

## **BAB II**

### **KAJIAN PUSTAKA DAN LANDASAN TEORI**

#### **A. Kajian Pustaka**

Kajian pustaka pada dasarnya digunakan untuk memperoleh suatu informasi tentang teori-teori yang berkaitan dengan judul penelitian dan digunakan untuk memperoleh landasan teori ilmiah. Dalam penelitian aktivitas antioksidan pada ekstrak jeruk siam, penulis menggunakan beberapa karya ilmiah yang memiliki kemiripan dengan penelitian ini, diantaranya yaitu:

*Pertama*, Miranda Novandinar (2010), mahasiswi program strata S-1 jurusan kimia, Universitas Pendidikan Indonesia, dalam skripsi yang berjudul “UJI AKTIVITAS ANTIOKSIDAN SIRUP BERBAHAN DASAR ROSELA (*Hibridus sabdariffa*)”, menyebutkan bahwa penelitian ini bertujuan untuk mengetahui aktivitas antioksidan sirup kelopak rosela yang dibuat dengan menggunakan variabel suhu, waktu pembuatan serta lama penyimpanan sirup pada suhu ruang tertentu ( $\pm 25^{\circ}\text{C}$ ). Aktivitas antioksidan sirup dianalisis menggunakan metode radikal DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) setiap hari selama empat hari penyimpanan termasuk pada hari pembuatannya menggunakan Spektrofotometer UV-Vis. Adanya aktivitas antioksidan pada sirup rosela mengakibatkan perubahan pada larutan DPPH dalam metanol yang direaksikan dengan larutan sirup rosela. Larutan DPPH yang semula berwarna ungu (violet) menjadi kuning pucat pada saat dicampurkan

dengan antioksidan yang dapat mendonorkan atom hidrogen, maka semua elektron pada radikal bebas DPPH menjadi berpasangan yang berakibat pada pudarnya warna ungu. Hasil pengukuran menunjukkan bahwa aktivitas antioksidan terbaik terjadi pada sirup rosela yang dibuat pada suhu 50 °C selama 20 menit pada hari ke-0 yaitu 60,31 % dan pada suhu 95 °C selama 40 menit pada hari ke-1 yaitu 67,11%. Semua jenis sirup rosela yang disimpan pada suhu ruang tertentu ( $\pm$  25 °C) mengalami penurunan aktivitas antioksidan setiap harinya.

Kedua, Wulan Nur Aprilanti (2010), jurusan kimia Universitas Pendidikan Indonesia dalam skripsi yang berjudul “PENENTUAN AKTIVITAS ANTIOKSIDAN EKSTRAK BERAS MERAH DAN BERAS HITAM SERTA PRODUK OLAHANNYA BERUPA NASI”. Tujuan penelitian ini adalah untuk mengetahui aktivitas beras merah, beras hitam, dan produk olahan dari kedua jenis beras tersebut berupa nasi yang dibuat dengan cara penanakan menggunakan dandang dan *ricecooker*. Seluruh sampel diekstraksi dengan cara maserasi menggunakan metanol. Ekstrak yang diperoleh dianalisis dengan menggunakan metanol. Ekstrak yang diperoleh dianalisis dengan menggunakan metode radikal DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhidrazyl) untuk menguji aktivitas antioksidan dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Hasil penelitian menunjukkan aktivitas antioksidan ekstrak beras merah, beras hitam dan beras putih berturut-turut adalah 95,94% ; 81,15% ; dan 72,27% . Hasil uji fitokimia pada ekstrak beras merah dan ekstrak beras hitam positif mengandung senyawa alkoloid, flavonoid, terpenoid, tanin,

kuinon dan antosiaian, sedangkan pada ekstrak beras putih hanya positif senyawa golongan alkoloid dan terpenoid.

Karya ilmiah ini memiliki persamaan dengan penelitian sebelumnya yaitu sama-sama menggunakan metode radikal DPPH (*(2,2-diphenyl-1-picrylhidrazyl)*) dalam menguji aktivitas antioksidan pada sampel. Sedangkan perbedaan dari penelitian-penelitian terdahulu adalah metode dalam mengekstraksi sampel. Dalam karya ilmiah ini, sampel yang akan diuji disaring menggunakan kertas whatman nomor 42, perbedaan yang lain adalah sampel yang diuji disini adalah jeruk siam (*Citrus nobilis* LOUR var.*microcarpa* Hassk).

## B. Kerangka Teoritik

### 1. Jeruk Siam

#### a. Deskripsi Jeruk Siam

Jeruk siam merupakan anggota jeruk keprok dan memiliki nama ilmiah *Citrus nobilis* LOUR var.*microcarpa* Hassk. Jeruk siam menduduki posisi teratas dibandingkan dengan jeruk lain, karena diperkirakan sekitar 60% kebutuhan akan buah jeruk dipenuhi oleh jeruk siam. Kelebihan jeruk ini antara lain rasanya manis, harum, mengandung banyak air, dan harganya relatif murah. Secara sistematis jeruk siam termasuk di dalam klasifikasi berikut ini:

Subgenus : Eucitrus, Papeda

Genus : Citrus

Subtribe : Citrinae

Tribe : Citreae  
Subfamili : Aurantioideae  
Famili : Rutaceae  
Spesies : Citrus nobilis  
Varietes : *Citrus nobilis* LOUR var.microcarpa Hassk.



**Gambar 2.1** Jeruk Siam

Jeruk siam seperti pada Gambar 2.1 memiliki beberapa ciri khas yakni: kulit buahnya tipis (sekitar 2 mm), permukaannya halus, licin, mengkilap, dan menempel lekat pada daging buah. Dasar buahnya berleher pendek dengan puncak berlekuk. Tangkai buahnya pendek dengan panjang sekitar 3 cm dan berdiameter 2,6 mm. Biji buahnya berbentuk ovoid, warnanya putih kekuningan dengan ukuran sekitar 20 biji. Berat buah jeruk sekitar 75,6 gram. Satu pohon rata-rata dapat menghasilkan sekitar 7,3 Kg buah.

## b. Macam-Macam Jeruk Siam

Pada dasarnya jeruk siam berasal dari siam (Muangthai). Orang siam menyebut buah ini dengan nama *som kin wan*. Mungkin karena orang Indonesia sulit untuk menyebut nama tersebut, maka lebih mudahnya jeruk ini disebut berdasarkan nama daerah asalnya, yaitu siam. Kelatahan ini terjadi secara terus menerus setelah tanaman ini mengalami perkembangan. Hal ini terlihat dari pemberian nama terhadap macam-macam jeruk siam seperti: jeruk siam Pontianak, jeruk siam Palembang, jeruk siam garut, jeruk siam jati barang, jeruk siam Klaten, jeruk siam Kroya, jeruk siam padang, dan lain-lain.

Sebenarnya macam-macam jeruk siam ini tidak jauh berbeda satu dengan lainnya. Perbedaan tersebut kecil sekali, biasanya dalam hal ini warna kulit, keharuman, dan rasa yang sedikit berbeda. Perbedaan ini biasanya timbul karena berbeda daerah penanamannya. Tempat yang berbeda juga berpengaruh terhadap karakteristik buahnya. Biasanya hanya orang-orang yang sudah lama berkecimpung dalam dunia jeruk yang dapat membedakan secara pasti perbedaan macam-macam jeruk ini.<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup> Ade Iwan Setiawan dan Yani Trisnawati, *Peluang Usaha dan Pembudidayaan Jeruk Siam*, (Jakarta: Penebar Swadaya, 1996), hlm. 7-10

### c. Kandungan Kimia Buah Jeruk

Buah jeruk terdiri dari bermacam-macam kandungan gizi yang sangat baik untuk tubuh. Kandungan kimia buah jeruk dapat bervariasi karena dipengaruhi oleh banyak faktor seperti kondisi pertumbuhan, umur pohon, akar bawah, kultivar, dan iklim. Beberapa kandungan kimia yang penting dalam buah jeruk adalah:

#### 1) Gula

Gula yang ada pada buah jeruk adalah glukosa, fruktosa, dan sukrosa. Kematangan buah adalah faktor utama yang mempengaruhi kandungan gula dalam buah jeruk.

#### 2) Polisakarida

Polisakarida dalam buah jeruk adalah selulosa dan zat pectin. Polisakarida non-pati yang terdapat dalam buah jeruk sering dikenal sebagai serat makanan yang membantu memperlambat proses pengosongan lambung sehingga tidak menjadi lapar.

#### 3) Asam Organik

Asam dari buah jeruk didapat dari asam organik, terutama asam sitrat dan malat. Asam organik lainnya ditemukan dalam jumlah kecil yaitu: suksinat, malonat, laktat, oksalat, fosfat, tartarat, adipat, dan asam isocitric. Konsentrasi asam dalam

buah jeruk dapat dipengaruhi oleh kematangan, penyimpanan, iklim, dan suhu.

#### 4) Lipid

Lipid dalam buah jeruk termasuk asam lemak sederhana yang terdapat dalam biji. Fosfolipid dan lipid kompleks dalam buah dan komponen kutikula. Terdapat sekitar 0,1 % dari sari buah jeruk. Asam lemak yang biasa ditemukan dalam sari jeruk adalah palmitat, palmitoleat, oleat, linoleat, dan asam linolenat.

#### 5) Karotenoid

Warna buah jeruk disebabkan oleh adanya karotenoid. Warna tersebut berkisar dari oranye gelap pada jeruk merah hingga kuning muda pada lemon. Studi terbaru pada komposisi karotenoid berbagai jenis jeruk kecuali jeruk nipis, mengandung kriptosantin dan lutein dalam jumlah yang cukup besar. Karotenoid yang terdapat dalam jeruk nipis adalah -karotenoid dan lutein.

#### 6) Vitamin

Vitamin yang terdapat dalam buah jeruk adalah asam askorbat. Sari jeruk biasanya mengandung seperempat dari total asam askorbat dalam buah. Vitamin lain dari sari jeruk dalam jumlah yang beragam meliputi tiamin, riboflavin, niasin,

asam pantotenat, inositol, biotin, vitamin A, vitamin K, pyridoxine, asam *paminobenzoic*, kolin, dan asam folat.

#### 7) Unsur anorganik

Umumnya buah jeruk kaya akan kalium dan nitrogen, yang menyumbang sekitar 80 % dari total mineral (Izquierdo dan Sendra, 1993). Unsur anorganik lain yang ditemukan dalam sari jeruk adalah kalsium, besi, fosfor, magnesium, dan klorin (Nagi, 1977). Konsentrasi unsur-unsur ini mungkin bervariasi tergantung pada kondisi geografis, variasi musiman, dan tingkat pemupukan. Dengan demikian kehadiran unsur-unsur anorganik telah diusulkan untuk melacak asal-usul geografis buah jeruk.

#### 8) Flavonoid

Flavonoid dalam buah jeruk ada dalam konsentrasi tinggi dan mudah terisolasi. Tiga kelompok utama flavonoid adalah flavanon, flavon, dan antosianin. Umumnya flavanon ditemukan dalam jumlah yang lebih tinggi sedangkan flavon dan antosianin ditemukan dalam jumlah kecil. Hespiridin dalam flavonoid utama yang ditemukan dalam jeruk manis dan lemon, sedangkan naringin adalah

flavonoid yang memberikan rasa pahit dalam jeruk bali.<sup>2</sup>

Hesperidin diidentifikasi secara kuantitatif dengan membandingkan daerah puncak dengan larutan standar lainnya yang dideteksi menggunakan Spektrofotometer. Hesperidin merupakan golongan flavanon pada flavonoid, yang dapat ditemukan dalam berbagai jenis jeruk dan telah dilaporkan bahwa hesperidin kaya akan antioksidan, antikarsinogenik, antipotensif, dan antimicrobial.<sup>3</sup>

#### 9) Limonoid

Limonin adalah satu-satunya limonoid yang ditemukan dalam jumlah yang signifikan dalam buah jeruk dan memberi rasa pahit.<sup>4</sup> Limonin merupakan cairan hidrokarbon siklik yang diklasifikasikan sebagai terpene dan tak memiliki warna. *Limonene* diambil dari kata lemon yang dikarenakan limonin didapat dari kulit jeruk lemon.

---

<sup>2</sup> Jorry Dharmawan, Characterization of Volatile Compounds in Selected Citrus Fruits From Asia, *Tesis*, (Singapura: The Degree of Doctor of Philosophy Department of Chemistry National University of Singapore, 2008), hlm. 17-20

<sup>3</sup> M. Fadlinizal Abd Ghafar, *et.al.*, “*Flavoid, Hespiridin, Total Phenolic Content and Antioxidant Activities from Citrus Species*” Full Length Research Paper, (vol. 9 (3), Januari 2010), hlm. 328

<sup>4</sup> Jorry Dharmawan, Characterization of Volatile Compounds in Selected Citrus Fruits From Asia, hlm. 20

Dosis tinggi limonin telah terbukti dapat menyebabkan kanker ginjal pada tikus jantan. Limonin memiliki zat yang dapat membuat iritasi kulit dan pernapasan. Limonin dapat dibuat sebagai makanan, produk kosmetik, parfum, dan obat serta digunakan sebagai botani insektisida dan dapat ditambahkan kedalam pelarut atau produk pembersih.<sup>5</sup>

Dari penelitian yang dilakukan oleh Anna R. Protegente dkk, menunjukkan bahwa dalam jeruk manis kaya akan vitamin C dan flavanon yang tergolong kedalam keluarga flavonoid. Beberapa jenis jeruk manis juga memiliki kandungan antosianin yang tinggi, digunakan sebagai pewarna alami pada produk makanan.<sup>6</sup>

#### d. Manfaat Buah Jeruk

Buah jeruk tidak hanya dapat dinikmati rasanya yang segar saja, melainkan sebagai pelepas dahaga dan sebagai buah pencuci mulut yang dapat dimanfaatkan sebagai obat. Sehubungan dengan tingginya kadar vitamin C pada buah jeruk, maka buah jeruk dapat diolah menjadi tablet-tablet vitamin C atau dimakan langsung untuk

---

<sup>5</sup> Wikipedia, “Limonine”, dalam <http://en.wikipedia.org/wiki/Limonene>, diakses 5 April 2013.

<sup>6</sup> Anna R. Protegente, *et.al.*, “The Compotional Characterization and Antioxidant Activity of Fresh Juices from Sicilian Sweet Orange (*Citrus Sinensis L. Osbeck*)”*taylor & francis healthsciences*, (vol. 37, November 2003), hlm. 681

menyembuhkan penyakit *ging givatis* (gusi berdarah) dan penyakit influenza.<sup>7</sup>

Hasil penelitian di IPB sari buah jeruk dalam kemasan tetra pak adalah 12 mg perkemasan (250 mL), dan pada kemasan botol sekitar 18 mg. Perbedaan ini terjadi karena pada proses pengemasan dengan tetra pak digunakan pada suhu 140 °C. Sementara pada pengemasan botol suhu pemanasannya 98 °C. Jadi jika seseorang memerlukan 60 mg vitamin C per hari, maka ia memerlukan 5 kemasan tetra pak minuman sari buah jeruk untuk memenuhi kebutuhan tersebut.<sup>8</sup> Selain manfaat diatas, vitamin C juga dapat mencegah infeksi telinga yang berulang-ulang, dan juga dapat menurunkan resiko kanker usus besar karena membantu mengusir radikal bebas yang dapat menyebabkan kerusakan DNA. Kaya vitamin B6 yang dapat menjaga tekanan darah tetap normal dan mendukung produksi hemoglobin dalam tubuh.<sup>9</sup>

Jeruk memiliki kandungan flavonoid yang berlimpah seperti flavanpis yang berfungsi sebagai

---

<sup>7</sup> AAK, *Budidaya Tanaman Jeruk*, (Yogyakarta: Kanisius, 1999), hlm. 16

<sup>8</sup> Ali Khomsan, *Pangan dan Gizi Untuk Kesehatan*, (Jakarta: Raja grafindo, 2004), hlm. 143

<sup>9</sup> Usman, Kaprianto, “Manfaat Jeruk Untuk Kesehatan”, dalam <http://www.lagalus.com.2012/02/manfaat-jeruk-.html/>, diakses 14 April 2013.

antioksidan penangkal radikal bebas penyebab kanker. Flavonoid juga mencegah terjadinya reaksi oksidasi LDL (*low density lipoprotein*) yang menyebabkan darah mengental dan mencegah pengendapan lemak pada dinding pembuluh darah.

Jeruk juga kaya akan kandungan gula buah yang dapat memulihkan energi secara cepat. Jeruk juga kaya akan serat (*dietary fiber*) yang dapat mengikat zat karsinogen di dalam saluran pencernaan. Manfaatnya sembelit, wasir, dan kanker kolon bisa dihindari. Jeruk juga kaya akan serat yang akan dapat memperlancar proses pencernaan.<sup>10</sup>

## 2. Antioksidan

### a. Deskripsi Antioksidan

Antioksidan merupakan senyawa pemberi elektron (*elektron donor*) atau reduktan. Senyawa ini memiliki berat molekul kecil, tetapi mampu menginaktivasi berkembangnya reaksi oksidasi, dengan cara mencegah terbentuknya radikal. Antioksidan juga merupakan senyawa yang dapat menghambat reaksi oksidasi, dengan mengikat radikal bebas dan molekul yang sangat reaktif. Akibatnya, kerusakan sel dapat terhambat.

---

<sup>10</sup> Sekar TR, *Manfaat Buahan-Buahan di Sekitar Kita*, (Yogyakarta: Siklus, 2011), hlm. 55-56

Para ahli biokimia menyebutkan bahwa radikal bebas merupakan salah satu bentuk senyawa oksigen reaktif yang secara umum diketahui sebagai senyawa yang memiliki elektron tak berpasangan. Senyawa ini terbentuk di dalam tubuh, dipicu oleh bermacam-macam faktor. Radikal bebas bisa terbentuk misalnya, ketika komponen makanan diubah menjadi bentuk energi melalui proses metabolisme. Pada proses metabolisme ini, sering kali terjadi kebocoran elektron. Dalam kondisi demikian, mudah sekali terbentuk radikal bebas seperti anion superokksida, hidroksil, dan lain-lain. Radikal bebas juga terbentuk dari senyawa lain yang bukan radikal bebas. Misalnya hidrogen perokksida ( $H_2O_2$ ), ozon, dan lain-lain. Kedua kelompok senyawa tersebut sering diistilahkan sebagai senyawa oksigen reaktif (SOR).

Tanpa disadari, dalam tubuh kita terbentuk radikal bebas secara terus menerus, baik melalui proses metabolisme sel normal, peradangan, kekurangan gizi, dan akibat respon terhadap pengaruh diluar tubuh. Seperti polusi lingkungan, ultraviolet (UV), asap rokok, dan lain-lain. Konsumsi antioksidan dalam jumlah yang memadai dilaporkan dapat menurunkan kejadian penyakit generatif. Seperti kardiovaskular, kanker, *atherosklerosis*, dan lain-lain. Konsumsi makanan yang mengandung antioksidan juga dapat meningkatkan status imunologis dan

menghambat timbulnya penyakit degeneratif akibat penuaan. Oleh sebab itu, kecukupan asupan antioksidan secara optimal diperlukan pada semua kelompok umur.<sup>11</sup>

Berkaitan dengan reaksi oksidasi di dalam tubuh, status antioksidan merupakan parameter penting untuk memantau kesehatan seseorang, tubuh manusia memiliki sistem antioksidan untuk menangkal reaktivitas radikal bebas yang secara kontinyu dibentuk sendiri oleh tubuh. Bila jumlah senyawa di dalam oksigen reaktif ini melebihi jumlah antioksidan di dalam tubuh, kelebihannya akan menyerang komponen lipid, protein, maupun DNA, sehingga mengakibatkan kerusakan-kerusakan yang disebut stres oksidatif. Namun demikian, reaktivitas radikal bebas dapat dihambat melalui 3 cara berikut, yaitu:

- 1) Mencegah atau menghambat pembentukan radikal bebas baru.
- 2) Menginaktivasi atau menangkap radikal dan memotong propagasi (pemutusan rantai).
- 3) Memperbaiki kerusakan oleh radikal.

Penggunaan antioksidan secara berlebihan menyebabkan lemah otot, mual, pusing, dan kehilangan kesadaran. Sedangkan penggunaan dosis rendah secara

---

<sup>11</sup> Hery Winarsi, *Antioksidan Alami dan Radikal Bebas*, (Yogyakarta: Kanisius, 2007), hlm. 19-20

terus-menerus menyebabkan tumor kandung kemih, kanker sekitar lambung, dan kanker paru-paru.<sup>12</sup>

Tidak selamanya senyawa oksigen reaktif yang terdapat di dalam tubuh merugikan. Pada kondisi-kondisi tertentu keadaanya sangat dibutuhkan. Misalnya, untuk membunuh bakteri yang masuk kedalam tubuh. Oleh sebab itu, keberadaannya harus dikendalikan oleh sistem antioksidan dalam tubuh.

Antioksidan dapat berupa enzim (misalnya super oksida dismutase atau SOD, katalase dan glutation peroksidase), vitamin (misalnya Vitamin E, C, A dan  $\beta$ -karoten), dan senyawa lain, misalnya flavonoid, albumin, bilirubin, seruloplasmin, dan lain-lain). Antioksidan enzimatis merupakan sistem pertahanan utama terhadap kondisi stres oksidatif. Antioksidan oksidatis bekerja dengan cara mencegah terbentuknya senyawa radikal bebas baru.

Disamping antioksidan yang bersifat enzimatis, ada juga antioksidan non-enzimatis yang dapat berupa senyawa nutrisi maupun non-nutrisi. Antioksidan non-enzimatis berfungsi menangkap senyawa oksidan serta mencegah terjadinya reaksi berantai. Antioksidan non-

---

<sup>12</sup> Wisnu Cahyadi, *Bahan Tambahan Pangan*, (Jakarta: Bumi Aksara, 2009), hlm. 135

enzimatis banyak ditemukan dalam sayuran maupun buah-buahan, biji-bijian, serta kacang-kacangan.<sup>13</sup>

Secara teoritis, antioksidan akan kehilangan potensi jika tidak mempunyai kemampuan lagi untuk mengikat hidrogen atau elektron. Beberapa jenis antioksidan, terutama golongan penolat bersifat dapat menguap dalam suhu kamar, terlebih pada proses penggorengan. Kehilangan antioksidan disebabkan oleh penguapan akibat degradasi molekul, terutama pada suhu yang tinggi.<sup>14</sup>

### b. Klasifikasi Antioksidan

Secara umum antioksidan dikelompokkan menjadi 2 yaitu, antioksidan enzimatis dan non-enzimatis. Antioksidan enzimatis misalnya enzim superokksida dismutase (SOD), katalase, glutation peroksidase. Antioksidan enzimatis masih dibagi lagi menjadi dua kelompok yaitu:

- 1) Antioksidan larut lemak, seperti tokoferol, karotenoid, flavonoid, quinon, dan bilirubin.
- 2) Antioksidan larut air, seperti asam askorbat, asam urat, dan protein pengikat logam.

---

<sup>13</sup> Hery Winarsi, *Antioksidan Alami dan Radikal Bebas*, (Yogyakarta: Kanisius, 2007), hlm. 21-23

<sup>14</sup> Ketaren S, *Pengantar Teknologi Minyak dan Lemak Pangan*, (Jakarta: UI-Press, 1986), hlm. 128-129

Antioksidan enzimatis dan non-enzimatis tersebut bekerja sama memerangi aktivitas senyawa oksidan dalam tubuh. Terjadinya stres oksidatif dapat dihambat oleh kerja enzim-enzim antioksidan dalam tubuh dan antioksidan non-enzimatis.

Berdasarkan mekanisme kerjanya, antioksidan digolongkan menjadi tiga kelompok, yaitu:

1) Antioksidan Primer (Antioksidan Endogenus)

Suatu senyawa dikatakan sebagai antioksidan primer apabila dapat membersihkan atom hidrogen secara cepat kepada senyawa radikal, kemudian radikal antioksidan yang terbentuk segera berubah menjadi senyawa yang lebih stabil. Antioksidan primer disebut juga antioksidan enzimatis. Antioksidan primer meliputi enzim super oksida dismutase (SOD), katalase dan glutation peroksidase (GSH-Px).

Sebagai antioksidan, enzim-enzim tersebut menghambat pembentukan radikal bebas, dengan cara memutus reaksi berantai (polimerisasi), kemudian mengubahnya menjadi produk yang lebih stabil. Enzim katalase dan glutation peroksidase bekerja dengan mengubah  $H_2O_2$  menjadi  $H_2O$  dan  $O_2$ , sedangkan SOD bekerja dengan mengkatalisis reaksi

dismutasi dari radikal anion superoksid menjadi  $H_2O_2$ .

2) Antioksidan Sekunder (Antioksidan Eksogenus)

Antioksidan sekunder disebut juga antioksidan eksogenus atau antioksidan non-enzimatis. Dalam sistem pertahanan ini, terbentuknya senyawa oksigen reaktif dihambat dengan cara pengelatan metal atau dirusak pembentukannya. Pengelatan metal terjadi dalam cairan ekstra seluler. Kerja antioksidan non-enzimatis yaitu dengan cara memotong reaksi oksidasi berantai dari radikal bebas atau dengan cara menangkapnya. Akibatnya, radikal bebas tidak akan bereaksi dengan komponen seluler.

Antioksidan sekunder meliputi vitamin E, vitamin C, -karoten, flavonoid, asam urat, bilirubin dan albumin. Vitamin C dan karotenoid banyak terdapat dalam buah-buahan dan sayuran.

Menurut Ames, et. al. (1993) melaporkan bahwa orang dalam diet rendah sayuran dan buah-buahan dua kali lebih beresiko terkena penyakit kanker, jantung dan katarak, dibandingkan dengan orang diet tinggi bahan makanan tersebut. Berdasarkan pernyataan tersebut direkomendasikan kepada 9% orang Amerika untuk mengkonsumsi buah-buahan dan sayuran lima kali lebih banyak

daripada konsumsi pada umumnya, guna memperbaiki kesehatan.

### 3) Antioksidan tersier

Kelompok antioksidan tersier meliputi sistem enzim *DNA-Repair* dan metionin sulfoksida reduktase. Enzim-enzim ini berfungsi dalam perbaikan biomolekuler yang rusak akibat reaktivitas radikal bebas. Kerusakan DNA yang terinduksi senyawa radikal bebas dicirikan oleh rusaknya *Single* dan *Double strand* baik gugus non-basa maupun basa.<sup>15</sup>

Menurut komposisinya antioksidan dibagi menjadi dua yaitu, antioksidan sintetik dan antioksidan alami. antioksidan sintetik antara lain butil hidroksil anisol (BHA), butil hidroksitoluena (BHT), propel gallat, dan etoksiquinon.<sup>16</sup> Sedangkan antioksidan alami dapat dijelaskan berdasarkan Tabel 2.1. dibawah ini.

**Tabel 2.1.** Antioksidan Alami

Tanaman	Jenis Yang Berkhasiat Antioksidan
Sayur-sayuran	Brokoli, kubis, lobak, wortel, tomat, bayam, cabe, buncis, pare,

---

<sup>15</sup> Hery Winarsi, *Antioksidan Alami dan Radikal Bebas*, (Yogyakarta: Kanisius, 2007), hlm. 79-81

<sup>16</sup> Wisnu Cahyadi, *Bahan Tambahan Pangan*, (Jakarta: Bumi Aksara, 2009), hlm. 134

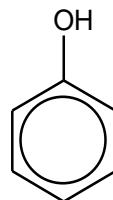
	leunca, jagung, kangkung, takokak, mentimun.
Buah-buahan	Angur, alpokat, jeruk, kiwi, semangka, markisa, apel, belimbing, pepaya, kelapa.
Rempah	Jahe, temulawak, kunyit, lengkuas, temputih, kencur, kapulaga, bangle, temugiring, lada, cengkeh, pala, asam jawa, asam kandis.
Tanaman lain	Teh, ubu jalar, kedelai, kentang, keluwak, labu kuning, pete cina.

Dari Tabel 2.1. diketahui banyak sekali tumbuhan yang kita konsumsi tiap harinya mengandung antioksidan. Senyawa antioksidan tersebut tersebar pada berbagai bagian tumbuhan seperti akar, batang, kulit, ranting, daun, bunga, buah, dan biji. Antioksidan alami ini berfungsi sebagai reduktor, penekan oksigen singlet pemerangkap radikal bebas, dan sebagai pengkelat logam. Secara kimiawi antioksidan alami yang terdapat dalam tumbuhan ini, terutama berasal dari golongan senyawa turunan fenol seperti flavonoid, turunan senyawa asam hidrosiamat, kumarin, tokoferol, dan asam organik.

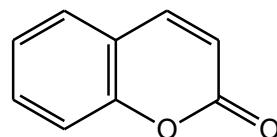
Aktivitas antioksidan dalam berbagai tanaman diatas diperkirakan mempunyai kekuatan sedang sampai tinggi. Beberapa ekstrak tanaman yang

telah diketahui mempunyai aktivitas antioksidan tinggi antara lain dari golongan rempah-rempah seperti ekstrak cengkeh, jahe, temulawak, Kayu manis dan pala. Kemudian ekstrak bunga *Rosmarinus officinalis*, ekstrak cabe, daun teh, daun dewa, buah merah diketahui juga mempunyai aktivitas antioksidan yang tinggi. Khususnya untuk rempah-rempah, aktivitas antioksidan kering umumnya lebih aktif daripada rempah-rempah segar.<sup>17</sup>

Gambar 2.2, 2.3, dan 2.4 merupakan struktur kimia dari beberapa antioksidan yang ditemukan di alam yaitu:



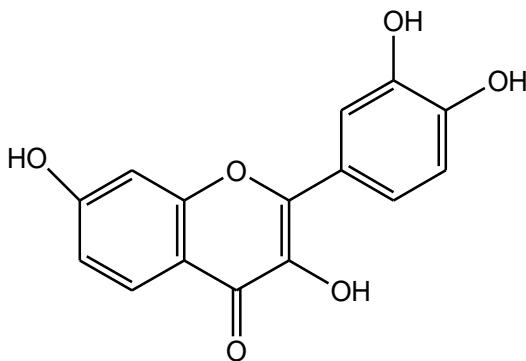
**Gambar 2.2** Fenol



**Gambar 2.3** Kumarin

---

<sup>17</sup> Putra, Sinly Evan, “Antioksidan Alami Disekitar Kita”, dalam [http://Chem-is-try.org/artikel\\_kimia/\\_kimia\\_pangan/\\_antioksi\\_dan\\_ alami-disekitar-kita](http://Chem-is-try.org/artikel_kimia/_kimia_pangan/_antioksi_dan_ alami-disekitar-kita), Diakses 13 November 2012.



**Gambar 2.4 Flavonoid**

### c. Mekanisme Kerja Antioksidan

Mekanisme antioksidan dibagi menjadi dua yaitu:

- 1) Mekanisme pemutusan reaksi berantai radikal bebas dengan mendonorkan atom hidrogen. Antioksidan (AH) dapat memberikan atom hidrogen secara cepat pada radikal bebas ( $R^{\bullet}$ ,  $ROO^{\bullet}$ ), sementara radikal antioksidan ( $A^{\bullet}$ ) yang terbentuk memiliki keadaan yang lebih stabil dibandingkan radikal bebas. Contoh antioksidan ini adalah flavonoid, tokoferol, dan senyawa tiol yang dapat memutus rantai reaksi propagasi dengan menyumbang elektron pada peroksi radikal dalam asam lemak.
- 2) Memperlambat laju autoantioksidan dengan berbagai mekanisme diluar mekanisme pemutusan rantai autoantioksidan dengan pengubahan radikal bebas kebentuk yang lebih stabil. Mekanismenya antara lain

menghilangkan penginisiasi radikal oksigen maupun enzim yang menginisiasi radikal bebas yaitu dengan menghambat enzim pengoksidasi, penginisiasi enzim pereduksi dan mereduksi oksigen tanpa membentuk spesies radikal yang reaktif. Contoh antioksidan sekunder adalah Vitamin C, beta karoten asam urat, bilirubin, dan albumin.<sup>18</sup>

### 3. Fitokimia

Fitokimia atau kadang disebut fitonutrien, dalam arti luas adalah segala jenis zat kimia atau nutrien yang diturunkan dari sumber tumbuhan, termasuk sayuran dan buah-buahan. Fitokimia memiliki efek yang menguntungkan bagi kesehatan atau memiliki peran aktif bagi pencegahan penyakit.<sup>19</sup>

#### a. Flavonoid

Flavonoid atau bioflavonoid (berasal dari kata Latin *flavus* yang berarti kuning, warna flavonoid di alam) adalah kelas metabolit sekunder pada tanaman. Flavonoid merupakan pigmen tumbuhan yang paling penting sebagai pewarna pada bunga seperti warna kuning, merah atau biru. Pigmentasi pada kelopak

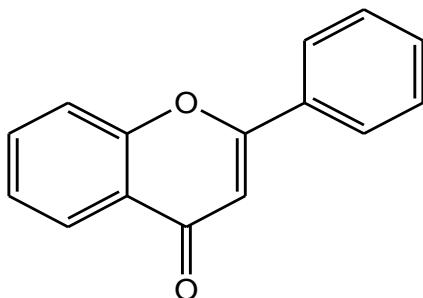
---

<sup>18</sup> Wulan Nur Aprilianti, Penentuan Aktivitas Antioksidan Ekstrak Beras Merah dan Beras Hitam dan Produk Olahannya Berupa Nasi. *Skripsi*, (Bandung: Program Strata Satu Universitas Pendidikan Indonesia, 2010), hlm. 15-16

<sup>19</sup> Wikipedia, “Fitokimia”, dalam <http://id.wikipedia.org/wiki/Fitokimia>, diakses pada tanggal 14 April 2013

digunakan untuk menarik hewan sebagai proses penyerbukan pada bunga.

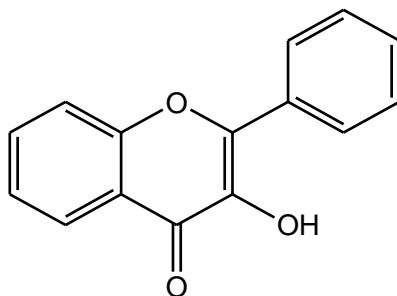
Flavonoid ditemukan diberbagai jenis jeruk, berry, bawang (terutama bawang merah), peterseli, teh (terutama teh putih dan hijau), anggur merah, dan *dark* coklat (dengan kadar *cocoa* 70%). Bioflavonoid pada jeruk yaitu hesperidin (glikosida dari flavanone hesperetin), quercitrin, rutin (dua glikosida flavonol dari quercetin), dan flavon tangeritin. Flavon, flavonol dan flavanon yang tersebar pada berbagai tumbuhan digambarkan pada gambar 2.5, 2.6, dan 2.7 dibawah ini.<sup>20</sup>



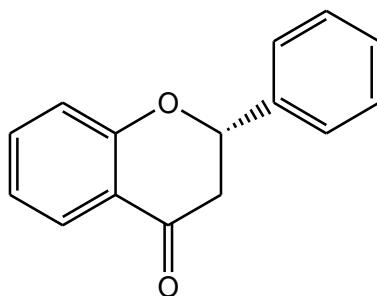
**Gambar 2.5.** Flavon (Luteolin, Apigenin, Tangeritin)

---

<sup>20</sup> Wikipedia, “Flavonoid”, <http://id.wikipedia.org/wiki/Flavonoid>, diakses pada tanggal 14 April 2013



**Gambar 2.6.** Flavonol (Quercitin, Kaempferol, Fisetin)



**Gambar 2.7.** Flavanon (Hesperidin, Naringinin, Eriodictyol)

Sebagai antioksidan flavonoid dapat menghambat penggumpalan sel-sel darah, merangsang produksi nitrit yang dapat melebarkan (relaksasi) pembuluh darah, dan juga menghambat pertumbuhan sel kanker. Senyawa flavonoid memiliki afinitas yang sangat kuat terhadap ion Fe (Fe diketahui dapat mengatalisis beberapa proses yang menyebabkan terbentuknya radikal bebas).

Aktivitas antioksidan flavonoid tidak hanya melalui strukturnya, tetapi juga keberadaannya dalam

membran. Efek proteksi flavonoid penting untuk diaplikasikan pada penyakit-penyakit yang diakibatkan oleh radikal bebas. Dari hasil-hasil penelitian, tampak bahwa peran antioksidan non-enzimatis berkaitan erat dengan kerja antioksidan enzimatis.<sup>21</sup>

### b. Terpenoid

Terpenoid atau kadang-kadang disebut sebagai isoprenoid berasal dari lima karbon unit isoprena. Lipid dapat ditemukan di semua jenis makhluk hidup, dan merupakan golongan terbesar yang diproduksi di alam.

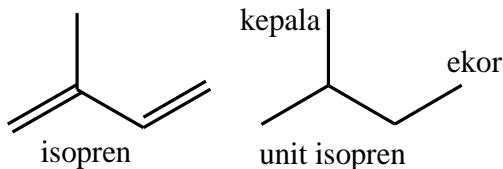
Terpenoid pada tanaman digunakan secara luas sebagai pemberi aroma. Terpenoid memiliki peranan dalam obat herbal tradisional dan berfungsi sebagai anti bakteri, anti neoplastik, dan fungsi-fungsi farmasi lainnya. Terpenoid berperan dalam aroma kayu putih, rasa kayu manis, cengkeh, jahe, pemberi warna kuning pada bunga matahari, dan warna merah pada tomat.

Senyawa terpenoid terdapat hampir diseluruh jenis tumbuhan dan penyebarannya juga hampir di semua bagian (jaringan) tumbuhan mulai dari akar, batang dan kulit, bunga, buah, dan paling banyak terdapat di daun. Bahkan beberapa batang dan eksudat (getah atau damar)

---

<sup>21</sup> Hery Winarsi, *Antioksidan Alami dan Radikal Bebas*, hlm. 185-191

tumbuhan juga mengandung terpenoid.<sup>22</sup> Gambar 2.8 merupakan bentuk molekul dari terpenoid.



**Gambar 2.8 Terpenoid**

#### 4. Vitamin C

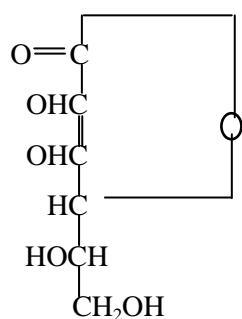
Vitamin C atau L-asam askorbat merupakan antioksidan yang larut dalam air. Senyawa ini merupakan bagian dari sistem pertahanan tubuh terhadap senyawa oksigen reaktif dalam plasma dan sel. Dalam keadaan murni vitamin C berbentuk kristal putih dengan berat molekul 176,13 dan rumus molekul  $C_6H_6O_6$ .

Asam askorbat dapat meningkatkan fungsi imun dengan menstimulasi produksi interferon (protein yang melindungi sel dari serangan virus). Antioksidan vitamin C mampu bereaksi dengan radikal bebas, kemudian mengubahnya menjadi radikal askorbil. Senyawa radikal terakhir ini akan segera berubah menjadi askorbat dan dehidroaskorbat.

---

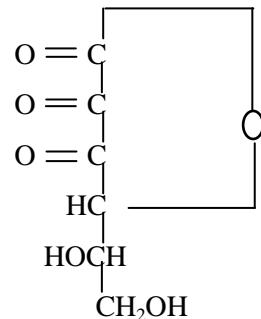
<sup>22</sup> Wikipedia, “Terpenoid”, dalam <http://id.wikipedia.org/wiki/terpenoid>, diakses pada tanggal 14 April 2013

Asam askorbat juga memiliki peran penting dalam berbagai proses fisiologis tanaman, termasuk pertumbuhan deferensiai, dan metabolismenya. Askorbat berperan sebagai reduktor untuk berbagai radikal bebas. Selain itu juga meminimalkan terjadinya kerusakan yang disebabkan oleh stres oksidatif. Gambar 2.9 dan 2.10 dibawah ini menunjukkan bentuk struktur asam L-askorbat dan asam L-dehidroaskorbat



**Gambar. 2.9**

Asam L-askorbat



**Gambar. 2.10**

Asam L-dehidroaskorbat

Pada umumnya, penggunaan vitamin C sebagai antioksidan berkombinasi dengan sumber antioksidan lain. Asupan vitamin C dan E yang rendah dapat berdampak pada rendahnya kadar Vitamin C dalam darah. Keadaan seperti ini dapat mempermudah seseorang terkena katarak (kekurangan

lensa mata), yang akan diperparah jika orang tersebut mempunyai kebiasaan merokok.<sup>23</sup>

Kebutuhan vitamin C setiap orang berbeda-beda tergantung kebiasaan hidup masing-masing orang. Pada remaja, kebiasaan yang berpengaruh diantaranya adalah merokok, minum kopi, minuman beralkohol, mengkonsumsi obat tertentu seperti obat anti kejang, antibiotik, obat tidur dan tetra siklin. Kebiasaan merokok menghilangkan 25 % vitamin C dalam darah. Pemenuhan kebutuhan vitamin C bisa diperoleh dengan mengkonsumsi beraneka ragam buah dan sayuran, seperti jeruk, arbei, tomat, stroberi, aspargarus, kol, susu, mentega, ikan, kentang , dan hati.<sup>24</sup>

## 5. Uji Aktivitas Antioksidan

Metode DPPH digunakan untuk mengevaluasi kemampuan antioksidan untuk mengikat radikal bebas yang merupakan faktor utama dalam kerusakan biologis yang disebabkan oleh reaksi oksidasi. Uji ini memberikan informasi mengenai kemampuan antioksidan dari senyawa yang diujikan.<sup>25</sup> DPPH merupakan radikal bebas yang stabil pada suhu kamar dan sering digunakan untuk mengevaluasi

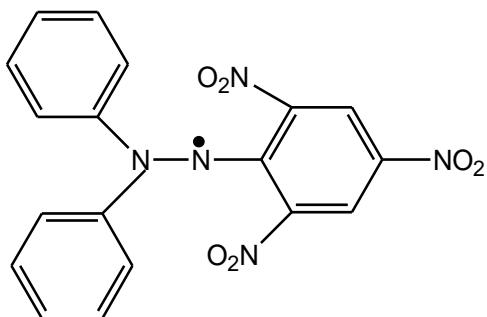
---

<sup>23</sup> Hery Winarsi, *Antioksidan Alami dan Radikal Bebas*, hlm. 137-146

<sup>24</sup> Wikipedia, “Vitamin C”, [http://id.wikipedia.org/wiki/Vitamin\\_C](http://id.wikipedia.org/wiki/Vitamin_C) diakses pada tanggal 14 April 2013

<sup>25</sup> Suhanya Parthasaraty, et.al., “Evaluation of Antioxidant and Antibacterial Activities of Aqueous, methanolic, and Alkaloid Extracts from *Mitragyna Speciosa* (Rubiaceae Family) leaves”, Molecules, (9 Oktober 2009), hlm. 3966

aktivitas antioksidan beberapa senyawa atau ekstra bahan alam. Gambar molekul radikal DPPH dapat dilihat pada Gambar 2.10 dibawah ini:<sup>26</sup>



**Gambar 2.10.** Molekul 2,2 *diphenyl-1-picrylhydrazyl* (DPPH)

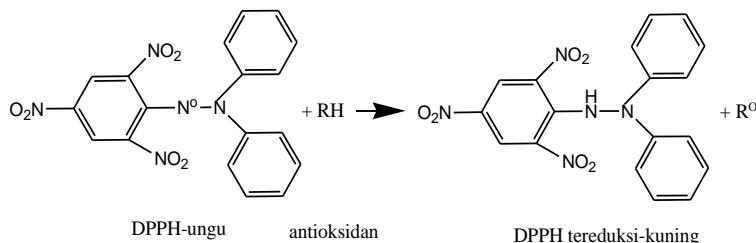
Mekanisme reaksi yang terjadi adalah proses reduksi senyawa DPPH oleh antioksidan yang menghasilkan pengurangan intensitas warna dari larutan DPPH. Pemudaran warna akan mengakibatkan penurunan nilai absorbansi sinar tampak dari Spektrofotometer.

Reaksi yang terjadi adalah pembentukan  $\alpha$ ,  $\alpha$ -diphenyl- $\beta$ -picrylhydrazine, melalui kemampuan antioksidan menyumbang hidrogen. Semakin pudarnya warna DPPH setelah direaksikan dengan antioksidan menunjukkan

---

<sup>26</sup> Miranda Novindar, "Uji Aktivitas Antioksidan Sirup Berbahan Dasar Rosela (*Hibiscus Sabdariffa*)", Skripsi, (Bandung: Program Starta Satu Universitas Pendidikan Indonesia, 2010), hlm. 15-16

kapasitas antioksidan yang semakin besar pula.<sup>27</sup> Gambar 2.11 berikut adalah salah satu contoh reaksi radikal DPPH dengan senyawa antioksidan.



**Gambar 2.11.** Contoh Reaksi Radikal DPPH Dengan Senyawa Antioksidan.

---

<sup>27</sup> Willy Yanuar, “Aktivitas Antioksidan dan immunodulator serealia-non beras” Skripsi, (Bogor: Program Strata Satu Universitas Muhammadiyah Malang, 2002), hlm. 19