

Kajian Karakteristik *Low Methoxyl Pectin* Teramidasi Pada Sampel Bahan Alam

A Review of Amidated Low Methoxyl Pectin on Natural Ingredient Samples

Fania Dewi Amalia^{1*}, Rosalina Ariesta Laeliocattleya¹, Teti Estiasih¹

1) Jurusan Teknologi Hasil Pertanian - Fakultas Teknologi Pertanian –
Universitas Brawijaya

*Penulis Korespondensi, email: fanialinia@gmail.com

ABSTRACT

Pectin is a polysaccharide that can be found in plants and widely used as a gelling agent, emulsifier, and stabilizer, and used in the pharmaceutical and cosmetic fields. Pectin which can be extracted from some commodities will generally produce a High Methoxyl Pectin (HMP). Besides HMP, another type of pectin, Low Methoxyl Pectin (LMP), also has more functional properties such as the ability to form a gel with low sugar content, as heavy metal bioabsorbent, and as a compound to inhibit cancer formation. HMP can be converted into LMP using demethoxylation method. One of the methods of demethoxylation in pectin is ammonia demethoxylation which can cause the presence of amide in the pectin chain which provides several advantages such as easier pectin to form a gel and the gel formed will be less prone to the syneresis.

Keywords: Ammonia Demethoxylation, Low Methoxyl Pectin, Pectin

ABSTRAK

Pektin merupakan polisakarida yang dapat ditemukan pada tanaman dan banyak digunakan sebagai *gelling agent*, pengemulsi, pengembang, dan penstabil, serta digunakan dalam bidang farmasi dan kosmetik. Pektin dapat diekstraksi dari beberapa komoditas yang pada umumnya akan menghasilkan *High Methoxyl Pectin* (HMP). Selain HMP, jenis lain dari pektin yaitu *Low Methoxyl Pectin* (LMP) juga memiliki lebih banyak sifat fungsional seperti sebagai pembentuk gel rendah gula, bioabsorben logam berat, dan senyawa pencegah kanker. HMP dapat diubah menjadi LMP dengan metode demetoksilasi salah satunya adalah demetoksilasi amonia. Metode demetoksilasi amonia ini juga menyebabkan adanya amida pada rantai pektin yang memberikan beberapa keuntungan seperti pembentukan gel pektin yang lebih mudah dan gel yang terbentuk lebih tahan terhadap sineresis.

Kata kunci: Demetoksilasi Amonia, *Low Methoxyl Pectin*, Pektin

PENDAHULUAN

Pektin merupakan salah satu polisakarida yang dapat ditemukan pada dinding sel tanaman bagian lamela tengah (Anal, 2018). Pektin bersama dengan selulosa dan hemiselulosa membentuk matriks interseluler dan berfungsi sebagai perekat dinding sel tanaman. Pektin terdiri atas monomer asam α -D-galakturonat yang dihubungkan oleh ikatan α (1-4) glikosidik (Wuestenberg, 2015). Menurut *Commite on Food Chemical Codex*, pektin

yang sudah diekstraksi dari tanaman berbentuk serbuk kasar hingga halus berwarna putih kekuningan atau kecoklatan, tidak berbau, bersifat asam, dan tidak larut dalam etanol atau pelarut organik lainnya.

Menurut Sarandi (2015), pektin memiliki beberapa manfaat antara lain sebagai *gelling agent*, pengemulsi, pengembang, dan penstabil, serta digunakan dalam bidang farmasi dan kosmetik. Pektin pertama kali ditemukan sebagai *gelling agent* pada tahun 1820 (Wuestenberg, 2015). Pektin pada awalnya digunakan sebagai obat diare dan mengurangi kadar gula dalam darah serta kadar kolesterol (Roth, 2009). Pektin komersial pada umumnya digunakan sebagai *thickening agent* dan pembentuk gel pada selai dan *jelly* (Press, 2015). Kegunaan pektin lainnya adalah sebagai *filler* dan *stabilizer* pada jus buah dan minuman mengandung susu, serta sebagai sumber serat pangan (Srivastava, 2011). Pektin juga dapat digunakan sebagai bahan utama *edible film* (Syarifuddin dan Yuniarta, 2015). Selain itu, terdapat manfaat lain pektin dalam bidang kesehatan yaitu sebagai *drug delivery* dan untuk memperbaiki jaringan serta gen (Nasseri, 2008).

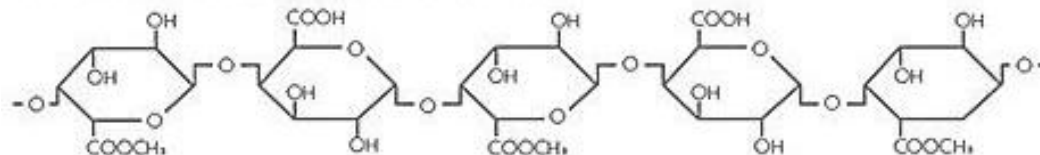
Pektin biasanya diekstraksi dari beberapa bagian tanaman antara lain dari kulit jeruk (Perina, 2007), kulit markisa kuning (Sarandi, 2015), kulit salak (Dhaneswari, 2015), kulit apel (Wuestenberg, 2015), dan kulit pisang (Tahuloula, 2013). Ekstraksi pektin pada umumnya dilakukan dengan metode maserasi dalam kondisi asam, basa, maupun garam (Mu, *et al.*, 2017). Pektin yang telah diekstraksi kemudian dipurifikasi dengan cara diendapkan dengan pelarut organik seperti etanol atau aseton (Bhat, 2006). Ekstraksi pektin dari beberapa bagian tanaman pada umumnya akan menghasilkan pektin jenis pektin bermetoksil tinggi atau *High Methoxyl Pectin* (HMP). Pektin itu sendiri dapat digolongkan menjadi *High Methoxyl Pectin* (HMP) dan *Low Methoxyl Pectin* (LMP). HMP yang dihasilkan dari ekstraksi pektin dapat diubah menjadi LMP dengan metode demetoksilasi, yaitu pengurangan gugus metil ester pada rantai utama pektin (Alemzadeh, *et al.*, 2005). Beberapa metode demetoksilasi pada pektin antara lain adalah metode enzimatis, asam, basa, dan amonia (Chen, 2015). Salah satu metode demetoksilasi yang efektif mengurangi metoksil pada rantai pektin adalah metode demetoksilasi amonia. Demetoksilasi amonia akan menghasilkan LMP jenis teramidasi yang memiliki keuntungan dibandingkan LMP pada umumnya (Nasseri, *et al.*, 2008).

JENIS PEKTIN

a. *High Methoxyl Pectin* (HMP)

High Methoxyl Pectin (HMP) atau *high-esterified pectin* adalah pektin yang mengandung metoksil lebih dari 7,12%. Tingginya metoksil tersebut menyebabkan derajat esterifikasi (DE) HMP lebih dari 50% atau pada umumnya sekitar 55-75% (Wuestenberg, 2015). Pada HMP, zona pertemuan dibentuk oleh ikatan silang dari

homogalakturan melalui ikatan hidrogen dan interaksi hidrofobik antar gugus metoksil. Ikatan tersebut ada dikarenakan adanya konsentrasi gula yang tinggi dan pH yang rendah (Pinheiro, *et al.*, 2008). Pembentukan gel tersebut disebut dengan jaringan tiga dimensi yang melibatkan air, gula, dan asam (Nasseri, 2008).

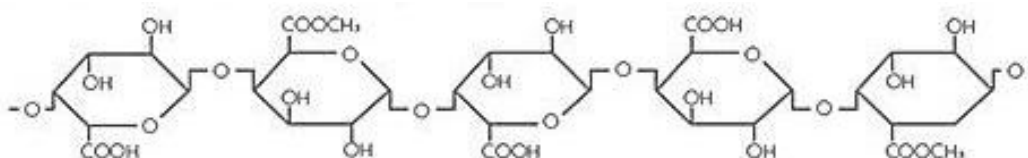


Gambar 1. Pektin Bermetoksil Tinggi (DE 60%) (Silvateam, 2018)

Pembentukan gel pada HMP sangat dipengaruhi oleh DE dari HMP tersebut. Semakin tinggi DE maka pembentukan gel membutuhkan temperatur yang tinggi dan pembentukan gel akan semakin cepat. HMP dengan kandungan metil ester yang tinggi akan menghasilkan gel dengan elastisitas yang tinggi (Nasseri, 2008). HMP banyak digunakan pada industri makanan dan minuman sebagai penstabil dan pengental sistem koloid (Usmiati, 2017). HMP digunakan pada industri untuk membuat jelly buah serta penstabil pada minuman turunan susu yang difermentasi atau diasamkan (Nasseri, 2008).

b. *Low Methoxyl Pectin* (LMP)

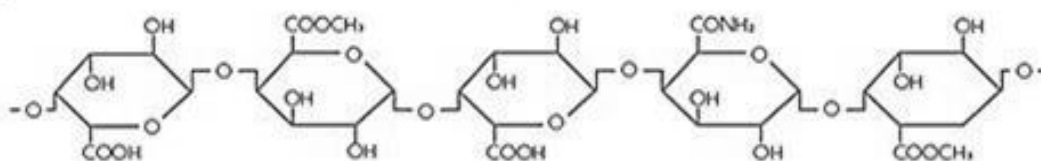
Low Methoxyl Pectin (LMP) atau *low-esterified pectin* adalah pektin yang mengandung metoksil antara 2,5% hingga 7,12%. Hal tersebut menyebabkan derajat esterifikasi (DE) LMP kurang dari 50% atau pada umumnya sekitar 20-45% (Wuestenberg, 2015). Pembentukan gel pada LMP disebut dengan gelasi dengan ion, dimana ion yang banyak digunakan adalah Ca^{2+} (Nasseri, 2008). Zona pertemuan pada LMP terbentuk karena adanya ikatan silang kalsium di antara gugus karboksil bebas (Pinheiro, *et al.*, 2008). Gugus karboksil tersebut dapat teragregasi membentuk hidrogel yang kaku dan tahan pH asam serta akan mengembang dan larut pada pH netral (Usmiati, 2007). Semakin rendah DE dari LMP, maka kemampuan untuk membentuk gel akan semakin mudah. Karakteristik gel yang terbentuk juga sangat sensitif terhadap keberadaan ion Ca^{2+} . Semakin rendah ion Ca^{2+} yang digunakan, maka gel yang terbentuk memiliki elastis dan kekuatan gel yang semakin rendah daripada menggunakan ion Ca^{2+} pada konsentrasi yang optimum (Nasseri, 2008).



Gambar 2. Pektin Bermetoksil Rendah (DE 40%) (Silvateam, 2018)

Sifatnya yang tahan asam dan enzim pencernaan, menjadikan LMP sering digunakan pada penghantar molekul, bahan aktif, atau sel hidup ke dalam saluran pencernaan sehingga LMP banyak diaplikasikan sebagai matriks pengkapsul dan penghantar molekul atau sel hidup untuk mencapai target tempat pelepasannya (Usmiati, 2017). LMP banyak dimanfaatkan sebagai *gelling agent* pada produk rendah gula seperti selai, jeli, dan permen jeli rendah gula. Sifat *thermoreversibility* dari gel LMP banyak dimanfaatkan menjadi selai dan jeli untuk *glazing*, *microwaving*, *baking*, sterilisasi atau pasteurisasi, serta pembekuan atau *thawing* (Constenla, 2014). LMP juga banyak digunakan pada saat preparasi buah untuk membuat yogurt dan *dessert* (Nasseri, 2008). Selain itu, banyak penelitian yang menyatakan bahwa LMP dapat berfungsi sebagai senyawa anti-kanker sehingga dapat digunakan sebagai pengganti kemoterapi dan radiasi untuk pengobatan kanker. LMP dapat mengikat protein yang merupakan agen penyebab kanker yang disebut dengan galektin-3 sehingga protein tersebut tidak menggumpal dan akan keluar dari tubuh bersama dengan pektin (Hartati, 2011). LMP juga dapat dimanfaatkan sebagai bioabsorben logam berat (Kurniasari, 2012).

Selain LMP, terdapat pula LMP teramidasi yang merupakan pektin yang didapatkan dari pektin yang diberi perlakuan dengan amonia pada pH alkali (*Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives*, 2015). Perlakuan dengan amonia tersebut menyebabkan beberapa gugus metil ester tergantikan oleh gugus amida dari amonia. LMP teramidasi atau *Amidated Low Methoxyl Pectin (LMA Pectin)* dapat membentuk gel dengan baik pada pH 3,2-3,6 (*Modernist Pantry*, 2018). Semakin rendah Derajat Esterifikasi (DE) dari suatu pektin, maka kemampuan pektin tersebut untuk membentuk gel semakin mudah (Nassery, *et al*, 2008).



Gambar 3. Struktur Pektin Teramidasi (Silvateam, 2018)

LMP memiliki sifat yang lebih sensitif dengan ion Ca^{2+} pada level yang rendah daripada HMP, dimana LMP teramidasi semakin membutuhkan ion Ca^{2+} dalam jumlah yang kecil untuk membentuk gel (Nassery, *et al.*, 2008). Sebagai contoh LMP teramidasi yang diproduksi dari kulit jeruk hanya akan membutuhkan 10-30 mg kalsium setiap 1 gram pektin untuk membentuk gel (*Modernist Pantry*, 2018). Pektin yang menggunakan Ca^{2+} pada level rendah akan membentuk struktur gel yang memiliki keelastisitasan dan

kekuatan gel yang lebih rendah dibandingkan dengan gel pektin yang dibentuk menggunakan Ca^{2+} yang lebih optimum (Dixon, 2008).

LMP teramidasi secara umum dapat membentuk gel pada kondisi yang sama dengan LMP, namun LMP teramidasi dapat membentuk gel pada temperatur yang rendah daripada pektin yang tidak teramidasi dengan DE yang sama (Nassery, *et al.*, 2008). LMP teramidasi dari kulit jeruk dapat membentuk gel pada suhu 40-70°C (Modernist Pantry, 2018). Apabila dibandingkan dengan LMP yang tidak teramidasi, gel yang terbentuk oleh LMP teramidasi lebih tahan terhadap sineresis dan tekstur yang terbentuk lebih mudah dikontrol tergantung pada banyaknya ion Ca^{2+} yang ditambahkan (Nassery, *et al.*, 2008). Grup amida yang ada di rantai pektin tersebut akan membantu pembentukan gel melalui ikatan hidrogen (Rolin, 2002). LMP teramidasi juga dapat bersinergis dengan *Locust Bean Gum*. LMP teramidasi biasanya digunakan pada pembuatan *jelly* rendah kalori dengan kandungan gula yang lebih rendah, *drinkable gels*, dan *dessert* yang biasanya menggunakan gelatin sebagai pembentuk gel (Modernist Pantry, 2018).

DEMETOKSILASI AMONIA

Demetoksilasi amonia dilakukan untuk mengurangi gugus metil ester pada rantai utama pektin dengan menggunakan amonia. Demetoksilasi dengan menggunakan amonia menghasilkan pektin dengan persentase metoksil yang rendah. Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Alemzadeh (2005), demetoksilasi amonia dapat dilakukan dengan yaitu melarutkan pektin dalam amonia dan alkohol. Tidak seperti demetoksilasi basa yang dapat berlangsung cepat, demetoksilasi amonia lebih lambat dikarenakan amonia tergolong dalam basa lemah. Meskipun reaksi berlangsung lambat, demetoksilasi amonia dapat mengurangi kecepatan depolimerisasi pektin dibandingkan dengan demetoksilasi basa (Hartati, *et al.*, 2012).

Pada demetoksilasi ammonia, pektin dilarutkan pada amonia dengan konsentrasi tertentu, dimana konsentrasi tertentu tersebut akan berpengaruh terhadap laju reaksi penggantian gugus metoksil pada pektin. Demetoksilasi amonia pada umumnya dilakukan pada suhu 30°C, namun suhu yang lebih tinggi tersebut dapat menyebabkan reaksi depolimerisasi pada rantai pektin. Reaksi depolimerisasi tersebut dapat dicegah dengan cara melakukan demetoksilasi pektin pada suhu rendah $\pm 5^\circ\text{C}$ (Alamzadeh, 2005).

Pektin yang telah dilakukan demetoksilasi menggunakan amonia alkohol selanjutnya dipisahkan dari pengotornya menggunakan etanol 96% dan selanjutnya diendapkan dengan asam. Menurut Wuestenberg (2015), pektin jenis LMP dapat membentuk gel pada pH asam, dan gel tersebut bersifat *reversible*. Oleh karena itu, penambahan asam pada modifikasi

amonias dapat berfungsi sebagai agen presipitasi pektin setelah demetoksilasi. Selain menghilangkan gugus metoksil, demetoksilasi amonia juga akan menggantikan gugus metoksil dengan gugus amida (Bender, 2009). Pektin yang diberi perlakuan demetoksilasi dengan amonia pada umumnya akan menghasilkan LMP teramidasi.

KARAKTERISTIK PEKTIN

Berdasarkan penelitian mengenai produksi LMP dengan metode demetoksilasi amonia pada pektin apel (Alemzadeh, 2005) dan pektin kepala dan tangkai bunga matahari (Lee, 1984) dapat diketahui bahwa LMP yang dihasilkan memiliki karakteristik seperti pada Tabel 1.

Tabel 1. Karakteristik Pektin Sebelum dan Setelah Demetoksilasi Amonias pada Beberapa Komoditas

Jenis	Sebelum demetoksilasi		Setelah Demetoksilasi			
	Derajat Esterifikasi (%)	Kadar Abu (%)	Kadar Metoksil (%)	Kadar Galakturonat (%)	Derajat Esterifikasi (%)	Amidasi (%)
Pektin Apel	74.30	2.40	4.20	26.50	46.50	7.50
Pektin kepala bunga matahari	40.40	-	-	99.20	24.20	8.70
Pektin tangkai bunga matahari	98.50	-	-	100	13.90	9.30

Kadar galakturonat adalah ukuran terhadap jumlah asam galakturonat yang terdapat pada pektin (Constentla, 2014). Berdasarkan standar mutu pektin oleh *International Pectin Production Association* (IPPA), kadar galakturonat minimal pektin adalah 35% (Tarigan, 2012). Semakin tinggi kadar galakturonat yang terkandung dalam pektin, maka pektin tersebut memiliki tingkat kemurnian yang tinggi. Pektin hasil demetoksilasi amonia yang memiliki kadar galakturonat sesuai standar mutu adalah pektin yang berasal dari kepala dan tangkai bunga matahari.

Demetoksilasi merupakan proses pengurangan gugus metoksil atau metil ester pada C-6 asam galakturonat pektin (Alemzadeh, 2005). Menurut standar mutu pektin IPPA, HMP memiliki derajat esterifikasi lebih dari 50% sedangkan LMP memiliki derajat esterifikasi lebih dari 50%. Sebelum demetoksilasi amonia, pektin apel dan tangkai bunga matahari memiliki derajat esterifikasi lebih dari 50% dan dikategorikan dalam HMP. Sedangkan setelah

demetoksilasi amonia, pektin apel, kepala bunga matahari, dan tangkai bunga matahari memiliki derajat esterifikasi kurang dari 50% sehingga dapat dikategorikan sebagai LMP.

Demetoksilasi amonia tidak mengganti gugus metoksil dengan gugus karboksilat melainkan dengan gugus amida. Gugus amida tersebut berasal dari larutan NH_4OH . Pektin setelah demetoksilasi amonia memiliki % amidasi yaitu 7.50 untuk pektin apel, 8,70% untuk pektin kepala bunga matahari, dan 9.30% untuk pektin tangkai bunga matahari. Hal tersebut menandakan adanya penggantian gugus metoksil dengan gugus amida karena adanya demetoksilasi amonia.

KESIMPULAN

Demetoksilasi amonia dapat dilakukan dengan melarutkan pektin hasil ekstraksi dari beberapa komoditas pada larutan NH_4OH dengan konsentrasi, waktu, dan suhu tertentu yang kemudian diendapkan dengan larutan asam. Demetoksilasi amonia akan menghasilkan LMP teramidasi karena adanya penggantian gugus metoksil dengan gugus amida. Berdasarkan beberapa penelitian mengenai demetoksilasi amonia yang dilakukan pada pektin apel, kepala bunga matahari, dan tangkai bunga matahari, didapatkan bahwa derajat esterifikasi setelah demetoksilasi amonia mengalami penurunan dan termasuk dalam LMP. Selain itu, pektin tersebut juga memiliki % amidasi antara 7.50 hingga 9.30% yang menunjukkan adanya gugus amida pada rantai pektin.

DAFTAR PUSTAKA

- Alamzadeh, Saifkordi, Kahforooshan, and Nahid. 2005. *Production of Low Ester (LM) pectin by de-esterification of High Ester (HM) apple pectin*. Scientia Iranica 12:3, 306-310
- Anal, AK. 2018. *Food Processing By-Products and Their Utilization*. Wiley Publisher. Hoboken
- Bender, D. A. 2009. *A Dictionary of Food and Nutritions*. Oxford University Press. Oxford
- Bhat , C. V., Nagasampagi, and Sivakumar. 2006. *Chemistry of Natural Products*. Kanisius. New Delhi
- Chen , J., Liu, W., Liu, C. M., Li, T., Liang, R. H., and Luo, S. J. 2015. *Pectin modification: A Review*. Crit Rc Sci Nutr, 55:12,1684-98
- Constenla, D and Jorge EL. 2014. *Kinetic model of pectin demethylation*. Latin American Applied Research 33,91-96
- Dhaneswari, P., Sula, C. S., Ulima, Z., & Andriana, P. 2015. *Pemanfaatan Pektin yang Diisolasi dari Kulit Buah Salak (Salacca edulis reinw) dalam Penurunan Kadar Kolesterol dan Glukosa pada Tikus Jantan Galur Wistar*. Khazanah

- Hartati, I., Indah, R., and Laeli, K. 2011. *Production of low methoxyl pectin as an anti cancer agent from citrus peel pectin through enzyme demethylation by papaya pectinesterase*. *Techno* 12:1,39-44.
- Kurniasari, L., Riwayati, dan Suwardiyono. 2012. *Pektin sebagai Alternatif Bahan Baku Biosorben Logam Berat*. *Jurnal Momentum* 8:1,1-5.
- Modernist, P. 2018. *Amidated Low Methoxyl (LMA) pectin*. <https://www.modernistpantry.com/pectin-lma.html>. Tanggal akses: 2/1/2019
- Mu, T., Hongnan, S., & Miao, Z. 2017. *Sweet Potato Processing Technology*. Science Press Beijing. Beijing
- Nasseri, AT, Jean FT, and Marie CL. 2008. *Citrus Pectin: Structure and Application in Acid Dairy Drinks*. Global Science Books
- Perina, I. 2007. *Ekstraksi pektin dari berbagai macam kulit jeruk*. *Jurnal Widya Mandala Teknik*
- Press, R. 2015. *DIY Canning: Over 100 Small-Batch Recipes for All Seasons*. Callisto Media. New York
- Rolin, C. 2002. *Commercial Pectin Preparations (Eds) Pectins and Their Manipulation*. Blackwell Publishing. Oxford
- Roth, SL. 2009. *Mosby's Handbook of Herbs and Natural Supplements*. Mosby Elsevier. Missouri
- Sarandi, RR, Yusro A, dan Setiaty P. 2015. *Pembuatan pektin dari kulit markisa kuning (Passiflora edulis flavicarpa) yang dimodifikasi*. *Jurnal Tenik Kimia USU* 4:4, 71-76
- Silvateam. 2018. *Pectin*. silvateam.com, Tanggal akses: 12/4/2019
- Srivastava, P. 2011. *Sources of pectin, extraction, and its applications in pharmaceutical industry- an overview*. *Indian Journal of Natural Products and Resources*, 2:1,10-18.
- Syarifuddin, A dan Yunianta. 2015. *Karakterisasi edible film dari pektin albedo jeruk bali dan pati garut*. *Jurnal Pangan dan Agroindustri* 3:4,1538-47
- Tuhuloula, A., Lestari, B., dan Etha, N. F. 2013. *Karakterisasi pektin dengan memanfaatkan limbah kulit pisang menggunakan metode ekstraksi*. *Konversi* 2:1,21-27
- Usmiati, S., Djumali, M., Erliza, N., Nur, R., dan Endang, P. 2016. *Produksi pektin bermetoksil rendah dari kulit jeruk nipis (Citrus aurantifolia Swingle) secara spontan menggunakan pelarut amonium oksalat dan asam*. *Jurnal Penelitian Pascapanen Pernian*, 13:3,125-135.
- Wuestenberg, T. 2015. *Cellulose and Cellulose Derivatives in The Food Industry: Fundamentals and Applications*. Wiley-VCH. Weinheim