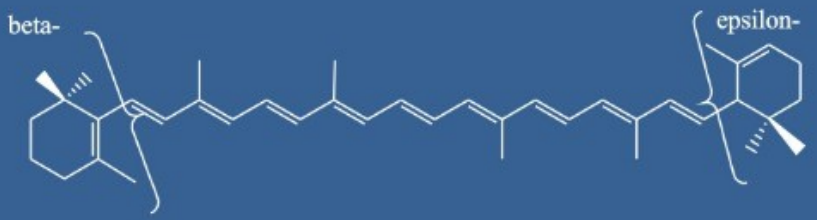
Pengenalan komponen kimia pada komoditas pertanian merupakan salah satu dasar untuk mendukung kegiatan pembelajaran dan penelitian bagi mahasiswa maupun praktisi pendidikan di bidang Teknologi Pangan dan Hasil Pertanian. Karotenoid merupakan salah satu komponen kimia yang terdapat pada komoditas hasil pertanian yang memiliki karakteristik yang unik. Pengenalan dasar tentang senyawa karotenoid dicoba untuk dijabarkan secara sederhana pada buku ini sehingga diharapkan para pembaca mendapat pengetahuan tentang profil singkat dari karakter senyawa karotenoid. Pada buku ini di sampaikan profil singkat tentang senyawa karotenoid yang mana akan dapat manambah pengetahuan dasar bagi mahasiswa Jurusan Teknologi Hasil Pertanian dan atau Teknologi Pangan dan Hasil Pertanian Universitas Andalas sebelum melakukan penelitian untuk tugas akhir nantinya khususnya yang berkaitan dengan komoditas pertanian yang mengandung senyawa karotenoid.

ANDALAS UNIVERSITY Press

9 786236 234358

PENGETAHUAN DASAR TENTANG SENYAWA KAROTENOID SEBAGAI BAHAN BAKU PRODUKSI PRODUK OLAHAN HASIL PERTANIAN

-Profil Singkat Senyawa Karotenoid-



ANDALAS UNIVERSITY Press

Daimon Syukri, S.Si., M.Si., Ph.D

PENGETAHUAN DASAR TENTANG SENYAWA KAROTENOID SEBAGAI BAHAN BAKU PRODUKSI PRODUK OLAHAN HASIL PERTANIAN

Edisi 1

Profil singkat senyawa karotenoid

Daimon Syukri, S.Si., M.Si., Ph.D

ANDALAS UNIVERSITY Press

PENGETAHUAN DASAR TENTANG SENYAWA KAROTENOID SEBAGAI BAHAN BAKU PRODUKSI PRODUK OLAHAN HASIL PERTANIAN

Penulis	:	Daimon Syukri, S.Si., M.Si., Ph.D
Desain Sampul	:	
Tata Letak	:	Ikhsanul Anwar Syamsul Hidayat Suci Ramadhanty
ISBN	:	978-623-6234-35-8
Ukuran Buku	:	15,5 x 23 cm
Tahun Terbit	:	2021
Cetakan	:	Pertama
Anggota	:	*Asosiasi Penerbit Perguruan Tinggi Indonesia (APPTI)*

Dicetak dan diterbitkan oleh:

Andalas University Press

Jl. Situjuh No. 1, Padang 25129

Telp/Faks.: 0751-27066

email: cebitunand@gmail.com

Hak Cipta Pada Penulis © 2021

Hak Cipta dilindungi Undang-Undang.

Dilarang mengutip atau memperbanyak sebahagian atau seluruh isi buku tanpa izin tertulis dari penerbit.

PRAKATA

Puji syukur penulis panjatkan ke hadirat Allah SWT, atas rahmat dan karunia-Nya sehingga penulisan buku ini dapat diselesaikan. Shalawat beserta salam untuk Junjungan Semesta alam, Nabi Besar Muhammad SAW.

Pengenalan komponen kimia pada komoditas pertanian merupakan salah satu dasar untuk mendukung kegiatan pembelajaran dan penelitian bagi mahasiswa maupun praktisi pendidikan di bidang Teknologi Pangan dan Hasil Pertanian. Karotenoid merupakan salah satu komponen kimia yang terdapat pada komoditas hasil pertanian yang memiliki karakteristik yang unik. Pengenalan dasar tentang senyawa karotenoid dicoba untuk dijabarkan secara sederhana pada buku ini sehingga diharapkan para pembaca mendapat pengetahuan tentang profil singkat dari karakter senyawa karotenoid. Pada buku ini di sampaikan profil singkat tentang senyawa karotenoid yang mana akan dapat manambah pengetahuan dasar bagi mahasiswa Jurusan Teknologi Hasil Pertanian dan atau Teknologi Pangan dan Hasil Pertanian Universitas Andalas sebelum melakukan penelitian untuk tugas akhir nantinya khususnya yang berkaitan dengan komoditas pertanian yang mengandung senyawa karotenoid.

Dalam penulisan buku ini penulis telah berusaha menyampaikan informasi yang ada semaksimal mungkin, walaupun demikian penulis menyadari bahwa tulisan ini masih jauh dari sempurna dan masih perlu untuk dilakukannya penyempurnaan di masa yang akan datang. Oleh karena itu kritik dan saran dari pembaca dan pengguna buku ini penulis harapkan untuk perbaikan selanjutnya.

Terima kasih

Daimon Syukri

DAFTAR ISI

Prakata iii
Daftar isi v
Daftar Tabel viii
Daftar Gambar ix
Profil Singkat Senyawa Karotenoid 1
1. Apa itu karotenoid 1
2. Karakter kimia karotenoid (struktur dasar) 3
3. Sejarah penelitian karotenoid pada bahan alam/ bahan hasil pertanian 9
4. Karakter fungsionalitas dari senyawa karotenoid 10
5. Karakter senyawa karotenoid sebagai zat warna / pigmen 19
6. Komponen karotenoid sebagai zat warna 24
7. Karakter kimia senyawa karotenoid (isomerisasi) 26
8. Karakter kimia senyawa karotenoid (Pengaruh pemanasan) 30
Sifat fisika dan kimia beberapa senyawa karoten 35
Sifat fisika dan kimia beberapa senyawa xantofil 36
9. Spektrum Spektroskopi Masa Senyawa Karotenoid 43
10. Senyawa Karotenoid Sebagai Senyawa Metobolite Sekunder Terpenoid 47
Daftar Pustaka 39

DAFTAR TABEL

Tabel. 1	Jenis karotenoid dan karakter warnanya.....		3
Tabel. 2	Waktu mulainya penemuan/pendeteksian karotenoid pada bahan alam/bahan hasil pertanian.....		11
Tabel. 3	Beberapa jenis komoditas pertanian dan pola kandungan karotenoid di dalamnya.....		15
Tabel. 4	Beberapa jenis senyawa karotenoid, sumber dan bioaktifitasnya.....		19

DAFTAR GAMBAR

Gambar. 1	Diagram alir sederhana proses sintesis karotenoid		2
Gambar. 2	Struktur penyusun karotenoid 1a) struktur isoprene yang menjadi struktur dasar senyawa karoten. 1b) kerangka dasar karotenoid yang terdiri dari rantai poliena dan grup ujung penyusun karotenoid		3 4
Gambar 3	Struktur penyusun karotenoid. 1a) struktur isoprene yang menjadi struktur dasar senyawa karoten. 1b) kerangka dasar karotenoid yang terdiri dari rantai poliena dan grup ujung penyusun karotenoid.		5
Gambar. 4	Beberapa struktur grup ujung pada senyawa karotenoid		6
Gambar. 5	Perbedaan struktur α- dan ß-carotene		7
Gambar. 6	Beberapa struktur senyawa dari kelompok/ turunan karoten; a) α- carotene, b) ß-carotene dan c) likopen		8
Gambar. 7	Beberapa struktur senyawa dari kelompok/ turunan xantofil		10
Gambar. 8	Struktur kimia vitamin A		13
Gambar. 9	Tingkatan kemampuan antioksidan dari beberapa senyawa karotenoid		14
Gambar. 10a	Skema pembentukan vitamin A dari ß-carotene		20
Gambar. 10b	Skema pembentukan vitamin A dari β-Cryptoxanthin		21
Gambar. 11	Struktur dari suatu senyawa karotenoprotein berdasarkan pengamatan spektroskopi sinar X		25

Gambar. 12	Spektrum UV-Vis beberapa senyawa karotenoid dan strukturnya. 10a. Spektrum UV-Vis; 10b. hubungan jumlah ikatan rangkap panjang gelombang serta karakter warna yang dihasilkan		27
Gambar. 13	Skema kondensasi wittig pada proses sintesis ß-carotene dari ß-ionone		29
Gambar. 14	Contoh / gambaran isomerisasi pada senyawa karotenoid		34
Gambar. 15	Struktur karotenoid yang banyak akan ikatan rangkap dan berpotensi tinggi untuk mengalami proses oksidasi		37
Gambar. 16a	Spektrum spektroskopi masa senyawa ß-karoten dengan Collision Energy: 10 eV		44
Gambar. 16b	Spektrum spektroskopi masa senyawa ß-karoten dengan Collision Energy: 20 eV		45
Gambar. 17a	Spektrum spektroskopi masa senyawa likopen dengan Collision Energy: 10 eV		45
Gambar. 17b	Spektrum spektroskopi masa senyawa likopen dengan Collision Energy: 20 eV		46
Gambar. 18a	Spektrum spektroskopi masa senyawa lutein dengan Collision Energy: 10 eV		47
Gambar. 18b	spektrum spektroskopi masa senyawa zeaxanthin dengan Collision Energy: 10 eV		47

PROFIL SINGKAT SENYAWA KAROTENOID

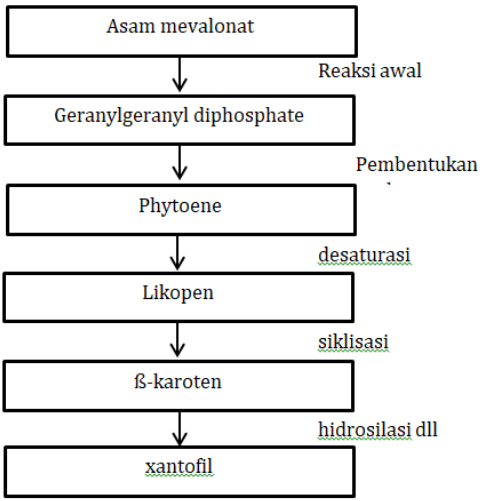
1. Apa itu karotenoid?

Karotenoid merupakan suatu kelompok metabolit yang memiliki karakter yang sangat unik yang tidak dimiliki oleh metabolit lainnya. Senyawa karotenoid memiliki varietas yang sangat banyak, bersifat lipofilik dan memiliki bioaktifitas yang luas. Senyawa karotenoid merupakan zat yang berfungsi sebagai prokursor untuk pembentukan vitamin A Ini adalah beberapa keunikan dari senyawa karotenoid.

Secara umum, karotenoid dikenal sebagai kelompok zat warna alami atau pigmen yang memiliki warna kuning, oranye sampai merah. Secara spektroskopi, karotenoid memiliki serapan sinar pada panjang gelombang 400-550 nm. Karotenoid dapat terbentuk secara alami pada tanaman seperti buah dan sayuran selain itu karotenoid juga ditemukan pada alga dan organisme perairan. Secara garis besar dapat dikatakan bahwa Semua organisme fotosintetik (termasuk alga tumbuhan dan cyanobacteria) dan beberapa bakteri nonfotosintetik dan jamur dapat menghasilkan karotenoid pada proses metabolismenya.

Keberadaan karotenoid pada tanaman umumnya diketahui dari warna yang terdapat di tanaman tersebut seperti adanya warna oranye atau merah, akan tetapi tidak hanya tanaman yang berwarna oranye atau merah saja yang mengandung karotenoid, tanaman yang berwarna hijau gelap juga mengandung karotenoid. Pada tanaman yang berdaun hijau keberadaan karotenoid lebih kefungsinya yang berkaitan dengan proses fotosintesis dimana karotenoid akan berada di dalam kloroplas. Keberadaan karotenoid pada suatu tanaman yang berwarna hijau tidak akan memberikan warna dari karotenoid itu sendiri, hal ini mungkin diakibatkan oleh tertutupnya warna karotenoid akibat tingginya konsentrasi klorofil pada tanaman hijau itu sendiri.

Senyawa karotenoid hampir dimiliki oleh semua jenis tumbuhan holtikultura. Secara umum, karotenoid dapat diproduksi pada berbagai tipe plastid. Plastid adalah salah satu organel pada sel-sel (tumbuhan dan alga). Karotenoid akan ditemukan dengan kadar yang tinggi pada kloroplas dari jaringan hijau dan kromoplas dari akar, buah-buahan dan kelopak bunga. Diagram alir sederhana dari proses biosintesis dari karotenoid dapat dilihat pada gambar 1.



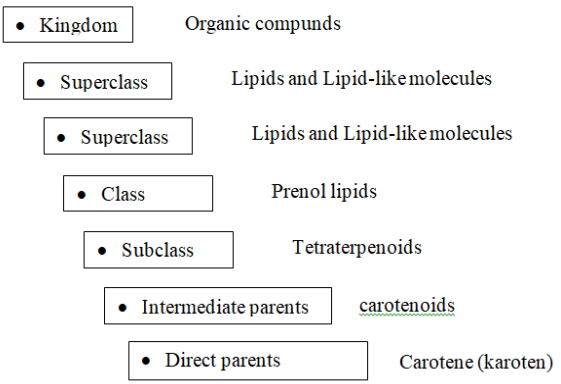
Gambar 1. Diagram alir sederhana proses sintesis karotenoid

Secara sederhana, senyawa karotenoid dapat dikelompokan menjadi dua kelompok yaitu karoten dan karoten teroksigenasi atau dikenal juga dengan kelompok xantofil. Dilaporkan setidaknya ada 50 jenis senyawa turunan karotenoid dan 800 jenis xantofil yang sudah teridentifikasi pada tanaman dimana setiap jenis senyawa turunan ini dapat memberikan karakter warna unik. Beberapa jenis karotenoid yang umum dibahas pada berbagai sumber referensi dapat dilihat pada Tabel 1.

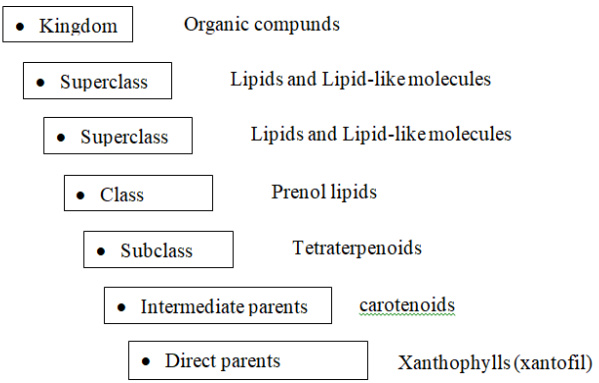
Tabel 1. Jenis karotenoid dan karakter warnanya

No	Jenis karotenoid	Karakter warna	Jenis karotenoid
1	ζ-Carotene (*ze-ta-carotene*)	Kuning pucat	Karoten
2	Lycopene	Merah	Karoten
3	α-Carotene	Kuning	Karoten
4	Lutein	Kuning	Karoten teroksigenasi
5	ß-Carotene	oranye	Karoten
6	γ-Carotene	Merah-oranye	Karoten
7	ß-Criptoxanthin	oranye	Karoten teroksigenasi
8	Zeaxanthin	Kuning oranye	Karoten teroksigenasi
9	Antheraxanthin	Kuning terang	Karoten teroksigenasi
10	Violaxanthin	Kuning oranye	Karoten teroksigenasi
11	Neoxanthin	kuning	Karoten teroksigenasi
12	Asthaxanthin	Merah	Karoten teroksigenasi
13	Fucoxanthin	coklat	Karoten teroksigenasi

Secara klasifikasi kimia, senyawa karotenoid yang terdiri dari kelompok karoten dan xantofil dapat dijelaskan sesuai gambar berikut. Gambar 2 menujukan klasifikasi senyawa karoten (2a) dan xantofil (2b) berdasarkan pengelompokan turunan senyawa organik



Gambar 2a: klasifikasi senyawa karoten



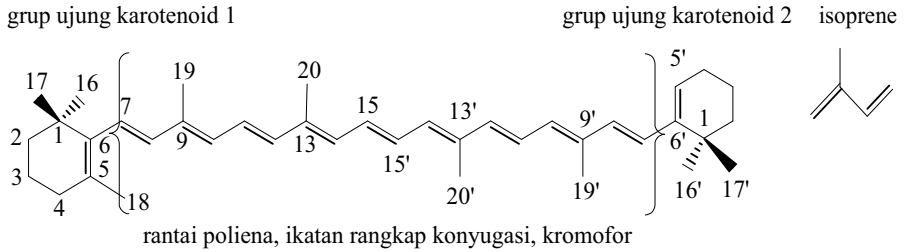
Gambar 2b: klasifikasi senyawa xantofil

2. Karakter kimia karotenoid (struktur dasar)

Penamaan carotenoid kemungkinan berasal dari kata carrots (Daucus carota) dan xantofil berasal dari kata yunani yang berarti kunig dan daun. Karotenoid secara kimia didefinisikan sebagai suatu molekul C40 tetraterpenoid yang dihasilkan oleh penyatuan delapan unit isoprenoid dari lima atom karbon (C5). Karakter dari unit isoprene yang mengandung banyak atom karbon serta ikatan rangkap konyugasi (gambar 1a), maka senyawa karotenoid yang terdiri dari beberapa unit isoprenoid akan memiliki sifat yang dapat menyerap sinar uv-vis dan memiliki kelarutan yang rendah di dalam pelarut air (bersifat non-polar). Dapat disebutkan dengan kata lain suatu molekul karotenoid merupakan suatu senyawa poliena dengan jenis ikatan rangkap berkunyugasi (gambar 1b). Banyaknya ikatan rangkap yang terdapat pada suatu molekul karotenoid, menyebabkan panjang gelombang serapan dari molekul tersebut menjadi besar, hal ini lah yang menjadi dasar bahwa panjang gelombang maksimum suatu senyawa karotenoid pada daerah spektroskopi uv-vis adalah bisa berkisar dari 400-550 nm. Panjang gelombang 400-500 nm ini memberikan warna kuning sampai merah. Pada gambar 1b juga diperlihatkan pola penomoran pada senyawa karotenoid.

Senyawa karotenoid pada umumnya terdiri dari 40 atom karbon (C40 karotenoid), akan tetapi ada sedikit senyawa yang juga memiliki atom karbon lebih dari 40 unit. Senyawa ini dikenak dengan jenis senyawa karotenoid kelas tinggi (higher carotenoid) dengan jumlah atom karbon antara 45 sampai dengan 50 unit. Sementara itu, hanya sangat sedikit jumlahnya dimana senyawa karotenoid memiliki jumlah

atom karbon dibawah 40 unit. Apabila suatu senyawa karotenoid memiliki jumlah atom karobon lebih sedikit dari 40 unit, senyawa jenis ini dinamakan kelompok senyawa apokarotenoid.

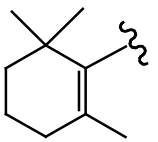


Gambar 3.
Struktur penyusun karotenoid. 1a) struktur isoprene yang menjadi struktur dasar senyawa karoten. 1b) kerangka dasar karotenoid yang terdiri dari rantai poliena dan grup ujung penyusun karotenoid.

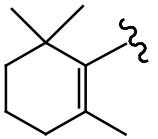
Seperti yang sudah disampaikan sebelumnya bahwa karotenoid terdiri dari dua kelompok senyawa yaitu karoten dan xantofil, karakter kimia dari kedua kelompok ini cukup berbeda baik dilihat dari struktur kimia maupun karakternya. Walaupun kedua kelompok ini sama-sama bersifat non polar (larut lemak atau pelarut non polar), akan tetapi kelompok karoten memiliki kelarutan yang lebih tinggi dari pada kelompok xantofil pada pelarut non polar tersebut. Adanya atom oksigen pada molekul xantofil yang merupakan kelompok teroksigenasi telah membuat kelarutan dari kelomppok xantofil lebih dapat larut pada pelarut semi polar. Atom oksigen yang terdapat pada kelompok xantofil bisa berbentuk hidroksi, karbonil, aldehida, karboksilat, epoksida, dan furanoksida.Oleh karena itu sering juga dilaporkan keberadaan xantofil pada suatu bahan alam dapat berupa asam lemak ester, glikosida, sulfat, dan kompleks protein. Sementara kelompok karoten memiliki struktur yang murni hidrokarbon.

Jenis kelompok karoten merupakan senyawa murni hidrokarbon yang hanya terdiri dari atom hidrogen dan karbon. Hal ini yang membuat kelarutan kelompok karoten akan lebih non polar dari pada xantofil. Jenis dari kelompok karoten dibedakan dari perbedaan dari jenis struktur dari grup ujung karotenoid yang menempel pada rantai poliena dari suatu senyawa kelompok karoten. Ada tujuh jenis grup ujung karotenoid yang umum dan akan memberikan karakter penamaan dari suatu senyawa kelompok karoten, khususnya penamaan trivial (gambar 4).

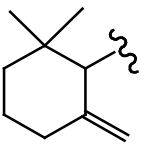
Struktur ß (beta)



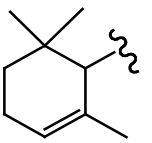
Struktur ß (beta)



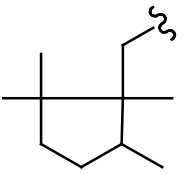
Struktur γ (gamma)



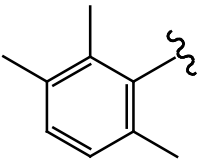
Struktur ε (epsilon)



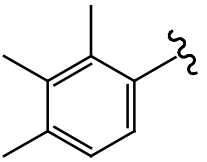
Struktur ϰ (kappa)



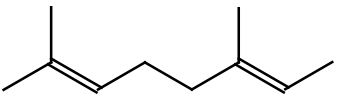
Struktur **φ** (phi)



Struktur χ (chi)

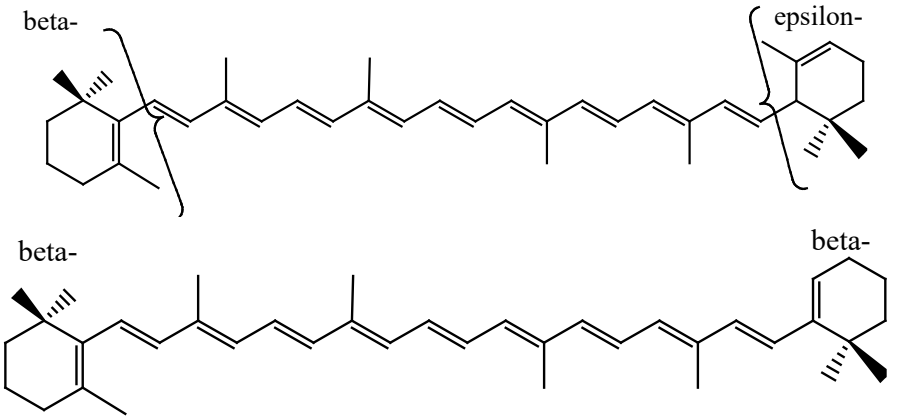


Struktur **ψ** (psi)



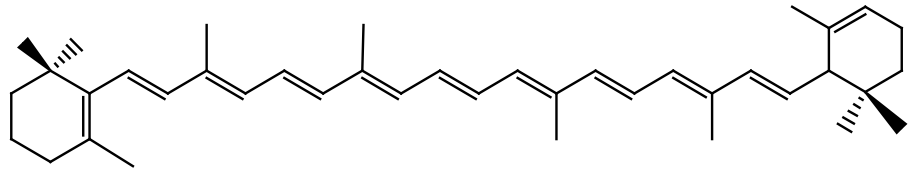
Gambar 4. Beberapa struktur grup ujung pada senyawa **karotenoid**

Suatu senyawa kelompok karoten memiliki sua buah grup pada setiap ujungnya. Penamaaan suatu senyawa kelompok karoten tidak hanya ditentukan oleh satu ujung grup saja, tetapi kedua ujung grup yang berikatan dengan rantai poliena. Sebagai contoh pada senyawa α- dan ß-carotene. Pada kedua senyawa ini memiliki ujung grup 1 adalah struktur ß-, akan tetapi pada senyawa α-caroten, ujung grup 2 adalah struktur ε (epsilon). Untuk senyawa ß-carotene, kedua ujung grupnya sama sama berisikan struktur grup ß-. Hal ini dapat dilihat pada gambar 5.

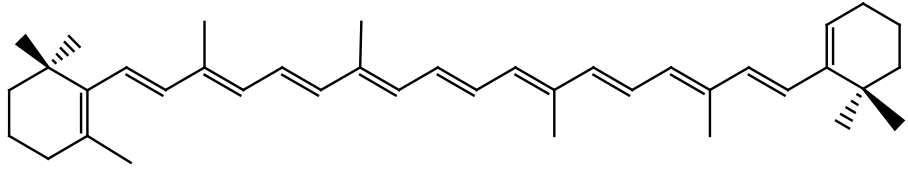


Gambar 5. Perbedaan struktur α- dan ß-carotene

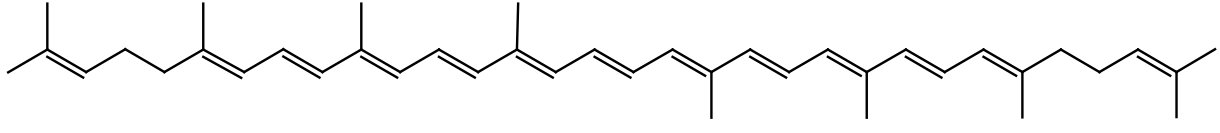
Senyawa yang termasuk kelompok karoten ini sudah dapat dikonfirmasi dengan stuktur mereka yang hanya terdiri dari susunan atom hidrogen dan carbon saja. Ada beberapa jenis senyawa karotenoid yang termasuk dalam senyawa kelompok karoten yang sudah sangat sering disampaikan pada banyak buku referensi. Gambar 6 menampilkan kembali beberapa senyawa kelompok karoten yang umum ada pada bahan alam/bahan hasil pertanian.



(a)



(b)

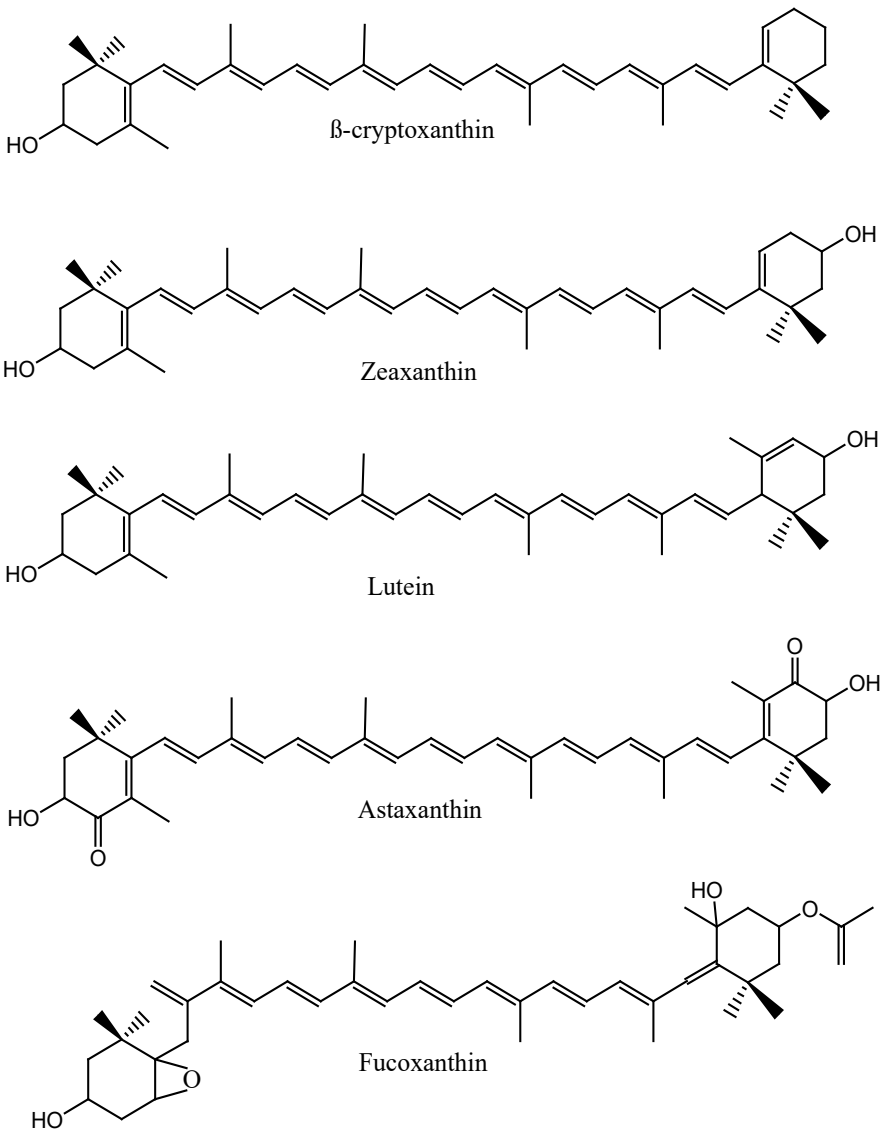


(c)

Gambar 6.
Beberapa struktur senyawa dari kelompok/turunan karoten;a) α- carotene, b) ß-carotene dan c) likopen

Untuk kelompok senyawa xantofil yang dikategorikan sebagai kelompok senyawa karotenoid yang dikategorikan karotenoid teroksigenasi. Hal ini ditunjukan dengan hadirnya atom oksigen pada ujung grup yang melekat pada rantai poliena, baik pada ujung grup 1 maupun ujung grup 2. Jumlah atom oksigen yang terdapat pada ujung grup tersebut bisa berjumlah satu, dua dan bahkan tiga. Beberapa contoh senyawa xantofil dapat dilihat pada gambar 5.

Adanya atau banyaknya atom oksigen pada suatu senyawa karotenoid akan berpengaruh terhadap kelarutannya atau sifat kepolarannya. Berdasarkan ini, ada juga beberapa referensi membuat klasifikasi terhadap senyawa karotenoid ini yaitu karotenoid polar dan karotenoid non polar. Karotenoid non polar seperti lycopene and β-carotene akan larut lebih baik di dalam pelarut organik hexane sampai etil asetat sedangkan untuk karotenoid polar seperti kelompok xantofil (sebagai contoh: lutein dan atau epoksi karotenoid) memiliki kelarutan yang cukup baik di dalam pelarut organik aseton sampai alkohol. Karakter kelarutan ini akan mempegaruhi teknik ekstraksi dari masing-masing senyawa karotenoid tersebut untuk keperluan riset atau penelitian yang sangat fokus terhadap senyawa karotenoid tersebut.



Gambar 7. Beberapa struktur senyawa dari kelompok/turunan xantofil

3. Sejarah penelitian karotenoid pada bahan alam/ bahan hasil pertanian

Pendeteksian senyawa karotenoid pada bahan alam atau bahan hasil pertanian sudah dilakukan sejak tahun 1800 an. Urutan pendeteksian senyawa karotenoid padan bahan hasil pertanian dapat dilihat pada tabel 2.

Tabel 2. Waktu mulainya penemuan/pendeteksian karotenoid pada bahan alam/ bahan hasil pertanian

Komoditas	Tahun penelitian
Paprika	1817
Saffron	1818
Annato	1825
wortel	1831
Dedaunan yang berubah warna pada musim gugur (Negara 4 musim)	1837

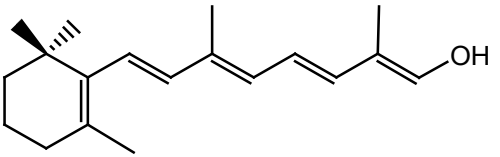
Tahun 1800-an merupakan tahun-tahun awal dimulainya penelitian tentang komponen karotenoid pada bahan alam/bahan hasil pertanian. Dengan dideteksinya keberadaan karotenoid pada bahan-bahan di atas, pada tahun 1900 mulailah para peneliti untuk mencoba mengekstaksi dan atau mengisolasi karotenoid dari bahan-bahan tersebut. Peneliti yang sangat terkenal dalam proses isolasi komponen warna pada daun adalah Mikhail Semyonovich Tsvet (Zwet) yang mengenalkan teori kromatografi pada pemisahan klorofil, xantofil dan karoten. Pada tahun 1906, Zwet telah berhasil memisahkan komponen zat warna pada suatu bahan daun menggunakan teknik kromatografi. Penemuan ini mencatat dua sejarah yaitu penemuan untuk pemisahan karotenoid dari komponen warna pada dedaunan dan penemuan teori dasar dari teknik kromatografi sehingga dengan penemuan ini bapak kromatografi juga disematkan kepada Zwet. Setelah ditemukannya teknik pemisahan karotenoid ini, pada tahun 1930-an, elusidasi struktur atau penentuan rumus bangun dari senyawa β-carotene dan lycopene telah berhasil dilakukan oleh Karrer dan Khun. Setelah itu diketahui juga bahwa β-carotene juga diketahui sebagai bahan pembentuk vitamin A atau precursor vitamin A. Penemuan ini

sangat fenomenal dalam sejarah awal penelitian tentang senyawa karotenoid. Karrer and Khun mendapatkan nobel dalam ilmu kimia atas keberhasilan mereka mengelusidasi struktur β-carotene dan lycopene serta menemukan hubungan antara pembentukan vitamin A dari keberadaan β-carotene. Berangkat dari penemuan ini, penemuan struktur dari senyawa karotenoid lainnya mulai massive dilakukan. Penemuan struktur dari lutein, zeaxanthin, dan astaxanthin diketahui setelah ini. Pada tahun 1950-an diketahui tentang isomerisasi pada senyawa karotenoid. Dimana proses isomerisasi ini akan banyak menyumbang terhadap teori stabilitas karotenoid selama proses pemanasan nantinya. Dengan berkembangnya teknik elusidasi stuktur komponen kimia, sampai tahun 2018, telah ditemukan ratusan jenis senyawa yang termasuk dalam kelompong senyawa karotenoid.

4. Karakter fungsionalitas dari senyawa karotenoid

Karotenoid sebagai provitamin A

Karotenoid merupakan salah satu metabolit pada tanaman yang tergolong kepada kelompok metabolit sekunder. Berkaitan dengan karakter fungsional suatu komponen kimia pada suatu tanaman, hadirnya metabolit sekunder akan dikaitkan dengan fungsi komponen tersebut terhadap efek kesehatan. Sudah disampaikan sebelumnya bahwa karotenoid sudah diketahui memiliki korelasi dengan pembentukan vitamin A di dalam tubuh ketika tubuh mengkonsumsi karotenoid dalam jumlah yang cukup. Akan tetapi tidak semua karptenoid memiliki fungsi sebagai precursor dalam pembentukan vitamin A. Dari sekian banyak jenis karptenoid, hanya tiga jenis karotenoid yang memiliki korelasi dengan pembentukan vitamin A (retinol) di dalam tubuh manusia. Ketiga jenis itu adalah α-carotene, β-carotene dan β-cryptoxanthin. Dari ketiga jenis senyawa karotenoid tesebut, β-carotene merupakan senyawa yang paling bagus fungsinya sebagai precursor vitamin A atau provitamin A. β-carotene juga merupakan komponen karotenoid yang tersedia dalam jumlah banyak pada bahan hasil pertanian yang membuat senyawa itu menjadi salah satu komponen yang paling menguntungkan dalam pengendalian beberapa jenis penyakit mata. Berikut terlampir struktur vitamin A (retinol) yang merupakan salah satu senyawa yang sangat berguna bagi kesehatan mata manusia (gambar 8)



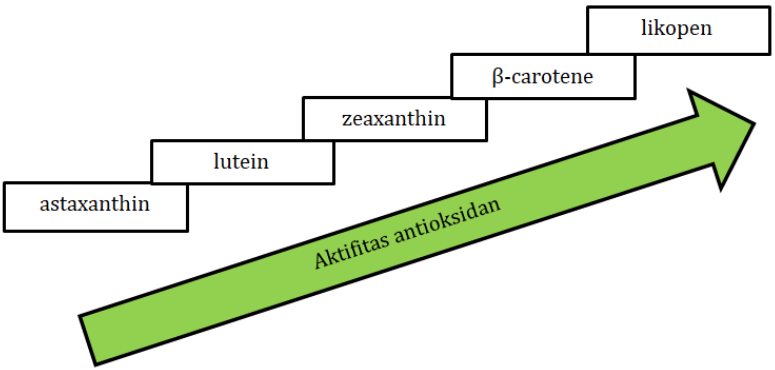
retinol (vitamin A)

Gambar 8. Struktur kimia vitamin A

Karotenoid sebagai antioksidan

Berdasarkan struktur senyawa karotenoid, telah diketahui bahwa suatu senyawa karotenoid terdiri dari gabungan dari unit isoprene yang akan membentuk suatu rangkai poliena. Rantai ini membentuk suatu gugus kromofor yang terdiri dari ikatan rangkap terkonyugasi yang cukup panjang. Gugus ini akan dapat menyerap sinar pada panjang gelombang visible sehingga akan dapat menghasilkan warna. Selain itu, karakter rantai poliena terbuka ini atau ikatan rangkap terkonyugasi terbuka ini, disamping membentuk kromofor, kondisi ini juga diketahui akan dapat menghasilkan fungsi dalam menangkal hadirnya radikal bebas atau yang lebih dikenal dengan aktifitas antioksidan.

Karotenoid dikenal sebagai salah satu senyawa antioksidan yang bersifat tidak laur air atau antioksidan nonpolar atau antioksida lipofilik Karakter ini disebabkan karena struktur penyusun karotenoid yang terdiri dari rantai hidrokarbon yang terhubung dengan ikatan rangkap terkonyugasi. Karotenoid diketahui memainkan peran penting dalam perlindungan membran sel dan lipoprotein terhadap hadirnya radikal bebas dikala karotenoid itu aktif sebagai suatu senyawa antioksidan. Dari beberapa penelitian yang sudah dilakukan diketahui bahwa kemampuan aktifitas antioksidan suatu senyawa karotenoid akan berbeda-beda, Walaupun karakter ikatan rangkap terkonyugasi dari senyawa karotenoid diketahui relative sama, struktur atau pergerakan elektron pada grup ujung dari suatu senyawa karotenoid dapat mempengaruhi kemampuan senyawa karotenoid tersebut dalam menangkal radikal bebas. Telah dilaporkan tingkatan dari kemampuan (aktifitas) antioksidan dari beberapa jenis senyawa karotenoid seperti yang dilampirkan pada gambar berikut ini (gambar 9).



Gambar 9. Tingkatan kemampuan antioksidan dari beberapa senyawa karotenoid

Karotenoid sebagai anti kanker

Sudah banyak penelitian yang mengungkapkan hubungan dari tingkat pengkonsumsian sayur dan buah-buahan yang mengandung senyawa metabolit sekunder dengan penurunan kasus penyakit kanker pada manusia. Sangat banyak komoditas pertanian yang kaya akan senyawa metabolit sekunder (senyawa bioaktif) seperti sayur-sayuran termasuk brokoli, wortel, arugula,labu kuning, ubi jalar, labu siam, tomat, selada air dan buah-buahan termasuk aprikot, melon, mangga, pepaya, persik dan kesemek, kacang-kacangan. Diketahui dari hasil penelitian, pengkonsumsian sayuran dan buah-buahan tersebut diatas mampu menurunkan resiko munculnya penyakit kanker pada manusia sampai 20 % dibandingkan dengan orang-orang yang tidak mengkonsumsi komoditas tersebut secara rutin.

Beberapa senyawa karotenoid baik kelompok karoten maupun xantofil dihipotesiskan memiliki manfaat atau bioaktifitas sebagai anti kanker. Senyawa karotenoid tersebut antara lain α-carotene, lutein, zeaxanthin, likopen, β-cryptoxanthin, fucoxanthin, astaxanthin dan β-carotene. Disinyalir bahwa kemampuan anti kanker dari senyawa-senyawa diatas juga berkaitan dengan aktifitas dari atioksidan dari senyawa itu sendiri. Dimana senyawa tersebut secara tidak langsung akan meningkatkan sistem imun tubuh yang akan menurunkan resiko munculnya penyakit kanker tersebut.

Hadirnya senyawa karotenoid pada suatu bahan hasil pertanian mau tidak mau akan mempengaruhi kesehatan manusia yang mengkonsumsinya. Oleh karena itu perlu diketahui trend atau pola dari kandungan senyawa karotenoid pada suatu bahan hasil pertanian / komoditas pertanian. Tabel 3 menampilkan pola kandungan senyawa karotenoid yang terdapat pada beberapa jenis sayuran dan buah-buahan.

Tabel 3. Beberapa jenis komoditas pertanian dan pola kandungan karotenoid di dalamnya.

Jenis karotenoid	Jenis komoditas	Tren jumlah
β-Carotene	Aprikot (kering)	++++++++
	Wortel (kering)	+++++++
	Sawi hijau	++++++
	Bayam (dimasak)	+++++
	Blewah	++++
	Bit	+++
	Brokoli (dimasak)	++
	Tomat (mentah)	+
α-Carotene	Wortel (dimasak)	++++
likopen	Tomat (pasta)	+++++++++
	Tomat (saus)	++++++++
	Tomat (jus)	++++++++
	Tomat (mentah)	+++

lutein	Blewah	+++++++++
	Bayam (dimasak)	++++++++
	Bit	++++++++
	Brokoli	++
	Kacang hijau	++
β-cryptoxanthin	Jeruk	++
	Pepaya	+

Karotenoid sebagai anti obesitas

Obesitas adalah penyakit kronis yang ditandai dengan kelebihan lemak pada tubuh. Obesitas terjadi ketika asupan kalori melebihi aktivitas pembakaran kalori, menyebabkan kalori ekstra disimpan sebagai lemak.Secara teori kesehatan, Obesitas adalah kondisi abnormal yang dihasilkan oleh lemak yang terakumulasi dalam jaringan adiposa. Jaringan adiposa adalah jaringan ikat yang terdiri dari sel lemak. Jaringan adiposa memiliki karakteristik seperti terdiri dari sel lemak, sel darah putih, sel saraf, sel endotel, sel darah putih, dan fibroblas. Jaringan adiposa dapat menyimpan energi dalam bentuk lemak. Ditemukan di bawah kulit, diantara otot, di sekitar jantung, ginjal, dan usus. Bersentuhan langsung dengan pembuluh darah. Selain itu Jaringan adiposa dapat menghasilkan hormon untuk membantu proses metabolisme. Jaringan adipose memiliki warna yang spesifik seperti putih, coklat, dan krem.

Beberapa penelitian telah menghasilkan beberapa kesimpilan tentang kaitan antara pengkonsumsian senyawa karotenoid terhadap pola kenaikan dan penurunan berat badan baik pada hewan percobaan dan atau manusia. Senyawa fucoxanthin dengan pengkonsumian yang rutin baik secara individu maupun dikombinasikan dengan minyak ikan disimpulkan telah dapat dapat menurunkan berat badan pada hewan tikus percobaan. Selain itu, juga dilaporkan bahwa senyawa astaxanthin juga memberikan efek terhadap penghambatan kenaikan berat badan hewan percobaan ketika diberi makanan yang tinggi

lemak. Astaxanthin disimpulkan dapat mengurangi berat dari hati, jumlah trigliserida hati, trigliserida plasma, dan kolesterol total pada hewan uji tersebut. Indikasi ini yang menjadi dasar munculnya hipotesis bahwa astaxanthin memiliki kemampuan atau bioaktifitas sebagai anti obesitas.

Walaupun tidak banyak informasi tentang hubungan antara tingkat konsumsi senyawa karotenoid khususnya kelompok xantofil terhadap kemampuannya dalam mempertahankan atau menurunkan berat badan hewan uji, hasil penelitian yang sudah ada dapat menjadi dasar untuk pengembangan dari senyawa karotenoid khusunya dari kelompok xantofil untuk dapat dikembangkan untuk mengantisipasi tingginya pertumbuhan kasus obesitas pada manusia terutama pada kondisi zaman saat ini. Pada saat ini, masalah obesitas menjadi semakin meningkat. ini merupakan tantangan besar dalam mencegah pertumbuhan penyakit kronis lainnya di dunia ini. Obesitas juga dipicu oleh pertumbuhan industri dan ekonomi, serta perubahan gaya hidup, peningkatan asupan nutrisi dari makanan olahan, atau diet tinggi kalori.

Karotenoid sebagai stimulan pembentukan zat tulang

Belum banyak laporan penelitian yang menginformasikan tentang fungsi senyawa karotenoid yang berkaitan dengan proses stimulasi zat-zat yang bermanfaat untuk kesehatan tulang. Beberapa penelitian telah berhasil menyimpulkan bahwa senyawa β-cryptoxanthin yang diberikan kepada hewan uji telah mampu meningkatkan kadar kalsium dan aktifitas alkaline phosphatase. Dimana kedua senyawa ini disinyalir dapat menurunkan resiko terjadinya panyakit tulang berupa osteoporosis.

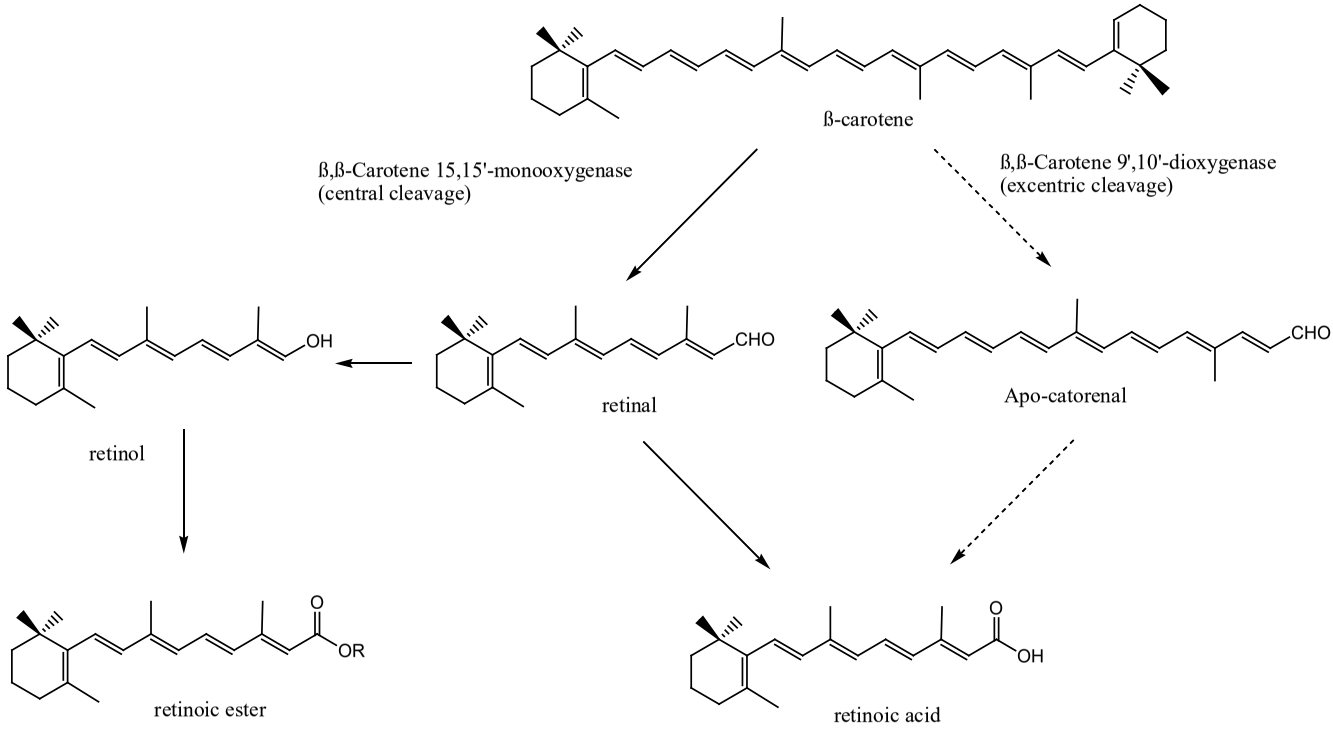
Osteoporosis adalah suatu penyakit tulang yang diakibatkan oleh munculnya kondisi berkurangnya kepadatan tulang. Kondisi ini menyebabkan tulang menjadi keropos dan mudah patah. Osteoporosis jarang menimbulkan gejala dan biasanya baru diketahui ketika penderitanya jatuh atau mengalami cedera yang menyebabkan patah tulang. Osteoporosis bisa dialami oleh siapa saja, termasuk anak-anak dan orang dewasa. Namun, kondisi ini lebih sering terjadi pada wanita yang telah memasuki masa menopause. Hal ini disebabkan oleh berkurangnya kadar estrogen yang berperan penting dalam kepadatan kepadatan tulang.

Pada tabel 4 ditampilkan ringkasan dari bioaktifitas beberapa senyawa karotenoid. Dari tabel juga terlihat tiga komponen karotenoid yang berfingsi sebagai prokursor pembentukan vitamin A. Berdasarkan hubungan dengan pembentukan vitamin A, karotenoid dapat dibagi menjadi 2 tipe yaitu provitamin A dan bukan provitamin A. Karakter carotenoid sebagai provitamin A ini merupakan karakter utama yang membuat suatu senyawa karotenoid sangat diperhitungkan dalam pengembangan prosuk pangan fungsional. Vitamin A merupakan salah satu jenis vitamin yang bersifat larut dalam lemak yang berperan penting dalam pembentukan sistem penglihatan. Dengan kata lain vitamin A memili peranan penting terhadap kesehatan mata. Terdapat beberapa senyawa yang digolongkan ke dalam kelompok vitamin A, antara lain retinol, retinil palmitat, dan retinil asetat. Retinol adalah prekursor langsung untuk dua metabolit aktif penting: retina, yang memainkan peran penting dalam penglihatan, dan asam retinoat, yang berfungsi sebagai pembawa pesan intraseluler yang mempengaruhi transkripsi sejumlah gen. Vitamin A tidak terdapat pada tumbuhan, tetapi banyak tumbuhan mengandung karotenoid seperti beta-karoten yang dapat diubah menjadi vitamin A di dalam usus dan jaringan lain. Oleh karena itu jaringan tubuh makhluk hidup hewani dan manusia dapat menghasilkan vitamin A secara *in-vivo* dengan keberadaan senyawa precursor pembentuk vitamin A tersebut seperti senyawa karotenoid.

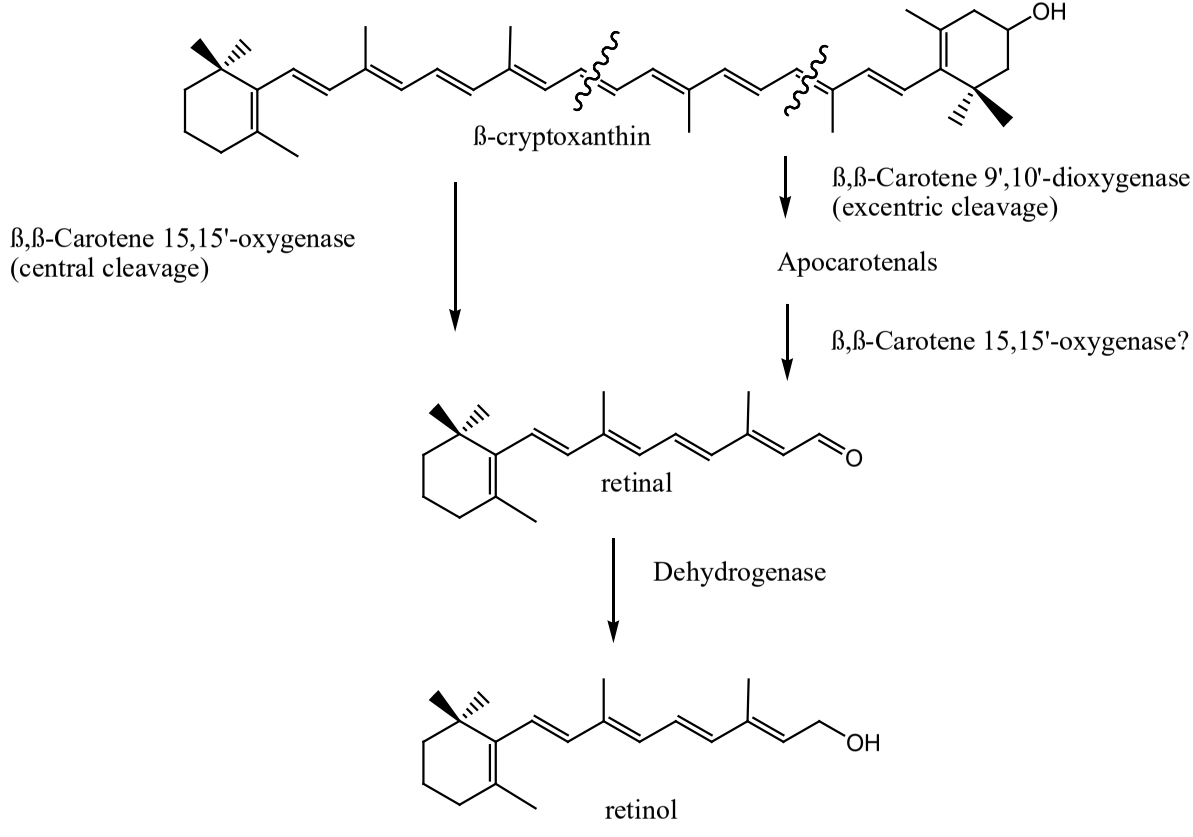
Walaupun ada tiga jenis senyawa karotenoid yang memiliki fungsi sebagai prekusor pembentuk vitamin A, dan diketahui juga bahwa ß-Carotene merupakan senyawa provitamin A yang lebih dominan dari pada α-Carotene dan β-Cryptoxanthin, akan tetapi hanya mekanisme pembentukan vitamin A dari ß-Carotene dan β-Cryptoxanthin yang banyak ditampilkan pada beberapa referensi. Gambar 10 menampilkan makanisme pembentukan vitamin A dari ß-Carotene dan β-Cryptoxanthin yang dapat terjadi secara in vivo didalam tubuh.

Tabel 4. Beberapa jenis senyawa karotenoid, sumber dan bioaktifitasnya

Jenis karotenoid	contoh	sumber	bioaktifitas
Provitamin A	α-Carotene	Sayuran hijau	Antioksidan dan antikanker
	ß-Carotene	Sayuran dan buah-buahan yang berwarna oranye	Antioksidan dan antikanker
	β-Cryptoxanthin	Persik, jeruk, jeruk keprok, mangga, pepaya.	Antioksidan dan antikanker
Bukan provitamin A	Likopen	Tomat, jeruk bali merah muda, pepaya berdaging merah, semangka.	Antioksidan kuat, melindungi terhadap pembentukan sel kanker (Prostat, Kandung Kemih, Serviks, Leukemia, mengurangi kadar kolesterol.
	Lutein	Sayuran hijau, bayam, parsley, kangkung,brokoli, jagung, alpukat, kubis Brussel dan kacang-kacangan.	Melindungi mata dari perkembangan Age Related Degenerasi Makula Katarak, Antikanker (usus besar).
	Zeaxanthin	Buah-buahan seperti jeruk mandarin dan buah persik,	Melindungi mata dari perkembangan Age Related Degenerasi Makula dan Katarak



Gambar 10a. Skema pembentukan vitamin A dari ß-carotene



Gambar 10 b. Skema pembentukan vitamin A dari β-Cryptoxanthin

5. Karakter senyawa karotenoid sebagai zat warna / pigmen

Dalam aplikasi pangan, karotenoid dikenal kegunaannya sebagai salah satu pewarna. Pewarna pangan merupakan salah satu bahan aditif makanan yang berfungsi untuk memberikan kesan warna yang lebih dominan atau mempertahankan suatu karakter warna pada suatu produk makanan. Seperti diketahui, pada suatu proses pembuatan makanan, bahan baku alan diolah memelaui beberpa proses seperti pengolahan bahan baku menjadi produk, pengemasan, penyimpanan dan proses distribusi. Proses-proses ini dapat mempengaruhi karakter warna yang dihasilkan oleh suatu produk makanan. Apabila proses pengolahan menggunakan panas maka potensi dari perubahan warna sanga mungkin untuk terjadi. Oleh karena itu penggunaan zat pewarna menjadi sangat penting untuk dapat mengahsil produk yang menarik dan memilik nilai jual yang lebih baik karena warna merupakan salah satu faktor sensori yang diketahui dapat meningkatkan ketertarikan konsumen terhadap suatu produk pangan.

Penggunaan bahan aditif pewarna ini diatur penggunaannya baik secara internasional maupun nasional. Contoh regulasi dalam penggunaan pewarna ini dituangkan dalam peraturan (Regulation (EC) No. 1333/2008) yang dikeluarkan oleh parlemen eropa dan Peraturan Badan Pengawas Obat dan Makanan Republik Indonesia no 11 tahun 2019 tentang Bahan Tambahan Pangan.

Secara teori, pewarna makanan dapat dibagi menjadi tiga yaitu:

1. Pewarna alami : Pewarna alami merupakan pewarna yang berasal dari proses ekstraksi dari bahan alam/ bahan hasil pertanian, hewan maupun mineral
2. Pewarna alami buatan : Jenis pewarna ini memiliki struktur kimia dan karakter yang sangat identik dengan pewarna alami tetapi pewarna ini didapatkan dengan proses sintesi secara kimia. Dengan kata lain, pewarna jenis ini merupakan pewarna alami tiruan.
3. Pewarna sintetis : Pewarna sintetis adalah pewarna yang disintetis secara kimia dimana pewarna jenis ini tidak dapat ditemukan secara alami.

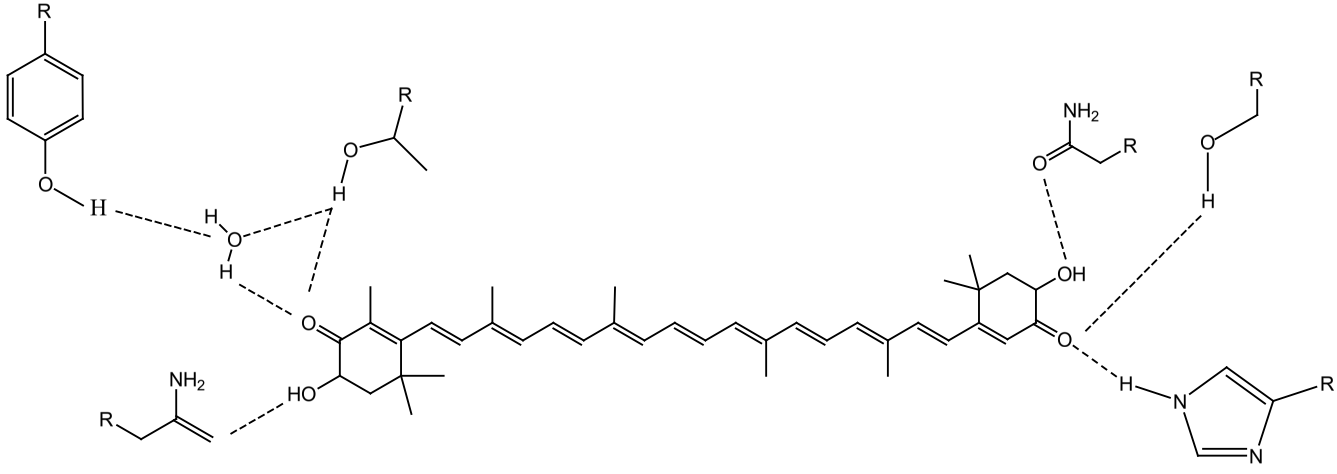
Dalam aplikasinya tidak dapat dipungkiri bahwa penggunaan pewarna sintetis dapat memberikan kesan warna yang lebih bagus dan memiliki kestabilan warna yang lebih lama dibandungkan dengan pewarna alami maupun pewarna alami tiruan. Sudah disampaikan sebelumnya bahwa salah satu karakter dari senyawa karotenoid adalah efek kesehatannya, maka kondisi ini juga menjadi karakter dari sebagian besar dari pewarna alami lainnya. Pada saat ini, penggunaan pewarna sintetis sudah tidak terlalu menjadi perhatian bagi pelaku industri makanan karena efek kesehatan buruk dari pewarna sintesis. Beberapa penelitian telah menyimpulkan tentang efek buruk dari penggunaan pewarna sintetis pada makanan terutama bagi anak anak seperti hiperaktif, lekas marah, gangguan tidur, masalah perhatian, dan peningkatan agresivitas yang berlebihan.

Penggunaan senyawa karotenoid telah menjadi pilihan sebagai salah satu pewarna yang baik untuk diaplikasikan kepada produk makanan. Karakter karotenoid yang memiliki ikatan rangkap terkonyugasi membuat senyawa karotenoid dapat menyerap sinar tampak di area 400 sampai dengan 500 nm. Proses penyerapan ini memberikan karakter warna dari kuning sampai merah. Beberapa karakter warna dapat dihasilkan oleh senyawa karotenoid seperti warna kuning pucat dihasilkan oleh ζ-carotene, warna merah dihasilkan oleh likopen, warna oranye dihasilkan oleh ß-carotene dan berbagai macam xarna kuning dihasilkan oleh turunan dari kelompok xantofil. Beberapa penelitian juga menginformasikan tentang modifikasi warna yang bisa dihasilkan dari senyawa karotenoid seperti modifikasi senyawa karotenoid yang dikomplekan dengan senyawa protein. Senyawa komplek ***carotenoproteins*** yang terbentuk diketahui dapat menghasilkan warna biru atau ungu. Gambar 9 menampilkan struktur kimia dari suatu senyawa ***carotenoproteins.*** Pada gambar 9 dapat dilhat perpanjangan ikatan rangkap terkonyugasi yang akanmembuat perubahan warna dasar karotenoid (kuning-merah) menjadi warna biru/ungu.

carotenoproteins (Karotenoprotein) dapat didefinisikan sebagai kompleks di mana karotenoid dan protein berada dalam kombinasi stoikiometri. Sangat sedikit karotenoprotein yang telah diidentifikasi dan dimurnikan, tetapi kehadirannya dalam ekstrak sering diduga dari pengamatan secara spektroskopi. Karotenoid telah

ditemukan dalam hubungan stoikiometri dengan protein sederhana, lipoprotein dan glikoprotein. Banyak lipoprotein juga terjadi di mana karotenoid merupakan bagian dari kelompok prostetik lipid. Karotenoid yang dapat berikatan dengan senyawaan protein diketahui merupakan turunan danri xantofil. Keberadaan karotenoprotein ini banyak dilaporkan terdapat pada hewan. Sampai saat ini hanya senyawa astaxanthin, ester astaxanthin dan canthaxanthin yang telah secara ilmiah diidentifikasi sebagai kelompok prostetik karotenoid dari karotenoprotein yang telah teridentifkasi.

Walaupun warna yang dihasilkan oleh senyawa karotenoprotein memberikan karakter warna yang unik, penggunaan warna ini sampai saat ini hanya sebatas informasi ilmiah dari variasi warna yang dapat dihasilkan oleh senyawa karotenoid. Belum ada informasi tentang aplikasi atau penggunaan atau penampilan karakter warna karotenoprotein dalam proses produksi suatu produk makanan/ pangan.

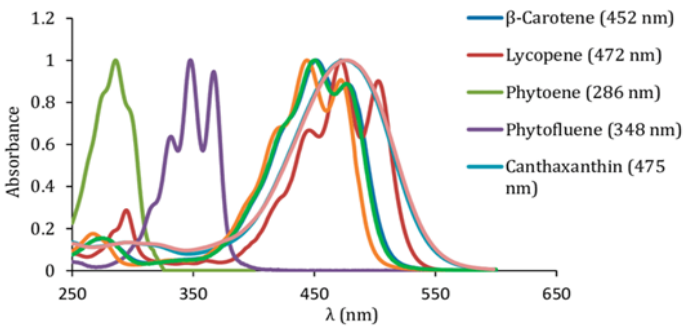


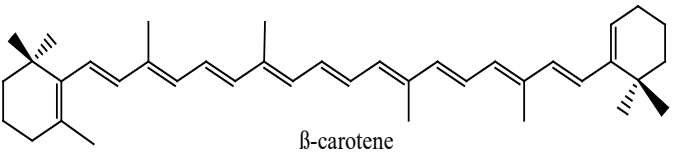
Gambar 11. Struktur dari suatu senyawa karotenoprotein berdasarkan pengamatan spektroskopi sinar X

Pada gambar 11 dapat dilihat terjadinya perpanjangan ikatan rangkap konyugasi dari senyawaan karotenoid dengan adanya pembentukan kompleks dengan senyawa protein. Teori tentang dasar pembentukan warna suatu molekul organik yang berkorelasi dengan banyaknya ikatan rangkap terkonyugasi dapat dijelaskan dari diversity molekul karotenoid yang ada. Senyawa karotenoid yang memiliki jenis yang sangat banyak juga memiliki rentang warna yang berbeda. Seperti yang sudah disampaikan sebelumnya rentang absorsi sinar visible dari molekul karotenoid berada pasa rentang 400-500 nm.

Selanjutnya, gambar 12 memperlihatkan pola ikatan rangkap terkonyugasi yang terdapat pada molekul-molekul karotenoid dengan karakter warna yang dihasilkan. Gambar 12 merupakan hasil penelitian dari Meléndez-Martínez dkk (2019). Pada gambar 12 dapat dihubungkan antara banyaknya ikatan rangkap dengan panjang gelombang yang dimiliki oleh molekul karotenoid dan karakter warna yang dihasilkannya. Berdasarkan gambar 10a diketahui ada juga senyawa karotenoid yang memiliki spektrum warna diarea UV, hal ini mengakibatkan senyawa tersebut tidak memberikan warna. Dapat dilhat dari struktur senyawa tersebut (phytoene dan phytofluene) yang tidak memiliki ikatan rangkap terkonyugasi yang panjang. Phytoene hanya memiliki 3 ikatan rangkap terkonyugasi sedangkan phytofluene hanya 5. Hal inilah yang menjelaskan bahwa senyawa tersebut memang secara teori tidak akan menghasilkan spektrum warna. Senyawa phytoene dan phytofluene merupakan senyawa precursor untuk pembentukan karotenoid.

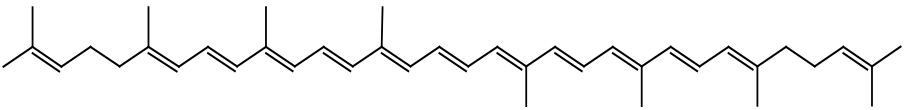
Teori yang dapat diambil dari fenomena ini adalah: Pada pengamatan dalam area spoktroskopi UV-Vis “Semakin panjang ikatan rangkap terkonyugasi, semakin besar nilai panjang gelombangnya. Semakin besar nilai panjang gelombang akan menimbulkan karakter warna tersendiri”





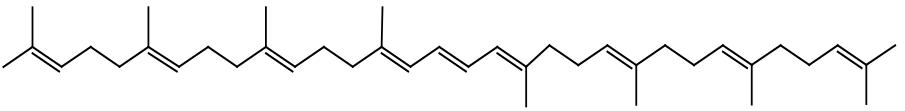
ß-carotene

Jumlah ikatan rangkap terkonyugasi= 11, panjang gelombang 452 nm



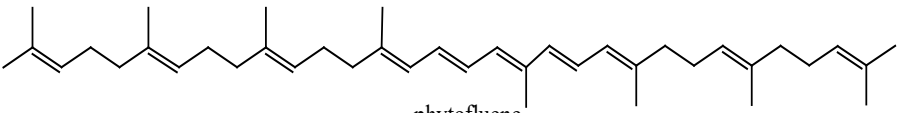
Likopen

Jumlah ikatan rangkap terkonyugasi= 11, panjang gelombang 472 nm



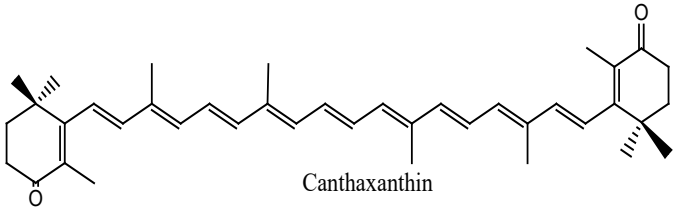
phytoene

Jumlah ikatan rangkap terkonyugasi= 3, panjang gelombang 286 nm (tidak berwarna)



phytofluene

Jumlah ikatan rangkap terkonyugasi= 5, panjang gelombang 348 nm (tidak berwarna)



Canthaxanthin

Jumlah ikatan rangkap terkonyugasi= 12, panjang gelombang 475 nm

Gambar 12.

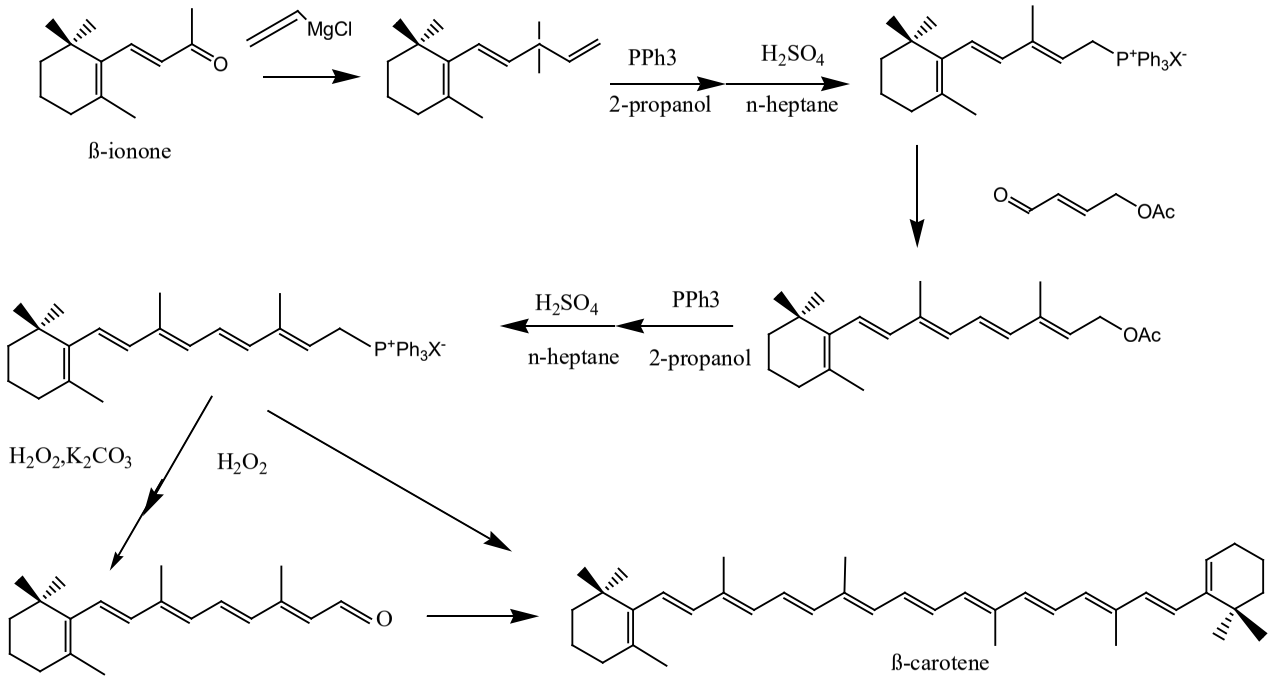
Spektrum UV-Vis beberapa senyawa karotenoid dan strukturnya. 11a. Spektrum UV-Vis; 11b. hubungan jumlah ikatan rangkap panjang gelombang setra karakter warna yang dihasilkan

6. Komponen karotenoid sebagai zat warna

Senyawa ß-carotene

ß-carotene merupakan salah satu komponen warna turunan dari senyawa karotenoid yang banyak digunakan sebagai pewarna. Penggunaan ß-carotene bahkan sudah disetujui dalam bentuk sebagai pewarna alami maupun pewarna alami tiruan. Senyawa ß-carotene dapat dihasilkan secara alami dengan proses ekstraksi dari bahan alam atau bahan hasil pertanian yang kaya akan karotenoid seperti minyak sawit dan wortel. Selain itu pengembangan bioteknologi dengan proses fermentasi atau teknik bioproses menggunakan alga dan jamur juga mencari salah satu cara yang banyak dikembangkan untuk mendapatkan senyawa ß-carotene untuk keperluan industri.

Secara kimiawi, senyawa ß-carotene dapat diproduksi atau disintesis dengan menggunakan senyawa keton berupa ß-ionon sebagai precursornya. Proses ini sudah dikembangkan sejak tahun 1950-an dan masih digunakan secara komersial di industri sampai saat ini. Tercatat ada 2 industri besar yang mengembangkan teknik produksi ß-carotene dari ß-ionone, yaitu Roche dan BASF. Secara garis besar 2 teknik yang dikembangkan untuk proses produksi ß-carotene yaitu dengan teknik kondensasi enol-ether (roche) dan kondensasi wittig (BASF). Diketahui bahwa proses penggunaan teknik kondensasi wittig telah berhasil mendapatkan produksi ß-carotene sebanyak 85 % dibandingkan teknik kondensasi enol-ether yang hanya mampu memproduksi sebanyak 65 % ß-carotene. Bahan baku ß-ionone yang digunakan didapatkan dari proses modifikasi kimia terhadap senyawa rodinol yang di isolasi dari minyak sereh. Selain itu ß-ionone juga dapat dihasilkan dari proses reaksi kimia dari senyawa aseton dan butadiene. Walaupun ß-carotene yang dihasilkan memiliki karakter yang sama dengan ß-carotene yang didapatkan melalui proses ekstraksi, akan tetapi penggunaan ß-carotene tiruan ini juga sudah mulai dikurangi. Banyak negara maju yang sudah sangat concern dalam teknologi hijau atau green technology. Gambar 13 menampilkan reaksi kimia dari proses kondensasi wittig untuk memproduksi ß-carotene.



Gambar 13. Skema kondensasi wittig pada proses sintesis ß-carotene dari ß-ionone

Senyawa likopen

Likopen merupakan senyawa turunan kelompok karoten yang diketahui berfungsi sebagai prekursor dalam biosintesis ß-karoten. Likopen dapat ditemukan pada bahan alam atau bahan hasil pertanian yang mengandung ß-karoten walaupun akan ditemukan dalam konsentrasi yang sangat kecil atau bahkan tidak bisa dideteksi. Sumber likopen yang paling umum adalah tomat, semangka, jambu biji, dan jeruk bali merah muda.Sumber utama lipopen adalah sayuran toman dan semua bentuk produk turunannya. Likopen juga dapat diproduksi secara bioteknologi menggunakan Blakeslea trispora. Walaupun sanyawa likopen sudah dikenal sejak lama akantetapi penggunaan likopen sebagai bahan pewarna makanan baru disetujui di eropa sejak tahun 2005.

Senyawa lutein dan zeaxanthin

Lutein dan zeaxanthin merupakan senyawa turunan xantofil yang cukup banyak untuk ditemukan di alam. Warna dari kedua senyawa ini adalah kuning. Kedua senyawa ini umunya berada pada sayuran hijau seperti brokoli dan bayam. Senyawa lutein dapat ditemukan bersamaan dengan ß-karoten pada beberapa sayuran seperti pada beberapa jenis labu. Lutein dan zeaxanthin dapat diprosuksi oleh alga, sebagai contoh lutein dapat diproduksi oleh Chlorella vulgaris, Chlorella sorokiniana MB-1,dan microalga Scenedesmus obliquus CNW-N. Sementara itu zeaxanthin dapat diproduksi oleh pequi (Caryocar villosum) dan Chlorella saccharophila. Sebagai pewarna alami, penggunaan lutein masih cukup terbatas dimana di Amerika, penggunaan lutein sebagai pewarna makanan hanya dibolehkan untuk pewarna pakan ternak saja. Penggunaan lutein untuk pewarna pangan secara luas masih dibatasi.

Senyawa Astaxanthin

Astaxanthin merupakan pigmen kelompok xantofil yang berwarna merah muda kemerahan yang terdapat pada hewan-hawan perairan seperti lobster, kepiting, dan udang. termasuk limbah pengolahannya. Selain itu, mikroalga seperti Phaffia rhodozyma, Chlorella vulgaris, dan Haematococcus pluvialis juga menghasilkan astaxanthin dalam jumlah yang cukup banyak.

Senyawa Beta-cryptoxanthin (ß-cryptoxanthin**)**

Beta-cryptoxanthin adalah senyawa xantofil yang banyak terkandung di dalam tubuh manusia khusunya pada masyarakat Jepang dan Spanyol. Komoditas pertanian yang kaya akan ß-cryptoxanthin antara lain jeruk mandarin, kesemek, jeruk, pepaya, labu, dan paprika merah. ß-cryptoxanthin memiliki sifat yang mudah diserap daripada jenis karotenoid lainnya yang menjadikan senyawa ini memiliki fungsi penting bagi kesehatan manusia. ß-cryptoxanthin memiliki banyak fungsi seperti prekursor vitamin A dan antioksidan.

7. Karakter kimia senyawa karotenoid (isomerisasi)

Sebagai suatu senyawa yang memiliki kerangka struktur poliena, senyawa karotenoid akan memiliki konfigurasi isomer. Banyaknya jenis senyawa karotenoids disebabkan salah satunya oleh konfigurasi ujung grup pada suatu melekul karotenoid. Sudah disampaikan sebelumnya bahwa ujung grup suatu senyawa karotenoid terdiri dari beberapa konfigurasi seperti alfa (α), beta (β), gamma (γ), delta (δ), epsilon (ε), dan zeta (ζ). Akan tetapi, pada penjelasan isomerisasi karotenoid pada sub bab ini, isomerisasi *cis* dan *trans* yang lebih ditekankan. Proses isomerisasi *cis* dan *trans* pada suatu senyawa karotenoid terjadi pada rantai poliena penyusun suatu molekul senyawa karotenoid, tidak pada ujung grup dari senyawa tersebut.

Pada dasarnya suatu senyawa karotenoid akan berada dalam bentuk isomer *trans*, akan tetapi dengan adanya proses pengolahan, dapat mempegaruhi perubahan bentuk senyawa karotenoid dari bentuk trans menjadi bentuk *cis*. Sehingga dapat disimpulkan bahwa proses isomerisasi pada suatu senyawa karotenoid adalah proses yang menyebabkan terjadinya perubahan struktur geometris senyawa karotenoid dari bentuk *trans* menjadi bentuk *cis*.

Suatu bahan alam/ bahan hasil pertanian memiliki kandungan senyawa karotenoid yang dominan dalam bentuk *trans*. Senyawa karotenoid dalam bentuk *cis* hanya ada dalam jumlah yang sedikit. Oleh karena itu, proses isomerisasi merupakan proses yang dapat meningkatkan julah isomer *cis* dari suatu senyawa karotenoid pada suatu bahan alam atau bahan hasil pertanian.

Proses isomerisasi pada senyawa karotenoid menjadi hal yang cukup diperhatikan apabila bekerja dengan komoditas atau

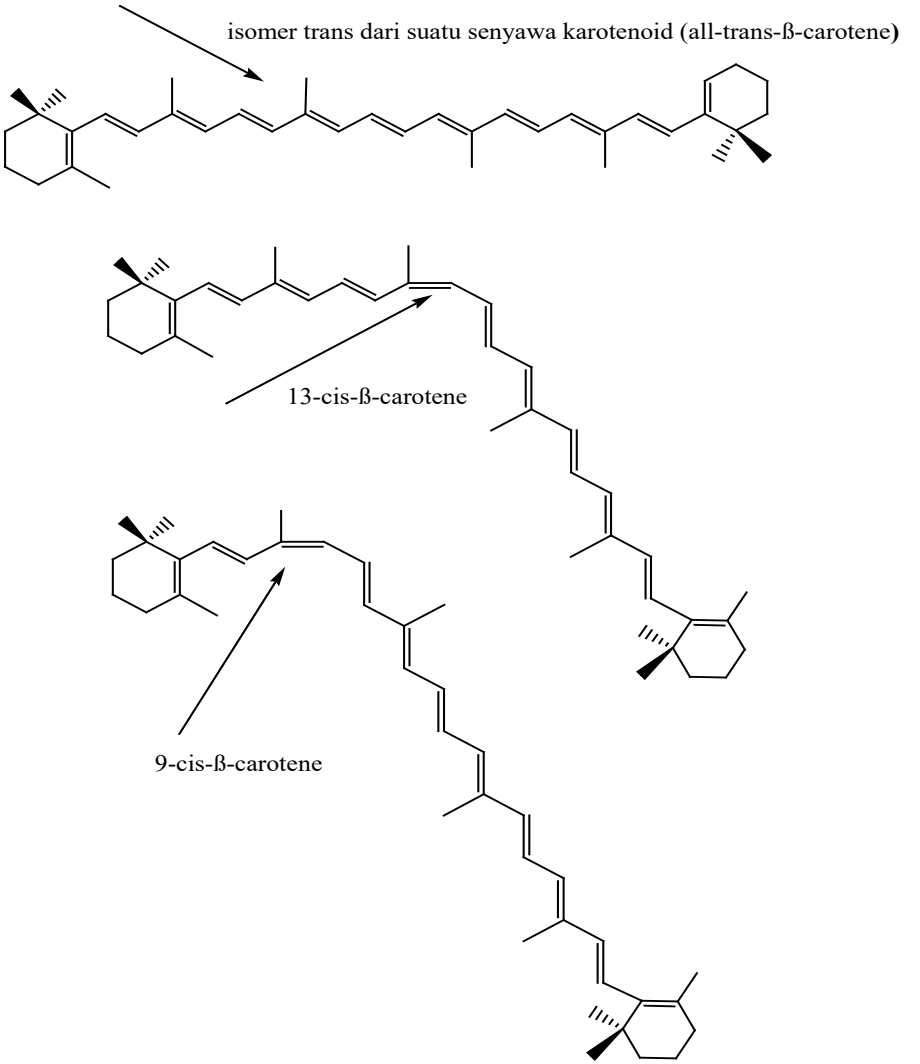
bahan hasil pertanian yang mengandung karotenoid. Ada beberapa pertimbangkan yang dapat dijadikan acuan berdasarkan proses isomerisasi pada senyawa karotenoid ini.

1. Diketahui bahwa bioaktifitas dari suatu senyawa karotenoid dalam bentuk isomer *trans* lebih baik dari pada senyawa karotenoid dalam bentuk isomer *cis*. Oleh karena itu, perubahan bentuk isomer dari suatu senyawa karotenoid dari bentuk *trans* menjadi *cis* tidak diinginkan dapalam suatu proses produksi bahan pangan yang menggunakan bahan baku yang mengandung senyawa karotenoid.
2. Dilihat dari sisi stabilitasnya, senyawa karotenoid yang berada dalam bentuk *cis* memiliki stabilitas yang rendah. Senyawa karotenoid dalam yang berada dalam bentuk *cis* akan lebih mudah mengalami oksidasi yang akan dapat merubah karakter struktur dari suatu senyawa karotenoid. Proses oksidasi merupakan langkah awal dari terjadinya degradasi dari sautu senyawa karotenoid. Apabila seuatu senyawa karotenoid sudah teroksidasi, maka akan terbentuk senyawa pecahan yang memiliki karakter bioaktifitas yang berbeda dari senyawa karotenoid. Bahkan, proses degradasi yang terjadi dapat membuat suatu produk turunan yang tidak memiliki bioaktifitas sama sekali. Sehingga manfaat ang diharapkan dari penggunaan karotenoid sebagai bahan baku untuk menghasilkan produk pangan yang memiliki nilai fungsionalitas dari senyawa karotenoid tidak akan dapat dicapai.

Sangat banyak faktor yang dapat mempengaruhi karakter isomerisasi dari suatu senyawa karotenoid. Pada proses pengolahan bahan yang menganding karotenoid seperti untuk produksi produk pangan, pengaruh panas, cahaya dan perbedaan struktur dasar senyawa-senyawa karotenoid itu sendiri menjadi faktor-faktor yang dominan terhadap proses isomerisasi yang terjadi pada senyawa karotenoid. Proses pemanasan seperti proses pengeringan, pemasakan dan bahkan proses sterilisasi menjadi faktor utama yang dapat memicu terjadinya proses isomerisasi pada senyawa karotenoid. Proses ini bahkan dapat menyebabkan terjadinya proses degradasi dari suatu senyawa karotenoid. Reaksi enzimatik pada suatu komoditas yang mengandung karotenoid juga disinyalir dapat memicu terjadinya proses isomerisasi. De Rigal dkk (2000) melaporkan bahwa reaksi

browning enzimatik pada buah apricot dapat memicu terjadinya proses isomerisasi dari karotenoid yang terkandung didalamnya.

Gambar 14 memperlihatkan strukur dari isomerisasi *cis* dan *trans* dari suatu senyawa karotenoid. Pada gambar 14 dapat dilhat contoh perubahan atau proses isomerisasi dari suatu molekul ß-carotene. Suatu molekul *all-trans*-β-karoten sangat tidak stabil dan dapat dengan mudah diisomerisasi menjadi isomer *cis*, bila terkena panas dan cahaya. Proses isomerisasi ini tidak hanya terjadi pada saat pengolahan bahan dengan menggunakan pemanasan, proses penyimpanan dalam tahapan pananganan pasca panen dari suatu bahan tersebut. Diketahui ada dua jenis isomer *cis* dari suatu molekul ß-caroten. Proses isomerisasi dari suatu molekul karotenoid pada buah dan sayuran akan menghasilkan 13-*cis*-β-carotene dan 9-*cis*-β-carotene. Molekul 13-*cis*-β-karoten merupakan produk utama dari isomerisasi geometris dari suatu molekul β-karoten. Molekul 9-*cis*-β-karoten dapat terbentuk saat senyawa β-karoten terpapar oleh cahaya, sedangkan 13-*cis*-β-karoten dapat terbentuk selama proses penyimpanan.



Gambar 14. Contoh / gambaran isomerisasi pada senyawa karotenoid

8. Karakter kimia senyawa karotenoid (Pengaruh pemanasan)

Peningkatan nilai bioaktifitas

Karotenoid telah dikenal sebagai salah satu komponen kimia yang terkandung di dalam suatu bahan hasil pertanian. Selain itu karotenoid bisa

menjadi bahan tambahan pangan yang dimasukan ke dalam suatu formulasi pembuatan produk pangan. Karotenoid, baik yang terkandung di dalam bahan hasil pertanian atau yang ditambahkan ke dalam suatu formulasi produk akan mengalami berbagai proses pengolahan. Proses pengolahan untuk menghasilkan produk pangan maupun produk non pangan sering kali menggunakan prinsip thermal atau menggunakan perlakuan panas. Perlakuan panas merupakan salah satu cara untuk dapat meningkatkan kitetika reaksi sehingga proses pengolahan dapat berlangsung cepat. Proses pengolahan suatu bahan hasil pertanian akan melibatkan reaksi-reaksi kimia dari komponen kimia yang terkandung di dalam bahan tersebut. Tidak terkecuali senyawa karotenoid, mau tidak mau akan terpengaruh oleh perlakuan panas yang terjadi ketika pengolahan yang dilakukan.

Berkaitan dengan pokok bahasan sebelumnya yang menyampaikan bahwa perlakuan panas terhadap senyawa karotenoid dapat memicu terjadinya proses isomerisasi, maka dapat dikatakan proses pemanasan sangat diinginkan untuk meningkat bioaktifitas dari suatu senyawa karotenoid. Banyak penelitian yang sudah mengungkapkan bahwa perubahan bentuk karotenoid dari bentuk *trans* menjadi bentuk *cis* dapat meningkatkan nilai bioaktifitas dari suatu senyawa karotenoid. Data menunjukan bahwa bentuk *cis* dari suatu senyawa karotenoid akan lebih mudah terserap di dalam darah atau jaringan tubuh dibandingkan dengan bentuk *trans* dari suatu senyawa karotenoi.

Data tentang proses penyerapan bentuk cis dari karotenoid yang lebih bagus dari pada bentuk *trans* didapatkan dari pengamatan yang dilakukan kepada senyawa karotenoid yang dominan terdapat pada bahan hasil pertanian. Senyawa ß-carotene dan likopen memiliki trend yang sama untuk teori ini. Secara struktur dapat dijelaskan bahwa stuktur *trans* dari suatu senyawa karotenoid akan sama bentuknya dengan struktur trans dari senyawa asam lemak. Bentuk *trans* dari kedua molekul ini diketahui berbentuk linear dimana bentuk linear tersebut akan memberikan bentuk struktur geometri yang teratur sehingga akan membentuk fasa padat. Hal ini juga menjasi penjelasan tentang asam lemak jahat yang tidak bagus bagi kesehatan manusia karena bentuk dari asam lemak tersebut yang berada dalam bentuk *trans* yang membuat asam lemak tersebut berbentuk padat dan akan dapat menghambat aliran darah nantinya.

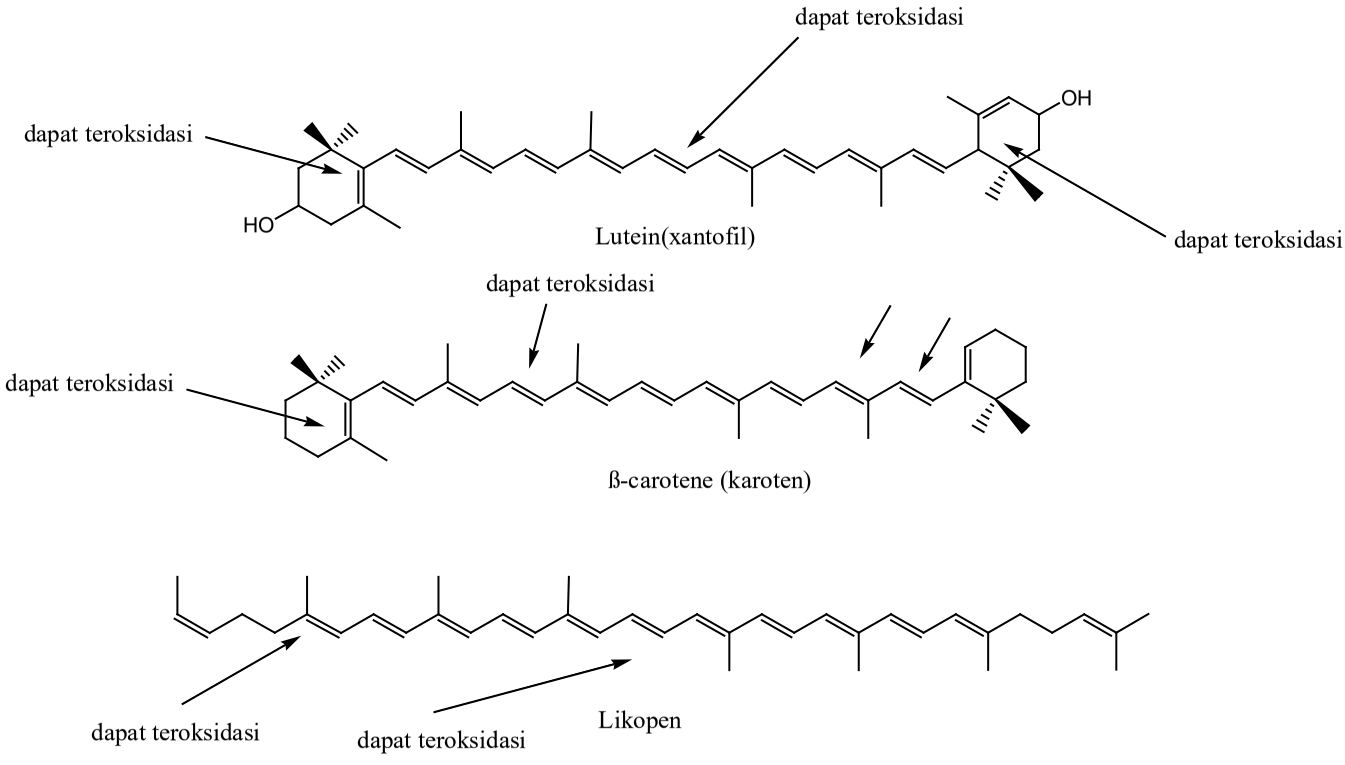
Oksidasi karotenoid

Senyawa karotenoids terdiri dari pantai poliena terkonjugasi yang menjadi ciri utama dari senyawa tersebut. Selain rantai poliene, ujung grup karotenoid kadang kala terdiri dari gugus karbon siklik yang memiliki ikatan rangkap di dalamnya (Gambar 15). Hal ini merupakan kondisi yang mudah untuk mengalami proses oksidasi. Dengan adanyanya banyak ikatan rangkap, maka proses oksidasi dari suatu senyawa karotenoid tidak hanya berpotensi terjadi pada rantai polienanya tetapi juga mungkin terjadi pada ujung grup yang memiliki ikatan rangkap. Proses oksidasi dapat terjadi dengan adanya pemanasan, oksigen berlebih dan atau secara enzimatik. Proses oksidasi merupakan proses awal untuk terjadinya proses degradasi berlanjut dari suatu senyawa karotenoid.

Tingginya potensi suatu senyawa karotenoid untuk mengalami proses oksidasi dapat diasumsikan bahwa karakter ini jugalah yang menjadikan senyawa karotenoid memiliki kemampuan sebagai antioksidan. Secara sederhana, suatu senyawa antioksidan adalah suatu senyawa yang sangat mudah sekali mengalami proses oksidasi. Proses oksidasi yang dimaksud bisa saja bereaksi dengan oksigen radikal.

Pada suatu produk pangan fungsional yang diperkaya dengan karotenoid, kerusakan oksidatif dapat mengakibatkan hilangnya kualitas produk tersebut seperti terjadinya kehilangan warna, terbentuknya ketengikan dan bahkan sampai hilangnya bioaktifitas. Oleh karena itu, kajian tentang proses oksidasi dari senyawa karotenoid baik yang terdapat di dalam bahan hasil pertanian atau produk olahan sangat penting untuk pengembangan suatu produk pangan dilihat dari aspek sensori maupun aspek fungsionalitas dari produk tersebut. Proses oksidasi dari karotenoid diinginkan dalam aspek fungsionalitasnya, Kemampuan karotenoid untuk mudah teroksidasi diinginkan apabila karotenoid sudah berada dalam sistem in vivo di dalam tubuh manusia.

Proses oksidasi dari senyawa karotenoid sangatlah tidak diinginkan apabila karotenoid itu masih dalam proses persiapan untuk proses pengolahan. Untuk itu, informasi tentang bagaimana menjaga supaya proses oksidasi tidak terjadi sebelum senyawa karotenoid itu masuk kedalam pengolahan atau bagaimana proses oksidasi terjadi dalam porsi yang sangat kecil dan atau dapat dikendalikan selama proses pengolahan, penyimpanan dan proses distribusi suatu produk olahan pangan, khususnya pangan fungsional.



Gambar 15. Struktur karotenoid yang banyak akan ikatan rangkap dan berpotensi tinggi untuk mengalami proses oksidasi

Stabilitas karotenoid

Sudah dibahas pada sub bab sebelumnya bahwa karotenoid memiliki karakter senyawa yang dapat terpengaruh oleh adanya panas dan cahaya. Dimana dapat ketahui bahwa faktor lingkungan seperti panas, cahaya dan oksigen dapat memicu proses isomerisasi, oksidasi bahkan degradasi dari suatu senyawa karotenoid. Oleh karena itu diperlukan suatu kondisi yang dapat menjaga stabilitas dari senyawa karotenoid sebelum proses pengolahan. Untuk keperluan produksi produk pangan, kestabilan suatu senyawa karotenoid harus diperhatikan sejak penyiapan bahan baku sampai produk yang dihasilkan dikonsumsi oleh konsumen. Lain halnya apabila senyawa karotenoid tersebut difungsikan bukan untuk bahan pangan, kestabilan suatu senyawa karotenoid tersbut diperhatikan sampai senyawa karotenoid itu berfungsi sesuai dengan yang diinginkan. Sebagai contoh adalah aplikasi karotenoid sebagai sumber anti oksidan untuk suatu produk turunan hasil pertanian non pangan. Kestabilan karotenoid yang digunakan harus betul-betul dijaga sampai karotenoid tersebut masuk kedalam formulasi produk dan mulai bekerja sebagai sebuah senyawa antioksidan.

Beberapa literature menyampaikan bahwa secara saintifik, banyak faktor yang dapat mempengaruhi kestabilan dari suatu senyawa karotenoid. Selain faktor panas, cahaya dan oksigen, beberapa faktor lain juga dapat mempengaruhi kestabilan suatu senyawa karotenoid. Faktor tersebut antara lain:

1. Keasaman
2. Kadar air panas, cahaya dan oksigen
3. Enzim
4. Matriks produk

Dari sekian banyak faktor yang dapat mempengaruhi kestabilan dari senyawa karotenoid, faktor panas, cahaya dan oksigen lah yang dominan dan menjadi perhatian untuk dapat dikendalikan apabila karakter dari senyawa karotenoid ingin dipertahankan.

Berdasarkan faktor utama kerusakan dari senyawa karotenoid di atas, dapat dihipotesikan bahwa penyimpanan yang direkomendasikan dari senyawa karotenoid adalah penyimpanan yang dilakukan pada

suhu dingin dan terhindar dari cahaya. Penyimpanan dengan kondisi rendah oksigen dan tinggi akan gas inert juga dapat direkomendasikan. Secara aplikasi, penyimpanan pada suhu rendah dan terhindar dari cahaya memiliki potensi aplikasi yang besar untuk dilaksanakan secara industri, apalagi untuk industri kecil dan menengah. Pengetahuan tentang pengaruh kondisi penyimpanan terhadap karakter suatu senyawa karotenoid dapat dilihat dari penjelasan berikut ini.

Graca-Dias dkk (2014) telah melaporkan tentang penelitian mereka yang mengkaji kestabilan senyawa karotenoid yang terkandung dalam beberapa jenis bahan hasil pertanian. Pada penelitian ini dikaji kestabilan beberapa senyawa karotenoid seperti α- and ß-carotene, ß-cryptoxanthin, lutein, likopen dan zeaxanthin yang disimpan pada perlakuan suhu dingin. Bahan hasil pertanian yang mengandung senyawa karoteoid yang di uji adalah jeruk, ceri, persik, apel, dan kangkung. Seperti yang sudah dikemukakan sebelumnya bahwa suhu penyimpanan untuk senyawa karotenoid memang sebaiknya dilakukan pada suhu dingin karena faktor panas merupakan faktor utama yang dapat memicu kerusakan senyawa karotenoid. Suhu penyimpanan yang dilakukan adalah penyimpanan pada suhu beku yaitu suhu -20°C dan suhu -70°C. Sebagai laporan dari penelitian yang telah dilakukan didapatkan data bahwa karotenoids memiliki kestabilan yang baik apabila di simpan pada suhu beku. Konsentrasi senyawa karotenoid pada bahan yang di simpan pada suhu beku diketahui tidak berubah selama penyimpanan dengan waktu sampai 5 bulan. Tidak ditemukan perbedaan yang signifikan dari kestabilan senyawa karotenoid yang disimpan pada suhu -20°C dan suhu -70°C. Sehingga dapat direkomendasikan bahwa penyimpanan pada suhu -20°C akan lebih aplikatif dari pada penyimpanan pada suhu -70°C.

Beberapa penelitian juga sudah melakukan pengamatan tentang kestabilan senyawa karotenoid pada suhu dingin seperti suhu 4 °C (Yang dkk, 2009; Facundo dkk, 2015). Berdasarkan penelitian-penelitian ini diketahui bahwa walaupun suhu dingin dapat mempertahankan kestabilan senyawa karotenoid dibandingkan penyimpanan pada suhu kamar seperti suhu 20 °C, akan tetapi dengan penyimpanan pada suhu dingin juga terjadi trend penurunan dari konsentrasi karotenoid pada bahan uji. Oleh karena itu sangat jelas informasi yang dapat disampaikan tentang suhu penyimpanan dari senyawa karotenoid

bahwa penyimpanan pada suhu beku, dengan kondisi suhu -20°C yang sangat direkomendasikan.

Untuk faktor cahaya, proses penyimpanan pada lemari pendingin, otomatis pengaruh adanya cahaya juga dapat diminimalisis. Sangat kecil kemungkinan paparan cahaya akan dapat mempengaruhi bahan yang disimpan pada lemari pendingin. Selain itu, kondisi oksigen juga akan berada pada kondisi yang cukup terbatas, reaksi ezimatik juga akan terhenti ketika bahan disimpan pada lemari pendingin pada kondisi beku.

Sifat fisika dan kimia beberapa senyawa karoten

NO	Keterangan
1	• Nama : β-Carotene • Rumus kimia : $C_{40}H_{56}$ • Berat molekul : 536.9 • Bentuk dasar : padatan • Titk leleh : eksperimen : 183 °C • Kelarutan di dalam air : 0,00039 g/ L • Toksisitas : LD50 > 5000 mg/Kg (tikus)
2	• Nama : likopen • Rumus kimia : $C_{40}H_{56}$ • Berat molekul : 536.9 • Bentuk dasar : padatan • Titk leleh : eksperimen : 175 °C • Kelarutan di dalam air : 0.0004 g/L • Toksisitas : LD50 10 mg/kg (tikus)

3

- Nama : α-Carotene
- Rumus kimia : $C_{40}H_{56}$
- Berat molekul : 536.9
- Bentuk dasar : padatan
- Titk leleh : eksperimen : 187.5 °C
- Kelarutan di dalam air : 0.00031 g/L
- Toksisitas : -

Sifat fisika dan kimia beberapa senyawa xantofil

NO Keterangan

1

- Nama : Lutein
- Rumus kimia : $C_{40}H_{56}O_2$
- Berat molekul : 568.9
- Bentuk dasar : padatan
- Titk leleh : eksperimen : 196 °C
- Kelarutan di dalam air : 0.00073 g/L
- Toksisitas : LD50 > 5000 mg/Kg (tikus)

2

- Nama : Zeaxantin
- Rumus kimia : $C_{40}H_{56}O_2$
- Berat molekul : 568.9
- Bentuk dasar : padatan
- Titk leleh : eksperimen : 215.5 °C
- Kelarutan di dalam air : 0.00065 g/L
- Toksisitas : LD50 >2,000 mg/kg (tikus)

3	• Nama : ß-Cryptoxanthin • Rumus kimia : $C_{40}H_{56}O$ • Berat molekul : 552.9 • Bentuk dasar : padatan • Titk leleh : eksperimen : 172 - 173 °C • Kelarutan di dalam air : 0.0005 g/L • Toksisitas : -

Sifat fisika dan kimia beberapa senyawa xantofil

NO	Keterangan
1	• Nama : Fucoxanthin • Rumus kimia : $C_{42}H_{58}O_6$ • Berat molekul : 658.9 • Bentuk dasar : padatan • Titk leleh : eksperimen : 168 °C • Kelarutan di dalam air : 0.00058 g/L • Toksisitas : LD50 > 2000 mg/Kg (tikus)
2	• Nama : neoxanthin • Rumus kimia : $C_{40}H_{56}O_4$ • Berat molekul : 600.9 • Bentuk dasar : padatan • Titk leleh : eksperimen : 200 °C • Kelarutan di dalam air : 0.00088 g/L • Toksisitas : LD50 >300 mg/kg (tikus)

3

- Nama : asthaxanthin
- Rumus kimia : $C_{40}H_{52}O_4$
- Berat molekul : 596.8
- Bentuk dasar : padatan
- Titk leleh : eksperimen : 182.5 °C
- Kelarutan di dalam air : 0.00067 g/L
- Toksisitas : : LD50 >10 mg/kg (tikus)

9. Spektrum spektroskopi masa senyawa karotenoid

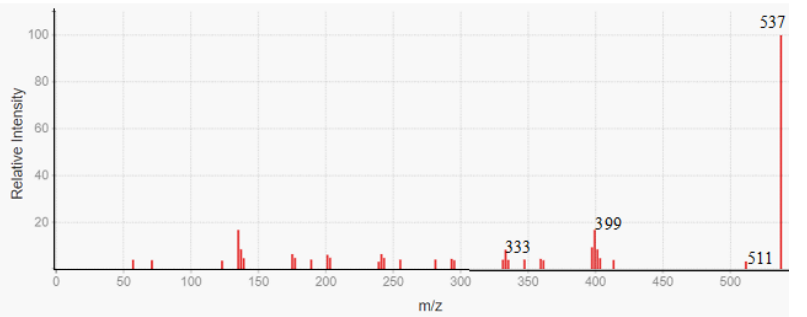
Spektrum spektroskopi masa merupakan data hasil analisis kimia yang didapatkan dari hasil analisis dengan menggunakan spektroskopi masa. Spektrum spektroskopi masa dapat dijadikan acuan untuk menentukan berat molekul suatu senyawa. Spektrum spektroskopi masa setiap senyawa memiliki pola spectrum yang berbeda-beda karena spektrum yang dihasilkan akan mengikuti atau sesuai dengan struktur kimia dari setiap senyawa organik. Walaupun senyawa organik sangat banyak jumlahnya, untuk pembelajaran tingkat dasar dapat diasumsikan bahwa setiap senyawa akan memiliki spektrum masa yang berbeda-beda.

Demikian halnya dengan senyawa karotenoid, berdasarkan informasi dari sifat kimia dan fisika yang disampaikan sebelumnya bahwa ada senyawa karotenoid yang memiliki berat molekul yang sama. Berdasarkan Spektrum spektroskopi masa, akan dapat terlihat perbedaan dari masing-masing senyawa yang memiliki berat molekul yang sama tersebut. Perbedaan yang terjadi dapat dilihat dari pola fragmentasinya.

Dalam pengukuran spektrum spektroskopi masa untuk mendapatkan informasi tentang berat molekul suatu senyawa dapat digunakan instrumentasi atau alat yang dinamakan dengan spektroskopi masa atau *mass spectrometer.* instrumentasi ini dapat berdiri sendiri atau digabungkan dengan intrumentasi lainnya seperti HPLC (*High Performance Liquid Chromatography*) atau GC (*Gas Chromatography*). Instrumentasi spektroskopi masa yang berdiri sendiri

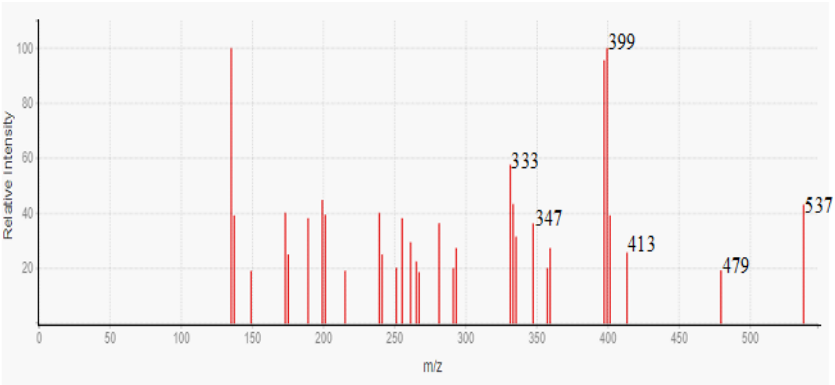
biasanya digunakan untuk mengetahui berat molekul suatu senyawa organic yang sudah didapatkan dalam bentuk murni, sementara itu HPLC-MS (*High Performance Liquid Chromatography- mass spectrometer)* dan GC-MS (*Gas Chromatography- mass spectrometer)* digunakan untuk mengetahui berat molekul senyawa organik yang belum murni atau masih bercampur dengan komponen lain. HPLC-MS dan GC-MS merupakan teknik analisis yang menggabungkan teknik pemisahan dan pengukuran spektroskopi masa untuk mendapatkan nilai berat molekul.

Pada halaman berikut akan ditampilakan beberapa spektrum spektroskopi masa dari beberapa senyawa karotenoid.



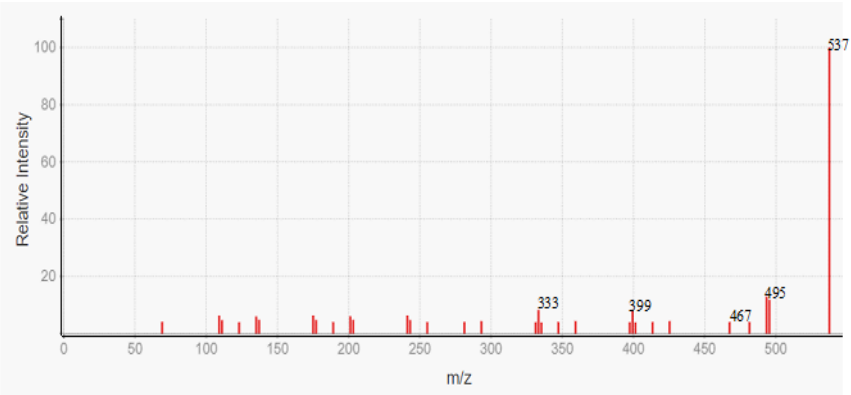
Gambar 16a: spektrum spektroskopi masa senyawa ß-karoten dengan Collision Energy: 10 eV

Gambar 16a menunjukan spektrum spektroskopi masa dari senyawa ß-karoten beserta dengan pola fragmentasinya. Spektrum diatas didapatkan dengan pola ion positif (mode ionisasi positif) dengan parameter pengukuran antara lain: Collision Energy: 10 eV dan Instrument Type: QTOF (generic), spectrum predicted by CFM-ID. PAda gambar 16a juga dapat dilhat pola fragmentasi dari senyawa ß-karoten dengan menunjukan pola fragmentasi sebagai berikut : 537/ 511/399 dan 333. Sementara pada gabar 16 b, terlihat pola fragmentasi senyawa ß-karoten dengan tingkat Collision Energy 20 eV. Dari gambar dapat diinformasikan bahwa, semakin tinggi tingakat Collision Energy makan akan semakin banyak pola fragmentasi yang terbentuk. Semakin banyak pola fragmentasi yang terbentuk akan semakin bagus data yang akan digunakan untuk mengidentifikasi suatu senyawa organic dengan menggunakan data spektrum spektroskopi masa

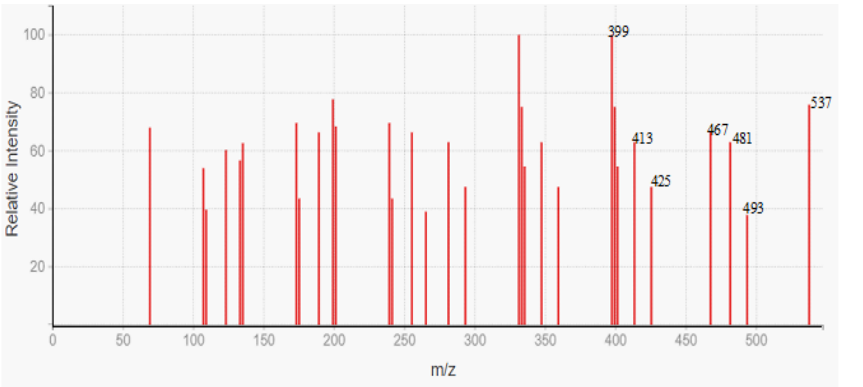


Gambar 16b: spektrum spektroskopi masa senyawa ß-karoten dengan Collision Energy: 20 eV

Pola fragmentasi ini dapat dibandingkan denga pola fragmentasi pada senyawa kelompok karoten lainnya seperti likopen. Gambar 16 menunjukan spektrum spektroskopi masa dari senyawa likopen dengan Collision Energy 10 eV dan 20 eV. Likopen merupakan senyawa kelompok karoten yang memiliki rumus molekul yang sama dengan ß-karoten.



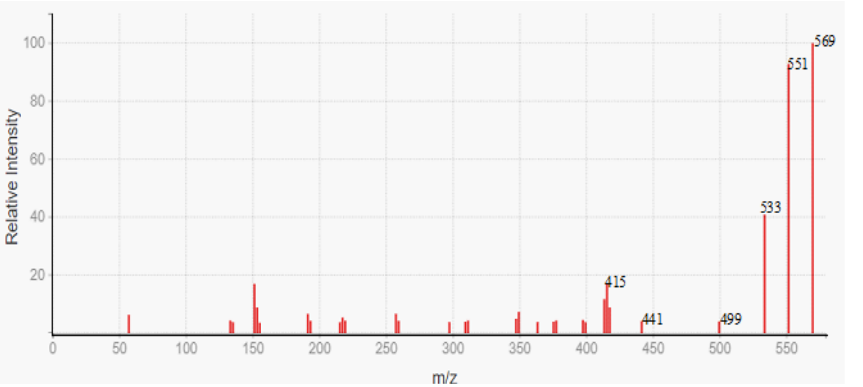
Gambar 17a: spektrum spektroskopi masa senyawa likopen dengan Collision Energy: 10 eV



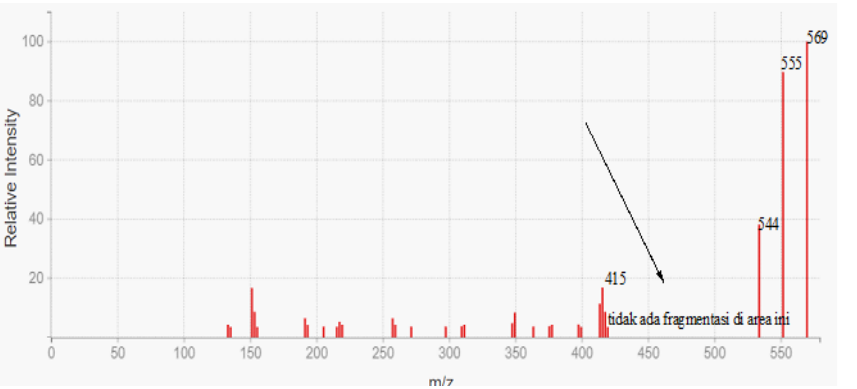
Gambar 17b: spektrum spektroskopi masa senyawa likopen dengan Collision Energy: 20 eV

Gambar 17 memperlihatkan spektrum spektroskopi masa dari senyawa likopen beserta dengan pola fragmentasinya. Berdasarkan data berat molekul, senyawa likopen memiliki berat molekul yang saman dengan senyawa ß-karoten yaitu 537. Kalau hanya berdasarkan informasi berat molekul saja, akan sulit untuk membedakan antara senyawa ß-karoten dan likopen. Untuk itu sangat diperlukan data fragmentasi dari spektrum spektroskopi masa. Dari gambar 16 dan 17 dapat lihat fungsi dari pola fragmentasi yang didapatkan. Pada Collision Energy 10 eV, senyawa ß-karoten memiliki pola fragmentasi: 537/ 511/ 399 dan 333 sementara itu likopen memiliki pola fragmentasi 537/ 495/ 467/ 399/ 333. Sementara itu pada Collision Energy 20 eV senyawa ß-karoten memiliki pola fragmentasi: 537/ 479/ 413/ 399 dan 333 sementara itu likopen memiliki pola fragmentasi 537/ 493/ 481/ 467/ 413 dan 399. Dapat dilihat kalau perbedaan yang mencolok antara pola fragmentasi antara ß-karoten dan likopen adalah pada pola fragmentasi dengan angka yang lebih besar dari 399. Hal ini sesuai dengan struktur dari ß-karoten dan likopen yang berbeda pada struktur grup ujung karotenoid. Senyawa ß-karoten memiliki struktur siklik sementara likopen tidak (gambar 6).

Gambar 18 memperlihatkan spektrum spektroskopi masa dari beberapa senyawa xantofil (lutein dan zeaxanthin) dengan Collision Energy 10 eV. Data spektrum spektroskopi masa yang ditampilakn pada buku ini dikutip dari *The Human Metabolome Database (HMDB).*



Gambar 18a: spektrum spektroskopi masa senyawa lutein dengan Collision Energy: 10 eV



Gambar 18b: spektrum spektroskopi masa senyawa zeaxanthin dengan Collision Energy: 10 eV

10. Senyawa karotenoid sebagai senyawa metabolite sekunder terpenoid

Senyawa karotenoid merupakan salah satu senyawa yang termasuk kepada kelompok metabolite sekunder. Senyawa karotenoid termasuk kedalam kelompok senyawa tertraterpenoid. Pada bagian ini akan disinggung sedikit tentang senyawa terpenoid secara umum.

Senyawa terpenoid merupakan salah satu kelompok senyawa metabolite sekunder seperti flavonoid, alkaloid, saponin dan lain-lain.Senyawa terpenoid dapat didefinisikan sebagai suatu produk bahan alam yang strukturnya dibagi menjadi beberapa unit isoprene. Pada gambar 3 sebelumnya, sudah disampaikan bahwa unit isoprene adalah unit yang membentuk senyawa karotenoid, oleh karena itu suatu senyawa karotenoid otomatis akan termasuk kedalam kelompok terpen karena unit penyusunnya yang sama.

Senyawa terpenoid dapat dibagi berdasarkan banyak isoprene penyusunnya. Satu unit isoprene mengandung 5 atom C (C_5H_8). Secara umum ada 6 bagian dari turunan kelompok senyawa terpenoid.

1. Senyawa monoterpen: senyawa yang terdiri dari dua unit isoprene (jumlah atom C=10)
2. Senyawa sesquiterpen: senyawa yang terdiri dari tiga unit isoprene (jumlah atom C=15)
3. Senyawa diterpen: senyawa yang terdiri dari empat unit isoprene (jumlah atom C=20)
4. Senyawa triterpen: senyawa yang terdiri dari enam unit isoprene (jumlah atom C=30)
5. Senyawa tetraterpen: senyawa yang terdiri dari delapan unit isoprene (jumlah atom C=40)
6. Politerpen: senyawa yang terdiri dari lebih dari delapan unit isoprene (n kali) (jumlah atom C=n)

Berdasarkan pembagian di atas, dapat dilihat dengan jelas bahwa senyawa karotenoid merupakan kelompok senyawa tetraterpenoid berdasarkan turunnya sebagai senyawa metabolit sekunder.

Tabel 6 menunjukan pembagian kelompok senyawa terpenoid dan rumus bangun serta contoh sumber yang ada di alam.

No	Kelompok	Rumus umum	Sumber di alam
1	Monoterpen	$C_{10}H_{16}$	Minyak atsiri
2	Sequiterpen	$C_{15}H_{24}$	Minyak atsiri
3	Diterpen	$C_{20}H_{32}$	Resin
4	Triterpen	$C_{30}H_{48}$	Saponin, damar
5	Tetraterpen	$C_{40}H_{64}$	Karotenoid
6	Politerpen	$(C_5H_8)n$, $n > 8$	Karet alam

Secara umum, suatu senyawa kelompok terpen dapat memiliki sifat-sifat fisika antara lain:

1. Dalam keadaan segar merupakan cairan tidak berwarna, tetapi jika teroksidasi warna akan berubah menjadi gelap
2. Mempunyai bau yang khas (atom karbon yang pendek)
3. Indeks bias tinggi
4. Kebanyakan optik aktif
5. Kerapatan lebih kecil dari air
6. Larut dalam pelarut organik: eter dan alkohol

Secara umum, suatu senyawa kelompok terpenoid dapat memiliki sifat-sifat kimia antara lain :

1. Senyawa tidak jenuh (rantai terbuka ataupun siklik)
2. Isoprenoid kebanyakan bentuknya khiral dan terjadi dalam dua bentuk enantiomer

Dari informasi di atas dapat diambil gambaran umum bahwa karotenoid merupakan senyawa tetraterpenoid yang terdiri dari urutan panjang ikatan rangkap terkonjugasi sehingga memberikan warna kuning, oranye dan merah. Jumlah atom karbon pada suatu senyawa karotenoid berjumlah 40 yang berasal dari 8 unit isoprene yang terdiri dari 5 atom karbon.

Daftar Pustaka

Biesalski, H., Chichili, GR ., Frank, J., Lintig, J dan Nohr, D. (2007). Conversion of β-Carotene to Retinal Pigment. Vitamins and hormones. 75. 117-30. 10.1016/S0083-6729(06)75005-1.

Britton G., Liaaen-Jensen S., dan Pfander H. (2004) .Carotenoids Hand Book,Birkh¨auser, Basel, Switzerland.

Burri, B., La Frano, M., dan Zhu, C. (2016). Absorption, metabolism, and functions of β-cryptoxanthin. Nutrition Reviews. 74. nuv064. 10.1093/nutrit/nuv064.

Boon, C., Mcclements, D., Weiss, J dan Decker, E. (2010). Factors Influencing the Chemical Stability of Carotenoids in Foods. Critical Reviews in Food Science and Nutrition. 50. 515-32. 10.1080/10408390802565889.

De Rigal D, Gauillard F. dan Richard-Forget F (2000). Changes in the caretenoid content of apricot (Prunus armeniaca var Bergeron) during enzymatic browning: β-caroteninhibition of chlorogenic acid degradation. Journal of Science and Agriculture 80: 763-768.

Dharty ST., Gandhi S. dan Shah M (2010). Nutraceuticals-portmanteau of science and nature. Int. J. Pharm. Sci. Rev. Res., 5(3): 33-38.

Dias MG, Camões MF dan Oliveira L (2014) Carotenoid stability in fruits, vegetables and working standards - effect of storage temperature and time. Food Chem. Aug 1;156:37-41. doi: 10.1016/j.foodchem.2014.01.050. Epub 2014 Feb 2. PMID: 24629935.

Facundo HV, Gurak PD, Mercadante AZ, Lajolo FM, dan Cordenunsi BR.(2015) Storage at low temperature differentially affects the colour and carotenoid composition of two cultivars of banana. Food Chem. Mar 1;170:102-9. doi: 10.1016/j.foodchem.2014.08.069. Epub 2014 Aug 23. PMID: 25306323.

Jaswir, I., Noviendri, D., Hasrini, R dan Octavianti, F. (2011). Carotenoids: Sources, medicinal properties and their application in food and nutraceutical industry. J. Med. Plants Res. 5.