

MINI REVIEW: EKSTRAKSI ANTOSIANIN SEBAGAI PEWARNA MAKANAN DENGAN BANTUAN ULTRASONIK DAN PURIFIKASI DENGAN SEPHADEX

Arum Widyastuti Perdani

Universitas Negeri Yogyakarta

E-mail: arumwperdani@uny.ac.id

ABSTRAK

Antosianin merupakan pigmen alami dari tanaman yang umumnya memiliki warna ungu, biru, kehitaman hingga merah. Antosianin merupakan golongan flavonoid larut air dan memiliki bentuk glikosida dari antosianidin yang terdiri dari dua cincin aromatik yang dipisahkan oleh cincin heterosiklik. Pada industri pangan, antosianin banyak dimanfaatkan sebagai pewarna makanan. Ekstraksi antosianin dapat dilakukan dengan berbagai cara, salah satunya menggunakan bantuan ultrasonik. Ekstraksi berbantu ultrasonik memiliki keunggulan proses yang cepat, murah, operasi yang sederhana, dan pengulangan yang bagus. Ekstraksi berbantu ultrasonik menggunakan energi kavitasi yang dapat mengambil antosianin keluar dari sel. Ekstrak yang dihasilkan dari ultrasonik ini disebut sebagai ekstrak kasar yang dapat dimurnikan untuk meningkatkan kemurnian dan konsentrasinya. Purifikasi dapat dilakukan dengan berbagai metode salah satunya menggunakan kolom kromatografi sephadex-100 dengan hasil kemurnian yang tinggi dan persiapan yang sederhana.

Kata kunci: Antosianin, Pewarna Makanan, Ultrasonik, Purifikasi

PENDAHULUAN

Antosianin merupakan pigmen ungu, biru, kehitaman hingga merah yang ditemukan dalam tumbuhan. Warna antosianin dapat berubah tergantung kondisinya. Pada kondisi asam, antosianin akan memberikan warna merah dan pada kondisi basa akan memberikan warna biru hingga kehijauan [1]–[3]. Warna yang muncul pada berbagai pH tergantung pada sumber dan jenis antosianin yang terdapat di dalam tanaman [4]. Antosianin dapat diperoleh dari bunga, buah, daun, umbi dan berbagai bagian dari tumbuhan yang memiliki warna merah, ungu dan biru [1].

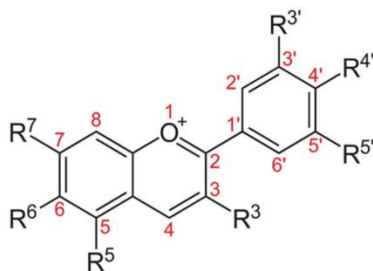
Antosianin banyak diaplikasikan di industri pangan sebagai pewarna makanan, antioksidan dan sifat fungsional lainnya. Sebagai pewarna makanan alami, antosianin banyak diekstrak dari bunga, daun, kulit buah, dan umbi. Di samping manfaatnya sebagai pewarna alami, antosianin juga memiliki khasiat sebagai antidiabetes, antioksidan, antimikrobia dan sifat fungsional bagi kesehatan tubuh [5], [6].

Antosianin

Antosianin merupakan pigmen bagian dari flavonoid yang larut dalam air dan memiliki struktur seperti Gambar 1. Antosianin memiliki bentuk glikosida yang terdiri dari dua cincin aromatik yang dipisahkan oleh cincin heterosiklik. Antosianin banyak ditemukan dalam akar, batang, daun dan bunga yang berwarna merah hingga ungu. Antosianin dapat membentuk warna merah, oranye, ungu dan biru [7]. Antosianin merupakan turunan flavonol dan memiliki struktur dasar ion flavilyum. Ion flavilyum dari antosianin memiliki rumus dasar $C_{15}H_{11}O^+$ dan memiliki berat molekul 207.24724 g/mol [1]. Antosianin merupakan salah satu subkelas fitokimia fenolik. Antosianin berbentuk glikosida sedangkan antosianidin dikenal sebagai aglikon. Antosianidin dikelompokkan menjadi 3-hidroksiantosianidin, 3-deoksiantosianidin, dan antosiadinin O-metilasi, sedangkan antosianin berbentuk glikosida antosianidin dan antosianin terasilasi. Jenis antosianidin yang paling umum adalah

sianidin, delphinidin, pelargonidin, peonidin, petunidin, dan malvidin [1].

Di alam, sianidin merupakan pigmen berwarna ungu kemerahan (magenta) dan terdapat pada buah beri, sayuran merah, ubi merah dan jagung ungu [8], [9]. Delphinidin memiliki pigmen biru kemerahan atau ungu pada tanaman. Delphinidin ditemukan dalam kulit buah rambutan [10]. Sementara pelargonidin jika di dalam memberikan warna merah serta beberapa memberikan warna oranye di bunga [11], [12]. Antosianidin termetilasi seperti peonidin memiliki warna magenta [11]. Peonidin banyak ditemukan pada buah beri, anggur, dan anggur merah. Malvidin adalah antosianidin termetilasi yang memberikan warnanya tampak ungu, dan banyak terdapat bunga berwarna biru [13]. Malvidin juga merupakan pigmen merah utama dalam anggur merah [14]. Petunidin juga merupakan antosianidin termetilasi yang memberikan pigmen merah tua atau ungu yang larut dalam air [11].



Gambar 1. Struktur Antosianin

Antosianin Sebagai Pewarna Makanan

Antosianin sebagai pewarna alami pada makanan dan minuman dapat meningkatkan nilai tambah produk dan akan menarik konsumen. Warna yang menarik dari antosianin merupakan hasil ekstraksi dari berbagai metode yang sudah diteliti sebelumnya mulai dari ekstraksi konvensional maserasi, berbantu panas, berbantu ultrasonik serta berbantu pelarut yang dipercepat [3], [15], [16]. Pigmen ini memiliki tingkat toksisitas yang rendah bahkan dilaporkan tidak memiliki sifat toksik [1]. Antosianin aman dikonsumsi bahkan memiliki manfaat bagi kesehatan karena sifat fungsionalnya yang mampu berperan sebagai

antioksidan, antidiabetes, antimikrobia, dan mencegah penyakit jantung [1]

Antosianin sebagai pewarna makanan alami dapat memberikan warna merah, ungu, kuning, biru maupun hijau tergantung pada kesetabilannya. Kesetabilan antosianin dipengaruhi oleh tipe pigmen antosianin, kopigmen, cahaya, suhu, pH, ion logam, enzim, oksigen dan antioksidan [17]. Kesetabilan antosianin juga ditentukan oleh struktur cincin B antosianidin dan keberadaan gugus metoksil dan hidroksil.

Warna antosianin tergantung pada pH larutan. Hal ini disebabkan struktur molekul antosianin mempunyai sifat ionik. Dalam keadaan asam, sebagian antosianin tampak berwarna merah, pada pH netral antosianin memberikan warna ungu, sedangkan pada pH yang cenderung basa akan memberikan warna biru. Pigmen antosianin yang berwarna merah sebagian besar berupa kation flavylium [11]. Antosianin lebih stabil pada pH larutan yang lebih rendah karena kation flavylium yang terbentuk memungkinkan antosianin sangat larut dalam air. Penurunan konsentrasi air meningkatkan laju deprotonasi kation flavylium, sehingga menurunkan stabilitas warna [1].

Ekstraksi Antosianin dengan Bantuan Ultrasonik

Ekstraksi antosianin dapat dilakukan dengan berbagai cara salah satunya dengan bantuan ultrasonik. Ekstraksi ultrasonik memiliki kelebihan proses yang cepat, murah, operasi yang sederhana, dan pengulangan yang bagus [18]. Ekstraksi berbantu ultrasonik memanfaatkan *acoustic cavitation* untuk menggerakkan molekul pelarut dan sampel sehingga dinding sel pecah dan antosianin dapat terekstrak [18], [19]. Dalam melakukan ekstraksi berbantu ultrasonik perlu memperhatikan beberapa hal seperti kekuatan ultrasonik, suhu ekstraksi, rasio padat-cair dan waktu ekstraksi untuk memperoleh ekstrak yang optimum tanpa merusak antosianinnya [1]. Ultrasonik juga dapat menyebabkan efek mekanis untuk pelepasan bahan intraseluler dan desorpsi senyawa dari permukaan sehingga

tingkat ekstraksinya lebih tinggi. Penggunaan kisaran suhu yang lebih luas memberikan peningkatan terbentuknya gelembung kavitasi sehingga efisiensi ekstraksi naik (Aliaño-González et al., 2020). Beberapa kondisi ekstraksi dapat dilihat pada Tabel 1.

Purifikasi Antosianin dengan Sephadex

Proses pemurnian atau purifikasi antosianin diperlukan jika menginginkan antosianin dengan kemurnian yang tinggi. Terdapat berbagai cara untuk memurnikan antosianin salah satunya menggunakan sephadex. Purifikasi menggunakan sephadex dapat menghasilkan antosianin dengan kemurnian yang tinggi dan prosesnya sederhana

Sephadex merupakan jenis resin yang dapat digunakan untuk pemisahan molekul dan termasuk dalam pemisahan kolom kromatografi gel. Sephadex terbuat dari dekstran berikatan silang. Proses pemisahan menggunakan kolom Sephadex LH-20 menggunakan prinsip pemisahan berat molekul. Molekul yang memiliki berat kecil akan terabsorpsi ke dalam pori-pori, sementara yang lebih besar akan terelusi keluar [20]. Penggunaan sephadex sebagai bahan untuk purifikasi antosianin menghasilkan kemurnian kisaran 59-90% tergantung bahan yang akan dimurnikan (Tabel 2).

KESIMPULAN

Antosianin dapat diekstrak dari berbagai sumber tanaman yang memiliki warna merah, ungu hingga biru. Antosianin dapat digunakan sebagai pewarna makanan yang aman dan memiliki manfaat fungsional. Proses ekstraksi antosianin dapat dilakukan menggunakan ultrasonik dan dapat dipurifikasi menggunakan sephadex yang menghasilkan kemurnian hingga 90%.

Tabel 1. Kondisi ekstraksi antosianin dari berbagai sumber

No	Bahan	Kadar antosianin	Kondisi								
			frekuensi	power	amplitudo	suhu	waktu	duty cycle	pH	perbandingan pelarut sampel	pelarut
1	Jagung [15]	jagung merah lampung 281; jagung merah jawa barat 36,47; jagung ungu riau 551,92; jagung putih ungu jawa tengah 47,01 mgCGE/kg	20Hz	200W	73%	70°C	5 menit	0.5 s ⁻¹	7	1g/25mL	MeOH 36%
2	<i>Blackcurrent</i> [21]	21,64 mg/g sampel	20Hz	70W	50%	5°C	5 menit	0.9 s ⁻¹	4.97	0.1g/15mL	MeOH 65%
3	Rambutan [22]	10,26 ± 0.39 mg/100 g	Tidak disebutkan	20W	Tidak disebutkan	50°C	20 menit	Tidak disebutkan	Tidak disebutkan	1/18.6 mL	air suling
4	Rambutan [10]	9,83 mg/g ekstrak	20kHz	500W	Tidak disebutkan	Tidak disebutkan	45 menit	Tidak disebutkan	Tidak disebutkan	3/100 mL	EtOH 54%
5	<i>Jaboticaba</i> [3]	31 mg/g	20kHz	500W	Tidak disebutkan	30°C	24 menit	Tidak disebutkan	Tidak disebutkan	2.5/50	Etanol 34.47%
6	Leci [23]	0,51 mg/g	40kHz	240W	Tidak disebutkan	30C	34.5 menit	Tidak disebutkan	Tidak disebutkan	1/10mL	EtOH 54.1%

Tabel 2. Purifikasi antosianin dengan sephadex dari berbagai bahan

No	Sumber antosianin	Purifikasi	Hasil
1	Blackberry Meksiko[24]	Sephadex LH-20 dan resin Amberlite XAD-7	361.3-494.9 mg/g ekuivalent dengan sianidin 3-O-glukosida
2	<i>Blueberry</i> [25]	Sephadex LH-20 dan resin berpori mikro	Kemurnian antosianin mencapai 90,96%
3	<i>Dioscorea alata</i> L[26]	Sephadex LH-20	Kemurnian antosianin mencapai 81,08%
4	Kulit leci[27]	Sephadex LH-20 dan resin Amberlite XAD-7	Kemurnian antosianin mencapai 94.3%
5	<i>Bluberry</i> [28]	Sephadex LH-20 dan resin Amberlite XAD-7	Kemurnian antosianin mencapai 59-68%

DAFTAR PUSTAKA

- [1] H. E. Khoo, A. Azlan, S. T. Tang, and S. M. Lim, "Anthocyanidins and anthocyanins: Colored pigments as food, pharmaceutical ingredients, and the potential health benefits," *Food and Nutrition Research*, vol. 61. Swedish Nutrition Foundation, 2017. doi: 10.1080/16546628.2017.1361779.
- [2] S. D. Al-Qahtani *et al.*, "Immobilization of anthocyanin-based red-cabbage extract onto cellulose fibers toward environmentally friendly biochromic diagnostic biosensor for recognition of urea," *J Environ Chem Eng*, vol. 9, no. 4, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.105493.
- [3] B. R. Albuquerque, J. Pinela, L. Barros, M. B. P. P. Oliveira, and I. C. F. R. Ferreira, "Anthocyanin-rich extract of jaboticaba epicarp as a natural colorant: Optimization of heat- and ultrasound-assisted extractions and application in a bakery product," *Food Chem*, vol. 316, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.foodchem.2020.126364.
- [4] L. Gao *et al.*, "κ-carrageenan-based pH-sensing films incorporated with anthocyanins or/and betacyanins extracted from purple sweet potatoes and peels of dragon fruits," *Process Biochemistry*, vol. 121, pp. 463–480,

- Oct. 2022, doi: 10.1016/j.procbio.2022.07.019.
- [5] J. Sun, H. Peng, W. Su, J. Yao, X. Long, and J. Wang, “Anthocyanins extracted from rambutan (*nephelium lappaceum* L.) pericarp tissues as potential natural antioxidants,” *J Food Biochem*, vol. 35, no. 5, pp. 1461–1467, Oct. 2011, doi: 10.1111/j.1745-4514.2010.00467.x.
- [6] I. Prabowo, E. P. Utomo, A. Nurfaizy, A. Widodo, E. Widjajanto, and P. Rahadju, “Characteristics and antioxidant activities of anthocyanin fraction in red dragon fruit peels (*Hylocereus polyrhizus*) extract,” *Drug Invention Today*, vol. 12, 2019.
- [7] H. Yong and J. Liu, “Recent advances in the preparation, physical and functional properties, and applications of anthocyanins-based active and intelligent packaging films,” *Food Packaging and Shelf Life*, vol. 26. Elsevier Ltd, Dec. 01, 2020. doi: 10.1016/j.fpsl.2020.100550.
- [8] Seeram NP, Momin RA, and Nair MG, “Cyclooxygenase inhibitory and antioxidant cyanidin glycosides in cherries and berries,” *Phytomedicine*, vol. 8, no. 5, pp. 362–369, 2001.
- [9] B. A. Cevallos-Casals and L. Cisneros-Zevallos, “Stoichiometric and kinetic studies of phenolic antioxidants from Andean purple corn and red-fleshed sweetpotato,” *J Agric Food Chem*, vol. 51, no. 11, pp. 3313–3319, May 2003, doi: 10.1021/jf034109c.
- [10] B. R. Albuquerque *et al.*, “Valorization of rambutan (*Nephelium lappaceum* L.) peel: Chemical composition, biological activity, and optimized recovery of anthocyanins,” *Food Research International*, vol. 165, Mar. 2023, doi: 10.1016/j.foodres.2023.112574.
- [11] A. B¹kowska-Barczak, “Acylated anthocyanins as stable, natural food colorants – A review,” 2005. [Online]. Available: <http://www.arches.uga.edu>.
- [12] B. Gertrude Maud Robinson and R. Robinson, “A survey of anthocyanins II,” *Biochemical Journal*, vol. 6, no. 5, p. 1674, 1932.
- [13] Y. Tanaka, S. Tsuda, and T. Kusumi, “Metabolic Engineering to Modify Flower Color,” 1998. [Online]. Available: <https://academic.oup.com/pcp/article/39/11/1119/1861440>
- [14] H. Barnard, A. N. Dooley, G. Areshian, B. Gasparyan, and K. F. Faull, “Chemical evidence for wine production around 4000 BCE in the Late Chalcolithic Near Eastern highlands,” *J Archaeol Sci*, vol. 38, no. 5, pp. 977–984, 2011, doi: 10.1016/j.jas.2010.11.012.
- [15] A. Nurkhasanah, T. Fardad, C. Carrera, W. Setyaningsih, and M. Palma, “Ultrasound-Assisted Anthocyanins Extraction from Pigmented Corn: Optimization Using Response Surface Methodology,” vol. 6, no. 69, pp. 1–13, 2023, doi: 10.3390/mps6040069.
- [16] S. Klongdee and U. Klinkesorn, “Optimization of accelerated aqueous ethanol extraction to obtain a polyphenol-rich crude extract from rambutan (*Nephelium lappaceum* L.) peel as natural antioxidant,” *Sci Rep*, vol. 12, no. 1, Dec. 2022, doi: 10.1038/s41598-022-25818-7.
- [17] B. Enaru, G. Dreţcanu, T. D. Pop, A. Stănilă, and Z. Diaconeasa, “Anthocyanins: Factors affecting their stability and degradation,” *Antioxidants*, vol. 10, no. 12. MDPI, Dec. 01, 2021. doi: 10.3390/antiox10121967.
- [18] J. Tan *et al.*, “Extraction and purification of anthocyanins: A review,” *J Agric Food Res*, vol. 8, Jun. 2022, doi: 10.1016/j.jafr.2022.100306.
- [19] N. N. Hasanah, E. Mohamad Azman, A. Rozzamri, N. H. Zainal Abedin, and M. R. Ismail-Fitry, “A Systematic Review of Butterfly Pea Flower (*Clitoria ternatea* L.): Extraction and Application as a Food Freshness pH-Indicator for Polymer-Based Intelligent Packaging,” *Polymers*, vol. 15, no. 11. MDPI, Jun. 01, 2023. doi: 10.3390/polym15112541.
- [20] H. Husniati, J. Permana, and T. Suhartati, “Pengayaan Antioksidan untuk Beras Merah Artificial dengan Ekstrak Pewarna Merah Alami Rhoeo Discolor L. Her,” *Biopropal Industri*, vol. 11, no. 1, p. 33, Jun. 2020, doi: 10.36974/jbi.v11i1.5418.
- [21] M. José Aliaño González, C. Carrera, G. F. Barbero, and M. Palma, “A comparison study between ultrasound-assisted and enzyme-assisted extraction of anthocyanins from blackcurrant (*Ribes nigrum* L.),” *Food Chem X*, vol. 13, Mar. 2022, doi: 10.1016/j.fochx.2021.100192.
- [22] J. Prakash Maran, S. Manikandan, C. Vigna Nivetha, and R. Dinesh, “Ultrasound assisted extraction of bioactive compounds from *Nephelium lappaceum* L. fruit peel using central composite face centered

- response surface design,” *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 10, pp. S1145–S1157, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.arabjc.2013.02.007.
- [23] G. Rao, “Optimization of ultrasound-assisted extraction of cyanidin 3-rutinoside from litchi (*Litchi chinensis* Sonn.) fruit pericarp,” *Analytical Methods*, vol. 2, no. 8, pp. 1166–1170, Aug. 2010, doi: 10.1039/c0ay00203h.
- [24] E. O. Cuevas-Rodríguez, G. G. Yousef, P. A. García-Saucedo, J. López-Medina, O. Paredes-López, and M. A. Lila, “Characterization of anthocyanins and proanthocyanidins in wild and domesticated mexican blackberries (*Rubus* spp.),” *J Agric Food Chem*, vol. 58, no. 12, pp. 7458–7464, Jun. 2010, doi: 10.1021/jf101485r.
- [25] H. Xue *et al.*, “Isolation and purification of anthocyanin from blueberry using macroporous resin combined sephadex LH-20 techniques,” *Food Sci Technol Res*, vol. 25, no. 1, pp. 29–38, 2019, doi: 10.3136/fstr.25.29.
- [26] P. Qiu *et al.*, “The effect of anthocyanin from *Dioscorea alata* L. after purification, identification on antioxidant capacity in mice,” *Food Sci Nutr*, 2023, doi: 10.1002/fsn3.3547.
- [27] Z. Zhang, P. Xuequn, C. Yang, Z. Ji, and Y. Jiang, “Purification and structural analysis of anthocyanins from litchi pericarp,” *Food Chem*, vol. 84, no. 4, pp. 601–604, 2004, doi: 10.1016/j.foodchem.2003.05.002.
- [28] E. Wang, Y. Yin, C. Xu, and J. Liu, “Isolation of high-purity anthocyanin mixtures and monomers from blueberries using combined chromatographic techniques,” *J Chromatogr A*, vol. 1327, pp. 39–48, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.chroma.2013.12.070.