

EKSTRAKSI ANTOSIANIN LIMBAH KULIT MANGGIS METODE *MICROWAVE ASSISTED EXTRACTION* (LAMA EKSTRAKSI DAN RASIO BAHAN : PELARUT)

Extraction Anthocyanin Mangosteen Peel Waste with Microwave (Length of Extraction Time and Ratio of Material : Solvent)

Rita Farida^{1*}, Fithri Choirun Nisa¹

1) Jurusan Teknologi Hasil Pertanian, FTP Universitas Brawijaya Malang
Jl. Veteran, Malang 65145

*Penulis Korespondensi, Email: Ritafaridha@yahoo.com

ABSTRAK

Kulit buah manggis mengandung 593 ppm antosianin. Salah satu upaya pemanfaatan produk berbasis kulit buah manggis adalah dengan pembuatan ekstraksi antosianin sebagai pewarna makanan alami. Ekstraksi konvensional untuk mengambil senyawa antosianin memakan waktu lama dan melibatkan proses termal yang dapat merusak antosianin. Untuk itu diperlukan teknik ekstraksi yang lebih efisien dalam mengekstrak antosianin, salah satunya dengan MAE (*Microwave Assisted Extraction*). Penelitian menggunakan RAK dengan 2 faktor yaitu lama ekstraksi (5, 10, 15 menit) dan rasio bahan:pelarut (1:10, 1:20, 1:30 b/v). Perlakuan terbaik diperoleh dari perlakuan lama ekstraksi 10 menit dan rasio bahan:pelarut 1:20 (b/v), dengan kadar antosianin 177.56 ppm, aktivitas antioksidan 83.95%, pH 2.45, rendemen 35.19%, tingkat kecerahan (L) 18.63, nilai °hue 25.59, dan total fenol 2362.95 ppm GAE.

Kata Kunci: Antosianin, Kulit Manggis, *Microwave Assisted Extraction*

ABSTRACT

Peel of mangosteen fruit contains 593 ppm of anthocyanin and one of the efforts to use products based of mangosteen peel are the manufacture of anthocyanin extraction as a natural food coloring. Conventional extraction to take anthocyanin compounds need a long time and involves thermal process. It is required to find a more efficient extraction techniques to extract anthocyanin, one of them are with MAE. The study was conducted by RBD with 2 factors namely length of extraction time (5, 10, 15 minutes) and ratio of material:solvent (1:10, 1:20, 1:30 w/v). The best treatment was obtained from the length of extraction time for 10 minutes and ratio of material:solvent 1:20 (w/v), with the anthocyanin content reached 177.56 ppm, antioxidant activity of 83.95 %, pH of 2.45, yield of 35.19 %, the level of brightness (L) 18.63, the degree of hue values 25.59, and total phenols of 2362.95 ppm GAE.

Keywords: Anthocyanin, Mangosteen peel, Microwave Assisted Extraction

PENDAHULUAN

Manggis merupakan tanaman hutan tropis yang teduh di kawasan Asia Tenggara. Potensi lahan, peluang peningkatan produksi dan produktifitas buah manggis di Indonesia masih sangat besar [1]. Oleh karena itu limbah kulit manggis di Indonesia juga akan meningkat. Di dalam kulit buah manggis tersebut kaya akan antioksidan seperti senyawa pigmen antosianin [2][3]. Kulit buah manggis mengandung kadar antosianin sebesar 593 ppm [4]. Kulit buah manggis dapat dijadikan bahan baku untuk pewarna alami karena kulit buahnya mengandung dua senyawa alkaloid, serta lateks kering buah manggis mengandung sejumlah pigmen yang berasal dari dua metabolit, yaitu mangosteen dan β -

mangosteen yang jika diekstraksi dapat menghasilkan bahan pewarna alami berupa antosianin yang menghasilkan warna merah, ungu, dan biru [5]. Antosianin merupakan kelompok pigmen yang berwarna merah sampai biru yang tersebar luas pada tanaman, dan antosianin tergolong pigmen yang disebut flavonoid yang pada umumnya larut dalam air [6]. Salah satu pelarut yang seringkali digunakan untuk mengekstrak antosianin adalah air (akuades) yang dikombinasi dengan asam [7]. Karena air memiliki konstanta dielektrik yang tinggi dibanding pelarut lainnya maka sangat cocok bila proses ekstraksi tersebut menggunakan MAE (*Microvawe Assisted Extraction*) [8].

MAE (*Microvawe Assisted Extraction*) merupakan ekstraksi yang memanfaatkan gelombang mikro untuk mempercepat ekstraksi selektif melalui pemanasan pelarut secara cepat dan efisien [9]. Menurut beberapa penelitian, MAE meningkatkan efisiensi dan efektifitas ekstraksi bahan aktif berbagai jenis rempah-rempah, tanaman herbal, dan buah-buahan [10].

Tujuan penelitian ini adalah untuk mengetahui pengaruh lama ekstraksi dan rasio bahan:pelarut terhadap karakteristik antosianin ekstrak limbah kulit manggis menggunakan metode ekstraksi MAE serta menghasilkan ekstrak antosianin dengan karakteristik fisik dan kimia yang terbaik.

BAHAN DAN METODE

Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah kulit buah manggis yang diperoleh dari pasar Dampit, kecamatan Dampit kota Malang. Bahan yang digunakan untuk ekstraksi antosianin adalah aquades yang diperoleh laboratorium Kimia Universitas Brawijaya. Bahan kimia untuk Analisa menggunakan *grade PA (Pro Analysis)* meliputi etanol 96%, asam asetat, HCL pekat, KCL, Na-Asetat, buffer pH4, buffer pH7, reagen Follin-Ciocalteau, Na₂CO₃75, serta asam sitrat yang diperoleh dari toko kimia Makmur Sejati Malang. 1,1-Diphenyl-2-picryl-hydrazyl (DPPH) 0.2 M diperoleh dari Laboratorium Biokimia Jurusan Teknologi Hasil Pertanian Universitas Brawijaya Malang.

Alat

Alat-alat yang digunakan untuk ekstraksi antosianin meliputi: pengering kabinet, ayakan 60 mesh, blender ("Cosmos"), neraca analitik ("Denver Instrument M-310"), *microwave oven* ("Aowa", 2450 MHz, max 800 Watt), sentrifuse ("Universal PLC-012E"), *magnetic stirrer*, *rotary evaporator*, corong kaca, botol kaca, kertas saring, *aluminium foil*, dan berbagai macam *glassware* (gelas *beaker*, erlenmeyer, gelas ukur, labu ukur).

Alat yang digunakan untuk analisa pada penelitian ini meliputi cawan petri, labu ukur, gelas ukur, pipet tetes, pipet ukur, gelas *beaker*, erlenmeyer, spatula, bola hisap, corong, tabung reaksi, oven ("Memmert U.30"), desikator, color reader ("Minolta CR-100"), spektrofotometer dan kuvet ("Unico UV2100"), *Vortex mixer* ("LW Scientific"), sentrifuse ("Universal PLC-012E"), pH meter ("Ezido").

Metode Penelitian

Rancangan penelitian yang digunakan adalah Rancangan Acak Kelompok (RAK) yang tersusun atas 2 faktor perlakuan yaitu Lama ekstraksi (L) yang terdiri atas 3 level dan faktor kedua yaitu rasio bahan:pelarut (R) yang terdiri atas 3 level. Masing-masing perlakuan diulang sebanyak 3 kali sehingga diperoleh 27 satuan percobaan.

Faktor I (L) = Lama ekstraksi (menit)

L1= 5 menit

L2 = 10 menit

L3 = 15 menit

Faktor II (R) = Rasio Bahan : Pelarut (Aquades – asam sitrat 2%) (b/v)

R1 = 1 : 10 (b/v)

R2 = 1 : 20 (b/v)

R3 = 1 : 30 (b/v)

Tahapan Penelitian

Pembuatan Bubuk Limbah Kulit Manggis [11]

1. Limbah kulit manggis yang baru didapat disortasi dan dicuci
2. Limbah kulit kemudian dikeringkan dengan pengering kabinet suhu 50°C selama 12 jam. Kulit yang telah kering kemudian diblender hingga halus dan diayak dengan ayakan 60 mesh lalu disimpan dalam toples gelap.

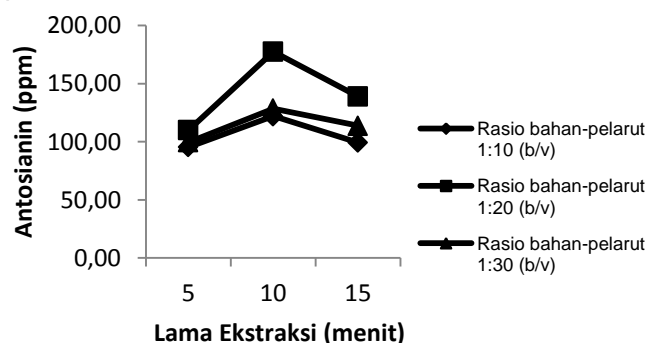
Ekstraksi Antosianin dengan Metode MAE [12]

1. Bubuk kulit ditimbang 10 gram, dimasukkan dalam erlenmeyer, kemudian ditambahkan pelarut aquades – asam sitrat 2% (b/v) dengan volume sesuai rancangan percobaan (1:10, 1:20, 1:30 (b/v)). Nilai pH pelarut tersebut pada berbagai rasio bahan:pelarut disamakan yaitu berkisar 1.38
2. Erlenmeyer diletakkan di atas *magnetic stirrer* selama 15 menit untuk memberi lama penetrasi pelarut ke dalam bahan
3. Erlenmeyer kemudian dimasukkan dalam *microwave oven* dengan daya diatur 160 watt, lama ekstraksi diatur sesuai rancangan percobaan (5, 10, 15 menit)
4. Setelah proses ekstraksi selesai, sampel didinginkan pada suhu ruang, kemudian disentrifuse dengan kecepatan 4000 rpm selama 10 menit suhu 25°C.
5. Supernatan dilewatkan pada kertas saring sehingga diperoleh filtrat bebas ampas. Filtrat dipekatan dengan *rotary vacuum evaporator* suhu 40°C, tekanan -900 mBar dan kecepatan 65 rpm untuk didapatkan konsentrat pekat antosianin hingga diperoleh volume ≤ 5 ml. Kehadiran pigmen antosianin dalam larutan sampai ditandainya warna pink menjadi merah, ungu, atau biru. Saat proses evaporasi, jangan menguapkan sampel sampai kering karena dapat menyulitkan proses pelarutan setelahnya. Penghilangan pelarut methanol yang terasidifikasi pada sampel sampai adanya jumlah tetesan terkecil dalam larutan [13].
6. Penghilangan pelarut aquades yang terasidifikasi atau pelarut aquades – asam sitrat 2% (b/v) yang digunakan dalam penelitian ini saat proses evaporasi pada *rotary vacuum evaporator* juga mengacu pada pernyataan [13] yaitu sampai adanya jumlah tetesan yang terkecil dalam larutan. Oleh karena itu, ekstrak pekat antosianin yang diperoleh dalam penelitian ini berkisar volume ≤ 5 ml.
7. Konsentrat disimpan dalam botol gelap pada suhu 4°C sampai siap dianalisa.

HASIL DAN PEMBAHASAN

1. Kadar Antosianin Ekstrak Antosianin Limbah Kulit Buah Manggis

Hasil analisa rerata kadar antosianin ekstrak antosianin limbah kulit buah manggis dengan metode *microwave* akibat perlakuan lama ekstraksidan rasio bahan:pelarut berkisar antara 95.46 – 177.56 ppm.



Gambar 1. Grafik Rerata Kadar Antosianin Ekstrak Antosianin Limbah Buah Manggis Akibat Pengaruh Lama Ekstraksi dan Rasio Bahan: Pelarut (b/v)

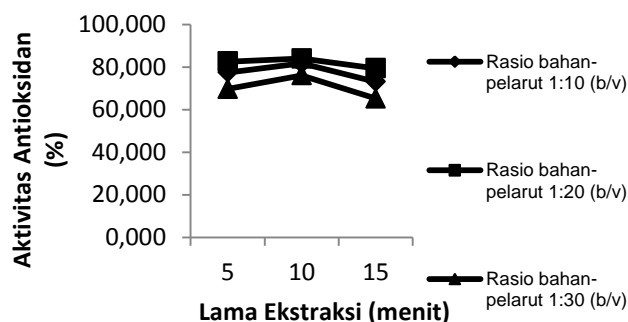
Gambar 1 terlihat bahwa kadar antosianin ekstrak meningkat pada lama ekstraksi 10 menit dengan *microwave*, namun pada lama ekstraksi 15 menit mengalami penurunan

kembali. Dikarenakan antosianin pada bahan baku memiliki jumlah pada batasan tertentu dan pelarut yang digunakan mempunyai batas kemampuan untuk melarutkan bahan yang ada, sehingga walaupun waktu ekstraksi diperpanjang *solute* yang ada pada bahan sudah tidak ada. Waktu paparan yang terlalu lama perlu dihindari karena dapat meningkatkan resiko degradasi senyawa hasil ekstraksi antosianin [14]. Sehingga peningkatan kadar antosianin berhenti hingga lama ekstraksi sampai pada titik tertentu.

Diduga bahwa rasio bahan:pelarut 1:20 (b/v) sudah mencapai titik optimumnya ataupun titik jenuhnya, sehingga rasio bahan:pelarut 1:30 (b/v) sudah tidak dapat memberikan efek kenaikan kadar antosianin ekstrak. Hal ini disebabkan bahwa perbandingan jumlah bahan kulit manggis dan jumlah pelarutnya sudah cukup, sehingga pelarut dapat larut dengan baik ke dalam bahan akibatnya antosianin dapat dilarutkan oleh pelarut. Sedangkan pada saat penggunaan perbandingan 1:30 (b/v), kadar antosianinnya menurun karena volume pelarut yang digunakan terlalu besar akibatnya waktu yang digunakan untuk evaporasi dengan *rotary evaporator* semakin lama sehingga dapat mengakibatkan terjadinya degradasi antosianin. Hal inilah yang menyebabkan lebih rendahnya kadar antosianin yang diperoleh pada rasio bahan:pelarut 1:30 (b/v) dibandingkan dengan rasio bahan:pelarut 1:20 (b/v) yang sudah optimal, dimana dapat menghasilkan kadar antosianin tertinggi. Hasil ini serupa dengan ekstraksi antosianin dari tongkol jagung ungu dengan metode MAE, dimana rasio bahan:pelarut 1:20 (b/v) menghasilkan kadar antosianin tertinggi dibanding rasio bahan:pelarut 1:10 (b/v) dan rasio bahan:pelarut 1:30 (b/v) [15].

2. Aktivitas Antioksidan Ekstrak Antosianin Limbah Kulit Buah Manggis

Hasil analisa rerata aktivitas antioksidan ekstrak antosianin limbah kulit buah manggis akibat perlakuan lama ekstraksi dan rasio bahan:pelarut dengan *microwave* berkisar 65.21 - 83.95 %.



Gambar 2. Grafik Rerata Aktivitas Antioksidan Ekstrak Antosianin Limbah Kulit Buah Manggis Akibat Perlakuan Lama Ekstraksi dan Rasio Bahan:Pelarut (b/v)

Telah diketahui bahwa fenol kulit manggis yang mengandung antosianin bertanggung jawab terhadap tingginya aktivitas antioksidan ekstrak antosianin limbah kulit buah manggis. Peningkatan aktivitas antioksidan tersebut akan berhenti hingga lama ekstraksi sampai pada titik tertentu yaitu pada lama ekstraksi 10 menit. Hal ini berkaitan dengan hasil analisa antosianin sebelumnya bahwa pada lama ekstraksi yang digunakan sudah mencapai titik optimumnya ataupun titik jenuhnya yaitu pada lama ekstraksi 10 menit.

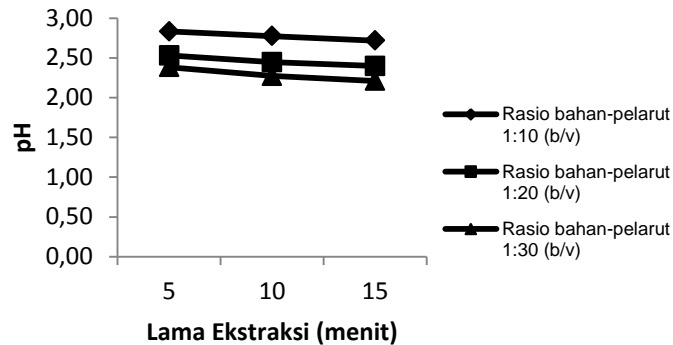
Mekanisme penghambatan aktivitas radikal bebas DPPH oleh antosianin adalah dengan mendonorkan atom hidrogen dari sebagian gugus hidroksilnya ke senyawa radikal bebas DPPH sehingga membentuk senyawa radikal bebas DPPH lebih stabil (DPPH-H) [16].

Peningkatan aktivitas antioksidan ekstrak dengan semakin meningkatnya jumlah pelarut yang digunakan sampai rasio bahan:pelarut 1:20 (b/v), namun rasio bahan:pelarut 1:30 mengalami penurunan aktivitas antioksidan kembali. Sehingga rasio bahan:pelarut 1:20 yang digunakan sudah memberikan nilai aktivitas antioksidan hingga mencapai titik optimumnya. Rasio bahan:pelarut yang semakin tinggi akan meningkatkan jumlah senyawa

target yang terekstrak sampai pada taraf tertentu sebelum akhirnya turun jika rasio bahan:pelarut terus ditingkatkan. Peningkatan perbandingan bahan:pelarut sampai pada taraf tertentu tersebut menyebabkan kadar antosianin yang terekstrak semakin banyak, sehingga aktivitas antioksidan juga meningkat [15].

3. pH Ekstrak Antosianin Limbah Kulit Buah Manggis

Hasil analisa rerata pH ekstrak antosianin limbah kulit buah manggis dengan *microwave* akibat perlakuan lama ekstraksi dan rasio bahan:pelarut berkisar antara 2.21-2.83.



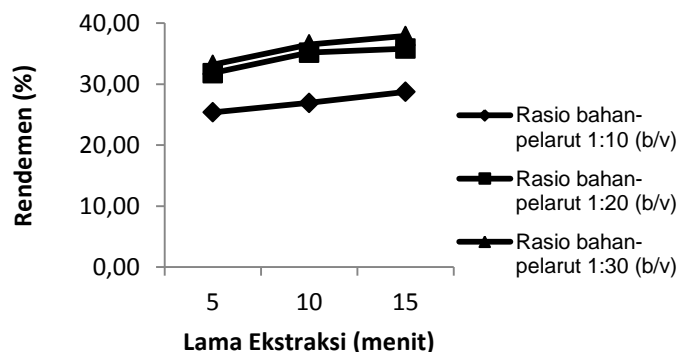
Gambar 3. Grafik Rerata pH Ekstrak Antosianin Limbah Kulit Buah Manggis Akibat Pengaruh Lama Ekstraksi dan Rasio Bahan:Pelarut (b/v)

Nilai pH mengalami penurunan seiring meningkatnya lama ekstraksi dengan *microwave*, dikarenakan adanya asam-asam organik yang terdapat dalam kulit buah manggis ikut terekstrak dengan semakin lamanya ekstraksi. Asam-asam organik tersebut tersimpan pada organ tanaman dapat berperan sebagai cadangan energi yang siap digunakan setelah organ tersebut dipisahkan dari tanaman [17].

Selain itu, semakin tinggi rasio bahan:pelarut, maka nilai pH cenderung semakin menurun dikarenakan volume pelarut yang semakin besar diduga akan menaikkan kelarutan asam. Asam – asam organik yang terkandung dalam kulit buah manggis juga ikut terekstrak semakin banyak. Sehingga tingkat ionisasi juga akan semakin bertambah. Jika kelarutan asam semakin baik, maka kecenderungan untuk melepas proton (ion H⁺) juga semakin besar. Semakin tinggi tingkat keasaman suatu asam pada larutan maka semakin besar tendensi untuk melepaskan proton (H⁺) sehingga pH turun [18].

4. Rendemen Ekstrak Antosianin Limbah Kulit Buah Manggis

Hasil analisa rerata rendemen ekstrak antosianin limbah kulit buah manggis dengan *microwave* akibat perlakuan lama ekstraksi dan rasio bahan:pelarut berkisar antara 25.39 – 37.92 %.



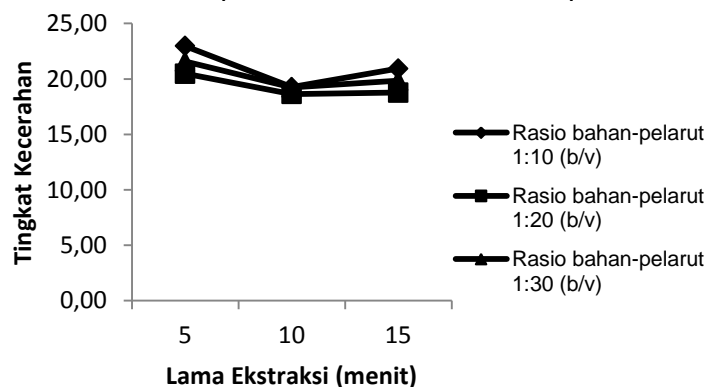
Gambar 4. Grafik Rerata Rendemen Ekstrak Antosianin Limbah Kulit Buah Manggis Akibat Pengaruh Lama Ekstraksi dan Rasio Bahan:Pelarut (b/v)

Rendemen mengalami peningkatan dengan meningkatnya lama ekstraksi dengan *microwave* dan semakin lama waktu ekstraksi maka suhu yang diperoleh semakin meningkat. Efek suhu pada sampel akan dipengaruhi oleh massa larutan yang diekstrak. Semakin banyak massa larutan, maka kenaikan suhunya semakin kecil dengan energi panas yang sama. Adanya kenaikan suhu yang lebih kecil, maka kemungkinan terjadinya penguapan pelarut semakin kecil pula. Sehingga semakin banyak pelarut yang digunakan akan menghasilkan rendemen ekstrak semakin tinggi.

Semakin tinggi rasio bahan:pelarut, maka rendemen semakin meningkat, dikarenakan banyaknya rasio bahan:pelarut mengakibatkan tercukupinya komponen senyawa yang terekstrak seiring bertambah banyaknya komponen lain yang tidak diinginkan juga ikut terekstrak, salah satunya yaitu asam – asam organik. Kenaikan rendemen hasil ekstraksi dikarenakan kontak antara matriks bahan dan pelarut akan lebih besar ketika volume pelarut yang lebih besar digunakan, sehingga memudahkan pelarut untuk melakukan penetrasi ke dalam sel matriks bahan dan melarutkan senyawa target. Meskipun bukan berarti rendemen yang semakin meningkat juga menghasilkan antosianin yang meningkat pula karena ada senyawa pengotor lain yang berkontribusi dalam kandungan rendemen [19]. Ekstraksi antosianin dengan pelarut akan menghasilkan ekstrak antosianin kasar karena sistem pelarut yang digunakan untuk ekstraksi tidak spesifik untuk antosianin, sehingga pengotor ikut terekstrak dan terkonsentrasi dalam ekstrak antosianin. Senyawa pengotor ini berupa gula, asam organik, senyawa fenol lain selain antosianin [20].

5. Tingkat Kecerahan (L) Ekstrak Antosianin Limbah Kulit Buah Manggis

Nilai L merupakan tingkat kecerahan dengan nilai 0 untuk hitam (gelap) dan 100 untuk putih (terang). Rerata tingkat kecerahan (L) ekstrak antosianin limbah kulit manggis akibat lama ekstraksi dan rasio bahan:pelarut berkisar 18.63 sampai 22.97.



Gambar 5. Grafik Rerata Tingkat Kecerahan (L) Ekstrak Antosianin Limbah Kulit Buah Manggis Akibat Pengaruh Lama Ekstraksi dan Rasio Bahan: Pelarut (b/v)

Menurunnya tingkat kecerahan yang paling rendah pada lama ekstraksi 10 menit seiring semakin banyaknya jumlah antosianin yang terekstrak, menyebabkan warna ekstrak semakin gelap, sehingga nilai kecerahan menjadi turun. Warna antosianin sangat dipengaruhi oleh konsentrasi dan jenis antosianin [21]. Bertambahnya konsentrasi antosianin dalam ekstrak menyebabkan stabilitas antosianin bertambah sehingga warna menjadi lebih pekat dan gelap [22].

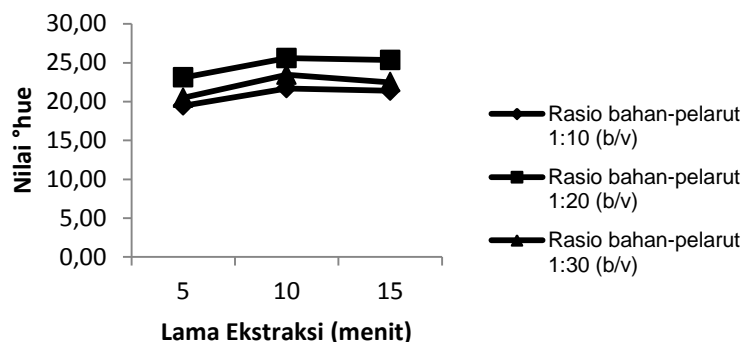
Adanya perbedaan tingkat kecerahan (L^*) diduga juga dipengaruhi oleh adanya kandungan gula yang terdapat pada kulit buah manggis. Reaksi glikosilasi memberikan kelarutan dan kestabilan terhadap pigmen antosianin [23]. Reaksi-reaksi antara karbohidrat, khususnya gula pereduksi dengan gugus amina primer, disebut reaksi maillard. Hasil reaksi tersebut dapat menghasilkan bahan berwarna coklat sehingga menjadi gelap [24].

Menurunnya tingkat kecerahan pada rasio bahan:pelarut 1:20 (b/v) disebabkan oleh bertambahnya konsentrasi antosianin yang terekstrak semakin besar. Semakin rendah konsentrasi antosianin, maka nilai L akan semakin tinggi begitu pula sebaliknya [15].

Semakin tinggi konsentrasi pigmen maka jumlah gugus *chromophore* akan semakin banyak yang menyebabkan warna menjadi lebih gelap [25].

6. Nilai °hue Ekstrak Antosianin Limbah Kulit Buah Manggis

Nilai °hue menunjukkan intensitas warna merah dengan rerata tingkat °hue ekstrak antosianin limbah kulit buah manggis akibat pengaruh lama ekstraksi dan rasio bahan:pelarut berkisar antara 19.46 sampai 25.59. Range °hue 33 - 0 termasuk golongan warna merah [26].



Gambar 6. Grafik Rerata Nilai °hue Ekstrak Antosianin Limbah Kulit Buah Manggis Akibat Pengaruh Lama Ekstraksi dan Rasio Bahan:Pelarut (b/v)

Meningkatnya nilai °hue pada lama ekstraksi 10 menit dapat terjadi karena jumlah antosianin yang terekstrak juga semakin banyak. Kisaran rentang nilai °hue pada penelitian ini menunjukkan bahwa hasil ekstraksi kulit buah manggis berwarna merah. Didukung dengan literatur yang menyebutkan bahwa zat warna yang dideteksi dengan sinar tampak berwarna jingga, atau merah adalah antosianidin 3-glikosida. Berdasarkan ciri spektrumnya, zat warna dengan panjang gelombang maksimum 475 - 560 nm adalah antosianin. Hal ini mengindikasikan bahwa zat warna yang diperoleh dari ekstraksi kulit buah manggis diduga merupakan golongan antosianin [27].

Nilai °hue yang tertinggi juga didapatkan pada rasio bahan:pelarut 1:20 (b/v). Peningkatan nilai a+ (tingkat kemerahan) dan b+ (tingkat kekuningan/*yellowness*) yang cukup tinggi dari pigmen kulit buah naga merah, menunjukkan adanya sumbangan warna pigmen dominan merah dan sebagian cenderung kearah merah orange, yang merupakan ciri warna dari pigmen antosianin [28] [29]. Perubahan nilai a dan b disebabkan karena semakin berkurangnya jumlah kation flavilium yang berwarna merah karena terdegradasi menjadi kalkon [7]. Penurunan konsentrasi inti kation flavilium mampu menurunkan derajat kemerahan model pangan yang mengandung antosianin [30].

7. Pemilihan Perlakuan Terbaik

Perlakuan terbaik akibat pengaruh lama ekstraksi dan rasio bahan:pelarut dipilih dengan menggunakan metode *Multiple Attribute* [31]. Penilaian tersebut meliputi parameter fisik dan kimia dari ekstrak yang dihasilkan. Perlakuan terbaik dipilih berdasarkan tingkat kerapatan yang paling kecil dinyatakan sebagai perlakuan terbaik.

Sebagai kontrol, dilakukan ekstraksi antosianin limbah kulit buah manggis menggunakan metode konvensional dengan maserasi [11]. Ekstraksi dilakukan menggunakan *shaker waterbath* bersuhu 42°C selama 45 menit. Rasio bahan:pelarut pada kontrol (maserasi) sama dengan perlakuan terbaik (MAE) yaitu 1:20 (b/v) dan pada kontrol (maserasi) maupun perlakuan terbaik (MAE) menggunakan pelarut yang sama yaitu aquades yang diasamkan dengan asam sitrat 2%. Sehingga perlakuan kontrol dan perlakuan terbaik memiliki kondisi yang tidak sama dari segi metode, suhu, dan lama ekstraksi, namun rasio bahan:pelarut dan pelarut yang digunakan sama. Nilai parameter perlakuan terbaik dan kontrol dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Karakteristik Kimia dan Fisik Ekstrak Antosianin Limbah Kulit Buah Manggis Berdasarkan Perlakuan Terbaik dan Perbandingannya Dengan Perlakuan Kontrol

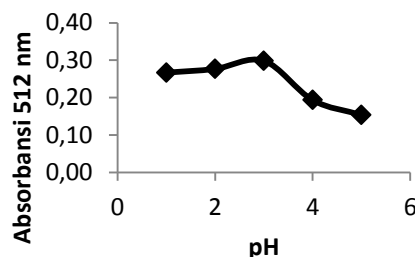
Parameter	Perlakuan Terbaik (MAE, 10 menit, rasio bahan:pelarut 1:20 b/v)	Kontrol (Maserasi, 45 menit, rasio bahan:pelarut 1:20 b/v)	Uji t (5%)
Kadar antosianin (ppm)	177.56	124.82	*
Aktivitas antioksidan (%)	83.95	75.77	*
Total Fenol (ppm GAE)	2362.95	1857.25	*
pH	2.45	2.43	*
Rendemen (%)	35.19	34.22	*
Tingkat kecerahan (L)	18.63	21.50	*
Nilai °hue	25.59	19.55	*

Keterangan : * = berbeda nyata ($\alpha=0.05$)

Tabel 1 menunjukkan bahwa ekstrak antosianin hasil perlakuan terbaik dengan metode MAE (*microwave*) memiliki nilai parameter yang lebih baik dibandingkan ekstrak antosianin hasil ekstraksi konvensional. Hasil analisa statistik dengan uji t menunjukkan perbedaan yang signifikan ($\alpha=0.05$) pada semua parameter yang diuji antara ekstraksi MAE dengan ekstraksi konvensional (maserasi). Keuntungan MAE antara lain waktu ekstraksi relatif cepat, kebutuhan pelarut minimal, yield ekstraksi meningkat, lebih akurat, dan presisi [32]. Adanya kelebihan metode microwave tersebut menjadi alternatif yang menarik guna menggantikan proses pemanasan konvensional, dimana perpindahan panas terjadi melalui gradien panas. Sedangkan pada gelombang mikro, pemanasan terjadi melalui tumbukan langsung antara material polar dengan gelombang mikro yang diatur oleh dua fenomena yaitu konduksi ionik dan rotasi dipol yang berlangsung simultan. Akibatnya transfer energi berlangsung lebih cepat, dan berpotensi meningkatkan kualitas produk.

8. Uji Stabilitas Warna Ekstrak Antosianin Perlakuan Terbaik Terhadap pH

Untuk menguji stabilitas warna antosianin dari limbah kulit buah manggis terhadap pH maka dilakukan pengujian dengan beberapa titik pH yaitu mulai dari pH 1 sampai dengan pH 5 selama 15 menit pada suhu ruang dan kondisi gelap. Grafik stabilitas warna antosianin terhadap pengaruh pH dapat dilihat pada Gambar 7.



Gambar 7. Stabilitas Ekstrak Antosianin Limbah Kulit Buah Manggis Terhadap Pengaruh pH

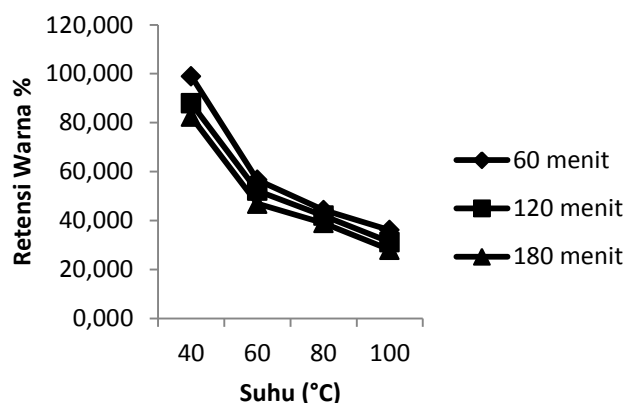
Dari Gambar 7 terlihat bahwa stabilitas antosianin sangat dipengaruhi oleh nilai pH. Pada pH 1, 2, dan 3 penurunan nilai absorbansi kurang signifikan. Namun mulai pH 4 sampai dengan pH 5 nilai absorbansi mengalami penurunan secara tajam. Pada hasil penelitian ini terlihat bahwa warna paling kuat intensitasnya pada pH 3 dan mengalami penurunan secara tajam pada pH 4 dan 5. Semakin tinggi pH maka warna dari pigmen antosianin akan berubah menjadi senyawa kalkon yang tidak berwarna sehingga penggunaan ekstrak pigmen kulit buah Manggis pada produk pangan diterapkan untuk produk yang memiliki pH rendah, dengan mempertimbangkan kestabilannya pada pH 2 – 5. Semakin rendah nilai pH akan memperlihatkan kenaikan serapan absorbansi, maka warna konsentrat semakin merah dan stabil. Hal ini disebabkan bentuk pigmen antosianin pada

kondisi asam adalah kation flavium dari pigmen antosianin kekurangan electron sehingga sangat reaktif [33].

Pada kisaran pH 1-3, pigmen antosianin berada dalam bentuk kation flavilium yang dominan berwarna merah dengan merupakan bentuk yang paling stabil. Ketika pH naik ke nilai pH 4-5 atau pH semakin ditingkatkan akan menyebabkan hilangnya proton lebih cepat yang akan menyebabkan deprotonisasi dan hidrasi kation flavilium [13]. Pada pH 3 antosianin *purple corn* dan *red sweet potato* lebih stabil terhadap perlakuan pemanasan dan pencahayaan dibandingkan pada pH 1 [34]. Selain itu, antosianin stabil antara pH 1 - 3, tetapi pada pH >4 struktur antosianin tidak stabil dan dapat mengalami transformasi [35]. Stabilitas pigmen antosianin bunga kana masih stabil pada perlakuan pH3, sedangkan pada media pH 4 dan pH 5 telah mengalami kerusakan pigmen (tidak stabil). Artinya semakin tinggi pH yang diberikan semakin tidak stabil kadar antosianinnya atau semakin tinggi kerusakan pigmennya [36].

9. Uji Stabilitas Warna Ekstrak Antosianin Perlakuan Terbaik Terhadap Suhu

Stabilitas warna antosianin limbah kulit buah manggis terhadap suhu dilakukan dengan pemanasan ekstrak antosianin pH 1 pada suhu 40, 60, 80, dan 100°C selama 3 jam. Grafik persentase retensi warna antosianin dapat dilihat pada Gambar 8.



Gambar 8. Persentase Retensi Warna Antosianin Akibat Pengaruh Suhu dan Lama Pemanasan

Gambar 8 secara umum menunjukkan bahwa absorbansi antosianin pada panjang gelombang maksimum mengalami penurunan seiring dengan semakin meningkatnya suhu dan waktu pemanasan. Pemanasan suhu 40 °C, penurunan nilai retensi warna tidak begitu signifikan. Pada suhu 60, 80, dan 100°C, penurunan retensi warna terjadi cukup tinggi, dimana retensi warna terendah pada suhu 100°C selama 3 jam yaitu 28.039%. Penurunan retensi warna antosianin yang diekstrak dari kulit buah duwet akibat pengaruh suhu juga mencapai dibawah 40% [37].

Peningkatan suhu dan lama penyimpanan dapat menstimulasi akumulasi senyawa hasil degradasi antosianin seperti kalkon dan turunannya yang tidak berwarna. Hal tersebut menyebabkan adanya penurunan nilai retensi warna selama penyimpanan. Antosianin lebih stabil pada suhu rendah daripada pada suhu tinggi. Hal ini terbukti dari % retensi pigmen dimana % retensi pigmen pada suhu rendah lebih besar daripada % retensi pigmen pada suhu tinggi [38].

SIMPULAN

Hasil penelitian menunjukkan bahwa perlakuan lama ekstraksi dengan *microwave* dan rasio bahan:pelarut memberikan pengaruh nyata ($\alpha=0.05$) terhadap semua parameter yang diuji. Namun tidak terjadi interaksi antara kedua perlakuan tersebut. Hasil perlakuan terbaik metode Zeleny diperoleh dari perlakuan Ekstraksi antosianin kulit buah manggis pada lama ekstraksi 10 menit dan rasio bahan:pelarut yaitu 1: 20 (b/v).

Proses ekstraksi antosianin dilakukan dengan metode MAE (*Microwave Assisted Extraction*) yaitu ekstraksi dengan menggunakan gelombang mikro yang lebih efektif dibandingkan dengan metode konvensional, hal ini ditunjukkan dengan hasil analisa statistik dengan uji t menunjukkan perbedaan yang signifikan ($\alpha=0.05$) pada semua parameter yang diuji antara ekstraksi MAE dengan ekstraksi konvensional (maserasi) sebagai kontrol. Metode MAE tersebut mampu meningkatkan efisiensi dan efektifitas ekstraksi bahan aktif dan MAE menawarkan konsumsi pelarut yang lebih rendah serta pengurangan lama ekstraksi yang signifikan dibanding ekstraksi konvensional.

Pada perlakuan terbaik, hasil uji stabilitas menunjukkan bahwa ekstrak antosianin limbah kulit buah manggis mengalami penurunan stabilitas yang dipengaruhi pH, suhu, dan waktu pemanasan. Peningkatan pH menyebabkan nilai absorbansi ekstrak semakin kecil, sedangkan semakin tinggi suhu dan waktu pemanasan menyebabkan penurunan retensi warna yang semakin besar, dengan ditunjukkannya nilai % retensi warna yang kecil yaitu hingga mencapai 28.039% pada suhu 100°C dan waktu 180 menit.

DAFTAR PUSTAKA

- 1) Departemen Pertanian. 2011. Produk Domestik Bruto Pertanian. Jakarta. Direktorat Jenderal Bina Produksi Hortikultura
- 2) Moongkardi, P., Kosem N., Launratana O., Pongpan N., and N. Neungton. 2004. Antiproliferation, antioxidation and induction of apoptosis by *Garcinia mangostana* (mangosteen) on SKBR3 human breast cancer cell line. *J Ethnopharmacol.* 90(1):161-166.http://home.euphony.net.be/sl/book_xanthones-the-road-to-health.html. Tanggal Akses: 06/07/2013
- 3) Weecharansan W, Opanasopit P, Sukma M, Ngawhirunpat T, Sotanaphun U, Siripong P. 2006. Antioxidative And Neuroprotective Activities of Extracts from the Fruit Hull of Mangosteen (*Garciniamangostana Linn*), *Medical Principle Practice*; 15:281-87
- 4) Supiyanti, W., Wulansari, E. D., dan Kusmita, L. 2010. Uji Aktivitas Antioksidan dan Penentuan Kandungan Antosianin Total Kulit Buah Manggis (*Garciniamangostana*L). Sekolah Tinggi Ilmu Farmasi Yayasan Pharmasi Semarang. *Majalah Obat Tradisional*,15(2),64–70. Semarang
- 5) Sinar Tani, 2010. Limbah Kulit Buah Manggis Sebagai Bahan Pewarna Alami. <http://www.sinartani.com/buahsayur/limbah-kulit-buah-manggis-sebagai-bahan-pewarna-alami-1269244129.htm>. Tanggal akses: 15/07/2013
- 6) Harborne, JB. (1987). Metode Fitokimia. Penerjemah Padmawinata dan Iwang Soediro. ITB. Bandung
- 7) Hidayat, N., dan E. A. Saati. 2006. Membuat Pewarna Alami. Cetakan Pertama. Penerbit Trubus Agrisarana. Surabaya
- 8) Mandal, V., Mohan, Y., and S. Hemalatha. 2007. Microwave Assisted Extraction – An Innovative and Promising Extraction Tool for Medicinal Plant Research. *Pharmacognosy Reviews*, 1:7-18
- 9) Jain, T., Jain, V., Pandey, R., Vyas, A., and S. S Shukla. 2009. Microwave Assisted Extraction for Phytoconstituents – An Overview. *Asian J. Research Chem*, 2(1):19-25
- 10) Calinescu, I., Ciuculescu, C., Popescu, M., Bajenaru, S., and G. Epure. 2001. Microwaves Assisted Extraction of Active Principles from Vegetal Material. *Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering*,12 :1-6
- 11) Huang, C., Liao, W., Chan, C., and Y. Lai. 2010. Optimization for the Anthocyanin Extraction from Purple Sweet Potato Roots Using Response Surface Methodology. *J. Taiwan Agric. Res*, 59(3):143–150
- 12) Zou, T., Wang, D., Guo, H., Zhu, Y., Luo, X., Liu, F., and W. Ling. 2012. Optimization of Microwave-Assisted Extraction of Anthocyanins From Mulberry and Identification of Anthocyanins in Extract Using HPLC-ESI-MS. *Journal of Food Science*, 71:46-50
- 13) Giusti MM, Wrolstad RE. 2001. Unit F1.2: anthocyanins. Characterization and Measurement with UV - Visible Spectroscopy. In: Wrolstad, RE, editor. *Current Protocols in Food Analytical Chemistry*. New York: John Wiley & Sons. p. F1.2.1–1.2.13

- 14) Chan, C., Yusoff, R., Ngoh, G., and F. W. Kung. 2011. Microwave-Assisted Extractions Of Active Ingredients From Plants. *Journal of Chromatography A*, 1218 : 6213– 6225
- 15) Yang, Z., and W. Zhai. 2010. Optimization of Microwave-Assisted Extraction of Anthocyanins From Purple Corn (*Zea mays L.*) Cob and Identification With HPLC–MS. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 11 : 470 – 476
- 16) Prior, R.L. 2003. Fruits and Vegetables in The Prevention of Cellular Oxidative Damage. *Am journal Clin Nutr* 2003; 78 : 570S-578S
- 17) Salisbury, F.B., dan C. W. Ross. 1995. Fisiologi Tumbuhan I. Sel: air, larutan dan permukaan. Edisi Keempat. *Terjemahan*: Diah R. Lukman dan Sumaryono. Penerbit ITB, Bandung
- 18) Corrllett, D. A. dan Brown, M. H. 1980. pH and Acidity dalam Microbial Biology of Food. Volume I. Academic Press. New York
- 19) Zhang, H., Yang, X., and Y. Wang. 2011. Microwave Assisted Extraction of Secondary Metabolites From Plants: Current Status and Future Directions. *Trends in Food Science & Technology*, 22 : 672 – 688
- 20) Giusti, M. M., and P. Jing. 2008. Analysis of Anthocyanins. Di dalam Socaciu, C. (eds). 2008. *Food Colorants: Chemical and Functional Properties*. Taylor & Francis : Boca Raton
- 21) Bueno, J.M., Ramos-Escudero, F., Sáez-Plaza, P., Muñoz, A.M., Navas, M.J., and A.G. Asuero. 2012. Analysis and Antioxidant Capacity of Anthocyanin Pigments. Part I : General Considerations Concerning Polyphenols and Flavonoids. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 42:102–125
- 22) Cavalcanti, R. N., Santos, D. T., and M.A.A. Meireles. 2011. Non-Thermal Stabilization Mechanisms of Anthocyanins in Model and Food Systems An Overview. *Food Research International*, 44 : 499–509
- 23) Brouillard, R. 1982. Chemical Structure of Anthocyanin. *Di dalam* P. Markakis (ed). *Anthocyanin as Food Colors*. Academic Press. New York
- 24) Winarno, F. G. 1992. Kimia Pangan dan Gizi. Gramedia pustaka utama. Jakarta
- 25) Delgado-Vargas, F., Jiménez, A. R., and O. Paredes-López. 2000. Natural Pigments: Carotenoids, Anthocyanin, and Betalains - Characteristics, Biosynthesis, Processing, and Stability. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 40(3):173–289
- 26) Mole, M., T. 1999. Food Color Explained Simply. Bangkok University of Technology: Smith (pp. 131-135)
- 27) Harborne, J.B. 1996. Metode Fitokimia: Penuntun Cara Modern Menganalisis Tumbuhan. ITB. Bandung Hastuti, D.S. 2007. Pembuatan Susu Kedelai
- 28) Nollet, 1996. Efektivitas Jenis Pelarut dan Bentuk Pigmen Antosianin Bunga Kana (*canna coccinea mill.*) Serta Aplikasinya pada Produk Pangan. Skripsi
- 29) Fennema, O.R. 1976. Principle of Food Science. Marcell Dekker Inc., New York.
- 30) Garcia-Viguera, C., and P. Bridle. 1999. Influence of Structure on Color Stability Of Anthocyanins and Flavylum Salts With Ascorbic Acid. *J Food Chem* 64:21- 26
- 31) Zeleny, C. 1982. Multiple Criteria Decision Making. Mc.Graw - Hill Book Company: New York
- 32) Kerem, Z.H. German-Shashoua and O. Yarden. 2005. Microwave Assisted Extraction of Bioactive Saponins from Chickpea (*Cicer arietinum L.*). *J. Sci. Food Agric.* 85: 406-12. Kwon, J.G. Lee, J. M. R. Belanger and J. R. J. Pare. 2003. Effect of Ethanol Concentration on the Efficiency of Extraction of Ginseng Saponins When Using A Microwave Assisted Process. *Int. J. Food Sci. Technol.* 38:615-22
- 33) Hanum, T. 2000. Ekstraksi dan Stabilitas Zat Pewarna Alami dari Katul Beras Ketan Hitam (*Oryza sativa glutinosa*). Buletin Teknologi dan Industri pangan. Vol. XI, No.1 Jurusan Teknologi Hasil Pertanian. Fakultas Pertanian. Universitas Lampung. Bandar Lampung
- 34) Bolivar AC, Luis C. 2004. Stability of Anthocyanin-Based Aqueous Extracts of Andean Purple Corn and Red-Flashed Sweet Potato Compared to Synthetic And Natural Volorants. *J Food Chem* 86:69-77

- 35) Bridgers, N. E., Chin, S. M., Den Truong, V. 2010. Extraction of Anthocyanins from Industrial Purple-Fleshed Sweetpotatoes and Enzymatic Hydrolysis of Residues for Fermentable Sugars. *Industrial Crops and Products* 32 (2010) 613–620.
- 36) Abbas, A. 2003. Identifikasi dan Pengujian Stabilitas Pigmen Antosianin Bunga Kana (*Canna coccinea Mill*) Serta Aplikasinya pada Produk Pangan. Skripsi Jurusan THP Universitas Muhammadiyah Malang. Malang
- 37) Sari, P., Agustina, F., Komar, M., Unus, Fauzi, M., dan T. Lindriati. 2005. Ekstraksi dan Stabilitas Antosianin Dari Kulit Buah Duwet (*Syzygium cumini*). *Jurnal Teknologi dan Industri Pangan* XVI (2):102-108
- 38) Tinsley, I.J. dan A.H. Bockian. 1960. Some Effect of Sugar on the Breakdown of pelargonidin-3-glucoside in model systems at 90°C *di dalam* M. Eskin. *Plant Pigments, Flavor and Textures*. Academic Press. New York.