

PENGARUH PENAMBAHAN ASAM ORGANIK TERHADAP PERUBAHAN KUALITAS EKSTRAK DAUN NOJA (*PERISTROPHE BIVALVIS*) KARENA TERJADINYA REAKSI OKSIDASI

*The Effect of Organic Acid Addition on The Quality of Noja Leave Extract (*Peristrophe Bivalvis*) due to Oxidation*

Vivin Atika^{1,2}, Edia Rahayuningsih^{1*}, dan Budhijanto¹

¹Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta

²Balai Besar Kerajinan dan Batik, Yogyakarta

*Korespondensi Penulis

Email : edia_rahayu@ugm.ac.id

Naskah Masuk : 05 Mei 2021

Revisi : 14 Juni 2021

Disetujui : 14 Juni 2021

Kata kunci: noja, *peristrophe bivalvis*, pewarna alami, oksidasi, asam organik

Keywords: noja, peristrophe bivalvis, natural dyes, oxidation, organic acid

ABSTRAK

Noja (*Peristrophe bivalvis*) adalah tumbuhan sumber pewarna alami yang potensial dikembangkan di Indonesia. Ekstrak daun noja dapat mengalami kerusakan karena teroksidasi selama penyimpanan. Penambahan asam tanat, asam tartarat, dan asam sitrat diharapkan dapat menghambat terjadinya hal tersebut. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh penambahan asam tanat, asam tartarat, dan asam sitrat terhadap kecepatan kerusakan ekstrak daun noja akibat oksidasi. Indikator kerusakan dinyatakan sebagai perubahan absorbansi ekstrak terhadap waktu. Pengamatan pada penelitian ini dipercepat dengan menambahkan hidrogen peroksida. Asam tanat, asam tartarat, dan asam sitrat pada berbagai variasi konsentrasi ditambahkan ke dalam larutan ekstrak daun noja, diikuti dengan penambahan 1% (v/v) hidrogen peroksida 30%. Pengukuran absorbansi dilakukan setiap 30 menit. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa penambahan asam tanat, asam tartarat, dan asam sitrat, memberikan kenaikan nilai absorbansi larutan terhadap waktu sebesar 2 - 3%; 20 - 26% dan 23 - 26%, sedangkan tanpa penambahan asam (blanko) memberikan kenaikan sebesar 24%. Hasil tersebut menunjukkan bahwa penambahan asam tanat dan asam tartarat dapat menghambat reaksi oksidasi.

ABSTRACT

Noja (Peristrophe bivalvis) has the potential to be developed in Indonesia as a natural dyes source. During storage, noja leaves extract was degraded due to oxidation. The addition of tannic acid, tartaric acid, and citric acid expected to inhibit the degradation. This study aims to determine the effect of tannic acid, tartaric acid, and citric acid addition toward the degradation rate of the oxidation. The extract degradation indicator was expressed as the change in absorbance value. In order to shorten the observation time, the oxidation was accelerated by adding hydrogen peroxide. Tannic acid, tartaric acid, and citric acid at various concentrations were added to the noja leaves extract solution, followed by the addition of 1% (v/v) hydrogen peroxide 30%. The absorbance of the sampel was measured every 30 minutes. The results showed that the increase absorbance value of the extract without the addition of organic acid (blank) was about 24%, while the addition of tannic acid, tartaric acid, and citric acid were 2 - 3%; 20 - 26% and 24 - 34% respectively. Thus, it can be concluded that tannic acid and tartaric acid addition inhibits the oxidation.

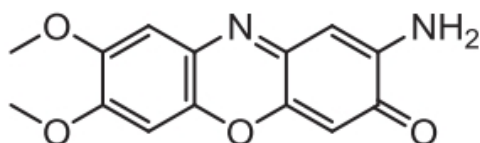
PENDAHULUAN

Tanaman noja (*Peristrophe bivalvis*) merupakan salah satu sumber warna alami potensial di Indonesia. Tanaman ini mudah dibudidayakan dan memberikan hasil baik apabila tumbuh di bawah teduhan (Rima, et al., 2018). Pewarna alami dari ekstrak bunga dan daun noja memberikan rentang warna merah keunguan hingga merah muda kecokelatan apabila diaplikasikan ke kain.



Gambar 1. Tanaman noja (*Peristrophe bivalvis*) (sumber: dokumen pribadi)

Daun dan ranting muda mengandung pigmen klorofil dan *phenoxazine* (Rima, et al., 2018; Thuy et al., 2012). Selain itu, bubuk noja juga dilaporkan mengandung dalam jumlah kecil senyawa fenolik dan flavonoid dari hasil ekstraksi dengan air panas (Quan et al., 2016). Struktur *phenoxazine* yang teridentifikasi merupakan *peristrophine* yang merupakan alkaloid dengan gugus amina (Thuy et al., 2012).



Gambar 2. Struktur Kimia *Peristrophine* (Thuy et al., 2012)

Phenoxazine dapat teroksidasi dalam larutan asam membentuk kation radikal. Senyawa ini juga dapat direduksi oleh *sodium dithionite* membentuk *phenoxazinols* (Ram, et al., 2019).

Menurut Evitasari (2019), larutan ekstrak daun noja berpotensi sebagai pewarna kain katun dengan hasil yang baik dengan penambahan kitosan dan katekin pada saat pewarnaan. Tetapi larutan ekstrak daun noja masih memiliki kelemahan, yaitu kestabilan dalam penyimpanan. Larutan ekstrak daun noja tanpa perlakuan, mengalami penurunan absorbansi sebesar 27.5% setelah disimpan selama 1 bulan.

Larutan ekstrak daun noja dapat mengalami kerusakan salah satunya karena teroksidasi oksigen udara (Rahayuningsih et al., 2019; Song et al., 2019). Reaksi oksidasi dapat dicegah dengan menambahkan antioksidan ke dalam larutan warna. Secara umum mekanisme antioksidan adalah dengan memerangkap radikal bebas, mengikat logam yang mengkatalisasi oksidator, mengusir oksigen dan sensitiser cahaya, serta menginaktivasi enzim lipoksigenase penyebab tengik. Sebagai antioksidan, asam organik dapat berperan dalam mengikat ion logam pro-oksidasi yang dapat menyebabkan kerusakan pada substrat (Kirimura, et al, 2011 dalam Pop & Mihalescu, 2016), dan sebagai donor untuk meregenerasi senyawa antioksidan lain yang telah kehilangan atom hidrogen (Susilaningsih, 2009).

Beberapa penelitian terdahulu mengenai pengawetan larutan ekstrak diantaranya adalah pengawetan larutan ekstrak gambir menggunakan asam asetat, formalin dan kitosan (Rahayuningsih et al.,

2019), pengawetan larutan ekstrak daun ketepeng dengan formalin dan katekin (Awalia et al., 2018), dan kopigmentasi antosianin menggunakan katekol, katekin, dan tanat (Wulandari, 2016; Yunilawati et al., 2017). Dalam penelitian tersebut, beberapa asam organik dilaporkan efektif sebagai pengawet, tetapi beberapa lainnya tidak.

Pemilihan asam organik sebagai pengawet alami yang aman untuk pewarna alami sangat penting, karena akan banyak digunakan pada pakaian, asesoris busana, maupun kain pembungkus. Pengawet alami lainnya seperti kitosan, sangat efektif dalam mengawetkan larutan ekstrak, tetapi harganya cukup mahal sehingga tidak ekonomis. Asam tanat, asam sitrat, dan asam tartarat dipilih sebagai pengawet karena relatif lebih aman dan lebih ekonomis. Asam tanat merupakan bahan pra-mordan dalam pewarnaan kain katun dan fiksator pada pewarnaan asam poliamida, penstabil warna dan penambah rasa bir, serta pembawa aroma pada minuman bersoda dan jus. Asam tartarat merupakan bahan pembantu dalam menstabilkan warna dan aroma minuman anggur. Asam sitrat merupakan bahan pembantu dalam pengatur rasa, keasaman serta melindungi makanan atau minuman dari tumbuhnya mikroorganisme (Gutler & Mai, 2014).

Penambahan asam tanat, asam tartarat, dan asam sitrat diharapkan dapat membantu menghambat terjadinya kerusakan akibat oksidasi udara. Untuk mengetahui sejauh mana kemampuan asam tanat, asam tartarat, dan asam sitrat dalam menghambat kerusakan larutan ekstrak daun noja akibat reaksi oksidasi, maka dilakukan penambahan hidrogen peroksida.

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh penambahan asam tanat, asam tartarat, dan asam sitrat terhadap kecepatan kerusakan ekstrak daun noja karena reaksi oksidasi.

METODOLOGI PENELITIAN

Bahan dan Alat

Bahan yang digunakan di dalam penelitian ini adalah daun dan ranting segar tanaman noja (*Peristrophe bivalvis*) dari Kaliurang, Yogyakarta yang dipanen pada bulan Maret saat musim penghujan; akuades diperoleh dari Bratachem Yogyakarta; asam tanat (grade p.a), natrium asetat (grade p.a), asam tartarat (grade p.a), asam sitrat (grade p.a), dan hidrogen peroksida 30% diperoleh dari Sigma Aldrich.

Peralatan yang digunakan diantaranya *magnetic stirrer heater*, *glass beaker*, gunting, *blender*, pengaduk, kertas saring, botol kaca gelap, pipet volum, termometer, *aluminium foil*, kuvet, dan spektrofotometer UV/VIS merk Vernier.

Penelitian dilakukan di Laboratorium Kimia, Balai Besar Kerajinan dan Batik, Kementerian Perindustrian, Yogyakarta.

Prosedur Kerja

Pembuatan Larutan Ekstrak

Larutan ekstrak dibuat dengan cara mengekstraksi cacahan daun dan ranting tanaman noja menggunakan pelarutair dengan perbandingan 1 kg per 6 liter pada suhu 60 – 65°C selama 60 menit, dengan kecepatan pengadukan sebesar 300 rpm. Larutan hasil ekstraksi dipisahkan dari padatan terlarut, kemudian ditampung di dalam botol kaca gelap.

Pembuatan larutan Pengawet

Larutan pengawet terdiri dari larutan asam tanat, asam tartarat, dan asam sitrat yang masing-masing memiliki tiga variasi konsentrasi. Larutan asam tanat dibuat dengan melarutkan asam tanat sebanyak (dalam g) 2.58 (A), 3.87 (B), 7.74 (C), dan natrium asetat sebanyak (dalam g) 0.12 (A), 0.19 (B), 0.37 (C), masing-masing ke dalam 15 ml akuades. Larutan asam tartarat dibuat dengan melarutkan asam tartarat sebanyak (dalam g) 0.29 (D), 0.44 (E), 0.87 (F), masing-masing ke dalam 15 ml akuades. Larutan asam sitrat dibuat dengan melarutkan sebanyak 0.7 (G), 0.35 (H), 0.175 (I), masing-masing ke dalam 15 ml akuades. Sampel dibuat dengan menambahkan 15 ml larutan pengawet ke dalam 235 ml larutan ekstrak daun noja. Campuran yang telah homogen dimasukkan ke dalam botol kaca gelap bertutup rapat. Masing-masing sampel diberi kode sesuai dengan jenis pengawet.

Pengamatan Degradasi Ekstrak karena Reaksi Oksidasi

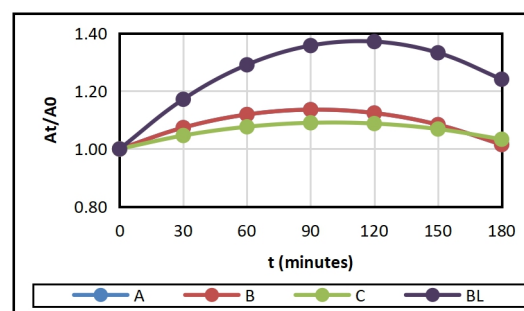
Pengamatan terjadinya degradasi ekstrak yang disebabkan reaksi oksidasi oleh udara akan diperlukan waktu lama. Apabila waktu cukup lama, kemungkinan besar pengaruh degradasi karena reaksi lain juga sudah terjadi. Agar pengamatan dapat dilakukan dalam waktu singkat, maka reaksi oksidasi dilakukan dengan menambahkan hidrogen peroksida sebanyak 1% (v/v) ke dalam ekstrak. Pengamatan respon ekstrak terhadap reaksi oksidasi dilaksanakan selama 180 menit.

Selama terjadi reaksi oksidasi, cuplikan dari masing-masing ekstrak diambil sebanyak 10 ml setiap 30 menit. Masing-

masing cuplikan disentrifugasi dengan kecepatan 3500 rpm selama 15 menit. Larutan bening hasil sentrifugasi diambil sebanyak 1 ml, kemudian diencerkan dengan akuades sampai mencapai volume 10 ml. Larutan yang telah diencerkan diukur absorbansinya menggunakan spektrofotometer UV/VIS. Pengukuran dilakukan dengan memakai mode pemindaian absorbansi pada semua panjang gelombang. Data pengamatan dicatat dan dikonversikan ke dalam nilai A_t/A_0 vs t . Nilai A_t adalah nilai absorbansi larutan pada waktu tertentu (t) dan A_0 adalah nilai absorbansi larutan pada waktu awal ($t = 0$).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Gambar 3 menunjukkan grafik perubahan A_t/A_0 sampel larutan ekstrak noja, untuk berbagai konsentrasi asam tanat (A, B dan C).

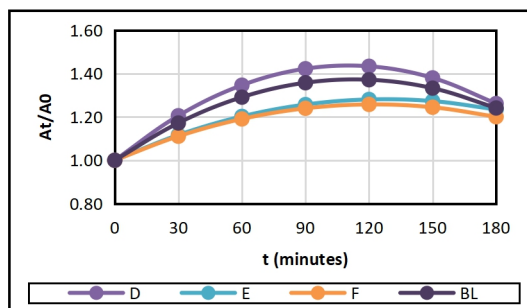


Gambar 3. Hubungan antara A_t/A_0 dan t dengan pengawet asam tanat (data olah)

Nilai absorbansi mengalami peningkatan hingga mencapai puncak pada menit ke 90, kemudian menurun ke menit 180. Kurva blanko berada di atas kurva A, B dan C dengan jarak yang cukup besar, sehingga secara visual asam tanat memberikan beda nyata terhadap blanko. Total kenaikan nilai absorbansi pada sampel

A, B, C (dalam %) sebesar 2, 3, dan 2. Nilai ini lebih kecil dari total kenaikan nilai absorbansi sampel blangko sebesar 24%.

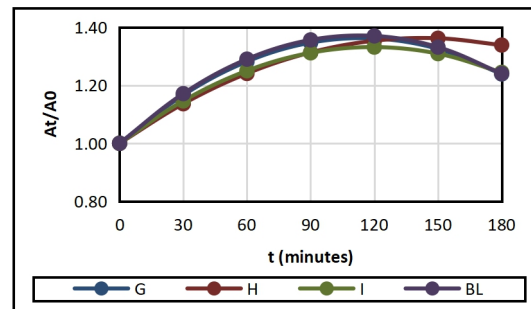
Larutan tanat merupakan koloid terdispersi yang mengandung ion negatif, dapat mengendapkan garam logam terhidrolisa seperti besi, alumunium, kromium, dan sebagainya, serta senyawa kuinon hidroklorida dan alkaloida lainnya (Feigl, 1949; Schoeller and Powell, 1940 in Pizzolato & Lillie, 1973). Ekstrak noja mengandung senyawa alkaloida yang dapat membentuk kompleks tidak larut dengan asam tanat. Senyawa kompleks ini cukup stabil dan kemungkinan adanya asam tanin yang bereaksi dengan hidrogen peroksida lebih kecil. Hal tersebut menyebabkan perubahan nilai absorbansi kecil dan puncak oksidasi terlihat lebih cepat, meskipun terjadi degradasi akibat reaksi oksidasi.



Gambar 4. Hubungan antara A_t/A_0 dan t dengan pengawet asam tartarat (data olah)

Gambar 4 merupakan grafik perubahan A_t/A_0 sampel larutan ekstrak noja untuk berbagai konsentrasi asam tartarat (D, E dan F). Absorbansi mengalami peningkatan hingga mencapai puncak kurva pada menit ke 120, kemudian menurun menuju menit 180. Kurva blangko berada di bawah kurva D dan di atas kurva E, F dengan jarak antara yang cukup terlihat. Namun titik akhir kurva terletak berdekatan. Sehingga secara

keseluruhan asam tartarat kurang memberikan beda nyata terhadap blangko. Total nilai kenaikan absorbansi sampel D, E dan F (dalam %) sebesar 26, 21 dan 20. Hanya sampel E dan F yang memiliki perubahan absorbansi lebih kecil dari blangko (24%).



Gambar 5. Hubungan antara A_t/A_0 vs t dengan pengawet asam sitrat (data olah)

Gambar 5 adalah grafik A_t/A_0 vs t untuk sampel larutan ekstrak noja, dengan pengawet asam sitrat pada berbagai konsentrasi. Pada grafik ini kurva G, H dan I dibandingkan dengan kurva Blangko. Semua kurva dimulai dari titik 0 dengan nilai $A_t/A_0 = 1$. Pada grafik terlihat nilai absorbansi meningkat mengikuti kurva masing-masing sampel hingga mencapai puncak kurva pada menit ke 120, kemudian menurun sampai menit 180. Kurva blangko berhimpitan dengan kurva G, tetapi berada di atas kurva H dan I. Secara visual keempat kurva saling berdekatan, sehingga tidak memberikan beda nyata. Total kenaikan nilai absorbansi sampel G, H dan I (dalam %) sebesar 24, 26 dan 23. Semua sampel memiliki perubahan nilai absorbansi hampir sama dengan sampel blangko (24%).

Asam tartarat memiliki dua gugus hidroksil dan dua gugus karboksilat. Asam tartarat dapat bereaksi dengan ekstrak zat warna membentuk kompleks yang mudah

larut atau tidak cukup stabil. Pada saat terjadi oksidasi, hidrogen peroksida bereaksi dengan sebagian asam tartarat. Reaksi menyebabkan sebagian ekstrak noja terlepas dari kompleks dan ikut teroksidasi. Hal ini menyebabkan terjadinya degradasi dan asam tartarat sedikit menghambat oksidasi yang disebabkan oleh senyawa kimia.

Seperti halnya asam tartarat, asam sitrat juga merupakan asam karboksilat. Asam sitrat memiliki gugus hidroksil dan tiga gugus karboksilat. Asam sitrat dapat bereaksi dengan ekstrak zat warna, tetapi masih membentuk kompleks yang mudah larut atau tidak stabil. Pada saat terjadi oksidasi, hidrogen peroksida bereaksi dengan sebagian asam sitrat. Reaksi ini menyebabkan sebagian ekstrak noja terlepas dari kompleks dan teroksidasi.

Jika dibandingkan dengan blangko sampel dengan pengawet asam tanat memberikan perubahan paling kecil, disusul dengan asam tartarat dan asam sitrat. Asam tartarat dan asam sitrat memberikan perbedaan yang sangat kecil bahkan hampir sama dengan blangko. Namun secara umum, asam tartarat lebih efektif dalam menghambat reaksi oksidasi larutan ekstrak noja jika dibandingkan dengan asam sitrat. Hal ini kemungkinan disebabkan karena asam sitrat memiliki lebih banyak gugus karboksilat, sehingga lebih reaktif terhadap kehadiran hidrogen peroksida.

Secara keseluruhan, sampel dengan pengawet asam tanat, asam tartarat dan asam sitrat memberikan kenaikan nilai absorbansi selama terjadi reaksi oksidasi. Larutan ekstrak noja, selain mengandung alkaloid, juga memiliki sejumlah senyawa fenolik dan flavonoid dalam jumlah lebih

kecil (Quan et al., 2016). Selama proses oksidasi, kemungkinan senyawa fenolik di dalam larutan ikut terdegradasi menghasilkan senyawa berwarna gelap, sehingga nilai absorbansi yang terbaca lebih tinggi dan memberikan kecenderungan kenaikan kurva. Kestabilan kompleks asam organik ekstrak daun noja juga turut mempengaruhi perbedaan perubahan nilai absorbansi akibat reaksi oksidasi kimiawi.

KESIMPULAN DAN SARAN

Kesimpulan

Dari hasil penelitian dapat disimpulkan bahwa penambahan asam tanat menghambat terjadinya reaksi oksidasi, sementara penambahan asam tartarat sedikit menghambat, dan asam sitrat tidak menghambat reaksi oksidasi. Sampel yang diberi pengawet asam tanat memiliki perubahan terkecil dan puncak reaksi terpendek jika dibandingkan dengan asam tartarat dan asam sitrat. Kestabilan kompleks asam organik-ekstrak noja mempengaruhi perbedaan perubahan nilai absorbansi selama reaksi oksidasi kimiawi.

Saran

Penelitian ini dapat diperbaiki dengan penggunaan pengawet lain secara tunggal maupun kombinasi.

KONTRIBUSI PENULIS

Semua penulis merupakan kontributor utama dalam penyusunan karya ilmiah ini.

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terimakasih setinggi-tingginya kepada LPDP, Magister Teknik Kimia UGM, BBKB Kementerian Perindustrian, serta semua pihak yang telah turut mendukung

terwujudnya naskah dan kegiatan penelitian yang dilakukan.

DAFTAR PUSTAKA

- Awalia, Z., Dahlan, J. S., Rahayuningsih, E., & Y, A. T. (2018). Optimasi Kondisi Operasi Ekstraksi Zat Warna Alami dari Daun Ketepeng (Terminalia Catappa) Menggunakan Response Surface Method, (April), 1–7.
- Evitasari, R. (2019). *Peningkatan Ketahanan Luntur pada Pewarnaan Kain Katun Menggunakan Zat Warna Alami dari Daun Noja (Peristrophe bivalvis) Dengan Variasi Jenis Mordan dan UV Absorber*. Universitas Gadjah Mada.
- Gutler, J., & Mai, T. (2014). PRESERVATIVES | Traditional Preservatives – Organic Acids. In *Encyclopedia of Food Microbiology* (pp. 119–130). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384730-0.00260-3>.
- Pizzolato, P., & Lillie, R. D. (1973). Mayer's Tannic Acid - Ferric Chloride Stain For Mucins. *The Journal of Histochemistry and Cytochemistry*, 21(1), 56–64.
- Pop, F., & Mihalescu, L. (2016). Effects of α -Tocopherol and Citric Acid on the Oxidative Stability of Alimentary Poultry Fats During Storage at Low Temperatures. *International Journal of Food Properties*, 20(5), 1085–1096. <https://doi.org/https://doi.org/10.1080/10942912.2016.1199037>
- Quan, N. V., Khang, D. T., Minh Ngoc, T., Nobukazu, N., Xuan, T. D., & Dep, L. T. (2016). The Potential Use of a Food-Dyeing Plant Peristrophe bivalvis (L.) Merr. in Northern Vietnam. *International Journal of Pharmacology, Phytochemistry and Ethnomedicine*, 4, 14–26. <https://doi.org/doi:10.18052/www.scipress.com/IJPE.4.14>
- Rahayuningsih, E., Budhijanto, W., Rosyid, R. I., & Ayuningtyas, Y. I. (2019). Pengawetan Ekstrak Zat Warna Alami dari Gambir (Uncaria gambir) dalam Pelarut Air. *JTKI*, 18(1), 22–29. <https://doi.org/10.5614/jtki.2019.18.1.4>
- Ram, V. J., Sethi, A., Nath, M., & Pratap, R. (2019). *The Chemistry of Heterocycles-Chemistry of Six-to-Eight-Membered N, O, S, P and Se Heterocycles*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/C2018-0-04877-X>
- Rima, M., Yogi, S., Nurul, A., & Ellis, N. (2018). Habitat Study and Contribution of Micro Climate and Luja (Peristrophe bivalvis Merrill) Leaf Extraction as Natural Dyes For Textile in North Maluku. *Biotika*, 3(22), 23–29.
- Song, S., Zhang, C., Chen, Z., Wei, J., Tan, H., & Li, X. (2019). Hydrolysis and photolysis of bentazone in aqueous abiotic solutions and identification of its degradation products using quadrupole time-of-flight mass spectrometry. *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 10127–10135. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s11356-019-04232-z>
- Susilaningih, E. K. B. (2009). Efek Penambahan Asam Sitrat dan Lama Pemanasan Terhadap Mutu Minyak Kacang Tanah Selama Penyimpanan. *Jurnal Teknologi Technoscintia*, 1(2), 194–200.
- Thuy, T. T., Lam, T. H., Huong, N. T. T., Nhung, L. T. H., Ninh, P. T., Anh, N. T. H., ... Sung, T. Van. (2012). Natural Phenoxazine Alkaloids From Peristrophe bivalvis (L.) Merr. *Biochemical Systematic and Ecology*, 44, 205–207. <https://doi.org/10.1016/j.bse.2012.05.009>
- Wulandari, D. (2016). *Pengaruh Kopigmen Katekol dan Tanin Terhadap Stabilitas Warna Antosianin Ekstrak Bekatul Beras Ketan Hitam (Oryza sativa glutinosa)*. Universitas Lampung.
- Yunilawati, R., Yemirta, Rahmi, D., Aviandharie, S. A., Hidayati, N., & Cahyaningtyas, A. A. (2017). *Pemanfaatan Katekin Sebagai Co-Pigmen Untuk Peningkatan Mutu Zat Warna Alam*. Badan Penelitian dan Pengembangan Industri, Kementerian Perindustrian RI.

