

BAB II

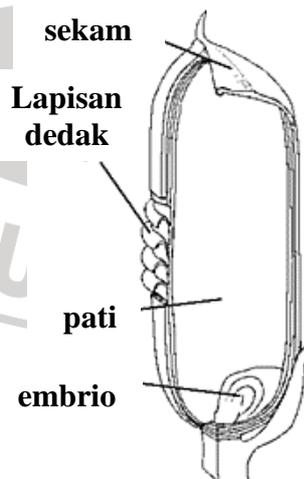
TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Beras

2.1.1 Deskripsi Beras

Beras merupakan bahan makanan pokok bagi sebagian besar masyarakat Indonesia. Selain diselimuti sekam (epicarp), beras juga memiliki struktur lapisan kulit dalam yang disebut pericarp, yang terdiri atas 2-3 lapis sel yang dibatasi selapis sel kubik bernama aleuron. Lapisan ini melingkupi bagian dalam biji yang disebut endosperm. Sedangkan lembaga yang merupakan bakal benih tanaman melekat pada bagian pangkalnya.

Gambar bagian-bagian butir beras dapat dilihat pada gambar 2.1 berikut ini.



Gambar 2.1. Bagian-bagian Butir Beras

Sumber: <http://www.chem-is-try.org>

Tanaman padi merupakan tanaman semusim. Termasuk golongan rumput-rumputan dengan klasifikasi sebagai berikut :

Kingdom : Plantae
Subkingdom : Tracheobionta
Superdivision : Spermatophyta
Divisio : Magnoliophyta
Kelas : Liliopsida
Sub kelas : Commelinidae
Ordo : Cyperales
Familia : *Poaceae*
Genus : *Oryza L.*
Species : *Oryza sativa L.*

(<http://plant.usda.gov/classification.html>)

Masyarakat menggolongkan beras menjadi tiga golongan, yakni beras putih (dipisahkan lagi menjadi pulen dan pera), beras hitam, dan beras merah. Gambar beras merah dan beras hitam dapat dilihat pada gambar 2.2 berikut ini.



Gambar 2.2. Beras hitam dan beras merah

Sumber: <http://bumiganesa.com/>

2.1.2 Manfaat Beras Merah Dan Beras Hitam

Beras merah dan beras hitam mempunyai manfaat bagi kesehatan manusia, diantaranya adalah: (Ridiah, 2010)

- a. Mencegah penuaan dini,
- b. Mencegah beri-beri pada bayi,
- c. Mencegah sembelit,
- d. Mencegah berbagai penyakit saluran pencernaan,
- e. Mencegah kanker dan penyakit degeneratif,
- f. Meningkatkan perkembangan otak,
- g. Menurunkan kadar gula darah (baik untuk penderita diabetes),
- h. Menurunkan kolesterol darah,
- i. Meningkatkan daya tahan tubuh terhadap penyakit,
- j. Memperbaiki kerusakan sel hati (hepatitis dan chirosis),
- k. Sebagai antioksidan,
- l. Mencegah anemia.

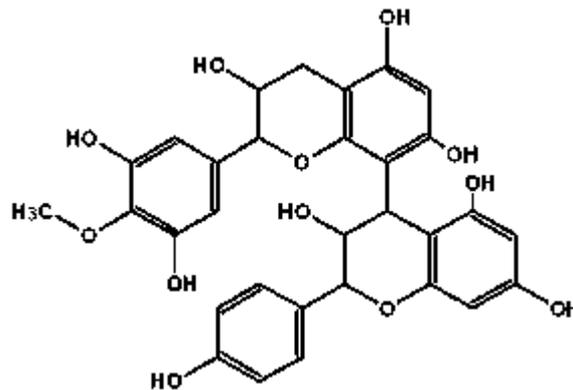
2.1.3 Kandungan Beras Merah Dan Beras Hitam

Beras merah dan beras hitam adalah sumber protein yang baik, sumber mineral seperti selenium, dan juga mengandung unsur gizi lain, terutama vitamin-vitamin yang tergolong dalam kelompok vitamin B, yaitu vitamin B1 dalam jumlah yang cukup serta mengandung serat yang cukup tinggi. Selain itu, mengandung senyawa fitokimia seperti fenolat dan lignan.

Pada beras merah, aleuron mengandung gen yang memproduksi antosianin sebagai sumber warna merah atau ungu, sedangkan pada beras hitam, aleuron dan endospermia memproduksi antosianin dengan intensitas tinggi sehingga warna beras menjadi ungu pekat mendekati hitam. Kandungan pigmen beras hitam merupakan yang paling baik di antara berbagai jenis beras berwarna lainnya (Ridiah, 2010). Pigmen antosianin pada beras berwarna tidak hanya terdapat pada perikarp dan tegmen (lapisan kulit) beras, tetapi juga pada setiap bagian gabah bahkan pada bagian tanaman lainnya seperti kelopak daun (Suardi, 2008). Pigmen tersebut mengandung senyawa flavonoid yang kadarnya lima kali lipat dari pada beras putih.

Metabolit sekunder yang utama dalam beras hitam adalah antosianin (Choi, *et al*, 2010). Total antosianin bebas dalam bahan yaitu sebesar 99,5-99,9% dengan jenis sianidin-3-glukosida, sianidin-3-rutinosida dan peonidin-3-glukosida (Zhang, *et al*, 2010). Metabolit sekunder yang utama dalam beras merah adalah proantosianidin. Proantosianidin merupakan senyawa golongan flavonoid yang memiliki aktivitas antioksidan yang tinggi. Selain itu, terdapat pula tanin dan antosianin dalam jumlah lebih kecil dibandingkan proantosianidin (Oki, *et al*, 2002).

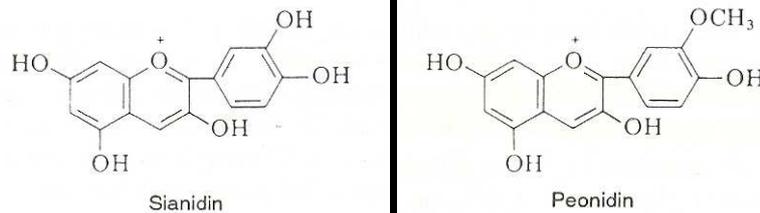
Struktur proantosianidin yang terdapat pada beras merah dapat dilihat pada gambar 2.3.



Gambar 2.3 Struktur Proantosianidin

Sumber: <http://www.phytochemicals.info/proanthocyanidins>

Struktur sianidin dan peonidin yang terdapat pada beras merah dapat dilihat pada gambar 2.4.



Gambar 2.4 Struktur Sianidin dan Peonidin

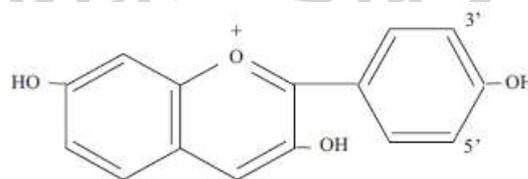
Sumber: (edMan, 1997)

2.2 Antosianin

Antosianin berasal dari bahasa Yunani yaitu “anthos” yang berarti bunga dan “kyanos” yang berarti biru gelap. Senyawa ini merupakan sekelompok zat warna berwarna kemerahan yang larut di dalam air dan tersebar luas di dunia tumbuh-tumbuhan.

Struktur dasar antosianin ini terdiri atas 2-fenil-benzopirilium atau flavilium klorida dengan sejumlah substitusi gugus hidroksi dan metoksi. Sebagian besar antosianin memiliki struktur 3,5,7-trihidroksiflavilium klorida dan bagian gula biasanya terikat pada gugus hidroksil pada karbon 3 (pada gambar 2.5)

Berikut adalah struktur umum antosianin:



Gambar 2.5 Struktur Umum Antosianin

Sumber: (edMan, 1997)

Sementara itu, substitusi pada cincin aromatik pada jenis-jenis senyawa antosianin diperlihatkan pada tabel 2.1.

Tabel 2.1 Substitusi pada Cincin Aromatik pada Jenis Senyawa Antosianin

senyawa	Substitusi pada cincin aromatik	
	3'	5'
Pelargonidin	-H	-H
Sianidin	-OH	-H
Delfinidin	-OH	-OH
Peonidin	-OCH ₃	-H
Petunidin	-OCH ₃	-OH
Malvinidin	-OCH ₃	-OCH ₃

Sumber: (Kowalczyk, 2003)

Substituen gugus hidroksil dan metoksil mempengaruhi warna antosianin. Peningkatan gugus hidroksil cenderung menguatkan warna menjadi lebih berwarna biru sedangkan peningkatan jumlah gugus metoksil meningkatkan kemerahan. (deMan, 1997)

Antosianin merupakan suatu senyawa polifenol yang dapat berfungsi sebagai antioksidan. Antosianin yang merupakan senyawa golongan flavonoid adalah antioksidan yang efektif untuk inaktivasi radikal hidroksil dan peroksil. Aktivitas antioksidan suatu senyawa polifenol dipengaruhi oleh hidroksilasi dan terdapatnya gugus gula yang disebut sebagai glikosida. Antosianin dengan gugus hidroksi bebas mempunyai aktivitas dalam mengikat radikal dan adanya gugus hidroksi lebih dari satu terutama pada cincin B akan meningkatkan aktivitas antioksidannya (Sunarni, 2007). Mekanisme kerja antioksidan senyawa polifenol berdasarkan atas kemampuannya dalam mendonorkan atom hidrogen dan mengkelat ion-ion logam serta menghambat inisiasi logam untuk melakukan oksidasi lipid. Setelah mendonorkan satu atom hidrogen, senyawa fenolik menjadi radikal yang kurang reaktif dibandingkan radikal bebas. Hal ini disebabkan radikal fenolik ini terstabilkan secara resonansi sehingga tidak mudah bereaksi kembali dengan radikal yang lain. (Muchtaridi, 2009)

Antosianin seperti pigmen alam lainnya memiliki stabilitas rendah. Degradasi dapat terjadi selama ekstraksi, pemurnian, pengolahan dan penyimpanan pigmen (deMan, 1997). Stabilitas antosianin sangat

dipengaruhi oleh struktur kimia dan konsentrasi antosianin, pH, temperatur, keberadaan enzim, oksigen dan cahaya, serta keberadaan senyawa lain seperti asam askorbat, pigmen, protein, logam, dan gula. Selain itu, substituen (gugus gula dan asil) pada aglikon juga mempengaruhi kestabilan antosianin. Hidrolisis gugus gula pada molekul antosianin merupakan penyebab terjadinya degradasi pigmen. Antosianin mengalami degradasi dengan beberapa kemungkinan mekanisme yaitu merubah warna antosianin menjadi produk larut tidak berwarna atau berwarna coklat serta produk tidak larut.

Degradasi antosianin juga dipengaruhi oleh suhu. Suhu yang terlalu tinggi dapat menaikkan degradasi antosianin. Keberadaan temperatur dan pH saling memiliki keterkaitan. Temperatur naik pada pH 2-4. Naiknya temperatur tersebut dapat menginduksi rusaknya struktur antosianin dengan mekanisme terjadinya hidrolisis ikatan glikosidik antosianin dan menghasilkan aglikon-aglikon yang labil, serta terbukanya cincin pirilium sehingga terbentuk gugus karbinol dan kalkon yang tidak berwarna (Satyatama, 2008). Oleh sebab itu, temperatur yang tinggi dapat menyebabkan warna pada antosianin menjadi tidak stabil. Degradasi termal mengikuti kinetika orde satu. Temperatur yang tinggi dan pH yang tinggi menyebabkan degradasi antosianin yang menghasilkan produk berupa 3 derivat asam benzoat juga suatu tribenzaldehida sebagai produk akhir degradasi (Riata, 2010)

Pada kondisi pH asam, warna antosianin adalah merah karena struktur antosianin utamanya berada dalam bentuk kation flavilium yang berwarna merah. Peningkatan pH (pH 4 – 6) menunjukkan warna antosianin memudar karena kation flavilium yang berwarna merah mengalami hidrasi menjadi bentuk struktur tidak berwarna karbinol. Sedangkan pada pH 7 dan 8, warna antosianin menjadi biru keunguan disebabkan pembentukan struktur kuinoidal biru yang tidak stabil (Luthana, 2010). Pada pH tinggi, senyawa ini cepat terhidrolisis menjadi kalkon yang terionisasi sempurna. Hal inilah yang menyebabkan antosianin mudah rusak pada kondisi pH tinggi. Selain itu, antosianin juga dapat terdegradasi oleh adanya oksigen dan oksidasi enzimatik, misalnya oleh polifenol oksidase, yang menghasilkan perubahan warna yang signifikan. (deMan, 1997)

Antosianin berperan dalam menghambat terjadinya penuaan, kemerosotan daya ingat dan kepikunan, polip, asam urat, penderita, penyakit jantung koroner, penyakit kanker dan penyakit-penyakit degeneratif, seperti arteosklerosis. Selain itu, antosianin juga memiliki kemampuan sebagai antimutagenik dan antikarsinogenik terhadap mutagen dan karsinogen yang terdapat pada bahan pangan dan olahannya, mencegah gangguan pada fungsi hati, antihipertensi dan menurunkan kadar gula darah. (Hasyim, 2010)

2.3 Antioksidan

Antioksidan secara umum didefinisikan sebagai suatu senyawa yang dapat memperlambat atau mencegah proses oksidasi senyawa lain. Karakteristik antioksidan adalah kemampuannya untuk memberikan satu elektron kepada radikal bebas sehingga bersifat stabil, karena itu antioksidan dapat menghambat terjadinya reaksi berantai dari pembentukan radikal bebas. (Sa'ad, 2009)

2.3.2 Penggolongan Antioksidan

Berdasarkan sumbernya, antioksidan dapat dikelompokkan menjadi antioksidan endogen dan eksogen. Antioksidan endogen terdapat secara alamiah di dalam tubuh sedangkan antioksidan eksogen dari luar tubuh. Antioksidan eksogen sendiri dibedakan menjadi antioksidan sintetik (antioksidan yang diperoleh dari hasil sintesa reaksi kimia) dan antioksidan alami (antioksidan hasil ekstraksi bahan alami). (Sunarni, 2007)

Beberapa contoh antioksidan sintetik yang diijinkan penggunaannya untuk makanan dan penggunaannya telah sering digunakan, yaitu butil hidroksi anisol (BHA), butil hidroksi toluen (BHT), propil galat, tert-butil hidroksi quinon (TBHQ) dan tokoferol. Antioksidan-antioksidan tersebut merupakan antioksidan alami yang telah diproduksi secara sintetis untuk tujuan komersial. (Sunarni, 2007)

Antioksidan alami di dalam makanan dapat berasal 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 pangan.

Senyawa antioksidan alami tumbuhan umumnya adalah senyawa fenolik atau polifenolik yang dapat berupa golongan flavonoid, bioflavanoid, vitamin C, tokoferol, β -karoten, katekin, resveratrol, turunan asam sinamat, kumarin, dan asam-asam organik polifungsional. Kelompok flavonoid utama adalah flavanol, flavanon, isoflavon, katekin, proantosianidin dan antosianin. Sementara turunan asam sinamat meliputi asam kafeat, asam ferulat, asam klorogenat, dan lain-lain. (Mughtaridi, 2005)

2.3.2 Mekanisme Antioksidan

Mekanisme kerja antioksidan dibagi menjadi dua yaitu

- a. 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 dibanding radikal bebas tersebut. Contoh antioksidan ini adalah flavanoid, tokoferol dan senyawa tiol yang dapat memutus rantai reaksi propagasi dengan menyumbang elektron pada peroksi radikal

dalam asam lemak (Sa'ad, 2009). Berikut adalah reaksi yang mungkin terjadi antara radikal bebas dengan antioksidan:

- $AH + R\bullet \rightarrow A\bullet + RH$
- $AH + ROO\bullet \rightarrow A\bullet + ROOH$
- $AH + RO\bullet \rightarrow A\bullet + ROH$

b. Memperlambat laju autooksidasi dengan berbagai mekanisme diluar mekanisme pemutusan rantai autooksidasi dengan pengubahan radikal bebas ke bentuk yang lebih stabil. Mekanismenya antara lain menghilangkan penginisiasi radikal oksigen maupun enzim yang menginisiasi reaksi radikal yaitu dengan menghambat enzim pengoksidasi, menginisiasi enzim pereduksi dan mereduksi oksigen tanpa membentuk spesies radikal yang reaktif. Contoh antioksidan sekunder ini adalah vitamin C, betakaroten, asam urat, bilirubin, dan albumin. (Sa'ad, 2009)

2.4 Uji Aktivitas Antioksidan

Aktivitas antioksidan merupakan kemampuan suatu senyawa atau ekstrak untuk menghambat reaksi oksidasi yang dapat dinyatakan dengan persen penghambatan. Pengukuran aktivitas antioksidan dapat dilakukan dengan beberapa metode di antaranya CUPRAC, DPPH, dan FRAP. Akan tetapi dalam penelitian ini digunakan pengukuran aktivitas antioksidan dengan metode DPPH.

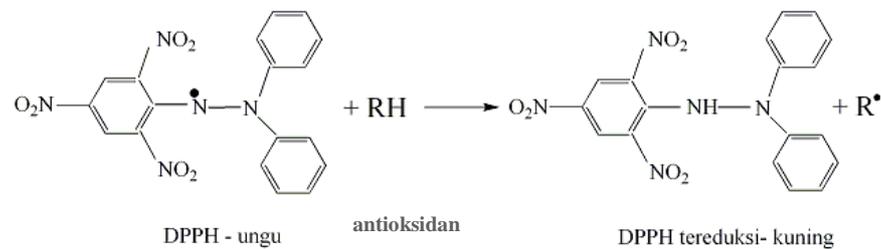
2.4.2 Metode CUPRAC (cupric ion reducing antioxidant capacity)

Pada metode CUPRAC, kompleks bis-neokuproin-tembaga(II) akan mengoksidasi senyawa antioksidan dan mengalami reduksi membentuk kompleks bis-neokuproin-tembaga(I). Secara visual hal ini dapat dilihat dari perubahan warna kompleks larutan dari biru toska menjadi kuning.

2.4.2 Metode DPPH (1,1-difenil-2-pikrilhidrazil)

Suatu metode sederhana yang dikembangkan untuk menentukan aktivitas antioksidan dari suatu bahan pangan adalah menggunakan radikal DPPH (*2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl*). Uji DPPH adalah suatu metoda kolorimetri yang efektif dan cepat untuk memperkirakan aktivitas antiradikal. Uji kimia ini secara luas digunakan dalam penelitian produk alami yang berfungsi sebagai antioksidan dan untuk menguji seberapa besar aktivitas ekstrak dalam bereaksi dengan radikal bebas. Radikal DPPH adalah suatu senyawa organik yang mengandung nitrogen tidak stabil dengan absorbansi kuat pada λ_{\max} 515 nm dan berwarna ungu gelap. Setelah bereaksi dengan senyawa antioksidan, DPPH tersebut akan tereduksi dan warnanya akan berubah menjadi kuning. Hal ini menunjukkan bahwa semakin kuat suatu senyawa antioksidan dalam mendonorkan atom hidrogen maka semakin tinggi aktivitas antioksidannya. Perubahan tersebut dapat diukur dengan spektrofotometer, dan dihubungkan terhadap konsentrasi (Sunarni, 2007).

Reaksi dari suatu radikal bebas (DPPH) dengan antioksidan diperlihatkan pada gambar 2.6 di bawah ini.



Gambar 2.6 Reaksi DPPH dengan senyawa antioksidan

Sumber: (Sunarni, 2007)

2.4.3 Metode FRAP (*ferric reducing antioxidant power*)

Pengujian aktivitas antioksidan dengan metode FRAP (*ferric reducing antioxidant power*) didasarkan atas kemampuan senyawa antioksidan dalam mereduksi senyawa besi(III)-tripiridil-triazin menjadi besi(II)-tripiridil triazin pada pH 3,6.

2.5 Penelitian Yang Terkait

1. Park, Young Sam, Sun-Joong Kim, and Hyo-Ihl Chang (2008)

Peneliti ini melakukan pengujian terhadap aktivitas antioksidan ekstrak antosianin dari beras hitam. Aktivitas antioksidan dari ekstrak ini dianalisis dengan berbagai metode *in vitro* yaitu dengan metode DPPH, anion superoksidase, hidrogen peroksidase dan asam linoleat. Kemudian dibandingkan dengan aktivitas antioksidan BHA, BHT, serta o-tokoferol. Hasil yang diperoleh yaitu aktivitas antioksidan ekstrak antosianin pada

metode DPPH sebesar 55,20%, aktivitas antioksidan pada metode anion superoksidase sebesar 54,96%, aktivitas antioksidan pada metode hidrogen peroksida sebesar 72,67%, dan aktivitas antioksidan pada asam linoleat sebesar 88,83%. Dari hasil tersebut dapat diketahui bahwa ekstrak beras hitam dapat dimanfaatkan sebagai antioksidan, yang memiliki aktivitas yang hampir sama dengan aktivitas antioksidan pada antioksidan sintetik seperti BHT.

2. Masanori Koguchi, Noriaki Saigusai and Yuji Teramoto (2009)

Peneliti ini melakukan pengujian terhadap aktivitas antioksidan dari minuman hasil fermentasi dari beras hitam. Dari hasil analisisnya diketahui jumlah total senyawa fenolik yang terdapat dalam minuman tersebut adalah sebesar 0,2 mg/mL. Serta dapat diketahui bahwa aktivitas antioksidan pada radikal DPPH dari hasil fermentasi beras hitam lebih tinggi daripada hasil fermentasi dari beras putih.

3. N. Muntana dan S. Prasong (2010)

Peneliti ini melakukan pengujian terhadap aktivitas antioksidan dari tiga kultivar beras Thailand yaitu beras putih (Hom mali 105, Supan, Saohai, Hom Hom Chaiya dan Juni), beras merah (3256, GS 18003, 21606, 21699 dan 5718) dan beras hitam (96.041-20, 96.051-37, 96.004-49, 96.023-35 dan 96.065-42). Untuk pengujian total fenolik dilakukan dengan menggunakan metode Folin-Ciocalteu, sedangkan untuk pengujian

aktivitas antioksidan dilakukan dengan metode tiosianat dan radikal DPPH. Dari hasil analisisnya, aktivitas antioksidan dari semua bekatul jenis ekstrak sampel menunjukkan efisiensi yang tinggi dalam urutan sebagai berikut: beras merah> beras hitam> beras nasi putih.

