



UJI STABILITAS PIGMEN DAN ANTIOKSIDAN EKSTRAK ZAT WARNA ALAMI KULIT BUAH NAGA

Tri Hidayah*), Winarni Pratjojo dan Nuni Widiarti

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Semarang

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

Info Artikel

Sejarah Artikel:
Diterima Mei 2014
Disetujui Juni 2014
Dipublikasikan Agustus 2014

Kata kunci:
kulit buah naga
ekstraksi
stabilitas warna
antioksidan

Abstrak

Zat pewarna alami yang berpotensi untuk diekstrak adalah kulit buah naga (*Hylocereus undatus*). Ekstraksi antosianin dilakukan menggunakan pelarut air, asam asetat, dan asam sitrat. Penelitian ini bertujuan mencari pelarut yang tepat untuk ekstraksi dan mengetahui stabilitas pigmen antosianin, yang meliputi tiga tahap. Tahap I adalah ekstraksi zat warna merah kulit buah naga dengan pelarut air, asam asetat 10%, dan asam sitrat 10%. Tahap II, stabilitas pigmen antosianin terhadap pengaruh pH, suhu, lama penyinaran dan aplikasi sirup buah naga putih. Tahap III, penghitungan aktivitas antioksidan dalam ekstrak antosianin. Hasil penelitian menunjukkan bahwa perlakuan terbaik adalah pada ekstraksi menggunakan pelarut asam sitrat 10% menghasilkan ekstrak warna merah dengan kadar antosianin 8,3556 mg/100 g dan stabilitas tertinggi selama 7 hari. Ekstrak warna stabil pada kondisi pH 2-5, namun terjadi penurunan pada pemanasan sampai suhu 80°C dan penyinaran suhu tinggi. Aplikasi sirup buah naga menghasilkan pH 3,89 dan aktivitas antioksidan sebesar 76,71%.

Abstract

Natural dyes are extracted potential for skin dragon fruit (*Hylocereus undatus*). This research anthocyanin extraction with solvent water, acetic acid, and citric acid. This study aims to find the right ratio for the extraction solvent and determine the stability of the red pigment anthocyanin. The study consisted of three phases, namely Phase I is a red dye extracted dragon fruit skin with solvent water, 10% acetic acid, and citric acid 10%. Phase II, the stability of anthocyanin pigments to the influence of pH, temperature, duration of exposure and white dragon fruit syrup applications. Phase III, the calculation of the antioxidant activity of anthocyanin extract. The results showed that the best treatment is the solvent extraction using 10% citric acid extracts of red color with anthocyanin levels 8.3556 mg/100 g and the highest stability in 7 days. Extract color stable at pH 2-5, but a decline in heating to a temperature of 80°C and high temperature exposure. Application dragon fruit syrup produced pH 3.89 and antioxidant activity of 76.71%.

Pendahuluan

Penggunaan bahan tambahan makanan khususnya pewarna masih menjadi faktor penting dalam dunia bisnis kuliner. Zat warna sintetis khususnya pewarna tekstil sangat berbahaya terhadap kesehatan apabila digunakan sebagai pewarna makanan karena zat warna sintetis mengandung logam berat. Menurut Jenie, *et al.* (1994) penggunaan pewarna sintetis untuk makanan atau minuman dapat menyebabkan toksik dan karsinogenik. Efek-efek negatif dari penggunaan pewarna sintetis dapat berkurang jika digantikan pewarna alami dari tumbuhan. Zat warna alami yang banyak dipakai berasal dari berbagai bagian dari tumbuh-tumbuhan. Namun demikian pemakaian zat warna alami di masa sekarang masih belum populer karena proses untuk memperoleh zat warna tersebut lebih sukar dibandingkan pembuatan zat warna sintetis (Mahayana; 2012).

Kulit buah naga berpotensi sebagai pewarna makanan karena mempunyai pigmen warna merah, yang dapat memberikan warna yang menarik pada makanan. Pada penelitian sebelumnya ekstrak kulit buah naga super merah (*Hylocereus costaricensis*) dengan pelarut air mengandung antosianin 1,1 mg/100 mL larutan. Antosianin adalah zat kimia yang dapat berfungsi untuk menurunkan kadar kolesterol dalam darah. Arixs (2006) dalam penelitiannya menyatakan, antosianin telah memenuhi persyaratan sebagai pewarna makanan tambahan, karena tidak menimbulkan kerusakan pada bahan makanan maupun kemasannya serta bukan merupakan zat yang beracun bagi tubuh sehingga secara internasional telah diijinkan sebagai zat pewarna makanan. Penelitian lain yang dilakukan Prior, *et al.* (1998) menyatakan aktivitas antioksidan antosianin lebih besar 2-6 kali dibandingkan antioksidan umum lain seperti asam askorbat dan *glutation*. Selain itu, banyak bukti menunjukkan bahwa senyawa ini mudah diserap oleh tubuh, berperan dalam perlindungan oksidatif, serta memainkan peranan penting untuk memerangi penyakit jantung maupun berbagai penyakit kanker (Smith, *et al.*; 2000).

Berdasarkan latar belakang diatas penelitian ini bertujuan untuk mengetahui kadar antosianin dan antioksidan dalam zat warna alami dari kulit buah naga dengan ekstraksi menggunakan pelarut air, asam asetat : air, dan asam sitrat : air. Serta sebagai pengujian stabilitas terhadap pH, suhu, penyinaran, dan sebagai zat warna alami dalam sirup.

Metode Penelitian

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah *water bath*, neraca, sentrifuse, spektrofotometer *Visible Genesys 20*, pH meter *Walklab Tl 9000*. Bahan-bahan yang digunakan adalah buah naga, aquades, asam sitrat, asam asetat, sodium sitrat buatan *Merck* dengan *grade pro analyst* dan DPPH (difenil pikrihidraszil) buatan *Sigma Aldrich*.

Ekstraksi pigmen antosianin dilakukan dalam beberapa tahap yaitu, kulit buah naga disortasi kemudian dilanjutkan dengan pencucian dan penirisan. Ditimbang sebesar 100 g lalu ditambahkan pelarut (1 : 2 = bahan : pelarut). Pelarut yang digunakan yaitu air, asam sitrat + air, dan asam asetat + air. Tahap berikutnya adalah ekstraksi secara maserasi selama 24 jam. Hasil yang diperoleh disentrifugasi selama 10 menit (5000 *rpm*/menit) lalu supernatannya disaring dengan penyaring vakum (dengan kertas whatman). Filtrat yang diperoleh siap dianalisis. Setelah terekstrak masing-masing diukur absorbansinya pada panjang gelombang 517 nm (Samsudin; 2009).

Stabilitas ekstrak kulit buah naga diuji dalam beberapa tingkat keasaman yaitu dimulai dari pH 2-6. Ekstrak sebanyak 2 mL dilarutkan dalam 100 mL buffer asam sitrat sesuai dengan variasi pH. Kemudian dilakukan pengukuran absorbansi pada panjang gelombang 517 nm (Saati; 2002).

Uji stabilitas warna terhadap pengaruh suhu dilakukan dengan 10 mL ekstrak warna dimasukkan ke dalam tabung reaksi kemudian diletakkan pada 3 kondisi suhu yaitu pada 30, 40, 50, 60, 70 dan 80°C selama 1 jam kemudian diukur absorbansinya (Winarti; 2008).

Uji stabilitas warna terhadap lama penyinaran dilakukan dengan 10 mL ekstrak dimasukkan ke dalam tabung reaksi kemudian diletakkan dibawah sinar lampu. Setiap 1 jam sekali selama 5 jam dilakukan pengukuran absorbansi pada panjang gelombang 517 nm (Winarti; 2008).

Uji aktivitas antioksidan dilakukan dengan aktivitas antioksidan diukur dengan metode penangkapan radikal bebas dengan DPPH (2,2-difenil-1-pikrihidraszil), yaitu 1 mL 0,1 mM DPPH (pelarut methanol) ditambah dengan 1 mL ekstrak kulit buah naga (konsentrasi akhir 200 ppm), lalu diencerkan dengan methanol sampai 5 mL. Kemudian didiamkan selama 30 menit, dibuat juga blanko dengan cara yang sama tetapi tidak memakai ekstrak buah.

Selanjutnya dilakukan pengukuran absorbansinya pada λ maksimum. Aktivitas antioksidan dapat dihitung dengan membandingkan absorbansi sampel dengan blanko, dengan rumus aktivitas antioksidan (%) = $\{1 - (A_{\text{sampel}}/A_{\text{blanko}})\} \times 100\%$. Kapasitas antioksidan (persen inhibisi) untuk menghambat radikal bebas menurut Ninan (2007) ditentukan dengan persamaan:

$$\% \text{ inhibisi} = \frac{\text{Abs Kontrol} - \text{Abs Sampel}}{\text{Abs Kontrol}} \times 100\%$$

Uji stabilitas warna terhadap produk makanan dilakukan dengan 10 mL ekstrak dimasukkan ke dalam larutan gula (sirup) sebanyak 500 mL. Kemudian ukur absorbansinya pada panjang gelombang maksimum dan pH sirup.

Hasil dan Pembahasan

Antosianin pada kulit buah naga diperoleh dari proses ekstraksi secara maserasi. Maserasi merupakan proses yang sederhana dimana ekstraksi dilakukan tanpa proses pemanasan, sehingga tidak merusak antosianin yang terkandung dalam kulit buah naga. Proses ekstraksi dilakukan berdasarkan variasi pelarut, pH, suhu, dan lama penyinaran. Sifat fisik dan kimia dari antosianin dilihat dari kelarutan antosianin dalam pelarut polar seperti metanol, aseton, atau kloroform terlebih sering dengan air dan diasamkan dengan asam klorida atau asam format. Antosianin stabil pada pH 3-5 dan suhu 50°C, mempunyai berat molekul 207,08 g/mol dan rumus molekul $C_{15}H_{11}O$ (Harborne; 1987).

Pelarut yang digunakan untuk proses maserasi ini yaitu air, asam asetat : air, asam sitrat : air dengan konsentrasi masing-masing 10%. Pelarut tersebut dipilih karena merupakan pelarut asam organik yang polar, penggunaan pelarut anorganik seperti HCl dihindari karena antosianin yang diperoleh dari ekstrak kulit buah naga akan digunakan sebagai pewarna makanan. Antosianin yang diperoleh dari masing-masing jenis pelarut kemudian dihitung konsentrasinya dan diuji stabilitasnya terhadap perubahan pH, suhu, dan lama penyinaran selama 7 hari.

Hasil antosianin yang paling stabil akan diuji terhadap pengaruh pH, suhu, lama penyinaran, aktivitas antioksidannya yang kemudian diaplikasikan pada sirup buah naga daging buah putih. Panjang gelombang optimum dicari dengan cara mengukur sampel zat berwarna pada kisaran 490 - 580 nm dengan analisis spektrofotometer. Identifikasi pigmen

antosianin ini berdasarkan pada pengamatan absorbansi maksimal yang terletak pada panjang gelombang 490 - 580 nm (Harborne; 1987).

Sampel kulit buah diblender bersama dengan masing-masing pelarut sampai berbentuk seperti bubur yang kemudian dimaserasi hingga 24 jam yang bertujuan untuk mengeluarkan semua antosianin yang terkandung didalam kulit buah naga, memperkecil luas permukaan kulit buah naga maka yang akan mempermudah antosianin untuk larut dalam pelarut. Metode maserasi dipilih karena faktor kerusakan zat aktif lebih kecil karena dalam metode ini tidak menggunakan panas yang dapat merusak zat aktif yang ditarik. Penekanan utama dalam metode ini adalah tersedianya waktu kontak yang cukup antara pelarut dengan jaringan yang terekstraksi. Maserasi dilakukan dengan cara merendam serbuk simplisia dalam cairan pelarut. Pelarut akan menembus dinding sel dan masuk kedalam rongga sel yang mengandung zat aktif (Hanum; 2000).

Dari proses maserasi selama 24 jam maserat yang diperoleh disentrifuse dengan kecepatan 350 rpm selama 10 menit. Proses sentrifuse ini bertujuan untuk memperoleh antosianin pekat. Ekstraksi kulit buah naga menghasilkan pigmen berwarna merah seperti yang dimiliki pigmen antosianin.

Proses maserasi yang menggunakan 3 jenis pelarut yaitu air, asam asetat : air, dan asam sitrat : air dengan konsentrasi pelarut masing-masing sebesar 10%. Penggunaan 3 jenis pelarut ini bertujuan untuk memperoleh antosianin yang memiliki pigmen paling stabil pada panjang gelombang maksimum. Dari ketiga jenis pelarut tersebut akan dipilih pelarut yang menghasilkan absorbansi yang paling stabil selama 7 hari dan besarnya konsentrasi antosianin dihitung berdasarkan perumusan yang dipergunakan oleh Hanum (2000).

Tabel 1. Optimasi panjang gelombang

λ (nm)	Jenis pelarut		
	Air	Asam asetat : air	Asam sitrat : air
500	0,159	0,276	0,283
502	0,159	0,276	0,278
507	0,161	0,279	0,282
512	0,162	0,280	0,292
517	0,163	0,285	0,479
522	0,164	0,286	0,296
527	0,165	0,287	0,299
532	0,163	0,285	0,299
537	0,160	0,283	0,294
542	0,157	0,277	0,292
547	0,154	0,270	0,291
552	0,149	0,260	0,276
557	0,141	0,247	0,261
560	0,135	0,238	0,254

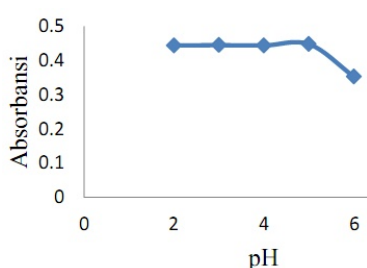
Tabel 2. Pengukuran variasi pelarut terhadap konsentrasi antosianin

Perbandingan pelarut	Konsentrasi Antosianin (mg/100 g)
Air	9,7514
Asam asetat : air	9,7514
Asam sitrat : air	8,3556

Dari ketiga jenis pelarut yang digunakan pelarut asam sitrat : air mempunyai tingkat kestabilan yang lebih tinggi yang ditunjukkan pada nilai absorbansi dari hari ke 1 yaitu 0,479 sampai hari ke 7 memiliki nilai absorbansi 0,439 dengan panjang gelombang maksimum 517 nm, sehingga asam sitrat : air merupakan pelarut paling baik dalam penelitian ini. Air digunakan untuk melarutkan asam sitrat karena antosianin merupakan zat warna yang bersifat polar dan akan larut dengan baik pada pelarut-pelarut polar (Samsudin dan Khoiruddin; 2005).

Pengaruh pH merupakan salah satu faktor yang menentukan kestabilan zat warna kulit buah naga. Menurut pendapat Francis (1992), yang menyatakan bahwa semakin rendah nilai pH maka warna konsentrat makin merah dan stabil atau jika pH semakin mendekati satu maka warna semakin stabil.

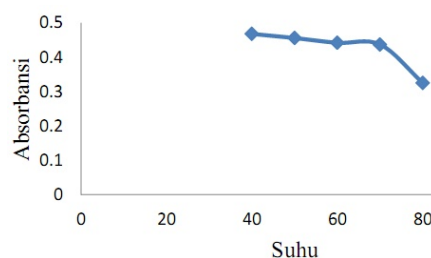
Pada penelitian ini setelah dilakukan maserasi dengan variasi pelarut dan diperoleh pelarut optimum yaitu asam sitrat : air dengan konsentrasi 10%. Maserat yang dihasilkan dari pelarut asam sitrat : air memiliki pH sebesar 1,28. Kondisi asam tersebut disebabkan oleh pengaruh asam sitrat yang digunakan sebagai pelarut dalam pembuatan zat warna ekstrak kulit buah naga, yang kemudian diuji kestabilan warna dan absorbansinya pada pH 2-6. Setelah maserat dilarutkan dalam buffer sitrat pada masing-masing pH tidak ditemui adanya perubahan warna.

**Gambar 1.** Pengaruh pH

Berdasarkan Gambar 1. terlihat pada kondisi asam zat warna ekstrak kulit buah naga mengalami penurunan serapan yang dapat dilihat dari warna ekstrak dan absorbansi yang dihasilkan pada panjang gelombang maksimum. Semakin tinggi nilai pH warna merah pada maserat semakin pudar.

Peningkatan pH menunjukkan warna antosianin memudar karena kation flavilium yang berwarna merah mengalami hidrasi menjadi karbinol yang tidak berwarna. Pada pH tinggi senyawa ini cepat terhidrolisis menjadi kalkon yang terionisasi sempurna. Hal inilah yang menyebabkan antosianin mudah rusak pada kondisi pH tinggi. Selain itu antosianin juga dapat terdegradasi oleh adanya oksigen dan oksidasi enzimatis, misal polifenol oksidase yang menghasilkan perubahan warna yang signifikan. Namun demikian penurunan absorbansi tersebut tidak merubah pigmen pada hasil ekstraksi. Hal ini sesuai dengan penelitian Hanum (2000), bahwa kondisi konsentrat beras ketan hitam pada pH 5,5 menunjukkan penurunan kadar pigmen yang lebih besar atau paling tidak stabil dibandingkan dengan kondisi pH dibawah yaitu pH 3,5 dan 4,5.

Stabilitas antosianin juga dipengaruhi oleh suhu lingkungan. Proses pemanasan juga merupakan faktor yang dapat menyebabkan kerusakan antosianin. Hasil pengamatan stabilitas pigmen antosianin terhadap pengaruh suhu antara 30-80°C selama 1 jam memiliki absorbansi antara 0,325-0,468 pada $\lambda = 517$ nm.

**Gambar 2.** Pengaruh suhu

Gambar 2. menunjukkan bahwa semakin tinggi suhu pemanasan maka absorbansi atau stabilitas warna semakin rendah sehingga warna merah akan berkurang. Ekstrak warna merah yang diperoleh dari kulit buah naga bersifat tidak stabil terhadap pemanasan.

Penurunan absorbansi ini disebabkan karena terjadi kerusakan gugus kromofor pigmen yang menyebabkan kerusakan warna. Menurut Markakis (1982) dalam Wijaya (2001), menyatakan bahwa menurunnya stabilitas warna karena suhu yang tinggi diduga disebabkan karena terjadinya dekomposisi antosianin dari bentuk aglikon menjadi kalkon (tidak berwarna).

Hasil pengamatan stabilitas pigmen antosianin terhadap lama penyinaran dilakukan pada suhu berkisar 100°C dengan lama penyinaran selama 4 jam memiliki absorbansi 0,544-0,567 pada $\lambda = 517$ nm.

menyatakan bahwa antosianin stabil pada pH 3-5 dan suhu 50°C.

Tabel 3. Nilai absorbansi stabilitas warna dan pH pada produk

Aplikasi produk	Absorbansi	pH
Sirup buah naga putih	0,187	3,42
Sirup buah naga dengan zat warna	0,198	3,89

Simpulan

Perlakuan terbaik dihasilkan pada ekstraksi yang menggunakan pelarut asam sitrat : air. Stabilitas zat warna antosianin stabil pada pH asam dari pH 2-5, pada suhu 80°C dan pengaruh lama penyinaran lampu membuat zat warna antosianin menjadi tidak stabil. Kadar aktivitas antioksidan pada antosianin dari kulit buah naga sebesar 76,71%. pH yang dihasilkan pada sirup buah naga tanpa pewarna dan sirup buah naga yang ditambahkan hampir sama yaitu 5,38 dan 5,74.

Daftar Pustaka

- Arixis. 2006. *Mengenalkan Olahan Bahan Pangan Nonberas Bali, Denpasar, Bandung*. www.cybertokoh.com 21 Desember 2006
- Francis, F.J., Lin, M. & Shi, Z. 1992. Stability of Anthocyanins from *Tradescantia Pallida*. *Journal of Food Science*. 57 (3): 758-760
- Hanum, T. 2000. Ekstraksi dan Stabilitas Zat Pewarna Alam dari Katul Beras Ketan Hitam (*Oryza sativa glutinosa*). *Bul. Teknol. dan Industri Pangan*. Vol. XI. No.1. Jurusan Teknologi Hasil Pertanian Fakultas Pertanian Universitas Lampung. Bandar Lampung
- Harborne, J.B. 1987. *Metode Fitokimia. Penuntun Cara Modern Menganalisis Tumbuhan*. Alih bahasa Kosasih Padmawinata. Bandung: Institut Teknologi Bandung
- Jenie, B.S.L., Helianti dan Fardiaz, S. 1994. Pemanfaatan Ampas Tahu, Ongkok, dan Dedak Untuk Produksi Pigmen Merah oleh *Monascus purpureus*. *Bul. Teknol. dan Industri Pangan*: 22-24
- Mahayana, A. 2012. *Pengaruh Pelarut dan Waktu Ekstraksi pada Isolasi Zat Warna dari Daun Jati*. Surakarta: Universitas Setia Budi
- Markakis, P. 1982. Anthocyanins as Food Additives. Di dalam *Anthocyanins as Food Colors*. Academic Press. New York
- Molyneux, P. 2004. The Use of The Stable Free Radical Diphenyl picryl hydrazyl (DPPH) for Estimating Antioxidant Activity. *Journal Science of Technology*. 26 (2): 211-219
- Ninan, L.L. 2007. Sifat Antioksidatif Ekstrak Buah Duwet (*Syzygium cumini*). *Agritech* vol. 25
- Prior, R.L., Cao, G., Martin A., Soffic E., McEwen J., O'Brien C., Lishchne N., Ehlenfeldt M., Kalt W., Krewer G., Mainland C.M., 1998. Antioxidant Capacity as Influenced by Total Phenolic and Anthocyanin Content, Maturity and Variety of Vaccinium Species. *J. Agric. Food Chem.* 46 (7): 2686-2693
- Saati, E.A. 2002. Identifikasi dan Uji Kualitas Pigmen Kulit Buah Naga Merah (*Hylocareus costaricensis*). *TROPIKA*. Vol. 10. No. 2. Majalah Ilmiah Terakreditasi Fakultas Pertanian. Universitas Muhammadiyah Malang
- Samsudin, A.M. & Khoiruddin. 2005. *Ekstraksi, Filtrasi Membran dan Uji Stabilitas Zat Warna dari Kulit Manggis (Garcinia Mangostana L)*. diakses 14 April 2011
- Samsudin, A.M. 2009. *Ekstraksi, Filtrasi Membran dan Uji Stabilitas Zat Warna dari Kulit Manggis (Garcinia mangostana)*. Semarang: Universitas Diponegoro
- Smith, M.A.L., K.A. Marley, D. Seigler, K.W. Singletary and B. Meline. 2000. Bioactive properties of wild blueberry fruits. *J. Food Sci.* 65 (2): 352-356
- Wijaya, L.S., S.B. Wijanarko dan T. Susanto. 2001. Ekstraksi dan Karakterisasi Pigmen dari Kulit Buah Rambutan (*Nephelium lappaceum*) var Binjai. *Biosain*. Vol. I. No. 2
- Winarti, S. 2008. Ekstraksi dan Stabilitas Warna Ubi Jalar Ungu (*Ipomoea batatas L.*) sebagai Pewarna Alami. *Jurnal Teknik Kimia*, Vol. 3. No.1: 207-214