

**PEWARNA ALAMI :
PRODUKSI DAN PENGGUNAANNYA**

Disusun Oleh :

Ir. Sutrisno Koswara, MSi

Produksi :

eBookPangan.com

2009

1. PEWARNA ALAMI UNTUK PANGAN

Zat warna makanan secara umum dapat dibagi menjadi tiga golongan yaitu : zat warna alami, zat warna yang identik dengan zat warna alami, dan zat warna sintetis. Dalam kajian ini hanya dikemukakan zat warna alami dan zat warna yang identik dengan zat warna alami. Juga akan dikaji kemungkinan penggunaan pewarna alami pengganti *Rhodamin B* (merah) dan *Methanyl Yellow* (kuning).

1.1. ZAT WARNA ALAMI

Sejak dulu zat warna alami (pigmen) telah banyak digunakan sebagai bahan pewarna bahan makanan. Daun suji telah lama digunakan untuk mewarnai kue pisang, serabi, bikang, dan dadar gulung. Kunyit untuk mewarnai nasi kuning dalam selamatan, tahu serta hidangan dan masakan lain. Sombo keling untuk mewarnai kerupuk, dan cabai untuk mewarnai nasi goreng dan berbagai masakan.

Sejak ditemukannya zat pewarna sintetis penggunaan pigmen semakin menurun, meskipun tidak menghilang sama sekali. Beberapa dasa warsa terakhir ini timbul-timbul usaha-usaha untuk mendalami seluk beluk pigmen, khususnya untuk mengetahui perubahan-perubahan warna dari bahan makanan oleh pengaruh berbagai perlakuan pengolahan dan pemasakan.

Zat warna alami adalah zat warna (pigmen) yang diperoleh dari tumbuhan, hewan, atau dari sumber-sumber mineral. Zat warna ini telah sejak dahulu digunakan untuk pewarna makanan dan sampai sekarang umumnya penggunaannya dianggap lebih aman daripada zat warna sintetis. Selain itu penelitian toksikologi zat warna alami masih agak sulit karena zat warna ini umumnya terdiri dari campuran dengan senyawa-senyawa alami lainnya. Misalnya, untuk zat warna alami asal tumbuhan, bentuk dan

kadarnya berbeda-beda dipengaruhi faktor jenis tumbuhan, iklim, tanah, umur dan faktor lainnya. *Food and Drug Administration* (FDA) Amerika Serikat menggolongkan zat warna alami ke dalam golongan zat warna yang tidak memerlukan sertifikat.

Tabel 1. memberikan ringkasan tentang sifat-sifat umum dari berbagai pigmen/pewarna alami. Bila dibandingkan dengan pewarna-pewarna sintetis penggunaan pewarna alami mempunyai keterbatasan-keterbatasan, antara lain :

- a) Seringkali memberikan rasa dan flavor khas yang tidak diinginkan
- b) Konsentrasi pigmen rendah
- c) Stabilitas pigmen rendah
- d) Keseragaman warna kurang baik
- e) Spektrum warna tidak seluas seperti pada pewarna sintetis.

Tabel 1. Ringkasan Sifat-Sifat Berbagai Pigmen Alamiah*

Golongan	Jumlah Pigmen	W a r n a	Sumber senyawa	Larut dalam	Kestabilan
Antosianin	120	Oranye, merah	Tanaman	Air	Peka terhadap pH, dan panas.
Flavonoid	600	Tak berwarna, kuning	Sebagian terbesar tanaman	Air	Agak tahan panas
Beta antosianin	20	Tak berwarna	Tanaman	Air	Tahan panas
Tanin	20	Tak berwarna, kuning	Tanaman	Air	Tahan panas
Betalain	70	Kuning, merah	Tanaham	Air	Peka terhadap panas
Kuinon	200	Kuning sampai hitam	Tanaman, bakteri, algae	Air	Tahan panas
Xanton	20	Kuning	Tanaman	Air	Tahan panas
Karotenoid	300	Tak berwarna,	Tanaman, Kuning, merah	Lemak hewan	Tahan panas
Klorofil	25	Hijau, coklat	Tanaman	Air, lemak	Peka terhadap panas
Pigmen heme	6	Merah, coklat	Hewan	Air	Peka terhadap panas

* Clydesdale & Francis (1976).

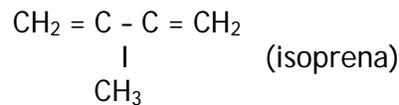
Jenis zat warna alami yang sering digunakan untuk pewarna makanan antara lain ialah :

1.1.1.KAROTENOID

Karotenoid merupakan zat warna (pigmen) berwarna kuning, merah dan oranye yang secara alami terdapat dalam tumbuhan dan hewan, seperti dalam wortel, tomat, jeruk, algae, lobster, dan lain-lain. Lebih dari 100 macam karotenoid terdapat di alam, tetapi hanya beberapa macam yang telah dapat diisolasi atau disintesa untuk bahan pewarna makanan. Diantaranya ialah beta-karotein, beta-apo-8'-karotenal, canthaxantin, bixin dan xantofil.

Karotenoid merupakan senyawa yang tidak larut dalam air dan sedikit larut dalam minyak atau lemak. Karotenoid terdapat dalam buah pepaya, kulit pisang, tomat, cabai merah, mangga, wortel, ubi jalar, dan pada beberapa bunga yang berwarna kuning dan merah. Diperkirakan lebih dari 100 juta ton karotenoid diproduksi setiap tahun di alam. Senyawa ini baik untuk mewarnai margarin, keju, sop, pudding, es krim dan mie dengan level pemakaian 1 sampai 10 *ppm*. Zat warna ini juga baik untuk mewarnai sari buah dan minuman ringan (10 sampai 50 *gr* untuk 1000 liter) dan mempunyai keuntungan tahan reduksi oleh asam askorbat dalam sari buah dan dapat memberikan proteksi terhadap kaleng dari korosi. Dibandingkan dengan zat warna sintetis, karotenoid mempunyai kelebihan yaitu memiliki aktivitas vitamin A. Tetapi faktor harga kadang-kadang masih menjadi pertimbangan pengusaha karena harganya relatif lebih mahal daripada zat warna sintetis.

Karotenoid merupakan senyawa yang mempunyai rumus kimia mirip dengan karoten. Karoten merupakan campuran dari beberapa senyawa yaitu α -, β - dan γ -karoten. Karoten merupakan hidrokarbon dan turunannya terdiri dari beberapa unit isoprena (suatu diena) dan mengandung oksigen yang disebut xantofil.



Beberapa jenis karotenoid yang banyak terdapat di alam dan bahan makanan adalah β -karoten (berbagai buah-buahan yang kuning dan merah), likopen (tomat), kapxantin (cabai merah), dan biksin (annatis).

Karoten dan likopen merupakan molekul yang simetrik, artinya separuh bagian kiri merupakan bayangan cermin dari bagian kanannya. β -karoten dan likopen merupakan molekul yang serupa, perbedaannya terletak pada cincin pada karbon ujung. Pada karoten cincinnya tertutup, sedang pada likopen terbuka.

β -karoten banyak terkandung dalam wortel dan lada, kadang-kadang bebas dan kadang-kadang bercampur dengan α - dan γ -karoten. Tidak semua karoten benar-benar simetrik, misalnya α - dan γ -karoten mempunyai cincin terminal yang tidak sama.

Karotenoid yang mempunyai gugus hidroksil disebut xantofil. Salah satu pigmen yang termasuk kelompok xantofil adalah kriptoxantin yang mempunyai rumus mirip sekali dengan β -karoten. Perbedaannya hanya bahwa kriptoxantin mempunyai gugus hidroksil. Pigmen tersebut

merupakan pigmen utama pada jagung yang berwarna kuning, lada, pepaya, dan jeruk keprok.

1.1.2. ANTOSIANIN

Zat warna (pigmen) ini larut dalam air dan warnanya oranye, merah dan biru. Secara alami terdapat dalam anggur, stawberry, raspberry, apel, bunga ros, dan tumbuhan lainnya. Biasanya buah-buahan dan sayuran warnanya tidak hanya ditimbulkan oleh satu macam pigmen antosianin saja, tetapi kadang-kadang sampai 15 macam pigmen seperti pelargonidin, sianidin, peonidin dan lain-lain yang tergolong glikosida-glikosida antosianidin.

Antosianin banyak menarik perhatian untuk dipakai sebagai pengganti zat warna sintesis *amaranth* (FD & C Red No. 2) yang dilarang di Amerika Serikat dan beberapa negara lainnya. Pada suasana asam, antosianin sama dengan warna *amaranth*, tetapi jika pH bahan di atas 4 warna dapat cepat berubah. Antosianin tidak tahan terhadap asam askorbat, metal-metal dan cahaya. Tetapi untuk sirup, nektar dan essence buah-buahan, penambahan garam alumunium sampai 200 ppm dapat membantu menstabilkan warnanya.

Antosianin dan antosianin tergolong pigmen yang disebut flavonoid yang pada umumnya larut dalam air. Flavonoid mengandung dua cincin benzena yang dihubungkan oleh tiga atom karbon. Ketiga atom karbon tersebut dirapatkan oleh sebuah atom oksigen sehingga terbentuk cincin di antara dua cincin benzena.

Warna pigmen antosianin merah, biru, violet dan biasanya dijumpai pada bunga, buah-buahan, dan sayur-sayuran. Dalam tanaman terdapat dalam bentuk glikosida

yaitu membentuk ester dengan monosakarida (glukosa, galaktosa, ramnosa dan kadang-kadang pentosa). Sewaktu pemanasan dalam asam mineral pekat, antosianin pecah menjadi antosianidin dan gula.

Pada pH rendah (asam) pigmen berwarna merah dan pada pH tinggi berubah menjadi violet dan kemudian menjadi biru. Warna merah bunga mawar dan biru pada bunga jagung terdiri dari pigmen yang sama yaitu sianin. Perbedaannya adalah bila ada bunga mawar pigmennya berupa garam asam, sedangkan pada bunga jagung berupa garam netral.

Konsentrasi pigmen juga sangat berperan dalam menentukan warna (*hue*). Pada konsentrasi yang encer antosianin berwarna biru, sebaliknya pada konsentrasi pekat berwarna merah, dan konsentrasi biasa berwarna ungu. Adanya tanin akan banyak mengubah warna antosianin.

Dalam pengolahan sayur-sayuran adanya antosianin dan keasaman larutan banyak menentukan warna produk tersebut. misalnya pada pemasakan bit atau kubis merah. Bila air pemasaknya mempunyai pH 8 atau lebih (dengan penambahan soda) maka warna menjadi kelabu violet, tetapi bila ditambahkan cuka warna akan menjadi merah terang kembali. Tetapi jarang makanan mempunyai pH yang sangat tinggi.

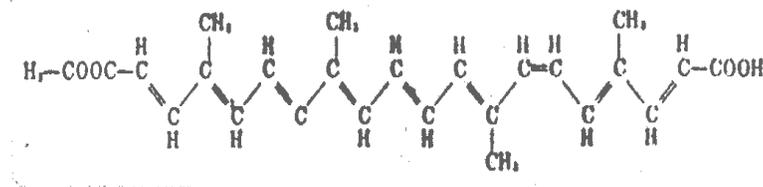
Dengan ion logam, antosianin membentuk senyawa kompleks yang berwarna abu-abu violet. Karena itu pengalengan bahan yang mengandung antosianin, kalengnya perlu mendapat lapisan khusus (*lacquer*).

1.1.3.KURKUMIN

Kurkumin merupakan zat warna alami yang diperoleh dari tanaman kunyit (*Zingiberaceae*). Zat warna ini dapat dipakai dalam minuman tidak beralkohol, seperti sari buah. Akan tetapi zat warna ini masih kalah oleh zat warna sintesis dalam hal warnanya.

1.1.4.BIKSIN

Zat ini diperoleh dari ekstraksi kulit biji pohon *Bixa orellana* yang banyak terdapat pada daerah tropis. Zat pewarna diekstrak terutama terdiri dari karotenoid-biksin (nor-biksin) dengan rumus kimia sebagai berikut :



Biksin larut dalam lemak sedangkan nor - biksin larut dalam air dan warna yang dihasilkannya adalah kuning mentega sampai kuning warna buah persik. Zat pewarna ini sangat stabil terhadap oksidasi tapi tidak tahan terhadap cahaya dan panas. Biksin sering digunakan untuk mentega, margarin, minyak jagung, dan salad dressing. Walaupun harganya lebih tinggi daripada *certified color*, namun masih lebih murah daripada karoten.

1.1.5.KARAMEL

Karamel berbentuk amorf yang berwarna coklat gelap dan dapat diperoleh dari pemanasan yang terkontrol

terhadap molase, hidrolisa pati, dekstrosa, gula inverb, laktosa, syrup malt, dan glukosa. Komposisi karamel sangat kompleks dan sukar didefinisikan. Bila diencerkan karamel membentuk koloid yang bermuatan listrik. Karena sifat ini pemakaian karamel harus memperhatikan pH bahan. Di bawah pH 2.0 (titik isolistrik karamel), karamel bermuatan positif dan akan mengendap. Untuk mencegah terjadi pengendapan maka harus diusahakan pH nya berada di atas titik isolistrik. Ada tiga macam kelas karamel yang membedakan penggunaannya dalam bahan makanan, yaitu

- a) Karamel tahan asam, digunakan untuk mewarnai minuman yang mengandung CO₂ dan bersifat asam. Karamel ini berbentuk cairan.
- b) Karamel untuk roti, juga berbentuk cairan, merupakan kelas yang lebih rendah dan digunakan untuk produk seperti biskuit, cake dan roti
- c) Karamel kering digunakan untuk campuran dalam bentuk kering atau untuk produk cair dalam jumlah banyak.

Penggunaan karamel biasanya dicampur dengan zat pewarna buatan (Azo dye) dengan perbandingan yang harus dijaga agar tidak terjadi kekeruhan. Karamel membantu mempertajam dan menghasilkan warna yang lebih baik.

1.1.6. TITANIUM OKSIDA

Titanium oksida berwarna putih dan dapat menyebabkan warna menjadi opaque. Dalam bentuk kasar atau mutu rendah titanium oksida digunakan sebagai warna dasar cat rumah. Ada dua macam kristal titanium oksida yaitu rutil dan anastase, tetapi anastase yang boleh dipakai untuk mewarnai makanan. Zat pewarna ini mewarnai bahan

dengan cara dispersi (seperti FD&C lake) dan dipergunakan dalam larutan yang kental atau produk semi solid.

Titanium oksida digunakan bersama-sama dengan FD&C lake sehingga menghasilkan warna berupa cat, dan penggunaan lake dapat dikurangi. Secara tersendiri titanium oksida digunakan dalam sirup yang dipakai untuk melapisi tablet obat. Penggunaan titanium oksida diijinkan sejak tahun 1966 dengan batas 1 % berat bahan.

1.1.7. COCHINEAL, KARMIN DAN ASAM KARMINAT

Cochineal adalah zat yang berwarna merah yang diperoleh dari hewan coccus cacti betina yang dikeringkan. Hewan ini hidup pada sejenis kaktus di Kepulauan Canary dan Amerika Selatan. Zat pewarna yang terdapat di dalamnya adalah asam karminat.

Karmin diperoleh dari mengekstraksi asam karminat, kemudian dilapisi dengan alumunium, jadi merupakan lake asam karminat. Zat pewarna karmin ini mahal dan jarang dipakai. Karmin dipergunakan untuk melapisi bahan berprotein yang diproses menggunakan retort dan memberikan lapisan merah jambu.

1.2. ZAT WARNA YANG IDENTIK DENGAN ZAT WARNA ALAMI

Zat warna ini masih satu golongan dengan kelompok zat warna alami, hanya zat warna ini dihasilkan dengan cara sintesis kimia, bukan dengan cara ekstraksi atau isolasi. Jadi pewarna identik alami adalah pigmen-pigmen yang dibuat secara sintetis yang struktur kimianya identik dengan pewarna-pewarna alami. Yang termasuk golongan ini adalah karotenoid murni antara lain canthaxanthin (merah), apo-karoten (merah-oranye), beta-karoten (oranye-kuning). Semua pewarna-pewarna ini memiliki

batas-batas konsentrasi maksimum penggunaan, terkecuali beta-karoten yang boleh digunakan dalam jumlah tidak terbatas.

Tabel 2. Zat Warna Alami yang Diizinkan di Beberapa Negara

No	Zat Warna	C.I. No.	EEC No.	INA	EEC	USA
1	Merah : Karmin	75470	E 120	X	X	X
2	Merah/Kuning : Annatto	75120	E 160b	X	X	X
3	Beta-karoten	75130	E 160a			
4	(dan turunannya)	E 160	E 160 e, f	X	X	X
5	Cantaxantin	40850	E 161g	X	X	X
6	Merah/Jingga : Antosianin		E 163	-	X	X
7	Beetroot Red		E 162	-	X	X
8	Kuning :					
9	Kurkumin (extumeric/kunyit)	75300	E 100	X	X	X
10	Riboflavin		E 101	-	X	X
11	Hijau : Khlorofil	75810	E 140	X	X	X
12	Coklat : Karamel		E 150	X	X	X
13	Carbon Black					
14	(dari tumbuhan)		E 153	-	X	-
15	Anorganik : Kalsium karbonat	77220	E 170	-	X	-
16	Besioksida		E 172	-	X	-
17	Titanium oksida	77891	E 171	X	X	X

Keterangan : X = diizinkan

Peraturan mengenai pemakaian zat warna dalam makanan ditetapkan oleh masing-masing negara, dengan tujuan antara lain untuk menjaga kesehatan dan keselamatan rakyat dari hal-hal yang dapat timbul karena pemakaian zat warna tertentu yang dapat membahayakan kesehatan. Peraturan dari suatu negara berbeda dengan negara lainnya, dimana suatu zat warna yang dilarang di satu negara belum tentu di larang di negara lainnya. Misalnya *amaranth* yang dilarang di Amerika Serikat karena ditakutkan dapat menyebabkan kanker, masih diperbolehkan di negara-negara Eropa dan berbagai negara lainnya.

Tabel 3. Bahan Pewarna Pangan yang Diijinkan di Indonesia

Warna	Nama	Nomor Indeks Nama
I. Zat warna alam		
Merah	Alkanat	75520
Merah	<i>Cochineal red</i> (karmin)	75470
Kuning	<i>Annato</i>	75120
Kuning	Karoten	75130
Kuning	Kurkumin	75300
Kuning	Safron	75100
Hijau	Klorofil	75810
Biru	Ultramarin	77007
Coklat	Karamel	-
Hitam	<i>Carbon black</i>	77266
Hitam	Besi oksida	77499
Putih	Titanium dioksida	77891
II. Zat warna sintetik		
Merah	<i>Carmoisine</i>	14720
Merah	<i>Amaranth</i>	16185
Merah	<i>Erytrosim</i>	45430
Oranye	<i>Sunsetyellow FCF</i>	15985
Kuning	<i>Tatrazine</i>	19140
Kuning	<i>Quineline yellow</i>	47005
Hijau	<i>Fast Green FCF</i>	42053
Biru	<i>Brilliant blue FCF</i>	42090
Biru	<i>Indigocarmine (indigotine)</i>	42090
Ungu	<i>Violet GB</i>	42640

Peraturan mengenai pemakaian zat warna di Indonesia, Negara-negara Masyarakat Ekonomi Eropah (EEC) dan Amerika Serikat untuk zat warna alami dapat dilihat pada Tabel 2. Dan zat pewarna baik alami maupun sintetik bagi makanan dan minuman yang diijinkan di Indonesia dapat dilihat pada Tabel 3.

1.3. PEWARNA ALAMI MERAH DAN KUNING

1.3.1. PEWARNA MERAH ALAMI ANGKAK

Angkak adalah hasil fermentasi dari beras dengan *Monascus purpureus* untuk menghasilkan warna merah. Produk yang dihasilkan tidak termasuk dalam kategori

makanan, tetapi digunakan untuk memberi daya tarik berupa warna merah pada produk-produk olahan, seperti ikan, kedelai, dan minuman-minuman beralkohol.

Pigmen angkak dapat dibuat dengan cara fermentasi media padat. Pigmen angkak dapat juga dibuat dengan fermentasi media cair. Pembuatan angkak lebih banyak menggunakan fermentasi media padat, karena tekniknya sederhana, disamping itu karena industri baru dikerjakan pada taraf industri rumah tangga.

Fungsi dari *Monascus purpureus* selama fermentasi angkak adalah untuk menghasilkan warna merah yang terdiri dari monaskorubrin dan pigmen kuning monasko-flavin dalam beras yang direndam.

Angkak telah digunakan sejak 600 tahun yang lalu sebagai pewarna bahan pangan di negara-negara seperti Taiwan, Philippina, China, Thailand, dan beberapa negara oriental. Di China dan Pliphina, angkak merupakan produk komersial, selain penghasil pigmen, angkak juga dapat digunakan untuk menambah aroma.

Suhu optimum untuk produksi angkak adalah 27 °C dengan kisaran antara 20 °C sampai 37 °C. Pertumbuhan kapang dan produksi pigmen berlangsung pada pH 3.0 - 7,5 sedangkan dengan cara kultur terendam (media cair) pada pH 6,0 suhu optimum adalah 30 °C.

Sebagaimana diketahui, hampir semua kapang adalah organisme aerob obligat yang memerlukan oksigen dalam jumlah yang cukup banyak. Pada fermentasi angkak dengan medium beras, aerasi kapang *Monascus* diperoleh dengan cara mengocok medium. Hal ini dimaksudkan selain

menjami aerasi, juga agar tidak terjadi pertumbuhan miselium yang berlebihan.

Tipe pigmen yang terbentuk dipengaruhi oleh jenis sumber nitrogen yang ditambahkan. Dilaporkan bahwa bila menggunakan ekstrak khamir atau nitrat akan terbentuk pigmen berwarna merah, sedangkan ekstrak malt tidak cocok untuk pertumbuhan sel dan pembentukan pigmen.

Produksi angkak dapat dilakukan dengan menggunakan berbagai varietad beras. Varietas beras di Thailand yang cocok untuk produksi angka, dimana beras disterilisasi dan diinokulasi dengan suspensi askospora dari *M. Purpureus* dalam air. Inkubasi dilakukan pada suhu 27 °C. Selama inkubasi dapat ditambahkan 40 % air steril dan kultur dikocok secara teratur agar pertumbuhan miselia merata dan teksturnya lebih baik.

Produksi angkak di Taiwan meliputi proses sebagai berikut : kultur *M. purpureus* ditumbuhkan pada substrat beras dan juga pada potongan-potongan roti yang berukuran satu cm^3 , disterilisasi dan diinkubasi pada suhu 33 °C selama 10 hari.

Inokulum untuk produksi angkak dikenal dengan sebutan *chu kong tsaw* dan *chu chong Tsaw*". *Chu kong tsaw* tidak hanya terdiri dari *M. anka* saja, tetapi juga mengandung *Saccharomyces formosensis*, keduanya ditumbuhkan pada campuran ketan dan anggur beras kemudian diinkubasi pada suhu 33 °C selama 12 - 15 hari. Setelah itu digiling untuk digunakan sebagai starter produk angkak dan produk yang dihasilkan disebut *chu chong*.

Chu chong dihasilkan dari beras yang tidak lengket, dicuci dan dipanaskan selama 60 menit, kemudian

didinginkan dengan disemprot air (20 % air), dipanaskan lagi, dan didinginkan pada suhu 38 °C selanjutnya dicampur (diinokulasi) dengan Chu kong tsaw. Beras kemudian diperam dan difermentasi pada 35 °C (RH 90 %) selama satu hari, selanjutnya suhu dinaikkan sampai 42 °C. Fermentasi berlangsung selama 6 - 7 hari, kemudian beras dikeringkan pada suhu 45 °C selama satu hari.

Inokulum beras merah lainnya disebut Chu chong tsaw. Jenis inokulum ini hanya terdiri dari *M. purpureus* yang ditambahkan pada suasana asam. Inokulum ini ditumbuhkan pada beras Tsai Lai yang telah dicuci dan dipanaskan selama 60 menit, kemudian didinginkan. Campuran digoyang dan diinkubasi selama empat hari pada suhu di bawah 42 °C. Produk yang dihasilkan kemudian digiling dan dihasilkan angkak dengan tipe yang khusus. Hasil penelitian lain juga menyebutkan bahwa jagung dapat menghasilkan pigmen merah sebaik beras.

Konsumsi maksimum 18 gram angkak per 1 *kg* berat badan yang digunakan secara oral pada tikus, tidak menyebabkan kematian. Gejala tidak keracunan juga diperlihatkan pada pengujian kecepatan pertumbuhan, efisiensi protein hati, RNA/DNA.

Pengujian LD₅₀ (Lethal Dose 50) bertujuan untuk mengetahui dosis angkak yang dapat menyebabkan setengah dari hewan percobaan mati. Nilai LD₅₀ dari angka terhadap tikus sebesar 7 gram per *kg* berat badan pada injeksi peritoneal, demikian pula pada saat tes keracunan sub-akut, tidak menimbulkan gejala yang abnormal.

1.3.2. PEWARNA KUNING ALAMI PIGMEN KURKUMIN

Sejak dulu kepulauan Nusantara dikenal sebagai wilayah yang banyak menghasilkan rempah-rempah dengan jenis yang sangat beragam. Hal inilah yang menyebabkan Kepulauan Nusantara menjadi wilayah yang diperebutkan oleh bangsa-bangsa asing untuk beberapa lama.

Hasil tanaman rempah-rempah yang melimpah selain digunakan untuk konsumsi dalam negeri, juga diekspor ke luar negeri sebagai sumber devisa non-migas. Pemanfaatan rempah-rempah di dalam negeri masih terbatas pada pemakaian sebagai bumbu masakan, obat-obatan tradisional dan dalam jumlah kecil dimanfaatkan dalam industri-industri farmasi. Di luar negeri pemanfaatan rempah-rempah sebagai bahan baku industri sudah lama dilakukan dan setiap waktu kebutuhan bahan baku tersebut semakin meningkat. Selain karena factor sejarah pemanfaatannya yang sudah lama dikenal di luar negeri, yang menjadikan rempah-rempah begitu disukai adalah karena kandungan intrinsiknya yang kaya akan bahan-bahan berkhasiat bagi kesehatan dan tidak seluruhnya dapat digantikan oleh bahan-bahan sintetis.

Beberapa contoh komoditi rempah-rempah yang menjadi andalan ekspor Indonesia saat ini adalah : Jahe (*Zingiber officinale*), lada (*Piper nigrum*), pala (*Myristica fragrans*) dan cengkeh (*Syzygium aromaticum*) (BPS, 1993). Komoditi rempah-rempah ekspor tersebut sebagian besar dijual dalam bentuk mentah dan hanya sebagian kecil yang berupa hasil olahan. Ekspor dalam bentuk mentah tersebut akan menyebabkan kerugian antara lain : (1) sering terjadinya kasus kerusakan bahan yang menyebabkan

menurunnya nilai penjualan, (2) nilai jual relative rendah karena sedikitnya nilai tambah yang diperoleh akibat penjualan dalam bentuk bahan mentah.

Dalam rangka meningkatkan nilai tambah komoditi rempah-rempah tersebut, maka perlu diusahakan adanya tahapan pengolahan rempah-rempah pra ekspor yang leboh optimal terhadap komoditi rempah-rempah. Selama ini tahapan penanganan tersebut biasanya hanya berupa sortasi dan pengemasan, seperti yang terjadi pada ekspor jahe maupun cengkeh. Tahapan pengolahan yang cukup perlu dilakukan dalam hal ini adalah proses ekstraksi. Seperti diketahui, hampir semua rempah-rempah memiliki komponen intrinsik yang apabila diekstrak akan menghasilkan minyak atsiri dan farksis non-volatil yang bernilai jual tinggi. Adanya proses ekstraksi selain akan meningkatkan nilai tambah tanaman rempah-rempah, juga akan membuka peluang bagi tanaman rempah-rempah lain untuk dijadikan komoditi ekspor dalam bentuk ekstrak. Selama ini kendala yang sering dihadapi dalam usaha penambahan jenis rempah-rempah yang siap diekspor adalah ketidakseragaman akibat pembudidayaan yang tidak optimal. Adanya peluang ekspor dalam bentuk ekstrak diharapkan memacu peningkatan usaha pembudidayaan tanaman rempah-rempah lain yang selama ini belum diperhatikan dengan serius.

Salah satu spesies tanaman rempah-rempah yang cukup potensial dijadikan komoditi ekspor dalam bentuk ekstraknya adalah tanaman kunyit (*Curcuma domestica*. Val). Selama ini ekspor kunyit masih didominasi oleh ekspor bentuk mentah dalam jumlah yang kecil. Bentuk-bentuk

ekstrak kunyit yang dapat dijadikan komoditi ekspor olahan adalah oleoresin dan zat pewarna yang disebut *kurkumin*.

Di dalam perdagangan internasional, kurkumin sangat disukai oleh industri-industri yang berbahan baku rempah-rempah. Pemanfaatan zat pewarna ini diluar negeri antara lain digunakan pada industri makanan, industri tekstil, industri farmasi dan obat-obatan.

Hal yang sangat mendukung potensi ekspor kurkumin tersebut antara lain adalah bahwa tanaman kunyit merupakan tanaman herba yang banyak terdapat di Indonesia dan sudah dikenal sejak lama. Menurut Rismunandar (1988), kunyit merupakan tanaman daerah tropis yang tumbuh subur dan tersedia banyak di Indonesia, India, RRC, Kepulauan Salomon, Haiti dan Jamaica. Disamping itu dewasa ini tengah terjadi kecenderungan untuk memanfaatkan bahan-bahan alami yang lebih aman dari pada bahan-bahan sintesis. Hal ini disebabkan pewarna sintesis seringkali mempunyai dampak negative terhadap kesehatan karena bersifat toksik terlebih lagi bila penggunaannya melebihi batas yang diperkenankan. Di Indonesia, penggunaan kurkumin sebagai bahan tambahan yang dapat dikonsumsi telah diijinkan oleh departemen kesehatan melalui Peraturan Menteri Kesehatan RI Nomor 235/Menkes/Per/VI/75.

Kunyit mengandung 2,5 - 6 % pigmen kurkumin yang berwarna kuning oranye. Tanaman kunyit varietas Alleppey mempunyai kandungan pigmen sebesar 5,54 %. Pendapat yang lebih rinci dikemukakan oleh Purseglove et al. (1981), yang menyatakan bahwa kunyit varietas Alleppey mempunyai kandungan kurkumin sampai 6,5 % sedangkan kunyit varietas Madras hanya sampai 3,5 %. Kandungan

kurkumin kunyit dari Jawa adalah 0,63 - 0,76 % (w/w) dengan menggunakan analisis spektrofotometri terhadap ekstrak kasar kunyit.

Ekstrak pigmen kunyit terdiri atas campuran analog-analog dimana kurkumin merupakan pigmen terbanyak. Dua pigmen yang menyertai kurkumin adalah *desmethoxycurcumin* dan *bis-desmethoxycurcumin* yang berada dalam bentuk trans-trans ketoenol. Kandungan rata-rata kurkumin, *desmethoxycurcumin* dan *bis-desmethoxycurcumin* dalam *Curcuma domestica* adalah 46,9 %, 23,9 % dan 29,2 %, sedangkan dalam *Curcuma xanthorrhiza* adalah 62,4 %, 37,6 % dan 0,0 %. Dalam rimpang segar, pigmen kurkumin terletak bersamaan dengan minyak volatile dalam sel oleoresin diskrit dan warna teras lebih kuat daripada warna kulit. Perebusan rimpang segar mengakibatkan pecahnya sel oleoresin dan pigmen menjadi lebih tersebar secara merata ke pati.

Kurkumin mempunyai berat molekul 368,37 dengan titik lebur 183 °C. Kurkumin tidak larut dalam air dan eter tetapi larut dalam alcohol, asam asetat glacial. Kurkumin berbentuk serbuk kristal dengan warna kuning jingga. Kurkumin selain mempunyai warna kuning oranye juga memberikan sumbangan terhadap karakter kepedasan yang lembut pada rempah.

Dalam penggunaan sebagai bahan pewarna makanan, kurkumin tentu saja akan lebih unggul daripada temu-temuan itu sendiri, tetapi kurkumin tidak larut dalam air. Ada dua cara untuk memformulasikan kurkumin sehingga dapat larut dalam air. Cara pertama adalah mengubahnya menjadi natrium kurkuminat sedangkan cara kedua menggunakan stabiliser dan pelarut.

Salah satu kekurangan lain dari penggunaan kurkumin sebagai pewarna adalah bahwa warnanya merupakan fungsi pH sehingga untuk mendapatkan warna yang stabil diperlukan larutan penyangga. Hal ini disebabkan oleh struktur ketoenol kurkumin. Kurkumin dalam media asam akan berwarna kuning merah sedangkan di media basa akan berwarna merah kecoklatan.

Kurkumin jika tercampur dengan bahan yang mengandung alkali, warnanya berubah menjadi coklat dan merah dan jika tercampur asam, warnanya menjadi kuning muda. Jika dikeringkan dan dicampur dengan asam dalam konsentrasi rendah warnanya menjadi oranye dan jika bercampur dengan asam-asam mineral encer warnanya tidak berubah, dan dengan alkali warnanya berubah menjadi biru. Kurkumin stabil terhadap panas tetapi menjadi pucat dengan cepat akibat pengaruh cahaya.

Zat warna kurkumin yang dikandung kunyit mempunyai khasiat sebagai anti bakteri dapat merangsang dinding kantong empedu untuk mengeluarkan cairan empedu agar pencernaan lebih sempurna. Zat kurkumin juga mempunyai daya sebagai hepatotoksik, menurunkan tekanan darah, menurunkan kadar kolesterol dalam darah dan sel hati, anti inflamasi dan mempengaruhi kontraksi uterus.

Warna kuning kurkumin di dunia Barat dimanfaatkan sebagai zat pewarna masakan yaitu masakan daging, pewarna minyak, lemak, sup, asinan, dan lain-lain. Warna kunyit juga digunakan sebagai pewarna kain seperti wol, katun, dan sutera, untuk kosmetika dan bahan indikator di laboratorium terhadap bahan-bahan yang mengandung alkali dan asam borat.

1.3.3. PEWARNA MERAH - KUNING PIGMEN KAYU SECANG

Pada awal tahun 1990-an pewarna merah dari kayu secang yang disebut brazilin sudah digunakan untuk mewarnai inti sel pada persiapan jaringan dan juga sebagai indikator pada titrasi asam basa. Brazilin akan membentuk warna kekuningan pada larutan asam berwarna merah tua pada larutan basa.



Gambar 1. Serutan Kayu Secang Yang Sudah Dikeringkan.



Gambar 2. Kayu Secang Yang Sudah Digiling (Bahan Baku Ekstraksi) Untuk Pewarna Kunng Sampai Merah.

Brazilin yang merupakan komponen terbesar dari kayu secang merupakan senyawa antioksidatif yang memiliki gugus catechol pada struktur kimianya. Berdasarkan sifat antioksidannya, brazilin merupakan pelindung terhadap bahaya radikal bebas pada sel. inkubasi hepatocytes tikus dengan BrCCl_3 meningkatkan jumlah peroksida lipid, terjadinya kerusakan enzim cytoplasmic dan juga terjadinya deplesi pada enzim glutation cytoplasmic. Induksi toksisitas BrCCl_3 terhadap hepatocytes menurun dengan adanya perlakuan brazilin. Brazilin juga sudah dibuktikan memiliki efek protektif terhadap aktivitas sekuesrasi mikrosom kalsium oleh BrCCl_3 .

Brazilin atau brazilin ($\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_5$), zat warna secang memiliki warna kuning sulfur jika dalam bentuk yang murni, dapat dikristalkan, larut air, larutannya jernih mendekati tidak berwarna, dan berasa manis. Asam tidak mempengaruhi larutan brazilin tetapi alkali membuatnya bertambah merah. Eter dan alcohol menimbulkan wana kuning pucat terhadap larutan brazilin. Brazilin akan cepat membentuk warna merah jika terkena sinar matahari, dan terjadi perubahan secara lambat oleh pengaruh cahaya oleh karena itu brazilin harus disimpan pada tempat yang gelap. Warna merah terbentuk jika terjadi kontak antara brazilin dengan udara atau cahaya. Terjadinya warna merah ini disebabkan oleh terbentuknya brazilein ($\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_5$).

2. TEKNOLOGI PRODUKSI PEWARNA ALAMI

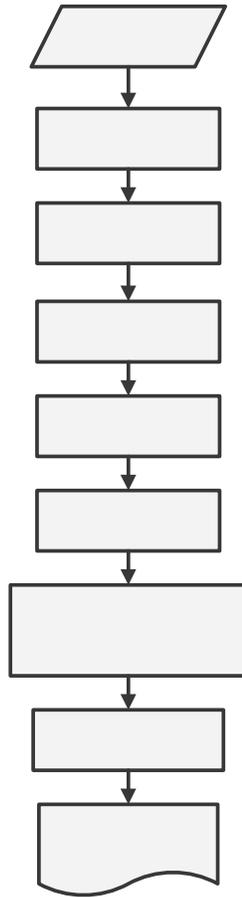
2.1. ANGKAK

Pigmen angkak adalah produk fermentasi *Monascus*, yang mempunyai sifat kelarutan tinggi, warna stabil, mudah dicerna dan tidak bersifat karsinogenik. Pigmen ini dapat diproduksi secara fermentasi padat dan fermentasi cair, tetapi pada umumnya dengan fermentasi padat.

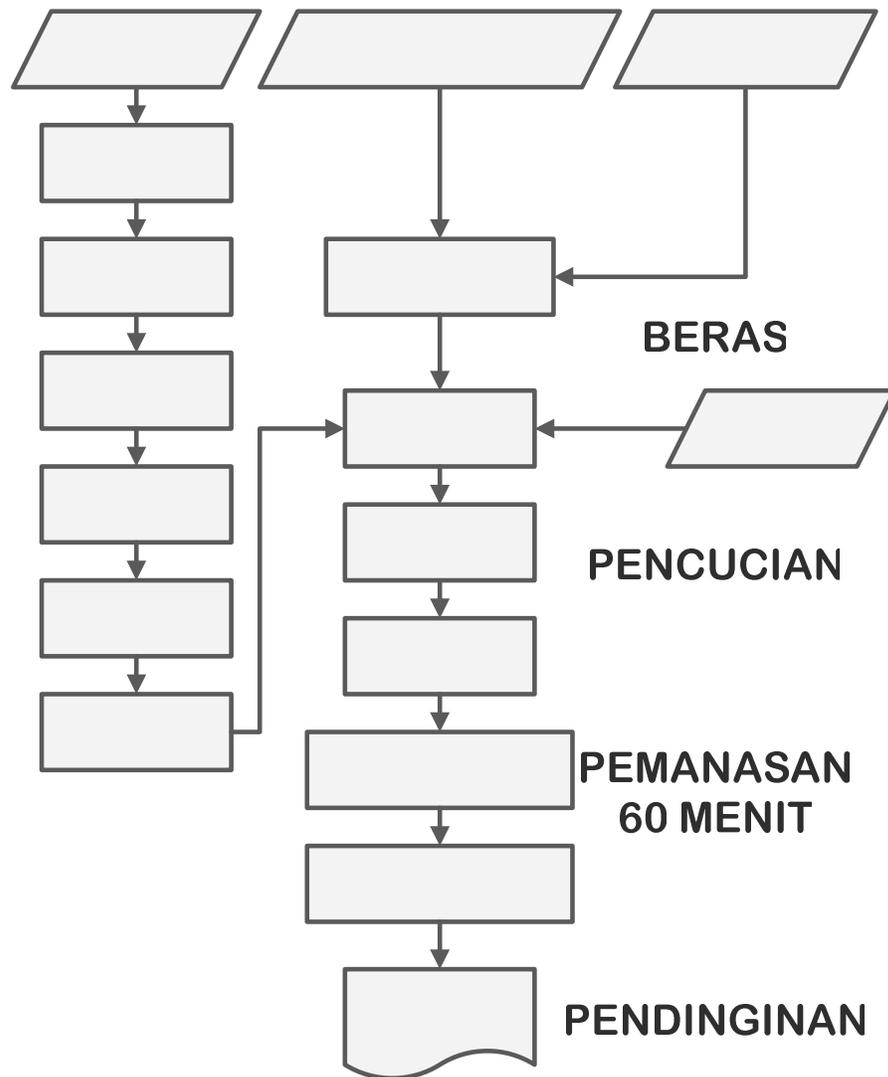
Fermentasi secara *sub-merged culture* dengan mutan *Monascus angka V-204* akan dihasilkan pigmen merah yang tinggi, tetapi sebaliknya dengan menggunakan *parent strain Monascus angka* akan dihasilkan pigmen merah lebih sedikit.

Pada dasarnya produksi pigmen angkak dimulai dengan penyiapan substrat steril dan memenuhi kondisi yang diperlukan *Monascus* dalam pertumbuhannya. Substrat yang telah siap diinokulasi dengan inokulum *Monascus* dan diinkubasikan selama sekitar 20 hari .

Substrat beras biasa digunakan dalam produksi pigmen angkak (Yuan, 1980). Substrat lain adalah jagung, singkong, tepung tapioka dan gaplek, ubi, sagu, terigu, suweg dan kentang dan campuran onggok-ampas tahu. Produksi angkak dengan substrat tepung tapioka ditambah ekstrak khamir, pepton dan ekstrak malt akan dihasilkan pigmen lebih baik dari pada beras dan jagung.



Gambar 3. Diagram Alir Proses Dasar Produksi Angkak



Gambar 4. Diagram Alir Proses Produksi *Chinese Chu Kong*

Monascus memerlukan unsur baik karbon, nitrogen, vitamin, mineral dan faktor lingkungan seperti pH, oksigen, kelembaban dan suhu. Pigmen dibentuk oleh *monascus* saat salah satu unsur nutrisi habis, biasanya nitrogen atau fosfor dan tahap ini dikenal dengan tahap idiofase.

Sumber nitrogen yang dipakai dapat menentukan tipe pigmen yang dihasilkan. Sumber nitrogen yang berupa ekstrak khamir atau nitrat akan dihasilkan pigmen merah, sedangkan

**PENDINGINAN²⁴
SAMPAI 38° C**

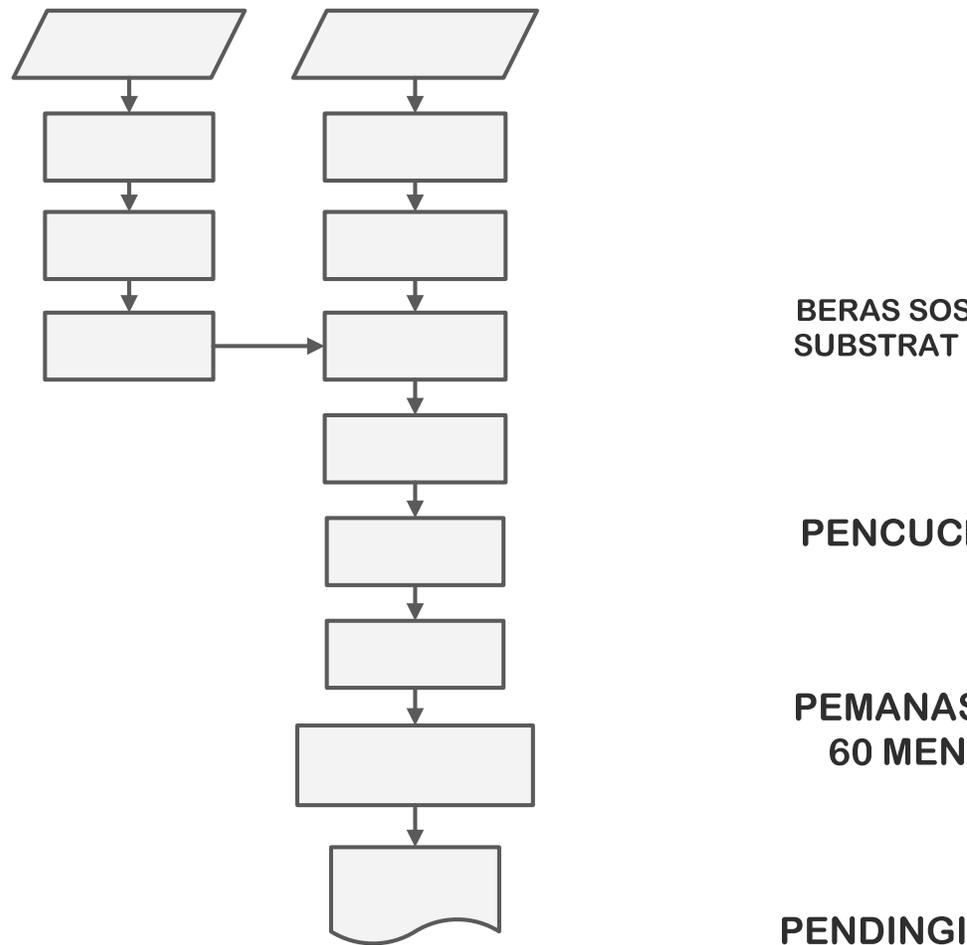
amonium dan amonium nitrat akan terbentuk pigmen berwarna jingga. Ekstrak malt tidak cocok bagi pertumbuhan dan pigmentasi.

Urea dapat menghambat produksi pigmen pada galur KB 11304. Sumber nitrogen dari KNO_3 ternyata memberikan hasil pigmentasi tertinggi jika dibandingkan dengan NaNO_3 , NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ dan urea. Penambahan pepton 6 % akan memberikan hasil pigmentasi yang sama tingginya dengan penambahan pepton 0,4 % dan 0,3 % KNO_3 . Tetapi hasil yang lebih tinggi dihasilkan dengan penambahan 4 % tepung kedelai pada substrat yang mengandung 3 % tepung tapioka dan 0.2 % ekstrak khamir.

Rentang keasaman bagi produksi pigmen *Monascus* adalah 3 sampai 7.5 dan kisaran suhu 20 °C sampai 37 °C dengan kondisi optimum 27 °C. Substrat campuran onggok ampas tahu kondisi optimum dicapai apabila kadar air 55 % dan pada beras PB 36 dengan kadar air awal 45 %.

Chu kong tsaw adalah inokulum istimewa, merupakan campuran dari *Monascus purpureus* dan *Saccharomyces formosensis*. Inokulum ini ditumbuhkan pada campuran beras dan anggur beras (rice wine) dan diinkubasikan pada suhu 33 °C selama 12 hari sampai 15 hari. Hasilnya digiling, digunakan sebagai starter produk *chu kong*.

Sedangkan di Taiwan produksi angkak dengan cara menambahkan kultur *Monascus purpureus* pada beras atau potongan roti berukuran 1 cm^3 , disterilkan dan diinkubasikan pada suhu 33 °C selama 10 hari.



Gambar 5. Diagram Alir Proses Produksi Angkak di China (Yuan, 1980).

2.2. KURKUMIN

Di dalam perdagangan internasional, kurkumin sangat disukai oleh industri-industri yang berbahan baku rempah-rempah. Pemanfaatan zat pewarna ini diluar negeri antara lain digunakan pada industri makanan, industri tekstil, industri farmasi dan obat-obatan. Kurkumin bersal dari kunyit merupakan tanaman herba yang banyak terdapat di Indonesia dan sudah dikenal sejak lama. Kunyit merupakan tanaman daerah tropis yang tumbuh subur dan tersedia banyak di Indonesia, India, RRC, Kepulauan Salomon, Haiti dan Jamaica.

Disamping itu dewasa ini tengah terjadi kecenderungan untuk memanfaatkan bahan-bahan alami yang lebih aman dari pada bahan-bahan sintesis. Hal ini disebabkan pewarna sintesis seringkali mempunyai dampak negatif terhadap kesehatan karena bersifat toksik terlebih lagi bila penggunaannya melebihi batas yang diperkenankan. Di Indonesia, penggunaan kurkumin sebagai bahan tambahan yang dapat dikonsumsi telah diizinkan oleh departemen kesehatan melalui Peraturan Menteri Kesehatan RI Nomor 235/Menkes/Per/VI/75.

Tanaman kunyit (*Curcuma domestica* val) semula dikenal sebagai *Curcuma longa* Linn., tetapi karena nama tersebut sudah digunakan untuk jenis rempah lain maka Valenton pada tahun 1918 memberikan nama baru untuk kunyit yaitu *Curcuma domestica*. Taksonomi tanaman kunyit sebagai berikut :

- Kelas : *Monocotyledonae*
- Ordo : *Scitamineae*
- Famili : *Zingiberaceae*
- Genus : *Curcuma*
- Spesies : *Curcuma domestica*

Kunyit berdasarkan warna umbinya diklasifikasikan ke dalam varietas *Alleppey* dan Madras. Ketika rimpang kering dihancurkan, *Alleppey* akan berwarna kuning-oranye sedangkan Madras berwarna kuning lemon. *Alleppey* mempunyai kandungan kurkumin yang lebih tinggi daripada Madras.

Tanaman kunyit merupakan tanaman semak yang hidup dan berumur musiman, tumbuh berumpun-rumpun, tingginya 50 - 150 cm, berbatang semu, terdiri dari kumpulan kelopak atau pelepah daun yang berpalsutan. Daunnya lemas tidak berbulu, permukaan licin tanpa bintik-bintik, dan berwarna hijau muda.

Induk rimpang kunyit berbentuk bulat, silindris, rimpang ranting silindris dan tumbuh berjajar ke kanan dan ke kiri dari rimpang cabang. Daun kunyit akan gugur jika batangnya sudah tua sehingga rimpang menjadi telanjang dan terlihat ruas-ruas atau cincin-cincin berwarna coklat. Rimpang itu jika dikelupas kelihatan berwarna kuning tua berkilat.

Rimpang kunyit mempunyai bau dan rasa khas. Rimpangnya berwarna kecoklatan dengan sisik luar dan bagian dalamnya berwarna oranye terang. Ujung-ujung mudanya berwarna putih, akar-akarnya diakhiri dengan umbi. Saat pemanenan rimpang kunyit sering ditentukan oleh naiknya turunnya harga pasar. Namun demikian saat yang paling baik untuk memungut rimpang kunyit adalah bila tanaman sudah berumur 9 bulan, ketika daun dan batangnya sudah mulai mengering. Rimpang kunyit dapat juga ditahan didalam tanah dan dibiarkan hingga berumur dua tahun. Umbi batang dan rimpang yang tua serta yang disimpan lebih lama warnanya lebih tua dan lebih baik dibandingkan dengan rimpang yang muda, demikian juga daya tahannya lebih lama dan kuat.

Komposisi kimiawi rimpang kunyit sebagian besar berupa karbohidrat. Komposisi kimiawi rata-rata rimpang kunyit dapat dilihat pada Tabel 4. Kunyit mengandung 2,5 - 6 % pigmen kurkumin yang berwarna kuning oranye. Tanaman kunyit varietas Alleppey mempunyai kandungan pigmen sebesar 5,54 %. Pendapat yang lebih rinci dikemukakan oleh Purseglove et al. (1981), yang menyatakan bahwa kunyit varietas Alleppey mempunyai kandungan kurkumin sampai 6,5 % sedangkan kunyit varietas Madras mengandung kurkumin hanya sampai 3,5 %. Kandungan kurkumin kunyit dari Jawa adalah 0,63 - 0,76 % (w/w) dengan menggunakan analisis spektrofotometri.

Tabel 4. Komposisi Kimia Rata-Rata Rimpang Kunyit

No.	Komponen	Komposisi (%)
1	Air	11,40
2	Karbohidrat	4,90
3	Protein	7,80
4	Lemak	9,90
5	Serat	6,70
6	Abu	6,00
7	Vitamin	0,03
8	Minyak atsiri ^a	3,00
9	Kurkumin ^b	3,00

^a Farrel (1985)

^b Natarajan dan Lewis (1980)

Ekstrak pigmen kunyit terdiri atas campuran analog-analog dimana kurkumin merupakan pigmen terbanyak. Dua pigmen yang menyertai kurkumin adalah *desmethoxycurcumin* dan *bis-desmethoxycurcumin*. Ketiga komponen tersebut berada dalam bentuk trans-trans ketoenol.

Warna kuning dari kurkumin di dunia Barat dimanfaatkan sebagai zat pewarna masakan yaitu masakan daging, pewarna minyak, lemak, sup, asinan, dan lain-lain. Warna kunyit juga digunakan sebagai pewarna kain seperti woll, katun, dan sutera, untuk kosmetika dan untuk bahan indicator di laboratorium terhadap bahan-bahan yang mengandung alkali dan asam borat.

2.2.1. Teknologi Ekstraksi Kurkumin

Ekstraksi adalah istilah yang digunakan untuk setiap kegiatan, dimana komponen-komponen pembentuk bahan berpindah ke dalam cairan lain (pelarut). Metode yang paling sederhana untuk mengekstraksi padatan adalah mencampurkan seluruh bahan dengan pelarut, lalu memisahkan larutan dengan padatan tidak terlarut.

Pada umumnya terdapat dua metode ekstraksi yang biasa dilakukan yaitu dengan soxhlet dan perkolasi dengan atau tanpa pemanasan. Metode perkolasi pada prinsipnya adalah dengan menambahkan pelarut pada bahan yang akan diekstrak dengan perbandingan tertentu lalu diaduk dengan *magnetic stirrer* atau *mixer*.

Krishnamuthy et al. (1976) membandingkan efisiensi ekstraksi metode soxhlet dan perkolasi dingin dengan menggunakan serbuk kunyit halus (*60 mesh*) dan serbuk kunyit kasar (*30 mesh*) dengan aseton sebagai pelarut. Pada serbuk kasar, metode soxhlet lebih efisien dalam mengekstraksi kurkumin daripada metode perkolasi dingin, walaupun rendemen ekstraksinya sedikit lebih rendah. Pada serbuk halus, metode soxhlet dan berkolasi dingin lebih efisien dalam mengekstraksi kurkumin daripada serbuk kasar, dimana ekstraksi perkolasi dingin terhadap serbuk halus lebih unggul daripada ekstraksi soxhlet baik dalam rendemen maupun kandungan kurkuminnya.

Ekstraksi perkolasi dingin adalah proses yang lambat dimana pelarut menyusup kedalam serbuk secara seragam kemudian zat yang berada dalam serbuk akan bersufusi secara efisien ke dalam pelarut. Pada ekstraksi soxhlet terhadap serbuk halus, pelarut kurang menyusup secara baik kedalam serbuk. Serbuk-serbuk dibagian permukaan terekstraksi secara baik tetapi serbuk yang berada pada bagian tengah tidak terekstraksi secara penuh.

Faktor yang paling menentukan keberhasilan proses ekstraksi adalah mutu dari pelarut yang dipakai. Pelarut yang ideal harus memenuhi persyaratan sebagai berikut: (1) pelarut harus dapat melarutkan semua zat secara efektif, (2) pelarut harus mempunyai titik didih yang cukup

agar pelarut mudah diuapkan tanpa menggunakan suhu tinggi, namun tidak boleh terlalu rendah karena hal itu akan mengakibatkan hilangnya sebagian pelarut akibat penguapan pada musim panas, (3) pelarut tidak boleh larut dalam air, (4) pelarut harus bersifat inert, (5) pelarut harus mempunyai titik didih yang seragam dan jika diuapkan tidak akan tertinggal, sedangkan pelarut yang bertitik didih tinggi akan tertinggal setelah proses penguapan, dan (6) harga pelarut harus murah serta tidak mudah terbakar.

Pada kenyataannya tidak ada pelarut yang memenuhi semua syarat tersebut. Penggunaan pelarut campuran dapat menghasilkan rendemen yang cukup tinggi dibandingkan penggunaan pelarut murni.

Ekstraksi rimpang kunyit untuk memperoleh oleoresin dapat dilakukan menggunakan pelarut polar (misalnya aseton) dengan kandungan pigmen sampai 45 % dan kandungan minyak atsiri sampai dengan 25 %. Oleoresin dengan kandungan pigmen yang tinggi dan minyak atsiri yang rendah dapat diperoleh dengan ekstraksi menggunakan polar setelah ekstraksi awam menggunakan hidrokarbon.

Bahan pewarna pada kunyit dapat diekstrak dengan pelarut seperti metanol, etanol, aseton, dan etilen diklorida tetapi tidak dengan pelarut petroleum. Pada prakteknya heksan disarankan digunakan sebagai pelarut untuk mengurangi rasa getir tanpa berpengaruh terhadap kandungan kurkumin.

2.3. KAYU SECANG

Efektivitas ekstraksi sangat ditentukan oleh jenis pelarut yang digunakan untuk mengekstrak senyawa atau komponen yang diekstrak. Karena itu dalam proses ekstraksi, pemilihan jenis pelarut yang sesuai merupakan hal yang sangat penting. Pemilihan jenis pelarut dilakukan dengan melihat derajat kepolarannya. Untuk mendapatkan pengekstrak yang baik diperlukan pelarut yang memiliki polaritas yang sama dengan senyawa yang akan diekstrak karena senyawa polar hanya dapat larut dengan baik dalam pelarut yang polar begitu juga senyawa non polar dapat larut dengan baik pada pelarut non polar. Derajat kepolaran suatu senyawa dielektrik yang tinggi akan memiliki polaritas yang lebih tinggi.

Brazilin merupakan senyawa yang larut dalam pelarut yang polar seperti air, etanol, dan methanol. Berdasarkan pengamatan secara visual, ekstrak yang menggunakan pelarut etanol memiliki intensitas warna merah yang lebih tinggi dibandingkan bahwa etanol merupakan pelarut yang lebih baik untuk mengekstrak brazilin dibandingkan dengan air.

Etanol ($C_{16}H_{14}O_5$) merupakan alcohol rantai pendek yang dapat bercampur secara merata dengan air dalam berbagai proporsi. Etanol umum digunakan sebagai pengekstrak atau pelarut dari berbagai senyawa. Polaritas pelarut tersebut lebih rendah dibandingkan dengan polaritas air sehingga merupakan pelarut yang baik bagi senyawa yang relative kurang polar. Etanol adalah etil alcohol atau metal karboksil yaitu suatu cairan bening tidak berwarna, mudah menguap, berbau merangsang dan mudah larut dalam air. Etanol mudah melarutkan senyawa resin, lemak, asam lemak dan senyawa organik lainnya dan merupakan pelarut yang aman karena tidak bersifat racun. Air merupakan senyawa polar sehingga tidak dapat melarutkan senyawa-senyawa kurang polar dengan baik.

Dalam ekstraksi brazilin, kayu yang akan diekstrak sebelumnya dikeringkan terlebih dahulu dan kemudian digiling. Tujuan pengeringan ini adalah untuk mengurangi kandungan air yang terdapat pada bahan sehingga brazilin yang terekstrak lebih maksimal, sedangkan penggilingan dilakukan untuk mendapatkan bahan yang berukuran kecil dan seragam. Bahan yang akan diekstrak sebaiknya berukuran kecil dan seragam. Hal ini dimaksudkan agar antara bahan dan pelarut mudah terjadi kontak sehingga ekstraksi berlangsung dengan baik. Partikel-partikel bahan juga harus berukuran seragam sebab jika bervariasi akan menyebabkan partikel-partikel yang lebih kecil akan masuk ke dalam celah-celah partikel yang lebih besar sehingga dapat menghambat proses pelarutan oleh pelarut.

Ekstraksi brazilin dari kayu secang ini digunakan pelarut air mendidih dan juga pelarut etanol 96% yang diasamkan dengan HCl 0,1 M sebanyak 1 %. Ekstraksi menggunakan air mendidih dilakukan selama 20 menit karena waktu pendidihan selama 20 menit memberikan intensitas warna merah yang paling tinggi. Perlakuan pemanasan akan meningkatkan kelarutan senyawa yang diekstrak, selain itu dengan adanya pemanasan dinding sel akan terbuka sehingga pelarutan brazilin yang terdapat dalam dinding sel lebih baik.

Ekstraksi pigmen dari bahan nabati umumnya menggunakan larutan pengestrak yang diasamkan dengan HCl. HCl dalam etanol ini akan mendenaturasi membran sel tanaman kemudian melarutkan pigmen keluar dari sel. Pelarut organik yang diasamkan dengan 10 % HCl memberikan hasil ekstraksi terbanyak dibanding dengan penggunaan 1% HCl dan 0,1 HCl. Namun untuk kepentingan penelitian pangan, dengan konsentrasi HCl 1 % dalam larutan pengestrak sudah mencukupi jika proses ekstraksi dilakukan selama 24 jam pada suhu 4 °C.

Kayu secang tidak hanya mengandung brazilin tetapi selain brazilin banyak sekali komponen lain yang terekstrak pada saat dilakukan ekstraksi. Komponen-komponen tersebut antara lain tanin (asam tannat), asam galat, resin, resorsin, dan sappanin.

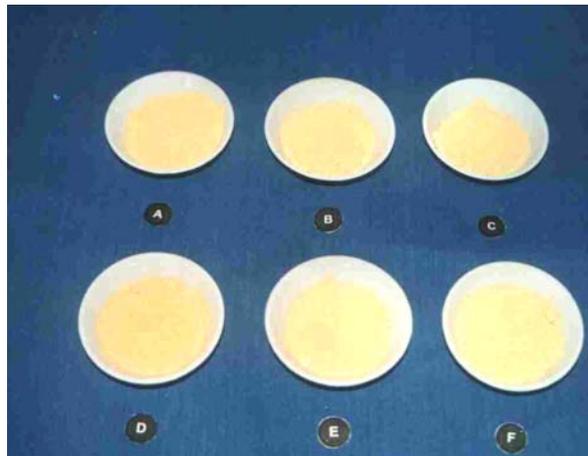
Tanin yang terdapat pada kayu secang adalah tanin terkondensasi (*condensed tanin*) dengan kadar yang cukup tinggi yaitu 44 %. Kehadiran tanin dalam ekstrak tidak diharapkan karena tanin memberikan warna coklat pada ekstrak selama proses ekstraksi, tanin yang terdapat pada kayu secang ikut terekstrak karena tanin merupakan senyawa polar yang terlarut di air dan etanol.

Penghilangan tanin ini dapat dilakukan dengan penambahan gelatin sebanyak 1 % terhadap ekstrak. Dengan menambahkan gelatin maka tanin yang terdapat dalam ekstrak akan mengendap bersama gelatin. Tanin akan berikatan dengan gelatin sehingga membentuk kompleks tanin-gelatin yang tidak larut. Dengan adanya endapan ini tanin dapat dipisahkan dari larutan sehingga diperoleh ekstrak yang bebas tanin.

Penambahan gelatin dilakukan sebanyak 1 %. Penambahan gelatin pada ekstrak air menghasilkan endapan berwarna coklat yang banyak sedangkan ekstrak etanol tidak terdapat endapan karena gelatin yang ditambahkan tidak bisa larut dalam etanol. Gelatin larut dalam air, asam asetat, gliserol, propilen gliko, sorbitol, dan mannitol tetapi tidak larut dalam alkohol, aseton, karbon tetraklorida, benzene, petroleum eter, dan pelarut organik lainnya.

Bubuk pewarna yang dihasilkan dari ekstrak air berwarna kuning, sedangkan bubuk pewarna yang dihasilkan dari ekstrak etanol berwarna merah (lihat Gambar 6). Perbedaan ini kemungkinan disebabkan oleh perbedaan kelarutan jenis bahan pengisi di dalam kedua jenis pelarut. Dekstrin merupakan hasil

hidrolisa pati oleh asam atau enzim menghasilkan berat molekul yang lebih kecil dan larut dalam air, tetapi tidak larut dalam alcohol. Gum arab tidak larut dalam minyak dan pelarut organic, tetapi larut dalam air panas atau dingin. Viskositas relative gum arab menurun jika ditambah etanol, tetapi pada konsentrasi 96% etanol gum arab akan mengendap.



Gambar 6. Bubuk Pewarna yang Menggunakan Ekstrak Air (A) Dekstrin 2 % (B) Dekstrin 3 % (C) Dekstrin 4 % (D) Gum Arab 2 % (E) Gum Arab 3 % (F) Gum Arab 4 %.



Gambar 7. Larutan Pewarna yang Menggunakan Ekstrak Etanol (A) Dekstrin 2 % (B) Dekstrin 3 % (C) Dekstrin 4 % (D) Gum Arab 2 % (E) Gum Arab 3 % (F) Gum Arab 4 %.

Ketidak larutan bahan pengisi dalam etanol menyebabkan brazilin pada ekstrak tidak dapat dienkapsulasi, akibatnya brazilin menempel di luar bahan pengisi sehingga bubuk yang dihasilkan berwarna merah sama seperti warna brazilin. Menempelnya brazilin diluar bahan pengisi akan menghasilkan bubuk pewarna yang mudah teroksidasi oleh udara dan cahaya. Prinsip mikroenkapsulasi adalah melapisi partikel dengan bahan pengisi berupa polimer tipis. Pada teknik mikroenkapsulasi terjadi penempelan bahan pelapis pada dinding partikel yang akan dilapisi sehingga terbentuk mikrokapsul yang biasanya terjadi akibat adanya panas.

Secara visual, pewarna yang diekstrak dengan air menghasilkan larutan yang berwarna merah sampai kuning sedangkan pewarna yang menggunakan ekstrak etanol menghasilkan warna coklat gelap sampai hijau. Pada pewarna yang diekstrak dengan etanol kemungkinan masih terdapat tanin karena gelatin yang ditambahkan pada ekstrak etanol tidak dapat larut sehingga tanin yang terekstrak tidak dapat mengendap bersama dengan gelatin. Adanya tanin pada larutan akan menimbulkan warna coklat.

Selain itu warna gelap yang menggunakan ekstrak etanol kemungkinan juga disebabkan oleh ketidalarutan bahan pengisi pada pelarut tersebut. Dengan tidak larutnya bahan pengisi maka brazilin akan menempel di luar sehingga tidak terlindungi pada saat terjadi kontak dengan udara panas di *drying chamber*, akibatnya brazilin yang menempel di luar mengalami kerusakan.