

PENGARUH METODE DAN KADAR PELARUT TERHADAP EKSTRAK KLOROFIL BERBASIS DAUN PEPAYA SERTA DAUN BAYAM

Effect of Extraction Method and Solvent Concentration on Chlorophyll Extracts from Papaya and Spinach Leaves

Mariah Alqibtiyah¹⁾, Fitriyah Nur Indahsari¹⁾, Poppy Diana Sari^{1)*}, Syarifa Ramadhani Nurbaya¹⁾, Andriani Eko Prihatiningrum¹⁾

Universitas Muhammadiyah Sidoarjo

Email: poppydianasari@umsida.ac.id*

ABSTRACT

Chlorophyll is a natural green pigment that plays an important role in photosynthesis and has potential applications as an antioxidant and natural colorant in the food, pharmaceutical, and cosmetic industries. This study aimed to analyze the effect of solvent type (acetone and ethanol) and sodium bicarbonate (NaHCO_3) concentration on the extraction yield of chlorophyll from papaya leaves (*Carica papaya* L.) and spinach leaves (*Amaranthus* sp.). The research was conducted in two stages: raw material preparation through leaf powder production, followed by extraction for 48 hours using solvents according to the treatments. The observed parameters included moisture content, yield, pH, chlorophyll a, chlorophyll b, and total chlorophyll. The data were analyzed using ANOVA and Honestly Significant Difference (HSD) test at a 5% significance level. The results showed that acetone produced higher chlorophyll content than ethanol in all treatments. A 3% NaHCO_3 concentration was the optimum condition, resulting in the highest total chlorophyll content, namely 10.597% in papaya leaves and 9.616% in spinach leaves using acetone as the solvent. In addition, neutral to slightly alkaline pH was proven to maintain chlorophyll stability and prevent pigment degradation during extraction. In general, papaya leaves contained higher chlorophyll levels than spinach leaves. Therefore, the combination of acetone solvent and 3% NaHCO_3 was the best treatment for chlorophyll extraction, while papaya leaves showed greater potential as a natural source of chlorophyll.

Keywords: *chlorophyll, papaya leaves, spinach leaves, acetone, ethanol, NaHCO_3 .*

ABSTRAK

Klorofil merupakan pigmen hijau alami yang memiliki peran penting dalam fotosintesis serta berpotensi dimanfaatkan sebagai antioksidan dan pewarna alami pada industri pangan, farmasi, dan kosmetik. Penelitian ini bertujuan untuk menganalisis pengaruh jenis pelarut (aseton dan etanol) serta konsentrasi natrium bikarbonat (NaHCO_3) terhadap hasil ekstraksi klorofil dari daun pepaya (*Carica papaya* L.) dan daun bayam (*Amaranthus* sp.). Penelitian dilakukan melalui dua tahap, yaitu persiapan bahan baku berupa pembuatan bubuk daun, kemudian ekstraksi selama 48 jam menggunakan pelarut sesuai perlakuan. Parameter yang diamati meliputi kadar air, rendemen, pH, klorofil a, klorofil b, dan total klorofil. Data dianalisis menggunakan ANOVA dan uji BNJ taraf 5%. Hasil penelitian menunjukkan bahwa pelarut aseton menghasilkan kadar klorofil lebih tinggi dibandingkan etanol pada

seluruh perlakuan. Konsentrasi NaHCO_3 3% merupakan kondisi optimal dengan total klorofil tertinggi, yaitu 10,597% pada daun pepaya dan 9,616% pada daun bayam menggunakan pelarut aseton. Selain itu, pH netral hingga sedikit basa terbukti mampu menjaga stabilitas klorofil dan mencegah degradasi pigmen selama ekstraksi. Secara umum, daun pepaya memiliki kandungan klorofil lebih tinggi dibandingkan daun bayam. Dengan demikian, kombinasi pelarut aseton dan NaHCO_3 3% merupakan perlakuan terbaik untuk ekstraksi klorofil, sedangkan daun pepaya berpotensi lebih besar sebagai sumber klorofil alami.

Kata kunci: klorofil, daun pepaya, daun bayam, aseton, etanol, NaHCO_3 .

PENDAHULUAN

Klorofil merupakan pigmen hijau utama pada tumbuhan yang berperan penting dalam proses fotosintesis serta memiliki aktivitas biologis sebagai antioksidan alami yang bermanfaat bagi kesehatan. Dalam beberapa tahun terakhir, klorofil juga semakin banyak dimanfaatkan dalam industri pangan, farmasi, dan kosmetik sebagai pewarna alami dan senyawa bioaktif, seiring meningkatnya kesadaran terhadap penggunaan bahan alami yang lebih aman dan ramah lingkungan (Lee dkk., 2021; Ebrahimi dkk., 2023). Oleh karena itu, eksplorasi sumber klorofil dari bahan nabati lokal seperti daun pepaya (*Carica papaya* L.) dan daun bayam (*Amaranthus* sp.) menjadi penting karena keduanya mudah diperoleh dan memiliki kandungan pigmen yang tinggi.

Proses ekstraksi merupakan tahap krusial dalam memperoleh klorofil dengan kualitas dan kuantitas yang optimal. Efektivitas ekstraksi sangat dipengaruhi oleh berbagai faktor, terutama jenis pelarut yang digunakan. Pelarut organik seperti aseton dan etanol merupakan pelarut yang paling umum digunakan dalam ekstraksi klorofil karena kemampuannya melarutkan senyawa pigmen yang bersifat semi-polar hingga nonpolar. Studi terbaru menunjukkan bahwa pemilihan pelarut sangat menentukan rendemen ekstrak, komposisi kimia, serta aktivitas antioksidan yang dihasilkan (Matas dkk., 2025). Selain itu, sifat polaritas pelarut juga berperan penting karena klorofil memiliki struktur yang memungkinkan larut dalam pelarut polar organik seperti etanol dan aseton (Ngcobo dkk., 2024).

Di sisi lain, aspek keamanan dan keberlanjutan juga menjadi pertimbangan penting dalam pemilihan pelarut. Aseton dikenal memiliki efisiensi tinggi dalam mengekstraksi klorofil, namun bersifat volatil dan berpotensi menimbulkan efek negatif bagi kesehatan. Sebaliknya, etanol dianggap lebih aman dan ramah lingkungan (*green solvent*), meskipun dalam beberapa kondisi menghasilkan efisiensi ekstraksi yang sedikit berbeda dibandingkan pelarut lain (Ebrahimi dkk., 2023). Penelitian terkini juga menunjukkan bahwa penggunaan etanol sebagai pelarut dapat menghasilkan ekstrak dengan aktivitas antioksidan yang baik serta lebih sesuai untuk aplikasi pangan dan farmasi (Fernandes dkk., 2024).

Selain jenis pelarut, kadar atau konsentrasi pelarut juga berpengaruh signifikan terhadap proses ekstraksi. Variasi konsentrasi pelarut dapat memengaruhi kemampuan pelarut dalam menembus matriks sel tumbuhan dan melarutkan senyawa target. Perbedaan kadar pelarut dapat menyebabkan variasi dalam rendemen, stabilitas, serta degradasi klorofil selama proses ekstraksi (Sitarek-Andrzejczyk dkk., 2026). Beberapa penelitian menunjukkan bahwa tidak terdapat perbedaan signifikan antara etanol dan aseton dalam kondisi tertentu, namun kombinasi parameter seperti waktu, suhu, dan konsentrasi tetap menjadi faktor penentu utama hasil ekstraksi (Ngcobo dkk., 2024).

Meskipun berbagai penelitian terkait ekstraksi klorofil telah dilakukan, kajian yang secara khusus membandingkan pengaruh jenis dan kadar pelarut terhadap ekstraksi klorofil dari daun pepaya dan daun bayam masih terbatas. Padahal, perbedaan karakteristik jaringan tanaman dan kandungan senyawa metabolit sekunder dapat memengaruhi interaksi dengan pelarut yang digunakan. Oleh karena itu, penelitian ini menjadi penting untuk dilakukan guna memperoleh kondisi ekstraksi yang optimal.

Penelitian ini bertujuan untuk menganalisis pengaruh jenis pelarut (aseton dan etanol) serta variasi kadarnya terhadap hasil ekstraksi klorofil dari daun pepaya dan daun bayam. Hasil penelitian diharapkan dapat memberikan kontribusi ilmiah dalam pengembangan metode ekstraksi klorofil yang efisien, aman, dan berkelanjutan, serta mendukung pemanfaatan sumber daya hayati lokal sebagai bahan baku alami bernilai tambah tinggi.

METODE PELAKSANAAN

Bahan

Dalam penelitian ini, bahan yang digunakan yaitu daun papaya, daun bayam, aseton, etanol, NaHCO_3 , dan aquades.

Alat

Adapun alat yang digunakan dalam penelitian ini ialah wadah, pemotong, blender, oven pengering, saringan 177 mikron (80 mesh), *rotary evaporator vakum*, pH meter, spektrofotometer, botol sampel, thermometer, kertas saring, pipet volume, neraca analitik, pipet tetes, gelas kimia, *erlenmeyer*, gelas ukur, labu ukur, dan kertas label.

Metode/pelaksanaan penelitian

Penelitian ini dilakukan dalam 2 tahap, tahap pertama yaitu persiapan bahan baku. Daun pepaya dan daun bayam akan di blansing, dikecilkan ukurannya, dikeringkan, lalu dihancurkan dan dihaluskan hingga didapatkan bubuk daun papaya dan daun bayam yang siap digunakan pada tahap kedua. Tahap selanjutnya ialah ekstraksi klorofil. Bubuk daun papaya dan daun bayam dimasukkan dalam *erlenmeyer* dengan menambahkan pelarut sesuai perlakuan yang ditentukan lalu ditambahkan zat penstabil sesuai ketentuan. Setelah itu di ekstraksi selama 48 jam yang didasarkan pada penelitian (Aulia et al., 2023). Setelah didapatkan ekstraknya, maka dilakukan uji kadar air, rendemen, klorofil a, klorofil b, dan total klorofil.

Analisis hasil penelitian

Beberapa variable yang diamati pada tahap persiapan bahan baku ialah kadar air, rendemen, dan ukuran partikel bubuk daun papaya dan daun bayam yang dihasilkan. Di tahap selanjutnya variable yang diamati yaitu rendemen, total kadar klorofil, klorofil a juga klorofil b.

Analisis kadar air

Pengujian kadar air bahan dilakukan menggunakan metode gravimetri AOAC no.925.10 tahun 2012. Cawan porselin akan di oven selama 15 menit di suhu 105°C lalu di desikator selama 10 menit, setelah itu ditimbang untuk mengetahui beratnya. Kemudian sampel sebanyak 3 gram dimasukkan cawan lalu dimasukkan oven selama 6 jam dengan suhu 105°C . Setelah selesai cawan dimasukkan dalam desikator selama 15 menit kemudian ditimbang untuk

mengetahui beratnya. Masukkan kembali cawan dalam oven hingga didapatkan bobot yang konstan. Rumus perhitungan kadar air dan total padatan sebagai berikut:

$$\text{Kadar air (\%bb)} = \frac{a-(b-c)}{a} \times 100\%$$

Dalam hal ini %bb merupakan kadar air per bahan basah (%), a ialah berat sampel sebelum dikeringkan (g), sedangkan b yaitu berat sampel + cawan kosong setelah dikeringkan (g), dan c menunjukkan berat cawan kosong setelah di oven (g).

Pengukuran rendemen

Pengukuran massa rendemen dilakukan dengan cara penimbangan bahan baku awal dan penimbangan bahan baku akhir setelah dijadikan bubuk, dimana rumus perhitungannya yaitu:

$$\text{Rendemen} = \frac{\text{bubuk daun (g)}}{\text{daun segar (g)}} \times 100\%$$

Pengukuran partikel

Pengukuran partikel dilakukan dengan mengayak bubuk dalam ayakan 80 mesh (177 mikron).

Analisis kadar total klorofil

Setelah didapatkan ekstrak klorofil melalui proses ekstraksi kemudian disentrifugasi selama 10 menit menggunakan kecepatan 1000 rpm, setelah itu diambil substansi supernatannya. Tahap selanjutnya yaitu ekstrak akan diambil 1 mL dan diencerkan dalam labu takar 10 mL. Konsentrasi kadar klorofil didapatkan melalui pengukuran absorbansi ekstrak dengan spektrofotometer UV-Vis. Perhitungan total klorofil dilakukan menggunakan rumus (Prastyo & Laily, 2015):

$$C(\text{mg/L}) = (20,31.A_{645,0 \text{ nm}} + 8,05.A_{663,0 \text{ nm}})$$

Di mana C menunjukkan konsentrasi total klorofil (Klorofil a dan klorofil b). $A_{645,0 \text{ nm}}$ serta $A_{663,0 \text{ nm}}$ merupakan absorbansi dari ekstrak klorofilnya serta panjang gelombang yang digunakan pada spektrofotometri.

Analisa data

Data akan dianalisis menggunakan ANOVA (*Analysis of Variance*), apabila hasil analisis menghasilkan perbedaan yang nyata, maka dilakukan uji BNJ (Beda Nyata Jujur) dengan $\alpha=5\%$.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Bubuk daun papaya

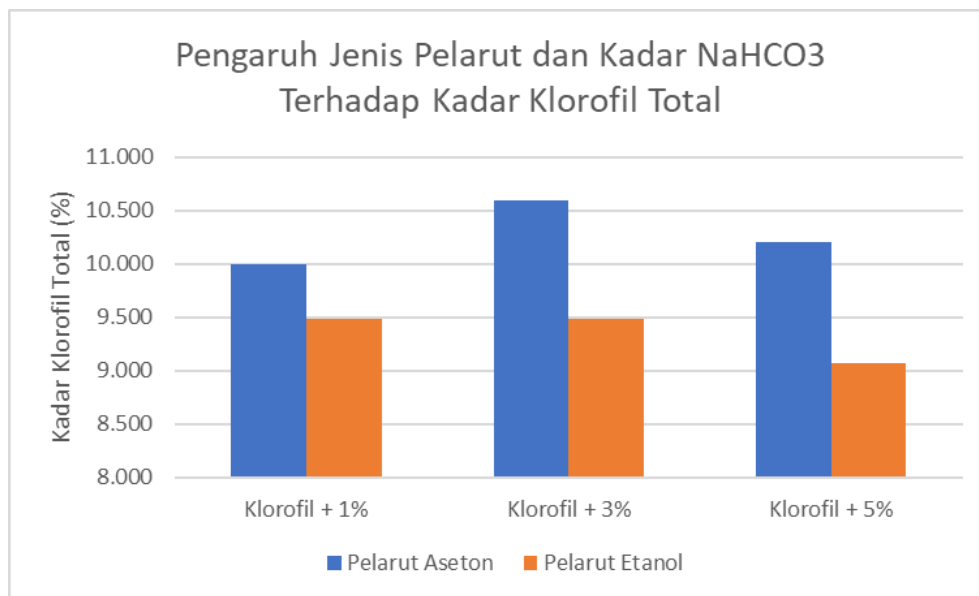
Dalam tahap awal yaitu persiapan bahan baku, dihasilkan rendemen dari bubuk daun papaya rata-rata sebesar 9,99%. Di sisi lain kadar air yang didapat pada bubuk daun papaya di tahap awal ini sebesar 5,854%.

Bubuk daun bayam

Rendemen bubuk daun bayam pada tahap awal ini menghasilkan rata-rata sebesar 9,98%. Sedangkan hasil uji kadar air di tahap persiapan bahan baku pada bubuk daun bayam menghasilkan rata-rata sebesar 8,908%.

Pengaruh perlakuan pada klorofil ekstrak daun pepaya dan daun bayam

Zat pelarut memiliki pengaruh besar terhadap ekstrak dari kadar total klorofil. Dalam hal ini pemilihan pelarut yang sesuai dapat menghasilkan kadar total klorofil yang tinggi dalam ekstraknya.

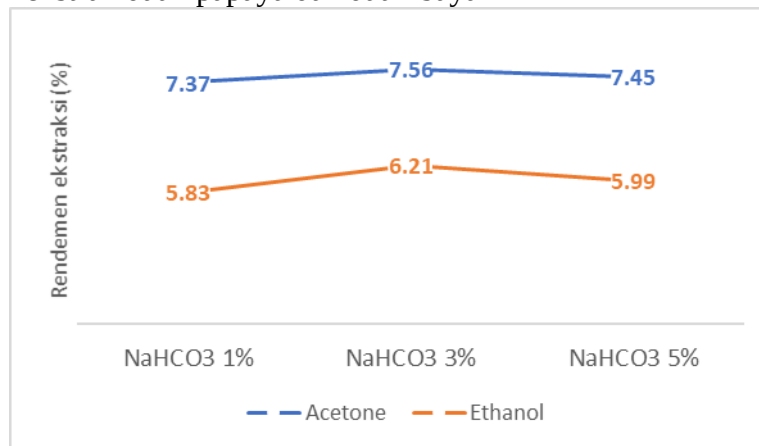


Gambar 1. Pengaruh jenis pelarut

Berdasarkan data pada **Gambar 1**, penggunaan pelarut aseton menghasilkan kadar klorofil yang cenderung lebih tinggi dibandingkan etanol pada semua konsentrasi NaHCO₃. Klorofil total tertinggi diperoleh pada penggunaan NaHCO₃ 3% dengan pelarut aseton 10.597%, sedangkan pada etanol nilainya relatif stabil di sekitar 9.4–9.5 dan sedikit menurun pada konsentrasi 5% (Aryanti et al., 2016). Klorofil a pada aseton mengalami penurunan seiring peningkatan konsentrasi NaHCO₃ yaitu dari 6.472 menjadi 5.694, sementara klorofil b justru meningkat hingga konsentrasi 3% lalu sedikit menurun. Pola yang sama juga terlihat pada etanol, meskipun nilainya lebih rendah. Hal ini menunjukkan bahwa penambahan NaHCO₃ hingga konsentrasi tertentu 3% dapat membantu menjaga stabilitas klorofil, khususnya klorofil b, namun pada konsentrasi lebih tinggi yaitu 5% mulai terjadi penurunan kemungkinan akibat degradasi pigmen (Wening, 2020).

Pada daun bayam, hasilnya diperoleh tidak jauh berbeda dengan daun pepaya, di mana pelarut aseton tetap menghasilkan kadar klorofil total yang sedikit lebih tinggi dibandingkan etanol. Klorofil total tertinggi juga ditemukan pada konsentrasi NaHCO₃ 3% baik pada aseton 9.616% maupun etanol 9.468%, kemudian menurun pada konsentrasi 5% (Okvitawati, 2018). Klorofil a pada kedua pelarut menunjukkan kecenderungan menurun dengan meningkatnya konsentrasi NaHCO₃, sedangkan klorofil b meningkat hingga konsentrasi 3% lalu menurun kembali. Namun, kadar klorofil pada daun bayam lebih rendah dibandingkan daun pepaya (Sari et al., 2025). Hal ini mengindikasikan bahwa efektivitas NaHCO₃ sebagai zat penstabil optimal

pada konsentrasi 3%, serta penggunaan aseton sebagai pelarut lebih efisien dalam mengekstrak klorofil dibandingkan etanol pada kedua jenis daun tersebut. Pengaruh perlakuan pada rendemen dan pH ekstrak daun pepaya dan daun bayam



Gambar 2. Rendemen ekstraksi klorofil dari daun pepaya dan daun bayam

Berdasarkan data pH, baik pada daun pepaya maupun daun bayam, seluruh perlakuan menunjukkan pH awal yang relatif netral sekitar 7.04–7.06. Setelah penambahan NaHCO₃ 1%, terjadi sedikit penurunan pH akhir menjadi 6.86–6.92 pada semua sampel, yang mengindikasikan adanya kecenderungan kondisi menjadi lebih asam, kemungkinan akibat degradasi klorofil menjadi feofitin (Troy, 2005). Namun, pada konsentrasi NaHCO₃ 3% dan 5%, pH justru meningkat hingga berada di atas pH awal mencapai 7.08–7.30, menunjukkan bahwa NaHCO₃ mampu memberikan efek penyangga (buffer) yang menjaga kondisi tetap netral hingga sedikit basa (Putri et al., 2012). Pola ini konsisten baik pada pelarut aseton maupun etanol, serta pada kedua jenis daun.

Dalam hal ini terlihat bahwa kondisi pH yang lebih stabil atau sedikit basa pada NaHCO₃ 3% berkorelasi dengan hasil klorofil yang lebih tinggi. Pada daun pepaya, penggunaan aseton menghasilkan nilai lebih tinggi 7.37–7.56 dibandingkan etanol 5.83–6.21, dengan puncak pada konsentrasi 3%. Hal tersebut terjadi pada daun bayam, di mana aseton menghasilkan nilai 6.79–7.23 lebih tinggi dibandingkan etanol yaitu 4.90–5.10 (Hosikian et al., 2010). Hal ini menunjukkan bahwa pelarut aseton lebih efektif dalam mengekstraksi klorofil, serta kondisi pH yang mendekati netral hingga sedikit basa membantu mencegah kerusakan klorofil selama proses ekstraksi.

Secara keseluruhan, menunjukkan bahwa konsentrasi NaHCO₃ 3% merupakan kondisi optimal karena mampu menjaga pH tetap stabil sekaligus menghasilkan kadar klorofil tertinggi. Pada konsentrasi 1%, pH yang cenderung lebih asam berpotensi menyebabkan degradasi klorofil, sedangkan pada 5% meskipun pH lebih basa, terjadi sedikit penurunan kadar klorofil yang kemungkinan disebabkan oleh ketidakseimbangan kondisi sistem (Hu et al., 2013). Dengan demikian, efektivitas stabilisasi klorofil dipengaruhi oleh kombinasi konsentrasi NaHCO₃ dan jenis pelarut, di mana aseton dan pH netral–sedikit basa memberikan hasil terbaik.

KESIMPULAN

Berdasarkan data, dapat disimpulkan bahwa konsentrasi NaHCO_3 3% merupakan kondisi paling optimal dalam mempertahankan stabilitas pH dan menghasilkan kadar klorofil tertinggi, baik pada pelarut aseton maupun etanol. Pelarut aseton terbukti lebih efektif dibandingkan etanol dalam mengekstraksi klorofil, yang ditunjukkan oleh nilai klorofil yang lebih tinggi pada semua perlakuan. Selain itu, kondisi pH yang netral hingga sedikit basa berperan penting dalam mencegah degradasi klorofil selama proses ekstraksi. Secara umum, klorofil pada daun pepaya memiliki kadar yang lebih tinggi dibandingkan daun bayam pada seluruh perlakuan, sehingga dapat disimpulkan bahwa daun pepaya merupakan sumber klorofil yang lebih potensial dengan stabilitas yang lebih baik

DAFTAR PUSTAKA

- Aulia, A., Muarif, A., Meriatna, Hakim, L., & Azhari. (2023). Pengaruh konsentrasi pelarut etanol dan waktu penyimpanan pada pembuatan ekstrak klorofil dari daun pepaya (*Carica papaya* L.). *Chemical Engineering Journal Storage*, 2(Mei), 208–215.
- Prastyo, K. A., & Laily, A. N. (2015). Uji Konsentrasi Klorofil Daun Temu Mangga (*Curcuma mangga* Val .), Temulawak (*Curcuma xanthorrhiza*), dan Temu Hitam (*Curcuma aeruginosa*) dengan Tipe Kertas Saring yang Berbeda Menggunakan Spektrofotometer. *Seminar Nasional Konservasi Dan Pemanfaatan Sumber Daya Alam*, 188–191.
- Aryanti, N., A. Nafiunisa, dan F. M. Willis. 2016. Ekstraksi dan Karakterisasi Klorofil dari Daun Suji (*Pleomele Angustifolia*) sebagai Pewarna Pangan Alami. *Jurnal Aplikasi Teknologi Pangan*. Vol. 5, no. 4. Indonesian Food Technologists. <https://doi.org/10.17728/jatp.183>.
- Ebrahimi, P., Z. Shokramraji, S. Tavakkoli, D. Mihaylova and A. Lante. 2023. Chlorophylls as Natural Bioactive Compounds Existing in Food By-Products: A Critical Review. *Plants* (Basel), 12(7): 1533. DOI: <https://doi.org/10.3390/plants12071533>.
- Fernandes, A.S., P.A. Caetano, E. Jacob-Lopes, L.Q. Zepka, V.V. de Rosso. 2024. Alternative green solvents associated with ultrasound-assisted extraction: A green chemistry approach for the extraction of carotenoids and chlorophylls from microalgae. *Food Chemistry*, 455, 139939. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2024.139939>.
- Hosikian, Aris, Su Lim, Ronald Halim, and Michael K. Danquah. 2010. Review Article Chlorophyll Extraction from Microalgae: A Review on the Process Engineering Aspects. *International Journal of Chemical Engineering*. Page 1-11
- Hu, Xueyun, Ayumi Tanaka, and Ryouichi Tanaka. 2013. Simple Extraction Methods that Prevent the Artifactual Conversion of Chlorophyll to Chlorophyllide during Pigment Isolation from Leaf Samples. *Plant Methods*. Vol. 9. Page 19 - 31
- Lee, J., M. Kwak, Y.K. Chang and D. Kim. 2021. Green solvent-based extraction of

- chlorophyll a from *Nannochloropsis* sp. Using 2,3-butanediol. Separation and Purification Technology, 276, 119248. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119248>.
- Matas, R.F., M. Čagalj, K. Jelušić, S. Radman and V. Šimat. 2025. The Effect of Solvent Choice on Antioxidant Potential and Chemical Composition of Extracts from Microalgae *Chaetocerus costatus*. Phycology, 5(1): 8. DOI: <https://doi.org/10.3390/phycology5010008>.
- Ngcobo, S., S.O. Bada, A.M. Ukpong and I. Risenga. 2024. Optimal chlorophyll extraction conditions and postharvest stability in *Moringa* (M. Oleifera) leaves. Food Measure, 18: 1611–1626. <https://doi.org/10.1007/s11694-023-02271-2>.
- Okvitawati, T. 2018. Deteksi dan Analisis Klorofil pada Berbagai Jenis Sayuran dan Buah-Buahan Menggunakan Pengujian Fotoluminesensi. [Skripsi]. Fakultas Matematika, Ilmu Pengetahuan dan Alam . Universitas Sebelas Maret. Surakarta.
- Putri, W. D. R., E. Zubaidah, dan N. Sholahudin. 2012. Ekstraksi Pewarna Alami Daun Suji, Kajian Pengaruh Blanching dan Jenis Bahan Pengekstrak. Jurnal Teknologi Pertanian. Vol. 4, no. 1. Page 13 - 24.
- Sari, P. D., I. M. A. S. Wijaya, I. A. D. Giriantari, N. M. Wartini, and R. S. Hartati. 2025. Chlorophyll and Magnesium Content of Papaya Leaves Extract (*Carica papaya* L.) at Various Extraction Times. Journal of Agricultural Sciences - Sri Lanka. Vol. 20, no. 01. DOI: 10.4038/jas.v20i1.10110
- Troy, D.B. 2005. The Science and Practice of Pharmacy
- Sitarek-Andrzejczyk, M., J. Dobrzyński, P. Orlński and J.L. Przybył. 2026. Balancing yield and stability: optimizing leaf pigment extraction to minimize chlorophyll degradation. Planta, 263(6). DOI: <https://doi.org/10.1007/s00425-025-04868-x>.
- Wening, Dyah Kartika. 2020. The Best Solvent for Extraction of Papaya Leaf (*Carica Papaya* Linn) To Get A High Antioxidant. Jurnal Ilmiah Gizi Dan Kesehatan (JIGK). Vol. 1, no. 2. Page 10 - 14