

II. TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Buah Salak

Tanaman salak termasuk keluarga palem – palem (Arecaceae). Ciri khas dari tanaman ini adalah tulang daun atau pelepahnya yang berduri tajam. Buah salak yang bertandan muncul dari dalam pelepah daun. Kulit buah salak seperti sisik yang tersusun membungkus daging buah (Redaksi AgroMedia, 2007). Daging buah salak umumnya padat, ada beberapa jenis yang dagingnya lunak bila masak, disebut masir bila dikupas sebagian daging buah menempel pada bijinya (Ashari, 2006). Beberapa daging buah salak berwarna putih kusam dan atau kekuningan. Namun, ada juga buah salak yang daging buahnya berwarna kemerahan. Ketika masih muda, biji berwarna putih dan setelah tua berubah menjadi coklat serta bertekstur keras. Buah salak memiliki rasa yang sepat. Namun, beberapa varietas salak unggul memiliki rasa yang manis dan tidak sepat sama sekali. Sebagai buah segar, salak mengandung nilai gizi yang cukup tinggi yaitu antara lain vitamin C, karbohidrat, protein dan lain-lain (Redaksi AgroMedia, 2007). Tanaman salak berbuah sepanjang tahun sekitar bulan Desember dan Mei (Notodimedjo, 1995)



Gambar 2.1 Buah Salak (Redaksi AgroMedia, 2007)

Berdasarkan literatur yang ada, terdapat berbagai jenis varietas salak yang masing – masing memiliki kelebihan tersendiri. Berikut jenis salak yang dikenal di Indonesia :

a) Salak Pondoh

Salak pondoh merupakan salah satu jenis salak yang paling terkenal dan paling banyak beredar di pasaran. Salah satu kelebihan salak ini adalah rasanya yang tidak sepat. Salak pondoh yang masih muda biasanya berasa manis atau sedikit asam, tanpa rasa sepat sama sekali. Daging buah dari salak pondoh umumnya berwarna putih dan agak kekuningan. Sentra dari salak pondoh adalah sekitar Yogyakarta dan Magelang (Purnomo, 2010).

b) Salak Bali

Sesuai dengan namanya, salak ini berasal dari Pulau Bali. Hampir sama dengan salak pondoh, salak bali sejak muda tidak berasa sepat. Ketika muda rasanya manis atau sedikit asam. Ketika sudah tua berasa manis, renyah, dan bertekstur seperti pasir atau sering disebut masir. Bentuk buah salak bali hampir lonjong. Warna kulit buah coklat kehitaman. Sisiknya halus dan berukuran sedang. Biji salak bali relatif kecil, kadang–kadang tidak menyatu dengan daging buah dan menyisakan ruang di antara biji dan daging buahnya. Hal itu mengakibatkan buah mengeluarkan bunyi jika digoyang (Guntoro, 2004).

c) Salak Condet

Salak condet merupakan salah satu jenis salak yang terkenal di Jakarta tempo dulu. Sesuai namanya, salak ini berasal dari daerah cagar budaya Condet, Jakarta Timur. Salah satu keistimewaan salak condet adalah aromanya yang wangi dan tajam. Aroma salak ini paling harum dibandingkan jenis salak lain. Bentuk buah salak condet bulat telur, sisik kulit agak besar dan berwarna coklat sampai kehitaman. Daging buahnya tebal, masir, kesat, tak berair, dan berwarna putih kekuningan. Rasanya bervariasi, dari kurang manis sampai manis (Redaksi AgroMedia, 2007).

d) Salak Gading

Salak gading berasal dari daerah Yogyakarta, tepatnya di Kabupaten Sleman. Salak ini berwarna coklat kekuningan atau sering disebut dengan kuning gading, karena itu, salak ini dinamai dengan salak gading. Ukuran salak ini relatif besar dibandingkan ukuran buah salak pada

umumnya. Daging salak gading berwarna putih kekuningan, serta berasa manis dan renyah. Mirip dengan salak pondoh, salak gading yang sudah tua dan matag mengeluarkan aroma harum yang khas (Redaksi AgroMedia, 2007).

e) Salak Padang Sidempuan

Salak padang sidempuan berasal dari daerah Tapanuli Selatan. Buah salak padang sidempuan yang bentuknya bulat telur ini sudah sejak lama ditanam oleh masyarakat setempat. Kulit buah salak ini berwarna hitam kecokelatan dan bersisik besar. Ciri khas utama salak ini adalah daging buahnya yang berwarna kuning tua bersemburat merah. Rasa daging buahnya manis bercampur asam dan pada buah yang sudah tua rasa sepatnya hampir tidak ada (Redaksi AgroMedia, 2007).

f) Salak Gula Pasir

Salak gula pasir merupakan salah satu kultivar dari salak bali. Kelebihan salak ini adalah rasa daging buahnya yang sangat manis. Saking manisnya hingga mendekati kemanisan gula pasir. Oleh karena itu dinamai salak gula pasir. Bentuk buah salak gula pasir relatif mirip dengan salak bali, tetapi ukurannya biasanya lebih kecil. Kulit buahnya kadang-kadang agak sukar dibuka. Daging buah berwarna putih kusam dan renyah. Salah satu buah biasanya hanya berisi satu biji dengan satu atau dua anakan buah. Ukuran bijinya relatif kecil (Guntoro, 2004)

g) Salak Manonjaya

Sesuai namanya, salak manonjaya berasal dari daerah Manonjaya, Kabupaten Tasikmalaya, Jawa Barat. Salak ini juga bisa ditemui di sepanjang pesisir pantai utara dari daerah Garut, Jawa Barat, sampai daerah Cilacap, Jawa Tengah. Kulit buah salak manonjaya terdiri atas susunan sisik yang sangat halus. Kulit buah salak manonjaya termasuk yang paling tebal dibandingkan dengan jenis salak lainnya (Redaksi AgroMedia, 2007).

Buah salak segar merupakan penyedia serat dan mineral bagi tubuh, antioksidan, dan vitamin. Salak memiliki kandungan kalsium (Ca) yang cukup tinggi dan sangat baik untuk membantu pembentukan tulang dan gigi selama masa pertumbuhan, membantu peredaran darah karena mengandung kalium yang cukup tinggi, serta kandungan vitamin yang tinggi juga membantu menjaga ketahanan tubuh (Sobir, 2009).

2.1.1 Salak Gula Pasir

Salak Bali (*Salacca zalacca* var. *Amboinensis*) merupakan komoditas indigenus Indonesia yang berpotensi untuk dikembangkan, baik untuk pemenuhan kebutuhan dalam negeri maupun pasar ekspor. Salak gula pasir berasal dari desa sibetan yang terletak di kecamatan Bebandem, Kabupaten Karangasem yang merupakan satu desa yang terkenal dengan perkebunan dan kualitas salaknya yang tinggi dan sudah terkenal di Bali maupun luar Bali. Salak gula pasir tergolong salak paling unggul (Sk. No. 584/Kpts/TP. 240/7/94) karena rasa buah manis walaupun umur buah masih muda, tidak terasa sepat, tidak masir (Wijana, 1990). Berdasarkan hasil penelitian Sumantra *et al.*, (2011) menunjukkan berat buah, tebal daging buah, vitamin C dan rasio gula/asam salak gula pasir tergolong tinggi. Keunggulan dari salak gula pasir dapat kita lihat dari segi kualitas maupun dari segi ekonomi.

Tabel 2.1 Kandungan Gizi Buah Salak Dalam 100 Gram Bahan

Komposisi Gizi Salak	Satuan	Jumlah
Air	G	78,00
Kalori	Kal	77,00
Protein	g	0,40
Lemak	g	0,00
Karbohidrat	g	20,90
Ca	mg	28,00
P	mg	18,00
Fe	mg	4,20
Vitamin A	IU	0,00
Vitamin B1	Mg	0,40
Vitamin C	Mg	2,00
Bagian Dapat Dimakan	%	50,00

Sumber : *Rukmana (1999)*

Di dalam buah-buahan terdapat asam-asam organik yang dapat mempengaruhi rasa juga aroma buah, sehingga dapat digunakan untuk menentukan mutu dari buahan-buahan. Asam organik yang biasanya terdapat pada buah-buahan adalah asam aseta, asam fumarat, malat, sitrat, suksinat,

tartarat, oksaloasetat, kuinat, sikimat, oksalat, dan sebagainya serta senyawa volatil lainnya (Virda, 2006)

Sama seperti halnya buah-buahan lain, salak mudah sekali mengalami kerusakan pasca panen. Hal ini tentunya bervariasi tergantung dari tingkat kematangan dan perlakuan yang dikenakan pada buah salak tersebut. Maka untuk mengatasi hal tersebut perlu dilakukan suatu bentuk aplikasi teknologi, baik konvensional maupun non konvensional (Suhardi dan Suksmadji, 1992).

Rasa khas yaitu rasa kelat yang disebabkan oleh senyawa tanin menjadi permasalahan dalam pengolahan selanjutnya. Senyawa tanin dinamakan juga asam tanat dan asam galotanat, ada yang tidak berwarna, tetapi ada yang berwarna kuning atau coklat (Harborne, 1996). Menurut Muchtadi (1992), rasa kelat dari tanin umumnya disebabkan karena terjadinya penggumpalan protein yang melapisi rongga mulut dan lidah atau karena terjadinya penyempitan pada lapisan mukosa rongga mulut.

2.2 Ekstraksi

Ekstrak merupakan sediaan kental yang diperoleh dengan mengekstraksi senyawa aktif dari simplisia nabati atau hewani menggunakan pelarut yang sesuai, kemudian semua atau hampir semua pelarut diuapkan dengan masa atau serbuk yang tersisa diperlakukan sedemikian sehingga memenuhi baku yang telah ditetapkan (Depkes, 1995).

Menurut Dirjen POM Depkes RI (2000) menyatakan bahwa ekstraksi merupakan kegiatan penarikan kandungan kimia yang dapat larut sehingga terpisah dari bahan yang tidak dapat larut dengan pelarut cair. Simplisia yang diekstrak mengandung senyawa aktif yang dapat larut dan senyawa yang tidak dapat larut seperti serat, karbohidrat, protein, dan lain-lain. Struktur kimia yang berbeda akan mempengaruhi kelarutan serta stabilitas senyawa-senyawa tersebut terhadap pemanasan, udara, cahaya, logam berat, dan derajat keasaman. Dengan demikian senyawa aktif yang dikandung simplisia akan mempermudah pemilihan pelarut dan cara ekstraksi yang tepat.

Menurut Bernasconi *et al.*, (1995) menyebutkan bahwa ekstraksi merupakan pemisahan beberapa bahan dari suatu padatan atau cairan, proses ekstraksi mula-mula terjadi penggumpalan ekstrak dalam pelarut. Terjadi kontak

antara bahan dan pelarut sehingga pada bidang antar muka bahan ekstraksi dan pelarut terjadi pengendapan massa secara difusi. Bahan ekstraksi yang telah bercampur dengan pelarut, maka pelarut menembus kapiler-kapiler dalam suatu bahan dan melarutkan ekstrak larutan dengan konsentrasi lebih tinggi terbentuk di bagian dalam hasil ekstraksi. Serta dengan cara difusi akan terjadi keseimbangan konsentrasi larutan dengan larutan di luar bahan.

Metode ekstraksi yang biasa atau sering dilakukan dengan kualitas hasil cukup baik adalah ekstraksi menggunakan pelarut. Setelah bahan yang akan diekstrak telah kontak dengan pelarut, pelarut akan menembus kapiler-kapiler dalam bahan padat dan melarutkan ekstrak. Dengan cara difusi akan terjadi keseimbangan konsentrasi larutan di dalam dan di luar bahan. Ekstraksi dengan pelarut dapat dilakukan dengan cara dingin ataupun cara panas. Ekstraksi cara dingin dapat dilakukan dengan cara antara lain; maserasi dan perkolasi, sedangkan dengan cara panas dapat dilakukan dengan cara yaitu refluks, soxhlet, infus, dekok, dan distilasi uap (Putri dan Febrianto, 2006).

Ekstraksi menggunakan pelarut didasarkan pada kelarutan komponen terhadap komponen lain dalam campuran (Komara, 1991). Fennema (1996) menyebutkan bahwa pelarut polar akan melarutkan solut yang polar dan pelarut non-polar akan melarutkan solut yang non - polar atau disebut dengan "*like dissolve like*". Proses pemisahan dengan ekstraksi terdiri dari tiga langkah dasar yaitu :

1. Proses penyampuran sejumlah massa bahan ke dalam larutan yang akan dipisahkan komponen – komponen.
2. Proses pembentukan fase seimbang
3. Proses pemisahan kedua fase seimbang

(Maulida dan Zulkarnaen, 2010)

Proses ekstraksi menggunakan pelarut perlu diperhatikan pemilihan jenis pelarut dan faktor-faktor yang mempengaruhi kecepatan reaksi yaitu difusi antara pelarut dan zat terlarut. Faktor difusi ini ditentukan oleh viskositas pelarut. Makin kecil ukuran partikel dan viskositas akan mempermudah daya difusi pelarut ke dalam partikel-partikel zat terlarut (Neckers, 1997).

Zat organik cenderung lebih dapat larut dalam pelarut organik ari pada dalam air, kevuali jika zat tersebut mengandung gugus-gugus hidroksil, sulfonat, atau gugus-gugus hidrofilik lain pada senyawanya. Pada ekstraksi pelarut keterlarutan kation anorganik dalam air dapat dihalangi (masked) oleh interaksi

dengan reagensia-reagensia yang sesuai (organik), reagensia-reagensia ini pada dasarnya akan menghilangkan sebagian atau semua molekul air yang terisosiasi dengan ion logam itu, yang menjadi penyebab dari keterlarutannya dalam air (Basset, 1994).

Berdasarkan wujud bahanya ekstraksi dibagi menjadi dua, yaitu:

1. Ekstraksi padat-cair

Pada ekstraksi padat-cair, satu komponen yang dapat larut dipisahkan dari bahan padat dengan bantuan pelarut. Pada ekstraksi, yaitu ketika bahan ekstraksi dicampur dengan pelarut, maka pelarut menembus kapiler-kapiler dalam bahan padat dan melarutkan ekstrak. Larutan ekstrak dengan konsentrasi yang tinggi terbentuk di bagian dalam bahan ekstraksi. Dengan cara difusi akan terjadi kesetimbangan konsentrasi antara larutan tersebut dengan larutan di luar bahan padat (Yuwono dan Susanto, 1998).

2. Ekstraksi cair-cair

Pada ekstraksi cair-cair, satu komponen bahan atau lebih dari suatu campuran dipisahkan dengan bantuan pelarut. Ekstraksi cair-cair terutama digunakan, bila pemisahan campuran dengan cara destilasi tidak mungkin dilakukan (misalnya karena kepekaanya terhadap panas) atau tidak ekonomis. Seperti ekstraksi padat-cair, ekstraksi cair-cair selalu terdiri dari sedikitnya dua tahap, yaitu pencampuran secara intensif bahan ekstraksi dengan pelarut dan pemisahan kedua fase cair itu sesempurna mungkin (Rahayu, 2009).

Metode pembuatan ekstrak yang umum digunakan antara lain maserasi, perkolasi, dan sokletasi. Metode ekstraksi dipilih berdasarkan beberapa faktor seperti sifat dari bahan obat dan daya penyesuaian dengan tiap macam metode ekstraksi dan kepentingan dalam memperoleh ekstrak yang sempurna (Ansel, 1989).

2.2.1 Metode Ekstraksi

Menurut Ditjen POM (2006) menyebutkan metode ekstraksi dieklompokan menjadi dua (2), yaitu:

1. Ekstraksi Cara Dingin

a. Maserasi

Maserasi merupakan suatu contoh metode ekstraksi padat-cair secara bertahap (*batch extraction*) yang dilakukan dengan jalan membiarkan padatan

terendam dalam suatu pelarut (Kristanti, dkk, 2008). Proses perendaman sampel dengan pelarut organik yang digunakan pada temperatur ruangan. Proses ini sangat menguntungkan dalam isolasi senyawa bahan alam karena dengan perendaman sampel tumbuhan akan terjadi pemecehan dinding dan membran sel akibat perbedaan tekanan antara di dalam dan di luar sel sehingga metabolit sekunder yang ada di dalam sitoplasma alam terlarut dalam pelarut organik dan ekstraksi senyawa akan sempurna karena dapat diatur lama perendaman yang dilakukan.

Pada tinjauan yang lainnya maserasi merupakan cara ekstraksi yang sangat sederhana. Maserasi dilakukan dengan cara merendam bahan yang akan diekstrak dengan pelarut. Pelarut menembus dinding sel dan masuk ke dalam rongga sel yang mengandung zat aktif dan zat aktif akan terlarut (Harun, 1996). Harborne (1996) menjelaskan bahwa pada prinsipnya proses maserasi adalah terdapat waktu kontak yang cukup lama antara pelarut dengan permukaan bahan yang akan diekstrak. Untuk pembuatan ekstrak, dilakukan maserasi 12 jam dalam bejana tertutup.

Maserasi adalah perendaman sampel dengan pelarut organik yang digunakan pada suhu ruang. Proses ini sangat menguntungkan dalam isolasi senyawa bahan alam karena dalam perendaman sampel akan terjadi tumbukan yang menyebabkan pemecahan dinding dan membran sel akibat perbedaan tekanan antara di dalam dan di luar sel sehingga metabolit sekunder yang ada di dalam sitoplasma akan terlarut dalam pelarut organik dan ekstraksi senyawa akan sempurna karena dapat diatur lama perendaman yang dilakukan. Pemilihan pelarut untuk proses maserasi akan memberikan efektifitas yang tinggi dengan memperhatikan kelarutan senyawa bahan alam dalam pelarut tersebut (Darwis, 2000).

Simplisia akan terekstraksi ditempatkan pada wadah atau bejana yang bermulut lebar bersama larutan ekstraksi yang telah ditetapkan, bejana ditutup rapat kemudian dikocok berulang-ulang sehingga memungkinkan pelarut masuk ke seluruh permukaan simplisia. Rendaman tersebut disimpan terlindung dari cahaya langsung (mencegah rekasi dikatalisis oleh cahaya atau perubahan warna). Waktu maserasi umumnya 1-3 hari, setelah waktu tersebut keseimbangan antara bahan yang diekstraksi pada bagian dalam sel dengan luar sel telah tercapai. Dengan pengocokan, keseimbangan konsentrasi bahan ekstraksi lebih

cepat dalam cairan. Keadaan diam selama maserasi menyebabkan turunya perpondohan bahan aktif (Indraswari, 2008).

b. Perkolasi

Perkolasi merupakan melewatkan pelarut organik pada sampel sehingga pelarut akan membawa senyawa organik bersama – sama pelarut. Tetapi efektifitas dari proses ini hanya akan lebih besar untuk senyawa organik yang sangat mudah larut dalam pelarut yang digunakan (Darwis, 2000).

2. Cara Panas

a. Reflux

Reflux merupakan ekstraksi dengan menggunakan pelarut pada temperatur didihnya selama waktu tertentu dan jumlah pelarut terbatas yang relatif konstan dengan adanya pendingin balik (Depkes RI, 2000).

b. Soxhlet

Soxhlet adalah proses ekstraksi dengan menggunakan pelarut yang selalu baru sempurna dengan umumnya dilakukan dengan alat khusus sehingga terjadi ekstraksi kontinyu dengan jumlah pelarut relatif konstan dengan adanya pendingin balik (Darwis, 2000).

c. Digesti

Digesti merupakan maserasi kinetik (dengan pengadukan kontinyu) pada temperatur yang lebih tinggi dari temperatur kama, yaitu secara umum dilakukan pada temperatur 40-50°C (Depkes RI, 2000).

d. Infundansi

Infundansi adalah ekstraksi dengan pelarut air pada temperatur penangas air (bejana infus tercelup dalam penangas air mendidih, temperatur terukur 56-58°C selama waktu tertentu (15-20 menit) (Depkes RI, 2000).

e. Dekok

Dekok merupakan infus pada waktu yang lebih lama (30 menit) dan temperatur sampai titik didih air (Depkes RI, 2000).

f. Destilasi

Destilasi merupakan ekstraksi zat kandungan yang menguap dari bahan beserta uap air berdasarkan peristiwa tekanan parsial zat kandungan menguap dengan fase uap air dari ketel secara kontinyu sampai sempurna dan diakhiri dengan kondensasi fase uap campuran (zat kandungan menguap ikut terdestilasi) menjadi destilasi air bersama zat kandungan yang memisah sempurna atau sebagian. Proses destilasi lebih banyak digunakan untuk

senyawa organik yang tahan pada suhu tinggi, yang lebih tinggi dari titik didih pelarut yang digunakan untuk minyak atsiri (Darwis, 2000).

Menurut Voight (1995), faktor yang mempengaruhi atau menentukan hasil dari ekstraksi adalah jangka waktu dimana sampel tetap kontak dengan cairan pengekstrak (waktu ekstraksi) dan perbandingan antara sampel terhadap cairan pengekstrak (jumlah bahan pengekstrak). Komara (1991) menjelaskan bahwa ekstraksi dipengaruhi oleh jenis bahan, jenis pelarut, dan kondisi ekstraksi. Kondisi ekstraksi meliputi metode, waktu, jenis pelarut, perbandingan bahan dengan pelarut, suhu, dan derajat kehalusan bahan.

Beberapa faktor yang mempengaruhi proses ekstraksi adalah sebagai berikut :

a. Ukuran partikel atau bahan

Proses ekstraksi akan berlangsung dengan baik bila diameter partikel diperkecil. Pengecilan ukuran ini akan memperluas bidang kontak antara salak dengan pelarut, sehingga produk ekstrak atau rendemen yang diperoleh pun akan semakin besar. Sebaliknya ukuran padatan yang terlalu halus dinilai tidak ekonomis karena biaya proses penghalusannya mahal dan semakin sulit dalam pemisahannya dari pelarut

Fellows (2002) menyatakan manfaat pengecilan ukuran dalam pengolahan makanan yaitu:

1. Meningkatkan luas permukaan dan volume luas permukaan makanan dimana rasio pengeringan, pemanasan atau pendinginan, dan meningkatkan efisiensi dari ekstraksi komponen terlarut.
2. Jika kombinasi dengan penyaringan, sebelum menentukan rentang dari ukuran partikel yang diinginkan merupakan bagian penting untuk fungsi yang tepat atau bagian dari proses beberapa produk.

b. Pelarut

Dalam pemilihan jenis pelarut yang akan digunakan, faktor yang perlu diperhatikan antara lain adalah daya melarutkan senyawa-senyawa yang terdapat pada salak tersebut, titik didih, sifat racun, mudah tidaknya terbakar, dan pengaruh terhadap alat ekstraksi (Gamse, 2002). Jumlah pelarut berpengaruh terhadap efisiensi ekstraksi, tetapi jumlah berlebihan tidak akan mengekstrak lebih banyak, dalam jumlah tertentu pelarut dapat bekerja dengan optimal (Ketaren, 2008).

c. Metode yang digunakan

Ekstraksi anttioksidan dari salak dapat dilakukan dengan menggunakan ekstraksi dengan cara perkolasi, maserasi. Waktu dan suhu ekstraksi merupakan hal yang berpengaruh dalam ekstraksi. Semakin lama waktu ekstraksi dan semakin tinggi suhu maka jumlah senyawa pada salak yang terekstrak akan semakin banyak (Gaedcka, 2005).

d. Suhu

Semakin tinggi suhu maka jumlah senyawa yang terekstrak pun akan semakin banyak namun juga dapat menyebabkan kerusakan pada senyawa yang tidak tahan pada suhu diatas 45°C (Gaedcka, 2005).

e. Waktu Ekstraksi

Waktu ekstraksi merupakan hal yang berpengaruh dalam ekstraksi senyawa dalam salak. Semakin lama waktu ekstraksi maka semakin banyak pula senyawa yang didapat sampai titik jenuh larutan Namun waktu yang terlalu lama menyebabkan biaya proses tinggi.

f. Proses pemishan pelarut

Proses pemisahan pelarut dari hasil ekstraksi bertujuan untuk memisahkan pelarut dan ekstrak dengan cara evaporasi atau destilasi (Treybal, 1981).

2.3 Prinsip Ekstraksi

Ekstraksi merupakan suatu cara untuk mendapatkan suatu zat dari bahan yang diduga mengandung zat tersebut (Ketaren, 2008). Pada ekstraksi terjadi pemisahan pada komponen yang mempunyai kelarutan yang lebih rendah terhadap pelarut yang digunakan komponen yang larut berupa cairan atau padatan, sedangkan produk utama dalam proses ekstraksi adalah ekstraknya, yaitu campuran pelarut dengan komponen yang larut (Hui, 1992). Ekstraksi dapat dilakukan dengan berbagai cara, tetapi umumnya menggunakan pelarut berdasarkan kelarutan komponen terhadap komponen lain dalam campuran (Suyitno, 1989). Shriner et al (1980) menyebutkan pelarut polar hanya akan

melarutkan solut yang polar dan pelarut non-polar akan melarutkan yang non-polar

2.4 Tinjauan Tentang Pelarut

Dalam proses ekstraksi pemilihan jenis pelarut dan faktor-faktor yang mempengaruhi kecepatan reaksi yaitu difusi antara pelarut dengan zat terlarut (Neckers, 1997). Dalam pemilihan jenis pelarut, pelarut harus dapat melarutkan ekstrak yang diinginkan saja, mempunyai kelarutan yang besar, tidak menyebabkan perubahan secara kimia pada komponen ekstrak, dan titik didih kedua bahan tidak boleh terlalu dekat (Bernasconi et al, 1995).

Perbandingan dengan bahan pelarut juga berpengaruh terhadap efisiensi ekstraksi dan mutu ekstrak yang dihasilkan. Menurut Voight (1994), dimana semakin besar perbandingan bahan dengan pelarut maka proses pelarutan semakin baik karena kontak antara partikel dalam bahan pelarut semakin sering. Namun, jumlah pelarut yang berlebihan tidak akan men ekstrak lebih banyak (Susanto, 1999).

Pelarut yang biasanya digunakan dalam proses ekstraksi antara lain adalah, aseton, etilen, diklorida, etanol, heksan, isopropil, alkohol dan metanol (Perry, 1984). Menurut Somaatmadja (1981), menyebutkan bahwa etilen klorida umumnya yang paling banyak digunakan akan tetapi etanol merupakan pelarut yang paling aman digunakan. Hidayat (2006) mengatakan bahwa penggunaan metanol sebagai pelarut tidak dianjurkan sebab sangat berbahaya bagi kesehatan (iritasi mata).

Untuk memperoleh hasil sebaik-baiknya dalam ekstraksi tidak dapat menggunakan sembarang pelarut. Namun pelarut atau solven yang dipilih menurut Maulida dan Zulkarnaen (2010) harus memenuhi kriteria sebagai berikut:

1. Mempunyai kemampuan melarutkan *solute*, tetapi sedikit atau tidak sama sekali melarutkan *diluent*.
2. Mempunyai titik didih yang cukup besar dengan *solute*
3. Tidak bereaksi dengan *solute* maupun *diluent*
4. Mempunyai kemurnian tinggi
5. Tidak beracun

6. Tidak meninggalkan bau
7. Mudah dipulihkan
8. Mempunyai perbedaan densitas yang tinggi dengan *diluent*

Selain itu terdapat faktor-faktor yang menentukan pemilihan pelarut dalam proses ekstraksi menurut Guenther (1987) yaitu:

1. Selektivitas

Pelarut hanya boleh melarutkan ekstrak yang diinginkan, bukan komponen-komponen lain dari bahan ekstraksi

2. Kelarutan

Pelarut sedapat mungkin memiliki kemampuan melarutkan ekstrak yang besar sehingga dapat menghasilkan oleoresin semaksimal mungkin.

3. Reaktivitas

Pada umumnya pelarut tidak boleh menyebabkan perubahan secara kimia pada komponen-komponen bahan ekstraksi

4. Titik didih

Karena ekstrak dan pelarut biasanya harus dipisahkan dengan cara penguapan, destilasi atau rektifikasi, maka titik didih kedua bahan itu tidak boleh terlalu dekat. Ditinjau dari segi ekonomis, akan menguntungkan jika pada proses ekstraksi titik didih tidak terlalu tinggi.

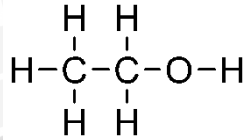
5. Kriteria lain

Pelarut sedapat mungkin harus murah, tersedia dalam jumlah yang besar, tidak beracun, tidak terbakar, tidak eksplosif bila bercampur dengan udara, tidak korosif, tidak menyebabkan terbentuknya emulsi, memiliki viskositas yang rendah dan stabil secara kimia dan termis.

2.4.1 Etanol

Etanol, disebut juga etil alkohol, alkohol murni, alkohol absolut, atau *alkohol* saja, alkohol adalah sejenis cairan yang mudah menguap, mudah terbakar, tak berwarna dan merupakan alkohol yang paling sering digunakan dalam kehidupan sehari-hari. Etanol termasuk ke dalam alkohol rantai tunggal, dengan rumus kimia C_6H_5OH dan rumus empiris C_2H_6O . Etanol merupakan isomer gugus fungsi dari dimetil eter yang mudah larut dalam air (polar). Etanol banyak digunakan sebagai pelarut berbagai bahan-bahan kimia yang ditujukan untuk kosmetik, disinfektan dan senyawa essens. Contohnya adalah pada

parfum, pengharum makanan, sebagai bahan bakar motor dan dibidang farmasi (Esti, 2002).



Gambar 2.2 Rumus Umum Etanol (Esti, 2002)

Pemilihan etanol sebagai pelarut dalam proses ekstraksi salak karena etanol memiliki tingkat kepolaran yang tinggi sehingga dapat mengekstrak sebagian besar komponen salak yang bersifat polar. Voight (1994) mengatakan bahwa etanol tidak dapat menyebabkan pembengkakan membran sel dan memperbaiki stabilitas bahan pelarut. Pada umumnya, yang digunakan sebagai cairan pengekstrak adalah campuran etanol air (70% volume) sangat efektif dalam menghasilkan jumlah bahan aktif yang optimal.

Etanol biasanya digunakan untuk mengekstrak senyawa-senyawa aktif yang bersifat antioksidan dan antibakteri pada suatu bahan. Beberapa penelitian melaporkan bahwa pelarut etanol lebih baik daripada air, metanol maupun pelarut lainya dalam mengekstrak senyawa antioksidan maupun antibakteri. Selain itu kelebihan dari pelarut polar seperti etanol antara lain menghasilkan oleoresin dengan kandungan lemak yang rendah, memiliki sifat yang mudah dipisahkan dari ekstraksinya, menghasilkan rendemen yang lebih tinggi, tidak menimbulkan bau yang mengganggu seperti kloroform atau aseton dan tidak toksik serta mudah melarutkan senyawa resin, asam lemak, minyak, karbohidrat dan senyawa organik lainnya (Hirasawa *et al.*, 1999). Karakteristik etanol ditunjukkan pada Tabel 2.2

Tabel 2.2 Karakteristik Etanol (C₂H₆O)

Rumus Molekul	C ₂ H ₆ O
Massa Molar	46,07 g/mol
Specific gravity	0,789
Titik didh	78,4°C (315,6K)
Titik leleh	-114,3°C (158,8 K)
Kelarutan dalam air	Sangat larut
Keasaman (pKa)	15,9 (H ⁺ dari grup OH)
Konstanta dielektrikum	30

Sumber : Anonymous (2014)

2.5 Antioksidan

Antioksidan didefinisikan sebagai senyawa yang dapat menunda, memperlambat, dan mencegah terjadinya oksidasi lipid atau molekul lain. Oksidasi merupakan suatu reaksi kimia yang mentransfer elektron dari satu zat ke oksidator. Reaksi oksidasi dapat menghasilkan radikal bebas dan memicu reaksi rantai, menyebabkan kerusakan sel tubuh. Antioksidan mengehtikan reaksi berantai dengan melengkapi kekurangan elektron yang dimiliki radikal bebas dan menghambat reaksi oksidasi lainnya dengan sendirinya teroksidasi. Oleh karena itu, antioksidan sering kali merupakan reduktor seperti senyawa tiol, asam askorbat, ataupun polifenol. Antioksidan memiliki manfaat yang besar bagi kesehatan dan memiliki peran yang sangat penting untuk mempertahankan mutu produk pangan sebab oksidasi dapat dihambat dengan antioksidan. Sedangkan dalam arti khusus dijelaskan bahwa, antioksidan merupakan zat yang dapat menunda atau mencegah terjadinya reaksi oksidasi lemak oleh radikal bebas (Trilaksani, 2003).

Pokorny (2001) menambahkan bahwa antioksidan merupakan senyawa yang dapat menunda, memperlambat, dan mencegah proses oksidasi lipid. Dalam arti khusus, antioksidan adalah zat yang dapat menunda atau mencegah terjadinya reaksi antioksidan radikal bebas dalam oksidasi lipid. Zat antioksidan adalah substansi yang dapat menetralsir atau menghancurkan radikal bebas. Yang termasuk ke dalam golongan zat ini antara lain vitamin, polipenol, karotin, dan mineral. Secara alamin zat ini sangat besar peranannya pada manusia untuk mencegah terjadinya penyakit. Antioksidan melakukan

semua itu dengan cara menekan kerusakan sel yang terjadi akibat proses oksidasi radikal bebas.

Best (2004) mengemukakan bahwa antioksidan merupakan molekul yang menetralkan radikal bebas dengan cara menerima atau memberikan elektron untuk mengeliminasi kondisi tidak berpasangan. Ini berarti antioksidan menjadi radikal bebas pada proses netralisasi molekul radikal bebas, tetapi radikal antioksidan lebih tidak reaktif daripada radikal bebas yang akan dinetralkan.

Penambahan antioksidan pada produk pangan segar dilakukan seawak mungkin karena tidak dapat membalikan reaksi oksidasi yang telah terjadi. Tidak ada antioksidan tunggal yang dapat bekerja untuk mencegah kerusakan oksidatif bagi semua produk makanan. Pemilihan sifat antioksidatif berdasarkan kecocokan dan efektifitas dalam lemak-lemak tertentu, kelarutannya dalam fase lemak atau fase air produk, dispersibilitasnya dalam makanan dan stabilitas "*carry through*" setelah akhir proses. "*carry through*" adalah kemampuan antioksidan untuk bertahan dalam proses pengolahan, seperti penggorengan atau "baking" dan masih tetap stabil sampai produk akhir (Giese, 1996)

2.5.1 Mekanisme Kerja Antioksidan

Kochar and Rossel (1990) menyatakan bahwa, antioksidan dapat bekerja dengan 2 (dua) cara:

1. Berperan sebagai donor atom hidrogen pada radikal bebas lemak untuk membentuk kembali molekul lemak. Dengan demikian jika antioksidan diberikan, maka akan menghambat proses autooksidasi
2. Berperan sebagai donor atom hidrogen pada radikal bebas untuk membentuk hidropoksida dan sebuah radikal bebas untuk antioksidan. Radikal bebas antioksidan ini lebih stabil dibandingkan radikal bebas lemak karena struktur resonansi elektron dalam cincin aromatik antioksidan. Dengan demikian akan menghentikan reaksi oksidasi berantai.

2.5.2 Klasifikasi Antioksidan

Berdasarkan fungsinya, antioksidan dapat dibedakan menjadi lima kelompok yaitu:

1. Antioksidan Primer

Antioksidan ini memiliki fungsi untuk mencegah terbentuknya radikal bebas baru karena dapat merubah radikal bebas yang ada menjadi molekul yang mengurangi dampak negatifnya sebelum sempat bereaksi. Antioksidan primer dalam tubuh yang sangat terkenal adalah enzim superoksida dismutase. Enzim ini sangat penting sekali karena dapat melindungi hancurnya atau rusaknya sel-sel dalam tubuh akibat serangan radikal bebas. Bekerjanya enzim ini sangat dipengaruhi oleh mineral-mineral seperti mangan, seng, tembaga, dan selenium yang harus terdapat dalam makanan dan minuman (Kumalaningsih, 2006).

2. Antioksidan Sekunder

Antioksidan sekunder adalah senyawa yang berfungsi menangkap radikal bebas seratnya mencegah terjadinya reaksi berantai sehingga tidak terjadi kerusakan yang lebih besar. Contoh yang populer dari antioksidan sekunder adalah vitamin E, vitamin C dan betakaroten yang dapat diperoleh dari buah-buahan (Kumalaningsih, 2006). Gordon (1990) menambahkan, antioksidan sekunder, seperti asam sitrat dan asam askorbat sering ditambahkan pada lemak dan minyak sebagai kombinasi dengan antioksidan primer. Kombinasi tersebut dapat memberikan efek sinergis sehingga menambah keefektifan kerja dari antioksidan primer. Antioksidan sekunder ini bekerja dengan satu atau lebih mekanisme sebagai berikut memberikan suasana asam pada medium (sistem makanan), meregenerasi antioksidan utama, mengkelat atau mendeaktifkan kontaminan logam prooksidan, menangkap oksigen, mengikat oksigen dan mengubahnya ke bentuk triplet oksigen.

3. Antioksidan Tersier

Antioksidan tersier merupakan senyawa yang memperbaiki sel – sel dan jaringan yang rusak karena serangan radikal bebas. Biasanya yang termasuk kelompok ini adalah jenis enzim misalnya metionin sulfoksidan reduktase yang dapat memperbaiki DNA dalam inti sel. Enzim tersebut bermanfaat untuk perbaikan DNA pada penderita kanker (Kumalaningsih, 2006).

4. Penangkap Oksigen (*Oxygen Scavenger*)

Antioksidan yang mampu mengikat oksigen sehingga tidak mendukung reaksi oksidasi, misalnya Vitamin C (Kumalaningsih, 2006)

5. Kelator (*Sequestrans*)

Senyawa yang mampu mengikat logam sehingga logam tersebut tidak dapat mengkatalis reaksi oksidasi. Akibatnya kerusakan dapat dicegah. Contohnya senyawa tersebut adalah asam sitrat dan asam amino (Kumalaningsih, 2006)

Menurut Trilaksani (2003) berdasarkan sumbernya, antioksidan diklasifikasikan menjadi 2 (dua) yaitu:

1. Antioksidan Sintetik

Antioksidan ini diperoleh melalui reaksi kimia. Diantara beberapa contoh antioksidan sintetik yang diijinkan untuk makanan, terdapat lima antioksidan sintetik yang penggunaannya meluas dan menyebar di seluruh dunia, yaitu BHA ("*Butylated Hydroxyanisole*"), BHT ("*Butylated Hydroxytoluene*"), Propil Galat, TBHQ ("*Tert-Butylated Hydroxy Quinon*"), dan tokoferol. Kandungan antioksidan tersebut berhubungan erat dengan komposisi senyawa kimia yang terdapat di dalamnya.

2. Antioksidan Alami

Antioksidan alami di dalam makanan bersumber dari senyawa antioksidan yang sudah ada dari satu atau dua komponen makanan, senyawa antioksidan yang terbentuk dari reaksi-reaksi selama proses pengolahan, senyawa antioksidan yang diisolasi dari sumber alami dan ditambahkan ke makanan sebagai bahan tambahan makanan. Antioksidan alami adalah hasil ekstraksi bahan alam tumbuhan. Beberapa tumbuhan memiliki kandungan antioksidan. Contoh antioksidan alami adalah asam askorbat, α -tokoferol, β -karoten, senyawa flavonoid, senyawa polifenol (liignin), serta nonhidroguairat (NDGA).

2.5.3 Sifat – Sifat Antioksidan

Menurut Trilaksani (2003), antioksidan diharapkan memiliki ciri-ciri sebagai berikut:

1. Aman dalam penggunaan
2. Tidak memberi flavor, odor, warna pada produk
3. Efektif dalam konsentrasi rendah
4. Harganya murah

Dalam penggunaannya, antioksidan juga memiliki keterbatasan – keterbatasan. Adapun keterbatasannya adalah sebagai berikut:

1. Antioksidan tidak dapat memperbaiki flavor lipida yang berkualitas rendah
2. Antioksidan tidak dapat memperbaiki lipid yang sudah tengik
3. Antioksidan tidak dapat mencegah kerusakan hidrolisis, maupun kerusakan mikrobiologis.

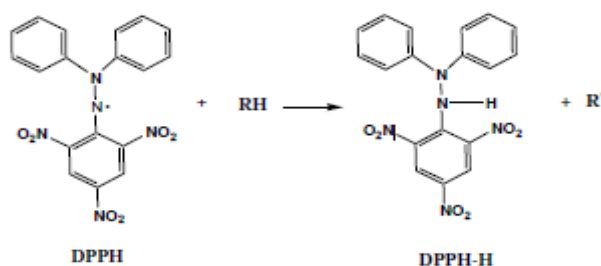
2.5.4 Pengujian Aktivitas Antioksidan

Salah satu uji untuk menentukan aktivitas antioksidan penangkap radikal adalah metode DPPH (*2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl*). Metode DPPH memberikan informasi reaktivitas senyawa yang di uji dengan radikal stabil. DPPH memberikan serapan yang kuat pada panjang gelombang 517 nm dengan warna violet gelap. Penangkap radikal bebas menyebabkan elektron menjadi berpasangan yang kemudian menyebabkan penghilangan warna yang sebanding dengan jumlah elektron yang diambil (Sunarni, 2005).

Menurut Pratimasari (2009), radikal DPPH adalah senyawa organik yang mengandung nitrogen tidak stabil dengan absorbansi kuat pada panjang gelombang max 517 nm dan berwarna ungu gelap. Setelah bereaksi dengan senyawa antioksidan, DPPH tersebut akan tereduksi dan warnanya akan berubah menjadi kuning. Perubahan warna tersebut dapat diukur dengan spektrofotometer, dan diplotkan terhadap konsentrasi penurunan intensitas warna yang terjadi disebabkan oleh berkurangnya ikatan rangkap terkonjugasi pada DPPH. Hal ini dapat terjadi apabila adanya penangkapan satu elektron oleh zat antioksidan, menyebabkan tidak adanya kesempatan elektron tersebut untuk beresonansi.

1. Pengujian aktivitas antioksidan dengan metode DPPH

Uji DPPH adalah suatu metode kolorimetri yang cepat dan efektif untuk memperkirakan aktivitas antaradikal. Selain itu metode ini terbukti akurat, reliable dan praktis (Prakash *et al.*, 2001)



Gambar 2.3 Reduksi DPPH dari senyawa peredam radikal bebas (Prakash *et.al*, 2001)

Adanya elektron tidak berpasangan pada radikal bebas DPPH menyebabkan absorpsi maksimum pada panjang gelombang 517 nm sehingga berwarna ungu. Perubahan warna dari ungu menjadi kuning sebagai akibat absorptivitas molar radikal DPPH pada panjang gelombang 517 nm berkurang dari 9660 menjadi 1640 ketika elektron tak berpasangan pada radikal DPPH berpasangan dengan atom hidrogen membentuk DPPH-H tereduksi. Perubahan tersebut dapat diukur dengan spektrofotometer dan dihubungkan dengan konsentrasi. Penurunan intensitas warna yang terjadi disebabkan oleh berkurangnya ikatan rangkap terkonjugasi pada DPPH. Hal ini dapat terjadi apabila elektron tidak berpasangan pada radikal DPPH berpasangan dengan hidrogen zat antioksidan, sehingga menyebabkan tidak adanya kesempatan elektron tersebut beresonansi.

DPPH adalah radikal bebas yang stabil pada suhu kamar dan sering digunakan untuk mengevaluasi aktivitas antioksidan beberapa senyawa atau ekstrak bahan alam. DPPH menerima elektron atau radikal hidrogen akan membentuk molekul diamagnetik yang stabil. Interaksi antioksidan dengan DPPH baik secara transfer elektron atau radikal hidrogen pada DPPH, akan menetralkan karakter radikal bebas dari DPPH dan membentuk DPPH tereduksi. Jika semua elektron pada radikal bebas DPPH menjadi berpasangan, maka warna larutan berubah dari ungu tua menjadi kuning terang dan absorbansi pada panjang gelombang 517 nm. Perubahan ini dapat diukur secara stoikiometri sesuai dengan jumlah elektron atau atom hidrogen yang ditangkap oleh molekul DPPH akibat adanya zat antioksidan (Gurav, 2007).

Menurut Osawa dan Namiki (1981) dalam Dzakiyyah (1994), prinsip pengujian dengan metode DPPH ini adalah reaksi antara radikal bebas DPPH

dengan hidrogen. Ekstrak antosianin merupakan pendonor hidrogen dan akan menangkap radikal DPPH. Larutan DPPH pada awalnya berwarna ungu, intensitas warna ungu ini akan menurun seiring berikatannya radikal DPPH dengan hidrogen. Semakin kuat aktivitas antioksidan sampel, maka semakin besar penurunan intensitas warna ungu.

2.5.5 Radikal Bebas

Radikal bebas merupakan atom, molekul atau senyawa yang sangat tidak stabil struktur atom ataupun molekulnya sehingga bersifat reaktif. Radikal bebas akan bereaksi dalam berbagai cara untuk membentuk molekul yang stabil. Reaksi yang mungkin terjadi adalah :

- a. Radikal bebas berinteraksi dengan molkul lain yang memiliki atom hidrogen bebas sehingga rdaikal bebas menjadi stabil sedangkan molekul yang mendonorkan hidrogen menjadi radikal bebas.
- b. Radikal bebas bereaksi satu sama lain untuk membentuk senyawa stabil
- c. Dua senyawa radikal yang identik bereaksi dan salah satu radikal memberikan elektron kepada yang lain. Dengan demikian terbentuk dua molekul berbeda yang stabil
- d. Radikal bebas berikatan dengan molekul yang stabil dan mencegah molekul yang diikat menjadi tidak stabil

Salah satu senyawa yang erat kaitanya dengan radikal bebas adalah oksigen. Oksigen sangat berperan penting dalam berbagai reaksi biokimia tubuh. Namun oksigen juga merupakan awal dari terbentuknya radikal bebas yang lebih dikenal dengan nama *Reactive oxygen species (ROS)*. Beberapa ROS yang dapat merugikan tubuh, yaitu anion superoksida (O_2^-), radikal hidroksil ($OH\cdot$), hidrogen peroksida (H_2O_2), oksigen tunggal (1O_2), dan lain – lain (Prakash *et al.*, 2001)

ROS menyebabkan kerusakan terhadap berbagai unsur penting dalam tubuh. ROS menyerang dan merusak rantai asam lemak tak jenuh yang merupakan komponen penting dari membran fosfolipid mitokondria, mikrosom, dan lisosom. Selain itu ROS bereaksi dengan protein yang mengakibatkan kerusakan dan inaktivasi reseptor, enzim dan sebagainya. Lipoprotein dlam tubuh juga mengalami modifikasi yang memacu arterosklerosis (Windono, 2001)

ROS dapat berasal dari proses metabolisme tubuh atau faktor dari luar seperti radiasi, ozon, rokok, polusi udara dan industri kimia. Keberadaan radikal bebas yang berlebih dapat memicu kanker, anflamasi, arteroklerosis, rematik, jantung koroner, katarak, dan penyakit degeneratif lainnya. Resiko terkena penyakit ini dapat dikurangi dengan meningkatkan konsumsi antioksidan yang banyak terdapat pada makanan.

Radikal bebas merupakan suatu senyawa asing yang masuk ke dalam tubuh dan merusak sistem imunitas tubuh. Radikal bebas tersebut dapat timbul akibat berbagai proses kimia yang kompleks dalam tubuh, polutan lingkungan, radiasi zat-zat kimia, racun, makanan cepat saji, dan makanan yang digoreng pada suhu tinggi. Jika dalam jumlah yang berlebihan, radikal bebas akan menyebabkan atau memicu terjadinya efek patologis (Selawa *dkk*, 2013).

Radikal bebas adalah atom atau senyawa yang kehilangan pasangan elektronnya. Elektron yang tidak berpasangan menyebabkan radikal bebas tidak stabil dan sangat reaktif, selalu berusaha untuk mencari pasangan baru, sehingga mudah bereaksi dengan zat lain dalam tubuh bila tidak ada pertahanan yang cukup optimal sel-sel sehat tersebut menjadi sakit (Raharjo *dkk*, 2005).

Radikal bebas yang berlebih dapat menyerang apa saja terutama yang rentan seperti lipid, protein dan berimplikasi pada timbulnya berbagai penyakit degeneratif. Oleh karena itu pembentukan radikal bebas harus dihalangi atau dihambat dengan antioksidan (Selawa *dkk*, 2013).

