

## 4 PEMBAHASAN

### 4.1 Total Antosianin

Berdasarkan Tabel 7., perlakuan penambahan asam sitrat dengan konsentrasi yang berbeda menunjukkan adanya beda nyata dimana, semakin tinggi konsentrasi yang ditambahkan, semakin tinggi pula total antosianin pada sirup. Penambahan asam sitrat 1,5% menghasilkan total antosianin tertinggi dibandingkan konsentrasi asam sitrat lain yaitu 13,1657 mg/L untuk penambahan serbuk pewarna alami sebelum pemasakan dan 14,3893 mg/L untuk sesudah pemasakan. Pengaplikasian pigmen antosianin pada sirup yang memiliki basis air akan membuat antosianin memiliki beberapa bentuk struktur. Dalam kondisi larutan, antosianin memiliki 4 struktur yang berbeda, bergantung pada tingkat keasaman (pH) larutan, yaitu kation flavilium ( $AH^+$ ), basa quinonoidal (A), basa karbinol (B), dan kalkon (C) (Brouillard, 1982).

Penambahan konsentrasi asam sitrat yang semakin tinggi, akan semakin menurunkan pH dari sirup. Nilai pH dari sirup dengan pewarna dari kubis merah dapat dilihat pada Tabel 9. Pada konsentrasi asam sitrat 0,5%, rata-rata pH dari sirup berkisar 3,09 dan 3,08. Pada konsentrasi 1%, pH sirup berkisar pada rata-rata 2,82 dan 2,75. pH terendah sirup yaitu berkisar pada 2,53 dan 2,49 dengan penambahan asam sitrat 1,5%. Kondisi pH yang semakin asam inilah yang menyebabkan total antosianin pada sirup semakin meningkat karena strukturnya yang semakin stabil. Pada pH 2,23 terjadi titik equilibrium antara kation flavilium ( $A^+$ ) dan basa karbinol (B) (Hendry & Houghton, 1997). Hal ini menunjukkan penambahan asam sitrat 1,5% pada sirup yang menghasilkan pH 2,53 dan 2,49 ini memiliki struktur antosianin kation flavilium paling tinggi dibanding dengan konsentrasi asam sitrat 0,5% dan 1,0%. Sedangkan, semakin meningkatnya pH dari sirup, kation flavilium semakin banyak berubah strukturnya menjadi karbinol (B) dan kemudian kalkon (C) yang ditandai dengan warna yang semakin pudar, atau berubah menjadi basa quinonoidal (A) dengan warna yang semakin ungu. Oleh sebab itu, total antosianin sirup pada penambahan asam sitrat 0,5% memiliki nilai yang paling rendah.

Berdasarkan Tabel 7., proses penambahan serbuk pewarna kubis merah yang dilakukan sebelum pemanasan sirup menunjukkan total antosianin yang lebih rendah secara signifikan daripada setelah pemanasan. Pada sirup dengan konsentrasi asam sitrat 1,0%,

nilai total antosianin yang diperoleh adalah 10,8251 mg/L untuk perlakuan penambahan serbuk sebelum pemanasan dan 14,3893 mg/L untuk penambahan sesudah pemanasan. Hal ini disebabkan karena pada penambahan sebelum pemanasan, serbuk turut mengalami pemanasan selama proses pemasakan sirup. Sedangkan pada penambahan sesudah, serbuk tidak mengalami pemanasan. Menurut Jensi *et al.*, (2011), temperatur menjadi faktor yang menyebabkan destabilisasi antosianin, dimana semakin meningkatnya suhu semakin tinggi kerusakan antosianin. Hal ini menunjukkan antosianin pada sirup mengalami kerusakan selama proses pemanasan berlangsung. Antosianin dalam *range* pH 2-4 yang dipanaskan akan mengalami hidrolisis pada ikatan glikosidik (posisi 3), yang kemudian aglikon dari antosianin akan berubah menjadi kalkon dan membentuk alfa-diketon. Degradasi yang lebih lanjut dapat menyebabkan *browning* pada produk, jika terdapat oksigen (Adams, 1973).

Dapat dilihat pada Tabel 7., meskipun terdapat beda nyata dari perlakuan pemanasan, total antosianin dari sirup dengan serbuk yang ditambahkan sebelum proses pemanasan masih dapat terdeteksi. Kondisi ini dapat terjadi karena kubis merah mengandung banyak gugus antosianin yang terasilasi, sehingga tetap dapat melindungi flavilium pada antosianin selama pemanasan. Antosianin dengan gugus yang terasilasi menunjukkan stabilitas yang lebih tinggi selama proses pengolahan dan lebih memiliki ketahanan warna pada pH tinggi dibanding dengan yang tidak terasilasi (Barczak, 2005). Hal ini didukung dengan penelitian Dyrby, *et al.*, (2001), bahwa ekstrak antosianin dari kubis merah memiliki stabilitas termal yang lebih tinggi dibandingkan ekstrak antosianin dari *blackcurrant*, kulit anggur, dan *elderberry*. Sedangkan pada sirup komersial yang menggunakan pewarna sintetik, tidak terdapat kandungan antosianin. Hal ini menunjukkan kubis merah dapat menjadi pewarna yang baik serta memberi manfaat yang tidak dimiliki oleh pewarna sintetik.

#### 4.2 Aktivitas Antioksidan

Dari Tabel 8., dapat terlihat aktivitas antioksidan (*%discoloration*) yang semakin meningkat secara signifikan dengan semakin tingginya penambahan asam sitrat. Aktivitas antioksidan (*%discoloration*) tertinggi dihasilkan dari penambahan asam sitrat 1,5% yaitu 26,9506% untuk sirup dengan penambahan serbuk sebelum pemanasan dan 28,7645%

untuk penambahan sesudah pemanasan. Antioksidan adalah senyawa yang dapat menghambat radikal bebas, berperan sebagai reduktor dengan mendorok elektron yang dimilikinya (Khoo, 2017). Asam sitrat dalam sirup dapat berperan sebagai antioksidan sekunder karena dapat meningkatkan stabilitas antioksidan. Sirup dengan pH yang semakin rendah akan semakin memiliki banyak  $H^+$  bebas. Senyawa antioksidan dapat diregenerasi oleh  $H^+$  bebas dengan cara berikatan dengan radikal fenoksi membentuk kembali senyawa antioksidan (Trissanthi & Susanto, 2016). Oleh sebab itu, sirup dengan penambahan asam sitrat 1,5% menunjukkan aktivitas antioksidan yang paling tinggi dibanding sirup lain.

Berdasarkan Tabel 8., pada serbuk pewarna kubis merah yang mengalami proses pemanasan selama pembuatan sirup menunjukkan aktivitas antioksidan yang lebih rendah secara signifikan daripada yang ditambahkan setelah proses pemanasan selesai. Vitamin C dan pigmen antosianin dalam kubis merah yang digunakan dalam pembuatan sirup memiliki aktivitas antioksidan. Kubis merah memiliki kandungan vitamin C tinggi yang berperan sebagai antioksidan alami (Butnariu & Grozea, 2012). Proses pemanasan yang menurunkan aktivitas antioksidan menunjukkan, selama pemanasan vitamin C yang memiliki aktivitas antioksidan turut mengalami kerusakan. Proses pemasakan pada suhu  $100^{\circ}C$  selama 20 menit dapat menurunkan kandungan vitamin C pada kubis sebanyak 47,00 % (Audu & Garba, 2010). Selain itu, seperti yang telah dijelaskan antosianin yang terkandung dalam sirup juga mengalami kerusakan saat pemanasan. Namun, kerusakan karena pemanasan tidak terlalu parah karena adanya asilasi pada gugus antosianin dari kubis merah. Antosianin yang terasilasi pada kubis merah menjadi antioksidan yang lebih baik daripada antosianin yang tidak terasilasi (Pliszka & Czaplicki, 2009). Pada sirup komersial yang menggunakan pewarna sintetik, tidak terdapat aktivitas antioksidan. Hal ini menunjukkan pigmen alami menjadi pewarna yang baik serta mengandung antioksidan yang dapat bermanfaat bagi tubuh (Martín & Kuskoski, 2017).

#### **4.3 Tingkat Keasaman (pH)**

Berdasarkan Tabel 9., dapat dilihat bahwa pH dari sirup semakin menurun seiring dengan penambahan asam sitrat yang semakin banyak. Nilai pH dari sirup dengan pewarna kubis merah yaitu berkisar 2,49-3,09. Asam sitrat akan menurunkan pH, menyeimbangkan rasa

manis dan asam serta *flavour* dalam minuman, serta memperpanjang umur simpan (Reddy et al., 2016). Sirup komersial memiliki pH yang mendekati sirup yang ditambahkan asam sitrat 0,5% yaitu 3,02 dan 3,08-3,09 secara berurutan.

Sirup kemudian diencerkan, sehingga mengalami kenaikan pH saat akan diminum. Nilai pH dari sirup yang telah diencerkan dapat dilihat pada Tabel 10. Pada sirup dengan pewarna kubis merah, pengenceran dilakukan sebanyak empat kali. Sedangkan sirup komersial diencerkan lima kali. Sirup tidak sama dengan sari buah, saat akan dikonsumsi sirup harus diencerkan terlebih dahulu empat hingga lima kali sebelum diminum (CODEX, 1964). pH dari larutan sirup yang telah diencerkan berbanding lurus dengan pH dari sirup murni berkisar antara 4,00 hingga 5,38 dan 5,51 pada larutan sirup komersial. Tidak ada standar baku dari tingkat keasaman pada minuman sirup.

#### 4.4 Intensitas Warna

Berdasarkan Tabel 10., dapat diketahui bahwa perlakuan penambahan asam sitrat berpengaruh nyata pada nilai  $L^*$ ,  $a^*$ , dan  $b^*$  dari sirup, dimana semakin tinggi asam sitrat yang ditambahkan, nilai  $L^*$  semakin menurun sedangkan  $a^*$  dan  $b^*$  semakin meningkat. Hal ini terjadi karena struktur dari antosianin yang bergantung pada kondisi pH (Hutasoit, et al., 2018). Konsentrasi asam sitrat yang semakin tinggi akan membuat warna dari sirup semakin pekat, sebaliknya semakin sedikit asam sitrat yang ditambahkan warna sirup semakin pucat. Pada penambahan asam sitrat 0,5%, sirup yang dihasilkan memiliki pH yang lebih tinggi daripada sirup dengan penambahan 1,5%. pH yang tidak terlalu asam akan menyebabkan warna sedikit pudar ditandai dengan nilai  $L^*$  yang semakin tinggi. Kondisi pH yang meningkat akan menyebabkan terjadi serangan nukleofilik oleh molekul  $H_2O$  sehingga terjadi hidrasi pada kation flavilium ( $AH^+$ ) dan mengubahnya menjadi karbinol (B) yang tidak berwarna (Hendry & Houghton, 1997). Pada kondisi semakin asam, antosianin menunjukkan tingkat kestabilan yang semakin tinggi dengan terbentuknya kation flavilium yang berwarna merah (Hendry & Houghton, 1997). Sedangkan meningkatnya nilai  $a^*$  menunjukkan warna sirup semakin merah. Nilai  $b^*$  yang semakin meningkat menunjukkan warna biru yang semakin berkurang. Oleh karena itu, sirup dengan konsentrasi asam sitrat 1,5% memiliki nilai  $a^*$  dan  $b^*$  yang paling tinggi.

Pada Tabel 11., dapat dilihat perlakuan penambahan serbuk pewarna kubis merah yang dilakukan setelah pemasakan sirup menunjukkan hasil beda nyata dengan nilai  $L^*$ ,  $a^*$ , dan  $b^*$  yang lebih tinggi daripada yang ditambahkan sebelum pemasakan. Dapat dikatakan, pemanasan menurunkan nilai dari  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ . Warna dari sirup terlihat lebih gelap, dengan intensitas warna merah berkurang, dan cenderung ke arah ungu karena nilai  $b^*$  yang negatif. Hal ini terjadi karena proses pemanasan akan menyebabkan struktur dari antosianin mengalami hidrolisis pada ikatan glikosidik, yang kemudian aglikon dari antosianin akan berubah menjadi kalkon dan membentuk alfa-diketon (Adams, 1973).

Tabel 12., merupakan data intensitas warna larutan sirup yang telah mengalami pengenceran. Setelah sirup diencerkan menjadi larutan sirup, terlihat perbedaan nyata masih terdapat pada perlakuan pemanasan untuk nilai  $L^*$  dimana sirup dengan penambahan serbuk kubis merah sebelum pemasakan cenderung lebih gelap dibanding sirup dengan penambahan serbuk setelah pemasakan. Sedangkan pada nilai  $a^*$  dan  $b^*$  tidak terdapat beda nyata karena proses pemanasan. Hal ini terjadi karena intensitas warna dari larutan sirup berkurang setelah dilakukan pengenceran. Selain itu, pengenceran juga menaikkan pH dari sirup sehingga struktur antosianin mengalami perubahan menjadi kurang stabil. Kondisi pH yang meningkat akan menyebabkan terjadi serangan nukleofilik oleh molekul  $H_2O$  sehingga terjadi hidrasi pada kation flavilium ( $AH^+$ ) dan mengubahnya menjadi karbinol (B) yang tidak berwarna (Hendry & Houghton, 1997). Pada Gambar 15., terdapat diagram warna dari larutan sirup dimana larutan sirup dengan pewarna kubis merah cenderung berwarna merah ungu karena kandungan antosianin. Sedangkan pada larutan sirup komersial, warna larutan sirup lebih ke arah merah oranye.

#### 4.5 Karakteristik Sensori

Dari hasil sensori pada Tabel 13., dari segi warna sirup dengan pewarna kubis merah, sirup dengan perlakuan penambahan asam sitrat 1,5% dan penambahan serbuk pewarna dilakukan setelah proses pemasakan sirup (A) memiliki skor paling tinggi 3,31 (suka). Hal ini terjadi karena dalam kondisi semakin asam, antosianin berwarna semakin merah dengan membentuk struktur paling stabil yaitu kation flavilium ( $AH^+$ ) (Khaltum, 2011). Perlakuan pemasakan serbuk pewarna setelah proses pemanasan akan membuat warna dari sirup lebih cerah karena serbuk pewarna tidak mengalami pemanasan. Proses

pemanasan akan menyebabkan struktur dari antosianin mengalami hidrolisis pada ikatan glikosidik, yang kemudian aglikon dari antosianin akan berubah menjadi kalkon dan membentuk alfa-diketon (Adams, 1973). Dengan begitu warna pigmen antosianin dari serbuk kubis merah lebih stabil.

Dari segi rasa sirup dengan pewarna kubis merah, sirup dengan perlakuan penambahan asam sitrat 1,0% dan pewarna yang dimasukkan sebelum proses pemasakan (D) menunjukkan skor paling tinggi 2,83 (mendekati suka). Hal ini terjadi karena pada minuman, asam sitrat memberikan *flavour* citrus serta menyeimbangkan rasa manis dan asam (Jarrett & Nash, 2012). Penambahan gula akan secara efektif menurunkan tingkat keasaman dari asam sitrat. Namun pada penambahan asam sitrat 1,5%, sirup dirasa terlalu asam. Asam sitrat dengan konsentrasi yang tinggi akan menurunkan tingkat kemanisan dari gula (Mathlouthi, 1995). Hal ini yang menyebabkan konsentrasi asam sitrat 1,0% dinilai paling pas untuk menyeimbangkan manis dan asam dari sirup. Sedangkan serbuk yang ditambahkan sebelum proses pemasakan menunjukkan rasa yang lebih disukai daripada yang setelah proses pemasakan, hal ini terkait dengan aroma dari kubis. Komponen-komponen volatil yang terdapat pada kubis akan mengalami penguapan karena pemasakan (Maruyama, 1970).

Dari segi aroma sirup dengan pewarna kubis merah, perlakuan penambahan asam sitrat 1,5% dengan serbuk yang dimasukkan sebelum proses pemanasan (B) mendapatkan skor paling tinggi 2,68 (mendekati suka). Asam sitrat dapat memberikan *flavour* citrus pada minuman (Jarrett & Nash, 2012). Sehingga semakin tinggi asam sitrat yang ditambahkan, aroma dari *flavour* mawar yang diberikan akan semakin kuat. Pada kubis merah terdapat komponen-komponen volatil yang mengandung sulfur seperti dimetil trisulfida, isothiosianat, sulfida dan disulfida (Henk, 1991). Hal ini menyebabkan, sekalipun telah diberi penambahan *flavour*, aroma dari kubis tetap menyengat. Komponen-komponen volatil yang terdapat pada kubis akan mengalami penguapan karena pemasakan (Maruyama, 1970). Oleh karena itu pada perlakuan penambahan serbuk sebelum pemasakan, aroma sirup dari kubis merah lebih disukai.

Secara *overall*, sirup dengan pewarna kubis merah yang paling disukai adalah sirup D dengan skor 2,77 (mendekati suka). Sirup D memiliki warna merah yang menarik. Warna

merah sendiri dapat mempengaruhi persepsi terhadap tingkat kemanisan minuman. Dengan konsentrasi gula yang sama, warna merah yang lebih pekat memberikan persepsi rasa manis yang lebih tinggi dibandingkan dengan warna merah yang pudar (Mathlouthi, 1995). Selain itu, rasa dari pewarna kubis yang ditimbulkan tidak terlalu kuat serta memiliki tingkat kemanisan dan keasaman yang seimbang.

