

II TINJAUAN PUSTAKA

Bab ini menguraikan mengenai: (1) Zat Pewarna dalam Industri Pangan, (2) Pewarna Hijau Alami, (3) *Foam-mat Drying*.

2.1. Zat Pewarna dalam Industri Pangan

Bahan tambahan makanan adalah bahan yang biasanya tidak digunakan sebagai makanan dan biasanya bukan merupakan ingredien khas makanan, mempunyai atau tidak mempunyai nilai gizi, yang dengan sengaja ditambahkan kedalam makanan untuk maksud teknologi (termasuk organoleptik) pada pembuatan, pengolahan, penyiapan, perlakuan, pengepakan, pengemasan, penyimpanan, atau pengangkutan makanan untuk menghasilkan atau diharapkan menghasilkan (langsung atau tidak langsung) suatu komponen atau mempengaruhi sifat khas makanan tersebut (SNI, 1995).

Zat pewarna adalah zat warna atau bahan lain yang dibuat dengan cara sintesis atau kimiawi atau bahan alami dari tanaman, hewan, atau sumber lain yang diekstrak, diisolasi, yang bila ditambahkan atau digunakan ke bahan makanan, obat, atau kosmetik bisa menjadi bagian dari warna bahan tersebut (Tranggono, 1990).

Pewarna adalah bahan tambahan makanan yang dapat memperbaiki atau memberi warna pada makanan (SNI, 1995). Penambahan warna pada makanan bertujuan untuk memperbaiki penampilan makanan sehingga meningkatkan daya tarik, memberi informasi yang lebih baik kepada konsumen tentang karakteristik makanan, menyeragamkan warna makanan, menstabilkan warna, menutupi

perubahan warna selama proses pengolahan, dan mengatasi perubahan warna selama penyimpanan (Basrah, 1987).

Zat pewarna merupakan bahan tambahan yang banyak digunakan oleh industri pengolahan pangan untuk mewarnai produk makanan yang dihasilkan. Tujuan dari penambahan pewarna dalam produk makanan adalah sebagai berikut :

1. Mengembalikan warna makanan yang berubah akibat pengolahan menggunakan panas ke warna aslinya. Misalnya untuk memperbaiki warna sayuran dan makanan kaleng.
2. Menyeragamkan warna makanan yang berbeda karena pengaruh alami. Misal untuk menyeragamkan warna buah-buahan yang dipetik pada waktu yang berbeda.
3. Meningkatkan warna makanan, dimana warna tersebut selalu diidentikkan dengan flavornya oleh konsumen. Misal warna yoghurt warna kuning identik dengan rasa jeruk.
4. Melindungi flavor dan vitamin yang sensitif terhadap sinar matahari selama penyimpanan.
5. Memberikan penampakan yang menarik terhadap makanan
6. Melindungi identitas makanan, misalnya warna air jeruk harus kuning atau *orange*.

(Basrah, 1987).

Terdapat beberapa hal yang menyebabkan suatu bahan makanan berwarna, yaitu :

1. Pigmen yang secara alami terdapat pada tanaman atau hewan misalnya klorofil berwarna hijau, karoten berwarna jingga, dan mioglobin menyebabkan warna merah pada daging.
2. Reaksi karamelisasi yang timbul bila gula dipanaskan membentuk warna coklat pada kembang gula karamel atau roti yang dibakar.
3. Warna gelap yang timbul karena adanya reaksi Maillard, yaitu antara gugus amino protein dengan gugus karbonil gula pereduksi, misalnya susu bubuk yang disimpan teralalu lama akan berwarna gelap.
4. Reaksi antara senyawa organik dengan udara akan menghasilkan warna hitam atau coklat gelap. Reaksi oksidasi ini dipercepat karena adanya logam serta enzim, misalnya warna gelap pada permukaan apel atau kentang yang dipotong.
5. Penambahan zat warna baik zat warna alami atau sintetis, yang termasuk kedalam golongan zat aditif makanan.

(Winarno, 2004).

2.2. Pewarna Hijau Alami

Zat pewarna alami merupakan zat pewarna yang berasal dari tanaman atau buah-buahan. Secara kuantitas, dibutuhkan zat pewarna alami yang lebih banyak dari pada zat pewarna sintetis untuk menghasilkan tingkat pewarnaan yang sama. Pada kondisi tersebut, dapat terjadi perubahan yang tidak terduga pada tekstur dan aroma makanan. Zat pewarna alami juga menghasilkan karakteristik warna yang

lebih pudar dan kurang stabil bila dibandingkan dengan zat pewarna sintetis. Oleh karena itu zat ini tidak dapat digunakan sesering zat pewarna sintetis (Lee, 2005).

Pewarna alami aman dan tak berefek samping jika dikonsumsi, seperti klorofil, karetenoid, antosianin, antoxantin, brazilein, tanin, dan lain-lain. Kekurangan-kekurangan zat warna alami dibandingkan dengan zat warna sintetis antara lain adalah karena zat warna alami kadang-kadang dapat mempengaruhi rasa dan bau, konsentrasi pigmen rendah, stabilitas rendah, dan keseragaman warnanya rendah, sehingga pemakaiannya cenderung berlebihan (Basrah, 1987). Penggunaan bahan alami untuk produk masal akan meningkatkan biaya produksi menjadi lebih mahal dan lebih sulit karena sifat pewarna alami tidak homogen sehingga sulit menghasilkan warna yang stabil.

Katuk (*Sauropus androgynous*) merupakan tanaman sayuran yang banyak terdapat di Asia Tenggara. Tumbuhan ini dalam beberapa bahasa dikenali sebagai mani cai (bahasa Cina), cekur manis (bahasa Melayu), dan rau ngot (bahasa Vietnam), di Indonesia masyarakat Minangkabau menyebut katuk dengan nama simani. Selain menyebut katuk, masyarakat Jawa juga menyebutnya katukan atau babing. Sementara itu masyarakat Madura menyebutnya kerakur dan orang Bali lebih mengenalnya dengan kayu manis. Tanaman katuk sesungguhnya sudah dikenal nenek moyang kita sejak abad ke-16 (Santoso, 2008).

Meskipun sudah ditanam di berbagai daerah di seluruh Nusantara, namun usaha budi daya tanaman katuk masih merupakan usaha sambilan karena potensi nilai ekonomi dan sosial tanaman ini belum banyak diungkap. Salah satu sentrum pengembangan tanaman katuk secara intensif yang berpola komersial di lahan

pekarangan dan di kebun khusus antara lain adalah desa Benteng, Kecamatan Ciampea, Kabupaten Bogor, Jawa Barat (Rukmana, 2007).

Katuk termasuk tanaman jenis perdu berumpun dengan ketinggian 3-5 m. Batangnya tumbuh tegak dan berkayu. Jika ujung batang dipangkas, akan tumbuh tunas-tunas baru yang membentuk percabangan. Daunnya kecil-kecil mirip daun kelor, berwarna hijau. Katuk termasuk tanaman yang rajin berbunga, bunganya kecil-kecil berwarna merah gelap sampai kekuning-kuningan, dengan bintik-bintik merah. Bunga tersebut akan menghasilkan buah berwarna putih yang di dalamnya terdapat biji berwarna hitam (Santoso, 2008). Warna katuk yang nampak terlihat jelas adalah berwarna hijau, hal ini disebabkan karena dalam pigmen katuk terdapat klorofil.

Tanaman katuk diklasifikasikan sebagai berikut :

Kingdom	: Plantae	Famili	: Euphorbiaceae
Divisi	: Spermatophyta	Genus	: Sauropus
Subdivisi	: Angiospermae	Spesies	: <i>Sauropus androgynus</i> (L.) Merr.
Kelas	: Dicotyledonae		
Ordo	: Euphorbiales		



Gambar 1 . Daun Katuk.

Produk utama tanaman katuk berupa daun. Daun katuk sangat potensial sebagai sumber gizi karena memiliki kandungan-kandungan gizi yang tinggi. Hasil penelitian Kelompok Kerja Nasional Tumbuhan Obat Indonesia menunjukkan bahwa tanaman katuk mengandung beberapa senyawa kimia, antara lain alkaloid papaverin, protein, lemak, vitamin, mineral, saponin, flavonoid, dan tanin. Beberapa senyawa kimia yang terdapat dalam tanaman katuk diketahui berkhasiat obat (Rukmana, 2007).

Tabel 1. Kandungan Gizi pada Daun Katuk per 100 gram.

No.	Komponen Gizi	Jumlah
1.	Energi (kkal)	59
2.	Protein (g)	6,4
3.	Lemak (g)	1,0
4.	Karbohidrat (g)	9,9 – 11,0
5.	Serat (g)	1,5
6.	Abu (g)	1,7
7.	Kalsium (mg)	204
8.	Fosfor (mg)	83
9.	Besi (mg)	2,7 – 3,5
10.	Vitamin C (mg)	164 – 239
11.	β -karoten (g)	10,02
12.	Air (g)	81

(Santoso, 2008).

2.2.1. Klorofil

Klorofil adalah nama untuk pigmen hijau yang terdapat pada semua makhluk hidup yang mampu melakukan fotosintetis. Pada tanaman dan alga, kecuali alga biru, klorofil ditemukan pada kloroplas. Klorofil pada tanaman selalu bergabung dengan karotenoid dan santofil, dan ditemukan di dalam membran sel yang mengandung karbohidrat dan protein (Walfford, 1980 dalam Rosmiasari, 1992).

Klorofil adalah zat warna hijau daun yang terbentuk dari proses fotosintesa pada tumbuh-tumbuhan. Klorofil terletak di badan-badan plastid yang disebut

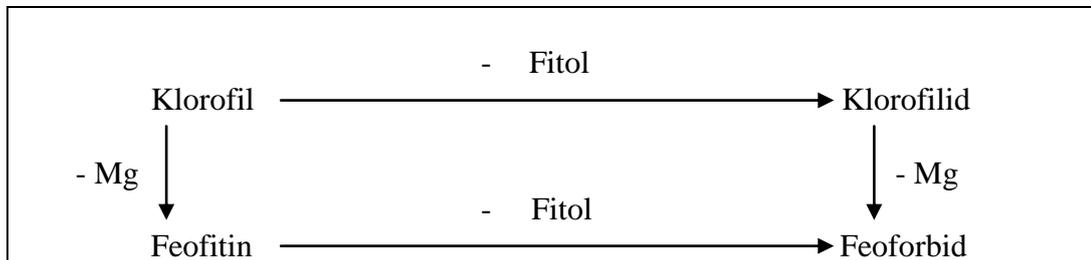
kloroplas. Kloroplas memiliki bentuk yang teratur, di bawah mikroskop lensa lemah tampak sebagai lempengan berwarna hijau. Klorofil berikatan erat dengan lipid, protein, dan lipoprotein. Molekul-molekul ini terikat dengan monolayer. Lipid terikat karena afinitas fitol, sedangkan protein terikat karena afinitas cincin planar porfirin yang hidrofobik (Clydedale, 1976 dalam Oktaviani, 1987).

Beberapa jenis klorofil telah diketahui seperti klorofil a, b, bakterioklorofil a, dan b, dan klorobium klorofil. Beberapa tipe klorofil yang telah diketahui distribusinya kecil dan hanya dua yang perlu diperhatikan karena peranannya dalam warna hijau daun pada tanamannya yaitu klorofil a dan b. Kedua bentuk ini sangat berhubungan dan pada umumnya dijumpai bersama-sama pada tanaman dengan perbandingan 3 bagian a dan 1 bagian b (Counsel, 1979 dalam Oktaviani, 1987).

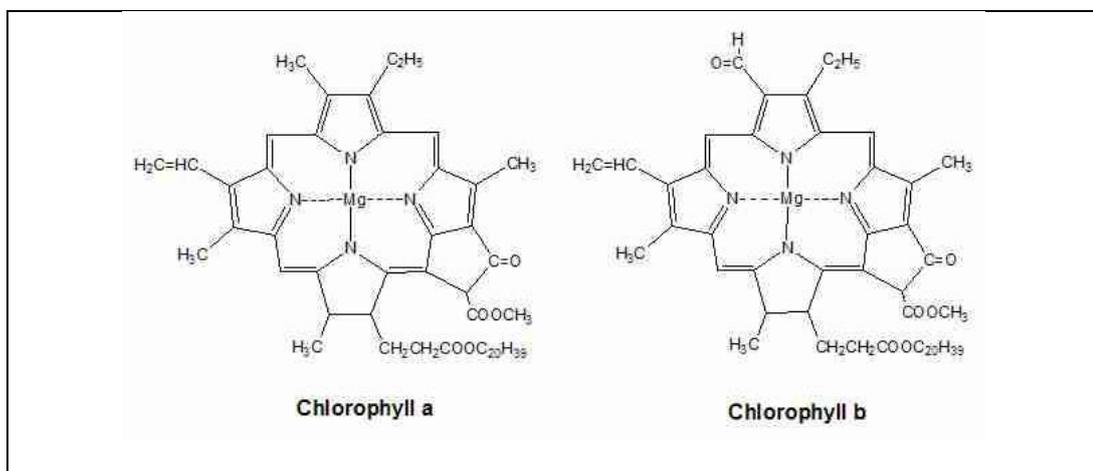
Menurut Eskin (1979) dalam Oktaviani (1987), degradasi klorofil dapat disebabkan oleh satu atau lebih reaksi yang tertera dibawah ini :

1. Pergantian atom magnesium pada molekul klorofil oleh atom hidrogen membentuk feofitin.
2. Pemutusan grup fitol dari molekul klorofil membentuk klorofilid, yang dikatalisa oleh enzim klorofilase.
3. Reaksi oksidasi, yang menyebabkan perubahan warna pada klorofil.

Hubungan reaksi-reaksi yang terjadi dapat digambarkan sebagai berikut :



Gambar 2. Skema Perubahan Klorofil (Clydesdale, 1976 dalam Oktaviani, 1987).



Gambar 3. Struktur Molekul Klorofil a dan b.

2.2.1.1. Sifat Fisik Klorofil

Menurut Gross (1991) dalam Oktaviani (1987), klorofil berwarna hijau karena menyerap secara kuat daerah merah dan biru dari *spectrum* cahaya *visible*. Perbedaan kecil dalam struktur dari dua klorofil menghasilkan perbedaan dalam penyerapan *spectrum*, biru-hijau untuk klorofil a dan kuning-hijau untuk klorofil b. Posisi penyerapan maksimum bervariasi sesuai dengan pelarut yang digunakan.

Klorofil a dan feofitin a larut dalam alkohol, eter, dan aseton. Dalam keadaan murni sedikit larut dalam petroleum eter, tidak larut dalam air. Klorofil b feofitin b larut dalam alkohol, eter, dan aseton. Dalam keadaan murni hampir tidak larut

dalam air. Klorofilid dan feoforbid tidak larut dalam pelarut organik tetapi larut dalam air (Clydedale dan Francis, 1976 dalam Oktaviani, 1987).

Pemanasan merupakan proses fisika yang dapat mengakibatkan kerusakan klorofil. Klorofil terdapat dalam bentuk ikatan kompleks dengan protein yang diduga menstabilkan molekul klorofil dengan cara memberikan ligan tambahan. Pemanasan dapat mengakibatkan denaturasi protein sehingga klorofil menjadi tidak terlindung lagi dan mudah diserang. Pemanasan juga memberi pengaruh terhadap aktivitas enzim klorofilase dan enzim lipoksidase (Taylor, 1984 dalam Oktaviani, 1987).

2.2.1.2. Sifat Kimia Klorofil

Klorofil dapat terdegradasi secara kimia, yang meliputi reaksi feofitinisasi, reaksi pembentukan klorofilid, dan reaksi oksidasi.

1. Reaksi Feofitinisasi

Reaksi feofitinisasi adalah reaksi pembentukan feofitin yang berwarna hijau kecoklatan. Reaksi ini terjadi karena ion Mg di pusat molekul klorofil terlepas dan digantikan oleh ion H. Denaturasi protein pelindung dalam kloroplas mengakibatkan ion magnesium mudah terlepas dan digantikan oleh ion hidrogen membentuk feofitin.

Ion Mg^{2+} dari klorofil akan semakin banyak lepas dengan proses pemanasan serta pengaruh keasaman. Peristiwa ini terjadi karena protein yang mengadakan ikatan kompleks dengan molekul klorofil mengalami denaturasi, sehingga sumbangan ikatan yang berasal dari ligan protein dalam mempertahankan Mg^{2+} menjadi berkurang (Clydedale dan Francis, 1976).

Irradiasi sinar gama merupakan faktor yang menyebabkan perubahan klorofil menjadi feofitin. Selama penyimpanan setelah irradiasi kandungan feofitin meningkat, tetapi semakin lama waktu penyimpanan, kandungan feofitin turun lagi, yang diduga sebagai akibat kerusakan feofitin itu sendiri (Clydedale dan Francis, 1976).

2. Reaksi Pembentukan Klorofilid

Pada hampir semua tanaman hijau terdapat enzim klorofilase yang dapat menghidrolisa rantai fitol dari klorofil sehingga terlepas membentuk klorofilid. Klorofilid merupakan senyawa yang berwarna hijau, mempunyai sifat spektral yang sama dengan klorofil, tetapi lebih larut dalam air. Klorofilid juga dapat kehilangan ion magnesium yang diganti dengan ion hidrogen membentuk feoforbid (Clydedale dan Francis, 1976).

Klorofil dapat dengan mudah dihidrolisis untuk menghasilkan klorofilid dan fitol. Hidrolisis terjadi di bawah kondisi asam maupun basa. Biasanya klorofilid terbentuk secara enzimatik oleh klorofilase, suatu enzim yang sering ditemukan dalam jaringan tanaman hijau. Konversi sempurna menjadi turunan yang bebas fitol dapat diversifikasi dengan memeriksa ketidaklarutannya dalam petroleum eter (Gross, 1991).

Enzim klorofilase adalah jenis enzim esterase yang memiliki sifat unik. Pada suhu kamar enzim ini hanya aktif jika adaa pelarut-pelarut organik, sedangkan dalam pelarut air, fungsi enzim akan optimum pada kisaran suhu 65-75⁰C, diduga hal ini diakibatkan oleh keadaan enzim yang secara fisik terikat pada lipoprotein lamella (Gross, 1991).

3. Reaksi Oksidasi

Cincin isosiklik dapat teroksidasi membentuk klorofil teralomerasi, dan pecahnya cincin tetrapirrol akan membentuk produk yang tidak berwarna. Proses ini dinamakan alomerisasi karena produk oksidasi tersebut mempunyai absorpsi spektra yang identik dengan senyawa induknya. Klorofil dioksidasi secara spontan oleh oksigen atmosfer meskipun dalam kondisi gelap (Gross, 1991).

2.3. *Foam-mat Drying*

Metode pengeringan busa (*foam-mat drying*) merupakan cara pengeringan bahan berbentuk cair yang sebelumnya dijadikan busa terlebih dahulu dengan menambahkan zat pembusa untuk bahan yang peka terhadap panas dan merupakan salah satu pengeringan yang digunakan terhadap senyawa yang menyebabkan lengket jika dikeringkan dengan cara lain. Pada metode *foam-mat drying* perlu ditambahkan bahan pembusa untuk mempercepat pengeringan, menurunkan kadar air, dan menghasilkan produk bubuk yang remah (Andriastuti, 2003).

Bahan pengisi yang ditambahkan pada metode *foam-mat drying* bertujuan untuk memperbaiki karakteristik inulin bubuk yang bersifat sangat higroskopis (menyerap uap air dan sekitarnya), meningkatkan kelarutan, dan membentuk padatan terhadap bubuk yang dihasilkan (Kumalaningsih dkk, 2005)

Menurut Karim dan Wai (1998) dan Kumalaningsih dkk (2005), keuntungan pengeringan menggunakan metode *foam-mat drying* antara lain :

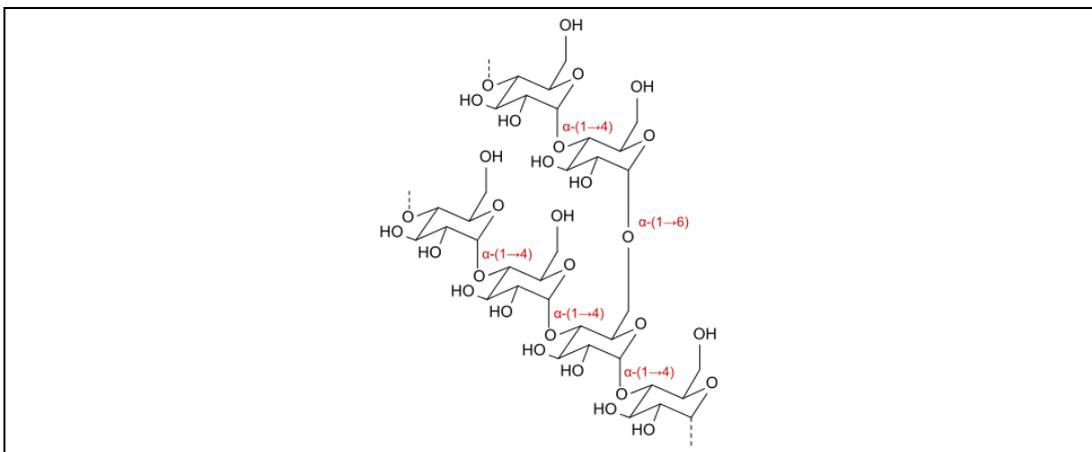
1. Bentuk busa pada *foam-mat drying* akan menyebabkan penyerapan air lebih mudah dalam proses pengocokkan dan pencampuran sebelum dikeringkan.

2. Suhu pengeringan tidak terlalu tinggi sebab adanya busa maka akan mempercepat proses penguapan air.
3. Bubuk yang dihasilkan dengan metode *foam-mat drying* mempunyai kualitas warna dan rasa yang bagus, sebab hal tersebut dipengaruhi oleh suhu penguapan yang tidak terlalu tinggi sehingga warna produk tidak rusak dan rasa tidak banyak yang terbuang.
4. Biaya pembuatan bubuk dengan metode *foam-mat drying* lebih murah dibandingkan dengan metode vakum atau *freeze drying* sebab tidak terlalu rumit dan cepat dalam proses pengeringan sehingga energi yang dibutuhkan untuk pengeringan lebih kecil dan waktunya lebih singkat.
5. Bubuk yang dihasilkan mempunyai densitas yang rendah (ringan), dengan banyak gelembung gas yang terkandung pada produk kering sehingga mudah dilarutkan dalam air.
6. *Foam-mat drying* baik digunakan karena strukturnya mudah menyerap air dan relatif stabil selama penyimpanan.

Keberhasilan teknik pengeringan busa sangat ditentukan oleh kecepatan pengeringan yang dapat dilakukan dengan cara pengaturan suhu dan konsentrasi bahan pengisi yang tepat. Suhu yang terlalu tinggi akan menyebabkan hilangnya senyawa-senyawa volatil atau yang mudah menguap seperti aroma dan mempercepat reaksi pencoklatan dalam bahan pangan, sedangkan suhu yang terlalu rendah akan menyebabkan proses pengeringan kurang efisien dan juga akan mendorong kerusakan selama proses (Kumalaningsih dkk, 2005).

Pengeringan bahan pangan sampai kadar airnya dibawah 5% akan dapat mengawetkan rasa dan nutrisi serta dapat disimpan untuk jangka waktu yang lama, sedangkan karakteristik bahan pangan bubuk memiliki kadar air 2-4% (Kumalaningsih dkk, 2005).

Dekstrin adalah golongan karbohidrat dengan berat molekul tinggi yang dibuat dengan modifikasi pati dengan asam. Dekstrin mudah larut dalam air, lebih cepat terdispersi, tidak kental serta lebih stabil daripada pati, sebagai bahan pembawa bahan pangan yang aktif seperti bahan flavor, pewarna, dan remah yang memerlukan sifat mudah larut ketika ditambahkan air. Dekstrin juga berfungsi sebagai bahan pengisi (*filler*) karena dapat meningkatkan berat produk dalam bentuk serbuk (Warsiki, 1995).



Gambar 4. Struktur Kimia Dekstrin.

Menurut Departemen Perindustrian (1981), dekstrin adalah suatu produk hidrolisa pati, berbentuk serbuk amorf, berwarna putih. Kadar air maksimum harus 11%, kadar abu maksimum 0,5%, dan kelarutan minimum 97-99%. Warna dekstrin berkisar antara putih, krem, kuning, hingga coklat tua tergantung pada proses pembuatannya. Warna dekstrin yang dihasilkan dari tapioka dengan

hidrolisa enzimatis adalah putih sampai kuning tua, tidak berbau, dan tidak berasa (Kumalaningsih dkk, 2005).

Dekstrin berwarna putih diperoleh dari produksi pati pada derajat tinggi dan dekstrin putih mampu larut dalam air dingin, sedangkan dekstrin kuning dibuat dengan pemanasan tinggi dari pemanasan pada pembuatan dekstrin putih. Dekstrin kuning memiliki berat molekul lebih tinggi daripada pati asli, tetapi dimensi ruang serabut molekul sangat kecil dan kompak. Dekstrin kuning memiliki temperatur sedang (79° - 121° C) menggunakan katalis asam seperti HCl atau asam asetat dengan karakteristik produk berwarna putih sampai krem. Dekstrin kuning dihasilkan dengan pemanasan temperatur tinggi (149° - 190° C) menggunakan katalis asam dengan karakteristik produk berwarna krem sampai kuning kecoklatan (Kumalaningsih dkk, 2005).

Dekstrin larut dalam air dingin dan larutnya bila direaksikan dengan alkohol atau Ca/BaOH akan menghasilkan endapan dekstrin yang bentuknya tidak beraturan. Sebagai padatan, dekstrin tersedia dalam bentuk tepung, tidak larut dalam alkohol dan pelarut-pelarut netral lain. Dekstrin juga dapat membentuk larutan kental yang mempunyai sifat adesif kuat, kelarutan dalam air dingin meningkat dan kadar gula menurun (Koswara, 2009).

Degradasi klorofil pada jaringan sayuran dipengaruhi oleh pH. Pada media basa (pH 9), klorofil sangat stabil terhadap panas, sedangkan pada media asam (pH 3) tidak stabil. Penurunan satu nilai pH yang terjadi ketika pemanasan jaringan tanaman melalui pelepasan asam, hal ini mengakibatkan warna daun memudar setelah pemanasan. Penambahan garam klorida seperti sodium,

magnesium, atau kalsium menurunkan feofitinisasi, karena terjadi pelapisan elektrostatik dari garam (Fennema, 1996).