

II. TINJAUAN PUSTAKA

A. Belimbing Wuluh (*Averrhoa bilimbi*)

Belimbing adalah jenis tanaman buah dari keluarga Oxalidaceae dengan nama marga *Averrhoa*. Ciri- ciri famili Oxalidaceae yaitu merupakan suku belimbing-belimbingan, habitusnya berupa terna (berbatang lunak), semak, perdu atau berupa pohon. Daun berupa majemuk menyirip dengan bunga banci dan aktinomorf, kelopak bunga terbagi 5 dan daun mahkotanya 5. Buahnya Tanaman ini terdiri dari dua jenis, yaitu belimbing manis (*Averrhoa carambola*) dan belimbing asam (*Averrhoa bilimbi*) atau disebut belimbing wuluh (Purwaningsih, 2007).

Penyerbukan serta pembuahan belimbing sering terjadi dengan cara persilangan. Penyerbukan silang terjadi antartanaman belimbing dengan bantuan polinator yaitu serangga. Polinator ini adalah lebah madu dan lalat hijau (Purwaningsih, 2007). Menurut Purwaningsih (2007), taksonomi buah belimbing wuluh (*Averrhoa bilimbi*) yaitu :

Kerajaan	: Plantae
Divisi	: Magnoliophyta
Kelas	: Magnoliopsida
Bangsa	: Oxalidales
Suku	: Oxalidaceae
Marga	: <i>Averrhoa</i>
Spesies	: <i>Averrhoa bilimbi</i>

Tanaman belimbing wuluh merupakan tanaman yang dapat berbuah sepanjang tahun, tinggi pohonnya mencapai 5-10 m. Diameter pangkal batang mencapai 30 cm, bergelombang dan bercabang rendah. Daunnya majemuk, tulang daun berbentuk menyirip dengan jumlah 21-45 pasang anak daun. Buah

belimbing wuluh berbentuk silinder agak pentagonal dengan panjang 5-10 cm dengan berat sekitar 20 gram. Buah belimbing wuluh yang muda berwarna hijau dengan kelopak bunga menempel di ujungnya sedangkan buah yang sudah masak berwarna kuning atau kuning pucat (Sunanto, 2009), kenampakan buah belimbing wuluh dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Tanaman buah belimbing wuluh
Keterangan : a) daun, b) batang, c) bunga dan d) buah

Belimbing wuluh digunakan sebagai obat tradisional seperti bunganya dapat digunakan sebagai obat sariawan dan batuk. Daunnya digunakan sebagai obat rematik, sakit perut dan gondongan. Buahnya dapat digunakan sebagai obat untuk sariawan, sakit perut, batuk rejan, jerawat, panu, hipertensi, kelumpuhan, radang rektum, gondongan, rematik, gusi berdarah, sakit gigi berlubang, memperbaiki fungsi pencernaan, serta bahan kosmetika untuk mencegah penuaan (*anti aging*) (Saputra dan Anggraini, 2016).

Buah belimbing wuluh mengandung banyak vitamin C alami yang berguna sebagai penambah daya tahan tubuh dan perlindungan terhadap

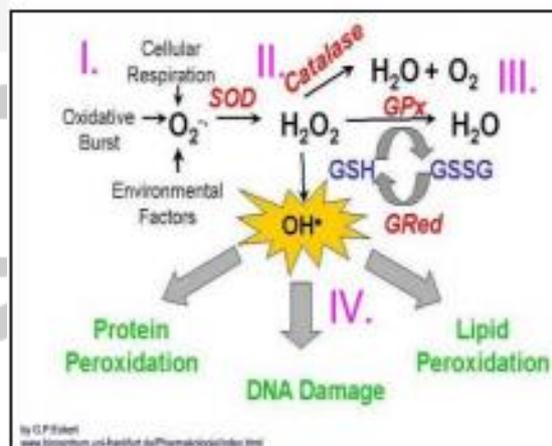
berbagai penyakit. Kandungan kimia buah belimbing wuluh mengandung golongan senyawa oksalat dan senyawa aktif lainnya yaitu flavonoid, saponin, triterpenoid, alkaloid, tanin, asam amino, mineral, asam askorbat, minyak atsiri dan vitamin (Masruhen, 2010). Kandungan vitamin C dalam buah belimbing wuluh sebanyak 24,87 mg/100 g (Triswandari, 2006) sedangkan kandungan flavonoid belimbing wuluh cukup tinggi yaitu sebesar 41,03 mg/100 ml dan dapat digunakan sebagai antioksidan alami (Rahmawati dan Aryu, 2015).

B. Antioksidan

Antioksidan adalah zat gizi dalam buah maupun sayuran yang berfungsi mencegah pembentukan radikal bebas baru, menangkap radikal bebas yang sudah terbentuk, menetralkan serta mencegah reaksi berantai maupun memperbaiki kerusakan sel, dan jaringan yang rusak karena radikal bebas (Sayuti dan Yenrina, 2015). Berdasarkan sumbernya, antioksidan dibagi menjadi antioksidan endogen seperti *Superperoksida Dismutase* (SOD), katalase (Cat), dan *glutathione peroksidase* (Gpx) serta antioksidan eksogen yaitu yang didapat dari luar tubuh/makanan. Antioksidan terdapat dua jenis, yaitu antioksidan alami seperti tokoferol, lesitin, fenol, flavonoid, kurkumin, vitamin C, gosipol, beta karoten, polifenol, dan antosianin sedangkan antioksidan buatan (sintesis) seperti BHA (*Butylated Hydroxyanisole*), BHT (*Butylated Hydroxytoluene*), NDGA (*Nordihidroquairetic Acid*) dan TBHQ (*Tertiary Butylated Hidroxyquinone*) (Kumalaningsih, 2016). Radikal bebas adalah molekul atau bagian molekul yang tidak utuh lagi karena sebagian telah pecah atau melepaskan diri. Bagian yang pecah atau melepaskan diri ini

melekat pada molekul lain dan merusak atau mengubah struktur atau fungsi molekul yang bersangkutan (Tambayong, 2000).

Antioksidan diperlukan untuk mencegah stres oksidatif. Stres oksidatif adalah kondisi ketidakseimbangan antara jumlah radikal bebas yang ada dengan jumlah antioksidan di dalam tubuh. Radikal bebas merupakan senyawa yang mengandung satu atau lebih elektron tidak berpasangan dalam orbitalnya, sehingga bersifat sangat reaktif dan mampu mengoksidasi molekul di sekitarnya (lipid, protein, DNA dan karbohidrat). Antioksidan bersifat sangat mudah dioksidasi, sehingga radikal bebas akan mengoksidasi antioksidan dan melindungi molekul lain dalam sel dari kerusakan akibat oksidasi oleh radikal bebas atau oksigen reaktif (Werddhasari, 2014).



Gambar 2. Mekanisme antioksidan endogen sebagai pertahanan tubuh (Sumber : Werddhasari, 2014)

Gambar 2 menerangkan mekanisme pertahanan tubuh yang diperankan oleh antioksidan endogen. Enzim superperoksida dismutase (SOD) akan mengubah radikal superoksida ($O_2^{\cdot-}$) yang dihasilkan dari respirasi serta yang berasal dari lingkungan, menjadi hidrogen peroksida (H_2O_2), yang masih

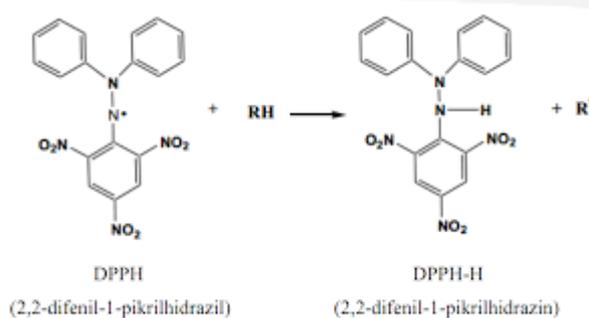
bersifat reaktif. SOD terdapat di dalam sitosol dan mitokondria. Peroksida dikatalisis oleh enzim katalase dan glutathion peroksidase (GPx). Katalase mampu menggunakan satu molekul H_2O_2 sebagai substrat elektron donor dan satu molekul H_2O_2 menjadi substrat elektron akseptor, sehingga 2 molekul H_2O_2 menjadi $2\text{H}_2\text{O}$ dan O_2 . Di dalam eritrosit dan jaringan lain, enzim glutathion peroksidase (GPx) mengkatalisis destruksi H_2O_2 dan lipid hidroperoksida dengan menggunakan glutathion tereduksi (GSH), melindungi lipid membrane dan hemoglobin dari serangan oksidasi oleh H_2O_2 , sehingga mencegah terjadinya hemolisis yang disebabkan oleh serangan peroksida. GSH akan dioksidasi menjadi GS-SG. Agar GSH terus tersedia untuk membantu kerja enzim GPx, maka GS-SG ini harus direduksi lagi menjadi GSH, fungsi ini diperankan oleh enzim glutathion reductase (GRed) (Werdhasari, 2014).

H_2O_2 yang tidak dikonversi menjadi H_2O , dapat membentuk radikal hidroksil reaktif ($\text{OH}\cdot$) apabila bereaksi dengan ion logam transisi ($\text{Fe}^{2+}/\text{Cu}^+$), $\text{OH}\cdot$ bersifat lebih reaktif dan berbahaya karena dapat menyebabkan kerusakan sel melalui peroksidasi lipid, protein dan DNA. Di satu sisi tubuh tidak mempunyai enzim yang dapat mengubah $\text{OH}\cdot$ menjadi molekul yang aman bagi sel (Werdhasari, 2014).

Metode DPPH (*1,1-diphenyl-2-picryl hydrazl*) adalah metode yang mudah, cepat, dan sensitif untuk pengujian aktivitas antioksidan pada suatu senyawa atau ekstrak tanaman dengan menggunakan radikal bebas DPPH. Fungsinya adalah untuk mengetahui parameter konsentrasi yang ekuivalen yaitu dengan memberikan 50% efek aktivitas antioksidan yang dinyatakan dengan nilai IC_{50} (*Inhibitory Concentration*). Nilai IC_{50} yaitu besarnya

konsentrasi senyawa uji yang dapat menghambat radikal bebas sebesar 50%. Semakin kecil nilai IC_{50} maka aktivitas menghambat radikal bebas semakin tinggi (Ridho, 2013).

Prinsip metode DPPH yaitu dengan mengukur pengurangan intensitas warna dari radikal DPPH akibat adanya antioksidan yang dapat menetralkan molekul radikal bebas (Fitriana dkk., 2015). Mekanismenya yaitu dengan cara mendonorkan atom hidrogen atau proton kepada senyawa radikal dan menghasilkan pengurangan intensitas warna dari larutan DPPH menyebabkan warna ungu dari radikal bebas akan memudar menjadi warna kuning. Pemudaran warna tersebut akan menurunkan nilai absorbansi yang dilihat melalui spektrofotometer (Fitriana dkk., 2015), mekanisme DPPH dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Mekanisme DPPH (Sumber : Fitriana dkk., 2015)

Kelebihan dari metode ini adalah lebih mudah diterapkan karena senyawa radikal yang digunakan bersifat lebih stabil dibandingkan dengan metode lainnya. Kekurangan dari metode ini adalah radikal DPPH hanya dapat dilarutkan dalam media organik, tidak pada media yang bersifat polar sehingga membatasi kemampuannya dalam penentuan peran antioksidan hidrofilik (Veeru dkk., 2009).

C. Sediaan Krim

Sediaan krim adalah bentuk sediaan padat berupa emulsi, mengandung air kurang dari 60% untuk pemakaian luar khususnya kulit (Elmitra, 2017). Bentuk sediaan krim mengandung satu atau lebih bahan obat yang terlarut atau terdispersi ke dalam bahan dasar pembuatan krim. Formulasi krim terbagi menjadi dua bagian yaitu fase minyak dan fase air (Elmitra, 2017). Fase minyak adalah bahan yang dapat larut dalam minyak dan bersifat asam, contohnya yaitu asam stearat, adepslanae, paraffin liquidum, paraffin solidum, minyak lemak, cetaceum, vaselin, setil alkohol, dan lain-lain. Fase air adalah bahan yang dapat larut dalam air dan bersifat basa, contohnya yaitu natrium tetraborat, TEA, NaOH, KOH, Na₂CO₃, gliserin, PEG, Propilenglikol, surfaktan, dan lain-lain (Elmitra, 2017).

Formulasi krim ada dua tipe, yaitu emulsi air dalam minyak (W/O) contohnya *vanishing cream* dan minyak dalam air (O/W) contohnya *cold cream*. Krim tipe minyak dalam air (O/W) memiliki kelebihan yaitu mudah dicuci dengan air, penguapan airnya lebih cepat sehingga penyerapan obat ke kulit lebih cepat. Krim tipe air dalam minyak (W/O) memiliki kelebihan yaitu daya sebar yang lebih baik, sedikit berminyak sehingga penguapan airnya lebih lambat dan mengurangi rasa panas di kulit (Shovyana dan Zulkarnain, 2013). Komposisi yang digunakan sebagai basis pada krim dari bahan alam adalah minyak zaitun, almond, ekstrak buah, minyak kelapa murni, dan minyak

atsiri (Smaoui dkk., 2012). Sediaan dalam bentuk krim memiliki kelebihan yaitu penyebarannya baik pada kulit, memberikan efek dingin, mudah dicuci dengan air, dan pelepasan obat yang baik (Voight, 1994)

Menurut Muryati dan Kurniawan (2006), komponen preformulasi pada krim yaitu :

1. Asam Stearat

Asam stearat adalah asam lemak jenuh yang diperoleh dari lemak hewani atau lemak nabati. Wujudnya padat pada suhu ruang yaitu 20-25 °C, dengan rumus kimia $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$. Asam stearat dari lemak hewani diproses dengan cara dipanaskan dengan air pada suhu tinggi yaitu 240-260 °C dan tekanan tinggi yaitu 45-50 bar. Asam stearat dari lemak nabati diperoleh dari hidrogenasi minyak nabati, larut dalam etanol dan propilen glikol namun tidak dapat larut dalam air. Memiliki konsentrasi 1-20% sebagai pelarut.

2. Adeps Lanae

Adeps Lanae adalah Cholestolesters dari bulu domba mentah. Adeps Lanae berwarna kuning muda, setengah bening dengan bentuk seperti salep, mempunyai bau yang khas, dan tidak dapat larut dalam air. Dapat dicampur dengan air kurang lebih 2 kali beratnya, agak sukar larut dalam etanol dingin namun lebih larut dalam etanol panas. Digunakan sebagai pengemulsi.

3. Triethanolamine

Triethanolamine (TEA) merupakan buffer yang berfungsi untuk menurunkan tegangan permukaan sehingga bersifat sebagai surfaktan.

Fungsi lain dari triethanolamine adalah menstabilkan tingkat pH. Larut dalam etanol 95%, metanol dan air.

4. Parafin Liquid

Parafin liquid adalah campuran dari hidrokarbon padat dari minyak tanah melalui tahap pemurnian. Parafin liquid tembus cahaya atau agak buram, tidak berwarna atau putih, tidak berbau, tidak berasa, dan agak berminyak. Kelarutannya tidak dapat larut dalam air dan dalam etanol, tetapi mudah larut dalam kloroform, eter, minyak menguap dan semua jenis minyak lemak hangat (Departemen Kesehatan RI, 1995)

5. Aquades

Aquades ini merupakan H₂O murni. Aquades (air suling) digunakan untuk menghindari kontaminasi dari zat dari bahan maupun alat yang akan ditimbulkan dalam penelitian.

6. Nipagin

Memiliki berat molekul 152,15, yang berfungsi sebagai antimikroba untuk sediaan topikal 0,02-0,3% pada kulit dan juga dapat digunakan sebagai pengawet. Berbentuk kristal berwarna putih, dan tidak berbau. Bentuk kristal ini dapat memberikan dampak alergi pada kulit pada beberapa orang seperti iritasi maupun eksim. Kelarutannya dalam etanol 1:2, gliserin 1:60, air 1:400.

Krim antioksidan yang baik hendaknya memiliki standar. Syarat mutu sediaan krim yang baik yaitu memiliki kriteria penampakannya yang homogen, pH 4,5-8 , bobot jenis 0,95-1,05, viskositas 2000-50.000 cP, dan cemaran

mikrobia maksimum 10^2 koloni/gram (Departemen Kesehatan RI, 1995). Krim antioksidan komersial yang ada di Indonesia sudah beragam dari berbagai merek seperti Ponds, Garnier, Olay, dan sebagainya. Krim antioksidan berfungsi untuk menangkal radikal bebas khususnya pada wajah sehingga mengurangi penuaan (*anti aging*). Krim antioksidan juga berperan penting dalam pembentukan kolagen dan elastisitas kulit yang lebih kencang (Bentley, 2005).

D. Metode Ekstraksi

Ekstraksi merupakan suatu proses penarikan senyawa metabolit sekunder dengan bantuan pelarut. Ekstraksi akan lebih cepat dilakukan pada suhu tinggi, tetapi hal ini dapat mengakibatkan beberapa komponen mengalami kerusakan (Harborne, 1987). Menurut Svehla (1985), macam-macam metode ekstraksi yaitu :

1. Ekstraksi Pelarut Secara Dingin
 - a. Metode Maserasi

Maserasi merupakan cara ekstraksi paling sederhana yaitu dengan cara merendam serbuk simplisia ke dalam pelarut selama 1-3 hari pada suhu kamar yaitu $25-27^{\circ}\text{C}$ dan gelap. Keuntungan dari metode ini adalah peralatannya sederhana. Kerugiannya antara lain waktu yang diperlukan untuk mengekstraksi sampel cukup lama, cairan penyari yang digunakan lebih banyak, tidak dapat digunakan untuk bahan-bahan yang mempunyai tekstur keras seperti benzoin, tiraks dan lilin.

- b. Metode Perkolasi

Perkolasi merupakan ekstraksi dengan cara mengalirkan pelarut melalui serbuk simplisia yang telah dibasahi. Keuntungan metode ini adalah tidak memerlukan langkah tambahan yaitu sampel padat telah terpisah dari ekstrak. Kerugiannya adalah kontak antara sampel padat tidak merata atau terbatas dibandingkan dengan metode refluks, dan pelarut menjadi dingin selama proses perkolasi sehingga tidak melarutkan komponen secara efisien.

2. Ekstrasi pelarut secara panas

a. Metode Refluks

Metode refluks adalah metode yang berkesinambungan dimana cairan pelarut secara kontinu mengekstraksi komponen kimia dalam simplisia dengan cara dipanaskan sehingga menguap, uap tersebut dikondensasi oleh pendingin sehingga kondensasi tersebut menjadi molekul-molekul cairan dan akan jatuh kembali ke labu bulat sambil mengekstraksi simplisia. Keuntungan dari metode ini adalah digunakan untuk mengekstraksi sampel-sampel yang mempunyai tekstur kasar dan tahan pemanasan langsung. Kerugiannya adalah membutuhkan volume total pelarut yang besar dan sejumlah manipulasi dari operator.

b. Metode Rotari Evaporator

Proses pemisahan ekstrak dari cairan penyarinya dengan pemanasan yang dipercepat oleh putaran dari labu alas bulat, cairan penyari dapat menguap 5-10°C di bawah titik didih pelarutnya. Hal ini disebabkan oleh karena adanya penurunan tekanan. Dengan bantuan pompa vakum, uap larutan penyari akan menguap naik ke kondensor dan mengalami kondensasi menjadi molekul-

molekul cairan pelarut murni yang ditampung dalam labu alas bulat penampung.

E. Hipotesis

1. Konsentrasi optimum ekstrak buah belimbing wuluh (*Averrhoa bilimbi*) dalam formulasi sediaan krim antioksidan yaitu sebesar 15%.
2. Kualitas krim antioksidan dengan penambahan ekstrak buah belimbing wuluh (*Averrhoa bilimbi*) memiliki kenampakan yang homogen, pH 4,5-8, bobot jenis 0,95-1,05, viskositas 2000-50.000 cP, dan cemaran mikrobia maksimum 10^2 koloni/gram.

