

EKSTRAKSI DAN KARAKTERISASI PIGMEN DARI KULIT BUAH RAMBUTAN (*Nephelium lappaceum*) var. BINJAI

Lydia*, Simon B. Widjanarko**, Tri Susanto**

Abstract

Rambutan fruits (*Nephelium lappaceum*) is one of tropical fruit having red coloured rinds, which may be due to anthocyanins content. This research was focused on finding optimal concentration of ethanol as solvent in the extraction of colouring matters and characterization of its properties.

Two phases of laboratory works were carried out, first was concentration of ethanol (70, 75, 80, 85, 90 and 95%), second was characterization of colouring matters affected by pH, heating, temperature, oxidator-reducers etc.

Results of these experiments showed that 95% ethanol was the right concentration for extraction of colouring matters having maximal absorbancy of 0,24; pH of 1,06; anthocyanin concentration of $4,1 \times 10^{-3}$ mg/ml; rendement of 13,67%. Characters of anthocyanin as follows : (1) Absorbancy at 30°C was 0,95 and at 100°C was 0,75 (2) Heated for 1 hour and 2 hours at 100°C resulting in absorbancy of 0,73 and no absorbancy, respectively (3) Reduction of absorbancy due to increase in pH with absorbancy of 0,75; 0,31 and no absorbancy at the pH of 3; 4; 5 respectively (4) Effect of reductor after 12 hours storage producing absorbancy of 0,52 (5) Effect of electric light for 24 hours showing absorbancy of 0,30, while 0,35 due to sunlight (6) Storage in cool room (15°C) for 7 days showing higher absorbancy of 0,24 compared to 0,09 stored in room temperature.

Keywords : Anthocyanin, Rambutan rind, Extraction, Characterization

PENDAHULUAN

Indonesia adalah salah satu negara tropis yang dikenal memiliki beraneka ragam jenis tanaman buah-buahan dan sayur-sayuran. Diantara berbagai buah-buahan tersebut, buah rambutan merupakan salah satu jenis buah yang digemari karena kandungan vitamin C-nya yang tinggi dan rasanya manis (Anonimous 1981).

Buah rambutan (*Nephelium lappaceum*) merupakan buah musiman yang berasal dari daerah tropis (Laksmi *et al.* 1989). Dipilihnya buah rambutan varietas Binjai dalam penelitian ini karena banyak terdapat di Jawa Timur dan memiliki warna kulit merah tua.

Penelitian terdahulu yang memiliki famili sama dengan buah rambutan, yang telah dilakukan adalah ekstraksi pigmen antosianin dari kulit buah lyche (Lee and Wicker 1991). Penelitian tentang pigmen kulit buah rambutan sebagai pewarna alami sampai saat ini belum dilakukan, untuk itu maka pada penelitian ini akan dicoba mengekstraksi pigmen antosianin dari kulit buah rambutan dengan tujuan dapat dimanfaatkan sebagai pewarna alami.

Dipilihnya etanol sebagai pelarut dalam mengekstrak didukung oleh banyak literatur (Gross 1987, Rahayu 1989, Lee and Wicker 1991, Budiarto 1991, Fabre *et al.* 1993, Gao and Mazza 1996, Shi *et al.* 1992, Viguera *et al.* 1996, Hanum 2000) yang menyebutkan bahwa antosianin adalah pigmen yang sifatnya polar dan akan larut dengan baik dalam pelarut-pelarut polar. Warna merah pada kulit buah rambutan diduga mengandung pigmen antosianin oleh sebab itu pada penelitian ini akan dicoba menggunakan pelarut etanol dengan

* Program Studi Teknologi Hasil Pertanian, Program Pasca Sarjana Universitas Brawijaya Malang

** Guru Besar Teknologi Hasil Pertanian Universitas Brawijaya Malang

berbagai konsentrasi sehingga diketahui konsentrasi etanol yang tepat untuk mengekstrak kulit buah rambutan dan menghasilkan intensitas warna yang maksimal.

METODOLOGI PENELITIAN

Penelitian dilakukan pada bulan November 2000 – Februari 2001. Pelaksanaan penelitian di laboratorium MIPA-Kimia Universitas Brawijaya, dan laboratorium Teknologi Pangan Universitas Brawijaya Malang.

Penelitian ini terdiri dari dua tahap penelitian. Tahap I bertujuan untuk mencari konsentrasi pelarut yang tepat untuk mengekstraksi kulit buah rambutan secara optimal. Penelitian ini menggunakan Rancangan Acak Kelompok faktorial dengan faktor tunggal (etanol 70, 75, 80, 85, 90 dan 95%) dan masing-masing perlakuan diulang 4 kali.

Penelitian Tahap II : Karakterisasi Pigmen Kulit Buah Rambutan. Konsentrat yang terbaik digunakan sebagai dasar untuk penelitian tahap kedua ini. Tujuan penelitian tahap dua adalah untuk karakterisasi pigmen kulit buah rambutan *varietas Binjai* yang tepat sehingga menghasilkan stabilitas yang maksimal terhadap lingkungan (pH, pemanasan, cahaya, penyimpanan maupun reduktor-oksidator).

Diagram alir penelitian dapat dilihat pada Gambar 1.

1. Pengaruh suhu.

Pekatan pigmen cair (konsentrat) dilarutkan sebanyak 2 ml dalam 100 ml aquades. Konsentrat dipanaskan pada suhu 30°C dan 100°C selama 1 jam. Volume dikembalikan ke volume awal dengan menambah air suling panas, kemudian diukur absorbansinya pada panjang gelombang 400 – 600nm.

2. Pengaruh lama pemanasan.

Sepuluh ml dari larutan dimasukkan ke dalam botol kemudian dipanaskan pada suhu 100°C selama 2 jam. Volume dikembalikan ke volume awal. Setiap interval waktu 1 jam diukur absorbansinya pada panjang gelombang 400 – 600 nm.

3. Pengaruh Sinar matahari.

Sepuluh ml dari larutan dimasukkan ke dalam tabung reaksi kemudian dijemur dibawah sinar matahari mulai pukul 09.00 sampai pukul 15.00 selama 4 hari berturut-turut sehingga total penyinaran adalah 24 jam. Setiap 6 jam sekali dilakukan pengukuran absorbansi pada panjang gelombang 400 – 600 nm.

4. Pengaruh sinar lampu.

Sepuluh ml dari larutan dimasukkan ke dalam tabung reaksi kemudian disinari oleh lampu dengan kekuatan 20 watt selama 48 jam dan setiap 12 jam sekali, dilakukan pengamatan terhadap absorbansinya pada panjang gelombang 400 – 600 nm.

5. Pengaruh pH.

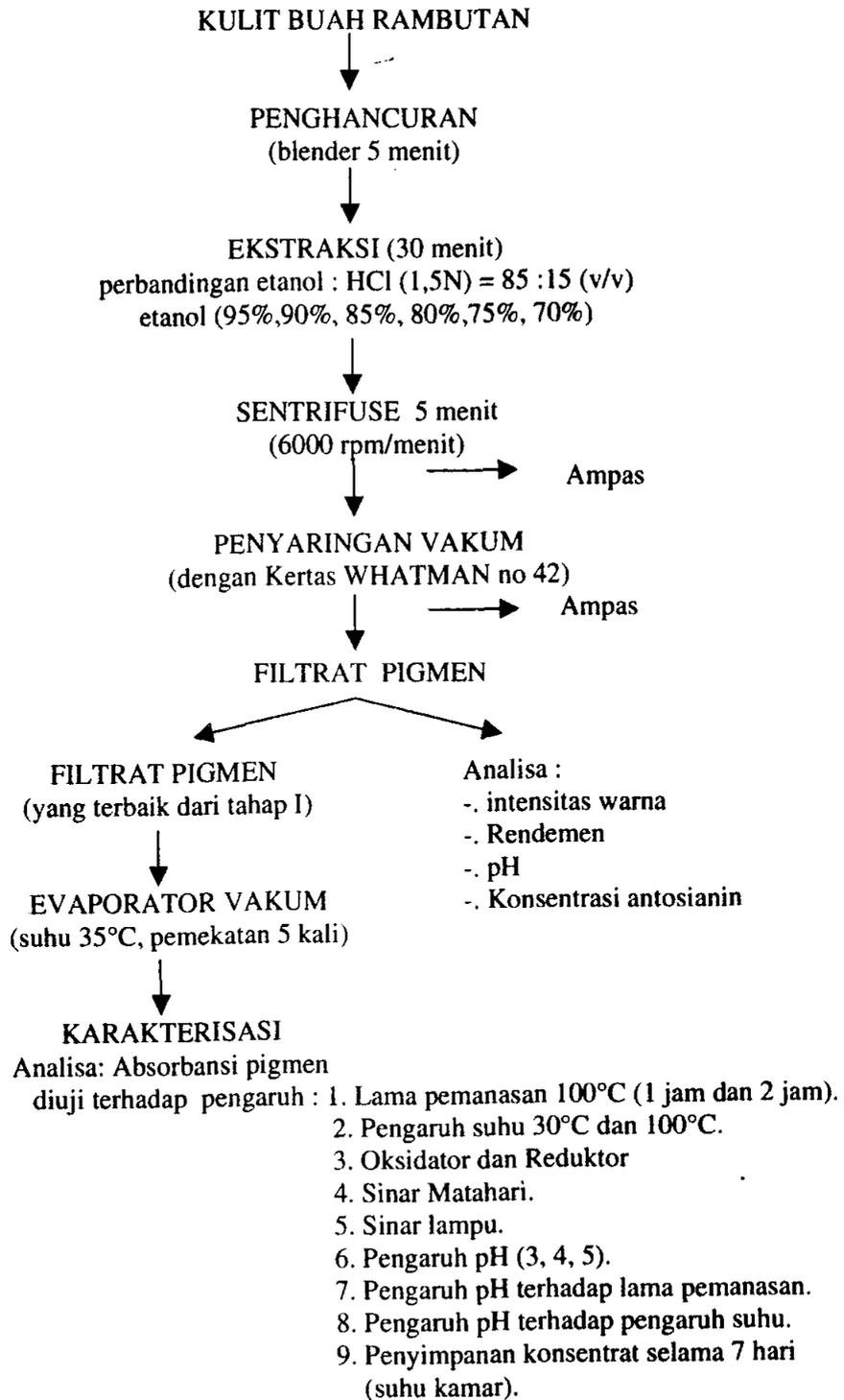
Stabilitas ekstrak pigmen dibuat dalam 3 tingkat keasaman (pH: 3, 4, 5). Konsentrat pigmen sebanyak 2 ml dilarutkan dalam 100ml buffer asam sitrat sesuai dengan variasi pH. Kemudian dilakukan pengamatan terhadap pengaruh sinar matahari, sinar lampu, lama pemanasan, suhu. Pengukuran absorbansi dilakukan pada panjang gelombang 400 – 600 nm.

6. Pengaruh Oksidator-reduktor.

Sepuluh ml dari masing-masing larutan dimasukkan ke dalam tabung reaksi dan masing-masing ditambahkan oksidator H₂ O₂ 30% sebanyak 1 ml, reduktor asam askorbat sebanyak 5 mg, kemudian disimpan pada suhu kamar selama 12 jam, setiap 3 jam sekali dilakukan pengukuran absorbansi pada panjang gelombang 400 – 600 nm.

7. Pengaruh kondisi penyimpanan.

Konsentrat disimpan pada suhu kamar dan pada suhu dingin (15°C) setelah 7 hari dilakukan pengenceran yaitu pekatan pigmen cair dilarutkan sebanyak 2 ml dalam 100ml air kemudian diukur absorbansinya pada panjang gelombang 400 – 600 nm.



Gambar 1. Diagram Alir Pengaruh Konsentrasi Etanol terhadap Pigmen Kulit Rambutan (Penelitian I) dan Karakterisasi Pigmen (Penelitian II)

HASIL DAN PEMBAHASAN

Penelitian Pendahuluan

Pada ekstrak kulit buah rambutan dimungkinkan mengandung pigmen antosianin karena dengan perlakuan penambahan basa (alkali), larutan filtrat berubah menjadi coklat kekuningan kemudian dengan penambahan asam larutan filtrat menjadi warna merah lagi. Sakidja (1989) menjelaskan bahwa sifat kimia antosianin sangat dipengaruhi oleh pH, bila ekstrak antosianin ditambahkan alkali, pigmennya akan berubah warna menjadi hijau yang seringkali berakhir dengan warna kuning, tetapi bila ekstrak antosianin direaksikan dengan senyawa yang bersifat asam maka ekstrak akan berubah warna menjadi merah lagi. Terjadinya perubahan warna tersebut disebabkan perubahan struktur antosianin akibat pengaruh ion H^+ dan OH^- .

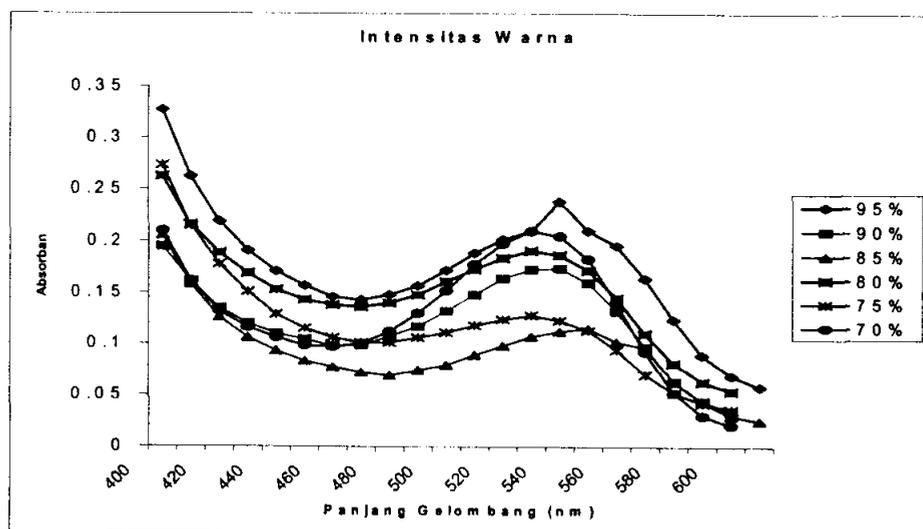
Diteliti juga pengaruh blanching pada awal perlakuan dengan tujuan untuk menghambat kerja enzim phenolase (Tabel 1). Hasil akhir menunjukkan bahwa pengaruh blanching menyebabkan browning. Hal ini diduga disebabkan suhu blanching dan waktu blanching yang terlalu lama dan kondisi kulit buah rambutan yang tipis sehingga blanching mempengaruhi warna konsentrat.

Penelitian Tahap I a. Intensitas Warna

Nilai rerata pengamatan intensitas warna filtrat dari ekstrak kulit buah rambutan memiliki absorbansi maksimal antara 0,12 sampai 0,24 (Tabel 2) pada panjang gelombang 530 - 535 nm. Hasil analisis ragam menunjukkan bahwa perlakuan konsentrasi alkohol memiliki pengaruh nyata ($p \leq 0,05$) terhadap intensitas warna.

Tabel 1. Pengaruh blanching terhadap ekstrak kulit rambutan

	Warna	Penyimpanan 7 hari
Diblanching	Merah kecoklatan	Menggumpal
Tidak diblanching	Merah cerah	Tidak menggumpal



Gambar 2. Spektrum absorbansi terhadap pengaruh konsentrasi etanol

Pada Gambar 2 terlihat bahwa intensitas warna yang memiliki absorbansi maksimal dengan nilai 0,24 adalah konsentrasi alkohol 95%. Penurunan konsentrasi menyebabkan penurunan intensitas warna. Hal ini diduga bahwa secara kimia, antosianin memiliki bentuk glikosida yang tersusun dari 1 atau 2 karbohidrat dan suatu antosianidin. Sebagai glikosida, antosianin larut dalam air tetapi setelah mengalami hidrolisis, maka bentuk non glikosidanya (antosianidin) kurang larut dalam air. Hasil ini sesuai dengan penelitian Rahayu (1989) yang menyatakan bahwa untuk ekstrak bunga sepatu, alkohol 95% ternyata efektif digunakan. Hal ini disebabkan karena pada pelarut alkohol 95% komponen bunga lebih optimal terdifusi kelarutannya dan lebih mudah dibandingkan pada pelarut alkohol 70%, sehingga lebih efektif. Selain itu diduga bahwa antosianin kulit rambutan memiliki tingkat kepolaran yang sama dengan etanol 95% sehingga antosianin kulit rambutan tersebut dapat larut dengan baik pada etanol 95%. Budiarto (1991) mengekstraksi kulit buah manggis, menggunakan solven air, metanol dan etanol, ternyata intensitas warna ekstrak dengan air lebih rendah dibandingkan metanol dan etanol. Hal ini diduga polaritas senyawa tersebut rendah dibandingkan dengan air sehingga pelarut yang baik untuk ekstraksi adalah solven yang kurang polar.

b. pH

Rerata pengamatan nilai pH ekstrak kulit rambutan berkisar antara 1,05 – 1,27 (tabel 2). Hasil analisis ragam menunjukkan bahwa konsentrasi pelarut (etanol : HCl) berpengaruh nyata (p = 0,05) terhadap pH.

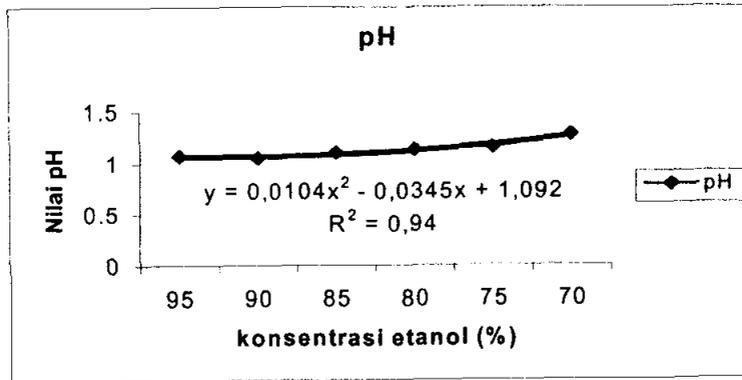
Konsentrasi etanol 70% : 1,5N HCl menunjukkan nilai 1,27 yang merupakan pH terbaik (Gambar 3). Tetapi kisaran pH 1,05 – 1,27 tersebut masih terdapat pada kondisi asam sehingga semua perlakuan masih menampilkan warna merah yang stabil walaupun perlakuan etanol 70% berpengaruh nyata. Shi *et al.*, (1992) menyatakan bahwa warna antosianin sangat sensitif kestabilannya terhadap kondisi pH. Di dalam larutan dengan pH rendah antara 1 – 4 (asam) pigmen ini akan berwarna merah dan pada pH yang tinggi akan lebih akan mulai terjadi perubahan warna menjadi tidak berwarna. Budiarto (1991) juga telah melakukan penelitian dan menjelaskan bahwa pada pH asam komponen yang dominan adalah kation flavium, sehingga warna dari larutan yang mengandung antosianin murni akan menampilkan warna merah.

Pengaruh positif perlakuan konsentrasi etanol terhadap nilai pH memiliki persamaan regresi $Y = 0,0104x^2 - 0,0345x + 1,092$ dengan $R^2 = 0,94$ artinya semakin rendah konsentrasi etanol semakin tinggi nilai pH-nya.

Tabel 2. Rerata intensitas warna pH, antosianin dan rendemen dari ekstrak kulit rambutan

Konsentrasi Alkohol (%)	Intensitas Warna	pH	Konsentrasi Antosianin	Rendemen
(70)	0,21 ab	1,27 b	3,55 ab	11,86 ab
(75)	0,13 a	1,15 a	2,22 a	7,39 a
(80)	0,19 a	1,13 a	3,23 a	10,74 a
(85)	0,12 a	1,10 a	1,93 a	6,42 a
(90)	0,18 a	1,05 a	2,9 a	9,62 a
(95)	0,24 b	1,07 a	4,1 b	13,67 b

Keterangan : angka-angka yang didampingi huruf yang sama pada kolom yang sama menunjukkan tidak berbeda nyata pada uji BNJ (p=0,05)



Gambar 3. Nilai pH pada berbagai konsentrasi etanol (%)

c. Konsentrasi Antosianin

Hasil perhitungan rerata dari konsentrasi antosianin pada filtrat ekstrak kulit buah rambutan berkisar antara $1,925 \cdot 10^{-3}$ x $4,1 \cdot 10^{-3}$ (mg/ml) (Tabel 2). Analisis ragam menunjukkan bahwa konsentrasi alkohol berpengaruh nyata ($p \leq 0,05$) terhadap konsentrasi antosianin.

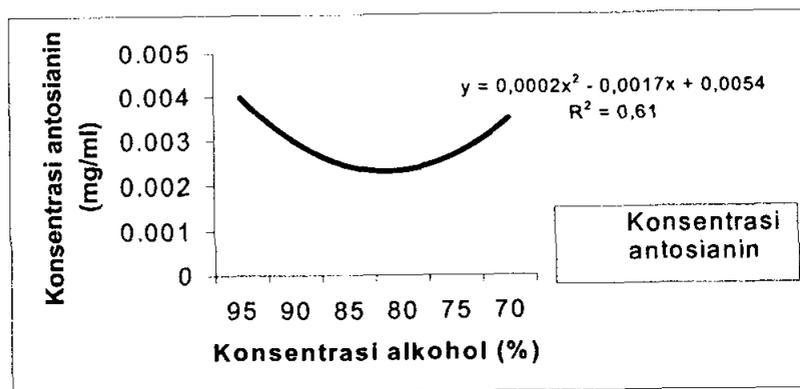
Pada Tabel 2 juga terlihat bahwa konsentrasi alkohol 95% memiliki puncak yang paling tinggi sebesar $4,1 \times 10^{-3}$ mg/ml. Diduga alkohol 95% mempunyai kepolaran yang sama dengan pigmen kulit rambutan sehingga dapat terekstrak dengan sempurna. Rivai (1995) menyatakan bahwa antosianin larut dengan baik dalam alkohol, disebabkan alkohol mempunyai kepolaran yang sama sehingga mampu memiliki kemampuan melarutkan antosianin. Shi *et al.* (1992) meneliti ekstraksi antosianin pada *Tradescantia pallida*

mendapatkan konsentrasi antosianin 3,2 mg/100ml pada pH 3,5. Prabowo (1998) meneliti antosianin pada murbei dan hasil akhir mendapatkan total antosianin 0,029 mg/100ml pada hari ke-10.

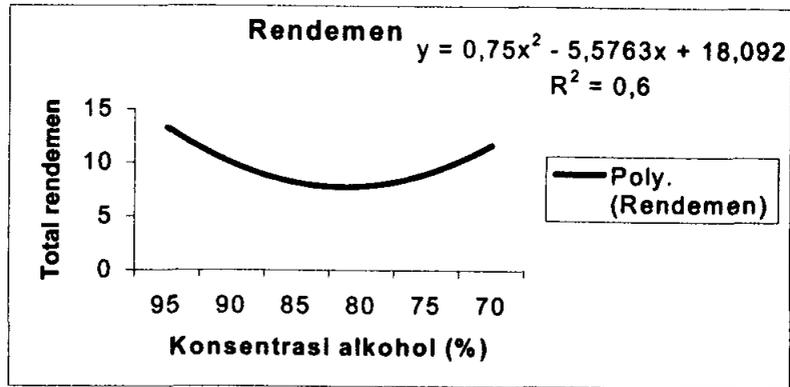
Hasil analisis regresi memiliki pengaruh positif pada perlakuan konsentrasi etanol terhadap banyaknya konsentrasi antosianin yang memiliki persamaan $Y = 0,0002x^2 - 0,0017x + 0,0054$ dengan $R^2 = 0,61$ artinya semakin rendah proporsi konsentrasi etanol maka semakin rendah pula kandungan konsentrasi antosianinnya.

d. Rendemen

Rerata perhitungan rendemen dari filtrat ekstrak kulit buah rambutan berkisar antara 6,417% sampai dengan 13,669% (Tabel 2). Hasil analisis ragam menunjukkan bahwa konsentrasi alkohol berpengaruh nyata ($p \leq 0,05$) terhadap rendemen.



Gambar 4. Jumlah konsentrasi antosianin (mg/ml) terhadap konsentrasi alkohol



Gambar 5. Nilai Total Rendemen (%) terhadap Konsentrasi Etanol

Pada Gambar 5, terlihat bahwa peningkatan nilai rendemen dipengaruhi oleh konsentrasi alkohol. Rendemen tertinggi dicapai oleh konsentrasi alkohol 95% (13,67%) (Tabel 2). Variasi jumlah rendemen yang dihasilkan diduga dipengaruhi oleh efektifitas solven untuk mengekstraksi antosianin dan nilai pH yang mempengaruhi stabilitas antosianin saat ekstraksi (Pifferi & Vaccari 1983).

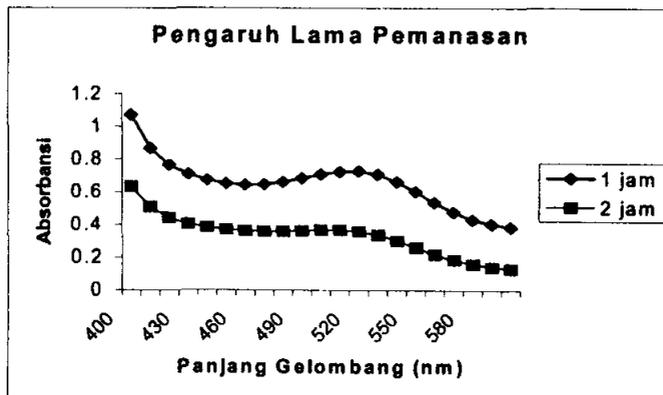
Hasil analisis regresi pada perlakuan konsentrasi etanol terhadap nilai rendemen memiliki pengaruh positif dengan persamaan regresi $Y = 0,75x^2 - 5,5763x + 18,092$ dengan $R^2 = 0,6$ artinya semakin rendah konsentrasi etanol maka akan semakin rendah pula jumlah total rendemennya.

e. Penentuan perlakuan terbaik tahap I

Perlakuan terbaik ditentukan berdasarkan metode indeks efektifitas (De Garmo, Sullivan, & Canada 1984). Perlakuan dengan menggunakan konsentrasi etanol 95% memberikan hasil tertinggi yaitu sebesar 0,909. Sehingga merupakan perlakuan yang terbaik dan digunakan untuk penelitian tahap II.

Penelitian Tahap II

Penelitian tahap ini, ditekankan pada karakteristik pigmen terhadap berbagai perlakuan antara lain: pengaruh lama pemanasan, suhu, pH, kondisi penyimpanan, oksidator-reduktor, sinar matahari, dan sinar lampu.



Gambar 6. Spektrum absorbansi terhadap pengaruh lama pemanasan

1. Stabilitas Warna terhadap Pengaruh Lama Pemanasan

Pengaruh terhadap lama pemanasan dilakukan pada suhu 100°C dengan lama pemanasan 1 jam dan 2 jam. Ekstrak pigmen terhadap kedua perlakuan tersebut mengalami penurunan stabilitas (Gambar 6). Pada pemanasan 1 jam intensitas warna merah memiliki absorbansi 0,73 pada panjang gelombang 518 nm sedangkan pada pemanasan 2 jam intensitas warna merahnya memiliki absorbansi maksimumnya menjadi 0,37 pada panjang gelombang 500 nm.

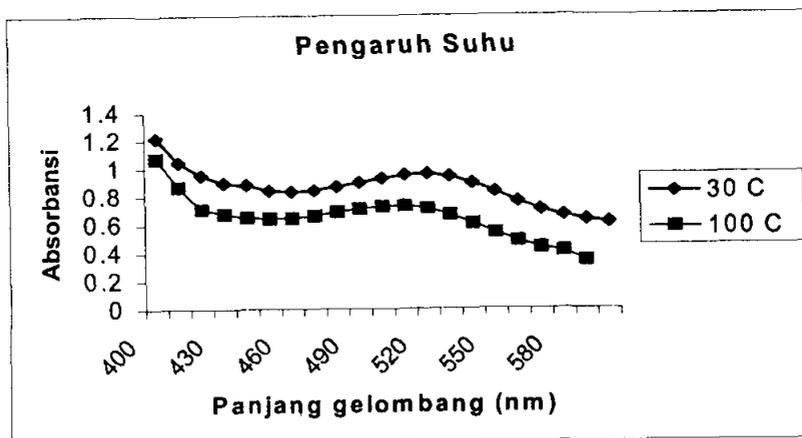
Ponting *et al.* (1960) meneliti efek pemanasan terhadap warna sari buah anggur, dimana warna menjadi pucat dan bila terus dipanaskan maka akan coklat. Yang menjadi penyebab kerusakan tersebut adalah: (1). Terjadi hidrolisis pada ketiga ikatan glikosidik antosianin dan menghasilkan aglikon-aglikon yang labil. (2). Terbukanya cincin sehingga terbentuk gugus karbinol yang tidak berwarna. Dijelaskan pula oleh Markakis (1982), menurunnya stabilitas warna karena suhu yang tinggi diduga disebabkan terjadinya dekomposisi antosianin dari bentuk aglikon menjadi kalkon (tidak berwarna) dan akhirnya membentuk alfa diketon yang berwarna coklat. Hal ini juga didukung oleh penelitian Sutrisno (1987) yang menyatakan bahwa suhu dan lama pemanasan menyebabkan terjadinya dekomposisi dan perubahan struktur pigmen

sehingga terjadi pemucatan. Sedangkan pergeseran panjang gelombang disebabkan oleh metilasi (Harbone, 1967).

2. Stabilitas Warna terhadap Pengaruh Suhu

Hasil pengamatan terhadap pengaruh suhu 30°C dan 100°C selama 1 jam menunjukkan bahwa suhu 30°C mencapai peak absorbansi 0,95 dan 0,73 (Gambar 7).

Terlihat menurunnya nilai peak absorbansi stabilitas warna dengan makin meningkatnya suhu yang digunakan. Menurut Ponting *et al.* (1960) yang telah meneliti efek pemanasan pada warna sari buah anggur menyatakan bahwa pemanasan sangat berpengaruh pada stabilitas warna dan dapat menyebabkan menjadi pucat. Dijelaskan pula oleh Francis *dalam Fennema* (1985) bahwa laju kerusakan antosianin tergantung pada pH, semakin tinggi pH maka laju kerusakannya semakin meningkat. Selain itu kerusakan antosianin juga tergantung suhu dan jumlah basa karbinol. Degradasi warna dari pigmen antosianin disebabkan oleh berubahnya kation flavium yang berwarna merah menjadi basa karbinol dan akhirnya menjadi kalkone yang tidak berwarna. Budiarto (1991), menyatakan bahwa perubahan absorbansi dipengaruhi oleh jumlah antosianin yang dapat terlarut dan perubahan struktur antosianin.



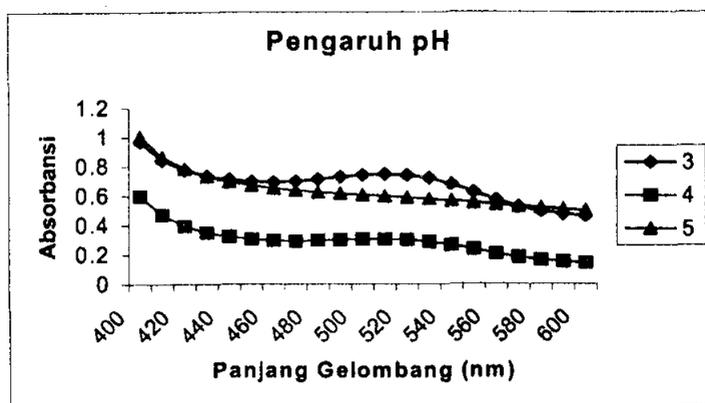
Gambar 7. Spektrum absorbansi terhadap pengaruh suhu

3. Stabilitas Warna terhadap Pengaruh pH

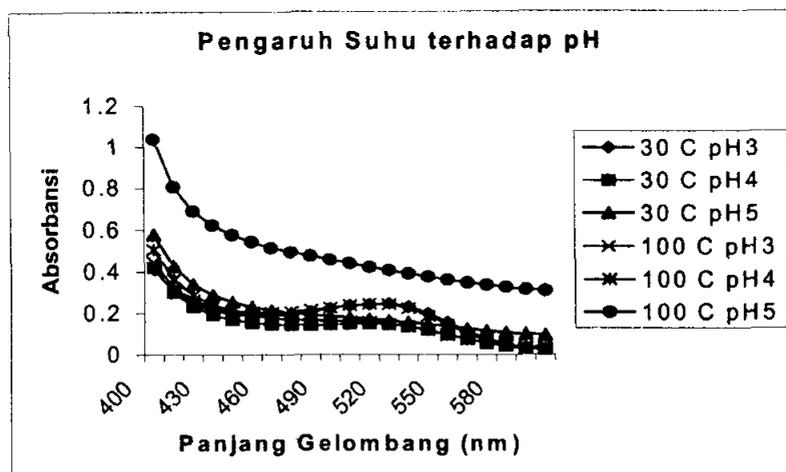
Hasil pengamatan intensitas warna dari ekstrak kulit buah rambutan pada pH 3, 4, dan 5 memiliki absorbansi maksimal berkisar antara 0,31 - 0,75 (Gambar 8).

Pada Gambar 8 terlihat bahwa intensitas warna dari ekstrak kulit sangat dipengaruhi oleh nilai pH dan pada pH 5 tidak terdapat peak maksimumnya. Hal ini sesuai dengan penelitian Lin *et al.* (1989) yang mengamati perubahan stabilitas warna pada pH 2 dan 5,5, ternyata terjadi perbedaan absorbansi pada panjang gelombang 583 nm. Didukung oleh penelitian Shi *et al.* (1992) yang menyatakan bahwa antosianin sangat sensitif dan tidak stabil terhadap nilai pH. Perubahan warna dimulai pada pH 4 dan pH 5,5 membuat antosianin

sama sekali tidak stabil, kurang stabil pada pH 4,5 dan pada pH 3,5 antosianin lebih stabil. Hasil penelitian ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan Hanum (2000) yang meneliti kondisi konsentrasi pada pH 3,5; 4,5; dan 5,5 ternyata penurunan kadar pigmen yang paling besar pada pH 5,5. Pendapat Francis (1982) menyatakan bahwa semakin rendah nilai pH maka warna konsentrasi makin merah dan stabil atau jika pH semakin mendekati satu maka zat warna semakin stabil. Hal ini disebabkan bentuk pigmen antosianin pada kondisi asam adalah kation flavium sedangkan inti kation flavium dari pigmen antosianin kekurangan elektron sehingga sangat reaktif. Reaksi-reaksi yang terjadi pada pH tinggi umumnya mengakibatkan terjadinya kerusakan warna.



Gambar 8. Spektrum absorbansi terhadap nilai pH



Gambar 9. Spektrum absorbansi terhadap pengaruh suhu pada pH berbeda

4. Stabilitas Warna pada pH Berbeda terhadap Pengaruh Suhu

Ekstrak kulit rambutan pada pH berbeda pada suhu 100°C selama 1 jam terlihat pada pH 3 masih menampakkan absorbansi 0,24 sedangkan untuk pH 4 dan 5 tidak terdapat absorbansi maksimum. Pada suhu 30°C selama 1 jam, untuk pH 3 menunjukkan absorbansi maksimum pada 0,25; pada pH 4 sebesar 0,15; dan untuk pH 5 tidak terlihat absorbansi (Gambar 9).

Dari Gambar 9, terlihat bahwa nilai pH pada suhu berbeda akan mempengaruhi stabilitas warna pigmen, hal ini menunjukkan bahwa nilai pH dan suhu sangat mempengaruhi stabilitas warna. Hasil ini sesuai dengan penelitian Shi (1992), dimana pada pH 5 kurang stabil karena antosianin terdapat dalam bentuk pseudobase. Selain itu kestabilan antosianin juga dipengaruhi oleh suhu, semakin tinggi suhu maka semakin besar kemungkinan terjadi degradasi antosianin. Hanum (2000) juga meneliti pengaruh pH terhadap suhu yang berbeda, hasil penelitiannya menunjukkan bahwa suhu 100°C selama 8 jam akan menurunkan stabilitas pigmen, pada pH 3,5 stabilitas warna tinggal 68,3%, pH 4,5 menjadi 59,4% dan pada pH 5,5 stabilitas pigmen menjadi 49,4%. Penurunan stabilitas warna dijelaskan oleh Markakis (1982) terjadinya pemucatan warna disebabkan dekomposisi antosianin dari bentuk aglikon menjadi kalkon (tidak berwarna) dan akhirnya membentuk alfa diketon yang berwarna coklat.

5. Stabilitas Warna terhadap Kondisi Penyimpanan

Hasil pengamatan intensitas warna dari ekstrak kulit buah rambutan yang telah disimpan pada suhu kamar dengan kondisi gelap selama 7 hari menunjukkan penurunan stabilitas warna dibandingkan pada suhu dingin (15°C). Ekstrak yang disimpan pada suhu dingin (15°C) memperlihatkan absorbansi maksimum 0,24 sedangkan pada suhu kamar memiliki peak maksimum 0,09 (Gambar 10). Penyimpanan selama 7 hari pada kondisi suhu kamar stabilitas warnanya mengalami penurunan tinggal 41%.

Penurunan stabilitas pigmen sama dengan penelitian Shi *et al.* (1992) yang menyimpan konsentrasi selama 2 hari pada kondisi kamar, juga terjadi perubahan kandungan pigmen. McLellan and Cash (1979) telah meneliti penyimpanan antosianin pada suhu 1,6; 18,3; dan 37,2°C, hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa penyimpanan pada suhu 1,6°C merupakan kondisi yang paling baik dibandingkan dengan suhu 18,3°C dan 37,2°C. Sistrunk and Morris (1984), juga melakukan penelitian terhadap penyimpanan sari buah anggur pada suhu 2°C selama 60 hari dengan perubahan yang sedikit sekali. Berbeda dengan penyimpanan yang dilakukan pada suhu 24°C karena saat pengamatan pada hari ke-7 sudah mengalami perubahan warna. Penelitian Budiarto (1991) menyimpulkan bahwa kondisi penyimpanan sangat berpengaruh terhadap stabilitas antosianin dan faktor yang mempengaruhi antara lain: tinggi rendahnya suhu dan tidak adanya cahaya dan suhu. Penyimpanan dalam lemari es menyebabkan antosianin masih dalam keadaan baik hingga 106 hari, sedangkan kondisi yang buruk menyebabkan antosianin hanya dapat bertahan 19 hari. Menurut Siddig *et al.* (1996) menyatakan bahwa saat penyimpanan dimungkinkan perubahan warna disebabkan (1). Reaksi kopigmentasi. (2). Diduga ekstrak masih mengandung enzim polifenolase yang mengkatalis reaksi pencoklatan.

6. Stabilitas Warna terhadap Pengaruh Oksidator dan Reduktor

Hasil pengamatan intensitas warna dari ekstrak kulit rambutan terhadap pengaruh oksidator memberikan pengaruh yang nyata, hal ini dapat dilihat dari hilangnya absorbansi maksimum pada konsentrasi yang telah disimpan selama 12 jam dan diukur absorbansinya setiap 3 jam (Gambar 11).

Sutrisno (1987) menyatakan bahwa akibat penambahan oksidator menyebabkan penurunan serapan atau berkurangnya kadar pewarna yang disebabkan terjadinya penyerangan pada gugus reaktif dari pewarna oleh oksidator, sehingga gugus reaktif yang bersifat memberi warna berubah menjadi tidak memberi warna. Dijelaskan pula oleh Hanum (2000) bahwa adanya

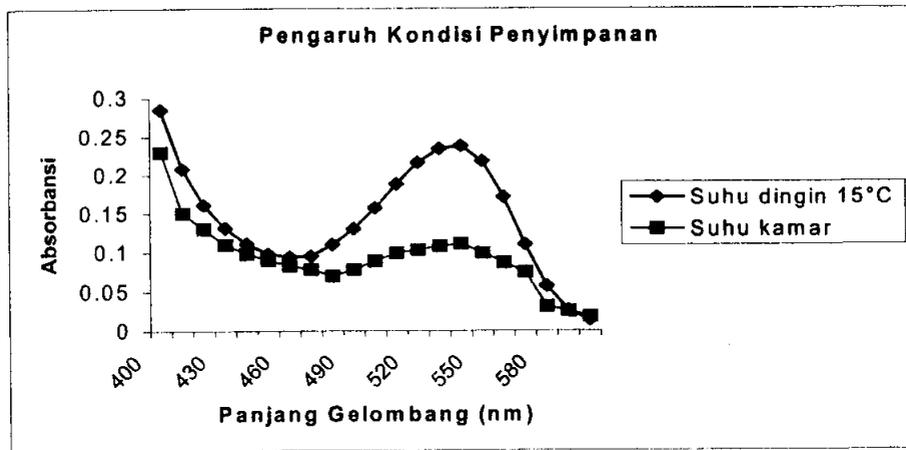
oksidator dalam larutan antosianin akan menyebabkan kation flavium yang berwarna merah kehilangan proton dan berubah menjadi karbinol yang tidak memberi warna.

Dari Gambar 12, terlihat bahwa penambahan reduktor masih memberikan absorbansi maksimum dibandingkan dengan penambahan oksidator, hal ini diduga karena gugus pewarna dari larutan antosianin lebih stabil terhadap pengaruh reduktor dibanding oksidator. Pada penelitian Bilyk *et al.* (1981) penggunaan asam askorbat pada pigmen merah beet dalam kondisi gelap dengan suhu 25°C selama 30 hari dapat mempertahankan pigmen hanya 90%. Menurut Wang, Seib dan Ra (1995), asam askorbat yang ditambahkan dalam pangan memiliki banyak fungsi, antara lain untuk stabilisasi warna, menghambat pencoklatan enzimatis, melindungi

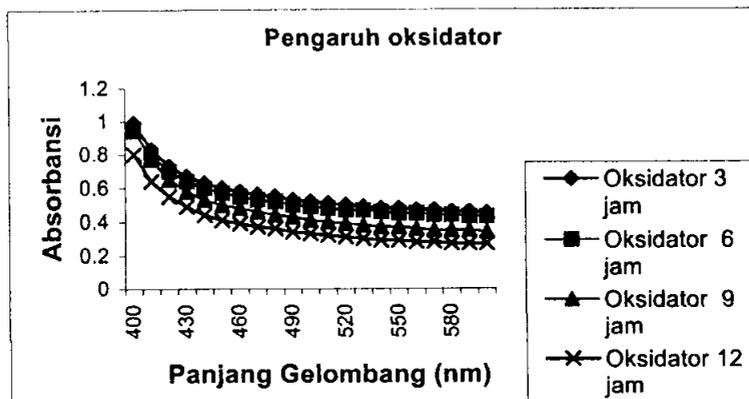
flavor, dan juga dapat melindungi oksidasi pada pangan.

7. Stabilitas Warna pada pH berbeda terhadap Lama Pemanasan

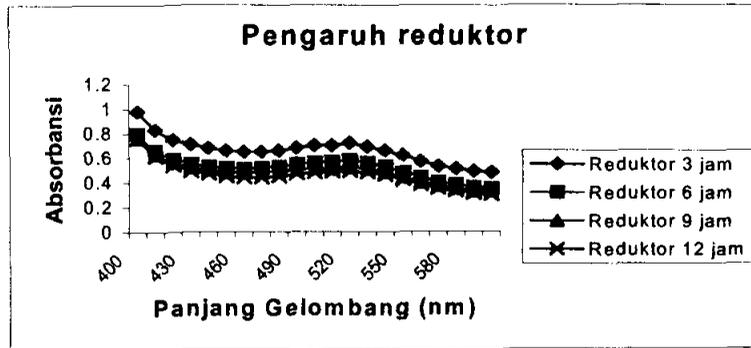
Hasil pengamatan terhadap intensitas warna dari ekstrak kulit buah rambutan terhadap lama pemanasan pada pH berbeda mempengaruhi stabilitas warna dengan perlakuan suhu 100°C selama 1 jam dan 2 jam. Dari Gambar 13 terlihat bahwa suhu 100°C dengan lama pemanasan 1 jam pada pH 3 masih memberikan peak maksimum dengan absorbansi 0,24 sedangkan untuk pH 4 dan 5 tidak menampakkan peak maksimum. Lama pemanasan 2 jam dengan suhu 100°C pada pH 3, 4, dan 5 tidak menampakkan peak maksimum.



Gambar 10. Spektrum absorbansi terhadap kondisi penyimpanan konsentrat



Gambar 11. Spektrum absorbansi terhadap pengaruh oksidator



Gambar 12. Spektrum absorbansi terhadap pengaruh reduktor

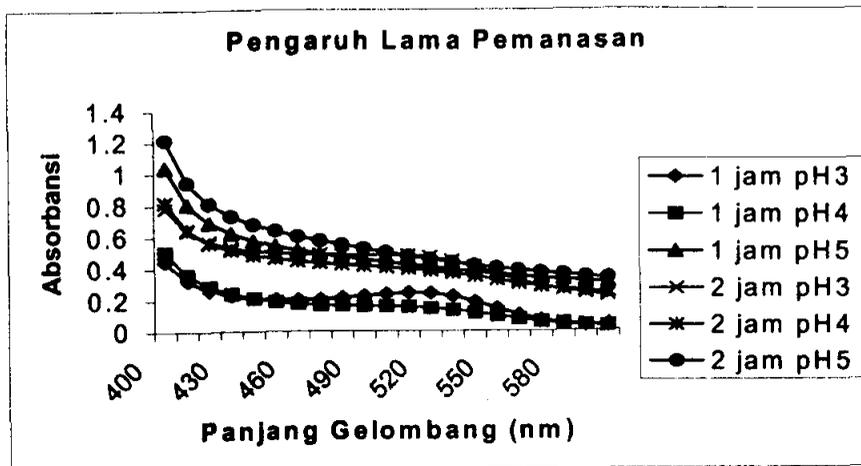
Tidak nampaknya absorbansi maksimum diduga bahwa pemanasan yang lama akan menyebabkan degradasi komposisi antosianin. Francis in Fennema (1985) menyatakan bahwa kerusakan antosianin tergantung pada nilai pH dan suhu, kerusakan akan makin besar dengan meningkatnya nilai pH dan suhu pemanasan. Hasil penelitian Sutrisno (1987) menyatakan bahwa suhu dan lama pemanasan menyebabkan terjadinya dekomposisi dan perubahan struktur pigmen sehingga terjadi pemucatan. Mazza and Miniati (1993) menjelaskan bahwa karakteristik bentuk ion dari antosianin tergantung pada nilai pH, pada level pH rendah maka akan lebih stabil warna antosianin sedangkan pada pH 4 dan 7 mudah berubah dan terjadi degradasi menjadi bentuk chalcone. Jenie *dkk.* (1997) meneliti pengaruh pemanasan pada pigmen angkak, menyimpulkan bahwa penurunan intensitas warna ini disebabkan terjadinya kerusakan pada gugus aktif pigmen sehingga ditandai dengan penurunan spektrum absorbansi, timbulnya energi kinetik yang diduga menjadi penyebab kerusakan tersebut.

8. Stabilitas Warna terhadap Pengaruh Sinar Matahari

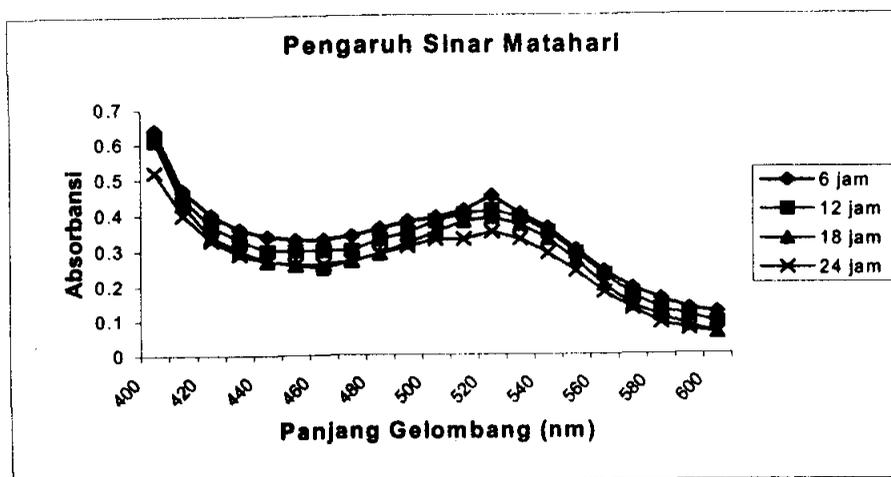
Stabilitas pigmen kulit buah rambutan dipengaruhi oleh sinar matahari dengan lama penjemuran 24 jam dan pengamatan intensitasnya setiap 6 jam. Dari Gambar 14 sinar matahari terlihat penurunan stabilitas warna, dimana absorbansi maksimumnya berkisar antara 0,3 - 0,6.

Adanya sinar matahari menyebabkan degradasi pigmen, yang ditunjukkan oleh penurunan absorbansi, dimana secara visual

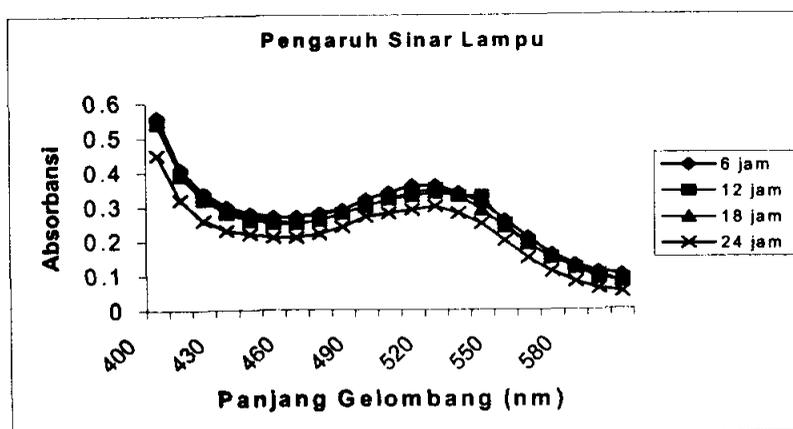
perubahan pigmen menjadi bening kemudian warna merah tidak terlihat. Penurunan nilai absorbansi atau terjadi pemucatan warna menurut Markakis (1982) disebabkan karena terjadinya perubahan struktur pigmen antosianin sehingga bentuk aglikon menjadi kalkon (tidak berwarna) dan akhirnya membentuk alfa diketon yang berwarna coklat. Wisubroto *et al.* (1983) menyatakan bahwa matahari adalah sumber sinar utama untuk bumi dan atmosfer. Energinya berkisar $2,25 \times 10^{27}$ joule per-detik. Energi radiasi yang datang dari matahari disebut insolasi. Insolasi ini terdiri atas sinar-sinar radiasi yang tersusun dari bermacam-macam panjang gelombang. Sinar dengan panjang gelombang lebih pendek akan menghasilkan efek fotokimia tertentu dan mampu mempercepat proses oksidasi biomolekul, juga proses kematangan buah dan penelitian Jenie *dkk.* (1997) menyatakan bahwa waktu penyinaran 24 jam menyebabkan degradasi pigmen mencapai 56% diduga cahaya matahari menyebabkan kerusakan pada bahan pangan. Hal ini kemungkinan disebabkan karena sinar matahari mengandung sinar ultraviolet yang memiliki energi yang besar dan dapat menyebabkan terjadinya reaksi fotokimia yang akan menyebabkan terbentuknya radikal bebas sehingga produk menjadi tidak stabil. Hanum (2000) juga meneliti penjemuran antosianin selama 8 hari, hasil yang diperoleh menunjukkan adanya penurunan stabilitas warna, pada pH 3,5 menjadi 52,2%; pada pH 4,5 menjadi 45,6% dan pada pH 5,5 menjadi 40,8%, hal ini diduga terjadi dekomposisi antosianin dari bentuk aglikon menjadi kalkon (tidak berwarna) dan akhirnya membentuk alfa diketon yang berwarna coklat.



Gambar 13. Spektrum absorbansi pada pH berbeda terhadap lama pemanasan



Gambar 14. Spektrum absorbansi terhadap pengaruh sinar matahari



Gambar 15. Spektrum Absorbansi terhadap pengaruh Sinar Lampu

9. Stabilitas Warna terhadap Pengaruh

Sinar Lampu

Kestabilan pigmen antosianin pada kulit buah rambutan juga dipengaruhi oleh adanya sinar lampu. Dari hasil penelitian ini terlihat bahwa sinar lampu menyebabkan penurunan absorbansi untuk peak maksimumnya, yang berkisar antara 0,3 - 0,36 (Gambar 15) dengan lama penyinaran 24 jam dan interval pengamatannya setiap 3 jam.

Sinar lampu dapat mempengaruhi stabilitas antosianin, Smith (1975) menyatakan bahwa lampu adalah sebagai sumber sinar yang memancarkan energi dan sebagian energi ini diubah menjadi sinar tampak. Hal ini diperkuat oleh pendapat Markakis (1982) bahwa antosianin memiliki kecenderungan yang kuat mengabsorpsi sinar tampak dan energi radiasi sinar menyebabkan reaksi fotokimia pada spektrum tampak dan mengakibatkan perubahan warna. Eskin (1991) mengatakan bahwa, faktor utama yang mempengaruhi stabilitas antosianin adalah pH, temperatur, cahaya dan oksigen. Bilyk *et al.* (1981) melakukan penelitian terhadap pengaruh kondisi terang pada stabilitas pigmen merah beet menghasilkan kehilangan warna sampai 50% - 60%. Dari penelitian Prabowo (1998) menyatakan bahwa total antosianin cenderung semakin menurun akibat perlakuan penyinaran. Diduga adanya sinar yang memancarkan energi pada spektrum tampak berupa photon dan diabsorpsi oleh atom atau molekul antosianin dan mendorong terjadinya reaksi fotokimia yang merusak struktur antosianin sehingga terjadi degradasi yang menyebabkan antosianin kehilangan warna merah.

KESIMPULAN DAN SARAN

Kesimpulan

1. Konsentrasi etanol 95% memberikan pengaruh yang nyata, terlihat dari:
 - a. Intensitas warnanya yang memiliki nilai absorbansi maksimal yang paling tinggi 0,24 dibandingkan dengan konsentrasi etanol yang lain.
 - b. Memiliki rendemen yang paling besar 13,67%.
 - c. Memiliki konsentrasi antosianin yang tertinggi sebesar $4,1 \cdot 10^{-3}$ (mg/ml).
 - d. Memiliki nilai pH 1,07.
2. Pigmen kulit buah rambutan yang diekstrak dengan etanol 95% memiliki karakteristik sebagai berikut:
 - a. Dipengaruhi oleh lama pemanasan : 1 jam, absorbansi maksimalnya 0,73 dan untuk 2 jam absorbansi maksimalnya 0,37.
 - b. Dipengaruhi oleh suhu: pemanasan pada suhu 30°C selama 1 jam, memiliki absorbansi maksimal pada 0,95 sedangkan pemanasan pada suhu 100°C selama 1 jam, absorbansi maksimalnya 0,73.
 - c. Dipengaruhi pH : pH 3 absorbansi maksimalnya 0,75, pH 4 absorbansi maksimalnya 0,31 dan pada pH 5 tidak memiliki absorbansi maksimal.
 - d. Pemanasan pada suhu 100°C selama 1 jam untuk pH 3 absorbansi maksimalnya 0,24 dan pada pH 4 dan 5 tidak nampak absorbansi maksimalnya sedangkan pada pemanasan suhu 30°C selama 1 jam pada pH 3 memiliki absorbansi maksimal 0,25, pada pH 4 absorbansi maksimalnya 0,15 dan untuk pH 5 tidak memiliki absorbansi maksimal.
 - e. Dipengaruhi kondisi penyimpanan dan lama penyimpanan: suhu dingin (15°C) disimpan selama 7 hari masih memiliki absorbansi maksimal 0,24 sedangkan pada suhu kamar absorbansi maksimalnya 0,09.
 - f. Larutan antosianin dipengaruhi adanya oksidator dan reduktor yang disimpan selama 12 jam: oksidator menyebabkan larutan tidak memiliki absorbansi maksimal sedangkan pengaruh reduktor masih memberikan absorbansi maksimal 0,49.
 - g. Lama pemanasan 1 jam dengan suhu 100°C pada pH 3 memberikan absorbansi maksimal 0,24, untuk pH 4 dan 5 tidak memiliki absorbansi maksimal, sedangkan pada lama pemanasan 2 jam pada suhu yang sama, untuk pH 3, 4 dan 5 tidak menampakkan absorbansi maksimal.
 - h. Sinar matahari mempengaruhi kestabilan antosianin: 24 jam lama penjemuran masih memberikan absorbansi maksimal sebesar 0,35.

- i. Sinar lampu juga mempengaruhi stabilitas antosianin: penyinaran selama 24 jam memiliki nilai absorpsi maksimal sebesar 0,3.

Saran

1. Perlu dilakukan penelitian lebih lanjut tentang spesifikasi jenis-jenis antosianin yang terdapat pada kulit buah rambutan.
2. Perlu adanya penelitian untuk aplikasi konsentrat sebagai pewarna alami pada produk.

DAFTAR PUSTAKA

- Anonimous (1981) **Daftar Komposisi Bahan Makanan**. Dir. Gizi Depkes. Jakarta
- Bao, B., and Chang, K. C. 1994. Carrot Juice, Carotenoids, and Nonstarchy Polysaccharides as Affected by Processing Conditions. **Journal of Food Science** 59 (6): 1155 - 1158.
- Bilyk, A., Kolodij, M.A., and Sapers, G.M. 1981. Stabilization of Red Beet Pigment with Isoascorbic Acid. **Journal of Food Science** 46 : 1616 - 1617.
- Broto, W. 1991. Kajian Morfologis, Anatomis dan Histologis Buah Rambutan (*Nephelium lappaceum*, Linn) cv. "Binjai". **Jurnal Hortikultura** 1 (4): 1-7.
- Budiarto, H. 1991. **Stabilitas Antosianin (Garcina mangostana) dalam Minuman Berkarbonat**. (Skripsi). Jurusan Teknologi Pertanian. Insitut Pertanian Bogor.
- DeGarmo, E.G., Sullivan, W.G., and Cerook, J.R., 1994. **Engineering Economy**. Mac Millan Publishing Co. New York.
- Eskin, N.A.M. 1979. **Plant Pigmen, Flavors and Textures**. Academic Press. New York.
- Fabre, C.E., Santerre, A.L., Loret, M.O., Baberian, R., Pareilleux, A., Goma, G., and Blanc, P.J., .1993. Production and Food Applications of the Red Pigment of *Monascus ruber*. **Journal of Food Science** 58 (5) : 1099 - 1110
- Fennema, O.R. 1985. **Food Chemistry**. Third Ed. Marcell Dekker Inc. New York.
- Gao, L. and Mazza, G. 1996. Extraction of Anthocyanin Pigments from Purple Sunflower Hulls. **Journal of Food Science** 61(3) : 600-603.
- Gross, J. (1987) **Pigment in Fruits**. Academic Press. London
- Hanum, T. 2000. Ekstraksi dan Stabilitas Zat Pewarna Alam dari Katul Beras Ketan Hitam (*Oryza sativa glutinosa*). **Buletin Teknologi dan Industri Pangan XI** (1) : 17 - 23.
- Harbone, J.B. 1997. **Metode Fitokimia**. Penuntun Cara Modern Menganalisis Tumbuhan. Bandung : ITS.
- Jenie, B.S.L., Helianti, dan S. Fardiaz. 1994. Pemanfaatan Ampas Tahu, Onggok, dan Dedak untuk Produksi Pigmen Merah oleh *Monascus purpureus*. **Buletin Tekhnologi dan Industri Pangan** (5): 22-29.
- Kusuma, B. E. (1998) Ekstraksi, Pemurnian dan Pengukuran Konsentrasi - Karoten pada Wortel (*Daucus carota* L) : Studi Awal Pemanfaatan Pigmen Alami sebagai Zat Pewarna Makanan. **Prosiding Seminar Nasional Teknologi Pangan dan Gizi**. Yogyakarta : 363 - 372.
- Laksmi, D.S. 1989. Kajian Sifat Fisiko-Kimia Beberapa Jenis Rambutan (*Nephelium lappaceum*, Linn) pada Berbagai Tingkat Ketuaan. **Pen. Hort.** 3 (4) : 69-74.
- Lee, H. S. and Wicker, L. 1991. Anthocyanin Pigments in the Skin of Lychee Fruit. **Journal of Food Science** 56 (2): 466-483.
- Lin, T.Y., Koehler, P.E., Shewleft, R.L. 1989. Stability of Anthocyanins in The Skin of Starkrimoon Apples Stored Unpackaged, Under Heat Shrinkable Wrap and in Packaged Modified Atmosphere. **Journal Food Science** 54 (20) : 405-407
- McLellan, M. R. and Cash, J. N. 1979. Application of Anthocyanins as Colorants for Maraschino-Type Cherries. **Journal of Food Science** 44 (2): 483-487.
- Markakis, P. 1982. **Anthocyanins as Food Additives in P. Markakis, (ed) Anthocyanins as Food Color**. Academic Press. New York.

- Mazza, G., and Miniati E. 1993. **Anthocyanins in Fruits, Vegetables and Grains**. CRC Press : Boca Raton, FL.
- Pifferi, P.G., and Vaccari, A. 1983. The Anthocyanins of Sunflower : II A Study of The Extraction Process. **Journal Food Technol** 18 : 629
- Ponting, J.D., Sanshuck, D.W., and Brekke, J.E. 1960. Color Measurement and Deterioration in Grape and Berry Juice and Concentrates. **Food Res** 25 : 471
- Prabowo. 1998. **Pengaruh Intensitas Radiasi Penyinaran dan Persentase Penambahan Asam Sitrat Terhadap Laju Kerusakan Antosianin Murbei (*morus sp.*) dalam Sirup Murbei**. Skripsi. Fakultas Teknologi Pertanian. Universitas Brawijaya Malang.
- Rivai, H. 1995. **Asas Pemeriksaan Kimia**. Jakarta : Universitas Indonesia Press.
- Rahayu, R. D. (1989) Mempelajari Ekstraksi Zat Warna Bunga Kembang Sepatu (*Hisiscus rosa - sinensis*). **Prosiding Seminar Tanaman Hias**.
- Shi, Z., Lin, M., and Francis, F. J., (1992). Stability of Anthocyanins from *Tradescania pallida*. **Journal of Food Science** 57 (3); 758 - 760.
- Siddiq, M., Sinha, N.K., Cash, J., and Hanum, Y. 1996. Partial Purification of Polyphenol Oxidase from Pllums (*Prunus domestica L.*, C.V. Stanley). **Journal Food Biochem**. 20 : 111-121
- Sistrunk, W. A., and Morris J.R. 1984. Changes in Muscadine Grape Juice Wuality During Cold Stabilization and Storage of Bottled Juice. **Journal of Science** 49 : 239-245
- Smith, H. 1975. **Phytochrome and Photomorphogenesis**. McGraw-Hill Book Publishing Co. London.
- Sutrisno, A.D. 1978. Pembuatan dan Peningkatan Kualitas Zat Warna Merah Alami yang Dihasilkan oleh *Monascus purpureus*. Di dalam **Risalah Seminar Bahan Tambahan Kimiawi**. PAU Pangan dan Gizi IPB. Bogor : 1194-232
- Viguera, Cristina, G. Zafrilla, P. and Barberan, F.A.T. 1996. Determination of Authenticity of Fruit Jams by HPLC. Analysis of Anthocyanins. **Journal Science Food Agriculture**. Vol. 73, 207-213
- Wang, S.Y., Seib, P.A. and Ra, K.A.S. 1995. L-Ascorbic Acid and It's 2-phosphorylated Derivatives in Selected Food : Vitamin C Fortification and Antioxidant Properties. **Journal Food Science** 40 : 1295-1300.
- Williams, M and Hrazdina, G. (1979) Anthocyanins as Food Colorants : Effect of pH on the Formation of Anthocyanin-Rutin Complexes. **Journal of Food Science** 44 (1):66-68.
- Wisnubroto, S., Aminah, S.L., dan Nitisapto, M. 1983. **Asas-asas Meteorologi Pertanian**. Ghalia Indonesia. Jakarta