



PENGARUH ASAM ORGANIK DALAM EKSTRAKSI ZAT WARNA KULIT BUAH MANGGIS (*Garcinia mangostana*)

Riera Asti Wulaningrum*), Wisnu Sunarto dan Mohammad Alauhdin

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Semarang

Gedung D6 Kampus Sekaran Gunungpati Telp. (024)8508112 Semarang 50229

Info Artikel

Sejarah Artikel:
Diterima Juni 2013
Disetujui Juni 2013
Dipublikasikan Agustus 2013

Kata kunci:
antosianin
ekstraksi
zat warna
stabilitas zat warna
kulit buah manggis

Abstrak

Antosianin dapat terekstrak dengan baik dalam pelarut asam. Tujuan Penelitian ini adalah untuk mengetahui pengaruh pelarut asam dalam ekstraksi zat warna dari kulit buah manggis serta mengetahui stabilitasnya terhadap pengaruh suhu, oksidator dan sinar UV. Ekstraksi dilakukan menggunakan metode maserasi dengan berbagai macam pelarut asam yaitu asam sitrat, asam tartrat dan asam asetat. Kemudian dilakukan pengukuran absorbansi menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang maksimum yaitu 510 nm. Asam yang menghasilkan ekstrak dengan nilai absorbansi tertinggi adalah asam tartrat. Langkah selanjutnya dilakukan ekstraksi menggunakan asam tartrat dengan variasi konsentrasi yaitu 0,10; 0,25; 0,50; 0,75 dan 1,00%. Hasil ekstraknya kemudian diteliti stabilitasnya akibat pengaruh suhu, oksidator dan sinar UV. Ketiga faktor tersebut semuanya mengakibatkan degradasi zat warna merah yang mengandung antosianin. Faktor yang paling berpengaruh terhadap stabilitas antosianin adalah oksidator. Adanya pengaruh oksidator mampu menurunkan nilai retensi zat warna hasil ekstraksi dengan menggunakan pelarut asam tartrat hingga 45,67%.

Abstract

Anthocyanins can be extracted well in acidic solvents. The purposes of this study were to determine the effect of acid solvent in the extraction dyes of mangosteen rind and determine its stability toward temperature, oxidizing agents, and UV rays. Extraction was carried out using maceration method with various solvents, namely citric acid, tartaric acid, and acetic acid. Thus the absorbance was measured using UV-Vis spectrophotometer at the maximum wavelength, 510 nm. The solvent that yield the highest absorbances of extract was tartaric acid. The next step was extraction with tartaric acid that its concentration were 0.10, 0.25, 0.50, 0.75 and 1.00%. The extract were examined their stability toward temperature, oxidizing agents and UV rays. The factors caused the degradation of red dye that containing anthocyanin. The most influence on the stability of anthocyanins was the oxidizing agent. The oxidant can reduce the retention of the extract until 45,67%.

Pendahuluan

Salah satu pigmen yang dapat diekstrak dari sumber bahan alami adalah antosianin yang termasuk golongan senyawa flavonoid. Pigmen ini berperan terhadap timbulnya warna merah hingga biru pada beberapa bunga, buah dan daun (Andersen dan Bernard; 2001). Isolasi pigmen dapat dilakukan dengan cara mengekstrak bahan dengan menggunakan pelarut yang sesuai kepolarannya dengan zat yang akan diekstrak. Ekstraksi senyawa golongan flavonoid dianjurkan dilakukan pada suasana asam karena asam dapat mendenaturasi membran sel tanaman, kemudian melarutkan pigmen antosianin sehingga dapat keluar dari sel serta mencegah oksidasi flavonoid (Robinson; 1995).

Senyawa golongan flavonoid termasuk senyawa polar dan dapat diekstraksi dengan pelarut yang bersifat polar pula. Beberapa pelarut yang bersifat polar diantaranya etanol, air dan etil asetat. Berdasarkan penelitian Tensiska, dkk (2006), jenis pelarut yang paling baik untuk ekstraksi antosianin adalah air karena air memiliki kepolaran yang sama dengan kepolaran antosianin. Menurut Fennema (1996), sebagaimana dikutip oleh Tensiska, dkk (2006) kondisi asam akan mempengaruhi hasil ekstraksi. Keadaan yang semakin asam apalagi mendekati pH 1 akan menyebabkan semakin banyaknya pigmen antosianin berada dalam bentuk kation flavilium atau oksonium yang berwarna dan pengukuran absorbansi akan menunjukkan jumlah antosianin yang semakin besar. Di samping itu keadaan yang semakin asam menyebabkan semakin banyak dinding sel vakuola yang pecah sehingga pigmen antosianin semakin banyak yang terekstrak.

Khoiruddin dan Samsudin (2008), melakukan ekstraksi zat warna kulit buah manggis tidak dalam suasana asam tetapi ekstraksi hanya dilakukan menggunakan pelarut air. Hasil yang didapat adalah zat warna terekstrak dengan baik jika dilakukan pemanasan pada suhu yang cukup tinggi yaitu 90°C, sedangkan hasil yang didapat oleh Tensiska, dkk (2006) zat warna buah arben dapat terekstrak dengan baik dalam pelarut asam tartrat yaitu sebesar 0,75%. Khoiruddin dan Samsudin (2008) juga melakukan uji stabilitas zat warna terhadap pengaruh suhu, pH, oksidator dan lama penyinaran.

Tujuan penelitian ini adalah untuk

mengetahui pengaruh jenis pelarut asam dan variasi konsentrasi pelarut asam terhadap ekstrak zat warna kulit buah manggis serta untuk mengetahui stabilitasnya terhadap pengaruh suhu, oksidator dan sinar UV. Pada penelitian ini dilakukan ekstraksi zat warna alam dari kulit buah manggis. Kulit buah manggis yang biasanya hanya sebagai sampah akan dimanfaatkan sebagai pewarna alami. Kulit buah manggis mengandung pigmen antosianin yang cukup tinggi sehingga dapat dimanfaatkan sebagai pewarna. Berdasarkan penelitian Kusmita, dkk (2011) jumlah total antosianin kulit buah manggis yang diekstrak dengan pelarut etanol yaitu sekitar 53 mg dalam 100 gram kulit buah manggis. Ekstraksi kulit buah manggis akan dilakukan dengan berbagai variasi pelarut asam, konsentrasi asam serta diuji pula stabilitasnya terhadap pengaruh oksidator, suhu dan lama penyinaran. Uji stabilitas dilakukan untuk mengetahui apakah ekstrak yang diperoleh dapat diaplikasikan atau tidak karena untuk mengaplikasikannya dibutuhkan stabilitas yang baik (Hanum; 2000).

Metode Penelitian

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah: alat-alat gelas, termometer, *sentrifuse*, neraca analitik, lampu UV, pH meter, *hot plate*, spektrofotometer UV-Vis. Bahan yang digunakan dalam penelitian ini semuanya mempunyai *grade pro analysis* buatan Merck yaitu asam asetat, asam sitrat, asam tartrat, sodium sitrat, sodium dihidrogen pospat, hidrogen peroksida serta kulit buah manggis.

Ekstraksi dimulai dengan menimbang kulit buah manggis basah sebanyak 25 g dipotong kecil-kecil, kemudian ditambahkan larutan pengeksrak yaitu asam sitrat dengan konsentrasi 0,75% (g/mL) sebanyak 100 mL. Kemudian dilakukan proses ekstraksi secara maserasi selama 1, 3 dan 5 jam dengan diaduk sesekali. Hasil yang diperoleh disentrifuse. Proses tersebut diulangi kembali menggunakan asam yang berbeda yaitu asam tartrat 0,75% (g/mL) dan asam asetat 0,75% (mL/ mL) kemudian diukur absorbansinya dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang maksimum. Setelah mendapatkan jenis asam yang terbaik kemudian ekstraksi dilakukan kembali dengan variasi konsentrasi yaitu 0,10; 0,25; 0,50; 0,75 dan 1,00%. Setelah terekstrak masing-masing diukur absorbansinya pula.

Untuk menentukan panjang gelombang maksimum disiapkan larutan buffer asam sitrat-

disodium hidrogen pospat pH 3 dengan cara mencampurkan 159 mL larutan asam sitrat 2,1% dengan larutan disodium hidrogen fosfat 0,16% sebanyak 41 mL. Panjang gelombang maksimum dari larutan diukur dengan cara mengambil 1 mL ekstrak warna kemudian diencerkan dalam labu takar 10 mL menggunakan larutan buffer asam sitrat-disodium hidrogen fosfat pH 3 kemudian diukur absorbansinya. Larutan buffer asam sitrat-disodium hidrogen pospat digunakan sebagai blankonya. Setelah itu dilanjutkan dengan pengukuran absorbansi masing-masing sampel hasil ekstraksi (Tensiska, dkk; 2006).

Penelitian dilanjutkan dengan menguji stabilitas ekstrak zat warna kulit buah manggis terhadap pengaruh oksidator, sinar UV dan suhu. Mengacu pada Khoiruddin dan Samsudin (2008), untuk menguji stabilitas zat warna terhadap oksidator yaitu dengan cara sepuluh mL ekstrak masing-masing dimasukkan ke dalam botol sampel dan ditambahkan oksidator H_2O_2 30% sebanyak 1 mL kemudian setiap 1 jam sekali dilakukan pengukuran absorbansi pada panjang gelombang 510 nm. Pengukuran dilakukan hingga 5 jam dengan 10 kali pengenceran. Sedangkan uji stabilitas terhadap sinar UV dengan cara sepuluh mL ekstrak dimasukkan ke dalam botol sampel kemudian diletakkan dibawah sinar lampu UV. Setiap 1 jam sekali dilakukan pengukuran absorbansi pada panjang gelombang 510 nm. Pengukuran dilakukan hingga 5 jam dengan 10 kali pengenceran, kemudian yang terakhir yaitu uji stabilitas terhadap suhu, sepuluh mL ekstrak warna dimasukkan ke dalam tabung reaksi kemudian diletakkan pada 3 kondisi suhu yaitu pada 80, 90 dan 100°C. Setiap 10 menit sekali diukur absorbansinya pada panjang gelombang 510 nm. Pengukuran dilakukan hingga 50 menit dengan 10 kali pengenceran.

Hasil dan Pembahasan

Hasil ekstraksi tersebut diukur absorbansinya pada panjang gelombang maksimum 510 nm dengan spektrofotometer UV-Vis setelah diencerkan 10 kali. Didapat hasil absorbansi yang berbeda antara ketiga jenis pelarut asam, data tersaji pada Tabel 1.

Tabel 1. Absorbansi ekstrak kulit buah manggis hasil variasi pelarut asam

Pelarut	Konsentrasi Pelarut Asam	Absorbansi		
		1 Jam	3 Jam	5 Jam
Asam Tartrat	0,75%	0,444	0,468	0,479
Asam Sitrat	0,75%	0,299	0,321	0,355
Asam Asetat	0,75%	0,121	0,158	0,201

Perbedaan absorbansi yang dihasilkan untuk setiap jenis asam organik diduga berkaitan erat dengan perbedaan tetapan disosiasi dari masing-masing jenis asam. Asam tartarat memiliki tetapan disosiasi yang lebih besar dibandingkan kedua asam lainnya. Tetapan disosiasi untuk asam tartrat, asam sitrat dan asam asetat berturut-turut $9,04 \times 10^{-4}$; $7,21 \times 10^{-4}$ dan $1,75 \times 10^{-5}$ (Vogel; 1979). Semakin besar tetapan disosiasi semakin kuat suatu asam karena semakin besar jumlah ion hidrogen yang dilepaskan ke dalam larutan. Keadaan yang semakin asam apalagi mendekati pH 1 akan menyebabkan semakin banyaknya pigmen antosianin berada dalam bentuk kation flavilium atau oksonium yang berwarna dan pengukuran absorbansi akan menunjukkan jumlah antosianin yang semakin besar (Fennema; 1996). Disamping itu, seperti yang telah dijelaskan sebelumnya, keadaan yang semakin asam menyebabkan semakin banyak dinding sel vakuola yang pecah sehingga pigmen antosianin semakin banyak yang terekstrak.

Ekstraksi selanjutnya dilakukan secara maserasi menggunakan pelarut asam tartrat dengan perbedaan konsentrasi. Variasi konsentrasi asam tartrat yang digunakan adalah 0,10; 0,25; 0,50; 0,75 dan 1,00%. Sebelum dilakukan pengukuran absorbansi ekstrak tersebut diencerkan 10 kali. Pengukuran absorbansi dilakukan pada panjang gelombang 510 nm Hasil absorbansi pada masing-masing variasi konsentrasi tersaji pada Tabel 2.

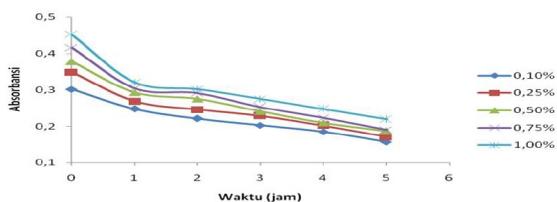
Tabel 2. Absorbansi ekstrak kulit buah manggis hasil variasi konsentrasi asam tartrat selama 5 jam

No	Pelarut	Konsentrasi Pelarut	Absorbansi
1.	Asam Tartrat	0,10%	0,384
2.	Asam Tartrat	0,25%	0,396
3.	Asam Tartrat	0,50%	0,412
4.	Asam Tartrat	0,75%	0,424
5.	Asam Tartrat	1,00%	0,441

Data pada Tabel 2 menunjukkan bahwa semakin besar konsentrasi, semakin besar pula absorbansinya. Hal ini disebabkan karena besarnya konsentrasi pelarut mempengaruhi kondisi keasaman suatu larutan. Seperti yang telah dijelaskan sebelumnya bahwa antosianin yang terkandung dalam zat warna merah akan terekstrak dengan baik jika diekstrak dalam keadaan asam.

Penelitian selanjutnya yaitu menguji stabilitas zat warna terhadap pengaruh oksidator. Penelitian ini dilakukan untuk

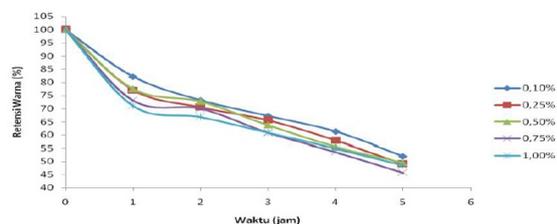
mengetahui seberapa besar pengaruh oksidator terhadap zat warna. Perlakuan awal yang dilakukan adalah menambahkan oksidator H₂O₂ sebanyak 1 mL ke dalam 10 mL zat warna kulit buah manggis. Kemudian pengukuran absorbansi dilakukan menggunakan spektrofotometer UV-Vis setiap 1 jam sekali selama 5 jam. Hasil yang diperoleh, pada 1 jam pertama absorbansi turun drastis. Untuk 4 jam berikutnya absorbansi semakin turun namun tidak signifikan. Kurva penurunan absorbansi zat warna terhadap pengaruh oksidator tersaji pada Gambar 1.



Gambar 1. Stabilitas zat warna terhadap pengaruh oksidator

Dari data penurunan absorbansi tersebut dapat dihitung pula retensi warnanya yaitu persen nilai zat warna yang masih ada dalam hasil ekstraksi. Retensi warna dapat dihitung dengan persamaan berikut:

$$\text{Retensi Warna} = \frac{\text{Absorbansi setelah perlakuan}}{\text{Absorbansi awal}} \times 100\%$$

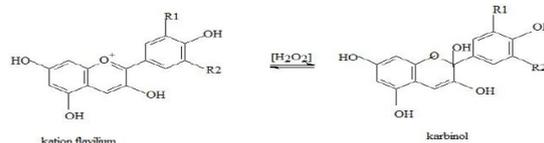


Gambar 2. Retensi warna pada uji stabilitas terhadap oksidator

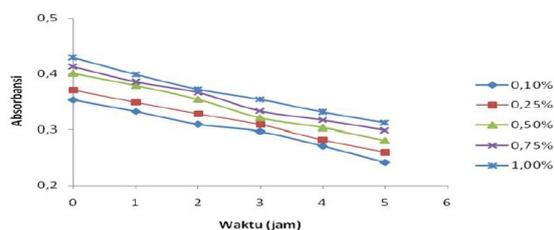
Pada Gambar 2 terlihat bahwa semakin lama waktu perlakuan maka nilai retensi akan semakin turun. Penambahan oksidator pada zat warna mengakibatkan penurunan serapan karena kekurangan kadar pewarna yang disebabkan penyerangan gugus reaktif pada pewarna oleh oksidator. Gugus reaktif yang bersifat memberi warna berubah menjadi tidak berwarna. Adanya oksidator dalam larutan menyebabkan kation flavilium yang berwarna merah kehilangan proton dan berubah menjadi karbinol. Perubahan kation flavilium menjadi karbinol dapat dilihat pada Gambar 3.

Salah satu faktor yang mempengaruhi kestabilan zat warna adalah adanya kontak

dengan sinar. Sinar matahari yang ada di alam ini mengandung sinar UV A dan UV B. Untuk mengetahui pengaruh sinar UV terhadap zat warna, dilakukan penyinaran terhadap 10 mL larutan zat warna dengan sinar UV. Penyinaran dilakukan dengan sinar UV pada panjang gelombang 345 nm selama 5 jam dengan pengukuran absorbansi setiap 1 jam sekali.

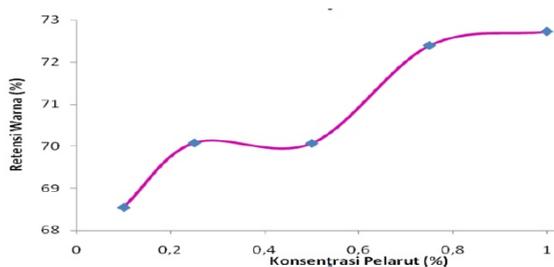


Gambar 3. Perubahan kation flavilium menjadi karbinol (Markakis; 1982)

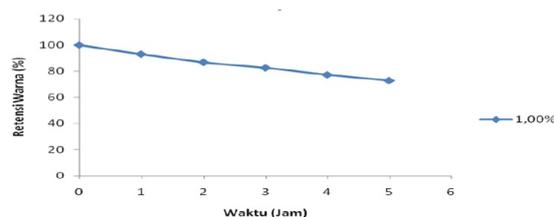


Gambar 4. Stabilitas zat warna terhadap pengaruh sinar UV

Setelah beberapa jam disinari oleh sinar UV, warna merah terlihat semakin memudar dan dari data yang diperoleh absorbansinya semakin turun. Dari data penurunan absorbansi yang diperoleh kemudian dihitung nilai retensi warna. penyinaran selama Setelah 5 jam, kurva retensi warna tersaji pada Gambar 5 dan Gambar 6.



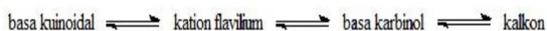
Gambar 5. Retensi warna setelah 5 jam penyinaran



Gambar 6. Retensi warna pada konsentrasi pelarut 1%

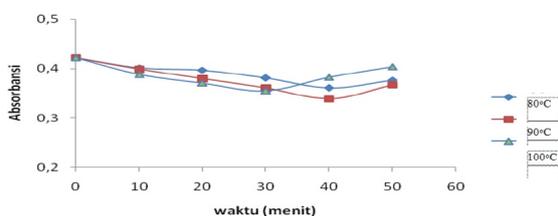
Pada Gambar 5 dan Gambar 6 terlihat bahwa semakin tinggi konsentrasi pelarut asam,

maka nilai retensinya cenderung semakin naik. Hal ini disebabkan karena kondisi yang lebih asam akan membuat zat warna semakin stabil sehingga retensi warnanya lebih tinggi atau dengan kata lain warna yang terdegradasi sedikit. Namun pada konsentrasi yang sama, semakin lama penyinaran nilai retensi akan semakin turun. Hal ini menunjukkan bahwa sinar UV berpengaruh terhadap kestabilan zat warna. Menurut Markakis (1982), antosianin yang terdapat dalam zat warna merah dapat mengabsorpsi sinar UV. Energi radiasi sinar menyebabkan reaksi fitokimia pada spektrum tampak yang dapat merusak struktur antosianin sehingga mengakibatkan perubahan warna. Menurut Effendi (1991), kesetimbangan diantara struktur-struktur antosianin sangat dipengaruhi oleh cahaya. Adapun kesetimbangan strukturnya adalah sebagai berikut:



Cahaya dapat menggeser kesetimbangan ke arah kanan, hal ini menyebabkan diskolorisasi yang akhirnya mengakibatkan penurunan absorbansi.

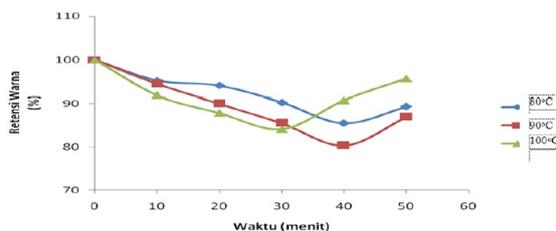
Faktor terakhir yang mempengaruhi stabilitas zat warna adalah suhu. Perlakuan awal yaitu menyiapkan zat warna dalam berbagai variasi konsentrasi yaitu 0,10; 0,25; 0,50; 0,75 dan 1,00%. Masing-masing zat warna dipanaskan pada tiga kondisi suhu yaitu 80, 90 dan 100°C. Pemanasan dilakukan dalam penangas selama 50 menit. Setiap selang waktu 10 menit masing-masing zat warna diukur absorbansinya pada panjang gelombang 510 nm dengan 10 kali pengenceran. Setelah zat warna dipanaskan warna merah akan sedikit memudar. Pada Gambar 7 tersaji kurva pengaruh suhu terhadap stabilitas zat warna pada konsentrasi 1,00%.



Gambar 7. Stabilitas zat warna terhadap pengaruh suhu

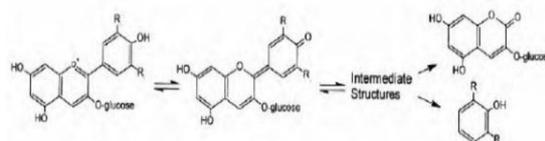
Dari data yang diperoleh, absorbansi turun hingga menit ke 30 pada suhu 100°C. Namun pada suhu 80 dan 90°C absorbansi turun hingga menit ke 40. Setelah itu absorbansi akan naik karena pelarut yang ada mulai menguap dan larutan menjadi pekat sehingga absorbansi

akan naik. Terlihat bahwa suhu sangat mempengaruhi besarnya absorbansi. Semakin besar suhu maka pigmen antosianin yang terdegradasi akan semakin banyak pula, terlihat pada penurunan nilai absorbansinya. Dari data penurunan nilai absorbansi, diperoleh data nilai retensi warna yang tersaji pada Gambar 8.



Gambar 8. Retensi warna stabilitas terhadap suhu

Semakin tinggi suhu, nilai retensi warna semakin rendah. Semakin lama pemanasan nilai absorbansi cenderung semakin rendah pula. Hal ini disebabkan karena suhu dapat mendegradasi zat warna. Semakin banyak warna yang terdegradasi maka nilai retensi akan semakin rendah. Kerusakan antosianin terhadap suhu melalui beberapa tahapan yaitu terjadinya hidrolisis pada ikatan glikosidik antosianin dan menghasilkan aglikon-aglikon yang labil, terbukanya cincin aglikon sehingga terbentuk gugus karbinol dan kalkon yang tidak berwarna (Markakis; 1982). Perubahan struktur antosianin akibat pengaruh suhu dapat dilihat pada Gambar 9.



Gambar 9. Perubahan struktur antosianin akibat pengaruh suhu (Markakis; 1982)

Simpulan

Penggunaan asam organik ternyata mempengaruhi hasil ekstraksi pigmen antosianin dari kulit buah manggis. Semakin besar tetapan disosiasi suatu asam maka jumlah ion hidrogen yang terlepas semakin banyak dan sehingga sifat asamnya semakin kuat. Semakin kuat asam maka kemampuan untuk mengekstraknya akan semakin baik karena semakin banyak dinding sel vakuola yang pecah sehingga pigmen antosianin semakin banyak yang terekstrak. Pelarut asam tartrat mampu mengekstrak zat warna yang mengandung antosianin lebih banyak dibandingkan dengan asam sitrat dan asam asetat. Hal ini dapat dilihat dari nilai

absorbansinya. Semakin tinggi konsentrasi asam maka semakin banyak pula zat warna yang terekstrak. Kestabilan antosianin yang terkandung dalam zat warna dipengaruhi oleh suhu, oksidator dan sinar UV. Hal ini ditandai dengan menurunnya nilai absorbansi zat warna hasil ekstraksi dan nilai retensi warnanya.

Daftar Pustaka

- Andersen, O.M. dan K. Bernard. 2001. Chemistry, Analysis and Application of Anthocyanin Pigments from Flowers, Fruits, and Vegetables. Tersedia di <http://www.Uib.no/makerere-uib/Subproject%201.htm-18> [diakses 2 Juni 2011]
- Effendi, W.1991. Ekstraksi, Purifikasi, dan Karakterisasi Antosianin dari Kulit Manggis (*Garcinia mangostana* L.). Bogor: Institut Pertanian Bogor
- Fennema, O.R. 1996. Food Chemistry. New York: Marcell Dekker
- Hanum, T. 2000. Ekstraksi dan Stabilitas Zat Pewarna Alami Dari Katul Beras Ketan Hitam (*Oryza sativa glutinosa*). Buletin Teknologi Dan Industri Pangan 11; 1: 17-23
- Khoiruddin dan A.M. Samsudin. 2008. Filtrasi Membran dan Uji Stabilitas Zat Warna Dari Kulit Buah Manggis (*Garcinia mangostana*). Makalah. Semarang: Universitas Diponegoro
- Kusmita, Lia., E.D. Wulansari.,W. Supiyanti. 2011. Uji Aktivitas Antioksidan Dan Penentuan Kandungan Antosianin Total Kulit Buah Manggis (*Garcinia mangostana* L). Journal Of Traditional Medicine.Tersedia di <http://mot.farmasi.ugm.ac.id/artikel-96-uji-aktivitas-antioksidan-dan-Penentuan-kandungan-antosianin-total-kulit-buah-manggis-garcinia-mangostana-l.html> [diakses 17 Februari 2012].
- Markakis, P. 1982. Anthocyanin as Food Colors. New York: Academic Press
- Robinson, T. 1995. Kandungan Organik Tumbuhan Tinggi. Bandung: ITB
- Vogel. 1979. Buku Teks Analisis Anorganik Kualitatif Makro dan Semi Makro. Translated by Hadyana, A. Pudjaatmaka, L. Setiono. 1990. Jakarta: PT. Kalman Media Pusaka
- Tensiska, E. Sukarminah, D. Natalia. 2006. Ekstraksi Pewarna Dari Buah Arben (*Rubus idaeus* (Linn.) dan Aplikasinya dalam Sistem Pangan. Tersedia di http://repository.unpad.ac.id/aplikasi_ekstrak_pigmen. [diakses 2 Agustus 2011]