan karagenan dari tiga perairan Nusa Penida, Sumenep, dan Takalar sebagai akibat penurunan suhu dengan penambahan kation  $K^+$  dan  $Ca^{2+}$ . Karagenan diperoleh dari *Eucheuma spinosum* yang diekstrak menggunakan kalsium hidroksida ( $Ca(OH)_2$ ) panas suhu  $95^\circ C$ , pH diturunkan dengan HCl, karagenan diendapkan dengan etanol (96%) dan dikeringkan, kemudian digiling. Profil viskositas karagenan dengan penambahan  $K^+$  (0,005-0,03% KCl) dan  $Ca^{2+}$  (0,005-0,02%  $CaCl_2$ ) dianalisis menggunakan *Rapid Visco Analyser* (RVA). Profil viskositas ketiga karagenan menunjukkan kecenderungan yang serupa yaitu encer pada suhu awal  $80^\circ C$  dan semakin kental pada penurunan suhu hingga  $20^\circ C$ . Viskositas karagenan *E. spinosum* Nusa Penida, Sumenep, dan Takalar tanpa penambahan  $K^+$  dan  $Ca^{2+}$  pada suhu  $80^\circ C$  berturut-turut 90, 120, dan 130 mPa.s. Viskositas karagenan Nusa Penida, Sumenep, dan Takalar dengan penambahan  $K^+$  dan  $Ca^{2+}$  semakin meningkat dengan bertambahnya waktu dan menurunnya suhu. Viskositas karagenan Nusa Penida dengan penambahan  $K^+$  (0,001, 0,02, dan 0,03% KCl) pada suhu  $55^\circ C$  adalah 125, 250, 300 mPa.s, Sumenep 280, 290, dan 360 mPa.s, dan Takalar 420, 420, dan 420 mPa.s. Sebaliknya dengan penambahan  $Ca^{2+}$  (0,01-0,02%  $CaCl_2$ ) pada suhu  $55^\circ C$  viskositas karagenan Nusa Penida, Sumenep, dan Takalar viskositas larutan karagenan Nusa Penida, Sumenep, dan Takalar sudah membentuk gel. Peningkatan viskositas karagenan Nusa Penida, Sumenep, dan Takalar dengan penambahan  $Ca^{2+}$  membutuhkan waktu yang lebih cepat dan suhu yang lebih tinggi dibandingkan  $K^+$ . Larutan karagenan *E. spinosum* yang berasal dari perairan berbeda menunjukkan profil viskositas yang berbeda.

Kata kunci: *Eucheuma spinosum*, karagenan, kation, profil viskositas, suhu

### Abstract

The research was conducted to determine the viscosity profile of carrageenan solution obtained from three different coastal region of Nusa Penida, Sumenep, and Takalar as a result of a decrease in temperature with presence cations  $K^+$  and  $Ca^{2+}$ . Carrageenan was extracted from *Eucheuma spinosum* using hot alkaline calcium hydroxide  $Ca(OH)_2$  at  $95^\circ C$ , pH was decreased with HCl, carrageenan was precipitated with ethanol, dried and grinded. The viscosity profile of carrageenan was determined by addition of  $K^+$  (0.005-0.03% KCl) and  $Ca^{2+}$  (0.005-0.02%  $CaCl_2$ )

using a Rapid Visco Analyser (RVA). The viscosity profile of carrageenan solution changed upon cooling started from a dilute at the initial temperature of 80°C, and then increased as temperature decreased to 20°C. The viscosity of carrageenan *E. spinosum* from Nusa Penida, Sumenep, and Takalar without the addition of K<sup>+</sup> and Ca<sup>2+</sup> at a temperature of 80°C respectively were 90, 120, and 130 mPa.s. The viscosity of carrageenan from Nusa Penida, Sumenep, and Takalar in the presence of K<sup>+</sup> and Ca<sup>2+</sup> increased with increasing time and decreasing temperature. The viscosity of carrageenan from Nusa Penida in the presence of K<sup>+</sup> (0.005-0.03% KCl) at 55°C becomes 125, 250, 300 mPa.s, Sumenep 280, 290, and 360 mPa.s, and Takalar 420, 420, and 420 mPa.s. While, in the presence of Ca<sup>2+</sup> (0.01-0.02% CaCl<sub>2</sub>) at 55°C, the viscosity of carrageenan from Nusa Penida, Sumenep, and Takalar have been formed gelling. Increasing of viscosity of carrageenan from Nusa Penida, Sumenep, and Takalar in the presence of kation Ca<sup>2+</sup> was required a faster time and higher temperatures than K<sup>+</sup>. Carrageenan solution from *E. spinosum* originated from different coastal regions showed different viscosity profiles.

Keywords: *Eucheuma spinosum*, carrageenan, cation, temperature, viscosity profile

## PENDAHULUAN

Karagenan adalah senyawa hidrokoloid hasil ekstraksi dari rumput laut merah, salah satu jenisnya adalah *Eucheuma spinosum* yang telah dibudidayakan di Indonesia terutama di Perairan Nusa Penida (Bali), Sumenep (Madura, Jawa Timur), dan Takalar (Sulawesi Selatan). Karagenan adalah senyawa polisakarida kompleks, memiliki bobot molekul tinggi, tersusun atas struktur berulang dari unit galaktosa dengan ikatan  $\alpha(1-3)$ -D-galaktosa  $\beta(1-4)$  3,6 anhidro galaktosa yang mengandung atau tanpa ester sulfat, dan larut di dalam air. Ada tiga jenis karagenan yang banyak digunakan dalam industri yaitu iota ( $\iota$ ), kapa ( $\kappa$ ), dan lamda ( $\gamma$ ) karagenan (Van De Velde *et al.* 2001).

Karakteristik kapa dan iota-karagenan terdispersi dan larut dalam air pada suhu tinggi, tetapi menjadi gel jika suhu turun atau dengan penambahan kation seperti Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, dan K<sup>+</sup> (Belton *et al.* 1984; Michel *et al.* 1997; Nunez-Santiago dan Tecante 2007). Menurut Nijenhuis (1996), suhu dan konsentrasi polimer merupakan faktor kritis yang diperlukan dalam proses gelasi dengan adanya beberapa ion. Beberapa hasil penelitian tentang peranan kation untuk meningkatkan pembentukan ikatan silang dalam jejaring karagenan

telah dilaporkan. Kation yang berperan dalam pembentukan gelasi iota-karagenan adalah Ca<sup>2+</sup>, sedangkan untuk kapa-karagenan adalah kation K<sup>+</sup> (Morris dan Chilvers 1981; Tako *et al.* 1987). Kalsium merupakan kation divalen yang mampu membentuk jembatan intra-molekul antara kelompok sulfat dengan anhidro-D-galaktosa dan residu D-galaktosa pada iota-karagenan. Jembatan antar molekul yang terbentuk akibat Ca<sup>2+</sup> menyebabkan larutan karagenan membentuk struktur kuarternar jika didinginkan. Sebaliknya, K<sup>+</sup> akan menginduksi penggabungan antar molekul kapa-karagenan dengan membentuk ikatan ion antara K<sup>+</sup> dan kelompok sulfat pada residu D-galaktosa, sehingga terbentuk ikatan elektrostatis sekunder antara K<sup>+</sup> dengan atom oksigen anhidro dari residu galaktosa yang berdekatan (Thrimawithana *et al.* 2010).

Pengaruh kation terhadap sifat fisik gel karagenan telah banyak diteliti, antara lain peranan ion kalsium dan kalium terhadap karakteristik tekstur dan reologi kapa dan iota-karagenan (Funami *et al.* 2007; Hossain *et al.* 2001; Macartain *et al.* 2003, Mangione *et al.* 2005; Nunez-Santiago dan Tecante 2007). Namun, penelitian terkait perbedaan profil viskositas sebagai akibat penurunan suhu dengan penambahan kalium dan kalsium pada berbagai

konsentrasi masih terbatas dilakukan khususnya pada karagenan *Eucheuma spinosum*. Penelitian ini bertujuan untuk mengkaji perbedaan profil viskositas karagenan *E. spinosum* dari Nusa Penida, Sumenep, dan Takalar sebagai akibat penurunan suhu dengan penambahan kation  $K^+$  dan  $Ca^{2+}$ .

## BAHAN DAN METODE

### Bahan dan Alat

Rumput laut *Eucheuma spinosum* kering dengan umur panen 45 hari yang diperoleh dari perairan Nusa Penida, Sumenep, dan Takalar. Bahan kimia lain yang digunakan pada penelitian ini adalah  $Ca(OH)_2$ , HCl, etanol 96%,  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ , KCl, dan Cellite. Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah alat ekstraksi, filter press, *Rapid Visco Analyser* (RVA-4) (Newport Scientific Pty Techmaster Ltd., Warriewood, Australia), dan peralatan lainnya yang diperlukan.

## METODE PENELITIAN

### Prosedur Penelitian

Rumput laut kering yang diperoleh dari petani dicuci kembali menggunakan air dengan perbandingan rumput laut dan air 1: 14. Selanjutnya, rumput laut dikeringkan dalam ruangan berpendingin suhu  $20^\circ C$  selama 24 jam. Rumput laut yang bersih dan kering digunakan sebagai bahan baku ekstraksi karagenan.

### Ekstraksi

Cara ekstraksi karagenan dari rumput laut *E. spinosum* mengacu pada metode Rotbart *et al.* (1988) yang dimodifikasi. Sebanyak 1000 g rumput laut kering dengan kadar air sekitar 20% direndam selama 16 jam dengan perbandingan bobot rumput laut dan air 1: 50. Selanjutnya, rumput laut dipanaskan pada suhu  $60^\circ C$

selama 1 jam, diaduk, dan ditambahkan  $Ca(OH)_2$  dengan perbandingan 0,2 g/g rumput laut kering. Ekstraksi dimulai setelah suhu larutan mencapai  $95^\circ C$  selama 3 jam. Suhu ekstraksi kemudian diturunkan menjadi  $80^\circ C$ , ditambahkan cellite dengan konsentrasi 2% (b/v), dan dilakukan penyaringan menggunakan filter press dalam keadaan panas. Filtrat ditampung dan didiamkan selama 16 jam (semalam). Tahap selanjutnya pH filtrat diturunkan dari 13 menjadi 9 dengan menambahkan HCl 5% (v/v). Filtrat dipresipitasi menggunakan etanol (96%) dengan perbandingan filtrat dan etanol 1:1. Karagenan berupa serat-serat halus disaring dan dikeringkan-anginkan pada suhu kamar selama 16 jam, kemudian digiling sehingga diperoleh karagenan bubuk.

### Pengukuran Profil Viskositas Karagenan

Profil viskositas larutan karagenan ditentukan dengan mengukur viskositas selama penurunan suhu dari 80 hingga  $20^\circ C$  selama 65 menit. Pengukuran viskositas dilakukan menggunakan *Rapid Visco Analyser* (RVA). Penetapan profil viskositas dilakukan terhadap larutan karagenan tanpa dan dengan penambahan kation  $K^+$  dan  $Ca^{2+}$ . Larutan KCl dengan konsentrasi 0,005, 0,01, 0,02, 0,03%, serta  $CaCl_2$  0,005, 0,0075, 0,01, dan 0,02% masing-masing digunakan untuk meningkatkan kandungan  $K^+$  dan  $Ca^{2+}$ . Awalnya larutan karagenan dalam wadah sampel RVA dipanaskan hingga suhu  $80^\circ C$ , kemudian pengaduk diputar dengan kecepatan putaran 160 rpm (Young *et al.* 2003). Viskositas larutan karagenan diukur selama penurunan suhu dari  $80^\circ C$  ke  $20^\circ C$  yang dicapai selama 65 menit. Data viskositas yang diperoleh selanjutnya dianalisis secara deskriptif.

**HASIL DAN PEMBAHASAN**  
**Profil Viskositas Karagenan Nusa Penida, Sumenep, dan Takalar dengan Penambahan K<sup>+</sup>**

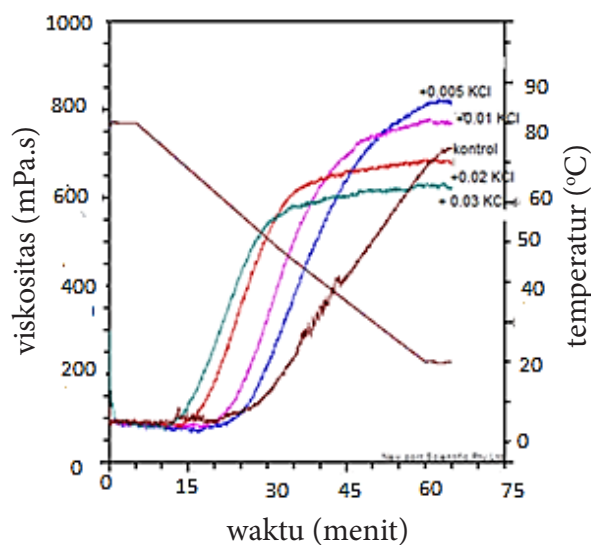
Profil viskositas larutan karagenan pada penelitian ini berupa pola kenaikan sebagai akibat penurunan suhu larutan dari 80°C hingga 20°C yang digambarkan dengan kurva sigmoid. Analisis profil viskositas dilakukan dengan menilai apakah ada pergeseran kurva ke kiri atau ke kanan. Kurva ini menunjukkan kecepatan kenaikan viskositas yaitu semakin ke kiri kenaikan viskositas terjadi semakin cepat. Selain itu, viskositas tertinggi pada akhir pengukuran dievaluasi apakah terus turun atau naik. Umumnya viskositas tertinggi dicapai lebih cepat pada saat itu, pengukuran dihentikan jika larutan sudah menjadi gel dan *Rapid Visco Analyser* tidak mampu lagi mengukur viskositas.

Perubahan profil viskositas larutan karagenan *Eucheuma spinosum* dari Nusa Penida, Sumenep, dan Takalar sebagai akibat penambahan K<sup>+</sup> masing-masing ditunjukkan pada Gambar 1, 2, dan 3. Profil viskositas larutan karagenan Nusa Penida, Sumenep, dan Takalar tanpa penambahan kation dapat dijelaskan

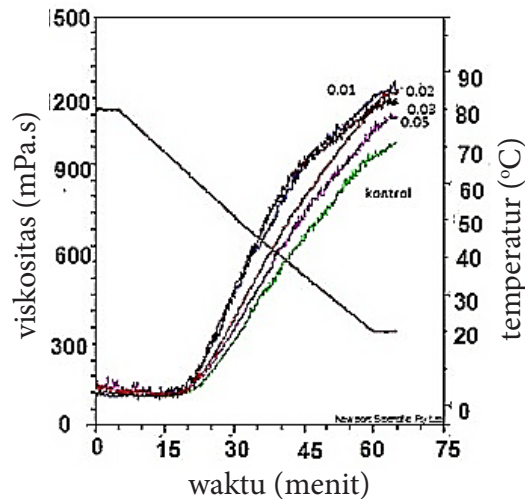
sebagai berikut: viskositas karagenan Nusa Penida awal pada suhu 80°C adalah 90 mPa.s, sedangkan Sumenep 120 mPa.s dan Takalar 130 mPa.s. Viskositas karagenan mulai naik dengan menurunnya suhu dan terus naik secara gradual sampai menit ke-65 pada suhu 20°C.

Awalnya kenaikan viskositas atau pembelokan viskositas karagenan Nusa Penida, Sumenep, dan Takalar terjadi pada suhu 55°C, baik tanpa maupun dengan penambahan K<sup>+</sup>. Selanjutnya viskositas mulai mengalami perubahan dengan menurunnya suhu, kurva bergeser ke kiri dengan meningkatnya konsentrasi KCl yang ditambahkan. Kenaikan viskositas karagenan lebih cepat terjadi pada perlakuan dengan penambahan K<sup>+</sup> dibandingkan tanpa penambahan K<sup>+</sup>.

Karagenan Nusa Penida di dalam 0,005% KCl mulai mengalami perubahan yaitu kenaikan viskositas terjadi lebih cepat pada suhu 55°C dan viskositasnya naik menjadi 125 mPa.s pada menit ke-22. Viskositas karagenan Nusa Penida pada menit ke-22 pada suhu 55°C di dalam larutan 0,01 %, 0,02%, dan 0,03% KCl, masing-masing 125, 250, dan 300 mPa.s (Gambar 1).



Gambar 1 Profil viskositas larutan karagenan dari perairan Nusa Penida dengan penambahan K<sup>+</sup>



Gambar 2 Profil viskositas larutan karagenan dari perairan Sumenep dengan penambahan  $K^+$

Profil viskositas karagenan Sumenep hampir serupa dengan Nusa Penida, yaitu mengalami kenaikan seiring dengan penurunan suhu. Pola kenaikan viskositas karagenan Sumenep juga mulai terlihat pada suhu  $55^{\circ}\text{C}$ . Pada suhu  $55^{\circ}\text{C}$  tanpa penambahan  $K^+$  viskositas karagenan Sumenep 150 mPa.s, dengan penambahan  $K^+$  (0,005% KCl) meningkat menjadi 260 mPa.s pada menit ke-30, dan dengan  $K^+$  (0,01, 0,02, 0,03% KCl) pada menit ke-27,5 masing-masing viskositas karagenan menjadi 280, 290, dan 360 mPa.s (Gambar 2).

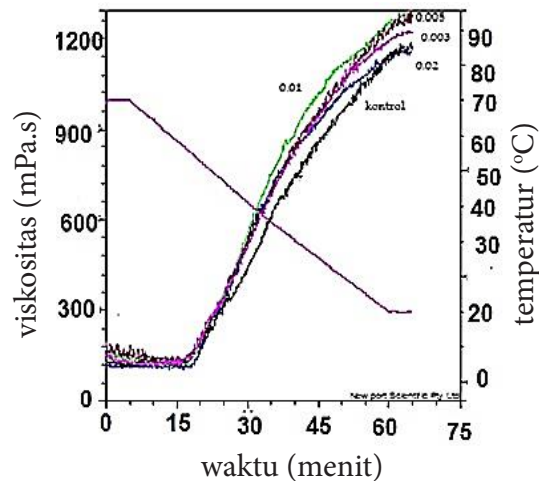
Profil Karagenan Takalar memiliki pola hampir serupa dengan Nusa Penida dan Sumenep, yaitu mengalami kenaikan viskositas seiring dengan penurunan suhu dan penambahan  $K^+$ . Viskositas karagenan Takalar tanpa penambahan  $K^+$  pada suhu  $55^{\circ}\text{C}$  adalah 330 mPa.s pada menit ke-30. Penambahan  $K^+$  (0,005-0,03% KCl) meningkatkan viskositas karagenan Takalar pada suhu  $55^{\circ}\text{C}$  di menit ke-27,5 dengan nilai viskositas yang sama pada masing-masing konsentrasi KCl yaitu 420 mPa.s (Gambar 3).

Profil viskositas karagenan Nusa Penida, Sumenep, dan Takalar dengan menurunnya suhu, kurva terus bergeser

ke kiri, baik tanpa penambahan maupun dengan penambahan  $K^+$ . Viskositas karagenan Nusa Penida tanpa penambahan  $K^+$  di akhir pengukuran pada suhu  $20^{\circ}\text{C}$  adalah 700 mPa.s dan di dalam KCl 0,005, 0,01, dan 0,02% KCl berturut-turut menjadi 825, 775, dan 675 mPa.s. Sedangkan dalam 0,03% KCl viskositasnya tidak dapat terukur lagi karena karagenan sudah menjadi gel. Viskositas larutan karagenan Sumenep tanpa penambahan KCl 1.020 mPa.s, di dalam 0,005, 0,01, 0,02, dan 0,03% KCl berturut-turut menjadi 1.150, 1.260, 1.280, dan 1.140 mPa.s. Sedangkan viskositas karagenan Takalar di dalam 0,005, 0,01, 0,02, dan 0,03% KCl pada akhir pengukuran adalah 1.140, 1.240, 1.160, dan 1.200 mPa.s.

Penambahan  $K^+$  dengan melarutkan karagenan dalam 0,005-0,03% KCl terlihat bahwa kurva profil viskositas ketiga karagenan bergeser ke kiri dan viskositasnya mengalami peningkatan (Gambar 1a, 1b, dan 1c). Peningkatan viskositas ketiga karagenan mulai terjadi dengan cepat pada suhu  $55^{\circ}\text{C}$ . Viskositas karagenan di dalam larutan 0,005% KCl belum terlalu berbeda dengan tanpa penambahan  $K^+$ , meningkatnya konsentrasi KCl (0,01-0,03%) dan





Gambar 3 Profil viskositas larutan karagenan dari perairan Takalar dengan penambahan  $K^+$

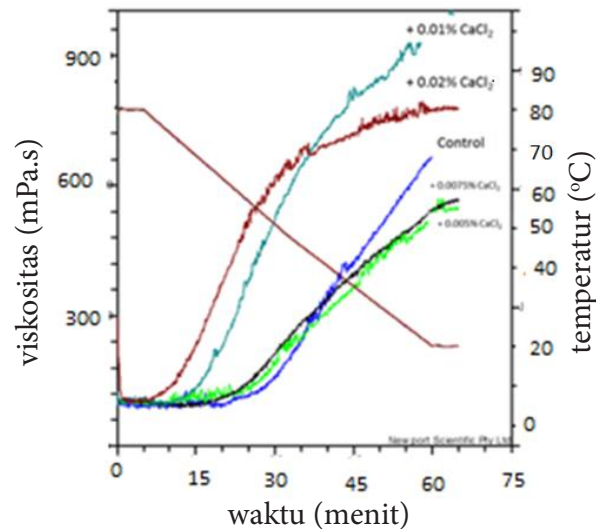
menurunnya suhu sehingga viskositas ketiga karagenan naik dengan cepat.

Viskositas dan pembentukan gelasi karagenan dipengaruhi oleh suhu, konsentrasi, dan keberadaan kation, ataupun penambahan kation monovalen, dan divalen. Penambahan  $K^+$  dalam bentuk garam KCl dengan berbagai konsentrasi mampu menaikkan viskositas karagenan Nusa Penida, Sumenep, dan Takalar dibandingkan tanpa penambahan  $K^+$ . Peningkatan viskositas ketiga karagenan dengan penambahan 0,01-0,03% KCl sangat tajam pada suhu  $55^{\circ}C$ , viskositasnya naik menjadi 2 kali lipat dibandingkan tanpa penambahan  $K^+$ . Peningkatan viskositas ini menunjukkan bahwa karagenan *E. spinosum* dari perairan Nusa Penida, Sumenep, dan Takalar merupakan iota-karagenan. Tako dan Nakamura (1987) melaporkan bahwa bahwa kation  $K^+$  lebih efektif daripada  $Ca^{2+}$  untuk meningkatkan asosiasi antar molekul pada kappa-karagenan. Penambahan kation  $K^+$  pada iota-karagenan pada konsentrasi 1,0 dan 1,5% tidak membentuk gel saat didinginkan sedangkan pada konsentrasi  $Ca^{2+}$  yang lebih rendah ( $>0,8$  dan  $0,5\%$ ) membentuk gel. Michel *et al.* (1997) juga melaporkan bahwa  $K^+$  berinteraksi spesifik dengan kapa-karagenan sehingga

komformasi helik dan gelasi terjadi pada penambahan KCl dalam jumlah kecil dan pembentukan gel lebih mudah terjadi, sebaliknya  $K^+$  tidak berinteraksi spesifik dengan iota-karagenan. Menurut Hermansson (1989), kapa-karagenan akan membentuk gel pada konsentrasi 1% dengan adanya kation  $K^+$ .

### Profil Viskositas Karagenan Nusa Penida, Sumenep, dan Takalar dengan Penambahan $Ca^{2+}$

Profil viskositas larutan karagenan Nusa Penida, Sumenep, dan Takalar tanpa maupun dengan penambahan kation  $Ca^{2+}$  disajikan pada Gambar 4, 5, dan 6. Profil viskositas karagenan Nusa Penida tanpa dan dengan penambahan  $Ca^{2+}$  menunjukkan profil yang sama yaitu pada suhu  $80^{\circ}C$  sampai menit ke-7 menit viskositasnya 90 mPa.s. Profil viskositas karagenan Nusa Penida mengalami perubahan dengan menurunnya suhu, bertambahnya waktu, dan meningkatnya konsentrasi larutan  $CaCl_2$  yang digunakan, sehingga kurva makin cepat bergeser ke kiri. Kenaikan viskositas karagenan Nusa Penida tanpa dan di dalam 0,005-0,0075%  $CaCl_2$  terjadi pada suhu  $60^{\circ}C$  yang merupakan titik belok viskositas pada menit ke-20 dengan viskositas 100 mPa.s.



Gambar 4 Profil viskositas larutan karagenan dari perairan Nusa Penida dengan penambahan  $\text{Ca}^{2+}$

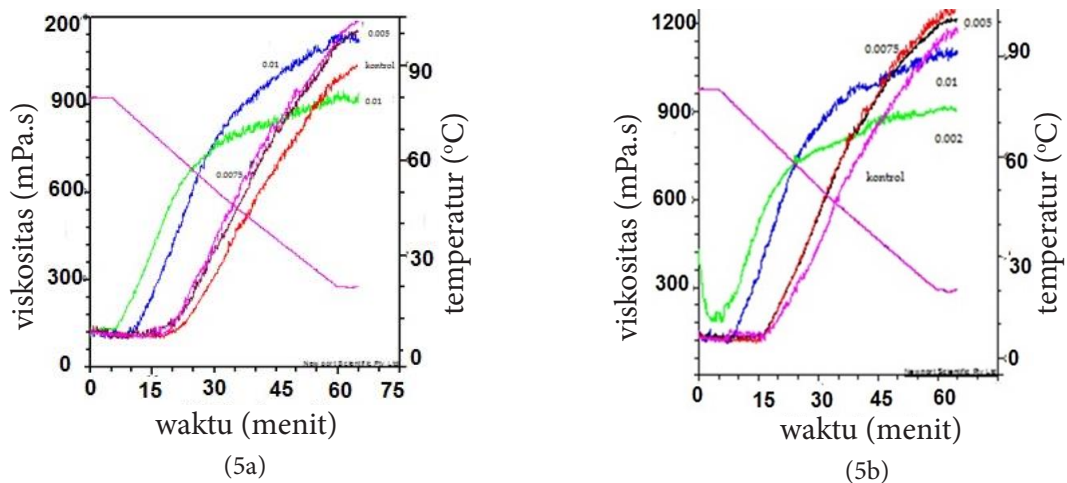
Sedangkan di dalam 0,01 dan 0,02%  $\text{CaCl}_2$  kurva mulai naik atau membelok pada suhu  $65^\circ\text{C}$  masing-masing pada menit ke-15 dan ke-10 dengan viskositas 110 dan 120 mPa.s (Gambar 4).

Viskositas awal karagenan Sumenep di dalam larutan 0,005-0,02%  $\text{CaCl}_2$  dan tanpa penambahan  $\text{CaCl}_2$  adalah 120 mPa.s. Seiring dengan penurunan suhu dan meningkatnya waktu, viskositas karagenan Sumenep naik secara gradual dengan penambahan  $\text{Ca}^{2+}$  (Gambar 5). Kurva profil viskositas karagenan Sumenep tanpa penambahan  $\text{Ca}^{2+}$  mulai naik pada menit ke-22,5 di suhu  $70^\circ\text{C}$  dan viskositasnya menjadi 150 mPa.s. Kurva viskositas karagenan Sumenep di dalam larutan 0,005-0,0075%  $\text{CaCl}_2$  mulai bergeser ke kiri pada menit ke-20 di suhu  $65^\circ\text{C}$  dan viskositasnya menjadi 150 mPa.s. Sedangkan di dalam larutan 0,01 dan 0,02%  $\text{CaCl}_2$  kenaikan viskositas masing-masing terjadi pada menit ke-12,5 dan 7,5 pada suhu  $70^\circ\text{C}$  dengan viskositas 150 mPa.s dan 150 mPa.s.

Gambar 5a menunjukkan viskositas karagenan Takalar dengan penambahan  $\text{Ca}^{2+}$  di awal pengukuran pada suhu  $80^\circ\text{C}$  adalah 130 mPa.s, sedangkan di dalam

0,005-0,0075%  $\text{CaCl}_2$  190 mPa.s. Profil viskositas karagenan mulai berubah dengan meningkatnya waktu, suhu, dan konsentrasi  $\text{CaCl}_2$ . Kurva mulai bergeser ke kiri yang merupakan awal pembelokan kurva sehingga viskositasnya mulai naik. Viskositas karagenan Takalar tanpa penambahan  $\text{Ca}^{2+}$  mulai naik pada menit ke-20 di suhu  $65^\circ\text{C}$ . Viskositas karagenan Takalar di dalam 0,005-0,0075%  $\text{CaCl}_2$  meningkat menjadi 150 mPa.s pada menit ke-17,5 di suhu  $65^\circ\text{C}$ . Profil kurva viskositas karagenan Takalar di dalam 0,01%  $\text{CaCl}_2$  mulai naik pada menit ke-10 di suhu  $70^\circ\text{C}$  dengan nilai 160 mPa.s dan di dalam 0,02%  $\text{CaCl}_2$  pada menit ke-7,5 suhu  $75^\circ\text{C}$  menjadi 240 mPa.s.

Gambar 4 dan 5 terlihat pergeseran kurva ke kiri pada karagenan Nusa Penida, Sumenep, dan Takalar sehingga viskositas meningkat dengan cepat dalam larutan 0,01-0,02%  $\text{CaCl}_2$  pada suhu  $65^\circ\text{C}$  dengan waktu lebih cepat dibandingkan dengan KCl. Viskositasnya karagenan Nusa Penida pada suhu  $55^\circ\text{C}$  tidak dapat terukur lagi karena larutan sudah membentuk gel, sedangkan karagenan Sumenep dan Takalar, viskositasnya tidak terukur pada suhu  $60^\circ\text{C}$ .



Gambar 5 Profil viskositas larutan karagenan dari perairan Sumenep (a) dan Takalar (b) dengan penambahan  $Ca^{2+}$

Penambahan  $Ca^{2+}$  (0,005-0,02%  $CaCl_2$ ) pada karagenan Nusa Penida, Sumenep, dan Takalar menunjukkan bahwa kation  $Ca^{2+}$  pada larutan karagenan Nusa Penida, Sumenep, dan Takalar mampu meningkatkan suhu gelasi, viskositas, dan mengalami pembelokan pada suhu lebih tinggi serta waktu yang lebih cepat dibandingkan dengan penambahan  $K^+$ . Peningkatan suhu gelasi dan viskositas karagenan Nusa Penida, Sumenep, dan Takalar di dalam 0,01-0,02%  $CaCl_2$  berturut-turut terjadi pada suhu 55, 60, dan 65°C. Penambahan KCl pada suhu dan konsentrasi yang sama, viskositas semakin meningkat dan masih terukur. Menurut Nguyen *et al.* (2014), peningkatan viskositas karagenan tergantung pada konsentrasi dan jenis ion termasuk *counter ions*. Hasil penelitian ini juga menunjukkan bahwa semakin meningkatnya konsentrasi kation maka viskositas karagenan semakin meningkat. Berdasarkan Gambar 1, 2, dan 3 terlihat bahwa kation  $K^+$  meningkatkan viskositas seiring dengan peningkatan konsentrasi KCl. Gambar 4 dan 5 menunjukkan bahwa penambahan  $Ca^{2+}$  pada ketiga karagenan menyebabkan kenaikan viskositas yang semakin cepat terutama

pada  $Ca^{2+}$  (0,01-0,02%  $CaCl_2$ ). Karagenan Nusa Penida, Sumenep, dan Takalar dengan penambahan 0,01-0,02%  $CaCl_2$  membentuk gel masing-masing pada suhu 55, 60, dan 60°C. Hasil penelitian ini sesuai dengan yang telah dilaporkan oleh Funami *et al.* (2007) bahwa penambahan  $CaCl_2$  menyebabkan larutan iota-karagenan menjadi gel.

Kation  $Ca^{2+}$  berinteraksi spesifik dengan karagenan *E. spinosum* yang merupakan fraksi iota-karagenan, sebaliknya dengan  $K^+$  tidak berinteraksi spesifik. Penambahan kation  $Ca^{2+}$  menyebabkan viskositas ketiga larutan karagenan mengalami kenaikan yang lebih besar dibandingkan dengan tanpa penambahan  $Ca^{2+}$ . Penambahan  $K^+$  juga menyebabkan peningkatan viskositas larutan karagenan tetapi peningkatannya tidak sebesar dengan  $Ca^{2+}$ , sedangkan dengan  $Ca^{2+}$  sendiri pada konsentrasi dan suhu tertentu larutan karagenan *E. spinosum* membentuk gel. Menurut Morris *et al.* (1980) proses gelasi polimer (karagenan) diasumsikan bahwa pada suhu tinggi larutan karagenan berupa kumparan acak, dengan menurunnya suhu memicu pembentukan heliks ganda, hal ini menyebabkan terbentuknya



sekelompok rantai bebas melalui asosiasi antarmolekul. Namun, adanya kation di dalam heliks pada domain agregat yang berbeda menyebabkan terbentuk ikatan silang yang membentuk jaringan kohesif. Struktur kuarterner berkontribusi secara mekanik terhadap sifat reologi gel yang dihasilkan. Morris *et al.* (1980), Tako dan Nakamura (1986), dan Tako *et al.* (1987) melaporkan bahwa kation  $\text{Ca}^{2+}$  memicu pembentukan gel untuk iota-karagenan sedangkan  $\text{K}^+$  untuk kapa-carrageenan. Iota-karagenan pada kondisi dingin membentuk struktur kuarterner karena adanya jembatan intra molekul  $\text{Ca}^{2+}$ . Iota karagenan lebih bersifat ionik sehingga mekanisme gelasinya berbeda dibandingkan kapa-karagenan. Menurut Tari and Pekcan (2010), kation divalen seperti  $\text{Ca}^{2+}$  lebih efektif menyebabkan gelasi pada iota-karagenan dibandingkan dengan kation monovalen ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ). Hasil penelitian te Nijenhuis (1997) menunjukkan bahwa modulus young untuk iota-karagenan lebih cepat di dalam larutan  $\text{CaCl}_2$  daripada KCl dan NaCl. Dengan demikian ion  $\text{Ca}^{2+}$  mampu meningkatkan gelasi pada iota-karagenan akibat terbentuknya jembatan intra molekul  $\text{Ca}^{2+}$  diantara kelompok sulfat yang berdekatan pada residu anhidro-D-galaktosa dan D-galaktosa.

## KESIMPULAN

Profil viskositas ketiga karagenan menunjukkan perubahan yang nyata sebagai akibat penambahan  $\text{K}^+$  (0,005, 0,01, 0,02 dan 0,03% KCl) pada suhu 55°C dan  $\text{Ca}^{2+}$  (0,005, 0,0075, 0,01 dan 0,02%  $\text{CaCl}_2$ ) pada suhu 65°C. Viskositas ketiga karagenan naik secara cepat dibandingkan tanpa penambahan  $\text{K}^+$  dan  $\text{Ca}^{2+}$ . Viskositas karagenan Nusa Penida, Sumenep, dan Takalar di dalam larutan 0,02-0,03% KCl meningkat tajam dan masih dapat diukur hingga suhu 20°C, kecuali karagenan Nusa Penida dengan penambahan 0,03% KCl di

suhu 45°C (membentuk gel). Viskositas karagenan Nusa Penida, Sumenep, dan Takalar tidak terukur masing-masing pada suhu 55, 60, dan 60°C di dalam 0,02%  $\text{CaCl}_2$ . Penambahan kation  $\text{Ca}^{2+}$  sangat mempengaruhi viskositas dan suhu gelasi karagenan Nusa Penida, Sumenep, dan Takalar, sedangkan penambahan  $\text{K}^+$  hanya meningkatkan viskositas ketiga karagenan.

## DAFTAR PUSTAKA

- Belton PS, Chilvers GR, Morris VJ, and Tanner SF. 1984. Effects of group I cations on the gelation of iota-carrageenan. *International Journal of Biological Macromolecules* 6:303–308.
- Funami T, Hiroe M, Nodaa S, Asai I, Ikeda S, Nishinari K. 2007. Influence of molecular structure imaged with atomic force microscopy on the rheological behavior of carrageenan aqueous systems in the presence or absence of cations. *Food Hydrocolloids* 21:617–629.
- Hermansson AM. 1989. Rheological and microstructural evidence for transient states during gelation of kappa-carrageenan in the presence of potassium. *Carbohydrate Polymer* 10(3):161-181.
- Hossain KS, Miyanaga K, Maeda H, and Nemoto N. 2001. Sol–Gel Transition Behavior of Pure ι-Carrageenan in Both Salt-Free and Added Salt States. *Biomacromolecules* 2(2):442–4439.
- Mangione MR, Giacomazza D, Bulone D, Martorana V, Cavallaro G, and San Biagio PL. 2005.  $\text{K}^+$  and  $\text{Na}^+$  effect on the gelation properties of α-Carrageenan. *Biophysical Chemistry* 113:129–135.
- Michel AS, Mestdagh MM, and Axelos MAV. 1997. Physico-chemical properties of carrageenan gel in presence of various cations. *International Journal of Biological*

- Macromolecules* 21:195–200.
- Morris ER, Rees DA, and Robinson G. 1980. Cation-specific aggregation of carrageenan helices: Domain model of polymer gel structure. *Journal of Molecular Biology* 138:349–362.
- Morris VJ, and Chilvers GR. 1981. Rheological studies on specific ion forms of ι-carrageenan gels. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 32:1235–1241.
- Nguyen B.T, Nicolai T, Benyahia, L, and Chassenieux, C. 2014. Synergistic effects of mixed salt on the gelation of κ-carrageenan. *Carbohydrate Polymer* 112:10-15.
- Nunez-Santiago M, Del C, and Tecante A. 2007. Rheological and calorimetric study of the sol–gel transition of κ-carrageenan. *Carbohydrate Polymers* 6(4):763–773.
- Richardson RK, and Goycoolea FM. 1994. Rheological measurement of kapa- carrageenan during gelation. *Carbohydrate Polymers* 24:223–225.
- Rotbart M, Neeman IA, Nussinovitch A, Kopelman IJ, and Cogan U. 1988. The extraction of carrageenan and its effect on the gel texture. *International Journal of Food Science and Technology* 22:991-599.
- Tako M, and Nakamura S. 1987. Indicative evidence for a conformational transition in iota carrageenan. *Carbohydrate Research* 161:247–255.
- Tari O and Pekcan O. 2010. Comparison of cation effects on phase transitions of kapa and iota carrageenan. *e-Polymers* 83:1-13.
- te Nijenhuis K. 1997. Carrageenans. Thermoreversible networks Viscoelastic properties and structure of gels. Springer.
- Thrimawithana TR, Young S, Dunstan DE, and Alamy RG. 2010. Texture and rheological characterization of kapa and iota carrageenan in the presence of counter ions. *Carbohydrate Polymers* 82:69-77.
- Van de Velde F, Peppelmen HE, Rollema HS, and Tromp RH. 2001. On structure of k/i-hybrid carrageenans. *Carbohydrat Research* 33:271-283.
- Young NWG 2003. Fruit Preparations Danisco A/S. *Danisco's Hydrocolloid Diagnostics with The RVA Word The Technical journal of New* 21:1.