

KARAKTERISTIK GLUKOSAMIN HIDROKLORIDA HASIL HIDROLISIS KITOSAN MENGGUNAKAN ASAM DAN ULTRASONIKASI

Characteristics of Glucosamine Hydrochloride Produced from Hydrolysis of Chitosan Using Acid and Ultrasonication

Bhatara Ayi Meata^{1*}, Uju^{1,2}, dan Wini Trilaksani¹

¹ Departemen Teknologi Hasil Perikanan, Fakultas Perikanan dan Ilmu Kelautan, Institut Pertanian Bogor, Jl. Raya Dramaga, Bogor, Jawa Barat, Indonesia

² Surfactant and Bioenergy Research Center, Jl. Raya Pajajaran No. 1, Baranangsiang, Bogor Tengah, Bogor, Jawa Barat, Indonesia

*Korespondensi Penulis: bhatara_354@apps.ipb.ac.id

Diterima: 06 Agustus 2019; Direvisi: 19 Februari 2019; Disetujui: 30 Juni 2019

ABSTRAK

Glukosamin adalah suatu bahan organik yang terlibat dalam struktur dan fungsi sendi termasuk glikolipid, glikoprotein, dan proteoglikan. Pengembangan metode produksi glukosamin diperlukan untuk memenuhi kebutuhan glukosamin sebagai suplemen sendi yang semakin tinggi. Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan metode produksi glukosamin hidroklorida yang menghasilkan rendemen tinggi dengan waktu produksi yang relatif singkat. Efek ultrasonikasi dan tanpa ultrasonikasi sebagai *pretreatment* pada hidrolisis asam ditentukan terlebih dahulu. Selanjutnya produksi glukosamin dilakukan dengan ultrasonikasi selama 30 dan 40 menit dan hidrolisis menggunakan asam hidroklorida (HCl) 37 %, dengan rasio 1:9 (b/v) pada suhu 60 dan 80 °C selama 90 menit. Hasil penelitian menunjukkan bahwa ultrasonikasi memberikan pengaruh nyata terhadap rendemen glukosamin hidroklorida. Ultrasonikasi selama 40 menit dan hidrolisis pada suhu 80 °C menghasilkan rendemen glukosamin tertinggi yaitu 70,13±0,67%, kelarutan 96±0,02%, pH 4,1±0,17, *Loss on Drying* (LoD) 1,00±0,001%, dan *Loss on Ignition* (LoI) 0,23±0,05%. Spektrum FTIR glukosamin yang dihasilkan menunjukkan kemiripan dengan standar, dengan nilai derajat deasetilasi sebesar 98,58-99,82%.

KATA KUNCI : kitosan, glukosamin hidroklorida, hidrolisis, ultrasonikasi

ABSTRACT

Glucosamine is an organic compound involving in structural and function of joints including glycolipids, glycoproteins, and proteoglycans. Development of glucosamine production is needed to meet the increasing of glucosamine demand as a joint supplement. The aim of this study was to acquire a method of glucosamine hydrochloride production which produced high yields with relatively short production time. Effect of ultrasonication and without ultrasonication was determined earlier. Furthermore, glucosamine production was carried out by ultrasonication pretreatment for 30 and 40 minutes and hydrolysis using 37% hydrochloric acid (HCl), with a ratio of 1:9 at 60 and 80 °C for 90 minutes. The result showed that ultrasonication gave a significant effect on the yield of glucosamine hydrochloride. The treatment of hydrolysis chitosan at 80 °C and 40 minutes ultrasonication time produced the highest yield of glucosamine hydrochloride, i.e. 70.13±0.67%, solubility of 96±0.02%, pH value of 4.1±0.17, LoD of 1.00±0.001%, and LoI of 0.23±0.05%. The glucosamine FTIR spectrum showed a similarity to the standard, with the degree of deacetylation of 98.58-99.82%.

KEYWORDS: chitosan, glucosamine hydrochloride, hydrolysis, ultrasonication

PENDAHULUAN

Glukosamin merupakan senyawa gula amino turunan dari kitosan yang terdapat dalam tubuh manusia. Senyawa ini sangat dibutuhkan sebagai prekursor dalam biosintesis protein dan lipid di dalam tubuh. Hasil biosintesis menghasilkan cairan sinovial yang dapat digunakan sebagai pelumas pada tulang rawan (Huskiison, 2008). Secara struktural, glukosamin adalah molekul gula amino dengan rumus kimia $\text{CH}_6\text{H}_{13}\text{NO}_5 \cdot \text{HCl}$ dan massa molekul 215,63 Da (Kralovec & Barrow, 2008). Glukosamin dalam tubuh manusia akan semakin berkurang seiring bertambahnya umur, akibatnya penyakit osteoarthritis sering diderita oleh kaum lansia. Dengan demikian diperlukan teknologi produksi glukosamin hidroklorida yang efektif untuk memenuhi kebutuhan glukosamin sebagai suplemen sendi bagi para lansia dan penderita osteoarthritis.

Glukosamin dapat dihasilkan melalui hidrolisis kitosan secara kimiawi maupun enzimatik. Hidrolisis secara kimiawi umumnya dilakukan menggunakan asam menghasilkan glukosamin hidroklorida atau glukosamin HCl. Menurut Cahyono, Suptijah, dan Wientarsih (2014) produksi glukosamin secara komersial (skala industri) lebih banyak dilakukan secara kimiawi. Rendemen glukosamin HCl yang dihasilkan melalui proses hidrolisis menggunakan larutan HCl 5% yang dibantu pemanasan dengan tekanan sekitar 0,5 atm selama 60 menit diperoleh sebesar 65,33% (Cahyono et al.). Proses hidrolisis secara enzimatik dengan bantuan enzim kitinase menghasilkan rendemen 54% (Kudan, Eksittikul, Pichyangkura, & Park, 2011).

Gelombang ultrasonik telah dimanfaatkan menjadi sumber energi dalam berbagai proses kimia untuk meningkatkan kecepatan reaksi (Capelo-Martinez, 2009). Akselerasi menggunakan gelombang ultrasonik ini mampu meningkatkan kecepatan reaksi hidrolisis kitosan menjadi glukosamin dengan memberikan energi untuk mendegradasi dinding sel dan mempercepat transfer material kitosan (Liu, Rossiter, Han, Cotton, & Zhang, 2010). Menurut Ajavakom, Supsvetson, Somboot, dan Sukwattanasinitt (2012) sonikasi dapat digunakan untuk membantu proses degradasi kitin. Hidrolisis kitin menggunakan HCl 38%, pada suhu 60 °C, selama 120 menit, dengan waktu sonikasi 30 menit, mampu menghasilkan rendemen N-asetilglukosamin sebesar 57%. Selain itu, menurut Savitri, Juliastuti, Handaratri, Sumarno, dan Roesyadi (2014) kitosan dapat dihancurkan dengan asam asetat 1% (v/v) yang dibantu dengan sonikasi suhu 60 °C selama 120 menit, menghasilkan glukosamin dengan rendemen 50,26%. Penggunaan sonikasi dalam

hidrolisis kitosan menggunakan HCl belum pernah dilaporkan. Modifikasi penggunaan HCl konsentrasi tinggi dan metode sonikasi untuk mempercepat proses hidrolisis kitosan diduga mampu meningkatkan rendemen dan kualitas glukosamin hidroklorida yang dihasilkan. Penelitian ini dimaksudkan untuk mendapatkan rendemen glukosamin hidroklorida yang lebih tinggi dan waktu produksi yang lebih cepat, melalui modifikasi penggunaan HCl konsentrasi tinggi disertai sonikasi untuk membantu proses hidrolisis kitosan.

BAHAN DAN METODE

Bahan

Penelitian ini menggunakan kitosan cangkang udang (*Penaeus monodon*) komersial dari Monodon Group, Bogor, Indonesia, sebagai bahan utama. Bahan lain yang digunakan adalah asam klorida (HCl) teknis 37%, isopropil alkohol (IPA) teknis, dan bahan kimia lainnya untuk analisis.

Metode

Tahapan penelitian ini yaitu 1) Karakterisasi kitosan cangkang udang; 2) Ultrasonikasi dan hidrolisis kitosan cangkang udang; 3) Penentuan suhu hidrolisis dan waktu ultrasonikasi.

Karakterisasi kitosan cangkang udang

Kitosan komersial dianalisis sensori yaitu warna dan bentuk serta kandungan proksimatnya yaitu kadar air dengan metode SNI (BSN, 2015), abu dan protein (AOAC, 2005), viskositas (AOAC, 2005), serta pengujian terhadap kemurnian kitosan menggunakan FTIR (Moore & Robert, 1980).

Ultrasonikasi dan hidrolisis kitosan cangkang udang (Modifikasi Ajavakom, Supsvetson, Somboot, & Sukwattanasinitt, 2012)

Proses ini diawali dengan sonikasi kitosan sebanyak 10 g (20 kHz) selama 30 menit sedangkan kitosan tanpa sonikasi hanya dilakukan hidrolisis. Hidrolisis kitosan dilakukan menggunakan larutan HCl 37% (perbandingan kitosan dan larutan HCl 1:9 (b/v), suhu 60 °C selama 90 menit. Larutan glukosamin dipresipitasi dengan isopropil alkohol (IPA) hingga endapan terbentuk. Setelah itu larutan dipisahkan dari endapan dan dilakukan pencucian menggunakan larutan IPA. Proses pencucian ini dilakukan berulang kali sampai tercapai pH 3-5. Selanjutnya glukosamin dikeringkan menggunakan oven pada suhu 50 °C selama 24 jam, kemudian dihitung rendemennya.

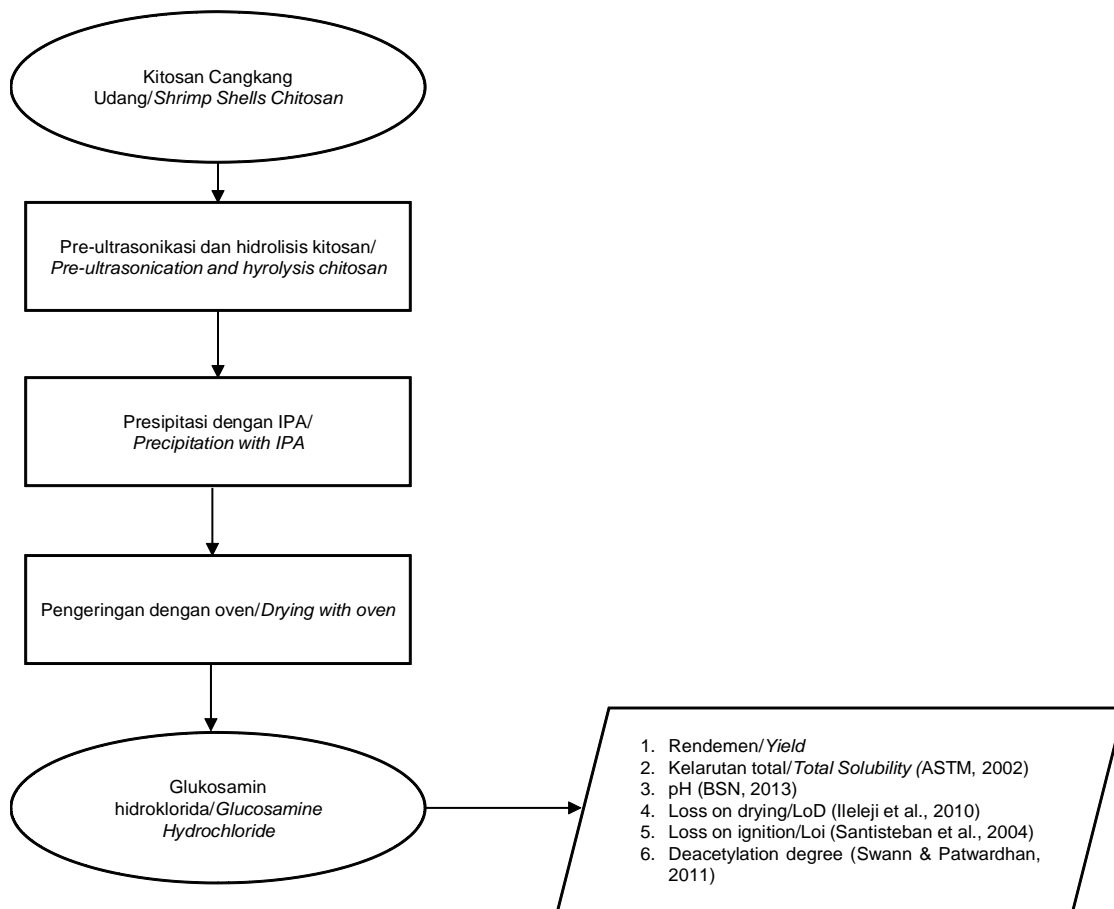
Penentuan waktu ultrasonikasi dan suhu hidrolisis (Modifikasi Ajavakom, Supsvetson, Somboot, & Sukwattanasinitt, 2012)

Kitosan diberikan *pretreatment* ultrasonikasi selama 30 dan 40 menit, lalu dihidrolisis pada suhu 60 dan 80 °C menggunakan HCl 37% selama 90 menit. Selanjutnya larutan glukosamin ditambah larutan isopropil alkohol (IPA) hingga endapan terbentuk. Setelah itu larutan dipisahkan dari endapan dan dilakukan proses pencucian menggunakan larutan IPA sampai tercapai pH 3-5. Pengeringan glukosamin dilakukan menggunakan oven pada suhu 50 °C selama 24 jam. Terhadap glukosamin kering dilakukan analisis rendemen, kelarutan total (ASTM, 2002), pH, *Loss on drying/LoD* (Ileleji, Gracia, Kingsly, & Clemetson, 2010), *Loss on ignition/LoI* (Santisteban et al., 2004), dan derajat deasetilasi (Swann & Patwardhan 2011), gugus fungsi menggunakan FTIR merk Bruker. Secara garis besar proses produksi glukosamin dari kitosan cangkang udang ditunjukkan pada Gambar 1.

Uji statistik

Rancangan percobaan pada penelitian ini mengacu pada Walpole (1993), melalui dua tahap yaitu tahap untuk mengetahui pengaruh ultrasonikasi pada produksi glukosamin dengan menggunakan Rancangan Acak Lengkap (RAL) Non Faktorial. Rancangan terdiri dari 2 perlakuan yaitu pemberian ultrasonikasi dan tanpa perlakuan ultrasonikasi, masing-masing dilakukan 3 kali ulangan. Tahap berikutnya yaitu penentuan waktu ultrasonikasi dan suhu hidrolisis menggunakan Rancangan Acak Lengkap (RAL) Faktorial dengan dua faktor yaitu suhu hidrolisis dan waktu ultrasonikasi. Faktor waktu ultrasonikasi memiliki 2 taraf perlakuan yaitu 30 dan 40 menit, sedangkan faktor suhu hidrolisis memiliki 2 taraf perlakuan yaitu suhu 60 dan 80 °C. Setiap perlakuan dilakukan sebanyak 3 kali.

Data yang didapat kemudian dianalisis keragamannya (ANOVA) dan jika hasil ANOVA



Gambar 1. Produksi glukosamin hidroklorida dengan hidrolisis asam dan ultrasonikasi
Figure 1. Production of glucosamine hydrochloride with acid hydrolysis and ultrasonication

Tabel 1. Karakteristik kitosan
Table 1. Characteristics of chitosan

Spesifikasi/Specification	(% Basis Kering/Dry Base)	
	Hasil Analisis/Result	Standar Kitosan/Chitosan standard
Warna/Colour	Putih kekuningan/White to yellow	Coklat muda sampai putih/Light brown to white*
Bau/Odor	Tidak berbau/Odorless	Netral/Neutral**
Ukuran partikel/Particle size (mesh)	80	18-120**
Kadar air/Moisture content(%)	8.5	≤ 12*
Kadar abu/Ash content(%)	0.5	≤ 5*
Total protein/Protein total(%)	3.1	≤ 0.02**
Viskositas/Viscosity (cPs)	50	25-5000**
Derajat deasetilasi/Deacetylation degree (%)	87.5	≥75*

* SNI 7949 (2013)

** ChitoClear® FG di dalam GRAS Associates LLC (2012)

memiliki nilai perbedaan yang signifikan, dilakukan uji lanjut Duncan pada taraf 5%, menggunakan software SPSS versi 16.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakteristik Kitosan Cangkang Udang

Kitosan cangkang udang yang digunakan dalam penelitian ini memiliki karakteristik sebagaimana disajikan pada Tabel 1 dan memenuhi standar kitosan, kecuali kadar proteinnya yang lebih tinggi dari nilai protein standar. Hal ini dapat disebabkan karena proses deproteinase dari cangkang udang yang kurang maksimal. Pengujian protein pada penelitian ini dilakukan dengan menggunakan metode Kjeldahl yang menentukan kadar nitrogen total, baik yang berasal dari protein maupun gugus amina pada kitosan.

Semakin tinggi mutu kitosan, maka semakin tinggi juga kemurniannya (Suptijah, Jacob, & Rachmania, 2011). Salah satu parameter mutu kitosan adalah derajat deasetilasi (DD). Kitosan udang komersial yang digunakan sebagai bahan baku memiliki nilai derajat deasetilasi yang lebih tinggi dibandingkan

standar. Derajat deasetilasi yang tinggi menunjukkan bahwa gugus asetil yang terkandung dalam kitosan adalah rendah. Menurut Tang, Shi, dan Qian (2007), semakin berkurang gugus asetil pada kitosan, interaksi antar ion dan ikatan hidrogen menjadi semakin kuat, dan menunjukkan tingkat kemurnian yang semakin tinggi.

Ultrasonikasi dan Hidrolisis Kitosan Cangkang Udang

Pada proses ini diamati pengaruh ultrasonikasi sebelum hidrolisis kitosan terhadap rendemen glukosamin yang dihasilkan. Kenampakan dan rendemen glukosamin dari kedua perlakuan dapat dilihat pada Tabel 2.

Hasil uji t berpasangan menunjukkan bahwa ultrasonikasi selama 30 menit sebelum proses hidrolisis asam memberikan hasil/rendemen sebesar 68,30% yang berbeda nyata ($p < 0,05$) dengan perlakuan tanpa ultrasonikasi. Penggunaan konsentrasi asam 37% dan ultrasonikasi selama 30 menit ini dapat meningkatkan rendemen 3,57%. Savitri et al. (2014) melaporkan bahwa hidrolisis kitosan yang dilakukan dengan asam asetat 1% (v/v)

Tabel 2. Kenampakan dan rendemen glukosamin
Table 2. Appearance and yield of glucosamine

Perlakuan/Treatment	Bentuk/Shape	Warna/Colour	Rendemen/Yield (%)
Tanpa ultrasonikasi/Without ultrasonication	Serbuk/Powder	Kecoklatan/Brownish	64.73±2.37 ^a
Dengan ultrasonikasi/With ultrasonication	Serbuk/Powder	Putih Kekuningan/Yellowish white	68.30±1.08 ^b

Keterangan/Notes:

Angka-angka yang diikuti huruf superskrip berbeda menunjukkan berbeda nyata ($p < 0,05$)/The numbers followed by different superscript letters show significantly different ($p < 0.05$)

dan dibantu dengan ultrasonikasi suhu 60 °C selama 30 menit, menghasilkan rendemen glukosamin 50,26% hasil ini lebih tinggi jika hidrolisis tanpa menggunakan ultrasonikasi yaitu 32,43%. Glukosamin yang dihasilkan dari perlakuan ultrasonikasi berupa serbuk dengan warna putih kekuningan, sedangkan perlakuan tanpa ultrasonikasi menghasilkan glukosamin dengan warna kecoklatan. Warna kecoklatan ini disebabkan oleh terjadinya reaksi *Maillard* dari gula pereduksi dan asam amino dalam glukosamin pada kondisi terpapar oleh panas dalam waktu yang relatif lama (Ames, 1998). Ultrasonik dapat mempercepat terjadinya proses hidrolisis sehingga akan lebih cepat proses pemanasannya.

Pengaruh Waktu Ultrasonikasi dan Suhu Hidrolisis Terhadap Karakteristik Glukosamin Hidroklorida

Rendemen glukosamin hidroklorida

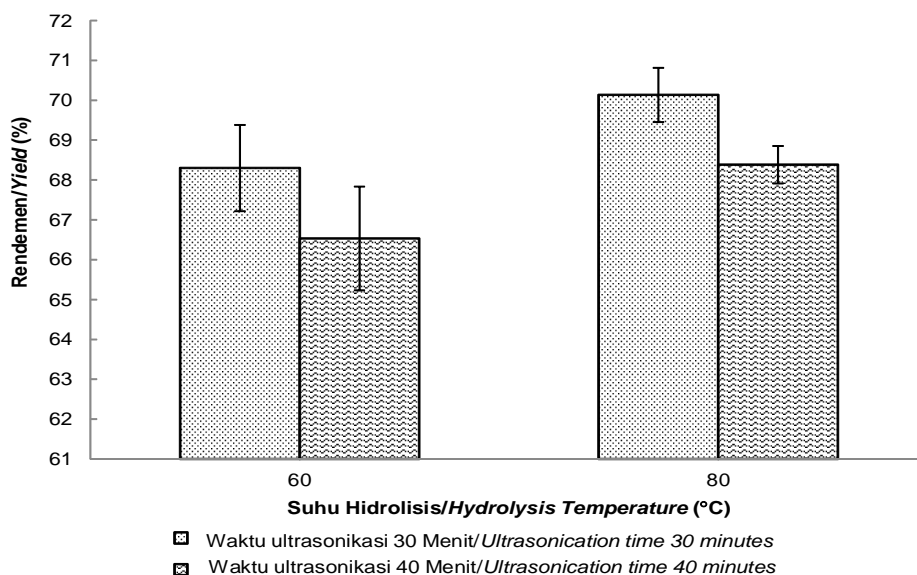
Perlakuan suhu hidrolisis dan waktu ultrasonikasi memberikan rendemen glukosamin berkisar 66,53-70,13%, namun tidak berbeda nyata (Gambar 2). Hasil ini lebih tinggi dari yang dilaporkan oleh Suptijah, et al. (2011) yang mendapatkan rendemen glukosamin sebesar 65,80%, dari hidrolisis kitosan menggunakan HCl 8% suhu 100 °C selama 4 jam. Sementara itu Cahyono et al. (2014) memperoleh rendemen glukosamin sebesar 65,33% dari hidrolisis kitosan dengan HCl 5% suhu 100 °C selama 60 menit. Kedua penelitian ini tanpa perlakuan ultrasonikasi. Perlakuan

ultrasonikasi diduga mampu meningkatkan laju hidrolisis asam dan meningkatkan jumlah monomer glukosamin yang terbentuk. Selain itu konsentrasi asam dan suhu yang tinggi juga dapat mempengaruhi laju reaksi dan hasil glukosamin yang diperoleh sehingga glukosamin yang didapatkan lebih besar dan waktu produksi yang dibutuhkan lebih singkat. Produksi glukosamin hidroklorida menggunakan ultrasonikasi dipengaruhi oleh luas permukaan, konsentrasi asam, suhu, gelombang suara, dan waktu reaksi (Petrier & Suslick, 2000).

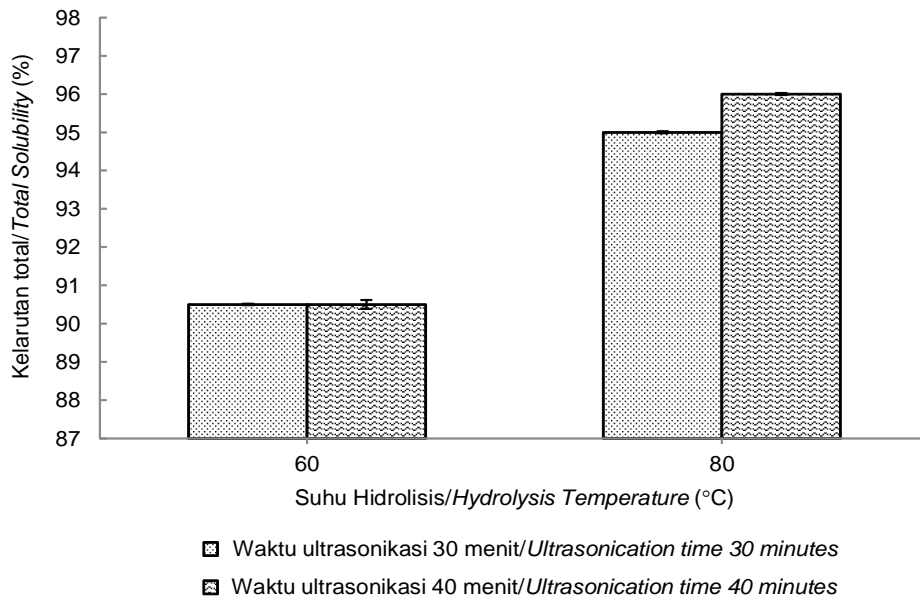
Kelarutan total

Perlakuan suhu hidrolisis dan waktu ultrasonikasi memberikan kelarutan total glukosamin berkisar 90,5-96%. Hasil analisis ragam menunjukkan bahwa suhu hidrolisis menunjukkan perbedaan hasil yang nyata terhadap kelarutan glukosamin ($p < 0,05$), namun waktu ultrasonikasi tidak memberikan perbedaan yang nyata terhadap kelarutan glukosamin.

Kelarutan glukosamin terbaik dihasilkan dari perlakuan suhu pemanasan 80 °C dan waktu ultrasonikasi 40 menit yaitu 96%. Tingkat kelarutan yang tinggi diduga karena glukosamin yang dihasilkan melalui metode hidrolisis dengan asam dan bantuan ultrasonikasi dapat memutuskan polimer kitosan menjadi monomer-monomer yang lebih kecil, oleh karena itu ion Cl⁻ dari HCl mampu berikatan dengan gugus amin kitosan sehingga membentuk NH₃Cl. Adanya gugus hidroksil O-H dan NH₃Cl pada unit karbon terkecil menyebabkan glukosamin hidroklorida bersifat larut dalam air (Suptijah, Ibrahim, & Ernawati,



Gambar 2. Rendemen glukosamin
Figure 2. The yield of glucosamine



Gambar 3. Kelarutan total glukosamin
 Figure 3. Total solubility of glucosamine

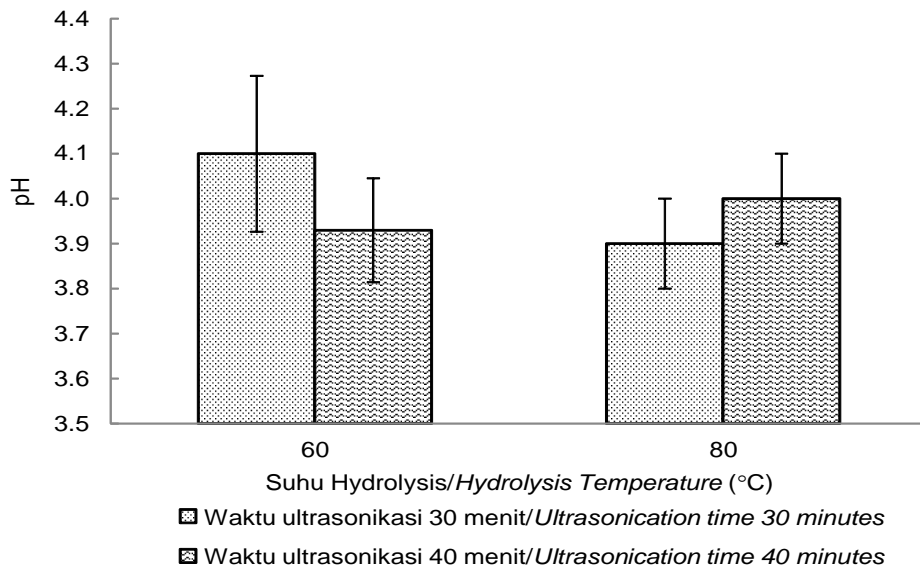
2014). Interaksi antara suhu hidrolisis dan waktu ultrasonikasi tidak berpengaruh nyata terhadap kelarutan glukosamin. Hasil analisis kelarutan glukosamin disajikan pada Gambar 3.

Kralovec dan Barrow (2008) menyatakan bahwa glukosamin dapat larut dengan baik pada larutan asam bersuhu 20 °C. Bahan yang mudah larut pada pelarut bersuhu rendah menunjukkan bahwa bahan tersebut memiliki tingkat kelarutan yang baik. Nilai

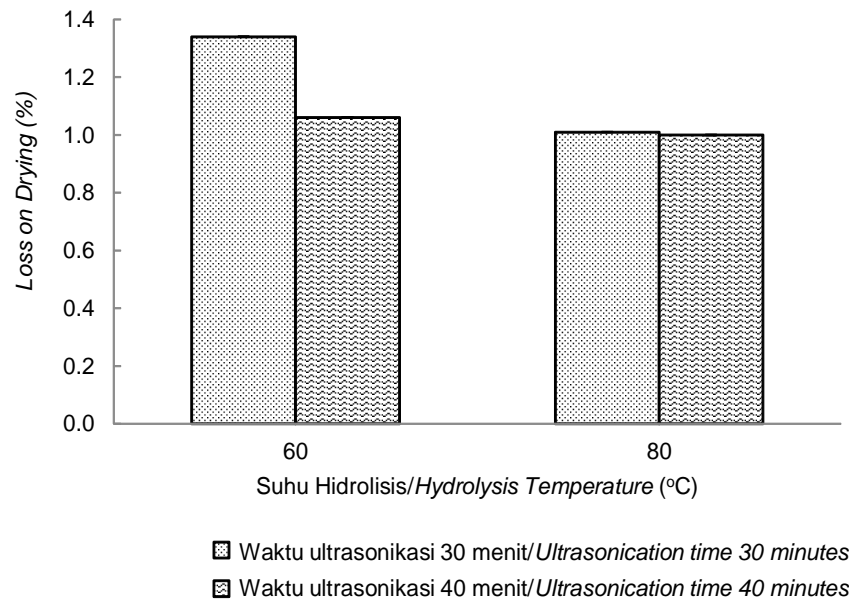
kelarutan glukosamin yang diperoleh berkisar antara 96%, sesuai standar glukosamin yang ditetapkan oleh FDA (2004) dan EFSA (2009) yaitu 90,00%.

Nilai pH

Nilai pH glukosamin yang dihasilkan berkisar antara 3,8-4,1 (Gambar 4), tidak dipengaruhi secara nyata oleh perlakuan ($p>0,05$). Demikian pula interaksi antara suhu hidrolisis dan waktu ultrasonikasi tidak



Gambar 4. Nilai pH glukosamin
 Figure 4. pH value of glucosamine



Gambar 5. Loss on drying glukosamin
Figure 5. Loss on drying of glucosamine

memberikan pengaruh yang nyata. Sebelum dilakukan pencucian pH glukosamin awal yaitu 1 sehingga perlu dilakukan pencucian menggunakan larutan IPA berulang kali hingga mendapat standar pH konsumsi. Nilai pH ini masih cenderung asam tetapi sudah masuk kategori konsumsi berdasarkan FDA (2004) dan EFSA (2009) yaitu berkisar antara 3-5.

Loss on drying (LoD)

Pengujian LoD dilakukan untuk mengukur jumlah air dan bahan volatil yang terdapat pada sampel dengan cara mengeringkan di bawah kondisi atau suhu tertentu. Hasil uji LoD menunjukkan bahwa pengurangan bobot glukosamin setelah pemanasan 105 °C selama 2 jam berkisar antara 1,00-1,34%. Dari analisis statistik diperoleh hasil bahwa perlakuan suhu hidrolisis berpengaruh nyata terhadap LoD ($p < 0,05$). Hidrolisis asam pada suhu 80 °C dengan ultrasonikasi menghasilkan nilai LoD terbaik yaitu 1% (Gambar 5), memenuhi standar FDA (2004) dan EFSA (2009) yaitu $\leq 1\%$.

Nilai LoD yang lebih tinggi pada perlakuan suhu hidrolisis 60 °C diduga karena proses penguapan zat volatil seperti isopropil alkohol belum sempurna dibandingkan pada perlakuan suhu hidrolisis 80 °C. Marhadi, Soewarno, Jannie, Apriantono, dan Yasnin (2003) menyatakan bahwa zat volatil merupakan senyawa kimia yang mempunyai berat molekul kecil yang mengandung karbon dan dapat terdestilasi dengan mudah dalam tekanan atmosfer. Nilai LoD glukosamin hidroklorida yang lebih rendah, yaitu 0,6% dilaporkan oleh Cahyono et al. (2014), dari proses

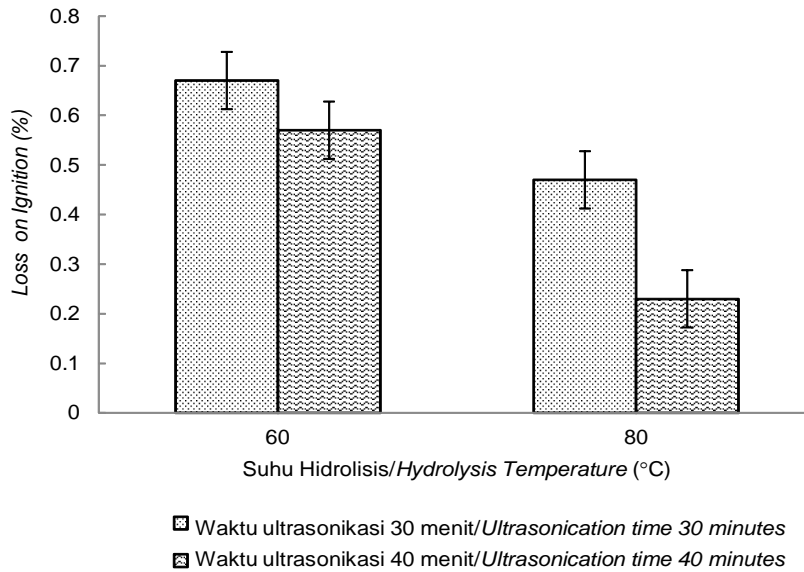
hidrolisis kitosan menggunakan HCl 5% pada tekanan 0,5 atm.

Loss on ignition (Lol)

Lol merupakan sisa bahan anorganik yang tidak terbakar dari proses pembakaran suatu bahan pangan. Pengujian Lol bertujuan untuk mengevaluasi nilai gizi suatu bahan pangan terkait dengan total mineral. Secara statistik perlakuan suhu hidrolisis dan waktu ultrasonikasi berpengaruh nyata terhadap nilai Lol glukosamin ($p < 0,05$), namun interaksi kedua perlakuan tidak berpengaruh nyata. Total Lol glukosamin yang dihasilkan sebesar 0,23-0,67% (Gambar 6), lebih tinggi dari standar yang disyaratkan oleh FDA (2004); dan EFSA (2009) yaitu $\leq 0,1\%$. Hal ini diduga karena tingginya konsentrasi asam yang digunakan, sehingga banyak dihasilkan komponen anorganik dan pengotor lain yang larut asam kuat. Bahan-bahan ini kemungkinan tidak tercuci sempurna oleh IPA, sehingga menghasilkan nilai Lol yang tinggi. Nilai Lol glukosamin hidroklorida yang rendah, yaitu 0,04% dapat dihasilkan dari proses hidrolisis kulit pupa/kepompong ulat sutera menggunakan HCl (Rosmiati, Kusharto, Anwar, & Suptijah, 2016).

Derajat deasetilasi

Derajat deasetilasi glukosamin tertinggi dihasilkan dari perlakuan suhu hidrolisis 80 °C dan waktu ultrasonikasi 40 menit yaitu 99,82% (Tabel 3). Nilai ini lebih tinggi dibandingkan dengan glukosamin pembanding yang dilaporkan oleh Cahyono et al. (2014), yaitu 97,99%. Derajat deasetilasi glukosamin



Gambar 6. Loss on ignition glukosamin
 Figure 6. Loss on ignition of glucosamine

yang dihasilkan menggunakan metode hidrolisis asam dan ultrasonikasi telah melebihi standar mutu glukosamin komersial yang telah ditetapkan FDA (2004) dalam kisaran 75-95% dan EFSA (2009) sebesar 98%. Hasil bilangan gelombang dari gugus fungsi dan derajat deasetilasi glukosamin hidroklorida dapat dilihat pada Tabel 3.

Hasil pengujian FTIR menunjukkan spektrum glukosamin pada panjang gelombang 500-4000 cm⁻¹ terlihat lebih bersih dan jelas (Gambar 7) dibandingkan dengan spektrum pada glukosamin pembanding (Gambar 8). Menurut Cahyono et al. (2014) glukosamin pembanding diduga terdapat campuran bahan lain seperti bahan pemanis, pewarna, dan bahan

Tabel 3. Gugus fungsional serapan spektrum FTIR dan derajat deasetilasi glukosamin HCl
 Table 3. Functional group of FTIR spectrum and deacetylation degree of glucosamine HCl

Perlakuan/Treatment	Gugus Fungsional/ Functional Groups (cm ⁻¹)		Derajat Deasetilasi/ Deacetylation Degree (%)
	OH	N-H Amina	
Glukosamin/Glucosamine A	3433.87	1628.9	99.24
Glukosamin/Glucosamine B	3430.81	1626.15	98.58
Glukosamin/Glucosamine C	3434.43	1631.05	98.26
Glukosamin/Glucosamine D	3431.88	1625.67	99.82
Glukosamin Pembanding/Compared Glucosamine*	3292.45	1617.31	97.99
Glukosamin Standar/Standard Glucosamine**	-	-	98.00

* Cahyono et al. (2014)

**EFSA (2009)

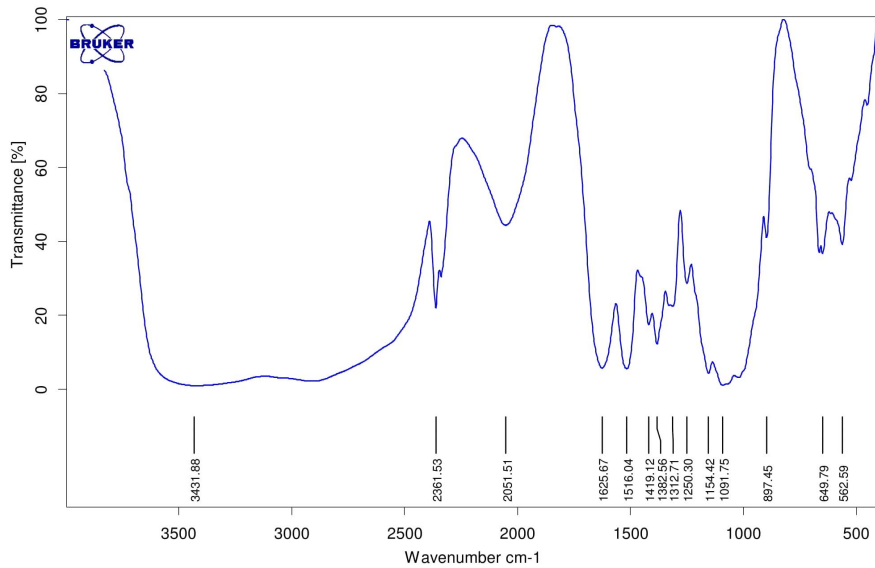
Keterangan/Notes;

Glukosamin A : waktu ultrasonikasi 30 menit dan suhu hidrolisis 60°C/ Glucosamine A: ultrasonication time 30 minutes and hydrolysis temperature 60°C

Glukosamin B : waktu ultrasonikasi 40 menit dan suhu hidrolisis 60°C/ Glucosamine B: ultrasonication time 40 minutes and hydrolysis temperature 60°C

Glukosamin C : waktu ultrasonikasi 30 menit dan suhu hidrolisis 80°C/ Glucosamine C: ultrasonication time 30 minutes and hydrolysis temperature 80°C

Glukosamin D : waktu ultrasonikasi 40 menit dan suhu hidrolisis 80°C/ Glucosamine D: ultrasonication time 40 minutes and hydrolysis temperature 80°C

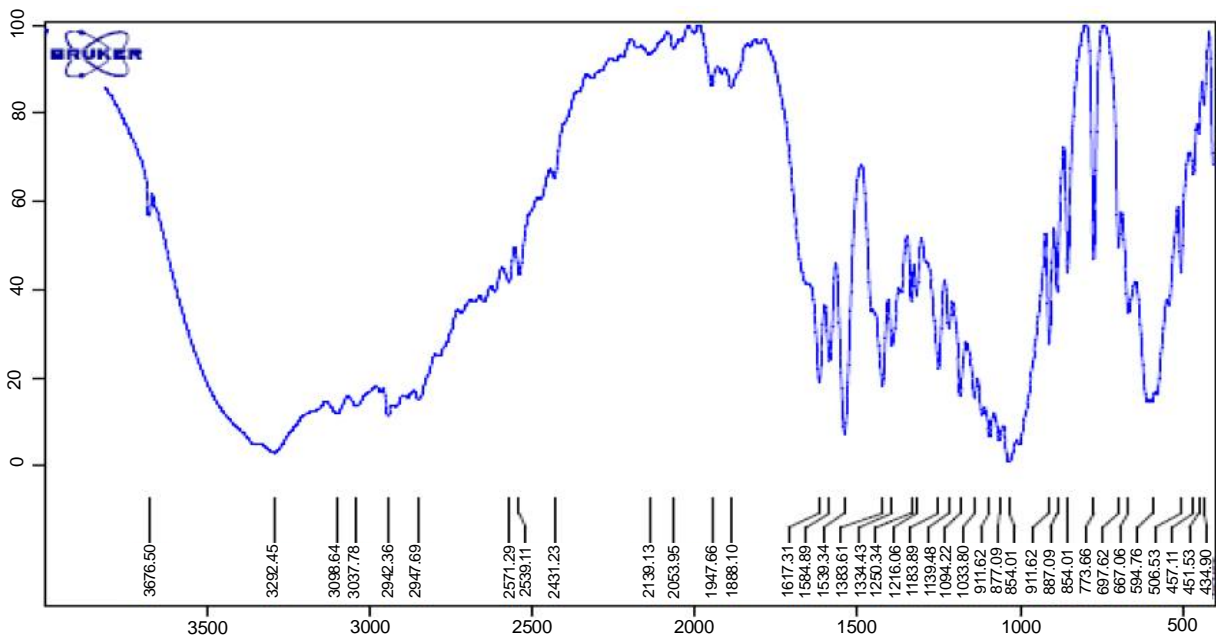


Gambar 7. Spektrum FTIR glukosamin terbaik dengan suhu hidrolisis 80 °C dan waktu ultrasonikasi 40 menit

Figure 7. The best FTIR spectrum of glucosamine with hydrolysis temperature 80 °C and ultrasonication time 40 minutes

penyalut yang dapat memberikan hasil serapan pita kurang bersih. Glukosamin hidroklorida memiliki pita serapan spektrum FTIR yang khas pada gugus fungsi OH⁻ dan N-H amina. Hasil gugus fungsi OH⁻ dari serapan spektrum FTIR pada penelitian ini menunjukkan rentang bilangan gelombang yaitu 3430,81-3434,43 cm⁻¹, sedangkan glukosamin

pembanding memiliki bilangan gelombang yaitu 3292,45 cm⁻¹. Bilangan gelombang gugus OH⁻ pada penelitian ini memiliki nilai yang mendekati glukosamin pembanding. Hasil ini juga tidak berbeda jauh dengan hasil penelitian Mojarrad, Nemati, Valizadeh, Ansarin, & Bourbour (2007) yaitu gugus O-H memiliki bilangan gelombang 3333-3380 cm⁻¹ dan Stuart (2004)



Gambar 8. Spektrum FTIR glukosamin pembanding (Cahyono et al., 2014)

Figure 8. The FTIR spectrum of compared glucosamine (Cahyono et al., 2014)

menemukan bilangan gelombang gugus O-H 3300-2500 cm^{-1} . Hasil gugus fungsi N-H amina pada penelitian ini menunjukkan bilangan gelombang 1626,67-1631,05 cm^{-1} , sedangkan glukosamin pembanding memiliki bilangan gelombang 1617,31 cm^{-1} . Hasil penelitian ini tidak jauh berbeda pada beberapa literatur. Pita N-H amina berdasarkan penelitian Islam, Masum, Rahman, & Shaikh (2011) berada di daerah bilangan 1616,12 cm^{-1} , sedangkan Mojarrad et al. (2007) yaitu 1590-1610 cm^{-1} .

Glukosamin pada penelitian ini memiliki kemiripan gugus fungsi yang tinggi dari glukosamin yang standar. Hal ini dapat diakibatkan adanya jarak nilai pada serapan gelombang setiap gugus fungsi. Serapan gelombang yang berbeda ini telah sesuai dengan kriteria gugus fungsi pada bilangan gelombang *infrared* (Brugnerotto et al., 2001)

KESIMPULAN

Proses hidrolisis asam kitosan cangkang udang yang disertai dengan ultrasonikasi dapat menghasilkan glukosamin hidroklorida dengan rendemen relatif tinggi. Suhu hidrolisis memberikan pengaruh nyata terhadap kelarutan, *loss on drying* (LoD) dan *loss on ignition* (LoI) glukosamin, sedangkan waktu ultrasonikasi berpengaruh nyata pada LoI glukosamin hidroklorida. Perlakuan yang memberikan karakteristik glukosamin hidroklorida terbaik adalah suhu hidrolisis 80 °C dan waktu ultrasonikasi 40 menit yang menghasilkan rendemen 0,13±0,67%, kelarutan 96±0,02%, pH 4,1±0,17, LoD 1,00±0,001%, dan LoI 0,23±0,05%. Gugus fungsi glukosamin yaitu gugus OH- sebesar 3430,81-3434,43 cm^{-1} dan gugus N-H amina sebesar 1625,67-1631,05 cm^{-1} serta derajat deasetilasi yang telah sesuai dengan syarat mutu glukosamin yaitu 99,82%.

DAFTAR PUSTAKA

Ajavakom, A., Supsvetson S., Somboot A., & Sukwattanasinitt M. (2012). Products from microwave and ultrasonic wave assisted acid hydrolysis of chitin. *Journal of Carbohydrates Polymers*, 90(1): 73-77.

Ames, J. M. (1998). Applications of Maillard reaction in the food industry. *Journal of Food Chemistry*. 62: 431-439.

Association of Official Analytical Chemists (AOAC). (2005). *Official Methods of Analysis*. Maryland (US): Association of Official Analytical Chemists Inc.

American Society for Testing and Materials (ASTM) . (2002). *Test Methods for Water Solubility*. West Conshohocken (US): ASTM International.

Brugnerotto, J., Lizardi, J., Goycoolea, F. M., Arguelles, M. W., Desbrieres, J., & Rinaudo, M. (2001). An infrared investigation with chitin and chitosan characterization. *Journal of Polymer*. 42: 3569-3580.

Badan Standar Nasional (BSN). (2013). Syarat Mutu dan Pengolahan Kitosan *SNI 7949:2013*. Jakarta (ID): BSN.

Badan Standar Nasional (BSN). (2015). Pengujian Kadar Air pada Produk Perikanan *SNI 2354:2015*. Jakarta (ID): BSN.

Cahyono, E., Suptijah, P., & Wientarsih, I. (2014). Development of a pressurized hydrolysis method for producing glucosamine. *Journal Asian of Agriculture and Food Science*, 2(1): 390-396.

Capelo-Martinez, J. L. (2009). *Ultrasound in chemistry : analytical applications*. Weinheim: Wiley Verlag Co.

European Food Safety Authority (EFSA). (2009). Scientific opinion on the substantiation of a health claim related to glucosamine hydrochloride and reduced rate of cartilage degeneration and reduced risk of development of osteoarthritis pursuant. *European Food Safety Authority*, 7(10):1-9.

Food Drug Association (FDA). (2004). REGENEASURE™ Glucosamine hydrochloride.

GRAS Associate, LLC, 2012. GRAS Notice (GRN) No. 443. GRAS Assessment ChitoClear® Shrimp-Derived Chitosan Food Usage Conditions for General Recognition of Safety for Primex, ehf Siglufjordur, ICELAND.<http://www.fda.gov/Food/FoodIngredientsPackaging/GenerallyRecognizedasSafeGRAS/GRASListings/default.htm>

Huskisson, E. C. (2008). Glucosamine and chondroitin for osteoarthritis. *Journal of International Medical Research*, 36(1): 79-116.

Ileleji, K. E., Gracia, A. A., Kingsly, A. R. P., & Clemetson, C. L. (2010). Comparison of standard moisture loss on drying methods for determination of moisture content of corn distillers dried grains with solubles. *Journal of Association of Official Analytical Chemists International*, 93(2): 825-831.

Islam, M. M., Masum, S. M., Rahman, M. M., & Shaikh, A. A. (2011). Preparation of glucosamine hydrochloride from indigenous shrimp processing waste. *Bangladesh Journal of Scientific and Industrial Research*. 3: 46.

Kralovec, J. A., & Barrow, C. J. (2008). *Marine Nutraceuticals and Functional Foods*. London : CRC Press.

Kudan, S., Eksittikul, T., Pichyangkura, R., & Park, RD. (2011). Preparation of N-acetyl-D-glucosamine and N,N2 diacetylchitobiose by enzymatic hydrolysis of chitin with crude chitinases. *Journal of Biotechnology*, 150(2): 89.

Liu, Y., Rossiter, S. J., Han, X., Cotton, J. A., & Zhang, S. (2010). Cetaceans on a molecular fast track to ultrasonic hearing. *Journal of Current Biology*. 20(20):1834-9.

Marhadi., Soewamo, TS., Jannie, B. S. L., Apriantono, A., & Yasnin, S. (2003). Isolasi dan identifikasi komponen volatil biji atung (*Parinarium glaberrimum*). *Jurnal Teknologi dan Industri Pangan*, 16 (2):121-128.

Mojarrad, J. S., Nemat, M., Valizadeh, H., Ansarin, M., & Bourbour, S. (2007). Preparation of glucosamine from exoskeleton of shrimp and predicting production yield by response surface methodology. *Pharmacognosy and Food Science, and Pharmaceutics*, 1(1):1-5

Moore, G. K., & Roberts, G. A. F. (1980). Determination of the degree of n-acetylation of chitosan. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2(2): 115-116.

- Petrier, C., & Suslick, K. S. (2000). Ultrasound-enhanced reactivity of calcium in the reduction of aromatic hydrocarbons. *Journal of Ultrasonics Sonochemistry*, 7(3):53-61.
- Rosmiati, R., Kusharto, C. M., Anwar, F., & Suptijah, P. (2016). Physicochemical Properties of Silkworm Pupae Shell (*Bombyx mori* L.) Glucosamine Hydrochloride. *International Journal of Sciences*, 29(3):53-56.
- Santisteban, J. I., Mediavilla, R., Pez-Pamo, E. O., Dabrio, C. J., Zapata, M. B. R., Garcya, M. J. G., Castan, S., & Alfaro, P. E. M. (2004). Loss on ignition: a qualitative or quantitative method for organic matter and carbonate mineral content in sediments. *Journal Paleolim*, 28(1): 161-179.
- Savitri, E., Juliastuti, S. R., Handaratri, A., Sumarno., & Roesyadi, A. (2014). Degradation of chitosan by sonication in very-low-concentration acetic acid. *Journal Polymer Degradation and Stability*, 110(1): 344-352.
- Stuart B. (2004). *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. New York (US): John Wiley & Sons.
- Suptijah, P., Jacob, MA., & Rachmania, D. (2011). Karakterisasi nano kitosan cangkang udang vannamei (*Litopenaeus vannamei*) dengan metode gelasi ionik. *Jurnal Pengolahan Hasil Perikanan Indonesia*, 17(2): 78-84.
- Suptijah, P., Ibrahim, B., & Ernawati. (2014). Pemanfaatan limbah krustakea dalam pembuatan glukosamin hidroklorida dengan metode autoklaf. *Jurnal Teknologi Perikanan dan Kelautan*, 5(2): 173-181.
- Swann, G. E. A., & Patwardhan, S. V. (2011). Application of fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) for assessing biogenic silica sample purity in geochemical analyses and palaeoenvironmental research. *Journal Climate of the Past*, 10(1): 65-74.
- Tang, Z. X., Shi, L., & Qian, J. 2007. Neutral lipase from aqueous solutions on chitosan nano particles. *Journal Biochemical Engineering*. 34: 217-223.
- Walpole R. E. (1993). *Pengantar Statistika*. Jakarta

