

**PENGARUH KOPIGMENTASI TERHADAP STABILITAS WARNA
ANTOSIANIN EKSTRAK KULIT TERUNG BELANDA
(*Cyphomandra betacea* Sendtn)
[Copigmentation Effect on Color Stability of Anthocyanin from Epicarp Extract of
Terung Belanda (*Cyphomandra betacea* Sendtn)]**

Herlina Wahyuni^{1*}, Tirza Hanum² dan Murhadi²

¹PT. Indokom Samudera Persada

Jl. Prof. Dr Ir Sutami Km. 12.5. Desa Kemang. Wav Laga, Panjang,
Kabupaten Lampung Selatan, Lampung 35244

²Program Studi Magister Teknologi Industri Pertanian, Jurusan Teknologi Hasil Pertanian,
Fakultas Pertanian, Universitas Lampung.

Jl. Prof. Soemantri Brojonegoro No. 1 Bandar Lampung, 35145.

*Email korespondensi: herlina_wahyuni@yahoo.com

ABSTRACT

Copigmentation has been suggested as a main color stabilizing mechanism of the anthocyanin. The objectives of this research were to determine type and molar ratio of copigment (catechol or tannin) to anthocyanin which most stabilize the color of anthocyanin from epicarp extract of Terung Belanda (*Cyphomandra betacea* Sendtn) during 40 days storage. Stability of anthocyanin was evaluated from changes of anthocyanin concentration and color retention during storage period and kinetic parameters. The initial anthocyanin content from epicarp extract of Terung Belanda (*Cyphomandra betacea* Sendtn) was 0,31 mMol/L (0,20 mg/100g). Copigmentation with catechol was less effective to stabilize the color of anthocyanin, indicated by the concentration of anthocyanins at molar ratio 0:1, 50:1 and 100:1 which was not significantly different. Meanwhile, the color retention at pH 3,5 and kinetic reaction of anthocyanin at 65°C with molar ratio 50:1 stabilized the anthocyanin extract of epicarp Terung Belanda (*Cyphomandra betacea* Sendtn) (color retention 44,35%, k 0,141 and $t_{1/2}$ 4,91 hours). Copigmentation with tannin at molar ratio 100:1 was more effective to stabilize the color of anthocyanin indicated by decreasing of concentration of anthocyanins and color retention at pH 3,5 after 40 days storage which were 0,10 mMol/L (69,70%) and 63,56%. Kinetics parameter at 65°C (k) 0,063 and $t_{1/2}$ 11,00 hours.

Keywords: anthocyanin, catechol, copigmentation, *Cyphomandra betacea* Sendtn, tannin.

ABSTRAK

Kopigmentasi telah disarankan sebagai mekanisme untuk menstabilkan warna antosianin. Tujuan dari penelitian ini yaitu untuk menentukan rasio molar kopigmen (katekol atau tanin) terhadap antosianin terbaik, yang dapat menstabilkan warna ekstrak antosianin kulit terung Belanda (*Cyphomandra betacea* Sendtn) selama 40 hari penyimpanan. Stabilitas antosianin ditentukan dari perubahan konsentrasi antosianin dan retensi warna selama waktu penyimpanan dan parameter kinetik. Kandungan antosianin awal dari kulit terung Belanda (*Cyphomandra betacea* Sendtn) adalah 0,31 mMol/L (0,20 mg/100g). Kopigmentasi dengan menggunakan katekol kurang efektif untuk menstabilkan warna antosianin yang dapat diidentifikasi pada konsentrasi antosianin dengan rasio molar 0:1, 50:1 and 100:1 yang tidak berbeda secara nyata, namun dari pengamatan retensi warna pada pH 3,5 dan kinetika reaksi degradasi antosianin pada suhu 65°C rasio molar 50:1 mampu menstabilkan ekstrak antosianin kulit terung Belanda (retensi warna 44,35%, k 0,141 dan $t_{1/2}$ 4,91 jam). Kopigmentasi dengan tannin pada rasio molar 100:1 lebih efektif untuk menstabilkan warna antosianin yang diidentifikasi oleh penurunan konsentrasi antosianin dan retensi warna pada pH 3,5 setelah 40 hari penyimpanan yaitu 0,10 mMol/L (69,70%) dan 63,56%. Parameter kinetik pada 65°C (k) 0,063 dan $t_{1/2}$ 11,00 jam.

Kata kunci : antosianin, katekol, kopigmentasi, *Cyphomandra betacea* Sendtn, tannin

PENDAHULUAN

Pewarna makanan yang bersumber dari bahan alami sudah sejak lama digunakan, namun dengan ditemukannya pewarna sintetik yang relatif mudah diproduksi dan memiliki stabilitas lebih baik, pewarna makanan alami mulai ditinggalkan. Namun penggunaan pewarna sintetik pada makanan maupun minuman, dapat berdampak negatif bagi kesehatan manusia yaitu dapat menyebabkan keracunan dan bersifat karsinogenik (Jenie *et al.*, 1994). Oleh karena itu, upaya untuk mendapatkan sumber zat pewarna yang aman seperti pewarna alami perlu dilanjutkan.

Salah satu sumber antosianin yang berpotensi sebagai pewarna alami adalah terung Belanda (*Cyphomandra betacea* Sendtn). Daging buah terung Belanda sudah dimanfaatkan sebagai buah segar, bumbu masak, sayuran dan minuman, sedangkan kulit buah dan biji berupa limbah pengolahan berpotensi untuk dimanfaatkan. Terung Belanda dilaporkan banyak mengandung antosianin yang memberikan warna merah keunguan pada kulit dan daging buah. Antosianin kulit terung Belanda tergolong ke dalam bentuk sianidin-3-rutinosida yang menunjukkan selang warna mulai dari merah, biru dan ungu (Wrolstad dan Heatherbell, 1974; Diniyah *et al.*, 2010). Potensi antosianin dari berbagai jenis kulit terung telah diteliti, baik sebagai pewarna makanan maupun sebagai pewarna non pangan (Diniyah *et al.*, 2010).

Antosianin merupakan hasil glikosilasi polihidroksi dan atau turunan polimetoksi dari garam 2-benzopirilium atau dikenal dengan struktur flavilium (antosianidin) (Brouillard, 1982).

Struktur flavilium berupa kation yang reaktif menyebabkan antosianin menjadi tidak stabil selama pengolahan dan penyimpanan (Rein, 2005; Kopjar dan Pilizota, 2009). Oleh karena itu, upaya untuk menstabilkan molekul antosianin yang diharapkan berdampak pada stabilitas warna antosianin sangat penting untuk mempertahankan kualitas warna yang diharapkan.

Rein (2005) dan Kopjar dan Pilizota (2009) melaporkan bahwa stabilitas antosianin dapat ditingkatkan dengan cara kopigmentasi. Kopigmentasi adalah reaksi langsung antara molekul antosianin dengan senyawa lain (disebut kopigmen) atau melalui suatu interaksi lemah (hidrofobik atau ikatan hidrogen) membentuk kompleks intermolekuler antara kopigmen dengan antosianin menghasilkan warna yang lebih kuat, lebih terang dan lebih stabil (Talcott *et al.*, 2003). Beberapa penelitian menemukan bahwa efektivitas kopigmentasi dipengaruhi oleh jenis dan konsentrasi kopigmen yang ditambahkan pada ekstrak antosianin. Jenis kopigmen yang sesuai dengan struktur kimia antosianin akan mampu membentuk ikatan antara inti kation flavilium yang kekurangan elektron dengan elektron bebas dari kopigmen, sehingga terjadi kesetimbangan elektron yang menghambat laju degradasi antosianin (Castaneda *et al.*, 2009).

Senyawa kopigmen antara lain berasal dari golongan flavonoid, yaitu monomer flavanol (katekin dan epikatekin), oligomer, polimer (tanin), fenolik (katekol dan metil katekol), golongan asam organik (kafeat, ferulat, khlorogenat, tannat, dan asam galat), logam dan molekul antosianin itu sendiri (Mazza dan Brouillard, 1990; Bakowska *et al.*, 2003; Kopjar dan Pilizota, 2009).

Penelitian kopigmentasi umumnya menggunakan senyawa kopigmen sintesis dan pada penerapannya nanti pada pangan, perlu diteliti efektivitas ekstrak sumber alam yang mengandung senyawa tersebut. Dari berbagai senyawa yang berpotensi sebagai kopigmen, katekol dan tanin merupakan senyawa yang banyak terdapat pada kulit kayu dan limbah kulit buah-buahan yang berpotensi untuk dimanfaatkan. Oleh karena itu, penelitian ini akan mempelajari pengaruh jenis kopigmen (katekol dan tanin) dan rasio molar kopigmen terhadap antosianin (50:1 dan 100:1) pada reaksi kopigmentasi terhadap stabilitas warna ekstrak antosianin kulit terung Belanda (*Cyphomandra betacea* Sendtn) selama penyimpanan.

Penelitian ini bertujuan untuk menentukan rasio molar kopigmen (katekol atau tanin) terhadap antosianin terbaik, yang dapat menstabilkan warna ekstrak antosianin kulit terung Belanda (*Cyphomandra betacea* Sendtn) selama penyimpanan, menentukan jenis kopigmen (katekol atau tanin) pada rasio molar terbaik, yang dapat menstabilkan warna ekstrak antosianin kulit terung Belanda (*Cyphomandra betacea* Sendtn) selama penyimpanan.

BAHAN DAN METODE

Bahan dan Alat

Bahan baku yang digunakan dalam penelitian ini adalah kulit terung Belanda (*Cyphomandra betacea* Sendtn) diperoleh dari Medan, Sumatera Utara (tingkat kematangan 20-26 berdasarkan Heatherbell *et al.*, 1982). Bahan-bahan kimia yang digunakan adalah katekol merk Sigma Aldrich, tanin merk Sigma Aldrich, metanol, larutan *buffer* HCl-KCl pH 1, larutan *buffer* sitrat pH 3,5, larutan *buffer* sitrat pH 4,5 dan air suling.

Alat-alat yang digunakan antara lain *Rotary Vacuum Evaporator*, spektrofotometer merk *variantype Cary 50 probe*, *centrifuge* merk Hitachi tipe CF16RX II, *shaker*, *waterbath*, dan kertas saring Whatman No.42.

Metode Penelitian

Penelitian dirancang dalam dua percobaan terpisah, masing-masing meneliti pengaruh jenis kopigmen yang berbeda yaitu katekol dan tanin. Setiap percobaan mempelajari pengaruh ratio molar kopigmen (katekol atau tanin) terhadap konsentrasi antosianin berturut turut 0:1, 50:1 dan 100:1 dan lama penyimpanan 10, 20, 30 dan 40 hari. Perlakuan disusun secara faktorial dalam rancangan acak kelompok lengkap (RAKL) dengan ulangan tiga kali. Data dianalisis untuk mengetahui ada tidaknya perbedaan antar perlakuan, kemudian pengujian dilanjutkan dengan perbandingan ortogonal dan polinomial ortogonal pada taraf nyata 5% dan 1% (Steel and Torrie, 1991). Hasil kopigmentasi dengan katekol dan tanin dibandingkan secara deskriptif.

Ekstraksi Antosianin Kulit Terung Belanda

Ekstraksi pigmen antosianin dilakukan, mengikuti metode yang dikemukakan oleh Gao dan Mazza (1996). Sebanyak 100 g potongan kulit terung Belanda yang sudah dilayukan dengan kadar air 73% (b/b) dimasukkan ke dalam erlenmeyer 500 mL, kemudian ditambahkan 250 mL metanol yang telah diasamkan dengan 2,5 mL HCl 1%. Selanjutnya campuran dihomogenkan dengan *shaker* dengan kecepatan 125 rpm selama 2 jam dan diekstrak secara maserasi. Larutan kemudian disimpan semalam di ruang gelap pada suhu ruang,

setelah itu disaring dengan menggunakan kain saring dan filtrat disaring kembali dengan menggunakan kertas saring. Filtrat yang dihasilkan dipekatkan dengan menggunakan *rotary vacuum evaporator* pada suhu 45°C selama 2 jam, dan dihasilkan pekatan ekstrak antosianin kulit terung Belanda. Pekatan ekstrak antosianin kulit terung Belanda kemudian diambil cuplikan untuk mengukur konsentrasi awal antosianin ekstrak kulit terung Belanda yang ditentukan secara spektrofotometri.

Kopigmentasi Ekstrak Antosianin Kulit Terung Belanda

Sebanyak 5 mL pekatan ekstrak diencerkan dengan menambahkan *buffer* pH 3,5 sebanyak 3 kali volume pekatan. Larutan dipisahkan dari endapan dengan menggunakan *centrifuge* kecepatan 10.000 rpm pada suhu 5°C selama 10 menit. Jumlah kopigmen (katekol atau tanin) yang akan ditambahkan dihitung sesuai dengan masing-masing perlakuan rasiomolar kopigmen terhadap antosianin (50:1 dan 100:1) dengan perhitungan sebagai berikut:

$$\text{Jumlah kopigmen} = C \times \text{BM} \times V / 1000 \times R$$

Keterangan :

C = Konsentrasi antosianin awal (mMol/L)

BM = Berat molekul (BM katekol = 110,11g/Mol dan BM tanin = 1701 g/Mol)

V = Volume sampel (5 taraf perlakuan, masing-masing perlakuan 5mL)

R = Rasio molar 50:1 dan 100:1

Kopigmentasi dilakukan dengan cara memasukkan 5 mL ekstrak antosianin kulit terung Belanda ke dalam botol gelap dan kemudian ditambahkan katekol atau tanin sesuai dengan rasio molar masing-masing perlakuan. Botol sampel kemudian ditutup dan

homogenkan dengan menggunakan *shaker* dengan kecepatan 100 rpm selama 10 menit hingga katekol larut dan bercampur dengan ekstrak. Masing-masing sampel disimpan di tempat yang terpapar cahaya dan dianalisis pada hari ke 0, 10, 20, 30, dan 40.

Pengamatan Efek Batokromik dan Hiperkromik

Efek batokromik dan hiperkromik sampel antosianin yang tidak terkopigmentasi (rasio 1:0) dan antosianin yang terkopigmentasi (1:50, dan 1:100) diukur dengan memasukkan 0,2 mLs ampel ke dalam 6 mL larutan *buffer* sitrat pH 3,5. Kemudian absorbansi sampel diukur dengan spektrofotometer (*scanning*) pada selang panjang gelombang 450 nm – 600 nm sampai diperoleh absorbansi tertinggi ($A_{\lambda_{\max}}$) (Rein, 2005). Analisis *scanning* dilakukan pada hari ke – 10 agar ekstrak antosianin yang terkopigmentasi (katekol dan tanin) sudah stabil. Kurva spektrofotometri hasil *Scanning* menunjukkan pergeseran panjang gelombang maksimum (efek batokromik), peningkatan absorbansi (hiperkromik) dan penurunan absorbansi (hipokromik).

Analisis Konsentrasi Antosianin

Penentuan konsentrasi antosianin dilakukan dengan metode perbedaan pH pada Spektrofotometer (Giusti dan Worlsted, 2001). Konsentrasi monomer antosianin dinyatakan sebagai sianidin 3-rutinosida. Sampel sebanyak 0,5 mL dimasukkan ke dalam 2 buah tabung reaksi yang masing-masing berisi 6 mL larutan *buffer* pH 1 dan pH 4,5. Nilai absorbansi setiap sampel diukur dengan spektrofotometer pada λ 525 nm dan λ 700 nm, menggunakan air suling sebagai

blanko. Konsentrasi dihitung menggunakan persamaan berikut :

$$\text{Absorban sampel (A)} = (A_{\lambda_{\text{max}}} - A_{700})_{\text{pH } 1,0} - (A_{\lambda_{\text{max}}} - A_{700})_{\text{pH } 4,5}$$

$$\text{Total antosianin (mMol/L)} = (A \times \text{DF} \times 1000) / (\epsilon \times l)$$

$$\text{Total antosianin (mg/L)} = (A \times \text{MW} \times \text{DF} \times 1000) / (\epsilon \times l)$$

Keterangan:

$A_{\lambda_{\text{max}}}$ = Absorban pada panjang gelombang maksimal

MW Sianidin 3-rutinosida = 630,9 g/mol

DF = Faktor pengenceran

Konstanta Absortivitas Molar = ϵ = 28.800 L mol⁻¹cm⁻¹

Retensi Warna

Retensi warna antosianin yang tidak terkopigmentasi dan yang terkopigmentasi selama penyimpanan diamati melalui pengukuran absorban ekstrak antosianin kulit terung Belanda pada larutan *buffer* sitrat 3,5 dan λ 525 nm. Retensi warna selama penyimpanan dihitung dengan rumus :

$$\text{Retensi Warna (\%)} = (A_t/A_0) \times 100\%$$

Keterangan :

A_0 : absorban pada hari ke-0

A_t : absorban pada hari ke-t

(Rein dan Heinonen, 2004).

Kinetika Reaksi

Pengujian kinetika degradasi antosianin pada suhu tinggi (65 °C) dilakukan dengan melarutkan 0,5 mL pekatan antosianin kulit terung Belanda ke dalam 6 ml larutan *buffer* pH 3.5 untuk masing-masing perlakuan lama pemanasan. Larutan antosianin dipanaskan menggunakan penangas air pada suhu 65°C selama 8 jam, dan setiap interval waktu 2 jam, diukur absorbansinya pada λ 525 nm (Shi *et al.*,

1992). Konstanta laju reaksi (k) ditentukan dari kemiringan garis, sedangkan waktu paruh ($t_{1/2}$) dihitung dengan menggunakan persamaan :

$$\text{laju reaksi ordo satu : } \ln \frac{c_t}{c_0} = -k t$$

$$\text{pada } t = t_{1/2} : \ln 0,5 = -k t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 0,5}{k}$$

Keterangan :

c_0 adalah antosianin awal

c_t adalah antosianin setelah pemanasan suhu diberikan terhadap waktu (Kopjar dan Pilizota, 2009).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Kadar Antosianin Kulit Terung Belanda

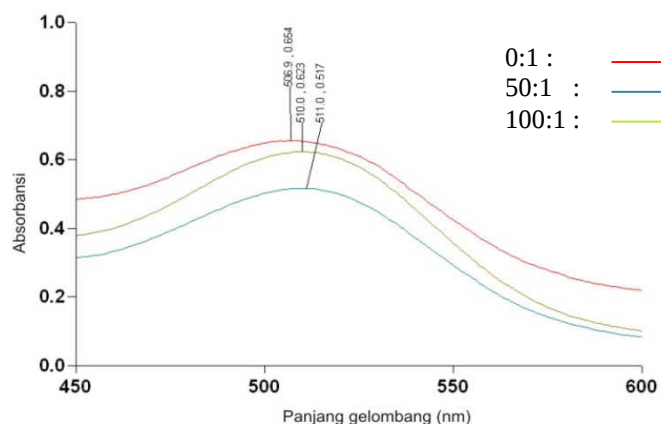
Proses ekstraksi menggunakan metode maserasi menghasilkan ekstrak kasar dengan kadar antosianin rata-rata 0,31 mMol/L atau 0,20 mg/100g. Sembiring (2013) melaporkan bahwa kadar antosianin terung Belanda yang diekstrak dengan menggunakan etanol yang diasamkan dengan asam tartarat 1,25% memperoleh kadar antosianin 0,68 mg/100g. Perbedaan kadar antosianin ini diduga karena pada penelitian ini hanya bagian kulit yang diekstrak, serta adanya perbedaan jenis pelarut dan asam yang digunakan. Hal ini juga didukung oleh hasil penelitian Mandal dan Ghosal (2012) yang menyatakan bahwa setiap bagian buah terung Belanda mengandung kadar antosianin berbeda-beda, bagian lendir (*placenta*) 1,21 mg/100g, sedangkan bagian kulit terluar (*epicarp*) 0,18 mg/100g.

Pengaruh Kopigmentasi terhadap Batokromik dan Hiperkromik

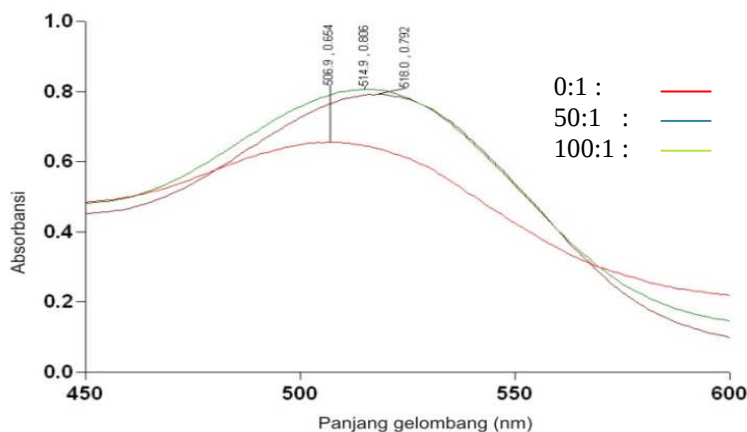
Kurva yang menunjukkan pengaruh kopigmentasi katekol dan tanin pada taraf rasio molar berbeda terhadap pergeseran batokromik dan hiperkromik

ekstrak antosianin kulit terung Belanda berturut-turut ditunjukkan pada Gambar 1

dan Gambar 2.



Gambar 1. Pengaruh kopigmentasi katekol terhadap batokromik dan hipokromik



Gambar 2. Pengaruh kopigmentasi tanin terhadap batokromik dan hiperkromik

Kedua kurva di atas menunjukkan bahwa kopigmentasi katekol dan kopigmentasi tanin terhadap ekstrak antosianin kulit terung Belanda memberikan pengaruh yang berbeda terhadap pergeseran panjang gelombang maksimum dan nilai absorbansi yang terukur. Kopigmentasi katekol dengan rasio 50:1 dan 100:1 memberikan pengaruh terhadap batokromik 0,81%, dan hipokromik 20,95%, sedangkan kopigmentasi tanin menunjukkan batokromik 1,58% dan hiperkromik 23,24%. Kopigmentasi dengan katekol dan tanin keduanya menunjukkan

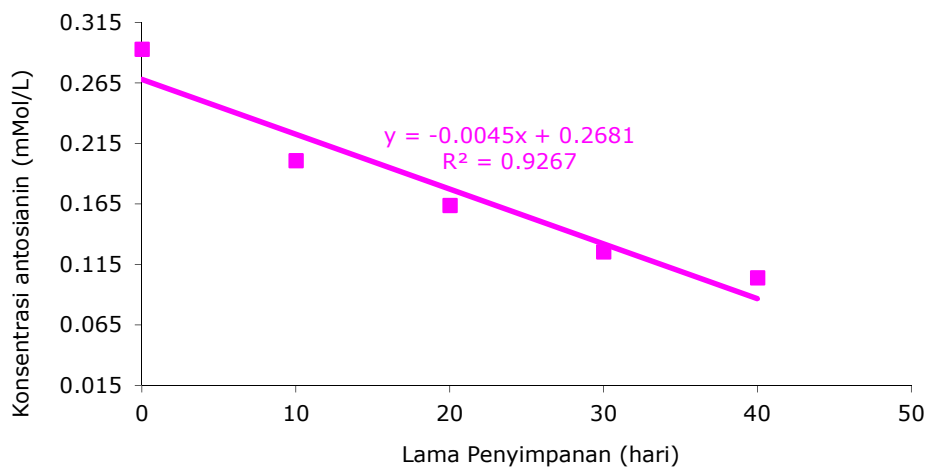
pergeseran λ_{maks} (batokromik) yang sangat kecil, sedangkan pengaruh terhadap perubahan absorbansi menunjukkan hasil yang berlawanan dimana katekol menunjukkan pengaruh hipokromik sedangkan tanin menunjukkan pengaruh hiperkromik. Hal ini mungkin disebabkan oleh ikatan intramolekular yang terbentuk tidak stabil (Castaneda *et al.*, 2009)

Perubahan Konsentrasi Antosianin Selama Penyimpanan

Hasil analisis data menunjukkan bahwa rasio molar katekol tidak

berpengaruh nyata terhadap konsentrasi antosianin, tetapi lama penyimpanan berpengaruh sangat nyata. Pengaruh

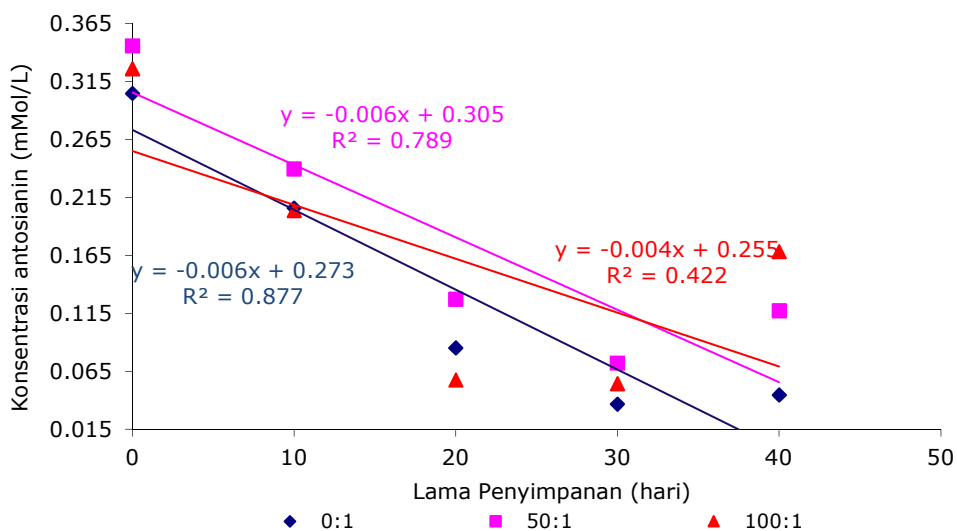
kopigmentasi katekol terhadap konsentrasi antosianin selama waktu penyimpanan disajikan pada Gambar 3.



Gambar 3. Pengaruh Kopigmentasi Katekol Terhadap Konsentrasi Antosianin Selama Waktu Penyimpanan

Pada kopigmentasi tanin, hasil analisis data menunjukkan bahwa rasio molar dan lama penyimpanan berpengaruh sangat nyata. Pengaruh kopigmentasi tanin pada masing-masing

rasio molar terhadap konsentrasi antosianin selama waktu penyimpanan disajikan pada Gambar 4.



Gambar 4. Pengaruh Kopigmentasi Tanin pada Masing-Masing Rasio Molar Terhadap Konsentrasi Antosianin Selama Waktu Penyimpanan

Selama penyimpanan sampai dengan hari ke-40 terjadi degradasi antosianin yang ditunjukkan oleh penurunan konsentrasi antosianin. Kopigmentasi katekol pada rasio molar

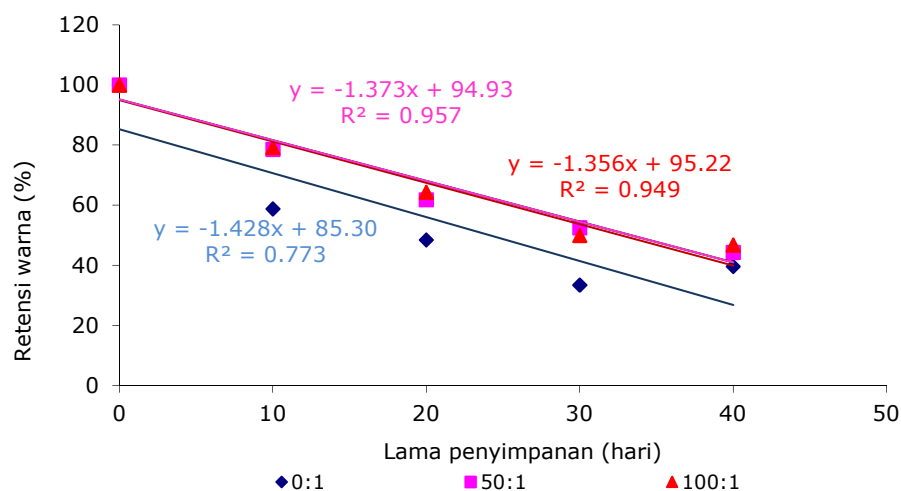
50:1 dan 100:1 belum efektif mempertahankan stabilitas antosianin ekstrak kulit terung Belanda. Castaneda *et al.* (2009) menyatakan bahwa antosianin yang terkopigmentasi dengan

katekol membentuk kompleks yang tidak stabil. Sebaliknya kopigmentasi tanin pada rasio molar 50:1 dan 100:1 mampu mempertahankan konsentrasi antosianin dibandingkan dengan antosianin yang tidak terkopigmentasi. Perlakuan rasio molar 50:1 yang tidak berbeda nyata dengan rasio 100:1 menunjukkan konsentrasi antosianin menurun sebanyak 69,70% yaitu dari 0,33 mMol/L menjadi 0,10 mMol/L lebih stabil dibandingkan konsentrasi antosianin tidak terkopigmentasi yang menurun 89,66 % yaitu dari 0,29 mMol/L menjadi 0,03 mMol/L pada akhir penyimpanan hari ke-40. Castenada *et al.* (2009) menduga bahwa interaksi molekul (tanin) yang kelebihan elektron dengan flavilium yang kekurangan elektron (antosianin)

memungkinkan terjadinya ikatan nonkovalen yang berlanjut dengan terbentuknya ikatan kovalen sehingga menghasilkan kopigmentasi tanin lebih stabil.

Retensi Warna

Hasil analisis data menunjukkan bahwa rasio molar katekol dan lama penyimpanan memberikan pengaruh yang sangat nyata terhadap retensi warna antosianin, perlakuan rasio molar 0:1 berbeda sangat nyata dengan rasio molar 50:1 dan 100:1, tetapi antara rasio molar 50:1 dengan 100:1 tidak berbeda nyata. Retensi warna antosianin terkopigmentasi katekol rasio 50 :1 pada masing-masing rasio selama penyimpanan disajikan pada Gambar 5.



Gambar 5. Retensi Warna Antosianin Terkopigmentasi Katekol Pada Masing-Masing Rasio Molar Selama Penyimpanan

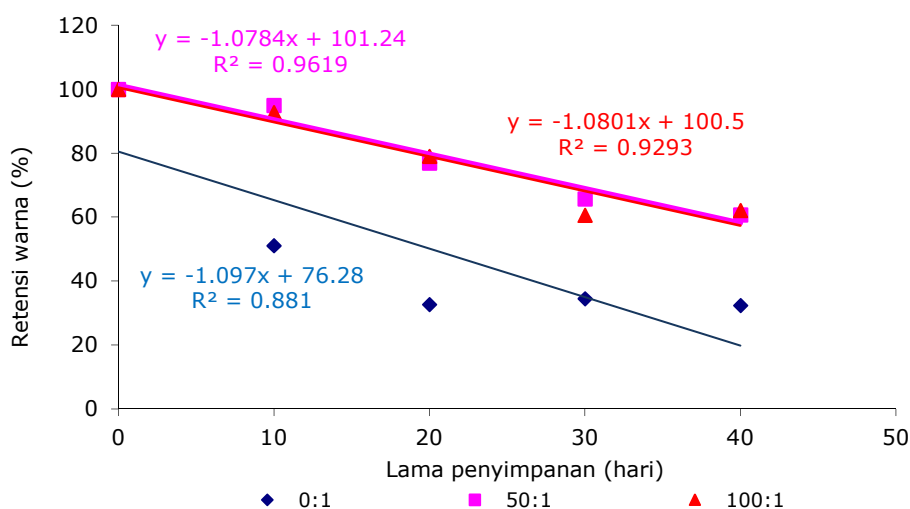
Gambar 5 menunjukkan bahwa kopigmentasi katekol dapat mempertahankan stabilitas antosianin, yang ditunjukkan oleh laju penurunan retensi warna antosianin terkopigmentasi 1,356 %/hari, lebih rendah dibandingkan dengan antosianin tidak terkopigmentasi 1,428%/hari. Demikian juga retensi warna ekstrak antosianin terkopigmentasi katekol 46,81%, lebih besar dari retensi

warna ekstrak antosianin yang tidak terkopigmentasi katekol (39,62%).

Pada kopigmentasi tanin, hasil analisis statistik menunjukkan bahwa rasio molar dan lama penyimpanan juga memberikan pengaruh yang sangat nyata terhadap retensi warna antosianin, perlakuan rasio molar 0:1 berbeda sangat nyata dengan rasio molar 50:1 dan 100:1, tetapi antara rasio molar 50:1 dengan

100:1 tidak berbeda nyata. Laju penurunan retensi warna antosianin terkopigmentasi tanin pada masing-

masing rasio selama penyimpanan disajikan pada Gambar 6.



Gambar 6. Retensi Warna Antosianin Terkopigmentasi Tanin Pada Masing-Masing Rasio Molar Selama Penyimpanan

Gambar 6 menunjukkan bahwa kopigmentasi tanin dapat mempertahankan stabilitas antosianin yang ditunjukkan oleh laju penurunan retensi warna antosianin terkopigmentasi tanin 1,080 %/hari sehingga retensi warna ekstrak antosianin terkopigmentasi tanin pada penyimpanan hari ke-40 63,56%, lebih besar dari retensi warna ekstrak antosianin yang tidak terkopigmentasi tanin (32,40%).

Secara keseluruhan, retensi warna antosianin terkopigmentasi tanin lebih besar dibandingkan dengan retensi warna antosianin terkopigmentasi katekol dengan rasio molar dan lama penyimpanan yang sama. Kation flavilium (berwarna merah) yang sangat reaktif ini mudah terhidrolisis membentuk basa karbinol, hemiasetal, pseudobasa dan kalkon yang tidak berwarna, sehingga retensi warna antosianin mengalami penurunan selama

penyimpanan (Castenada *et al.*, 2009 dan Brouillard, 1982). Dengan adanya senyawa kopigmen yang memiliki gugus hidroksil, akan terbentuk ikatan dengan kation flavilium membentuk kompleks antosianin-kopigmen dengan cara transfer muatan (Castenada *et al.*, 2009). Katekol memiliki dua gugus hidroksil sehingga diduga reaksi kopigmentasi yang terbentuk merupakan ikatan yang lemah dan bersifat reversibel, sehingga kompleks antosianin dan katekol yang terbentuk tidak stabil.

Kinetika Reaksi Degradasi Antosianin

Kinetika degradasi antosianin secara umum berlangsung mengikuti kinetika reaksi ordo satu (Ahmed *et al.*, 2004; Rein, 2005). Perhitungan kinetika reaksi degradasi antosianin yang terkopigmentasi dan tidak terkopigmentasi juga dihitung mengikuti persamaan ordo satu (Tabel 1).

Tabel 1. Konstanta Laju Reaksi dan Waktu Paruh Ekstrak Antosianin Kulit Terung Belanda Terkopigmentasi

Rasio	Katekol		Tanin	
	k (mM/L/jam)	$t_{1/2}$ (jam)	k(mM/L/jam)	$t_{1/2}$
0:1	0,244	2,84	0,244	2,84
50:1	0,141	4,91	0,173	4,01
100:1	0,160	4,33	0,063	11,00

Berdasarkan waktu paruh ($t_{1/2}$) masing-masing rasio diketahui bahwa kopigmentasi tanin ekstrak antosianin kulit terung Belanda pada rasio 100:1 memiliki stabilitas panas tertinggi dengan konstanta kinetika reaksi k terendah (0,063) dan waktu paruh 11 jam. Sedangkan kopigmentasi dengan katekol pada rasio 50:1 paling stabil dengan konstanta kinetika reaksi k terendah (0,141) dan waktu paruh 4,91 jam.

Secara keseluruhan, pemanasan suhu 65°C menyebabkan konsentrasi antosianin ekstrak kulit terung Belanda semakin menurun seiring dengan bertambahnya waktu pemanasan. Hal ini ditunjukkan dengan penurunan absorbansi dan secara visual antosianin semakin tidak berwarna. Menurut Jackman dan Smith (1996), proses pemanasan mampu menstimulasi perubahan inti kation flavilium menjadi senyawa yang tidak berwarna seperti kalkon dan turunannya. Langkah awal degradasi antosianin adalah dengan terjadinya hidrolisis ikatan glikosidik, yang kemudian antosianin membentuk kalkon yang tidak berwarna akibat membukanya cincin heterosiklik. Degradasi antosianin terkopigmentasi katekol dan tanin berlangsung lebih lama dibandingkan dengan antosianin yang tidak terkopigmentasi, yang menunjukkan bahwa katekol dan tanin mampu membentuk kompleks yang menghambat laju degradasi antosianin.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan, dapat disimpulkan bahwa kopigmentasi dengan katekol pada

rasio molar 50:1 dan 100:1 tidak efektif menstabilkan ekstrak antosianin kulit terung Belanda (*Cyphomandra betacea* Sendtn) dilihat dari pengamatan konsentrasi antosianin sampai dengan penyimpanan hari ke-40, namun dari pengamatan retensi warna pada pH 3,5 dan kinetika reaksi degradasi antosianin pada suhu 65°C rasio molar 50:1 mampu menstabilkan ekstrak antosianin kulit terung Belanda (retensi warna 44,35%, k 0,141 dan $t_{1/2}$ 4,91 jam). Kopigmentasi dengan tanin mampu menstabilkan ekstrak antosianin kulit terung Belanda (*Cyphomandra betacea* Sendtn) dan yang paling menstabilkan adalah pada perlakuan rasio molar 100:1 dengan konsentrasi antosianin pada penyimpanan hari ke-40 0,10 mMol dibandingkan kontrol 0,03 mMol, retensi warna pada pH 3,5 63,56 % dan laju degradasi antosianin pada suhu 65°C (k) 0,063 dan waktu paruh ($t_{1/2}$) 11,00 jam. Kopigmentasi dengan tanin lebih menstabilkan warna ekstrak antosianin kulit terung Belanda (*Cyphomandra betacea* Sendtn) dibandingkan kopigmentasi katekol.

DAFTAR PUSTAKA

- Ahmed J., R.N. Shivhare, and Raghavan. 2004. Chemical studies of anthocyanins. *European Food Research and Technology*. 218(6): 525-528.
- Bakowska, A., A.Z. Kucharska, and J. Oszmianski. 2003. The effects of heating, UV irradiation, and storage on stability of the anthocyanin-polyphenol copigment complex. *Food Chemistry*. 81 (3):349-355.

- Brouillard, R. 1982. Chemical structure of anthocyanins. In P. Markakis (Ed). *Anthocyanins as Food Colors*. Academic Press. New York. pp 1-40.
- Castaneda-Ovando, A., M.L.Pacheco-Hernandez, M.E. Paez-Hernandez, J.A. Rodriguez and C.A. Galan-Vidal. 2009. Chemical studies of anthocyanins. *Food Chemistry*. 113(4): 859-871.
- Diniyah, N., T. Susanto dan F. Choirunnisa. 2010. Uji stabilitas antosianin pada kulit terung. *Agrotechnology*. 1(9):575-579.
- Gao, L and G. Mazza. 1996. Extraction of anthocyanin pigments from purple sunflower hulls. *Journal of Food Science*. 61(3):600-603.
- Giusti, M.M.and R.E. Wrolstad. 2001. Characterization and Measurement of Anthocyanins by UV-Visible Spectroscopy. *Current Protocols in Food Analytical Chemistry*. New York. John Wiley and Sons, Inc. 13 hlm.
- Heatherbell, D.A., M.S. Reid, R.E. Wrolstad. 1982. The Tamarillo : chemical composition during growth and maturation. *New Zealand Journal of Science*. 25: 239- 243
- Jackman, R.L. and J.L. Smith. 1996. Anthocyanins and Betalainins. In *Natural Food Colorants*. Houghton J.D. and Hendry G. A. F. (eds). Blackie Academic & Professional. London. pp 244-309.
- Jenie, B.S.L., Helianti, dan S. Fardiaz, S. 1994. Pemanfaatan ampas tahu, onggok dan dedak untuk produksi pigmen merah oleh *Monascus purpureus*. *Buletin Teknologi dan Industri Pangan*. 5 (2): 22-29.
- Kopjar, M. and V. Pilizota. 2009. Copigmentation effect of phenolic compounds on red currant juice anthocyanins during storage. *Croatian Journal of Food Science and Technology*. 1(2): 16-20.
- Mandal, P and M. Ghosal. 2012. Antioxidant activities of different parts of tree tomato fruit. *International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research*. 13(2):39-47
- Mazza, G.and R. Brouillard. 1990. The mechanism of copigmentation of anthocyanins in aqueous solutions. *Phytochemistry*. 29(4):1097-1102.
- Rein, M. 2005. Copigmentation Reactions and Color Stability of Berry Anthocyanin. (Dissertation). University of Helsinki. Finland
- Rein, M. and M. Heinonen. 2004. Stability and enhancement of berry juice color. *J. Agric. Food. Chem. Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 52(10):3106-3114.
- Sembiring, L.R. 2013. Pemanfaatan Ekstrak Biji Terong Belanda (*Cyphomandra Betacea* Sendtn) Sebagai Pewarna Alami Es Krim. (Skripsi). Universitas Atma Jaya Yogyakarta. Yogyakarta
- Shi, Z., F.J. Francis and H. Daun. 1992. Quantitative comparison the stability of anthocyanins from *Brassica oleracea* and *Tradescantia pallida* in non-sugar drink model and protein

- model system. *Journal of Food Science*. 57(3):768-770.
- Steel, R.G.D and J.H. Torrie.1995. *Prinsip dan Prosedur Statistika - Suatu Pendekatan Biometrik Edisi ke-4*. Diterjemahkan oleh Bambang Sumantri. PT. Gramedia Pustaka Utama. Jakarta. 772 hlm.
- Talcott S.T., C.H. Brenes., D.M. Pires., and D.D. Pozo-Insfran. 2003. Phytochemical stability and color retention of copigmented and processed muscadine grape juice. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 51(4): 957-963.
- Wrolstad, R.E. and D.A. Heatherbell. 1974. Identification of anthocyanins and distribution of flavonoids in tamarillo fruit (*Cyphomandra betaceae* (Cav.) Sendt.). *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 25(10):1221–1228.