BAB I
PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Bahan pangan nabati adalah bahan-bahan makanan yang berasal dari tanaman, seperti: buah, sayur, serealia, umbi-iumbian. Tetapi, berbagai sumber pangan tersebut menghasilkan sejumlah besar limbah antara lain: kulit, biji dan batang. Limbah sebetulnya dapat di manfaatkan supaya tercipta lingkungan yang lebih sehat dan pertumbuhan ekonomi baru.

Menurut *Food and Agriculture Organization* (FAO) diperkirakan sekitar sepertiga dari semua makanan yang diproduksi di dunia terbuang atau hilang, yang berjumlah 1,3 miliar ton per tahun (Ishangulyyev et al., 2019). Sedangkan di Uni Eropa, sekitar 89 juta ton limbah makanan dihasilkan, dan nilai ini diperkirakan akan meningkat 40 kali lipat di tahun-tahun mendatang. *Food and Agriculture Organization* (FAO) memperkirakan sekitar 40% makanan yang diproduksi di India terbuang sia-sia. Berdasarkan data Kementerian Lingkungan Hidup dan Kehutanan (KLHK) Indonesia pada tahun 2018 terdapat 44% timbulan sampah di Indonesia yang merupakan sampah makanan. Selain itu, jumlah FLW (*food loss and waste*) diperkirakan mencapai 300 kg/kapita/tahun sehingga indonesia diklaim sebagai negara penghasil FLW terbesar kedua di dunia. *Food loss and waste* terbesar terjadi pada tahap konsumsi yaitu sebesar 5–19 juta ton/tahun. Timbulan FLW terbesar pada sektor tanaman pangan dihasilkan dari padi-padian yaitu sebesar 12-21 juta ton/tahun. Selain itu, pada sektor hortikultura terutama sayur-sayuran paling tidak efisien, di mana kehilangannya mencapai 62,8% dari seluruh suplai domestik sayur-sayuran yang ada di Indonesia. Dampak dari FLW yaitu terjadinya kerugian ekonomi sebesar 213–551 triliun rupiah/tahun atau setara dengan 4%-5% PDB Indonesia/tahun yang dihasilkan dari timbulan FLW pada tahun 2000–2019 yang mencapai 23–48 juta ton/tahun (BAPPENAS, 2021). Menurut FAO (2018) *food loss* merupakan penurunan berat atau kualitas (nilai gizi) makanan yang diproduksi

untuk konsumsi manusia. Sedangkan *food waste* adalah makanan yang layak dikonsumsi manusia tetapi dibuang atau dibiarkan rusak dan disimpan melebihi tanggal kadaluarsa. Penyebab FLW yaitu standar kualitas pasar, kualitas penyimpanan, kelebihan porsi, Teknik pemanenan yang kurang baik, keterbatasan infrastruktur, produksi berlebih dan kualitas kemasan yang buruk (BAPPENAS, 2021).

Kementerian Industri Pengolahan Makanan (MFPI) India memperkirakan kerugian limbah buah sebesar 12 juta ton, dengan nilai perkiraan sekitar 4,4 miliar USD, jumlah total kerugian nilai makanan dan limbah yang dihasilkan sebesar 10,6 miliar USD (Kumar et al., 2020). Dalam survei terbaru oleh FAO di negara berkembang sekitar 50% buah yang diproduksi terbuang dalam rantai pasokan antara panen dan konsumsi (Dubey, 2021). Limbah kulit yang dihasilkan dari buah dalam jumlah besar telah menyebabkan *food loss* dan kerugian ekonomi yang besar serta masalah lingkungan. Pengolahan buah-buahan dan sayur-sayuran saja menghasilkan limbah yang signifikan, yaitu mencapai 25–30% dari total produk. Sementara *Food loss* yang ditemukan di Turki sekitar 13,7 juta ton atau 11,9% dari total limbah makanan. Pada tahun 2016 sekitar 9,48 juta ton buah dan sayuran mengalami *food loss* selama tahap produksi pertanian, yang sebanding dengan Eropa, Utara Amerika, dan Amerika Latin; kehilangan makanan menyumbang 20% (Salihoglu et al., 2018). Limbah kulit buah berkontribusi sekitar 15-60% dari total limbah dan penghasil limbah kulit terbesar adalah Filipina, Cina, India dan Amerika Serikat. Kulit buah umumnya dibuang sebagai limbah karena dianggap tidak memiliki keuntungan dan berdampak pada lingkungan (Rifna et al., 2021).

Kulit yang dibuang dapat divalorisasi dengan cara mengekstrak senyawa yang berpotensi seperti pigmen alami. Menurut Martínez-Abad, Antonio, et al. (2020), 50–65% dari seluruh kulit buah bisa di proses menjadi produk sampingan yang menghasilkan nilai ekonomi. Salah satu proses untuk mendapatkan ekstrak limbah kulit buah-buahan secara konvensional adalah maserasi atau perendaman. Hasil ekstrak tersebut dapat dimanfaatkan dan memiliki potensi yang besar untuk

menciptakan pertumbuhan ekonomi. Limbah kulit buah memiliki berbagai kandungan pigmen alami dan senyawa bioaktif seperti antosianin, betalain dan karotenoid. Pigmen alami dianggap lebih aman dan memiliki aktivitas antioksidan, serta dapat diaplikasikan menjadi pewarna makanan untuk pengembangan produk makanan. Pigmen alami memiliki potensi bioaktivitas seperti antimikroba, antioksidan, antiproliferatif, sifat antiinflamasi, dan lain-lain (Sharma, Minaxi, et al, 2021).

Pemilihan topik mengenai ekstraksi pigmen pada limbah kulit buah merupakan topik yang menarik untuk diteliti dan dipelajari lebih lanjut. Limbah kulit buah biasanya hanya di buang atau dimanfaatan untuk campuran pakan ternak. Padahal kulit buah memiliki kandungan berbagai senyawa bioaktif yang sangat banyak dan bisa dimanfaatkan. Pemanfaatan kulit buah dengan cara di ekstraksi untuk dimanfaatkan dalam industri farmasi, pangan dan kosmetik dan selanjutnya dapat digunakan dalam pengembangan produk pangan fungsional. Oleh karena itu, diperlukan *review* lebih dalam dan spesifik mengenai pemanfaatan limbah kulit buah sehingga dapat mengurangi jumlah *food loss*, serta meningkatkan nilai dari limbah kulit buah.

1.2. Tinjauan Pustaka

1.2.1. Pigmen alami

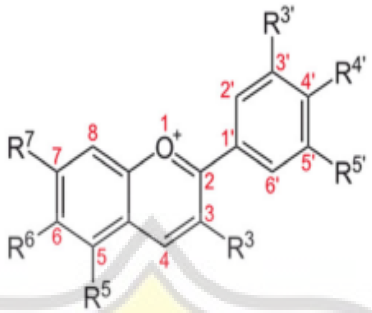
Warna merupakan faktor yang menentukan ketertarikan konsumen terhadap suatu produk pangan. Warna akan memberikan kesan pada suatu makanan dan memberi daya tarik tersendiri. Meskipun suatu makanan bergizi apabila warnanya tidak menarik, maka konsumen tidak akan terkesan (Lidya Simanjuntak et al., 2014). Sayangnya, pewarna sintetik merupakan pewarna yang sering digunakan, bahkan pewarna *non-food grade* seperti pewarna tekstil dapat memberikan efek buruk bagi kesehatan, diantaranya efek toksik dan karsinogenik (Lestario et al., 2011). Bahan pewarna makanan bisa didapatkan dari pewarna sintetik dan pewarna alami. Pewarna alami secara luas sudah digunakan dan keberadaan pewarna alami dalam

industri pangan dibutuhkan sehingga dilakukan eksplorasi sumber pewarna alami pada berbagai kulit buah. Pigmen alami pada kulit buah yang berpotensi sebagai alternatif pengganti pewarna sintetis sangat banyak, seperti: antosianin, betalain dan karotenoid.

1.2.1.1. Antosianin

Antosianin berperan terhadap timbulnya warna oranye, jingga, merah, ungu, biru pada beberapa daun, bunga, buah dan tergolong dalam senyawa flavonoid. Kandungan antosianin yang terletak terutama pada kulit buah-buahan sangat banyak, seperti buah naga, pir, anggur, blackberry dan plum (Vargas et al., 2013). Antosianin memiliki potensi sebagai pengganti pewarna sintetik, khususnya pewarna merah seperti FD&C Red 40 dan FD&C Red 3 yang sudah dilarang (FDC singkatan dari *food, drug, cosmetic* yang digunakan untuk makanan, obat dan kosmetik dan sudah ditetapkan oleh peraturan federal Amerika Serikat Deman, 1997). Warna yang menarik, mudah ditemukan dan tersebar luas dialam, aman dan memiliki sifat larut air sehingga mudah dicampurkan ke dalam pangan merupakan faktor yang menyebabkan antosianin memiliki potensi sebagai pewarna makanan (Lestario et al., 2011). Selain perannya sebagai pewarna, antosianin mengandung antioksidan alami yang berperan dalam mencegah penyakit jantung, kanker dan diabetes. Kandungan antioksidan juga memiliki efek antiinflamasi dan mampu meningkatkan ketajaman visual serta perilaku kognitif (Vargas et al., 2013). Antosianin mampu menghentikan reaksi radikal bebas dengan menyumbangkan hidrogen atau elektron pada radikal bebas dan menstabilkannya. Sifat antosianin sebagai antioksidan dikarenakan terdapat 2 cincin benzena yang dihubungkan dengan 3 atom C dan dirapatkan oleh 1 atom O sehingga terbentuk cincin diantara 2 cincin benzene pada antosianin (Basito, 2011). Antosianin stabil pada pH asam daripada dalam suasana basa ataupun netral. Warna ekstrak antosianin pada pH 1-2 (merah), pH 3 (merah memudar), pH 4 (merah keunguan), pH 5-6 (ungu) dan pH 7 (ungu biru). Antosianin mempunyai berat molekul 207,08 g/mol dan rumus molekul $C_{15}H_{11}O$ (Handayani & Rahmawati, 2012). Aktivitas antagonis terhadap

bakteri, virus dan jamur tertentu mengakibatkan antosianin dapat melindungi makanan dari pembusukan mikroba (Aberoumand, 2011).



Gambar 1. Struktur Antosianin

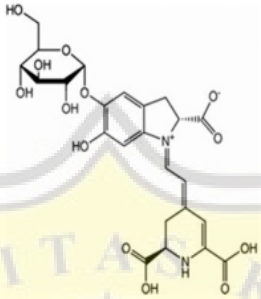
1.2.1.2. Betalain

Betalain adalah pigmen yang larut dalam air berwarna merah atau kuning yang disintesis dari asam amino tirosin. Pigmen yang larut dalam air ini banyak terdapat dalam bit merah (*Beta vulgaris*), pir berduri (*Opuntia stricta*), buah naga merah-ungu atau buah naga (*Hylocereus polyrhizus*) (Manzoor et al., 2021). Betalain sangat ideal untuk pewarna bahan makanan karena mereka mempertahankan warnanya pada berbagai pH, dari 3 hingga 7.

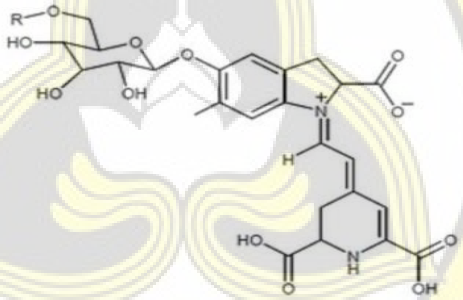
Betalain terdiri dari senyawa betasantin dan betasianin. Betasantin bersifat larut dalam air dan memiliki warna merah-ungu. Senyawa tersebut lebih stabil pada kondisi pH 3,5-5,0. Sedangkan, betasianin merupakan senyawa antioksidan yang termasuk dalam golongan senyawa fenolik. Selain sebagai pewarna, terdapat kegunaan dan manfaat lain betasianin yaitu sebagai antioksidan dan *radical savenging* untuk perlindungan terhadap gangguan akibat stres oksidatif. Pigmen betasantin berwarna kuning dan betasianin berwarna ungu (Setiawan et al., 2015). Secara praktis telah digunakan untuk pewarna makanan seperti yoghurt, kembang gula, es krim, sirup, sosis dan daging olahan (Aberoumand, 2011).

Berbagai aktivitas biologis yang meningkatkan kesehatan telah dikaitkan dengan makanan kaya betalain, seperti penghambatan peroksidasi lipid dan oksidasi LDL,

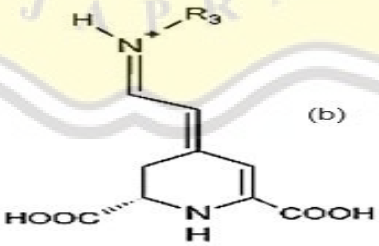
pencegahan kerusakan DNA, induksi antioksidan dan enzim detoksifikasi fase II. , aktivitas regulasi gen, aktivitas antiinflamasi, antiproliferatif, dan antimikroba (Rodriguez-Amaya, 2019).



Gambar 2. Struktur Betalain



Gambar 3. Struktur Betasianin

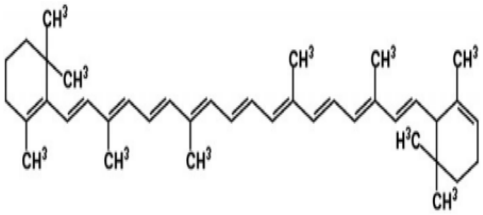


Gambar 4. Struktur Betasantin

1.2.1.3. Karotenoid

Karotenoid adalah pigmen yang berperan terhadap timbulnya warna kuning, oranye dan merah (Ranganath et al., 2018). Karotenoid dikategorikan menjadi dua: karoten (α-karoten, β-karoten dan likopen); dan xantofil (lutein, zeaxanthin, dan β-kriptoxantin) (Sharma et al., 2021).

Senyawa karotenoid provitamin A termasuk beta-karoten ditemukan pada banyak buah-buahan seperti pepaya, mangga, serta jeruk yang memiliki karotenoid provitamin A dengan jumlah signifikan (Nururrahmah & Widiarnu, 2013). Mengenai potensi obat-obatan, karotenoid bertindak sebagai antioksidan yang potensial untuk melindungi sel dan jaringan dari efek radikal yang menyerang lipid membran, protein, dan bahkan materi genetik baik melalui mekanisme langsung maupun tidak langsung. Telah ditunjukkan bahwa karotenoid memiliki aktivitas antioksidan kuat dengan kapasitas untuk menonaktifkan radikal bebas karena kemampuan menyumbangkan hidrogen dan secara positif mempengaruhi kesehatan manusia melalui pencegahan beberapa jenis kanker, degenerasi otot merangsang respon imun, meningkatkan kepadatan mineral pada orang tua dan mengurangi risiko penyakit terkait usia (Manzoor et al., 2021). Produk sampingan dari karotenoid terutama digunakan sebagai aditif untuk pakan ternak, seperti sapi dan kambing. Karotenoid juga dapat mengurangi peradangan, degenerasi makula, penyakit alzheimer dan penyakit kardiovaskula (Murador et al., 2019).



Gambar 5. Struktur Karotenoid

1.2.2. Metode Ekstraksi Pigmen dari Kulit Buah

Ekstraksi adalah pemisahan atau pengambilan satu komponen yang terdapat di dalam suatu bahan padat atau cairan dengan menggunakan bantuan pelarut berdasarkan perbedaan kelarutan antara pelarut dan zat terlarut. Pemisahan terjadi atas dasar kelarutan komponen-komponen dalam campuran pelarut dan zat terlarut (Setiawan et al., 2015). Metode ekstraksi dibedakan menjadi dua yaitu metode ekstraksi konvensional dan metode ekstraksi non-konvensional. Untuk ekstraksi konvensional, umumnya air atau alkohol encer digunakan untuk pigmen yang larut dalam air, sedangkan pelarut non-polar digunakan untuk ekstraksi pigmen lipofilik (tidak larut air) (Sharma et al., 2021). Sedangkan metode non-konvensional yang dilakukan untuk mengekstrak pigmen alami seperti, *ultrasound-assisted extraction* (UAE), *microwave-assisted extraction* (MAE), *pressurized liquid extraction* (PLE), *enzyme assisted extraction* (EAE), *subcritical fluid extraction* (SbFE), *supercritical fluid extraction* (SFE), ekstraksi cukup menjanjikan dan membuka jalan baru untuk ekstraksi senyawa bioaktif dengan hasil yang lebih tinggi dan lebih mudah (Manzoor et al., 2021).

1.2.3. Ekstraksi Konvensional

Metode ekstraksi tradisional atau konvensional merupakan metode yang sering digunakan untuk ekstraksi pigmen. Metode kovensional yang sering digunakan untuk ekstraksi seperti metode maserasi, soxhlet dan hidrodistilasi. Metode soxhlet membutuhkan pelarut dalam jumlah besar, waktu ekstraksi yang lama dan menyebabkan degradasi pigmen karena panas (Ngamwonglumlert et al., 2017). Hal tersebut menyebabkan ekstraksi maserasi banyak digunakan untuk ekstraksi pigmen alami.

Maserasi adalah metode ekstraksi dengan perendaman bahan dengan pelarut yang sesuai dengan senyawa aktif yang akan diambil dengan pemanasan rendah atau tanpa adanya proses pemanasan. Solven yang sering digunakan untuk ekstraksi

tergolong ke dalam senyawa alkoholik seperti etanol, methanol dan propanol. Etanol merupakan pelarut organik yang sering digunakan untuk mengekstraksi pewarna alami dari berbagai tumbuhan. Selain itu, etanol lebih aman daripada methanol. Etanol merupakan jenis cairan yang tak berwarna, mudah terbakar, mudah menguap dan merupakan alkohol yang paling sering digunakan dalam kehidupan sehari-hari (Basito, 2011). Etanol merupakan pelarut *foodgrade* yang termasuk kelompok GRAS (*Generally Recognized as Safe*) yaitu pernyataan aman bagi bahan tambahan pangan sehingga pelarut aman bagi kesehatan. Sementara, metanol dapat menyebabkan efek serius seperti asidosis dan kerusakan retina. Metanol dapat menyebabkan pergerakan tubuh yang tidak normal karena meminum minuman keras yang terkontaminasi methanol (Joshi & Adhikari, 2019). Sedangkan asam sitrat, asam asetat dan Asam klorida merupakan asam organik yang sering digunakan untuk ekstraksi pigmen (Basito, 2011).

Untuk pigmen yang larut dalam air seperti antosianin dan betalain, menggunakan air atau alkohol encer. Sedangkan pigmen yang tidak larut dalam air (lipofilik) menggunakan pelarut non-polar yang digunakan untuk ekstraksi pigmen seperti heksana (karotenoid dari kulit buah Gac), aseton (likopen), methanol (antosianin), asam trifluroasetat (betalain dari kulit buah naga). Metode ekstraksi konvensional menunjukkan jumlah konsumsi pelarut, waktu ekstraksi yang lebih lama, hasil yang lebih rendah, masalah stabilitas sehingga menghambat efisiensi ekstraksi serta investasi modal yang besar. Dengan kelemahan ini, teknik inovatif yang ramah lingkungan diperlukan untuk memungkinkan ekstraksi yang aman (Sharma et al., 2021).

1.2.4. Ekstraksi Non-Konvensional

1.2.4.1. *Ultrasound Assisted Extraction* (UAE)

Ultrasound Assisted Extraction (UAE) merupakan metode non konvensional yang menghasilkan rendemen lebih tinggi dan waktu proses lebih singkat. Metode *Ultrasound Assisted Extraction* (UAE) merupakan teknik ekstraksi dengan

memberikan gelombang ultrasonik pada bahan yang akan dilakukan ekstraksi (Widyasanti et al., 2018). Terdapat beberapa faktor yang terlibat pada proses ekstraksi UAE seperti jenis pelarut, intensitas amplitudo, waktu dan temperature, ukuran partikel, pH media ekstraksi.

Banyaknya jumlah komponen yang diekstrak dipengaruhi oleh faktor yang penting yaitu intensitas amplitudo dan waktu. Ekstraksi UAE terdiri dari kombinasi lama waktu ekstraksi dan amplitudo (Widyasanti et al., 2018). Ekstraksi UAE diklasifikasikan sebagai proses esktraksi non-termal dan memiliki kemampuan untuk melakukan ekstraksi pada suhu yang lebih rendah karena tidak adanya suhu panas yang masuk pada konsumsi pelarut rendah sehingga dapat digunakan untuk mengekstrak betalain yang sensitif terhadap panas (Ngamwonglumlert et al., 2017).

1.2.4.2. *Microwave assisted extraction* (MAE)

Ekstraksi MAE merupakan metode ekstraksi non konvensional yang digunakan untuk mengekstraksi senyawa bioaktif dari berbagai tanaman. Radiasi gelombang mikro menghasilkan panas sehingga dinding sel akan pecah sehingga terjadi difusi dari sampel ke pelarut dengan kecepatan ekstraksi yang tinggi (Sari et al., 2020). MAE terdapat beberapa keunggulan dibandingkan metode ekstraksi konvensional dalam hal hasil dan kualitas ekstrak yang lebih tinggi. Selain itu, penggunaan MAE sangat mengurangi waktu ekstraksi dan konsumsi pelarut (Melgar et al., 2019). Hasil ekstraksi MAE dipengaruhi oleh beberapa faktor yaitu penggunaan pelarut yang tepat, waktu ekstraksi, daya *microwave*, *matrix characteristics* yaitu ukuran partikel yang akan di ekstraksi dengan microwave dapat mempengaruhi perolehan kembali senyawa dan yang terakhir penggunaan termperatur yang tepat.

MAE telah diterapkan untuk pemulihan pigmen alami, seperti antosianin, kurkumin, karotenoid, flavonoid, safflomin A dan likopen (Martínez-Abad et al., 2020). Menurut (Manzoor et al., 2021) ditemukan bahwa MAE lebih efisien dibandingkan ekstraksi pelarut konvensional yang terdapat pada hasil ekstraksi

antosianin dan asam fenolat lebih tinggi dengan MAE bahkan ketika ekstraksi pelarut konvensional diperpanjang selama 20 menit.

1.2.4.3. *Pressurized liquid extraction* (PLE)

PLE menggunakan pelarut cair pada tekanan tinggi dan suhu yang sudah ditentukan untuk ekstraksi. Suhu tinggi akan menurunkan tegangan permukaan dan viskositas pelarut sehingga memungkinkan difusi yang lebih besar ke dalam matriks biologis. Tekanan tinggi, memaksa pelarut masuk ke dalam pori-pori matriks sehingga memungkinkan kontak yang lebih baik antara pelarut dan senyawa yang akan diekstraksi. Dengan demikian, PLE membutuhkan waktu yang lebih singkat dan melibatkan penggunaan pelarut yang lebih sedikit untuk ekstraksi (Manzoor et al., 2021).

Kelebihan utama PLE yaitu pelarut bertekanan tetap berada dalam fase cair yang memungkinkan ekstraksi pada suhu yang lebih tinggi dalam durasi yang lebih singkat. PLE dapat mengekstrak pigmen berbasis air dan minyak, tergantung pada pemilihan pelarut ekstraksi. Namun, PLE tidak dapat secara efektif mengekstrak pigmen yang sensitif panas karena metode ini melibatkan penggunaan suhu tinggi. Oleh karena itu, PLE biasanya digunakan untuk mengekstraksi pigmen yang tidak sensitif terhadap panas. Metode PLE membutuhkan modal dan biaya operasi yang tinggi karena penggunaan tekanan yang lebih tinggi untuk ekstraksi (Ngamwonglumlert et al., 2017).

Pigmen alami yang diekstraksi meliputi pigmen antosianin, betalain dan karotenoid dengan menggunakan limbah kulit buah-buahan dan memiliki kandungan antioksidan sehingga dapat dimanfaatkan untuk kesehatan. Metode ekstraksi yang digunakan meliputi metode konvensional seperti maserasi dan metode non konvensional seperti UAE, MAE, PLE. Terdapat kelebihan pada metode ekstraksi yang digunakan seperti memiliki kemampuan untuk melakukan ekstraksi pada suhu yang lebih rendah atau yang tidak sensitif terhadap panas. Dari metode ekstraksi

tersebut didapatkan hasil ekstraksi yang paling optimal untuk divalorisasi menjadi produk bernilai tambah sehingga tidak menyebabkan limbah yang mencemari lingkungan.

1.3. Perumusan Masalah

Berdasarkan dari latar belakang dan *review-review* yang telah dibaca, maka dapat ditemukan masalah yang akan diidentifikasi, sebagai berikut :

- Metode ekstraksi apakah yang optimal untuk mengekstrak senyawa bioaktif pada limbah kulit buah ?
- Bagaimana pemanfaatan pigmen dari limbah kulit buah ?

1.4. Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah :

- Mengetahui metode yang paling optimal untuk mengekstrak pigmen dan senyawa bioaktif dari limbah kulit buah.
- Mengetahui valorisasi pigmen dari limbah kulit buah.