

I. PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Makanan merupakan bagian penting pada tubuh manusia sehingga perlu pengolahan yang benar untuk menjadi makanan yang kaya akan zat gizi. Pengolahan bahan makanan yang baik adalah pengolahan yang tidak mengurangi unsur-unsur atau zat yang terkandung pada makanan. Salah satu pengolahan makanan adalah pemberian zat pewarna pada makanan untuk menambah nilai artistik suatu produk sehingga terlihat lebih menarik.

Pada 3500 SM pengaplikasian warna telah dikenal manusia dengan mengambil zat warna alami yang diekstrak pada sayuran, buah, bunga dan serangga (Kant, 2012). Selama periode Nara di Jepang pada abad ke delapan ditemukan pewarnaan makanan pada kue adzuki (kue kacang) yang diketahui pada teks *Shosoin* (Rymbai *et al.*, 2011). Maka pada periode tersebut manusia sudah mulai mengaplikasikan pewarna sebagai tambahan makanan. Sumber pewarna alami didapatkan dari pengolahan tumbuhan atau binatang yang diekstrak. Hampir seluruh bagian pada tumbuhan dapat diekstrak untuk mendapatkan zat pewarna alami.

Food and Drug Administration (FDA) Amerika Serikat menggolongkan zat warna alami ke dalam 2 golongan zat warna yaitu (Koswara, 2009):

1. Golongan bahan pewarna yang memerlukan sertifikasi:
 - a. Pewarna sintetik.
 - b. Bahan pewarna yang tidak bersertifikat dapat diartikan belum mengajukan sertifikasi, pengajuan sertifikasinya belum di setujui atau permohonan sertifikasinya di tolak oleh FDA.
2. Golongan bahan yang dikecualikan sertifikasi (tidak memerlukan sertifikasi/bebas dari sertifikasi). Bahan pewarna yang masuk golongan ini sebagian besar diperoleh dari tanaman, hewan atau sumber-sumber mineral. Tidak diwajibkan sertifikasi, namun tetap harus memenuhi persyaratan yang berlaku.

Salah satu tumbuhan yang dapat menghasilkan pewarna alami adalah pohon secang, dimana pada bagian kayu secang dapat menghasilkan senyawa alami berwarna kuning. Warna yang akan keluar pada kayu secang atau larut tergantung pada pH pelarut secang tersebut. Ekstrak apabila diberi perlakuan dengan asam maka akan berwarna kuning bening, apabila diberi larutan netral dia akan berwarna merah dan diberi larutan basa akan berwarna merah keunguan. Kandungan brazilin pada kayu secang sebanyak 10,1 % gram brazilin/gram kayu kering secang (Mastuti *et al.*, 2012). Menurut Indriani (2003) brazilin yang terkandung pada secang adalah kristal berwarna kuning yang merupakan pigmen kayu secang. Kelebihan penggunaan kayu secang sebagai bahan pewarna alami adalah mengobati diare, buang air besar berdarah, malaria, tumor, sifilis dan darah kotor (Anariawati, 2009).

Metode isolasi zat warna dalam kayu secang dapat berpengaruh pada stabilitas warna dari kayu secang terhadap panas. Perlakuan yang bisa di gunakan untuk mendapatkan warna salah satunya adalah ekstraksi, yaitu proses pemisahan dari suatu zat dari campurannya dengan menggunakan pelarut. Pelarut yang digunakan harus dapat mengekstrak substansi yang diinginkan sehingga tidak melarutkan pelarut lain yang tidak diinginkan.

Ekstraksi dengan menggunakan metode konvensional antara lain metode maserasi, soxhletasi dan perkolasi, namun metode ini memiliki kelemahan seperti waktu pelarutan yang lama, hasil ekstraksi yang kurang optimal dan penggunaan pelarut yang cukup banyak. Salah satu metode ekstraksi adalah *Ultrasound Assisted Extraction* (UAE), metode yang memiliki potensi cukup optimal dengan menggunakan gelombang ultrasonik yang memiliki frekuensi 18 kHz – 100 MHz. Gelombang ultrasonik yang digunakan dapat merusak dinding sel dengan cepat sehingga kandungan didalamnya dapat keluar dengan mudah (List dan Schmidt, 1989). Menurut penelitian Azmi dan Nurandea (2017) mengatakan bahwa frekuensi yang memberikan peningkatan hasil ekstraksi terbesar terjadi pada frekuensi 20 dan 40 kHz, dapat memberi peningkatan hasil ekstraksi sebesar 2,9169%.

Metode UAE lebih menghasilkan ekstraksi yang pekat dengan penggunaan pelarut yang tidak banyak tanpa mengurangi kandungan zat aktif didalam bahan. Penelitian yang dilakukan Balachandran *et al.* (2016) melakukan ekstraksi dengan

metode UAE pada jahe yang dapat meningkatkan rendemen sebesar 30%. Ekstraksi yang dilakukan untuk mengambil polifenol, kafein dan asam amino pada teh hijau dapat meningkatkan rendemen pada suhu 65°C (Xia *et al.* 2006).

Penggunaan pelarut metanol dapat menghasilkan aktivitas antioksidan tertinggi pada ekstraksi bamboo laut (*Issis Hippuris*) (Sayuti, 2017). Ekstraksi pewarna merah dan kuning biasanya menggunakan pelarut metanol untuk menghasilkan warna yang sesuai. Hernani *et al.*, (2017) pada penelitiannya dihasilkan intensitas warna ekstrak dengan nilai tertinggi *hue* dari ekstrak yang menggunakan pelarut metanol sebesar (77,95). Viskositas pelarut sangat berpengaruh pada peningkatan rendemen. Viskositas yang tinggi akan menghambat pembentukan kavitas sehingga hasil ekstraksi akan menurun (Mason, 2004).

Prinsip kerja pada ultrasonik untuk ekstraksi pada tumbuhan dengan cara meningkatkan transfer massa dimana menyebabkan naiknya penetrasi pelarut kedalam jaringan tumbuhan lewat efek kapiler. Setelah itu terjadilah proses gelombang kavitas yang akan terbentuk pada dinding sel. Gelombang kavitas tersebut yang dapat memecah dinding sel kayu secang dan menyebabkan permeabilitas jaringan tanaman meningkat sehingga dapat membuat pelarut mudah masuk dan mengikat senyawa yang diinginkan (Wardiyatti, *et al.* 2002).

Penelitian ini juga membandingkan dengan bantuan konvensional dirujuk pada penelitian yang dilakukan Farhana, Hally *et al.* (2015) dalam jurnalnya untuk menentukan suhu dan waktu yang efektif dalam perebusan kayu secang terhadap kandungan brazilin yaitu dengan suhu 70°C selama 20 menit. Nilai absorbansi yang didapatkan sebesar 0,25, 0,251 dan 0,251 sehingga pada menit tersebutlah degradasi terkecil. Hasil pengujian itu memperlihatkan kemungkinan pemanasan yang terlalu lama dan suhu yang terlalu tinggi dapat menyebabkan terdegradasinya brazilin.

Berdasarkan apa yang disampaikan di atas maka akan dilakukan penelitian tentang ekstraksi zat pewarna alami pada kayu secang dengan menggunakan metode UAE dengan pelarut metanol. Optimasi metode UAE untuk ekstrak zat alami kayu secang dilakukan dengan cara melakukan penelitian terhadap variabel rasio waktu dan temperatur ekstraksi menggunakan *Response Surface Methodology* (RSM) dengan bantuan *software* pada minitab versi 19.

1.2 Tujuan Penelitian

Adapun tujuan dari penelitian ini yaitu:

1. Menentukan waktu dan suhu optimum yang dibutuhkan pada tahap ekstraksi zat warna kayu secang untuk rendemen tertinggi dengan metode *Ultrasound Assisted Extraction* (UAE) berdasarkan *Response Surface Methodology* (RSM).
2. Melakukan uji aplikasi pH dan stabilitas terhadap panas dengan melihat absorbansinya pada sampel optimum serta membandingkannya dengan hasil konvensional (perebusan).

1.3 Kerangka Pemikiran

Brazilin merupakan salah satu senyawa antioksidan pada tanaman kayu secang dan termasuk dalam flavonoid sebagai isoflavonoid (Yuwono, 2016). Pada kayu secang, senyawa brazilinlah yang menghasilkan warna kuning untuk digunakan pada pewarna alami minuman (Indriani, 2003). Selain senyawa brazilin pada kayu secang juga mengandung senyawa brazilein yaitu senyawa yang dapat memberikan warna merah kecoklatan yang larut dalam air. Brazilien berasal dari hasil oksidasi brazilin.

Bahan pelarut yang digunakan pada ekstraksi biasanya menggunakan etanol, namun penelitian kali ini akan menggunakan pelarut metanol. Metanol (metil alkohol), pelarut ini bersifat tidak berwarna dengan rumus kimia CH_3OH . Metanol bersifat tidak berwarna, mudah terbakar, dan mudah menguap dengan titik didih $64,5^\circ\text{C}$, titik lebur pada suhu $-97,6^\circ\text{C}$. Metanol sering digunakan dalam ekstraksi senyawa organik, karena pertimbangan harga yang terjangkau dan mudah didapatkan. Kelebihan metanol lainnya yaitu dapat menarik senyawa flavonoid, saponin, tanin dan terpenoid pada tanaman (Astarina *et al.*, 2013)

Ekstraksi dengan metode *Ultrasound Assisted Extraction* (UAE) adalah ekstraksi yang menggunakan bantuan gelombang ultrasonik. Menurut Masson (1990), ekstraksi dengan bantuan ultrasonik tidak memakan waktu yang cukup lama pada senyawa organik yang terkandung pada tanaman atau biji-bijian. Getaran ultrasonik akan memecah dinding-dinding sel maka kandungan yang terdapat didalamnya akan keluar dengan mudah.

Beberapa studi telah di hasilkan dari metode UAE untuk mengetahui rendemen dan efektifitas pada waktu ekstraksi jahe dengan hasil peningkatan 30% rendemen dan waktu yang lebih singkat (Balachandran *et al.*, 2006). Proses pengambilan zat warna alami dengan tahap ini antara lain pengecilan ukuran, ekstraksi dengan metode UAE, penyaringan, pemekatan menggunakan evaporasi, pengeringan dan pengujian.

Penelitian ini digunakan untuk mengetahui waktu dan suhu optimum pada ekstraksi dengan metode *Ultrasound Assisted Extraction* (UAE) dengan bantuan pelarut metanol yang dimaksudkan dapat melarutkan dengan baik senyawa fenol yang berada pada kayu secang karena sama-sama memiliki gugus OH . Penggunaan ultrasonik diusahakan dapat mengekstrak senyawa brazilin dengan cepat.

Metode optimasi dalam penelitian ini menggunakan Response Surface Methodology (RSM) dengan bantuan software minitab yang akan diperoleh kondisi optimum dari beberapa variasi parameter. Pengaruh variasi parameter yang akan dioptimasi dalam ekstraksi diantaranya yaitu waktu dan suhu pengekstraksian. Hasil tersebut akan dibandingkan dengan ekstraksi metode konvensional.

1.4 Hipotesis

Pada penelitian ini diduga ada kondisi yang optimal untuk mengekstrak senyawa brazilin dari dalam kayu secang dengan variasi suhu dan waktu ekstraksi menggunakan metode *Ultrasound Assisted Extraction* (UAE) dengan bantuan *Response Surface Methodology* (RSM) pada software minitab untuk mendapatkan rendemen yang paling tinggi menggunakan waktu yang cepat.

1.5 Kontribusi

Hasil penelitian ini berkontribusi sebagai informasi terapan untuk pihak Politeknik Negeri Lampung, pembaca, masyarakat dan industri. Dalam hal ekstraksi zat warna alami dari kayu secang dengan metode *Ultrasound Assisted Extraction* (UAE) selain itu juga hasil penelitian ini sebagai sumber informasi mengenai pewarna alami dari kayu secang sebagai pengganti pewarna sintetik sehingga dapat diterapkan baik untuk menghasilkan rendemen yang lebih tinggi.

II. TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Ekstraksi

Ekstraksi adalah penyarian zat-zat berkhasiat atau zat aktif dari bagian tanaman, hewan dan beberapa jenis ikan termasuk biota laut. Zat-zat aktif terdapat di dalam sel, namun sel tanaman dan hewan berbeda demikian pula ketebalannya, sehingga diperlukan metode ekstraksi dengan pelarut tertentu dalam mengekstraksinya. Pelarut yang digunakan harus didasarkan pada kelarutan komponen terhadap komponen lain dalam campuran sehingga pelarut tersebut tidak melarutkan komponen yang tidak diinginkan (Wibawa, 2012).

Bahan baku yang diekstrak biasanya berupa bahan yang sudah dikecilkan ukurannya untuk memperluas permukaan bahan sehingga membantu kinerja pelarut. Ekstraksi dibagi menjadi dua golongan yaitu ekstraksi cair-cair dan ekstraksi padat cair. Ekstraksi cair-cair adalah ekstraksi dengan menggunakan pelarut cairan dengan senyawa yang diinginkan terdapat pada larutan cair juga, sedangkan ekstraksi padat cair, senyawa yang akan dipisahkannya terdapat pada padatan dengan bantuan pelarut cairan.

2.1.1 Ekstraksi cair – cair

Ekstraksi cair-cair adalah ekstraksi yang memisahkan senyawa dalam campuran cairan senyawa lain dengan bantuan pelarut. Terdapat 2 tahapan dalam ekstraksi cair-cair ini yaitu pencampuran bahan yang akan diekstraksi dengan pelarut dan pemisahan kedua fase cair sebaik mungkin. Konsentrasi zat terlarut di dalam suatu fasa harus berbeda dengan konsentrasi pada keadaan setimbang, pada hal itulah terjadinya pendorong pelepasan zat terlarut dari zat yang ada. Kondisi setimbang yang tepat akan menentukan jarak sistem gaya dorong (*driving force*) pada ekstraksi (Wibawa, 2012).

Kriteria pelarut yang akan digunakan pada ekstraksi cair-cair untuk menghasilkan ekstrak yang baik yaitu pelarut dapat diambil atau dipisahkan dengan mudah, perbedaan berat jenis pelarut dan zat, tidak mudah terbakar, tidak beracun, tidak membuat alat yang digunakan korosi, tidak bereaksi dengan zat yang akan diekstraksi, dan mudah melarutkan zat terlarut dalam campuran serta harga relatif murah (Martunus & Helwani, 2005).

Salah satu contoh ekstraksi cair-cair adalah teknik ekstraksi berulang dengan bantuan alat corong pisah. Penambahan pengeksrak yang tidak saling campur dengan pelarut awal, kemudian dilakukan penghomogenan sampai terjadi kesetimbangan analit didalam kedua fase (Khopkar, 1990). Prinsipnya pada ekstraksi ini berdasarkan kelarutan senyawa pada pelarut dan yang diekstraksi dapat dipisahkan keduanya pada corong pisah sesuai massa jenis masing- masing.

2.1.2 Ekstraksi padat cair

Ekstraksi padat cair (*leaching*) merupakan metode yang digunakan untuk memisahkan komponen zat yang diinginkan dari padatan yang tidak dapat larut dengan pelarut. Perbedaan konsentrasi solute dipadatan dengan pelarut dan adanya perbedaan kemampuan melarutkan komponen yang diinginkan merupakan gaya dorong (*driving force*) yang digunakan pada ekstraksi padat cair ini. Metode berdasarkan ada tidaknya temperatur tinggi dibagi menjadi dua yaitu ekstraksi secara dingin dan ekstraksi secara panas (Hamdani, 2009).

1. Ekstraksi secara dingin

Metode ekstraksi ini tidak menggunakan temperatur panas tambahan, sehingga hanya menggunakan temperatur suhu ruangan, biasanya digunakan pada senyawa yang mudah rusak apabila menggunakan suhu panas.

a. Perkolasi

Metode ekstraksi ini dilakukan dengan cara bahan yang akan di ekstraksi disusun secara bertumpuk atau dengan cara bahan dihaluskan terlebih dahulu lalu dialirkan dengan pelarut terus menerus sampai pelarut tidak berwarna kembali atau tetap seperti semula (bening). Metode ini masih banyak kekurangan salah satunya adalah penggunaan pelarut yang banyak dan dibutuhkan waktu yang cukup lama (Sarker *et al*, 2006).

b. Maserasi atau Dispersi

Metode ini dilakukan dengan cara merendam bahan yang akan diambil senyawa yang diinginkan dengan pelarut dengan sesekali dilakukan pengadukan. Perendaman umumnya pelarut akan di diganti pada saat 24 jam sampai sudah tidak terlarut kembali digunakannya suhu ruangan dan terlindung dari paparan sinar matahari. Metode ini digunakan untuk bahan yang tidak tahan terhadap suhu panas (terdegradasi karena suhu panas),

penggunaan alat yang mudah ditemui, namun memiliki kekurangan yaitu membutuhkan pelarut yang banyak pada saat ekstraksi tersebut (Sarker *et al.*, 2006).

2. Ekstraksi secara panas

a. Ekstraksi dengan Alat Soxhlet

Metode yang digunakan ekstraksi ini adalah padatan atau bahan yang ingin diekstrak di letakan pada labu destilasi dengan pelarut dipanaskan. Uap yang dihasilkan naik melalui pipa samping dan akan diembunkan kembali dengan pendingin tegak. Selanjutnya bila cairan penyari mencapai sifon, maka seluruh cairan akan turun ke labu alas bulat dan terjadi proses sirkulasi. Demikian seterusnya sampai zat aktif yang terdapat dalam simplisia tersaring seluruhnya yang ditandai jernihnya cairan yang lewat pada tabung sifon (Harborne, 1987).

b. Ekstraksi Refluks

Ekstraksi refluks merupakan metode ekstraksi yang dilakukan pada titik didih pelarut tersebut, selama waktu dan sejumlah pelarut tertentu dengan adanya pendingin balik (kondensor). Pada umumnya dilakukan tiga sampai lima kali pengulangan proses pada rafinat pertama. Kelebihan metode refluks adalah padatan yang memiliki tekstur kasar dan tahan terhadap pemanasan langsung dapat diekstrak dengan metode ini. Kelemahan metode ini adalah membutuhkan jumlah pelarut yang banyak (Irawan, *et al.* 2010).

2.2 Sistem Ultrasonik

Penggunaan ultrasonik telah banyak dipelajari pemanfaatannya dibidang kimia. Ultrasoik digunakan untuk alat pembersih tenaga medis, ultrasonografi (USG), untuk mengetahui ada atau tidaknya sumber air (SONAR = *Sound Navigation and Ranging*), alat komunikasi pada binatang seperti anjing atau kelelawar, penggunaan pada proses kimia kristalisasi, pembuatan katalis dan ekstraksi (Wardiyati, *et al.* 2002).

Sistem *ultrasound bath* memiliki beberapa desain tipe bath yang digunakan, yaitu tank yang memiliki *transducer* dibagian bawah atau biasanya dikenal dengan *ultrasound cleaning bath*. *Tranducer* tidak langsung

bersentuhan dengan cairan didalam bath tetapi melalui media perantara berupa cairan. Tank yang memiliki elemen *transducer* langsung bersentuhan dengan cairan didalam *bath* desain ini disebut *ultrasound bath reactor*. Tank yang memiliki elemen *transducer* tertutup dan dirancang untuk tercelup ke dalam cairan didalam *bath*. *Cup-horn device* yang merupakan pelengkap dalam sistem probe.

Berdasarkan frekuensi yang digunakan, sistem *ultrasonic bath* diklasifikasikan menjadi dua tipe. Tipe pertama adalah *ultrasonic bath-low frequency*. *Ultrasonic bath-low frequency* umumnya memiliki range frekuensi sebesar 20-100 kHz, tipe ini adalah tipe sederhana yang dapat diaplikasikan dilaboratorium. Desain alat yang digunakan untuk tipe ini adalah *ultrasonic cleaning bath* (Mason, 2004).

Tipe kedua yaitu *ultrasonic bath-high frequency* dengan range frekuensi 100 kHz–1 MHz. *Ultrasonic bath-high frequency* biasa diaplikasikan untuk suatu proses *sonochemistry* yang kompleks dan umumnya alat ultrasonik yang digunakan tidak mudah ditemukan di pasaran. Reaktor yang digunakan untuk melakukan *ultrasonic bath-high frequency* memerlukan desain khusus dan harganya relative lebih mahal (Wardiyati, *et al.* 2002).

Cara kerja metode ekstraksi menggunakan ultrasonik adalah gelombang ultrasonik yang terbentuk akan menghasilkan efek kavitasi pada sekeliling bahan yang akan diekstraksi sehingga terjadi pemanasan pada bahan yang akan diekstraksi. Efek kavitasi tersebutlah yang akan mengacaukan dinding sel sehingga pelarut yang digunakan dengan mudah masuk dan mengikat senyawa di dalamnya, pemanasan lokal yang terjadi dapat meningkatkan hasil rendemen. Efek mekanik yang ditimbulkan adalah meningkatkan penetrasi larutan kedalam dinding sel, mempercepat pelepasan senyawa dan meningkatkan transfer massa (Liu, 2010).

Keuntungan menggunakan sistem *ultrasound bath*, yaitu *Ultrasound bath-low frequency* merupakan metode yang dapat diaplikasikan untuk skala laboratorium. Pada sistem *ultrasound bath*, *acoustic field* akan terdistribusi secara merata pada cairan dalam tangki, tidak memerlukan modifikasi alat, cukup menggunakan peralatan gelas laboratorium, prosesnya tidak mengakibatkan perubahan yang begitu signifikan pada struktur kimia, senyawa dan partikel bahannya (Lida *et al.* 2002) dan memiliki harga yang murah. *Ultrasonic cleaning*

bath yang kita ketahui selama ini banyak digunakan di bidang medis. Sekarang ini ultrasonik jenis *cleaning bath* dikembangkan penggunaannya yaitu, untuk proses kimia seperti ekstraksi, polimerisasi, sintesis dan kristalisasi.

2.3 Zat Pewarna Makanan

Warna merupakan faktor penting penunjang daya tarik minuman terhadap suatu produk untuk konsumen. Zat pewarna adalah bahan tambahan untuk memberikan warna tertentu pada makanan agar tidak terlihat pucat pada saat pengolahan atau penyajian. Menurut PERMENKES RI No.722/Menkes/Per/IX/1988, zat pewarna adalah bahan tambahan pada makanan untuk memberikan warna atau memperbaiki penampilan produk.

Senyawa untuk pewarna alami adalah bahan yang biasanya terdapat pada daun, buah, kulit, atau kayu pada tumbuhan dan mikroorganisme yang telah tersedia di alam dan dapat di konsumsi. Warna yang dihasilkan beragam merah, oranye, kuning biru dan coklat. Senyawa kimia pewarna alami yang penting diantaranya adalah Flavonoid, xantofil, karotenoid, dan *tetrapirroles* (Titiek, 2015) sedangkan pewarna sintetik merupakan zat warna yang mengandung bahan kimia buatan. Pewarna sintetik mudah didapat dan lebih sering di gunakan karena lebih bervariasi dan harga yang terjangkau. Perkembangan industri pangan, kosmetik dan farmasi secara perlahan meninggalkan pewarna alami ke pewarnaan sintesis dikarenakan terbatasnya jumlah pewarna alami.

Rodhamin B dan *Methanil Yellow* biasa digunakan masyarakat Indonesia. Pewarna tersebut merupakan pewarna sintetik yang biasa digunakan untuk tekstil ataupun plastik. Kedua zat tambahan pada makanan tersebut berbahaya pada kesehatan karena bahan tersebut dapat mengakibatkan efek seperti penyakit jantung, kanker dan stroke (Depkes, 2006). Pembuangan limbah pewarna sintesis juga dapat mengakibatkan pencemaran lingkungan dan dapat berbahaya karena beberapa pewarna bersifat karsinogenik, menimbulkan kekeruhan dll. (Kant, 2012).

Berdasarkan sumbernya, zat pewarna alami dibagi atas:

1. Zat pewarna alami yang berasal dari tanaman, seperti: antosianin, karotenoid, betalains, klorofil, dan kurkumin.
2. Zat pewarna alami yang berasal dari aktivitas mikrobial, seperti: zat pewarna dari aktivitas *Monascus sp*, yaitu pewarna angkak dan zat

pewarna dari aktivitas ganggang.

3. Zat pewarna alami yang berasal dari hewan dan serangga, seperti: Cochineal dan zat pewarna heme.

Pewarna alami yang berasal dari tumbuhan mempunyai berbagai macam warna yang dihasilkan, hal ini dipengaruhi oleh beberapa faktor, seperti jenis tumbuhan, umur tanaman, tanah, waktu pemanenan dan faktor-faktor lainnya. Beberapa senyawa pigmen alami dan sifatnya dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Jenis Senyawa Pigmen Alami dan Sifatnya

Jenis Pigmen	Jumlah Senyawa	Warna	Sumber	Pelarut	Kestabilan
Antosianin	120	Jingga, merah, biru	Tanaman	Air	Peka terhadap perubahan pH dan panas
Flavonoid	600	Tidak berwarna	Umumnya Tanaman	Air	Tahan panas
Leukoantosianin	20	Tidak berwarna	Tanaman	Air	Tahan panas
Tanin	20	Tidak berwarna	Tanaman	Air	Tahan panas
Betalain	70	Kuning, merah	Tanaman	Air	Peka terhadap panas
Kuinon	200	Kuning sampai hitam	Tanaman	Air	Tahan panas
Xanton	30	Kuning	Tanaman	Air	Tahan panas
Katotenoid	300	Tidak berwarna	Tanaman	Lemak	Peka terhadap panas
Klorofil	25	Hijau, coklat	Tanaman	Lemak Air	Tahan panas
Pigmenheme	6	Merah, coklat	Tanaman	Air	Peka terhadap panas

Sumber: Clydesdale & Francis, 1979

Keuntungan dalam penggunaan pewarna alami adalah, tidak adanya efek samping bagi kesehatan, dapat berperan sebagai bahan pemberi flavor untuk menambah rasa pada makanan, zat anti mikrobia, dan antioksidan, aman dikonsumsi, warna lebih menarik, terdapat zat gizi, mudah didapat dari alam.

Namun penggunaan zat pewarna alami dibandingkan dengan zat pewarna sintetis memiliki kekurangan, yaitu: pewarnaannya yang lemah, kurang stabil dalam berbagai kondisi, aplikasi kurang luas, cenderung lebih mahal, seringkali

memberikan rasa dan flavor khas yang tidak diinginkan, tidak stabil pada saat proses pemasakan, konsentrasi pigmen rendah, stabilitas pigmen rendah, keseragaman warna kurang baik, spektrum warna tidak seluas seperti pada pewarna sintetik, susah dalam penggunaannya, pilihan warna sedikit atau terbatas.

2.4 Tanaman Secang

Kayu secang (*Caesalpinia sappan L.*) merupakan tumbuhan perdu yang memanjat dan merupakan pohon kecil yang tingginya 5 sampai 10 meter. Tumbuhan ini umumnya tumbuh pada pegunungan yang berbatu tetapi beriklim tidak terlalu dingin pada ketinggian 500-1000 mdpl (Astina, 2010). Tanaman secang tidak toleran terhadap kondisi tanah yang basah, lebih menyukai daerah dengan curah hujan tahunan 700-4300 mm dan dengan suhu 24-27,5°C, serta pH tanah 5-7,5. Tanaman ini juga mampu tumbuh di daerah yang sangat kering (Hasriani, 2012)

Akar tanaman secang berserabut dan berwarna gelap. Bagian batangnya dapat mencapai diameter 14 cm berwarna coklat keabuan, daunnya bertumpu, dan bersirip ganda. Bunganya berwarna kuning, dan berbuah polong yang merekah setelah matang, berbentuk lonjong sampai bulat telur sungsang, pipih mendatar, permukaannya licin serta ujungnya berparuh, berukuran (7-9) cm x (3-4) cm, masih muda berwarna hijau kekuningan, semakin tua berubah menjadi berwarna coklat kemerahan, berisi 2-5 butir biji yang berbentuk jorong, memipih, berwarna coklat (Heyne, 1987). Gambar tanaman secang dapat dilihat pada Gambar 1.



(a) Pohon Secang



(b) Bagian Kayu Secang

Gambar 1. Tanaman secang (*Caesalpinia sappan L.*) koleksi Kebun Tanaman Obat Jurusan Farmasi Universitas Andalas Padang (Rina, O. 2015).

Kayu secang memiliki rasa sedikit manis hampir tidak berbau dan sering juga digunakan sebagai obat untuk berbagai macam penyakit seperti luka, batuk berdarah (muntah darah), buang air besar berdarah, darah kotor, penawar racun, sipilis, penghenti pendarahan, pengobatan pasca bersalin, demam berdarah, dan katarak mata. Kayu secang mengandung komponen yang memiliki aktivitas antioksidan dan antimikroba (Sundari *et al.*, 1998). Klasifikasi kayu secang menurut Tjitropoepomo, (2005):

Divisi	: Spermatophyta
Sub divisi	: Angiospermae
Kelas	: Dicotyledone
Bangsa	: Resales
Suku	: Caesalpiniaeeae
Genus	: <i>Caesalpinia</i>
Spesies	: <i>Caesalpinia sappan Linn</i>

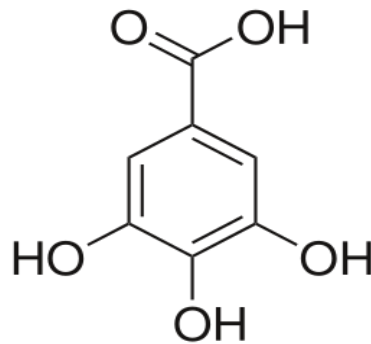
Kayu secang mengandung alkaloid, minyak atsiri, tannin, brazilin, flavonoid. Dari komponen yang paling menarik adalah zat warnanya. Kayu secang jika dilarutkan dalam air akan memberikan warna merah jambu yang menarik, dan diketahui bahwa brazilin yang dapat menimbulkan warna tersebut. Secara tradisional, pemanfaatan tanaman secang oleh masyarakat sudah cukup luas. Bagian tanaman secang yang sering digunakan adalah kayu dalam potongan- potongan atau serutan kayu. Tetapi selain itu, bagian lain dari tanaman secang yang dimanfaatkan adalah kayu, daun, buah, dan biji.

2.4.1 Kandungan Kayu Secang

Kayu secang apabila diseduh dengan air panas akan menghasilkan warna merah yang dinamakan sappanin. Zat antioksidan yang terdapat pada tumbuhan kayu secang akan bersifat warna yang berubah-ubah bila diseduh dengan air panas, hasil pada seduhannya akan berubah apabila semakin lama proses penyeduhannya. Kandungan yang terkandung pada kayu secang yaitu asam galat, tanin, resin, resorsin, oscimene, minyak atsiri, brazilin dan brazilein. Dalam kandungan kayu secang yang telah di uji fitokimia menunjukkan terdapat senyawa kimia yaitu, flavonoid, alkaloid dan saponin (Sufiana & Harlia, 2012). Kandungan zat pada serbuk secang juga banyak terkandung khasiat untuk tubuh.

1. Asam Galat

Asam galat adalah senyawa fenol yang memiliki kegunaan sebagai sitotoksik yang digunakan untuk melawan sel kanker tanpa merusak sel tubuh yang lain, antivirus, antijamur dan antioksidan. Senyawa ini terdapat pada kandungan metabolit sekunder tanaman (Vazirian *et al.*, 2011). Apabila glukosa bergabung dengan senyawa asam galat akan membentuk menjadi tanin terhidrolisis (Hangerman, 2002). Struktur kimia asam galat dapat dilihat pada Gambar 2.

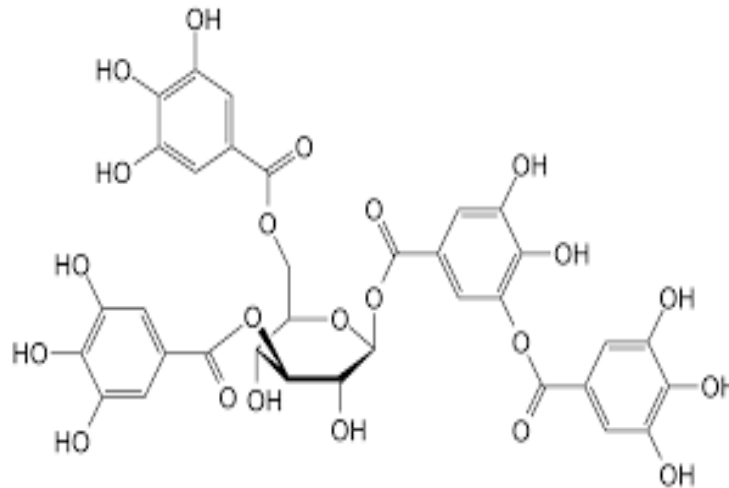


Gambar 2. Struktur Kimia Asam Galat

2. Tanin

Tanin secara umum terdiri dari dua jenis yaitu tanin terkondensasi dan tanin terhidrolisis. Kedua jenis tanin ini terdapat dalam tumbuhan, tetapi yang paling dominan terdapat dalam tanaman adalah tanin terkondensasi. Tanin terkondensasi akan terjadi karena reaksi kondensasi antar flavonoid, sedangkan tanin terhidrolisis akan terbentuk dalam reaksi esterifikasi asam fenolat dan glukosa (Heinrich, *et al.* 2004).

Tanin yang bereaksi dengan dan menggumpalkan protein, atau berbagai senyawa organik lainnya termasuk asam amino dan alkaloid. Tanin terutama dimanfaatkan orang untuk menyamak kulit agar awet dan mudah digunakan. Tanin juga digunakan untuk menyamak (mengubar) jala, tali, dan layar agar lebih tahan terhadap air laut. Selain itu tanin dimanfaatkan sebagai bahan pewarna, perekat dan mordant. Tanin terhidrolisis ataupun tanin terkondensasi memiliki khasiat sebagai antiinflamatori, antioksidan, dan antidiare. Tanin yang terkondensasi memiliki khasiat khusus yaitu hipokolesterolemik (Mills & Bone, 2000). Struktur kimia tanin terdapat pada Gambar 3.



Gambar 3. Struktur Kimia Tanin

3. Resin

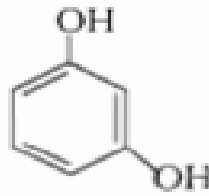
Resin adalah senyawa campuran dari berbagai senyawa polimer alam (terpentin) yang terbentuk padatan atau semi padat. Resin alam merupakan resin yang telah teroksidasi secara alami. Resin alam berbentuk padatan, dengan warna mengkilap, mudah meleleh apabila terkena panas, dan mudah rapuh (Sedtler *et al.* 1975 dalam Namiroh 1998).

Resin penukar ion dibagi menjadi 2 berdasarkan gugus fungsionalnya, yaitu resin penukar anion dan resin penukar kation. Resin penukar anion adalah resin yang mengandung anion yang dapat dipertukarkan, sedangkan resin kation adalah mengandung kation yang dapat dipertukarkan (Lestari, 2014).

4. Resorsin

Resorsin adalah senyawa difenol yang memiliki daya antistiseptik dan toksisitasnya lebih rendah dari pada fenol. Resorsin banyak digunakan untuk pasta gigi dan salep dengan kadar resorsin 10-20% sebagai antiseptik dan keratolitik pada penyakit kadas, infeksi parasitik, dermatitis dan aksem. Resorsin sangat lemah pada beberapa fungsinya karena diikat oleh protein (Wilson & Gisvold, 1982).

Sifat fisika yang dimiliki resorsin yaitu berbentuk kristal jarum putih, baunya yang khas, lunak, apabila terkena paparan sinar matahari berwarna merah muda, rasanya yang manis/pahit. Titik didih pada resorsin yaitu 280°C dengan titik lebur 109-111°C dan berat jenisnya 1,272. Sifat kimia resorsin yaitu memiliki pH 5,2 (O'Neil & Maryadele. 2001).



Gambar 4. Struktur Kimia Resorsin

5. Minyak Atsiri

Minyak atsiri adalah kelompok besar minyak nabati atau minyak yang berasal dari tumbuh-tumbuhan yang merupakan dasar dari wangi-wangian atau minyak gosok untuk pengobatan alami dan memiliki aroma khas. Beberapa jenis tanaman sebagai penghasil minyak atsiri yang dikenal di Indonesia, diantaranya akar wangi, nilam, sereh wangi, cengkeh, pala, kayu manis, dan lain sebagainya (Kemendag RI, 2011).

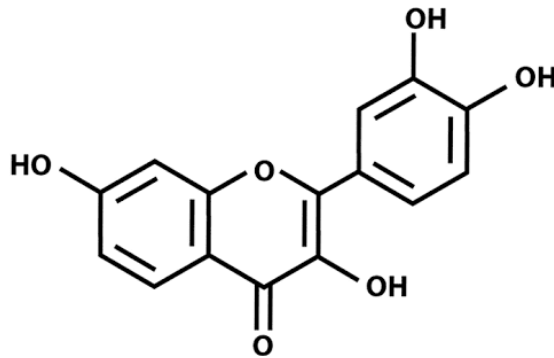
Minyak atsiri memberikan aroma tertentu dan khas pada tumbuhan. Saat ini minyak atsiri sudah digunakan sebagai parfum, kosmetik, antibiotik, antioksidan, imunostimulon mengurangi stres, dan terapi bagi penyakit ringan (Buchbauer, 2010).

6. Flavonoid

Senyawa flavonoid adalah senyawa polifenol yang mempunyai dua cincin aromatik yang dihubungkan oleh 3 atom karbon yang dapat atau tidak dapat membentuk cincin ketiga. Struktur kimia flavonoid dapat dilihat pada Gambar 5. Flavonoid terdapat dalam semua tumbuhan hijau sehingga dapat ditemukan pada setiap ekstrak tumbuhan. Flavonoid memiliki sifat berpotensi sebagai penghambat pertumbuhan sel kanker dan antioksidan (Singh, *et al.* 2005)

Flavonoid merupakan kandungan khas tumbuhan hijau dan salah satu senyawa aktif yang menjadi penelitian peneliti dalam mengembangkan obat tradisional Indonesia. Hal penting dari penyebaran flavonoid dalam tumbuhan adalah, adanya kecenderungan kuat bahwa tumbuhan yang secara taksonomi berkaitan akan menghasilkan flavonoid yang jenisnya serupa. Jadi informasi tumbuhan yang diteliti seringkali didapatkan dengan melihat pustaka mengenai

flavonoid terdahulu dalam tumbuhan yang berkaitan, misalnya dari marga atau suku yang sama.



Gambar 5. Struktur Kimia Flavonoid

7. Alkaloid

Alkaloid banyak digunakan dalam bidang pengobatan dan merupakan golongan metabolit sekunder pada tanaman. Alkaloid dibentuk dari asam-asam amino seperti fenilalanin, triptofan, lisin, tirosin dan ornitin. Terdapat pula gugus basa sebagai gugus rantai samping yang terkandung dalam kolkhisin pada senyawa aromatik (Harborne, 1987).

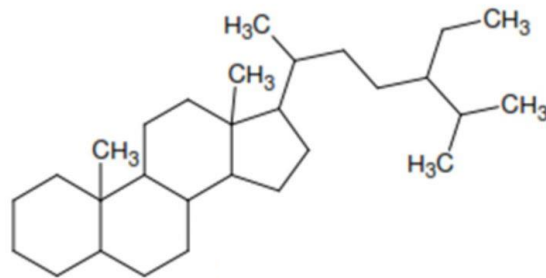
Alkaloid berfungsi sebagai antibakteri yang dapat menghambat pembentukan komponen penyusun peptidoglikan pada sel bakteri (Rachmawaty *et al.*, 2008). Kerusakan dinding sel bakteri terjadi apabila dicegah ikatan silang peptidoglikan pada tahapan akhir sintesis dinding sel dengan cara menghambat protein pengikat.

8. Saponin

Saponin adalah jenis glikosida yang banyak di temukan dalam tumbuhan. Memiliki karakteristik berupa buih apabila di reaksi dengan air apabila di kocok dan bertahan cukup lama. Saponin tidak mudah larut dalam eter tetapi mudah larut dalam air. Struktur kimia saponin dapat dilihat pada Gambar 6.

Saponin yang banyak terkandung dalam tanaman telah lama digunakan untuk pengobatan tradisional (Wink, 2008). Saponin merupakan senyawa dalam bentuk glikosida yang tersebar luas pada tanaman tingkat tinggi serta beberapa hewan laut dan merupakan kelompok senyawa yang beragam dalam struktur, sifat fisikokimia dan efek biologisnya Saponin diklasifikasikan menjadi 2 yaitu: saponin steroid dan saponin triterpenoid. Saponin steroid tersusun atas inti steroid dengan

molekul karbohidrat. Steroid saponin dihidrolisis menghasilkan suatu aglikon yang dikenal sebagai saraponin. Tipe saponin ini memiliki efek anti jamur.



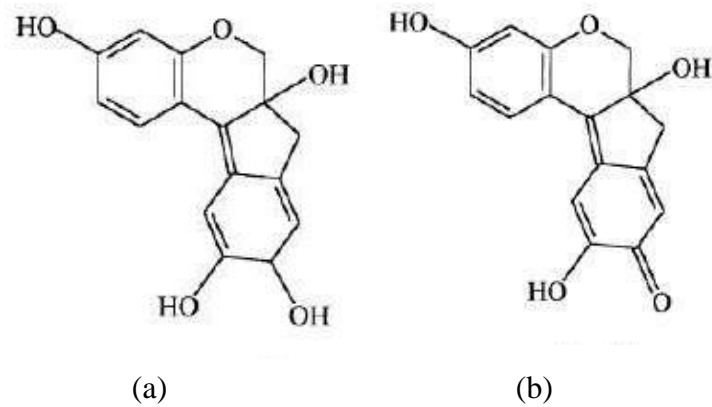
Gambar 6. Struktur Kimia Saponin

2.5 Brizilin dan Brazilein

Brazilin merupakan senyawa antioksidan yang mempunyai katekol dalam struktur kimianya. Menurut Indriani (2003), kayu secang dapat digunakan sebagai pewarna alami karena mengandung brazilin berwarna merah yang bersifat mudah larut dalam air panas. Ditambahkan oleh Holinesti (2009), brazilin ($C_{16}H_{14}O_5$) memiliki warna kuning sulfur jika dalam bentuk murni, dapat dikristalkan, larut dalam air, jernih mendekati tidak berwarna dan berasa manis.

Alkali dapat membuat larutan brazilin semakin merah, sedangkan eter dan alkohol menimbulkan warna kuning pucat terhadap larutan brazilin. Terjadinya warna merah ini disebabkan oleh terbentuknya brazilein. Brazilin jika teroksidasi akan menghasilkan senyawa brazilein yang berwarna merah kecokelatan dan dapat larut dalam air. Brazilin termasuk ke dalam flavonoid sebagai isoflvanoid (Holinesti, 2009).

Stabilitas warna pigmen brazilein juga dipengaruhi oleh kondisi keasaman atau pH larutan. Pada pH 2-5 pigmen brazilein berwarna kuning sedangkan pada pH 6-7 berwarna merah, dan pada pH 8 ke atas berwarna merah keunguan (Holinesti, 2009). Dalam penelitian Maharani (2003), tentang stabilitas pigmen brazilein pada kayu secang didapatkan bahwa suhu dan pemanasan, sinar ultraviolet, adanya oksidator dan reduktor serta penambahan metal mempengaruhi stabilitas dan mengakibatkan terjadinya degradasi pada pigmen brazilein. Struktur kimia brazilein dan brazilin dapat dilihat pada Gambar 7 dan sifat fisik kimia brazilein pada Tabel 2.



Gambar 7. a) Struktur kimia brazilin b) Struktur kimia brazilein (Indriani, 2003)

Tabel 2. Sifat fisik dan kimia brazilein

Parameter sifat fisik dan kimia	Karakteristik
Titik Leleh	150°C
Rapat Optik	± 120°C
Suhu Peruraian	>130°C
Aroma	Aromatik
pH	4,5 – 5,5
Warna	Kuning – merah
Kelarutan	a. Sedikit larut dalam air dingin b. Mudah larut dalam air panas c. Larut dalam alkohol dan eter d. Larut dalam larutan alkali hidroksi

Sumber: Holinesti, (2009).