

PENGAWET ALAMI UNTUK PRODUK DAN BAHAN PANGAN

Disusun Oleh :

Ir. Sutrisno Koswara, MSi

Produksi :

eBookPangan.com

2009

PENGAWET ALAMI UNTUK PRODUK DAN BAHAN PANGAN

1. KERUSAKAN MIKROBIOLOGI BAHAN PANGAN

Kerusakan mikrobiologi pada pangan dipengaruhi oleh berbagai faktor, yaitu: Tingkat pencemaran mikroba pada pangan, yaitu semakin tinggi tingkat pencemaran mikroba maka pangan akan semakin mudah rusak. Kecepatan pertumbuhan mikroba yang dipengaruhi oleh faktor-faktor yang telah dijelaskan di atas, yaitu aw, pH, kandungan gizi, senyawa antimikroba, suhu, oksigen, dan kelembaban. Proses pengolahan yang telah diterapkan pada pangan, misalnya pencucian, pemanasan, pendinginan, pengeringan, dan lain-lain.

Berdasarkan faktor-faktor tersebut di atas, maka pangan secara umum dapat dibedakan atas tiga kelompok berdasarkan mudah tidaknya mengalami kerusakan, yaitu:

- Pangan yang mudah rusak, terutama pangan yang berasal dari hewan seperti daging sapi, daging ayam, ikan, susu, dan telur.
- Pangan yang agak mudah rusak seperti sayuran dan buah-buahan, roti, dan kue-kue.
- Pangan yang awet, terutama pangan yang telah dikeringkan seperti biji-bijian dan kacang-kacangan kering, gula, dan lain-lain.

Pangan yang mengalami kerusakan akan mengalami perubahan-perubahan seperti perubahan warna, bau, rasa, tekstur, kekentalan, dan lain-lain. Perubahan-perubahan tersebut mungkin disebabkan oleh benturan fisik, reaksi kimia, atau aktivitas organisme seperti tikus, parasit, serangga, mikroba, dan lain-lain. Berikut ini dijelaskan tanda-tanda kerusakan, terutama kerusakan mikrobiologi, yang sering terjadi pada pangan.

Kerusakan sayuran dan buah-buahan sering terjadi akibat benturan fisik, kehilangan air (layu), serangan serangga, dan serangan mikroba, terutama pada sayur-sayuran yang mudah rusak seperti kubis, tomat, wortel, dan lain-lain.

Tanda-tanda kerusakan mikrobiologi pada sayuran dan buah-buahan misalnya: (1). *Busuk air* pada sayuran yang disebabkan oleh pertumbuhan beberapa bakteri, ditandai dengan tekstur yang lunak (berair), (2). *Perubahan warna* yang disebabkan oleh pertumbuhan kapang yang membentuk spora berwarna hitam, hijau, abu-abu, biru-hijau, merah jambu, dan lain-lain. (3). *Bau alkohol, rasa asam, dan pembekuan gas* yang disebabkan oleh pertumbuhan kamir atau bakteri asam laktat, misalnya pada sari buah.

Daging mudah sekali mengalami kerusakan mikrobiologi karena kandungan gizi dan kadar airnya yang tinggi, serta banyak mengandung vitamin dan mineral. Kerusakan pada daging ditandai dengan perubahan bau dan timbulnya lendir yang biasanya terjadi jika jumlah mikroba menjadi jutaan atau ratusan juta ($10^6 - 10^8$) sel atau lebih per 1 cm^2 luas permukaan daging. Kerusakan mikrobiologi pada daging terutama disebabkan oleh pertumbuhan bakteri pembusuk dengan tanda-tanda sebagai berikut:

- *Pembentukan lendir.*
- *Perubahan warna.*
- *Perubahan bau menjadi busuk* karena pemecahan protein dan terbentuknya senyawa-senyawa berbau busuk seperti amonia, H_2S , dan senyawa lain-lain.
- *Perubahan rasa menjadi asam* karena pertumbuhan bakteri pembentuk asam.
- *Ketengikan* yang disebabkan pemecahan atau oksidasi lemak daging.

Pada daging yang telah dikeringkan sehingga nilai a_w nya rendah, misalnya daging asap atau dendeng, kerusakan terutama disebabkan oleh pertumbuhan kapang pada permukaan. Pada daging yang dikalengkan, kerusakan dapat disebabkan oleh bakteri pembentuk spora yang kadang-kadang membentuk gas sehingga kaleng menjadi kembung.

Kerusakan pada ikan dan produk-produk ikan terutama disebabkan oleh pertumbuhan bakteri pembusuk. Tanda-tanda kerusakan yang disebabkan oleh pertumbuhan bakteri pada ikan yang belum diolah adalah:

- *Pembentukan lendir* pada permukaan ikan.
- *Bau busuk* karena terbentuknya amonia, H_2S dan senyawa-senyawa berbau busuk lainnya. Perubahan bau busuk (anyir) ini lebih cepat terjadi pada ikan laut dibandingkan dengan ikan air tawar.

- *Perubahan warna*, yaitu warna kulit dan daging ikan menjadi kusam atau pucat.
- *Perubahan tekstur*, yaitu daging ikan akan berkurang kekenyalannya.
- *Ketengikan* karena terjadi pemecahan dan oksidasi lemak ikan.

Pada ikan asin yang telah diolah dengan pengeringan dan penggaraman sehingga a_w ikan menjadi rendah, kerusakan disebabkan oleh pertumbuhan kapang. Pada ikan asin dan ikan peda yang mengandung garam sangat tinggi (sekitar 20%), kerusakan dapat disebabkan atau bakteri yang tahan garam yang disebut bakteri **halofilik**.

Susu merupakan salah satu bahan pangan yang sangat mudah rusak, karena merupakan media yang baik untuk pertumbuhan bakteri. Tanda-tanda kerusakan mikrobiologi pada susu adalah sebagai berikut:

- Perubahan rasa menjadi asam, disebabkan oleh pertumbuhan bakteri pembentuk asam, terutama bakteri asam laktat dan bakteri koli.
- Penggumpalan susu, disebabkan oleh pemecahan protein susu oleh bakteri pemecah protein. Pemecahan protein sedapat mungkin disertai oleh terbentuknya asam atau tanpa asam.
- Pembentukan lendir, disebabkan oleh pertumbuhan bakteri pembentuk lendir.
- Pembentukan gas, disebabkan oleh pertumbuhan dua kelompok mikroba, yaitu bakteri yang membentuk gas H_2 (hidrogen) dan CO_2 (karbon dioksida) seperti bakteri koli dan bakteri pembentuk spora, dan bakteri yang hanya membentuk CO_2 seperti asam laktat tertentu dan kamir.
- Ketengikan, disebabkan pemecahan lemak oleh baktei tertentu.
- Bau busuk, disebabkan oleh pertumbuhan bakteri pemecah protein menjadi senyawa-senyawa berbau busuk.

Telur meskipun masih utuh dapat mengalami kerusakan, baik kerusakan fisik maupun kerusakan yang disebabkan oleh pertumbuhan mikroba. Mikroba dapat masuk ke dalam telur melalui pori-pori yang terdapat pada kulit telur, baik melalui air, udara, maupun kotoran ayam. Telur yang telah dipecah akan

mengalami kontak langsung dengan lingkungan, sehingga lebih mudah rusak dibandingkan dengan telur yang masih utuh.

Tanda-tanda kerusakan yang sering terjadi pada telur adalah sebagai berikut:

- Perubahan fisik, yaitu penurunan berat, pembesaran kantung udara di dalam telur, pengenceran putih dan kuning telur.
- Timbulnya bau busuk karena pertumbuhan bakteri pembusuk.
- Timbulnya bintik-bintik berwarna karena pertumbuhan bakteri pembentuk warna, yaitu bintik-bintik hijau, hitam, dan merah.
- Bulukan, disebabkan oleh pertumbuhan kapang perusak telur.

Pencucian telur dengan air tidak menjamin telur menjadi lebih awet, karena jika air pencuci yang digunakan tidak bersih dan tercemar oleh bakteri, maka akan mempercepat terjadinya kebusukan pada telur. Oleh karena itu dianjurkan untuk mencuci telur yang tercemar oleh kotoran ayam menggunakan air bersih yang hangat.

Kandungan utama pada biji-bijian (serealialia dan kacang-kacangan) serta umbi-umbian adalah karbohidrat, oleh karena itu kerusakan pada biji-bijian dan umbi-umbian sering disebabkan oleh pertumbuhan kapang yaitu bulukan. Biji-bijian dan umbi-umbian umumnya diawetkan dengan cara pengeringan, tetapi jika proses pengeringannya kurang baik sehingga a_w bahan kurang rendah, maka sering tumbuh berbagai kapang perusak pangan.

2. KARAKTERISTIK BAKTERI PATOGEN DAN PERUSAK MAKANAN

2.1. *Escherichia coli*

E. coli merupakan bakteri gram negative yang berbentuk batang, termasuk dalam famili *Enterobacteriaceae*. *E. coli* disebut juga koliform fekal karena ditemukan dalam saluran usus hewan dan manusia. Bakteri ini sering digunakan sebagai indikator kontaminasi kotoran.

Kisaran suhu pertumbuhan *E. coli* adalah antara 10-40°C dengan suhu optimum 37°C. Kisaran pH antara 4-9 dengan nilai pH optimum

untuk pertumbuhan adalah 7,0-7,5 dan nilai a_w minimum untuk pertumbuhan adalah 0,96. Bakteri ini sangat sensitif terhadap panas sehingga inaktif pada suhu pasteurisasi. Selain itu *E. coli* tumbuh baik dalam medium yang sederhana dan stabil serta mengandung glukosa, ammonium sulfat dan sedikit garam mineral.

2.2. *Salmonella typhimurium*

Bakteri ini termasuk dalam famili *Enterobacteriaceae*, merupakan bakteri Gram negatif yang berbentuk batang. *Salmonella sp.* tidak membentuk spora, bersifat aerobik atau anaerobik fakultatif, motil dengan flagella peritrikat.

S. typhimurium dapat tumbuh pada suhu antara 5-47°C, dengan suhu optimum 35-37°C. Nilai pH optimum untuk pertumbuhannya berkisar 6,5- 7,5. Sedangkan a_w optimum untuk pertumbuhannya adalah 0,945-0,999.

Makanan-makanan yang sering terkontaminasi oleh *S. typhimurium* adalah telur dan hasil olahan, ikan dan hasil olahannya, daging ayam, daging sapi, susu dan hasil olahannya. Bakteri ini dapat menyebabkan penyakit tipus pada manusia.

2.3. *Staphylococcus aureus*

S. aureus merupakan bakteri Gram positif, berbentuk kokus dan termasuk famili *Micrococcaceae*. Bakteri ini tumbuh secara anaerobic fakultatif dengan membentuk kumpulan sel-sel seperti buah anggur. Beberapa galur membentuk pigmen kuning kemasam dan tidak larut air. Sifat koagulase positif dari galur bakteri ini dapat memproduksi bermacam-macam toksin sehingga mempunyai potensi patogenik tinggi dan dapat menyebabkan keracunan makanan.

S. aureus membutuhkan a_w minimal 0,86 untuk pertumbuhannya, dengan a_w optimum 0,990-0,995. Sedangkan suhu optimum pertumbuhannya adalah 35°C - 38°C. Bakteri ini sering terdapat pad

pori-pori dan permukaan kulit kelenjar dan saluran usus serta dapat menyebabkan intoksikasi dan infeksi seperti bisul, pneumonia, mastitis pada hewan dan manusia.

2.4. *Bacillus cereus*

B. cereus merupakan pigmen patogen pembentuk spora, berbentuk batang, berukuran 1,0-1,2 mikrob dengan panjang 3,0-5,0 mikrob, bersifat anaerobic fakultatif.

B. cereus memproduksi spora tahan panas dan radiasi, dan tetap aktif setelah pemanasan selama 4 jam pada suhu 135° C. Umumnya makanan terkontaminasi oleh *B. cereus* setelah pendinginan yang lambat, pada makanan yang telah dimasak dalam waktu yang lama, dan pada waktu dan suhu yang kondusif untuk pertumbuhan substansial.

2.5. *Pseudomonas fluorescens*

Pseudomonas merupakan salah satu jenis bakteri Gram negatif yang berbentuk batang lurus atau kokus pada umumnya memproduksi pigmen yang larut air. Sebagian besar bakteri ini bersifat aerob obligat dan oksidase positif. Spesies *Pseudomonas* banyak ditemukan dalam air dan tanah sering menyebabkan kebusukan pada makanan.

Bakteri ini umumnya bersifat mesofil dengan suhu optimum pertumbuhannya 37°C (*P. aeruginosa* dan *P. fluorescens*) dan tidak tahan terhadap panas (mati pada suhu lebih dari 43°C). Bakteri ini juga bersifat tidak tahan CO₂ dan keadaan kering, namun pada a_w 0,970-0,998 dapat tumbuh dengan baik.

3. PENGAWET ALAMI UNTUK PANGAN

3.1. SENYAWA PENGAWET ATAU ANTIMIKROBA ALAMI

Senyawa antimikroba didefinisikan sebagai senyawa biologis atau kimia yang dapat menghambat pertumbuhan dan aktivitas mikroba. Senyawa antimikroba adalah jenis bahan tambahan pangan yang digunakan untuk tujuan mencegah kebusukan atau keracunan oleh mikroorganisme pada bahan pangan.

Beberapa jenis senyawa yang mempunyai aktivitas antimikroba adalah sodium benzoate, senyawa fenol, asam-asam organik, asam lemak rantai medium dan esternya, sorbet, sulfur dioksida dan sulfite, nitrit, senyawa kalogen dan surfaktan, dimetil dikarbonat dan dietil bikarbonat, antimikroba alami baik dari produk alami baik dari produk hewani, tanaman maupun mikroorganisme, misalnya bakteriosin.

Komponen pengawet atau antimikroba adalah suatu komponen yang bersifat dapat menghambat pertumbuhan bakteri atau kapang (bakteristatik atau fungistatik) atau membunuh bakteri atau kapang (*bakterisidal* atau fungisidal). Zat aktif yang terkandung dalam berbagai jenis ekstrak tumbuhan diketahui dapat menghambat beberapa mikroba patogen maupun perusak makanan. Zat aktif tersebut dapat berasal dari bagian tumbuhan seperti biji, buah, rimpang, batang, daun, dan umbi.

Sebagai contoh misalnya biji picung mengandung senyawa antioksidan dan golongan flavonoid. Senyawa antioksidan yang berfungsi sebagai antikanker dalam biji picung antara lain : vitamin C, ion besi, dan B karoten. Sedangkan golongan flavonoid biji picung yang memiliki aktivitas antibakteri yakni asam sianida, asam hidnokarpat, asam khaulmograt, asam gorlat dan tanin. Khusus senyawa asam sianida dan tanin, kedua senyawa inilah yang mampu memberikan efek pengawetan terhadap ikan.

Asam sianida biji picung ini sangat beracun. Proses pengawetan jangan dilakukan dihadapan ayam atau binatang ternak lain. Sebab bila asam sianida ini terhirup langsung hewan ternak bisa mengakibatkan kematian. Meskipun asam sianida biji picung sangat beracun, tetapi mudah dihilangkan karena sifatnya mudah larut dan menguap pada suhu 26 derajat C, sehingga aman sebagai pengawet ikan. Beberapa komponen yang terkandung dalam pengawet alami antara lain :

3.1.1. ASAM SIANIDA

Asam sianida adalah suatu asam lemah yang berbentuk cairan pada suhu kamar, mempunyai bau khas dan apabila terbakar mengeluarkan nyala api berwarna biru. Senyawa sianida dapat bereaksi dengan ion logam membentuk senyawa kompleks misalnya dengan ion besi membentuk senyawa $\text{Fe}(\text{CN})_4^{2-}$ atau $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$.

Ion fero banyak terdapat dalam darah sebagai komponen hemoglobin. Apabila ion sianida terdapat dalam darah maka ion fero dalam darah akan bereaksi dengan ion sianida sehingga hemoglobin kehilangan kemampuannya untuk mengangkut oksigen. Pada konsentrasi rendah asam sianida tersebut dapat mengakibatkan pusing, mual dan muntah pada orang, sedangkan pada konsentrasi tinggi ($> 50 \text{ mg}$) dapat mengakibatkan kematian.

3.1.2. TANIN

Senyawa tannin biasanya terdapat pada tanaman dan dapat bereaksi dengan kulit hewan mengakibatkan warna coklat oleh karena itu sering digunakan untuk menyamak kulit. Tanin membentuk warna kehitaman dengan beberapa ion logam misalnya ion besi, kalsium, tembaga dan magnesium.

Senyawa tannin terdiri dari katekin, luekoantioasin dan asam galat, asam kafeat dan khlorogenat serta ester dari asam-asam tersebut yaitu 3-galloilepikatekin, fenilkafeate dan sebagainya.

Adanya tannin tersebut dapat menyebabkan warna daging biji picung menjadi coklat. Reaksi tersebut dikenal dengan reaksi "*browning enzymatic*", yang terjadi jika dikatalis oleh enzim polifenolase dengan substrat berupa senyawa fenolik.

Efektivitas antimikroba dalam mengawetkan bahan makanan terjadi baik dengan cara mengendalikan pertumbuhan mikroorganisme maupun secara langsung memusnahkan seluruh atau sebagian mikroorganisme.

3.1.3. KOMPONEN ANTIMIKROBA LAIN

Komponen aktif yang terdapat pada bawang putih mempunyai efek penghambatan terhadap beberapa mikroba patogen seperti *Staphylococcus aureus*, *E. coli*, dan *Bacillus cereus* dan menghambat produksi toksin dari *Clostridium botulinum* tipe A dengan menurunkan produksi toksinnya sebanyak 3 log cycle.

C. Botulinum adalah bakteri berspora yang dapat memproduksi toksin pada kondisi yang memungkinkan, dapat dihambat pertumbuhannya oleh minyak bunga dan biji pala, minyak daun salam, minyak lada hitam dan lada putih dengan konsentrasi 125 ppm. Laporan lain juga menyebutkan bahwa ekstrak minyak lada dapat menghambat pertumbuhan bakteri *S. aureus*, *E. coli* dan *Candida albicans*.

Komponen aktif yang terdapat pada minyak *thyme* diantaranya *thymol*, *carvacrol*, *(ro)-cymene*, dan *(gamma)-terpiene* diketahui mempunyai efek sebagai senyawa antimikroba terhadap pertumbuhan bakteri. Bakteri-bakteri yang dapat dihambat pertumbuhannya antara lain *Salmonella sp.*, *S. aureus*, *E. coli*, *Listeria monocytogenes*, *Campylobacter jejuni*, dan *B. Cereus*. Dari laporan tersebut diperoleh informasi bahwa bakteri gram positif lebih sensitif dibanding dengan bakteri gram negatif.

Efek penghambatan senyawa antimikroba dari rempah-rempah tidak hanya dapat menghambat pertumbuhan bakteri, tetapi dapat juga menghambat pertumbuhan khamir seperti *Candida albican* dan *Sacharomyces cerevisiae*. Komponen-komponen aktif pada minyak thyme, minyak sage, minyak rosemary, minyak cumin, minyak caraway, dan minyak cengkeh dapat menghambat khamir dengan konsentrasi 0,5-2.0 (mg/ml).

Bakteri dalam bentuk sel vegetatif lebih sensitif dibanding dalam bentuk spora, hal ini dibuktikan oleh Ultee *et al.* (1998) yang meneliti efek penghambatan komponen *carvacrol* yang terdapat pada minyak *thyme* dan *oregano* terhadap pertumbuhan bakteri *B. cereus*.

Pada konsentrasi 1,75 mmol/L bentuk sel vegetatif lebih sensitif dibanding bentuk spora. Hal ini disebabkan struktur spora yang lebih kompleks dibanding bentuk sel vegetatif, seperti adanya komponen asam dipikolinat yang dapat melindungi spora terhadap gangguan faktor lingkungan (suhu dan pH ekstrim). Lebih lanjut Ultee *et al.* (1998) menyebutkan bahwa pada konsentrasi 1.75 mmol/L dapat menghambat kecepatan pertumbuhan *B. cereus* sehingga fase *lag* diperpanjang. Semakin lama fase *lag* maka aktivitas *B. cereus* sebagai penyebab kerusakan bahan pangan dapat dicegah.

Komponen-komponen antimikroba yang terdapat pada minyak cengkeh, minyak kayu manis, minyak *oregano*, minyak *thyme*, minyak bawang putih, dan bawang merah dapat menghambat spesies kapang diantaranya adalah *Aspergillus flavus*, *A. parasiticus*, *A. versicolor*, *A. ochraceus*, *Candida sp.*, *Cryptococcus sp.*, *Rhodotorulla sp.*, *Torulopsis sp.*, dan *Tricosporon sp.* Kapang adalah mikroorganisme penyebab kerusakan bahan pangan terutama biji-bijian dan produk tepung-tepungan dengan kadar air rendah. Beberapa spesies kapang dapat menghasilkan

toksin (mikotoksin) adalah *Aspergillus sp.*, *Penicillium sp.*, dan *Fusarium sp.*, yang dapat menghasilkan *aflatoksin*, *patulin*, *okratoksin*, *zearalenon*, dan *okratoksin*.

3.2. MEKANISME KERJA PENGAWET ATAU ANTIMIKROBA

Mekanisme zat antimikroba dalam membunuh atau menghambat pertumbuhan mikroba antara lain (1) merusak dinding sel bakteri sehingga mengakibatkan lisis atau menghambat pembentukan dinding sel pada sel yang sedang tumbuh, (2) mengubah permeabilitas membrane sitoplasma yang menyebabkan kebocoran nutrient dari dalam sel, misalnya yang disebabkan oleh senyawa fenolik, (3) menyebabkan denaturasi sel, misalnya oleh alkohol dan (4) menghambat kerja enzim di dalam sel (Pelczar dan Reid, 1977).

Keefektifan penghambatan merupakan salah satu kriteria pemilihan suatu senyawa antimikroba untuk diaplikasikan sebagai bahan pengawet bahan pangan. Semakin kuat penghambatannya semakin efektif digunakan. Kerusakan yang ditimbulkan komponen antimikroba dapat bersifat mikrosidal (kerusakan tetap) atau mikrostatik (kerusakan sementara yang dapat kembali). Suatu komponen akan bersifat mikrosidal atau mikrostatik tergantung pada konsentrasi dan kultur yang digunakan.

Mekanisme penghambatan mikroorganisme oleh senyawa antimikroba dapat disebabkan oleh beberapa faktor, antara lain: (1) gangguan pada senyawa penyusun dinding sel, (2) peningkatan permeabilitas membran sel yang dapat menyebabkan kehilangan komponen penyusun sel, (3) menginaktivasi enzim, dan (4) destruksi atau kerusakan fungsi material genetik.

a. Mengganggu pembentukan dinding sel

Mekanisme ini disebabkan karena adanya akumulasi komponen lipofilat yang terdapat pada dinding atau membran sel sehingga menyebabkan perubahan komposisi penyusun dinding sel. Terjadinya akumulasi senyawa antimikroba dipengaruhi oleh bentuk tak terdisosiasi. Pada konsentrasi rendah molekul-molekul phenol yang terdapat pada minyak *thyme* kebanyakan berbentuk tak terdisosiasi, lebih hidrofobik, dapat mengikat daerah hidrofobik membran protein dan dapat larut pada fase lipid dari membran bakteri.

Beberapa laporan juga menyebutkan bahwa efek penghambatan senyawa antimikroba lebih efektif terhadap bakteri Gram positif daripada dengan bakteri gram negatif. Hal ini disebabkan perbedaan komponen penyusun dinding sel kedua kelompok bakteri tersebut. Pada bakteri gram positif 90 % dinding selnya terdiri atas lapisan peptidoglikan, selebihnya adalah asam teikoat, sedangkan bakteri gram negatif komponen dinding selnya mengandung 5 - 20 % peptidoglikan selebihnya terdiri dari protein, lipopolisakarida, dan lipoprotein.

b. Bereaksi dengan membran sel

Komponen bioaktif dapat mengganggu dan mempengaruhi integritas membran sitoplasma, yang dapat mengakibatkan kebocoran materi intraseluler, seperti senyawa *phenol* dapat mengakibatkan lisis sel dan menyebabkan deaturasi protein, menghambat pembentukan protein sitoplasma dan asam nukleat, dan menghambat ikatan ATP-ase pada membran sel.

c. Menginaktivasi enzim

Mekanisme yang terjadi menunjukkan bahwa kerja enzim akan terganggu dalam mempertahankan kelangsungan aktivitas mikroba sehingga mengakibatkan enzim memerlukan energi yang besar untuk mempertahankan kelangsungan aktivitasnya. Akibatnya energi yang

dibutuhkan untuk pertumbuhan menjadi berkurang sehingga aktivitas mikroba menjadi terhambat atau jika kondisi ini berlangsung lama akan mengakibatkan pertumbuhan mikroba terhenti (inaktif).

Efek senyawa antimikroba dapat menghambat kerja enzim jika mempunyai spesifitas yang sama antara ikatan kompleks yang menyusun struktur enzim dengan komponen senyawa antimikroba.

Corner (1995) melaporkan bahwa pada konsentrasi 0,005 M alisin (senyawa aktif dari bawang putih) dapat menghambat metabolisme enzim sulfhidril. Minyak oleoresin yang dihasilkan dari kayu manis, cengkeh, *thyme*, dan *oregano* dapat menghambat produksi ethanol, proses respirasi sel, dan sporulasi khamir dan kapang.

d. Menginaktivasi fungsi material genetik

Komponen bioaktif dapat mengganggu pembentukan asam nukleat (RNA dan DNA), menyebabkan terganggunya transfer informasi genetik yang selanjutnya akan menginaktivasi atau merusak materi genetik sehingga terganggunya proses pembelahan sel untuk pembiakan.

3.3. JENIS-JENIS PENGAWET ALAMI

3.3.1. BIJI PICUNG DAN KLUWAK

Picung memiliki nama botani *Pangium edule* Reinw, termasuk tanaman berkeping ganda (dicotyledon) dari divisi *Spermatophyta* dengan subdivisi *Angiospremae*, ordo *Parietals*, famili *Flacourtiaceae*, genus *Pangium* dan spesies *Pangium edule*. Picung sering pula disebut pakem (di Bali, Jawa, Kalimantan), pacung atau picung (Sunda), pucung atau kluwak (Jawa), gempani atau hapesong (Toba), kayu tuba buah (Lampung), jeho (Enggano), kapenceung, kapecong atau simaung (Minangkabau), kuam

(Kalimantan), pangi (Minahasa, Ambon), kalowa (Subawa, Makasar), ngafu (Tanimbar), calloi, lioja (Seram), kapait (Buru, Aru) dan awaran (Manokwari).

Tanaman picung tumbuh liar di hutan maupun tempat-tempat lain yang dekat air, sampai ketinggian 100 *meter* di atas permukaan laut dan ada juga yang sengaja ditanam orang. Tumbuhan ini berbatang besar dan tinggi. Diameter batang bisa mencapai 2,5 *meter* dan tingginya dapat mencapai 40 *meter*.

Pohon picung berbuah sejak berumur 15 tahun secara terus menerus sepanjang musim. Buahnya agak tidak simetris, berbentuk bulat telur dengan kedua ujung tumpul. Ukuran buah bervariasi dengan panjang 17 - 30 *cm* dan lebar 7 - 10 *cm* atau lebih. Tangkai buah berukuran panjang 8 - 15 *cm* dengan diameter 7 - 12 *mm*.

Di dalam buah picung terdapat banyak biji besar, berwarna kelabu, berbentuk telur limas dan keras. Dalam biji terdapat daging biji yang banyak mengandung lemak. Di dalam picung terdapat 20 - 30 biji yang berbentuk segitiga dengan panjang 5 *cm*. Kulit biji kasar dengan perikarp setebal 6-10 *mm*, berkayu dan beralur. Biji-biji tersebut tertutup oleh daging buah yang berwarna putih apabila masih segar dan kehitaman jika sudah lama disimpan. Daging biji picung sebagian besar terdiri atas, air, lemak, karbohidrat, protein, sebagian kecil mineral dan vitamin dengan jumlah di Tabel 1.

Tabel 1. Komposisi Kimia Daging Biji Picung 100 Gram*

No.	Komponen	Satuan	Jumlah
1	Kalori	g	237,0
2	Protein	g	10,0
3	Lemak	g	24,0
4	Karbohidrat	mg	13,0
5	Kalsium	mg	40,0
6	Fosfor	mg	100,0
7	Besi	mg	2,0
8	Vitamin B 1	mg	0,15
9	Vitamin C	mg	30,0
10	Air	g	51,0

* Daftar Komposisi Bahan Makanan, Dir. Gizi Depkes. (1979)

Biji picung juga banyak mengandung asam sianida dan tannin. Keistimewaan senyawa-senyawa tersebut adalah kemampuannya untuk mengobati lepra, kudis dan beberapa penyakit sejenis dan juga mempunyai peranan dalam pengawetan ikan karena bersifat antibakteri.

Asam lemak yang terkandung dalam minyak kluwak antara lain asam oleat, asam linoleat dan asam palmitat. Trigliserida minyak biji picung terfermentasi terdiri atas OLO, OLL, PLO dan OOO.

Biji picung merupakan tanaman yang banyak mengandung ginokardin glukosida yang mudah melepaskan asam sianida dengan bantuan enzim ginokardase. Pelepasan asam sianida tersebut dapat dicegah dengan pemanasan yang menghancurkan enzim ginokardase.

Penghilangan racun pada biji picung dapat dilakukan dengan cara-cara sebagai berikut : 1) biji picung dikupas dan direbus, kemudian direndam sehari dalam air mengalir, selanjutnya direbus lagi. Hasilnya dikenal dengan nama "dage", (2) seperti cara pertama dan setelah perebusan kedua dibiarkan kurang lebih satu minggu supaya terjadi fermentasi, (3) merendam biji picung yang

telah direbus dan dibungkus dengan abu, dibiarkan kurang lebih 40 hari supaya terjadi fermentasi. Cara ini menghasilkan cita rasa terbaik yang dikenal dengan "kluwak", 94) seperti cara ketiga, tetapi hari ke-15 direbus dan direndam dalam air mengalir dan akhirnya dibiarkan terjadi fermentasi lebih lanjut, yaitu kurang lebih dari 4 hari.

Selama ini tanaman picung lebih banyak digunakan sebagai obat-obatan tradisional. Penggunaan tersebut antara lain (1) daun dan biji setelah disedu dapat digunakan sebagai desinfektan, (2) kulit dan daun picung digunakan sebagai racun ikan (3) minyak daging biji picung digunakan untuk membuat ekstrak yang dipakai untuk obat reumatik dan penyakit kulit, (4) daging biji segar dilarutkan dalam air dapat digunakan untuk obat pembasmi kutu.

Biji picung sebagai bahan baku dari kluwak telah diteliti dan ternyata biji picung mempunyai manfaat lain selain dapat dikonsumsi setelah dihilangkan racunnya. Penelitian Indriyati (1987) melaporkan bahwa biji picung segar mempunyai aktivitas antibakteri pembusuk ikan yaitu *Bacillus sp*, *Micrococcus sp*, *Pseudomonas sp*. dan koliform yang tumbuh pada ikan mas (*Cyrinus carpio*) yang membusuk. Bakteri yang paling sensitive adalah *Micrococcus sp*. dan yang paling resisten adalah koliform. Ekstrak biji picung sebanyak 3 % (b/v) mampu menghambat keempat bakteri tersebut, sedangkan konsentrasi ekstrak biji picung lebih bersifat bakterisidal.

Kluwak merupakan suatu produk pangan berupa biji keras berwarna kelabu dengan daging licin berlemak dan berwarna kehitaman. Kluwak dibuat dengan cara merendam biji picung yang telah direbus dan dibungkus dengan abu, kemudian dibiarkan selama kurang lebih 40 hari agar terjadi fermentasi. Kluwak yang mempunyai flavor khas, di daerah Jawa Timur digunakan sebagai

rempah-rempah untuk masakan rawon dan di Jawa Barat digunakan untuk membuat sambal kluwak.

Pada proses pembuatan kluwak, biji picung segar yang telah dicuci kemudian direbus sekitar 3 jam. Salah satu tujuan perebusan yaitu untuk mencegah germinasi biji picung, karena jika biji picung dikubur dalam tanah tanpa perebusan terlebih dulu akan tumbuh tunas baru tanaman picung. Tahap perebusan ini merupakan tahap yang penting selama pembuatan kluwak, karena dengan pemanasan akan berpengaruh terhadap komposisi biji picung, terutama terjadinya degradasi beberapa komponen utama yaitu lemak, karbohidrat dan protein.

Sebelum dikubur dalam tanah, biji picung yang ditiriskan diselimuti dengan abu dapur dan daun cariyang (*Homalomena javanica*). Abu dapur berfungsi untuk melindungi biji selama pemeraman dari penetrasi kelembaban udara, karena abu dapur bersifat higroskopis. Penggunaan daun cariyang belum diketahui fungsinya secara pasti tapi kemungkinan digunakan sebagai bahan yang mempertahankan kondisi luar biji picung. Lama waktu pemeramannya kurang lebih 40 hari.

Kluwak hasil fermentasi mengalami perubahan fisik seperti warna, flavor dan teksturnya. Timbulnya warna coklat pada daging biji picung disebabkan oleh reaksi Maillard selama perebusan dan fermentasi biji picung. Flavor khas dari kluwak diduga berasal dari asan glutamate, yang merupakan asam amino dominant dalam kluwak, sedangkan teksturnya yang lunak atau berbentuk bubur disebabkan oleh aktivitas β -glukosidase yang mempunyai kemampuan sebagai enzim pektinase.

Beberapa penelitian tentang kluwak juga telah dilakukan antara lain mengenai kandungan antioksidan dan kandungan lemaknya. Aktivitas antioksidan biji picung fermentasi memperlihatkan peningkatan mulai hari ke-0 sampai hari ke-40

(kluwak) dan penambahan ekstrak biji picung dalam methanol sebelum dan sesudah fermentasi dapat mengurangi penurunan intensitas warna dari emulsi asam linoleat- β -carotene serta nilai TBA pada ikan mujait (*Tilapia mozambica*). Ekstrak methanol biji picung yang sudah difermentasi mempunyai aktivitas antioksidan yang lebih tinggi dibanding ekstrak methanol dari biji picung segar dan terjadi perubahan kadar lemak selama fermentasi biji picung, dimana kadar lemak menurun mulai fermentasi hari ke-0 sampai hari ke-14, setelah itu meningkat sampai hari ke-21 sekitar 50 % dan kemudian mengalami penurunan sampai hari ke-42. Selama proses fermentasi kandungan lipid dan asam lemak bebas biji picung meningkat sedangkan kandungan asam lemaknya menurun, akan tetapi asam lemak dominannya yaitu asam oleat dan asam linoleat, tidak berubah selama fermentasi. Kandungan total karbohidrat dan NDF (*neutral detergent fiber*) menurun, sementara gula pereduksinya meningkat. Kandungan protein terlarutnya menurun sedangkan protein tak larutnya meningkat dan komposisi asam aminonya tidak berubah selama fermentasi.

Pohon picung atau kluwak (jawa) banyak tersebar di seluruh nusantara. Selain sebagai bumbu masak dapur, biji buah picung juga bisa dimanfaatkan sebagai pengawet alami ikan segar. Pemanfaatan biji buah picung sudah dikenal lama nelayan di Banten. Mereka melumuri ikan hasil ikan tangkapannya dengan cacahan biji buah picung. Setelah penyimpanan 6 hari ikan tersebut dapat langsung dimasak tanpa perlu penambahan bumbu. Mekanismenya sederhana, pertama pengupasan biji picung, kedua dilakukan pencacahan daging biji picung, ketiga pencampuran picung dengan garam, keempat pelumuran (campuran picung dan garam pada ikan kembung segar), kelima pengemasan (dalam ember plastik tertutup, setiap hari dibuka selama 5 menit), keenam penyimpanan dalam suhu kamar.

Kombinasi 2 % biji buah picung dan 2 % garam dari total berat ikan telah mampu mengawetkan ikan kembung segar selama 6 hari tanpa merubah mutu. Normalnya, ikan kembung segar yang disimpan di suhu kamar tanpa penambahan picung atau es hanya bisa bertahan 6 jam. Lebih dari itu, ikan tersebut akan busuk dan rusak.

Seorang nelayan untuk mempertahankan mutu ikan hasil tangkapannya membutuhkan es batu minimal 1 : 1 berat ikan segar. Jika ikan yang ditangkap sebanyak 50 *kg*, maka nelayan membutuhkan es batu minimal 50 *kg* pula. Namun dengan memanfaatkan cacahan biji buah picung, nelayan hanya membutuhkan 1 *kg* cacahan biji buah picung untuk 50 *kg* ikan segar. Di pasaran 1 *kg* harga buah picung sekitar Rp 3.000 sampai dengan Rp 4.000.

3.3.2. KHITOSAN

Khitin merupakan substansi organik kedua terbanyak yang ditemukan di bumi setelah selulosa dan terdapat dalam berbagai spesies binatang. Pada binatang perairan, khitin banyak ditemukan pada kerang-kerangan, contohnya pada karapas udang, sisik ikan kepiting dan juga pada beberapa jenis ganggang dan jamur.

Dalam proses pembuatannya khitin didapat dengan jalan mengisolasi atau mengekstraksi bahan baku untuk memisahkan komponen-komponen mineral, protein, lemak dan lainnya sebagai komponen kotor, maka proses demineralisasi dan deproteinase sangat diperlukan dalam proses pemurniaan khitin.

Dengan melalui deasitilasi dan adanya Na atau K, khitin dapat diproses lebih lanjut menjadi khitosan. Khitosan merupakan biopolimer yang terdiri satu sampai empat unit berulang 2 *amino-2 deoxy-Beta_D glukosa*, berbentuk spesifik dan mengandung

fungsi amin dalam rantai karbonnya, bermuatan positif berlawanan dengan polisakarida alam lainnya. Sehingga menimbulkan sifat-sifat tertentu dalam fleksibilitasnya yang menyebabkan molekul tersebut bersifat resisten terhadap stress mekanik.

Khitosan bermanfaat sebagai (1). Talk pada sarung tangan pembedahan di rumah sakit, (2). Bahan pembuat benang pada bedah plastic, (3). Membran pemurni ion, (4). Bahan chelat pada khromatografi, (5). Bahan adhesive, (6). Bahan film yang fleksibel, (7). Pengawet beberapa produk pangan seperti ikan asin, mie dan lain-lain.

Kemampuan dalam menekan pertumbuhan bakteri disebabkan chitosan memiliki polikation bermuatan positif yang mampu menghambat pertumbuhan bakteri. Hal ini yang menyebabkan daya simpan ikan asin yang diberi chitosan bisa bertahan sampai tiga bulan dibanding ikan asin dengan pengaraman biasa yang hanya bertahan sampai dua bulan.

Penggunaan chitosan sebagai bahan pengawet alami, dan merupakan salah satu alternatif pengganti formalin serta boraks, kasus penggunaan formalin pada produk ikan asin sudah mencuat hampir 1,5 tahun lalu. Para pengelola ikan asin pada saat itu mempunyai tekad untuk meninggalkan formalin, asalkan pemerintah mau memberikan solusi pengganti formalin. Salah satu solusinya adalah dengan memanfaatkan limbah kulit invertebrata laut seperti udang rajungan untuk dibuat chitosan sebagai bahan pengawet alami pengganti formalin dan boraks.

Dibandingkan formalin, kitosan jelas punya kelebihan, yakni tidak menimbulkan efek kimia yang berbahaya bagi tubuh seperti halnya formalin. Sumber kitosan cukup melimpah di alam, khususnya sisa buangan hasil laut seperti cangkang kepiting, udang, jamur dan sejumlah hewan.

Kitosan merupakan senyawa polimer turunan dari kitin, biasanya digunakan sebagai penyerap warna pada tekstil dan logam berat. Namun, dari hasil penelitian yang dilakukan, kitosan ternyata mampu digunakan sebagai bahan pengawet.

Hal ini disebabkan dalam kitosan terdapat gugus aktif yang berikatan dengan mikroba, sehingga mampu menghambat pertumbuhan mikroba. Sifat ini mirip yang dimiliki formalin, sehingga bahan makanan yang dicelupkan dalam larutan kitosan bisa awet karena aktivitas mikroba menjadi terhambat.

Penggunaan khitosan sebagai pengawet telah dicoba dalam berbagai produk pangan, antara lain tahu, ikan asin, mie basah, bakso, mie mentah, banding presto/segar bebas duri, ayam potong, ikan segar dan buah-buahan (Hardjito, 2006). Penggunaannya antara lain sebagai berikut :

- a. Tahu. Dari setiap susu kedelai yang dihasilkan dari 10 kg kedelai ditambah 3 - 6 sendok makan khitosan. Sedangkan untuk air rendamannya setiap 100 liter air rendaman tahu ditambahkan 1 liter khitosan.
- b. Bakso. Setiap adonan bakso (4 - 5 kg) ditambah 3 sendok makan khitosan. Juga pada setiap 50 liter air rebusan bakso ditambah 50 ml khitosan, air rebusan bisa dijadikan kuah langsung. Daya tahan bakso dengan cara ini antara 36 - 48 jam.
- c. Mie basah. Setiap sak (25 kg) tepung ditambah 3 sendok makan khitosan. Air rebusan mie : tiap 50 liter ditambah 50 ml khitosan. Sedangkan pada minyak yang digunakan dalam mie basah, setiap 1 - 2 liter ditambah 1 sendok makan khitosan.
- d. Ikan asin. 1 liter khitosan dilarutkan dalam 100 liter air rendaman.
- e. Ikan segar. 1 liter khitosan ditambahkan dalam 50 liter air es.

Sumber lain menyatakan bahwa untuk mengawetkan tahu, cukup dengan melarutkan 15 gram kitosan ke dalam 1 liter air.

Setelah itu, tahu yang ingin diawetkan cukup dicelupkan selama 10 menit lalu dipindahkan ke rendaman biasa, maka tahu bisa tahan lebih lama.

Pengujian organoleptik yang meliputi penampakan, rasa, bau dan tekstur, perlakuan dengan pengawet ini memberikan hasil yang lebih baik. Pada konsentrasi kitosan 1,5 % dapat mengurangi jumlah lalat secara signifikan.

Menurut uji total jumlah bakteri yang menempel pada ikan asin yang dilapisi kitosan menunjukkan hasil yang lebih baik dibanding dengan yang dilapisi formalin. Artinya kitosan dapat digunakan sebagai pengawet yang aman (*food safety*) dan tidak mengandung karsinogenik. Daya simpan pengawet ini tidak kalah dengan formalin. Ikan asin yang diberi perlakuan pengawet ini akan bertahan hingga tiga bulan hampir sama dengan formalin. Sementara itu, ditinjau dari segi harga, kitosan lebih ekonomis dibanding formalin, dimana 100 kg ikan asin cukup dengan biaya sebesar Rp 12.000 sedangkan formalin mencapai Rp 16.000.

Proses pembuatan kitosan pun tidak rumit. Artinya dapat dikerjakan oleh siapa saja. Pertama kali yang harus dilakukan adalah mengeringkan cangkang kulit udang atau rajungan. Kemudian menggilingnya sampai halus. Tahap berikutnya adalah membuang kadar protein yang disebut deproteinasi dengan menggunakan larutan basa.

Setelah dilakukan penyaringan dan pencucian, tahapan selanjutnya adalah demineralisasi, membuang zat-zat mineral dengan larutan asam. Antara tahap demineralisasi dan deproteinasi dapat ditukar urutannya. Terakhir pengeringan dilakukan untuk memperoleh kitosan yang siap dipakai sebagai bahan pengawet. Penggunaan kitosan selain untuk produk perikanan masih perlu penelitian lebih lanjut.

3.3.3. ASAP CAIR

Asap cair merupakan asam cuka yang diperoleh dari destilasi kering bahan baku pengasap seperti kayu dan tempurung kelapa, yang diikuti dengan kondensasi dalam kondensor berpendingin air. Asap cair bersal dari bahan alami yaitu pembakaran hemiselulosa, selulosa, dan lignin dari kayu-kayu keras dan tempurung kelapa sehingga menghasilkan senyawa-senyawa yang mempunyai sifat antimikroba, antibakteri, dan antioksidan seperti senyawa asam dan turunannya, alkohol, fenol, aldehid, karbonil, keton dan piridin.

Prospek penggunaan asap cair sangat luas, mencakup industri makanan sebagai pengawet alami, industri kesehatan, pupuk tanaman, bioinsektisida, pestisida desinfektan, herbisida, dan lain sebagainya. Prospek penggunaan asap cair yang sangat luas ini memiliki berbagai keunggulan bila dibandingkan dengan penggunaan bahan kimia sintetik. Asap cair lebih mudah diaplikasikan karena konsentrasi asap cair dapat dikontrol agar memberi flavor dan warna yang sama dan seragam. Asap cair telah disetujui oleh banyak negara untuk digunakan pada bahan pangan dan sekarang ini banyak digunakan pada produk daging dan ikan. Bahan ini dapat diproduksi secara sederhana menggunakan bahan dan peralatan yang murah dan mudah diperoleh.

Bahan baku yang umum digunakan adalah bahan yang mengandung selulosa, hemiselulosa dan lignin. Selama ini bahan kayu keras seperti kayu jati, mangium, tusam, sengon, tempurung dan sabut kelapa banyak digunakan sebagai bahan pembuatan asap cair. Prospek yang sangat baik terdapat dalam tempurung kelapa. Hal ini karena disamping bahan ini banyak mengandung komponen selulosa, hemiselulosa dan lignin, penggunaan limbah kelapa ini dapat memberikan nilai tambah. Saat ini asap cair

dijual dengan harga berkisar antara Rp. 6.000 sampai Rp. 18.000 per liter, tergantung kualitasnya.

Asap cair pertama kali diproduksi tahun 1980 oleh sebuah pabrik di Kansas City, dikembangkan dengan metode kasar dari destilasi kayu asap. Produk yang berupa asap cair digunakan untuk mengawetkan daging babi dan babi asin dan untuk memberi citarasa pada beberapa bahan makanan. Asap cair mempunyai kelebihan antara lain :

- a. Beberapa flavor seragam dapat dihasilkan dalam produk dengan konsentrasi yang lebih tinggi dibandingkan dengan pengasapan tradisional.
- b. Lebih intensif dalam pemberian flavor.
- c. Kontrol hilangnya flavor lebih mudah.
- d. Dapat diaplikasikan pada berbagai jenis bahan pangan.
- e. Dapat digunakan oleh konsumen pada level komersial
- f. Lebih hemat pemakaian kayu sebagai sumber asap.
- g. Polusi lingkungan dapat diperkecil.
- h. Dapat diaplikasikan ke dalam berbagai cara penyemprotan, pencelupan, atau dicampur langsung ke dalam makanan.

Asap cair tidak menunjukkan efek karsinogenik atau sifat-sifat toksik lain dari hasil pengujian hidrokarbon aromatik polisiklik (HAP) (Eklund, 1982). Asap cair mempunyai sifat antimikroba, mudah diaplikasikan dan lebih aman daripada asam konvensional dan fraksi tar yang mengandung hidrokarbon aromatik dapat dipisahkan, sehingga produk asap cair bebas polutan dan senyawa karsinogen. Bahan-bahan antimikroba yang terkandung dalam asap cair antara lain :

- a. Asam dan turunannya : format, asetat, butirrat, propional, metil ester.
- b. Alkohol : metil, etil, propil, alkil dan isobutil alkohol.

- c. Aldehid : formaldehida, asetaldehida, furfural, dan metil furfural.
- d. Hidrokarbon : silene, kumene dan simene.
- e. Keton : aseton, metil etil keton, metil propil keton dan etil propil keton.
- f. Fenol.
- g. Piridin dan metil piridin.

Komposisi kimia asap cair dapat dilihat pada Tabel 2. Senyawa yang sangat berperan sebagai antimikroba adalah senyawa fenol dan asam asetat. Selain fenol, senyawa aldehid, aseton dan keton juga mempunyai daya bakteristatik dan bakteriosidal pada produk asap. Fenol selain bersifat bakteriosidal, juga sebagai antioksidan.

Tabel 2. Komposisi Kimia Asap Cair

No.	Komposisi Kimia	Kandungan (%)
1	Air	11 - 92
2	Fenol	0.2 – 2.9
3	Asam	2.8 – 4.5
4	Karbonil	2.6 – 4.6
5	Ter	1 – 17

