

## II. TINJAUAN PUSTAKA

### 2.1 Tanaman Hati Ungu (*Tradescantia pallida*)

Hati ungu (*Tradescantia pallida*) merupakan jenis tanaman hias yang berasal dari famili *Commelinaceae* (*Spiderwort family*). Tanaman hias ini sering disebut dengan nama *purple heart*, *purple queen*, atau *purple-heart tradescantia*.

Tanaman ini tumbuh menjalar di atas permukaan tanah dengan bagian batang yang memiliki banyak air dan daun yang agak tajam. Hati ungu memiliki lebar daun 1 inci dan panjang 3 – 5 inci. Pada bagian batang dan permukaan daun ditutupi oleh warna ungu sedangkan bagian bawah dari daunnya bewarna violet terang dengan bayang-bayang berwarna merah muda (Shi *et al.*, 1992a)



Gambar 1. Tanaman hati ungu (*Tradescantia pallida*)

Tanaman hati ungu ini tumbuh dengan baik pada tanah yang berpasir dan berbatu koral, bunganya hanya mekar pada pagi hari (Shi *et al.*, 1992a). Tanaman hias ini dapat tumbuh dengan baik pada suhu lingkungan optimal yaitu 20-22,5°C. Selain suhu, tanaman ini juga memerlukan tingkat penyinaran yang sedang dan kelembaban yang rendah untuk pertumbuhannya (Palungkun, 1999). Bagian daun dan batang yang berwarna ungu tersebut terkandung pigmen antosianin (Lin *et al.*, 1992), yang berpotensi sebagai pewarna makanan yang efektif (Shi *et al.*, 1992a).

## 2.2 Antosianin

Antosianin merupakan salah satu dari kelompok pigmen utama pada tanaman (Harborne, 1967). Antosianin merupakan salah satu jenis flavonoid yang dapat larut dalam air (Winarno, 1997) dan memiliki warna merah, biru, atau violet yang biasanya dijumpai pada bunga, buah-buahan dan sayuran (Aulia, 2002). Manusia dan hewan telah mengkonsumsi pigmen ini sejak dulu tanpa menunjukkan efek negatif yang nyata, sehingga antosianin dapat digunakan sebagai bahan substitusi pewarna sintetis (Brouillard, 1982). Menurut penelitian yang telah banyak dilakukan, pigmen antosianin dan senyawa-senyawa flavonoid lain terbukti memiliki efek yang positif terhadap kesehatan yaitu sebagai antioksidan (Timberlake dan Bridle, 1966).

Pemakaian antosianin sebagai pewarna secara komersial pertama kali dilakukan di Italia dengan nama *enociania* yang dipasarkan sejak tahun 1879. *Enociania* merupakan pewarna yang dihasilkan dari ekstrak pekat kulit buah anggur merah yang difermentasi atau anggur yang tidak dimanfaatkan. Produk ini awalnya

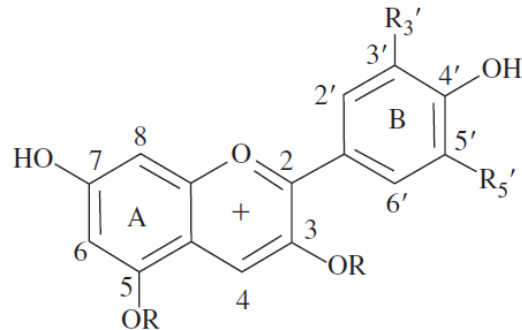
digunakan untuk meningkatkan intensitas warna pada minuman anggur, namun beberapa tahun kemudian mulai digunakan sebagai pewarna makanan secara umum (Markakis, 1982).

Sumber utama antosianin yang berpotensi sebagai pewarna alami banyak dijumpai terutama pada tanaman. Berbagai jenis tanaman sumber antosianin yang berpotensi sebagai pewarna alami baik sebagai pewarna makanan maupun sebagai pewarna non makanan yang telah diteliti antara lain, anggur (Markakis, 1982), kelopak bunga matahari (Mok dan Hettiarachchy, 1991), batang sorgum (Rey *et al.*, 1993), ubi jalar (Sunarno, 1995; Francis dan Bassa, 1987), kol merah (Francis *et al.*, 1992), ceri (Cemeroglu *et al.*, 1994), strawberi (Heinonen *et al.*, 1998), katul ketan hitam (Hanum, 2000), terung belanda (Kumalaningsih dan Suparyogi 2006), dan buah duwet (Sari dan Sukatiningsih, 2012).

### **2.3 Struktur Kimia Antosianin**

Antosianin terdiri dari dua struktur dasar aglikon antosianidin, satu atau lebih gugusan gula, dan terkadang juga memiliki gugusan asil (MacDougall *et al.*, 2002). Molekul gula yang berikatan pada antosianin ini dapat berupa monosakarida, disakarida, atau trisakarida (Gross, 1987) namun umumnya molekul gula berupa monosakarida dan terikat pada C-3. Bagian gula pada antosianin, biasanya berupa glukosa, ramnosa, silosa galaktosa, arabinosa, dan fruktosa (Ozela, *et al.*, 2007). Gugus asil terdiri dari asam-asam aromatik (asam p-kumarat, kafeat, ferulat, sinapat dan galat) serta asam-asam alifatik (asam malonat, asetat, malat, suksinat dan oksalat) yang terasilisasi pada gula

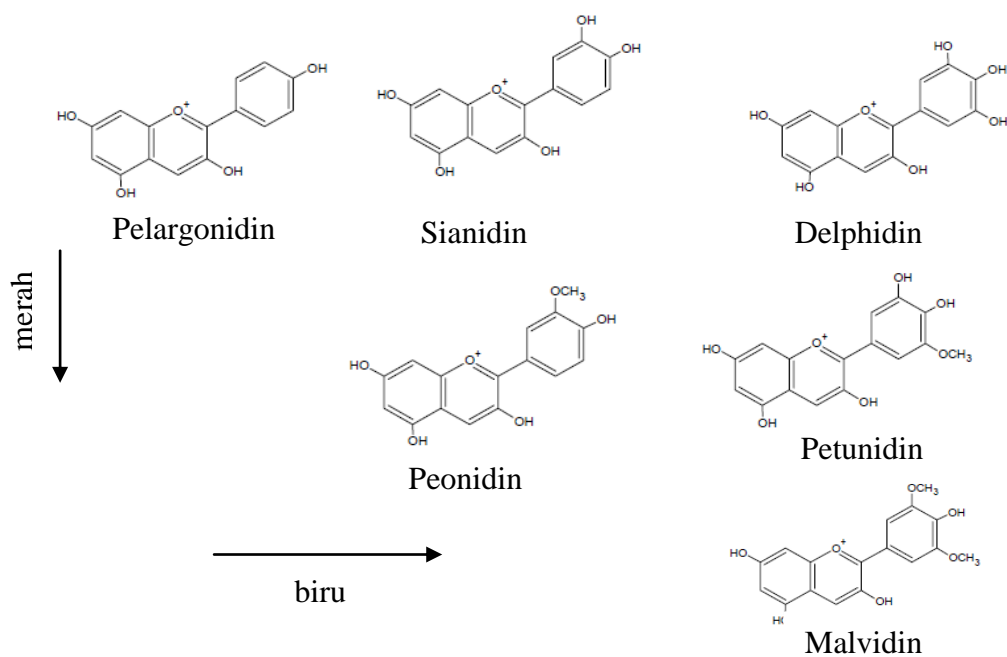
(Brouillard, 1982). Struktur dasar antosianin adalah 2 – phenylbenzopyrylium (Brouillard, 1982) dan dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Struktur dasar antosianin (Brouillard *et al.*, 1982)

Keterangan : R3' dan R5' : Gugus substitusi  
R : Jenis glikon (gula atau gula terasilasi)

Terdapat 22 bentuk antosianidin, namun hanya enam yang memegang peranan penting dalam bahan pangan, yaitu sianidin, malvidin, petunidin, pelargonidin, delphinidin, dan peonidin (Francis, 1992). Enam jenis antosianidin terpenting dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Berbagai bentuk struktur antosianidin (Schwartz *et al.*, 2008)

Setiap inti kation flavilium (Gambar 3) terdapat molekul yang berperan sebagai gugus substitusi yang dapat dilihat pada Tabel 1 (Brouillar *et al.*, 1982). Inti kation flavilium dari pigmen antosianin kekurangan elektron, sehingga sangat reaktif. Reaksi yang terjadi umumnya mengakibatkan terjadinya degradasi warna. Laju kerusakan antosianin tergantung pada pH, semakin tinggi pH semakin tinggi laju kerusakannya.

Tabel 1. Gugus substitusi pada antosianidin

Struktur antosianidin	Gugus substitusi pada atom karbon nomor	
	R3'	R5'
Pelargonidin	H	H
Sianidin	OH	H
Deipinidin	OH	OH
Peonidin	OCH3	H
Petunidin	OH	OCH3
Malvinidin	OCH3	OCH3

Sumber : Brouillard *et al.* (1982)

Antosianin tanaman hias hati ungu (*Tradescantia Pallida*) memiliki struktur kimia sianidin-3,7,3' triglukosida dengan 1 molekul asam organik yang terasilasi 3 molekul glukosa (Shi *et al.*, 1992c).

## 2.4 Stabilitas Antosianin

Antosianin merupakan salah satu senyawa yang reaktif akibat kekurangan elektron dan hanya stabil pada kondisi asam (Harbore 1967). Sifat dan warna antosianin di dalam jaringan tanaman dipengaruhi oleh beberapa faktor, antara lain konsentrasi, letak dan jumlah gugus hidroksi dan metoksi (Markakis, 1982).

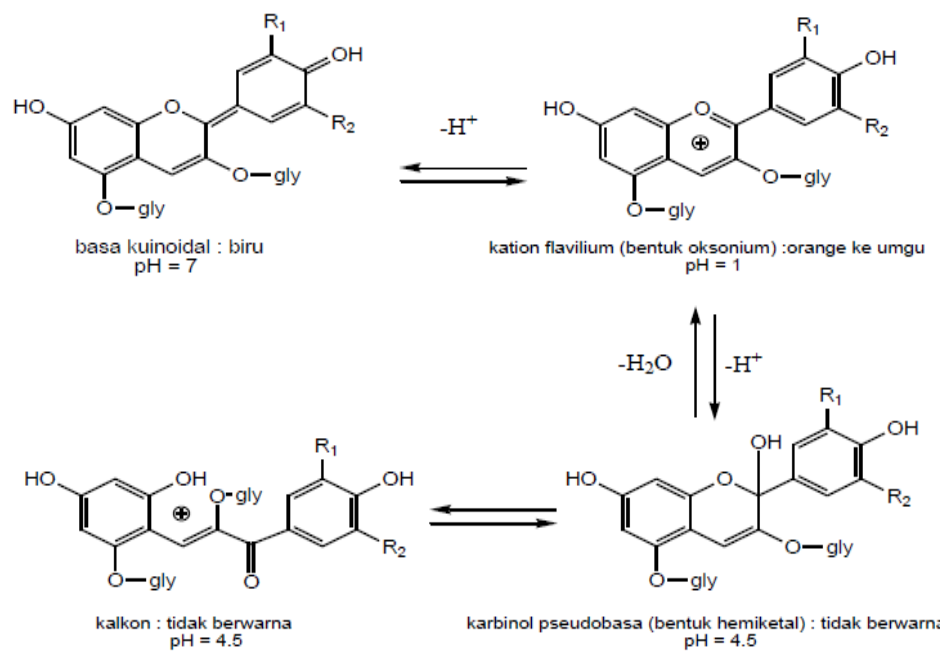
Konsentrasi pigmen yang tinggi dalam jaringan akan menyebabkan warna merah hingga gelap, konsentrasi sedang akan mengakibatkan warna ungu, dan konsentrasi rendah akan menyebabkan warna biru (Winarno 1992).

Warna dan stabilitas antosianin pada larutan sangat tergantung pada pH.

Antosianin paling stabil pada pH rendah dan perlahan kehilangan warnanya seiring dengan peningkatan pH dan menjadi hampir tak berwarna pada pH 4,0 sampai 5,0. Menurut Rein (2005), antosianin lebih stabil pada larutan asam dari pada larutan netral atau alkali. Namun kehilangan warna dapat bersifat reversibel.

Corak warna merah akan kembali dengan adanya peningkatan derajat keasaman (Ozela, *et al.*, 2007). Utomo (1992) mengemukakan bahwa penurunan pH secara nyata akan memperlambat laju kerusakan antosianin yang berasal dari raspberry.

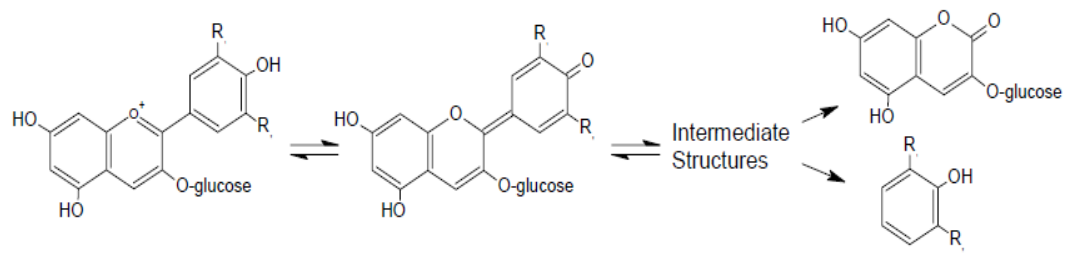
Reaksi dan perbedaan warna antosianin dalam berbagai pH dapat dilihat pada Gambar 4.



Gambar 4. Struktur antosianin pada kondisi pH yang berbeda (Giusti dan Wrolstad, 2001).

Cahaya mempunyai dua pengaruh yang saling berlawanan terhadap antosianin, yaitu berperan dalam pembentukan antosianin dalam proses biosintesisnya tetapi juga mempercepat laju degradasi warna antosianin. Timberlake dan Bridle (1996) melaporkan bahwa asilasi, metilasi bentuk diglikosida menjadikan antosianin lebih stabil terhadap cahaya, sedangkan diglikosida yang tidak terasilasi lebih tidak stabil demikian juga dengan monoglikosida. Palamidis dan Markakis (1975) mendapatkan bahwa cahaya dapat mempengaruhi antosianin dalam minuman berkarbonat.

Stabilitas antosianin juga dipengaruhi oleh suhu lingkungan. Kenaikan suhu menyebabkan laju degradasi antosianin meningkat selama pengolahan dan penyimpanan (Palamidis dan Markakis, 1975). Pembentukan kalkon adalah langkah pertama dalam degradasi termal dari antosianin (Adams, 1973; Markakis *et al*, 1982). Stabilitas warna antosianin sebagai fungsi suhu dan lama pemanasan dinyatakan sebagai persen retensi warna antosianin (Rein dan Heinonen, 2004). Pemanasan dapat membentuk senyawa hasil degradasi antosianin seperti karbinol dan turunannya yang tidak berwarna sehingga menyebabkan terjadinya penurunan nilai retensi warna selama pemanasan. Menurut Mazza dan Brouillard (1990), peningkatan suhu menyebabkan penguraian dari molekul antosianin yang menghasilkan struktur baru yang menyebabkan senyawa tidak berwarna. Jalur degradasi antosianin oleh termal (panas) ditunjukkan oleh Gambar 5.



Gambar 5. Degradasi antosianin monoglukosida pada pH 3,5 oleh panas (Rein, 2005).

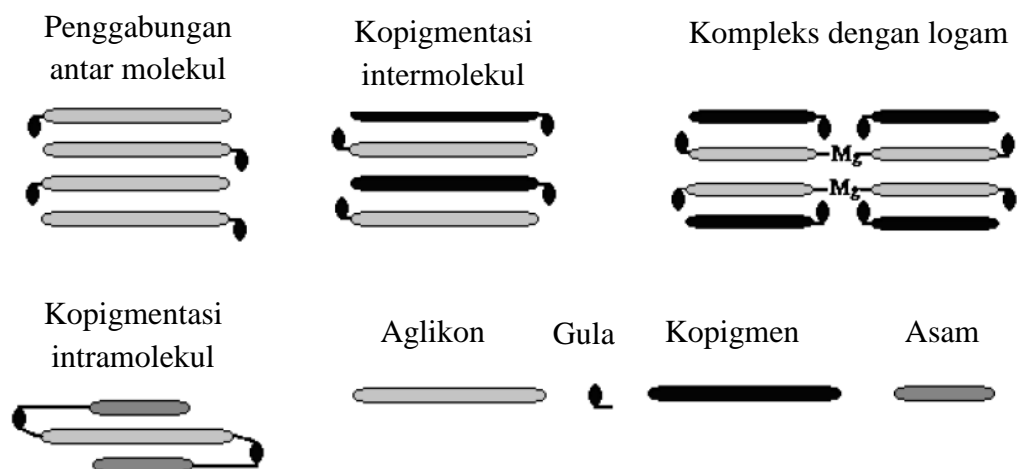
Rahmawati (2011) mengemukakan bahwa proses pemanasan terbaik untuk mencegah kerusakan antosianin adalah pemanasan pada suhu tinggi dalam jangka waktu pendek (*High Temperature Short Time*). Kopjar dan Pilizota (2009) menyatakan bahwa suhu mempunyai pengaruh nyata terhadap degradasi antosianin dan laju degradasi antosianin merupakan reaksi ordo satu. Meschter (1953) melakukan pemanasan pada sari buah arbei pada suhu 100°C selama 1 jam menyebabkan degradasi antosianin hingga 50%, hal ini berarti waktu paruh antosianin pada suhu 100°C adalah 1 jam.

## 2.5 Kopigmentasi

Stabilitas warna antosianin dapat dipertahankan atau ditingkatkan dengan reaksi kopigmentasi. Kopigmentasi merupakan pembentukan ikatan antara struktur antosianin dengan molekul lain seperti logam dan molekul organik lain seperti senyawa falvonoid sehingga terbentuk ikatan antara molekul antosianin dengan kopigmen (Brouillard, 1982). Kopigmentasi cenderung mempertahankan stabilitas warna antosianin (Jackman dan Smith, 1996).



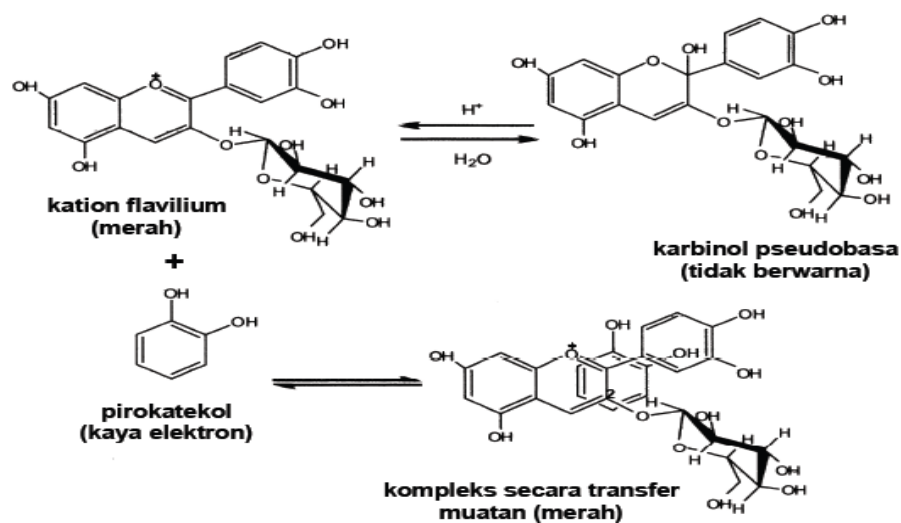
Menurut Castaneda *et al.* (2009), reaksi kopigmentasi dapat terjadi melalui empat mekanisme pembentukan ikatan, yaitu kopigmentasi intermolekul (*intermolecular copigmentation*), kopigmentasi intramolekul (*intramolecular copigmentation*), kompleks dengan logam (*metal complexation*), ataupun asosiasi antar molar antosianin (*self association*). Mekanisme asosiasi antar molar ikatan yaitu interaksi antara antosianin dengan antosianin lain sebagai senyawa kopigmen dengan bantuan gugus gula sebagai pengikat. Mekanisme kompleksasi logam merupakan pembentukan ikatan kompleks antara antosianin dengan logam sebagai senyawa kopigmen. Mekanisme kopigmentasi intermolekul, menyebabkan terjadinya ikatan antara antosianin dengan senyawa flavonoid atau komponen fenolik sebagai senyawa kopigmen. Mekanisme kopigmentasi intramolekul, ikatan yang terjadi antara antosianin dengan bagian dari molekul antosianin itu sendiri, misalnya dengan gugus asil melalui reaksi kimia atau dengan bantuan perlakuan fisik. Pengikatannya dapat terjadi dengan bantuan gugus gula (Rein dan Heinonen, 2004). Keempat mekanisme tersebut pada antosianin digambarkan seperti pada Gambar 6.



Gambar 6. Mekanisme reaksi kopigmentasi pada antosianin (Rein dan Heinonen, 2004).

Reaksi kopigmentasi dalam penelitian ini termasuk ke dalam kopigmentasi intermolekul yaitu pembentukan ikatan antara antosianin yang berwarna dengan kopigmen yang tidak berwarna melalui ikatan hidrogen dan interaksi hidrofobik. Semakin banyak gugus hidroksil kopigmen akan semakin kuat membentuk kompleks intermolekul, sebaliknya dengan bertambahnya gugus metoksil akan mengurangi efek kopigmentasi (Rein, 2005).

Bentuk keseimbangan antosianin dapat berinteraksi dengan kopigmen membentuk ikatan antara kation flavilium atau dasar quinonoidal dengan kopigmen. Hal ini menghasilkan struktur tumpang tindih dari dua molekul. Interaksi antara antosianin dengan kopigmen akan menyebabkan adanya ikatan yang dapat mencegah serangan nukleofilik air pada molekul antosianin yang menyebabkan antosianin tidak berwarna. Pembentukan ikatan antara gugus antosianin dan kopigmen menghasilkan pembentukan ikatan secara transfer muatan yang ditandai oleh warna merah antosianin yang stabil (Castenada *et al.*, 2009). Mekanisme tersebut dapat dilihat pada Gambar 7.



Gambar 7. Pembentukan ikatan melalui transfer muatan antosianin dengan senyawa fenolik (pirokatekol) (Castenada *et al.*, 2009)

Kopigmentasi menyebabkan efek batokromik atau efek hiperkromik. Efek batokromik ( $\Delta\lambda_{\max}$ ) adalah pergeseran absorpsi panjang gelombang maksimum ( $\lambda_{\max}$ ). Antosianin akan teramati pergeseran warna dari merah menjadi merah kebiruan (*bluing effect*) akibat adanya kopigmentasi. Efek hiperkromik ( $\Delta A$ ), adalah peningkatan intensitas warna antosianin setelah kopigmentasi.

Ketidakstabilan dan reaktivitas antosianin pada jus anggur, menyebabkan reaksi kopigmentasi diperkirakan bertanggung jawab terhadap perubahan warna pada proses pemeraman anggur. Buah dan produk *berry*, warna *juice*, *puree*, *jam*, dan sirup dapat dipertajam dan distabilkan dengan kopigmentasi, sehingga meningkatkan penerimaan konsumen dan memperpanjang umur simpan produk (Rein dan Heinonen, 2004; Viguera *et al.*, 1999).

Reaksi kopigmentasi dipengaruhi oleh pH, suhu, dan konsentrasi (Brouillard dan Dangels, 1994). Dominasi utama pH rendah adalah kation flavilium menyebabkan reaksi kopigmentasi efektif dibandingkan pada pH 4 - 5 dimana terdapat kesetimbangan dengan bentuk quinoidalnya (Williams dan Hrazdina 1979). Meningkatnya suhu akan menyebabkan kopigmentasi yang terjadi tidak stabil. Hal ini terjadi karena kerusakan parsial pada ikatan hidrogen. Konsentrasi kopigmen yang ditambahkan juga akan berpengaruh terhadap proses kopigmentasi (Brouillard, 1982). Jumlah kopigmen yang ditambahkan (dinyatakan dalam molar) harus lebih banyak dibandingkan antosianin. Menurut Boulton (2001), agar kopigmentasi efektif konsentrasi antosianin sebelum reaksi kopigmentasi harus di atas 35  $\mu\text{M}$ . Intensitas warna stroberi dan jus *chokeberry* meningkat secara linear dengan meningkatnya penambahan kopigmen (Wilska - Jeszka dan Korzuchowska, 1996). Menurut Boulton (2001), penggunaan rasio

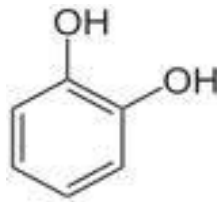
molar kopigmen terhadap antosianin yang terlalu rendah akan menyebabkan kopigmentasi tidak efektif, dan rasio terlalu tinggi menyebabkan tidak efisien terhadap penggunaan kopigmen. Rasio yang terlalu rendah menghasilkan pembentukan ikatan yang lemah, sedangkan penggunaan rasio yang optimal menghasilkan pembentukan ikatan kopigmen terhadap antosianin yang kuat sehingga dapat menstabilkan antosianin.

## 2.6 Kopigmen

Senyawa yang digunakan untuk proses kopigmentasi disebut dengan kopigmen. Kopigmen adalah suatu senyawa yang tidak berwarna yang biasanya terdapat secara alami dalam sel tanaman. Banyak studi menyatakan kopigmen yang paling sering dipakai adalah golongan flavanoid termasuk di dalamnya adalah flavon dan flavanol, selain itu asam fenolik juga dapat dipakai sebagai kopigmen (Saati, 2006). Menurut Rita (2010), kopigmen merupakan sebuah senyawa dimana senyawa tersebut memperbaiki koordinasi antara pigmen satu dengan pigmen yang lain sehingga menguatkan pigmen tersebut sehingga kestabilan lebih terjaga.

Katekol merupakan senyawa yang termasuk ke dalam kelompok fenolik yang dapat digunakan sebagai kopigmen. Katekol adalah senyawa turunan flavon tereduksi, terdapat pada jaringan tanaman, seperti apel, anggur, dan buah pir (Pudjaatmaka, 2002). Katekol berbentuk padat, kristal tidak berwarna, berbau seperti fenol, warnanya berubah menjadi coklat jika terpapar udara dan cahaya. Katekol memiliki berat molekul 110,11 mg/mMol, rumus molekul  $C_6H_6O_2$ , titik didih  $245^{\circ}C$ ; titik lebur  $105^{\circ}C$ , titik nyala  $137^{\circ}C$ , *autoignition*  $510^{\circ}C$ , tekanan uap

10 mmHg pada 118,3°C, larut dalam 2,3 bagian air, alkohol, benzen, kloroform, eter, dan sangat larut dalam piridin dan bersifat reduktor sangat kuat. Nama lain dari katekol yaitu 1,2-Benzenediol; 1,2-Dihydroxybenzene; 2-Dihydroxyphenol; o-Benzenediol; o-Dihydroxybenzene; Dioxybenzene; Pirokatekol.



Gambar 8. Struktur dasar pirokatekol (IARC, 1977)

Kopjar dan Pilizota (2009) melaporkan bahwa kopigmentasi *red currant juice* dengan penambahan katekol dan 4 - metil katekol mampu mempertahankan antosianin yang ditunjukkan oleh kandungan antosianin yang lebih besar dari sampel kontrol (sampel tanpa penambahan katekol ) setelah 30 hari penyimpanan.