

# **KIMIA HASIL HUTAN**

*Analisis dan Bioaktivitas*

---

deepublish / publisher

## UU No 28 tahun 2014 tentang Hak Cipta

### **Fungsi dan sifat hak cipta Pasal 4**

Hak Cipta sebagaimana dimaksud dalam Pasal 3 huruf a merupakan hak eksklusif yang terdiri atas hak moral dan hak ekonomi.

### **Pembatasan Pelindungan Pasal 26**

Ketentuan sebagaimana dimaksud dalam Pasal 23, Pasal 24, dan Pasal 25 tidak berlaku terhadap:

- i. Penggunaan kutipan singkat Ciptaan dan/atau produk Hak Terkait untuk pelaporan peristiwa aktual yang ditujukan hanya untuk keperluan penyediaan informasi aktual;
- ii. Penggandaan Ciptaan dan/atau produk Hak Terkait hanya untuk kepentingan penelitian ilmu pengetahuan;
- iii. Penggandaan Ciptaan dan/atau produk Hak Terkait hanya untuk keperluan pengajaran, kecuali pertunjukan dan Fonogram yang telah dilakukan Pengumuman sebagai bahan ajar; dan
- iv. Penggunaan untuk kepentingan pendidikan dan pengembangan ilmu pengetahuan yang memungkinkan suatu Ciptaan dan/atau produk Hak Terkait dapat digunakan tanpa izin Pelaku Pertunjukan, Produser Fonogram, atau Lembaga Penyiaran.

### **Sanksi Pelanggaran Pasal 113**

1. Setiap Orang yang dengan tanpa hak melakukan pelanggaran hak ekonomi sebagaimana dimaksud dalam Pasal 9 ayat (1) huruf i untuk Penggunaan Secara Komersial dipidana dengan pidana penjara paling lama 1 (satu) tahun dan/atau pidana denda paling banyak Rp100.000.000 (seratus juta rupiah).
2. Setiap Orang yang dengan tanpa hak dan/atau tanpa izin Pencipta atau pemegang Hak Cipta melakukan pelanggaran hak ekonomi Pencipta sebagaimana dimaksud dalam Pasal 9 ayat (1) huruf c, huruf d, huruf f, dan/atau huruf h untuk Penggunaan Secara Komersial dipidana dengan pidana penjara paling lama 3 (tiga) tahun dan/atau pidana denda paling banyak Rp500.000.000,00 (lima ratus juta rupiah).

# KIMIA HASIL HUTAN

*Analisis dan Bioaktivitas*

---

Enih Rosamah  
Irawan Wijaya Kusuma  
Harlinda Kuspradini  
Enos Tangke Arung

 deepublish

*Cerdas, Bahagia, Mulia, Lintas Generasi.*

**KIMIA HASIL HUTAN ANALISIS DAN BIOAKTIVITAS**

**Enih Rosamah, dkk**

Desain Cover :  
**Nama**

Sumber :  
**Link**

Tata Letak :  
**C Morris S**

Proofreader :  
**Aditya Timor Eldian**

Ukuran :  
**x, 225 hlm, Uk: 15.5x23 cm**

ISBN :  
**No ISBN**

Cetakan Pertama :  
**Bulan 2022**

Hak Cipta 2022, Pada Penulis

---

Isi diluar tanggung jawab percetakan

---

**Copyright © 2022 by Deepublish Publisher**  
All Right Reserved

Hak cipta dilindungi undang-undang  
Dilarang keras menerjemahkan, memfotokopi, atau  
memperbanyak sebagian atau seluruh isi buku ini  
tanpa izin tertulis dari Penerbit.

**PENERBIT DEEPUBLISH**  
**(Grup Penerbitan CV BUDI UTAMA)**

Anggota IKAPI (076/DIY/2012)

Jl.Rajawali, G. Elang 6, No 3, Drono, Sardonoharjo, Ngaglik, Sleman  
Jl.Kaliurang Km.9,3 – Yogyakarta 55581

Telp/Faks: (0274) 4533427  
Website: [www.deepublish.co.id](http://www.deepublish.co.id)  
[www.penerbitdeepublish.com](http://www.penerbitdeepublish.com)  
E-mail: [cs@deepublish.co.id](mailto:cs@deepublish.co.id)

## **PRAKATA**

---

Indonesia adalah negeri yang kaya akan hutan. Hutan hujan tropis banyak di jumpai di Sumatra, Kalimantan, Sulawesi, Papua. Hutan hujan tropis di Indonesia juga menyimpan beragam jenis flora dan fauna, hal ini membuat Indonesia menjadi salah satu negara dengan tingkat keragaman flora fauna yang tinggi di dunia.

Buku yang berjudul *Kimia Hasil Hutan, Analisis dan Bioaktivitas* ini mengupas tentang potensi hutan di Indonesia. Dalam buku ini diuraikan mengenai hutan dan hasil hutan; potensi aktivitas biologis dari hasil hutan bukan kayu, bahan alam dan metabolit sekunder; isolasi senyawa bahan alam; analisis fitokimia; teknik uji hayati; teknik isolasi; teknik identifikasi dan prospek kimia hasil hutan.

Buku ini sangat penting diketahui oleh mahasiswa pada bidang kehutanan dan masyarakat kehutanan serta masyarakat umum yang tertarik pada masalah kehutanan, mengingat Indonesia adalah negeri yang penuh dengan hutan sebagai paru-paru dunia.

Semoga buku ini dapat menambah pengetahuan dan wawasan para pembacanya dan menjadi bagian amal jariah berupa ilmu yang bermanfaat bagi penulis.

Samarinda, 10 Juni 2022

Tim Penulis  
Enih Rosamah  
Irawan Wijaya Kusuma  
Harlinda Kuspradini  
Enos Tangke Arung

deepublish / publisher

## DAFTAR ISI

PRAKATA .....	v
DAFTAR ISI.....	vii
<b>Bab 1   Pendahuluan .....</b>	<b>1</b>
<b>Bab 2   Hutan dan Hasil Hutan .....</b>	<b>6</b>
2.1. Keanekaragaman Hayati.....	7
2.2. Hutan dan Hasil Hutan .....	10
2.3. Potensi manfaat yang mampu dihasilkan hutan .....	13
2.4. Jenis-jenis hasil Hutan Non Kayu.....	19
2.5. Berdasarkan pemanfaatannya, hasil hutan dapat digolongkan menjadi.....	21
<b>Bab 3   Potensi Aktivitas Biologis dari Hasil Hutan           (Bukan Kayu) .....</b>	<b>23</b>
3.1. Bahan Antijamur.....	24
3.2. Antioksidan .....	30
<b>Bab 4   Bahan Alam dan Metabolit Sekunder .....</b>	<b>33</b>
4.1. Terpenoid .....	38
4.2. Alkaloid.....	48
4.3. Flavonoid .....	54
4.4. Steroid.....	57
4.5. Saponin .....	61
4.6. Karbohidrat.....	63

<b>Bab 5</b>	<b>Isolasi Senyawa bahan alam</b> .....	<b>65</b>
5.1.	Yang perlu diperhatikan sebelum kegiatan isolasi .....	66
5.2.	Ekstraksi .....	70
5.2.1	Kriteria memilih pelarut .....	72
5.2.2	Memilih cara ekstraksi .....	72
5.2.3	Urutan ekstraksi.....	72
5.2.4	Jenis ekstraksi untuk isolasi bahan alam.....	73
5.2.5	Ekstraksi cara dingin.....	73
5.2.6	Ekstraksi cara panas.....	74
5.2.7	Contoh peralatan ekstraksi.....	75
5.3.	Pertanyaan: .....	76
<b>Bab 6</b>	<b>Analisis Fitokimia</b> .....	<b>77</b>
6.1.	Fitokimia.....	78
6.2.	Analisis Fitokimia .....	88
<b>Bab 7</b>	<b>Teknik Uji Hayati</b> .....	<b>94</b>
7.1.	Jamur dan Permasalahannya .....	95
7.2.	Bakteri.....	98
7.3.	Teknik Uji Hayati .....	100
7.4.	Isolasi Senyawa Aktif dipandu Uji Hayati.....	108
7.5.	Uji aktivitas antioksidan.....	110
<b>Bab 8</b>	<b>Teknik Isolasi</b> .....	<b>118</b>
8.1.	Kromatografi Kertas.....	119
8.2.	Kromatografi Lapis Tipis .....	126
8.2.1	Contoh Analisis kromatografi lapis tipis (KLT) .....	129
8.2.2	Uji warna pada KLT (TLC).....	129
8.2.3	Memilih Fase Mobile dalam KLT .....	136
8.2.4	Dokumentasi dalam KLT .....	137
8.2.5	Aplikasi Kromatografi Lapis Tipis.....	138
8.3.	Kromatografi Kolom .....	149



8.3.1	Adsorben.....	149
8.3.2	Zat Pelarut.....	150
8.3.3	Pengisian dan Cara Kerja Kolom .....	150
8.4.	Komatografi Partisi Cair-cair.....	151
8.4.1	Susunan Peralatan .....	153
8.4.2	Derivatisasi.....	155
8.4.3	Elusi Gradien.....	156
8.5.	Kromatografi Gas.....	156
8.5.1	Petunjuk cara kerja .....	160
8.5.2	Memilih sistem .....	163
8.5.3	pembawa .....	164
8.5.4	Detektor .....	166
8.5.5	Fase cair diam .....	167
8.6.	Kristalisasi.....	168
8.7.	Sublimasi .....	171
<b>Bab 9</b>	<b>Teknik Identifikasi .....</b>	<b>172</b>
9.1.	Metode Spektroskopi.....	173
9.2.	Gugus fungsional dalam spektrum Infra Merah.....	177
9.3.	Spektroskopi Ultraviolet dan sinar biasa .....	178
9.4.	Spektroskopi nuklir magnet resonansi (NMR) .....	180
<b>Bab 10</b>	<b>Prospek Pemanfaatan Kimia Hasil Hutan.....</b>	<b>183</b>
10.1.	Sebagai bahan Obat.....	185
10.2.	Industri Gondorukem .....	196
10.3.	Pemanfaatan Sarang Burung Walet .....	197
10.4.	Gaharu .....	198
10.5.	Tannin .....	207
10.6.	Minyak Atsiri.....	208
10.7.	Kebijakan dan Tren Bisnis Minyak Atsiri .....	223
DAFTAR	.....	225
PUSTAKA	.....	225

deepublish / publisher

# **Bab 1**

## **PENDAHULUAN**

---

**H**utan tropis Indonesia mencapai luasan 110 juta hektare yang ditumbuhi oleh sekitar 80% jenis-jenis tumbuhan obat dunia. Diperkirakan bahwa di hutan tropis Indonesia, terdapat 28.000 jenis tumbuhan, 1000 jenis diantaranya telah dikenal dan digunakan sebagai tumbuhan obat.

Wilayah hutan tropika Indonesia memiliki keanekaragaman hayati tertinggi ke-2 di dunia setelah Brazil. Dari 40.000 jenis flora yang ada di dunia sebanyak 30.000 jenis dijumpai di Indonesia dan 940 jenis diantaranya diketahui berkhasiat sebagai obat yang telah dipergunakan dalam pengobatan tradisional secara turun-temurun oleh berbagai etnis di Indonesia.

Di sisi lain, sebagai salah satu organisme perusak dalam ekosistem kita, jamur dan bakteri memberikan tingkat ancaman yang sangat serius. Menurunnya produksi pertanian dan kehutanan dunia, pembusukan dan kontaminasi pada berbagai produk makanan, munculnya kasus-kasus keracunan dan penyakit akibat mikotoksin hingga berkembangnya berbagai penyakit pada hewan dan manusia merupakan beberapa hal yang dapat dikemukakan terkait dengan serangan jamur dan bakteri. Pada dunia kesehatan misalnya, kasus-kasus infeksi banyak yang berujung pada kerugian material maupun jiwa manusia. Meskipun sejak ditemukannya obat-obatan anti jamur banyak kasus dapat teratasi, namun belakangan ini, dengan meningkatnya resistensi jamur akibat mutasi, serta penggunaan obat-obatan yang menekan sistem kekebalan manusia, ancaman serangan jamur kembali menjadi masalah yang harus diperhitungkan.

Dewasa ini peranan senyawa anti jamur dan bakteri tidak hanya terbatas pada bidang pertanian dan kehutanan, tetapi telah

berkembang secara pesat di berbagai bidang seperti pada pengolahan berbagai produk makanan dan minuman, produk sanitasi seperti sabun mandi, pembersih pakaian dan bedak kesehatan, pembuatan cat tahan jamur (*anti-mold paint*) hingga penyediaan berbagai jenis antibiotik untuk penanganan mikroorganisme parasit dan patogen pada manusia dan hewan. Namun demikian, hampir keseluruhan senyawa anti jamur dan bakteri yang diaplikasikan di berbagai bidang tersebut merupakan produk sintesis kimia murni yang dimungkinkan memiliki risiko toksigenik, mutagenik dan karsinogenik yang cukup tinggi. Hal ini diperparah dengan pemakaian bahan kimia secara tidak tepat sebagai anti jamur sebagaimana kasus penggunaan boraks dan formalin yang marak ditemui pada berbagai produk makanan beberapa waktu lalu. Kondisi ini mengisyaratkan pentingnya pengembangan sistem pengendalian serangan mikroorganisme secara lebih aman dan efektif, yang salah satunya melalui aplikasi bahan antibiotik alami.

Sementara itu, berbagai tumbuhan yang merupakan sumber daya hutan Indonesia, banyak yang memiliki resistensi yang sangat baik terhadap serangan organisme perusak kayu, terutama jamur dan rayap. Salah satu jenis tumbuhan misalnya *Vitex pubescens*. *Vitex* lain seperti *V. gaumeri*, *V. agnus castus* dan *V. negundo* dilaporkan memiliki aktivitas anti malaria, anti mikroba, dan anti jamur.

Mengingat tingginya risiko serangan mikroorganisme dalam kehidupan kita sehari-hari, belum tersedianya bahan antibiotik yang efektif, aman dan ramah lingkungan serta potensi tumbuhan sebagai anti jamur dan bakteri, maka penelitian mengenai fitokimia

ekstrak berbagai tumbuhan sebagai sumber senyawa antibiotik alami menjadi sangat strategis untuk dikembangkan.

4 | Page

Pembuktian ilmiah terhadap khasiat tumbuhan berguna (terutama sebagai obat) menjadi sangat strategis untuk dikembangkan. Hal ini akan menjadi dasar pemilihan jenis tanaman potensial untuk dikembangkan pemanfaatannya, dan di sisi lain sekaligus untuk menentukan jenis-jenis tanaman obat potensial yang harus dilestarikan keberadaannya. Salah satu jenis tanaman obat yang potensial tersebut adalah tumbuhan bawang tiwai (*Eleutherine americana* L. Merr). Ramuan Kalimantan "Bawang Tiwai" adalah obat alternatif yang dapat menyembuhkan berbagai macam kanker, lever, ginjal, jantung, asam urat, diabetes, maag, prostat, dan lain-lain (Anonim, 2005).

Di sisi lain, pada beberapa dasawarsa terakhir di seluruh dunia disinyalir adanya peningkatan luar biasa kasus infeksi oleh jamur. Kasus yang utama adalah mikosis kulit oleh dermatofita serta infeksi mukosa mulut, bronchia, usus, dan lain-lain oleh sejenis ragi/kapang *Candida albicans*.

Indonesia adalah negara yang beriklim tropis yang memungkinkan pertumbuhan optimal dari berbagai jenis jamur, sehingga tidak mengherankan bila sebagian besar masyarakat Indonesia pernah mengalami infeksi jamur pada kulit. Banyaknya penyakit jamur di daerah tropis antara lain disebabkan oleh faktor keringat, selain itu juga karena kebersihan pribadi yang kurang. Hal ini juga dipertegas oleh, yang mengemukakan bahwa faktor penting lain adalah karena makanan, tempat tinggal yang kurang bersih, iritasi, faktor psikologis dan iklim.

Penggunaan obat jamur untuk mikosis sistemis, seperti amphotericin B yang dihasilkan oleh *Streptomyces nodus* mempunyai efek samping kerusakan ginjal, sedangkan nistatin yang dihasilkan oleh *streptomyces noursei* merupakan obat mikosis superficial (luka permukaan kulit) dengan penggunaan topikal, dapat menyebabkan iritasi kulit meskipun jarang. Demikian juga penggunaan obat jamur yang lain terutama untuk mikosis sistemis mempunyai efek samping mulai dari mual, muntah, sakit kepala sampai hipertensi, trombositopenia dan leukopenia.

Berdasarkan hasil pemikiran tersebut dipandang perlu untuk melakukan penelitian guna mengidentifikasi dan mengetahui potensi penggunaan tumbuh-tumbuhan sebagai bahan anti jamur alami yang mampu menghambat dan menghentikan pertumbuhan atau aktivitas dermatofita. Penelitian ini sangat strategis terlebih bila dikaitkan dengan penggunaan yang lebih luas dari bahan anti jamur dalam kehidupan sehari-hari, terutama pada jenis jamur-jamur yang sering menyerang manusia. Pada saat ini bahan anti jamur tidak hanya digunakan sebagai bahan untuk menghambat dan membasmi jamur, namun juga dimanfaatkan sebagai bahan untuk menghambat aktivitas bakteri yang sering menyerang manusia, yang dapat menyebabkan penyakit-penyakit kronis yang berbahaya.

# **Bab 2**

## **HUTAN DAN HASIL HUTAN**

---



## 2.1. Keanekaragaman Hayati

Indonesia dikenal sangat kaya akan keanekaragaman hayatinya, baik di darat maupun di laut. Secara biogeografi, kawasan Indonesia berada dalam kawasan *Malesia* (kawasan Asia Tenggara sampai dengan Papua sebelah barat) dengan dua pusat keanekaragaman yaitu Borneo dan Papua serta tingkat *endemisitas* yang sangat tinggi dan habitat yang unik. Sebagai contoh, di kawasan Papua, tingkat endemisitas flora mencapai sekitar 60-70%. Di antara dua pusat keragaman tersebut, terdapat kawasan transisi yang berada di selat Makasar (*Wallace's line*) di mana dapat ditemukan flora *ecotype*. Dipandang dari segi biodiversitas, posisi geografis Indonesia sangat menguntungkan. Negara ini terdiri dari beribu pulau yang berada di antara dua benua, yaitu Asia dan Australia, serta terletak di khatulistiwa. Dengan posisi seperti ini, Indonesia merupakan salah satu negara yang memiliki kekayaan keanekaragaman hayati terbesar di dunia. Dengan luas wilayah 1,3% dari luas muka bumi, sebagai negara *megabiodiversity*, keanekaragaman hayati Indonesia terdiri dari: mamalia 515 species (12% dari jenis mamalia dunia), reptilian 511 jenis (7,3% dari jenis reptilia dunia), burung 1.531 jenis (17% dari jenis burung dunia), amphibi 270 jenis, binatang tak bertulang belakang 2.827 jenis dan tumbuhan sebanyak  $\pm$  38.000 jenis, di antaranya 1.260 jenis yang bernilai medis.

Secara total, keanekaragaman hayati di Indonesia sebesar 325.350 jenis flora dan fauna yang direkam dalam buku *Megadiversity: Earth's Biologically Wealthiest Nation*. Seluruh sumber hayati ini di dalam penyebarannya tidak merata dari Irian Jaya, Kalimantan, dan Sulawesi yang dianggap 3 pusat

keanekaragaman hayati utama di Indonesia. Dengan adanya mega dan *center biodiversity* tersebut sangat vital sekali bagi aspek-aspek pelestarian kekayaan jenis dan perubahan-perubahan yang diakibatkan oleh manusia. Padahal perubahan kegiatan manusia berjalan sangat cepat, sehingga aspek pemeliharaan variasi genetik dan pencegahan kepunahan jenis-jenis tertentu sangat diutamakan. Keanekaragaman oleh ITTO didefinisikan sebagai varietas total strain-strain genetik, spesies-spesies, dan ekosistem-ekosistem yang ada di alam. Sedangkan hasil Convention on Biological Diversity di Rio de Janeiro dalam sumber daya, termasuk di daratan, ekosistem-ekosistem perairan dan kompleks ekologis termasuk juga keanekaragaman dalam spesies diantara spesies dan ekosistemnya. Untuk keperluan tersebut telah disisakan 10% ekosistem alam berupa suaka alam, suaka margasatwa, taman nasional, hutan lindung dan sebagian bagi kepentingan pembudidayaan plasma nutfah.

Pengantisipasi hal-hal tersebut di atas telah ditetapkan suatu undang-undang untuk melindungi jenis-jenis yang ada terutama yang unik agar tidak mengalami kepunahan, seperti peraturan Pemerintah (PP) No. 7 tentang pengawetan jenis tumbuhan dan satwa serta PP No. 8 tentang pemanfaatan jenis tumbuhan dan satwa liar. Jumlah hewan yang dilindungi sekitar 521 jenis dan jumlah flora sekitar 36 jenis. Pelestarian sumber daya keanekaragaman hayati tersebut bila ditinjau secara ekonomi sangat perlu mendapat perhatian karena manusia membutuhkan secara langsung. Sumber keanekaragaman hayati sangat terkait dengan kehidupan manusia dalam agroekosistem, komoditas makanan, obat-obatan, bahan bakar, serat, jenis-jenis minyak, lilin,

bahan pencelup, insektisida alami dan bahan-bahan bangunan ataupun bahan mentah industri. Mungkin lebih banyak lagi jenis dan varietas tumbuhan local yang berpotensi bagi kebutuhan manusia, baik tumbuhan yang masih liar maupun yang sudah dibudidayakan.

Diperkirakan sekitar 80.000 jenis tumbuhan yang kemungkinan besar dapat dimakan, namun baru 3.000 jenis yang baru dimanfaatkan sebagai pangan oleh manusia dan tidak lebih dari 150 jenis yang baru dibudidayakan. Telah dibuktikan adanya penangkaran varietas yang diperbaiki atau yang sangat khusus dari kerabat dekat jenis tanaman budi daya. Di sisi lain pengetahuan tentang sebagian besar jenis dan varietas tumbuhan liar yang berpotensi sangatlah sedikit. Komunitas baru juga sering ditemukan hanya tempat dan letaknya yang sulit dijangkau manusia untuk dilakukan penelitian lebih lanjut, seperti komunitas serangga yang hidup di tajuk pepohonan hutan tropis dan sangat jarang turun ke tanah; bakteri yang belum dikenal ditemukan di dalam sedimen laut pada kedalaman 500 m dasar lautan. Tidak dapat dielakkan bahwa jenis-jenis yang akan punah sebelum jenis-jenis tersebut ditemukan karena rusaknya ekosistem alaminya. Manfaat lain dari berbagai jenis flora dan fauna adalah sebagai objek pariwisata manca Negara misalnya untuk wisata Terumbu Karang, Wana Wisata Alam, dan sejenisnya.

Adanya jalinan yang paling kompleks terdapat di hutan tersebut akan membangun struktur yang berkembang tinggi dan jenis yang beraneka ragam serta membangun bagian besar dari sumber daya genetik yang ada di dunia. Kesemuanya merupakan mata rantai dan bila dirusak akan membawa dampak dan terhadap

mata rantai lainnya. Banyak spesies mempunyai kebutuhan habitat yang menghususkan atau memerlukan petak-petak hutan dengan tajuk tertutup yang bersinambung. Penyebaran local dan kelangkaan relative dari kebanyakan spesies tropis juga memiliki arti bahkan hanya sepetak hutan kecil yang dirusak dapat mengakibatkan banyak spesies yang hilang sama sekali atau punah secara local. Spesies hewan tertentu dapat terhambat secara fisik dan psikis dari migrasi dari petak hutan lain jika daerah jelajah mereka hancur. Sepetak hutan terhadap yang dapat dipecah akan menjadi bagian-bagian kantung-kantung lain yang terpisah berarti setiap pecahan akan terjadi kehilangan jenis. Tetapi, bila pecahan-pecahannya terutama yang berada di antara lahan yang ditinggalkan, digabung menjadi daerah yang lebih luas dalam waktu cepat akan mampu mencegah terjadinya kepunahan sebagian dari jenis flora dan fauna. Jika satu spesies saja yang hilang maka spesies yang lain akan terpengaruh karena adanya saling ketergantungan antar spesies.

Penyebaran tumbuhan dan hewan di hutan menghasilkan banyak hubungan yang terspesialisasi sehingga kepunahan satu spesies dapat menimbulkan kepunahan beberapa jenis hewan lainnya. Banyak faktor yang mendorong terjadinya kepunahan, pemangsaan, penyakit, dan menyingkir akibat kalah dalam persaingan.

## **2.2. Hutan dan Hasil Hutan**

Hutan, terutama hutan tropis, yang berkembang ratusan juta tahun di dalamnya banyak terdapat berbagai kehidupan kompleks dari bakteri, cendawan di tanah, lumut di pohon hingga berjenis-

jenis tumbuhan. Diperkirakan paling tidak 2 juta jenis hidup di hutan tropis yang kaya dan yang merupakan 7% saja dari luas permukaan bumi ini. Indonesia sebagai salah satu negara tropis yang mempunyai hutan luas merupakan negara yang kaya akan keanekaragaman hayati. Diperkirakan sekitar 25% aneka spesies di dunia ini berada di Indonesia yang setiap jenis tersebut memuat ribuan plasma nutfah dalam kombinasi yang unik sehingga terdapat aneka gen dalam individu. Semuanya ini disimpulkan dan dianggap cukup besar sehingga disebut "*mega biodiversity*" setelah Brasil dan Madagaskar, tetapi jenis-jenis seperti mamalia tertinggi untuk Indonesia  $\pm 600$  spesies. Untuk mamalia endemik sebesar  $\pm 280$  spesies, burung termasuk urutan kelima setelah Columbia, Peru, Brazil, dan Equador, 1531 spesies untuk burung dan endemik tertinggi sebesar 397 spesies. Reptil termasuk urutan keempat sejumlah 511 spesies dan endemik 150 spesies, ikan tawar urutan kedua dan ikan lautan termasuk urutan pertama. Sedangkan tumbuh-tumbuhan termasuk urutan ketiga setelah Brazil dan Columbia sebesar 37.000 spesies dan yang endemik 18.000-20.000 spesies.

Hutan hujan tropis terdapat di Sumatera, Kalimantan, Papua, Sulawesi, dan sedikit Jawa Barat (di bagian selatan). Daerah hutan hujan tropis ini memiliki ciri-ciri hutan lebat, heterogen, dan lembap. Hutannya ditumbuhi berbagai jenis pohon besar dan kecil dengan ketinggian mencapai 60 m. Tumbuhan di hutan ini memiliki mahkota daun yang bertingkat-tingkat. Jenis-jenis tumbuhan yang biasa ditemukan antara lain pohon kamper, eboni, meranti, damar, kemenyan, dan rotan.

Hutan merupakan kumpulan pepohonan yang tumbuh rapat beserta tumbuh-tumbuhan memanjat dengan bunga beraneka ragam yang berperan sangat penting bagi kehidupan di bumi ini. Secara sederhana hutan diartikan sebagai suatu komunitas biologi yang didominasi oleh pohon-pohonan tanaman keras. Menurut Undang-Undang No. 5 tahun 1967, hutan diartikan sebagai lapangan bertumbuhan pohon-pohon yang secara menyeluruh merupakan persekutuan hidup alam hayati beserta alam lingkungannya. Kumpulan pohon-pohon yang dikategorikan sebagai hutan jika sekelompok pohon-pohon tersebut mempunyai tajuk-tajuk yang cukup rapat, sehingga merangsang pemangkasan alami dengan cara menaungi ranting dan dahan di bagian bawah dan menghasilkan serasah sebagai bahan organik.

Hutan bukan semata-mata kumpulan pohon-pohon yang hanya dieksploitasi dari hasil kayunya saja, tetapi hutan merupakan persekutuan hidup alam hayati atau suatu masyarakat tumbuhan yang kompleks yang terdiri atas pohon-pohon, semak, tumbuhan bawah, jasad renik tanah, hewan dan alam lingkungannya.

Di permukaan bumi ini, kurang lebih terdapat 90% biomassa yang terdapat dalam hutan berbentuk pokok kayu, dahan, daun, akar, dan sampah hutan (serasah), hewan, dan jasad renik. Biomassa ini merupakan hasil fotosintesis berupa selulosa, lignin, gula bersama dengan lemak, pati, protein, damar, fenol dan berbagai senyawa lainnya. Begitu pula unsur hara, nitrogen, fosfor, kalium dan berbagai unsur lain yang dibutuhkan tumbuhan melalui perakaran. Biomassa inilah yang merupakan kebutuhan makhluk di atas bumi melalui mata rantai antara binatang dan manusia dalam proses kebutuhan CO<sub>2</sub> yang diikat dan O<sub>2</sub> yang dilepas. Pengelolaan

hutan bukan hanya sekedar menetapkan hutan sebagai perlindungan tanah, iklim, sumber air dan pemenuhan kebutuhan akan kayu dan produk lainnya. Tetapi pengelolaan hutan harus ditujukan untuk mendayagunakan semua lahan demi kepentingan Negara, bahkan Negara lain juga.

Hasil pengelolaan suatu hutan dibedakan berdasarkan sifat tangible dan intangible, meskipun kedua sifat ini sebagian besar hanya dipikirkan yang bersifat intangible. Padahal, suatu hutan seharusnya dikelola secara imbang yakni hasil kayu (tangible) dan non-kayu (intangible)

### **2.3. Potensi manfaat yang mampu dihasilkan hutan**

Keanekaragaman hayati bermanfaat karena berperan sebagai sumber pangan, sumber sandang dan papan, sumber obat dan kosmetik, serta mengandung nilai budaya.

#### ***Sumber pangan***

Empat ratus spesies tanaman penghasil buah, 370 spesies tanaman penghasil sayuran, 70 spesies tanaman. Aktivitas mikroorganisme seperti kapang, khamir, dan bakteri sangat diperlukan untuk pembuatan makanan ini. Beberapa spesies tanaman seperti suji, secang, merang padi, gula aren, kunyit, dan pandan banyak digunakan sebagai zat pewarna makanan.

#### ***Sumber sandang dan papan***

Bahan sandang yang potensial adalah kapas, rami, yute, keraf, abaca dan agave, serta ulat sutera. Tanaman dan hewan tersebut tersebar di seluruh Indonesia, terutama di Jawa, Kalimantan, dan

Sulawesi. Di samping itu, beberapa suku di Kalimantan, Papua, dan Sumatera menggunakan kulit kayu, bulu-bulu burung, serta tulang-tulang binatang sebagai aksesoris pakaian. Sementara itu, masyarakat pengrajin batik menggunakan tidak kurang dari 20 spesies tumbuhan untuk perawatan batik tulis, termasuk buah lerak yang berfungsi sebagai sabun.

Masyarakat suku Dani di Lembah Baliem, Papua menggunakan enam spesies tumbuhan sebagai bahan sandang. Untuk membuat yokal (pakaian wanita yang sudah menikah) digunakan spesies tumbuhan kem (*Eleocharis dulcis*). Untuk membuat koteka/holim (jenis pakaian pria) digunakan jenis tumbuhan sika (*Legenaria siceraria*). Sedangkan pakaian perang terbuat dari tumbuhan mul (*Calamus* sp.).

Untuk bahan papan digunakan kayu yang merupakan bahan utama hampir seluruh rumah adat di Indonesia. Semula kayu jati, kayu nangka dan pohon kelapa (glugu) digunakan sebagai bahan bangunan. Dengan makin mahalnya harga kayu jati, saat ini berbagai jenis kayu seperti meranti, keruing, ramin dan kayu kalimantan dipakai juga sebagai bahan bangunan.

Penduduk Pulau Timor dan Pulau Alor menggunakan lontar (*Borassus sudaicus*) dan gebang (*Corypha utan*) sebagai atap dan dinding rumah. Beberapa spesies palem seperti *Nypa fruticans*, *Oncosperma horridum*, *Oncosperma tigillarum* dimanfaatkan oleh penduduk Sumatera, Kalimantan, dan Jawa untuk bahan bangunan rumah. Masyarakat Dawan di Pulau Timor memilih jenis pohon timun (*Timunius* sp.), matani (*Pterocarpus indicus*), sublele (*Eugenie* sp.) sebagai bahan bangunan, tiga pelepah lontar, gebang, dan alang-alang (*Imperata cylindrica*) untuk atap.



### **Sumber obat dan kosmetik**

Indonesia memiliki 940 spesies tanaman obat, tetapi hanya 120 spesies yang masuk dalam bahan obat-obatan Indonesia. Masyarakat Pulau Lombok mengenal 19 spesies tumbuhan sebagai obat kontrasepsi. Spesies tersebut antara lain pule, laos, turi, temulawak, alang-alang, pepaya, sukun, nenas, jahe jarak, lada, kopi, pisang, lontar, cemara, bangkei, dan duwet. Bahan ini dapat diramu menjadi 30 macam obat-obatan.

Page | 15

Masyarakat Jawa juga mengenal paling sedikit 77 spesies tanaman obat yang dapat diramu untuk pengobatan segala penyakit. Masyarakat Sumbawa mengenal tujuh spesies tanaman untuk ramuan minyak urat, yaitu akar salban, akar sawak, akar kesumang, batang malang, dan kayu sengketan.

Masyarakat Rejang Lebong, Bengkulu mengenal 71 spesies tanaman obat. Untuk obat penyakit malaria masyarakat daerah ini menggunakan sepuluh spesies tumbuhan, antara lain, yaitu *Peronema canescens* dan *Brucea javanica* yang merupakan tanaman langka.

Masyarakat Jawa mengenal 47 spesies tanaman untuk menjaga kesehatan ternak kambing dan domba, antara lain bayam, temulawak, dadap, kelor, lempuyang, dan katuk.

Masyarakat Alor dan Pantar mempunyai 45 spesies ramuan obat untuk kesehatan ternak, contohnya kulit kayu nangka yang dicampur dengan air laut dapat dipakai untuk obat diare pada kambing.

Di Jawa Timur dan Madura dikenal 57 spesies jamu tradisional untuk ternak yang menggunakan 44 spesies tumbuhan. Tumbuhan yang banyak digunakan adalah dari genus *Curcuma* (temuan-

temuan). Di daerah Bone, Sulawesi Utara ada 99 spesies tumbuhan dan 41 famili yang digunakan sebagai tanaman obat. Tumbuhan yang paling banyak digunakan berasal dari famili *Asteraceae*, *Verbenaceae*, *Malvaceae*, *Euphorbiaceae*, dan *Anacardiaceae*.

Potensi keanekaragaman hayati sebagai kosmetik tradisional telah lama dikenal. Penggunaan bunga-bunga seperti cendana, kenanga, melati, mawar, dan kemuning lazim dipergunakan oleh masyarakat Jawa untuk wewangian. Kemuning yang mengandung zat penyamak digunakan oleh masyarakat Yogyakarta sebagai salah satu bahan untuk membuat lulur yang berkhasiat menghaluskan kulit.

Tanaman pacar air digunakan untuk cat kuku, sedangkan ramuan daun mangkogan, pandan, melati dan minyak kelapa dipakai untuk pelemas rambut. Masyarakat Jawa juga mengenal ratus yang diramu dari 19 spesies tanaman sebagai pewangi pakaian, pewangi ruangan, dan sebagai pelindung pakaian dari serangan mikroorganisme. Selain itu, Indonesia mengenal 62 spesies tanaman sebagai bahan pewarna alami untuk berbagai keperluan. Misalnya jambu hutan putih digunakan sebagai pewarna jala dan kayu malam sebagai cat batik.

### **Sumber budaya**

Indonesia memiliki sekitar 350 suku dengan keanekaragaman agama, kepercayaan dan adat istiadat. Dalam upacara ritual keagamaan atau adat, banyak digunakan keanekaragaman hayati. Contohnya umat Islam menggunakan sapi dan kambing dewasa pada setiap hari raya Qurban, sedangkan umat Kristen memerlukan pohon cemara setiap Natal. Umat Hindu membutuhkan berbagai

spesies keanekaragaman hayati untuk setiap upacara keagamaan yang dilakukan.

Banyak spesies pohon di Indonesia yang dipercaya sebagai pengusir roh jahat atau tempat tinggal roh jahat seperti beringin dan bambu kuning (di Jawa). Upacara kematian di Toraja menggunakan berbagai spesies tumbuhan yang dianggap mempunyai nilai magis untuk ramuan memandikan mayat. Misalnya limau, daun kelapa, pisang, dan rempah-rempah lainnya. Pada upacara Ngaben di Bali digunakan 39 spesies tumbuhan. Dari 39 spesies tersebut banyak tumbuhan yang tergolong sebagai penghasil minyak atsiri dan bau harum seperti kenanga, melati, cempaka, pandan, sirih, dan cendana. Jenis lain, yaitu dadap dan tebu hitam diperlukan untuk menghanyutkan abu ke sungai.

### ***Sumber keanekaragaman Ekosistem***

Di dalam suatu ekosistem terjadi interaksi yang kompleks antara komponen biotik dengan abiotik. Kombinasi faktor-faktor lingkungan abiotik membentuk lingkungan yang beraneka ragam. Interaksi antara lingkungan abiotik tertentu dengan sekumpulan jenis-jenis makhluk hidup menunjukkan adanya keanekaragaman ekosistem. Contoh: ekosistem sungai, ekosistem terumbu karang, dan ekosistem hutan. Masing-masing ekosistem memiliki jenis tumbuhan dan hewan yang berbeda. Pada ekosistem terumbu karang terdapat berbagai jenis ikan, ganggang, dan invertebrata. Pada ekosistem hutan tropis terdapat berbagai jenis organisme seperti tumbuhan paku, pohon jati, pohon meranti, anggrek, jamur, harimau, dan ular pito.

Hasil hutan seringkali disederhanakan kayu semata. Padahal masih ada hasil hutan lainnya yang biasanya disebut hasil hutan ikutan atau hasil hutan non kayu (*non timber forest product*). Hasil hutan non kayu memiliki potensi dan nilai ekonomis cukup besar. Meskipun pemanfaatannya masih kalah bila dibandingkan dengan hasil hutan kayu.

Dalam publikasi berjudul Pembangunan Jangka Menengah, Bappenas menyebut nilai hasil hutan non kayu lebih besar ketimbang nilai hasil hutan kayu. Dan bila diproporsikan, hasil hutan kayu nilainya hanya 5 persen. Meskipun demikian, fakta ini belum sepenuhnya mengubah paradigma pengelolaan dan pemanfaatan hasil hutan di negara kita. Konsentrasi pemanfaatannya masih terfokus pada hasil hutan kayu. Hal ini masih tergambar jelas betapa superioritasnya ekspor hasil hutan kayu dari pada hasil hutan non kayu seperti rotan, tanaman obat-obatan, dan madu dari tahun ke tahun (Statistik Kehutanan 2007).

Paradigma baru sektor kehutanan memandang hutan sebagai sistem sumber daya yang bersifat multi fungsi, multi guna dan membuat multi kepentingan serta pemanfaatannya diarahkan untuk mewujudkan sebesar-besarnya kemakmuran rakyat. Paradigma ini makin menyadarkan kita bahwa produk hasil hutan non kayu merupakan salah satu sumber daya hutan yang memiliki keunggulan komparatif dan paling bersinggungan dengan masyarakat sekitar hutan. Hasil hutan non kayu terbukti dapat memberikan dampak pada peningkatan penghasilan masyarakat sekitar hutan dan memberikan kontribusi yang berarti bagi penambahan devisa negara.

## 2.4. Jenis-jenis hasil Hutan Non Kayu

### Getah Kayu

- Damar yang berasal dari pohon jenis Meranti (*Dipterocarpaceae*),
- Kopal yang berasal dari kayu Agathis (*Agathis* spp.),
- Getah Jelutung dari Jelutung (*Dyera* spp.),
- Getah perca (ketiau, balam) yang berasal dari pohon Balam atau Suntai (*Palaquium* spp.),
- Kemenyan yang berasal dari getah pohon kemenyan (*Styrax benzoin*),
- Gambir yang berasal dari getah pohon gambir.

### Minyak Hasil Sulingan

- Getah kayu Pinus (*Pinus merkusii*) dan jenis kayu berdaun jarum lainnya dapat dimasak dan menghasilkan damar (gondorukem) dan terpentijn (*Agathis* spp.),
- Kayu Putih yang dihasilkan dari penyulingan daun kayu putih (*Meulaleuca leucadendron*) dan lain-lain,
- Minyak gosok dari berbagai jenis kayu seperti kayu lawang dan lain-lain,
- Minyak Nilam yang dihasilkan dari penyulingan daun nilam,
- Kapur Barus.

### Kulit Kayu

- Bahan penyamak kulit yang dihasilkan oleh kulit dari beberapa jenis kayu, diantaranya pilang (*Adenanthera* spp), Kayu bakau (*Anisotera* spp, *Bruguieria* spp), *Acasia decurens*,

- Kulit kayu manis yang berasal dari *Cassia vera* (*Cinnamomum bumanii* BL.) adalah kulit yang dikeringkan untuk campuran masakan,
- Kulit Kayu untuk pengawet jala yang terbuat dari benang kapas, pewarna batik dan lain-lain.

#### *Buah dan Biji*

- Biji kayu Tengawang (*Shorea stenoptera*),
- Buah kemiri (*Aleurites spp*),
- Buah matoa (*Pometia spp.*)
- Buah asam

#### *Pohon dan Tanaman Khusus*

- Kayu Cendana,
- Rotan,
- Bambu
- Kayu Gaharu dan lain-lain.

#### *Tanaman*

- Serat sutera alam, yang dihasilkan dari kepompong sejenis ulat sutera,
- Lak, yang dihasilkan seperti getah pelindung dari kutu kecil bernama *Lacifer Lacca* yang merupakan parasit pada beberapa jenis kayu tertentu,
- Madu yang dihasilkan oleh lebah-lebah madu lokal dan impor yang sudah merupakan bagian dari hasil hutan,
- Sagu (*Metroxylon spp.*) dan lain-lain.

*Binatang dan Bagian dari Binatang*

- Kulit Buaya,
- Ikan arwana,
- Kera dan lain

**2.5. Berdasarkan pemanfaatannya, hasil hutan dapat digolongkan menjadi**

**A. Industri**

- Perkayuan
- Bidang Farmasi
- Kertas (Pulp)
- Bahan yang berasal dari kayu, bambu, dan jerami. Bahan kertas yang menghasilkan kertas berkualitas tinggi adalah bahan-bahan dari kayu yang berserat panjang.
- Getah
- Residu (Terpentin)
- Minyak (Cengkeh, Kayu Putih, dsb)
- Wewangian nabati
- Lak
- Rotan dan lain-lain

**B. Langsung**

- Buah-buahan
- Buruan makanan ternak
- Bahan obat
- Kayu bakar
- Kayu-kayu yang difungsikan sebagai bahan bakar bagi keperluan rumah tangga, pabrik dan lain-lain. Jenis kayu yang

sering digunakan adalah kayu kesambi, bakau-bakauan, akasia dan eukaliptus.

- Bahan arang
- Kayu bangunan



# **Bab 3**

## **POTENSI AKTIVITAS BIOLOGIS DARI HASIL HUTAN (BUKAN KAYU)**

---

**K**omponen aktif yang dapat dimanfaatkan sebagai pengawet biasanya ditemukan dalam zat ekstraktif yang terdapat dalam tumbuhan. Zat ekstraktif dalam tumbuhan banyak ditemukan pada bagian batang, kulit, daun, akar, buah dan biji. Kandungan zat ekstraktif kayu digunakan sebagai racun bagi perusak kayu, sehingga perusak kayu tersebut tidak dapat masuk dan tinggal di dalam serta merusak kayu. Secara kimia, tumbuhan mengandung berbagai bahan kimia aktif yang berkhasiat sebagai obat.

### 3.1. Bahan Antijamur

Penggunaan pengawet sintesis telah menyebabkan kekhawatiran global, yang menjadi dasar bagi usaha pencarian alternatif zat pengawet khususnya aditif anti jamur. Hal ini menjadi alasan utama bagi kekhawatiran akan meluasnya rentang toksisitas zat aditif sintesis tersebut. Bahan anti jamur sintesis tidak hanya berbahaya bagi manusia, namun juga bagi makhluk hidup lain. Lebih jauh, proses pembuangan limbah zat ini ke lingkungan, mungkin akan mengakibatkan hal-hal yang negatif di masa depan. Beberapa bahan kimia, seperti fungisida, telah banyak digunakan untuk mencegah dan membunuh jamur dalam berbagai lingkungan. Meskipun fungisida telah menunjukkan hasil yang baik untuk mencegah atau membunuh jamur, penggunaan fungisida juga dapat menyebabkan efek yang negatif terhadap lingkungan, seperti dapat beracun bagi manusia, hewan, tanah, air, dan peningkatan kekuatan daya tahan dari populasi hama, sehingga diperlukan batasan dalam pengaplikasian dari fungisida tersebut.

Penelitian terbaru menunjukkan bahwa penggunaan fungisida sintetis memberikan beberapa kerugian seperti keracunan pada ginjal oleh *amphotericin B*, peningkatan daya tahan jamur dan efek dari griseofulvin dan senyawa azole (fluconazole, itraconazole, ketoconazole) yang kurang baik bagi kesehatan manusia seperti mengganggu gastrointestinal, racun bagi hati dan gangguan pernapasan.

Banyak bahan anti jamur sintetis yang digunakan saat ini, di mana bahan-bahan tersebut berdampak kurang baik bagi kesehatan manusia dan lingkungan. Salah satu upaya untuk menghindari pencemaran lingkungan yaitu dengan menggunakan bahan pengawet alami yang berasal dari ekstrak atau komponen aktif yang ada pada tumbuh-tumbuhan. Komponen aktif sebagai bahan anti jamur dapat diperoleh dari tumbuhan yang tahan terhadap serangan jamur.

Sebagai sumber anti jamur alami yang tidak berbahaya, berbagai jenis tumbuhan Indonesia telah dikaji karakteristik anti jamurnya, sebagai contoh *Terminalia catappa*, *Swietenia mahagoni* Jacq, *Phyllanthus acuminatus*, *Ipomoea* spp., *Tylophora asthmatica*, *Hyptis brevipes*, *Zingiber officinale*, Secang (*Caesalpinia sappan* L), Bawang Tiwai (*Eleutherine americana* L. Merr.), Rambai sungai (*Sonneratia caseolaris*).

#### **Secang (*Caesalpinia sappan* L)**

Salah satu sumber daya alam hayati yang diduga dapat dimanfaatkan sebagai bahan pengawet adalah zat ekstraktif dari tumbuhan Secang (*C. sappan* L). Kayu ini digunakan sebagai pasak dan paku untuk pembuatan kapal, karena kayu tumbuhan ini

memiliki sifat-sifat keras, kuat dan awet dari serangan mikroorganisme perusak di air laut.

26 | Page

Masyarakat Dayak Tunjung dan Benuaq yang tinggal di daerah pedalaman Kalimantan Timur telah lama memanfaatkan tumbuhan ini sebagai obat untuk menghentikan muntah darah, dan sering pula diberikan kepada wanita yang baru melahirkan. Tumbuhan Secang (*C. sappan* L) ini juga dapat bermanfaat sebagai obat diare, disentri, TBC, tetanus, dan tumor.

Selain itu, uji toksisitas sub kronik pada hewan non rodent, uji toksisitas reproduksi, dan mutagenik, memperlihatkan kayu Secang (*C. sappan* L) mempunyai harapan untuk dikembangkan sebagai bahan kontrasepsi pria (Fitofarmaka antifertilitas). Kayu Secang (*C. sappan* L) bila *digodok* memberi warna merah gading muda, dapat digunakan untuk pengecatan, memberi warna pada bahan anyaman, kue, minuman atau sebagai tinta. Rendaman atau seduhan air panas kayu Secang (*C. sappan* L) ini berwarna merah dikenal sebagai obat manjur untuk penyakit seperti demam berdarah, mimisan, muntah darah, berak darah, darah tinggi, juga untuk menyembuhkan penyakit gula darah (DM), jantung, infeksi ginjal dan lever.

Berdasarkan hasil pengujian fitokimia ekstrak batang Secang (*C. sappan* L) menunjukkan tumbuhan ini memiliki kandungan senyawa bioaktif yang meliputi alkaloid, triterpenoid, flavonoid dan karbohidrat. Berdasarkan uji air borne, ekstrak batang Secang (*C. sappan* L) yang telah difraksinasi dapat menghambat pertumbuhan jamur tiram (*Pleurotus ostreatus*) yaitu fraksi *n*-heksana dan fraksi dietil eter. Hasil uji lanjutan menunjukkan bahwa fraksi *n*-heksana mampu menghambat pertumbuhan jamur sebesar 39,97% pada

konsentrasi 10 ppm dan 84,94% pada konsentrasi 1000 ppm. Sedangkan fraksi dietil eter mampu menghambat pertumbuhan jamur sebesar 57,10% pada konsentrasi 10 ppm dan 80,29% pada konsentrasi 1000 ppm. Hal ini menunjukkan bahwa ekstrak batang Secang (*C. sappan* L) mengandung senyawa bioaktif yang mampu menghambat pertumbuhan jamur dan sangat baik sebagai anti jamur alami. Dengan menggunakan pelarut yang berbeda, pada bagian batang, kulit dan daun Secang terbukti mengandung senyawa alkaloid, triterpenoid, steroid, flavonoid, karbohidrat dan protein.

Secara kimia, tumbuhan Secang (*C. sappan* L) mengandung berbagai bahan kimia aktif yang berkhasiat sebagai obat. Komponen-komponen tersebut dapat berupa senyawa-senyawa golongan alkaloid, flavonoid, saponin, karbohidrat, steroid dan triterpenoid. Sehingga keterkaitan erat pemanfaatan tumbuhan Secang (*C. sappan* L) sebagai anti kanker, anti jamur, anti bakteri terbukti dengan ditemukannya senyawa kimia aktif tersebut.

Pada batang Secang (*C. sappan* L) terdapat kandungan kimia flavonoid, alkaloid, triterpenoid dan karbohidrat. Sedangkan pada daun Secang mengandung senyawa alkaloid, flavonoid dan triterpenoid yang tidak terlalu besar bila dibandingkan dengan karbohidrat dan steroid yang dikandungnya. Pengujian aktivitas anti jamur ekstrak metanol batang Secang (*C. sappan* L) dengan metode difusi agar menunjukkan hasil bahwa ekstrak metanol Secang (*C. sappan* L) memiliki kemampuan menghambat jamur *Aspergillus niger*, *Fusarium oxysporum* dan *Peronema canescens*.

Efektivitas pencampuran fraksi terkuat dari ekstrak metanol batang Secang (*C. sappan* L) dengan cat dari metode difusi agar

menunjukkan aktivitas penghambatan relatif ekstrak etil asetat terhadap jamur *A. niger* sebesar 45%, aktivitas penghambatan relatif ekstrak dietileter terhadap jamur *F. oxysporum* sebesar 44% dan aktivitas penghambatan relatif ekstrak etil asetat terhadap jamur *P. canescens* sebesar 30%.

Pada masa kini selain obat-obat anti jamur yang konvensional seperti asam salisilat, asam benzoat, sulfur dan asam undesilinat, banyak juga obat-obat anti jamur yang baru, seperti derivat imidazol (klotrimazol, mikonazol), dan tolnaftat. Bentuk obat anti jamur kulit bermacam-macam, diantaranya ada yang berbentuk bedak, sabun, gel, salep, dan krim. Jenis obat anti jamur topikal lainnya adalah naftifine, ciclopirox, ketokonazole, oxikonazol dan sulconazol.

#### **Bawang Tiwai** (*Eleutherine americana* L. Merr.)

Hasil analisis fitokimia pada tumbuhan bawang tiwai (*Eleutherine americana* L. Merr.) pada fraksi metanol terkandung senyawa karbohidrat dan alkaloid. Pada fraksi *n*-heksana terkandung senyawa karbohidrat dan triterpenoid. Pada fraksi dietil eter terkandung senyawa karbohidrat, triterpenoid, dan alkaloid. Sedangkan pada fraksi etil asetat terkandung senyawa karbohidrat, triterpenoid, flavonoid, alkaloid dan saponin.

Pengujian anti jamur dengan menggunakan metode *air-borne* fraksi metanol, *n*-heksana, dan dietil eter memiliki kemampuan menghambat pertumbuhan jenis jamur kontaminan *air-borne* sedangkan pada fraksi etil asetat memiliki aktivitas penghambatan yang rendah dalam menghambat jenis jamur kontaminan *air-borne*.

Hasil pengujian terhadap jamur *Trichophyton mentagrophytes* dengan metode kromatografi lapis tipis (KLT), fraksi dietil eter memiliki aktivitas penghambatan paling besar terhadap jamur ini dibanding fraksi lainnya. Sehingga ekstrak bawang tiwai sangat berpotensi untuk dikembangkan menjadi bahan anti dermatofita.

Bawang tiwai biasa digunakan dalam pengobatan. Umbinya mengandung senyawa-senyawa turunan Anthraquinon yang mempunyai daya pencahar, yaitu senyawa-senyawa eleutherin, isoeleutherin dan senyawa-senyawa sejenisnya, senyawa lakton yang disebut eleutherinol.

Umbi-umbi dibawah tanah yang berbentuk bulat panjang dan berwarna merah digunakan sebagai diureticum (peluruh kemih), purgans (pencahar) dan peluruh muntah. Umbinya yang dipanggang atau diperas digunakan sebagai obat terhadap penyakit kuning dan penyakit kelamin. Umbinya yang mentah berdaya menyejukkan dan berguna untuk peradangan usus, sembelit, dan disentri.

Daunnya digunakan sebagai obat mencret darah, ampasnya diterapkan diluar sebagai obat tempel. Daun ini juga berguna untuk mengobati demam dan mual. Daun-daunnya yang digerus dengan dibubuhi ramuan-ramuan lain diminumkan pada wanita nifas.

Famili Passiflora yang dekat dengan Caricaceae, suku papaya diketahui mengandung alkaloid, fenol, tannin, dan flavonoid glikosida. Para ibu di Brazilia telah memanfaatkan keefektifannya untuk menenangkan anak-anak hiperaktif dan mempunyai kemampuan membantu mengatasi kekejangan dengan secangkir teh atau segelas jusnya.

Secara kimia, tumbuhan mengandung berbagai bahan kimia aktif yang berkhasiat sebagai obat. Komponen-komponen tersebut dapat berupa senyawa-senyawa golongan alkaloid, flavonoid, saponin, karbohidrat, steroid dan triterpenoid.

### **3.2. Antioksidan**

Antioksidan adalah suatu senyawa yang mampu meredam aktivitas radikal bebas dengan cara mengikat dan mencegah reaksi berantainya, yang berarti dapat menetralkan perubahan elektron dan pencegahan radikal bebas yang mengambil elektron dari molekul lain. Di dalam tubuh antioksidan berpotensi untuk melindungi sel-sel tubuh dari kerusakan oksidasi sehingga struktur membran sel tetap utuh dan dapat berfungsi dengan baik sehingga mampu bertahan dari serangan berbagai penyakit. Selain itu dapat pula digunakan sebagai bahan tambahan yang digunakan untuk melindungi komponen-komponen makanan yang bersifat tidak jenuh terutama lemak dan minyak. Meskipun demikian antioksidan dapat pula digunakan untuk melindungi komponen lain seperti vitamin dan pigmen yang banyak mengandung ikatan rangkap di dalam strukturnya.

Senyawa antioksidan memiliki peran yang sangat penting dalam kesehatan. Berbagai bukti ilmiah menunjukkan bahwa senyawa antioksidan mengurangi risiko terhadap penyakit kronis yang disebabkan oleh radikal bebas. Sedangkan **Kumalaningsih (2006)** mengatakan bahwa antioksidan adalah senyawa yang mempunyai struktur molekul yang dapat memberikan elektronnya dengan cuma-cuma kepada molekul radikal bebas tanpa



mengganggu fungsinya serta dapat memutuskan reaksi berantai dari radikal bebas.

### **Jenis-jenis antioksidan**

Antioksidan sangat beragam jenisnya. Berdasarkan sumbernya antioksidan dibagi dalam dua kelompok, yaitu antioksidan sintetik dan antioksidan alami.

#### *a. Antioksidan sintetik*

Antioksidan sintetik adalah antioksidan yang diperoleh dari hasil sintesis reaksi kimia. Contoh antioksidan jenis ini seperti: Butil Hidroksi Anisol (BHA), Butil Hidroksi Toluen (BHT), propil galat dan Tert-Butil Hidroksi Quinon (TBHQ). Antioksidan tersebut merupakan antioksidan alami yang telah diproduksi secara sintetis untuk tujuan komersial.

Mengonsumsi antioksidan sintetik secara berlebihan atau penggunaannya dalam dosis rendah dapat memberikan efek samping bagi kesehatan. Jika penggunaannya secara berlebihan dapat menyebabkan lemah otot, mual-mual, pusing-pusing dan kehilangan kesadaran, sedangkan penggunaan dalam dosis rendah secara terus-menerus menyebabkan tumor kandung kemih, kanker sekitar lambung dan paru-paru.

#### *b. Antioksidan alami*

Antioksidan alami adalah antioksidan hasil ekstraksi bahan alam tumbuhan. Beberapa tumbuhan memiliki kandungan antioksidan. Kandungan antioksidan tersebut berhubungan erat dengan komposisi senyawa kimia yang terdapat di dalamnya.

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan pada umumnya senyawa antioksidan yang diisolasi dari sumber alami

adalah berasal dari tumbuhan. Isolasi antioksidan alami telah dilakukan dari tumbuhan yang dapat dimakan, tetapi tidak selalu dari bagian yang dapat dimakan. Antioksidan alami tersebar di beberapa bagian tanaman, seperti pada kayu, kulit kayu, akar, daun, buah, bunga, biji, dan serbuk sari.

Senyawa-senyawa dalam tumbuhan yang memiliki aktivitas antioksidan, beberapa diantaranya seperti tokoferol (vitamin E), ascorbic acid (vitamin C), karotenoid (vitamin A), senyawa fenolik atau polifenolik yang dapat berupa golongan flavonoid, turunan asam sinamat, kumarin dan asam-asam organik polifungsional selain itu golongan flavonoid yang memiliki aktivitas antioksidan meliputi flavon, isoflavon, katekin, flavonol dan kalkon. Sementara turunan asam sinamat meliputi asam kafeat, asam ferulat, asam klorogenat, dan lain-lain. Senyawa antioksidan alami polifenolik ini adalah multifungsional dan dapat beraksi sebagai (a) pereduksi, (b) penangkap radikal bebas, (c) peredam terbentuknya singlet oksigen.

# **Bab 4**

## **BAHAN ALAM DAN METABOLIT SEKUNDER**

---

**I**ndonesia sebagai negara tropis yang terkenal dengan kekayaan sumber daya alamnya. Negara yang terletak di daerah lintang khatulistiwa ini memiliki hutan tropis dengan berbagai jenis tumbuhan. tumbuhan merupakan bahan alam yang sangat penting bagi manusia, misalnya sebagai bahan obat-obatan. Penggunaan tumbuhan sebagai obat-obatan tersebut pada mulanya berdasarkan pada dugaan dan pengalaman nenek moyang yang diwariskan secara turun-temurun.

Komponen senyawa kimia tumbuhan banyak yang berkhasiat sebagai obat. Komponen berasal dari sumber-sumber alam ini menyusun suatu kelompok besar yang disebut produk alami atau lebih dikenal sebagai metabolit sekunder. senyawa-senyawa metabolit sekunder yang terdapat pada tumbuhan tersebut banyak jenisnya, seperti golongan senyawa terpenoid, alkaloid, terpenoid, fitosterol, saponin, fenolik. Secara kimia tumbuhan mengandung berbagai bahan kimia aktif dan beberapa diantaranya berkhasiat sebagai tumbuhan obat. Komponen-komponen kimia aktif meliputi senyawa-senyawa golongan alkaloid, steroid, triterpenoid, flavonoid, dan saponin.

Hutan tropis yang kaya dengan berbagai jenis tumbuhan adalah merupakan sumber daya hayati dan sekaligus sebagai gudang senyawa kimia baik berupa senyawa kimia hasil metabolisme primer yang disebut juga sebagai senyawa metabolit primer seperti protein, karbohidrat, lemak yang digunakan sendiri oleh tumbuhan tersebut untuk pertumbuhannya, maupun sebagai sumber senyawa metabolit sekunder seperti steroid, kumarin, flavonoid, dan alkaloid. Senyawa metabolis sekunder merupakan senyawa kimia yang umumnya mempunyai kemampuan bioaktivitas

dan berfungsi sebagai pelindung tumbuhan tersebut dari gangguan hama penyakit untuk tumbuhan itu sendiri atau lingkungannya.

Bahan alam adalah bahan yang berasal dari organisme, baik yang masih dalam keadaan hidup maupun yang sudah tidak hidup lagi, yang dalam keadaan dipelihara atau yang dibiarkan tanpa pemeliharaan secara khusus, atau dengan kata lain sudah dibudidayakan maupun dibiarkan secara liar berada di permukaan bumi. Dengan demikian, yang dimaksud dengan bahan alam adalah tumbuhan dan hewan yang masih hidup atau yang sudah tidak hidup, juga berbagai macam mineral dan bahan tambang yang merupakan fosil organik dan anorganik.

Bahan alam merupakan sumber bahan kimia yang berasal dari produk metabolisme, terdiri atas senyawa kimia dengan struktur sederhana sampai yang sangat rumit dan dari semua golongan senyawa kimia. Karena berasal dari hasil metabolisme, semua bahan kimia di dalam bahan alam memiliki aktivitas fisiologi selama masih berada di dalam organisme hidup, bahkan setelah tidak lagi berada di dalamnya. Selama masih ada dalam organisme hidup semua bahan kimia digunakan untuk berbagai aktivitas hidup bagi organisme itu sendiri maupun untuk lingkungannya. Setelah tidak lagi berada dalam tubuh organisme, misalnya organisme mati, bahan kimia hasil metabolisme yang disebut sebagai metabolit tersebut masih dapat dimanfaatkan sesuai dengan fisiologinya di dalam organisme hidup.

Metabolit sekunder adalah zat yang dihasilkan terutama oleh mikroorganisme dalam tanaman. zat-zat ini memperlihatkan aktivitas biologis yang sangat luas dan mencakup berbagai antibioka. Pengamatan tentang metabolisme sekunder dimulai dari

keingintahuan tentang struktur senyawa-senyawa yang diisolasi dari sumber-sumber alam, yaitu yang disebut dengan metabolit sekunder.

36 | Page

Pada jaman modern senyawa organik yang diisolasi dari kultur mikroorganisme, seperti halnya tanaman, telah banyak digunakan untuk mengobati berbagai penyakit (misalnya antibiotika penisilin dan tetrasiklin). Senyawa-senyawa organik yang berasal dari sumber-sumber alami ini menyusun suatu kelompok besar yang disebut produk-produk alami (*natural product*), atau yang lebih dikenal sebagai metabolit sekunder.

Metabolit sekunder dapat dibedakan secara akurat dari metabolit primer berdasarkan kriteria sbb:

1. Penyebarannya lebih terbatas
2. Terdapat terutama pada tumbuhan dan mikroorganisme
3. Memiliki karakteristik untuk setiap genera, spesies atau strain tertentu

Metabolisme sekunder tidaklah bersifat esensial untuk kehidupan meski penting bagi organisme yang menghasilkannya.

Dalam mempelajari metabolisme sekunder terdapat 2 masalah yang dihadapi yaitu:

1. Mengidentifikasi sumber-sumber dalam metabolisme primer yang merupakan asal pembentukan metabolit sekunder
2. Mengidentifikasi mekanisme dan cara bagaimana suatu zat antara/*intermediate* tertentu terbentuk

Secara kimia tumbuhan mengandung berbagai bahan kimia aktif yang berkhasiat obat. Komponen-komponen tersebut berupa

senyawa-senyawa golongan alkaloid, steroid, triterpenoid, flavonoid, dan saponin.

Senyawa kimia sebagai hasil metabolit sekunder telah banyak digunakan sebagai zat warna, racun, aroma makanan, obat-obatan dan sebagainya serta banyak jenis tumbuh-tumbuhan yang digunakan dalam obat-obatan yang dikenal sebagai obat tradisional sehingga diperlukan penelitian tentang penggunaan tumbuh-tumbuhan berkhasiat dan mengetahui senyawa kimia yang berfungsi sebagai obat. Perkembangan penggunaan obat-obatan tradisional khususnya dari tumbuh-tumbuhan untuk membantu meningkatkan derajat kesehatan masyarakat sudah cukup meluas.

Untuk mendapatkan jumlah senyawa aktif yang relatif besar dari metabolit sekunder diperlukan tanaman yang cukup berlimpah sehingga mengalami kesulitan dalam penyediaan tanaman dan karena itu diperlukan lahan untuk pengembangan tumbuhan tersebut terus menerus dilakukan dan penelitian-penelitian dengan memanfaatkan kultur jaringan saat ini merupakan pilihan yang sangat tepat untuk dikembangkan. Ditinjau dari sudut kimia organik, maka mempelajari senyawa kimia bahan alam ini sangat menarik, walaupun banyak sekali yang mempunyai struktur kimia yang rumit.

Senyawa kimia beserta derivat-derivatnya yang bermanfaat untuk kehidupan pada tumbuhan merupakan proses yang sangat menarik untuk dipelajari sehingga mendorong perhatian peneliti untuk mengenal dan mengetahui struktur senyawa dan dengan demikian melahirkan bermacam-macam metode pemisahan dan penentuan karakterisasi senyawa murni fitokimia untuk digunakan dalam bioassay serta pengujian farmakologis.

Senyawa-senyawa kimia yang merupakan hasil metabolisme sekunder pada tumbuhan sangat beragam dan dapat diklasifikasikan dalam beberapa golongan senyawa bahan alam yaitu terpenoid, steroid, kumarin, flavonoid dan alkaloid.

#### 4.1. Terpenoid

Terpenoid dan steroid, resinnya diturunkan dari unit-unit isoprena yang disebut isoprenoid. Steroid secara struktural berkaitan dengan terpenoid. Terpenoid dapat dibagi menjadi sub-sub kelompok menurut jumlah isoprena. Mono-, seskui-, di-, tri- dan poli-terpenoid merupakan terpenoid yang paling banyak dibentuk dalam kayu.

Terpena dapat dihasilkan dari kondensasi dua atau beberapa molekul isoprena (2-metil butadiena) dalam dimer atau isomer dengan rumus dasar ( $C_{10}H_8$ ). Terpenoid termasuk polifenil yang mengandung bermacam-macam tipe dari sifat-sifat grup seperti hidroksil, karboksil dan ester.

Senyawa terpenoid rendah (dengan rantai pendek) merupakan zat toksik non spesifik yang disekresi oleh serangga untuk pertahanan tubuh. Karena kevolatilan dan kekuatan baunya, bau senyawa ini cukup untuk mengusir si penyerang. Uap memiliki efek iritasi, dan minyak di atas permukaan kulit predator dapat menimbulkan rasa panas dan gatal. Contohnya adalah pada penggunaan terpenoid sederhana di dalam mekanisme pertahanan pada larva *Neodiprion sertifer* (Hymenoptera). Jika diganggu, serangga ini akan mengeluarkan cairan berminyak yang secara kimia identik dengan resin terpenoid dari tanaman induknya, *Pinus sylvestris*. Selanjutnya, larva akan menyambung molekul resinnya



selama makan dan menyimpan hasilnya di dalam dua kantong divertikular yang bertekanan. Selanjutnya triterpena terkenal rasanya terutama karena kepahitannya, terutama dalam family *Rutaceae*, *Meliaceae*, dan *Simaraoubaceae*.

Senyawa terpenoid adalah senyawa hidrokarbon isometric yang juga terdapat pada lemak/minyak esensial (*essential oils*), yaitu sejenis lemak yang sangat penting bagi tubuh. Zat-zat terpenoid membantu tubuh dalam proses sintesa organik dan pemulihan sel-sel tubuh. Harum atau bau dari tanaman disebabkan oleh fraksi minyak esensial. Minyak tersebut merupakan metabolit sekunder yang kaya akan senyawa dengan struktur isopren. Mereka disebut terpen dan terdapat dalam bentuk diterpen, triterpen, tetraterpen, hemiterpen, dan sesquiterpen. Bila senyawa tersebut mengandung elemen tambahan biasanya oksigen, mereka disebut dengan terpenoid. Contoh umum terpenoid adalah metanol dan camphor (monoterpen), dan famesol dan artemisin (sesquiterpenoid).

Berdasarkan jumlah atom karbon, terpenoid dikelompokkan menjadi monoterpen ( $C = 10$ ), seskuiterpen ( $C = 15$ ), diterpen ( $C = 20$ ), triterpen ( $C = 30$ ), tetraterpen ( $C = 40$ ), dan politerpen ( $C > 40$ ).

a. Monoterpenoid

Monoterpenoid rupanya terbentuk dari dua satuan isoprena dan biasanya mempunyai sepuluh atom karbon, meskipun ada contoh langkah senyawa yang rupanya terbentuk berdasarkan prinsip umum ini tetapi senyawa tersebut kehilangan satu atom karbon atau lebih.

b. Seskuiterpenoid

Seskuiterpenoid adalah senyawa  $C_{15}$ , biasanya dianggap berasal dari tiga satuan isoprena. Seperti monoterpenoid

seskuiterpenoid terdapat sebagai komponen minyak atsiri yang tersuling uap, dan berperan penting dalam memberi aroma kepada buah dan bunga yang kita kenal. Dari segi fisiologi, salah satu seskuiterpenoid monosiklik terpenting ialah asam absisat, hormon yang melawan efek giberelin dan menghambat pertumbuhan kuncup.

c. Diterpenoid

Diterpenoid merupakan senyawa C<sub>20</sub> yang secara resmi dianggap (dengan beberapa pengecualian) berasal dari empat satuan isoprenoid. Karena titik didihnya yang tinggi, biasanya diterpenoid tidak ditemukan dalam minyak atsiri tumbuhan meskipun beberapa diterpenoid yang bertitik didih rendah mungkin. Senyawa ini ditemukan dalam damar, eksudat berupa gom, dan dalam fraksi bertitik didih tinggi setelah penyulingan minyak atsiri. Misalnya, rosin yang tersisa setelah penyulingan terpen pinus kaya akan diterpenoid.

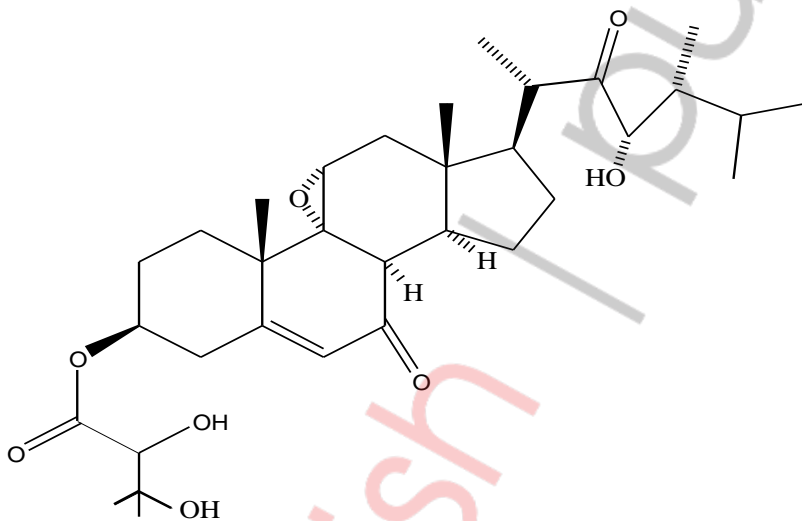
d. Triterpenoid

Berbagai macam aktivitas fisiologis yang menarik ditunjukkan oleh beberapa triterpenoid, dan senyawa ini merupakan komponen aktif dalam tumbuhan obat yang telah digunakan untuk penyakit diabetes, gangguan menstruasi, patukan ular, gangguan kulit, kerusakan hati dan malaria. Beberapa senyawa mungkin memiliki nilai ekologi bagi tumbuhan yang mengandungnya karena senyawa ini bekerja sebagai antifungus, anti pemangsa, antibakteri dan antivirus.

Triterpenoid adalah senyawa yang kerangka karbonnya berasal dari enam satuan isoprena dan secara biosintesis diturunkan dari hidrokarbon C<sub>30</sub> asiklik. Senyawa ini berstruktur siklik yang relatif

rumit, kebanyakan berupa alkohol, aldehid atau asam karboksilat. Triterpena terkenal rasanya terutama karena kepahitannya, terutama dalam famili Rutaceae, Meliaceae dan Simaroubaceae.

Salah satu triterpenoid yakni favolon B (Gambar 4.1) menunjukkan adanya aktivitas anti jamur terhadap *Botrytis cinerea*, *Mucor miehei*, *Paecilomyces varioti* dan *Penicilium notatum*.



Gambar 4.1 Struktur Kimia Favolon B

Triterpenoid yang paling penting dan paling banyak adalah triterpenoid pentasiklik. Senyawa ini ditemukan dalam tumbuhan primitif tetapi yang paling umum pada tumbuhan berbiji, bebas, dan sebagai glikosida.

Terpenoida adalah merupakan komponen-komponen tumbuhan yang merupakan komponen-komponen tumbuhan yang mempunyai bau dan dapat diisolasi dari bahan nabati dengan

penyulingan disebut sebagai minyak atsiri. Minyak atsiri yang berasal dari bunga pada awalnya dikenal dari penentuan struktur secara sederhana, yaitu dengan perbandingan atom hidrogen dan atom karbon dari suatu senyawa terpenoid yaitu 8; 5 dan dengan perbandingan tersebut dapat dikatakan bahwa senyawa tersebut adalah golongan terpenoid.

Minyak atsiri bukanlah senyawa murni akan tetapi merupakan campuran senyawa organik yang kadangkala terdiri dari lebih dari 25 senyawa atau komponen yang berlainan. Sebagian besar komponen minyak atsiri adalah senyawa yang hanya mengandung karbon dan hidrogen atau karbon, hidrogen dan oksigen yang tidak bersifat aromatik yang secara umum disebut terpenoid. Minyak atsiri adalah bahan yang mudah menguap sehingga mudah dipisahkan dari bahan-bahan lain yang terdapat dalam tumbuhan. Salah satu cara yang paling populer untuk memisahkan minyak atsiri dari jaringan tumbuhan adalah distilasi. Di mana uap air dialirkan kedalam tumpukan jaringan tumbuhan sehingga minyak atsiri tersuling bersama-sama dengan uap air. Setelah pengembunan, minyak atsiri akan membentuk lapisan yang terpisah dari air yang selanjutnya dapat dikumpulkan.

Fraksi yang paling mudah menguap biasanya terdiri dari golongan terpenoid yang mengandung 10 atom karbon. Fraksi yang mempunyai titik didih lebih tinggi biasanya terdiri dari terpenoid yang mengandung 15 atom karbon. Sebagian besar terpenoid mempunyai kerangka karbon yang dibangun oleh dua atau lebih unit C-5 yang disebut isopren. Unit C-5 ini dinamakan demikian karena kerangka karbonnya sama seperti senyawa isopren.

Klasifikasi terpenoid ditentukan dari unit isopren atau unit C-5 penyusun senyawa tersebut. Secara umum biosintesa dari terpenoid dengan terjadinya 3 reaksi dasar yaitu;

1. Pembentukan isopren aktif berasal dari asam asetat melalui asam mevalonat
2. Penggabungan kepala dan ekor dua unit isopren akan membentuk mono-, seskui-, di-, sester-, dan poli-terpenoid
3. Penggabungan ekor dan ekor dari unit C-15 atau C-20 menghasilkan triterpenoid dan steroid.

Berdasarkan mekanisme, maka senyawa terpenoid dapat dikelompokkan sebagai berikut;

No.	Jenis senyawa	Jumlah atom karbon	Sumber
1.	Monoterpenoid	10	Minyak atsiri
2.	Seskui-terpenoid	15	Minyak atsiri
3.	Diterpenoid	20	Resin pinus
4.	Triterpenoid	30	Damar
5.	Tetraterpenoid	40	Zat warna karoten
6.	Politerpenoid	≥40	Karet alam

Terpenoid merupakan golongan hidrokarbon alam yang tersebar luas dalam tumbuhan. Golongan metabolit sekunder jenis terpenoid mempunyai aktivitas biologis yang sangat bervariasi, sebagai contoh, senyawa terpenoid asetoksicavikol asetat merupakan senyawa yang bersifat antitumor, artemisin sejenis senyawa seskui-terpen bersifat antimalaria, beberapa senyawa terpenoid juga bersifat sebagai antibakteri.

Salah satu tanaman yang telah digunakan sebagai obat oleh masyarakat adalah murbei (*Morus alba* Linn). murbei mengandung senyawa triterpenoid (atlas tumbuhan obat indonesia jilid 1).

tanaman ini banyak ditemukan di daerah dengan ketinggian 100 mdpl dan memerlukan cukup sinar matahari. ciri-ciri tanaman ini pada buahnya yang belum masak berwarna hijau, setelah masak berwarna merah dan masak berwarna hitam. berdasarkan penelusuran literatur tanaman tersebut mempunyai aktivitas biologis seperti karminatif, diuretik, diaforetik, dan antipiretik.

Dalam tumbuhan biasanya terdapat senyawa hidrokarbon dan hidrokarbon teroksigenasi yang merupakan senyawa terpenoid. Kata terpenoid mencakup sejumlah besar senyawa tumbuhan, dan istilah ini digunakan untuk menunjukkan bahwa secara biosintesis semua senyawa tumbuhan itu berasal dari senyawa yang sama. Jadi, semua terpenoid berasal dari molekul isoprene  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$  dan kerangka karbonnya dibangun oleh penyambungan 2 atau lebih satuan  $\text{C}_5$  ini. Kemudian senyawa itu dipilah-pilah menjadi beberapa golongan berdasarkan jumlah satuan yang terdapat dalam senyawa tersebut, 2 ( $\text{C}_{10}$ ), 3 ( $\text{C}_{15}$ ), 4 ( $\text{C}_{20}$ ), 6 ( $\text{C}_{30}$ ) atau 8 ( $\text{C}_{40}$ ).

Terpenoid terdiri atas beberapa macam senyawa, mulai dari komponen minyak atsiri, yaitu monoterpena dan sesquiterpena yang mudah menguap ( $\text{C}_{10}$  dan  $\text{C}_{15}$ ), diterpena menguap, yaitu triterpenoid dan sterol ( $\text{C}_{30}$ ), serta pigmen karotenoid ( $\text{C}_{40}$ ). Masing-masing golongan terpenoid itu penting, baik dalam pertumbuhan dan metabolisme maupun pada ekologi tumbuhan. Terpenoid merupakan unit isoprena ( $\text{C}_5\text{H}_8$ ). Terpenoid merupakan senyawa yang kerangka karbonnya berasal dari enam satuan isoprena dan secara biosintesis diturunkan dari hidrokarbon  $\text{C}_{30}$  siklik yaitu skualena. Senyawa ini berstruktur siklik yang relatif rumit, kebanyakan berupa alkohol, aldehid atau atom karboksilat. Mereka

berupa senyawa berwarna, berbentuk kristal, seringkali bertitik leleh tinggi dan aktif optik yang umumnya sukar dicirikan karena tak ada kereaktifan kimianya.

**Kegunaan terpenoid bagi tumbuhan antara lain:**

- Fitoaleksin
- Insect antifectan, repellent
- Pertahanan tubuh dari herbifora
- Feromon
- Hormon tumbuhan

**Tumbuhan yang mengandung terpenoid:**

***Jatropha gaueri* (jarak)**

Tanaman ini mengandung golongan senyawa terpenoid, ekstrak daunnya memiliki aktivitas antibakteri dan antioksidan. Aktivitas tersebut dihasilkan dengan isolasi dan identifikasi pada akar yang menghasilkan 2-epi-jatrogossidin. Salah satunya suatu rhamnofolane diterpene dengan aktivitas antimicrobial, dan kedua 15-epi-4E jatrogrossidentadione (2), suatu lathyrane diterpene tanpa aktivitas biologi. Dengan cara yang sama, pemurnian dengan penelitian yang telah diuji dari ekstrak daun dapat mengidentifikasi sitosterol dan triterpen amaryn, traxasterol. Metabolit ini ternyata bisa digunakan sebagai aktivitas antioxidant.

Khasiat dari sebagian besar pengobatan dapat ditunjukkan oleh jenis tumbuhan dari Genus *Jatropha* (Euphorbiaceae). Misalnya latex/getah yang masih baru dari beberapa tumbuhan genus ini digunakan dalam pengobatan masyarakat untuk perawatan bibir melepuh, jerawat, dan scabies. Sedangkan infus dari daunnya

digunakan untuk perawatan bisul, infeksi luka dan diare. Untuk daun dan bijinya dipakai sebagai laksatif. Dari sifat fisika kimia dari genus *Jatropha*, dikenali sebagai sumber daya yang paling penting dengan jumlah struktur metabolit sekunder, contoh alkaloid, diterpene, lignin, triterpen, dan peptide siklik. Jumlah aktivitas biologis dari *Jatropha* spp dapat dideteksi dalam bahan alaminya, contoh antimikroba, antitumor dan sitotoksik, dan aktivitas penghasil tumor.

Tumbuhan yang paling sering digunakan dalam pengobatan tradisional Yucatecan adalah *Jatropha gaudieri*. Dalam bahasa Mayan disebut "polmoche". Tumbuhan tumbuh pada pantai di rimba Guatemala dan Belize, dan di Quintana Rood an Yucathan di Meksiko. Saat dipotong eksudat resin seperti susu dari tanaman ini digunakan untuk mengurangi skin rashes dan mulut melepuh. Dapat juga untuk perawatan demam dan patah tulang. Eksudatnya merupakan bagian yang digunakan untuk skrining yang ditujukan untuk pencarian metabolit aktif biologi dari tumbuhan Yucatecan.

### ***Azadirachta indica* A. Juss (Mimba)**

Merupakan tanaman dari famili Meliaceae yang telah diketahui menghasilkan lebih dari 20 jenis metabolit sekunder. *Azadirachtin* merupakan salah satu metabolit sekunder kelompok triterpenoid telah lama dimanfaatkan sebagai bahan aktif pestisida botani dan terbukti dapat mengendalikan lebih dari 300 spesies serangga hama. Saat ini *azadirachtin* sudah dapat diproduksi melalui kultur in vitro. Dengan menambahkan prekursor utama dari biosintesa triterpenoid melalui lintasan asetat mevalonat yaitu skualen pada media kultur in vitro, maka produksi azadirachtin dapat ditingkatkan.



*Azadirachtin* bekerja sebagai zat penolak makan (antifeedant) karena menghasilkan stimulant deterrent spesifik dan mengganggu persepsi rangsangan untuk makan (*phagostimulant*). Pengaruh *azadirachtin* terhadap pengaturan pertumbuhan dan perkembangan serangga terjadi karena terganggunya sistem hormonal (*neuroendocrine*) dan diduga bertindak sebagai "*ecdysone blocker*", sehingga serangga gagal ganti kulit. Pada beberapa jenis serangga *azadirachtin* juga berfungsi sebagai insektisida yang dapat mematikan secara langsung. Kematian serangga dapat terjadi dalam beberapa hari, tergantung dari stadia dan siklus hidup serangga target.

Saat ini telah ditemukan sekitar 11 spesies tumbuhan dari famili Meliaceae yang diketahui mengandung metabolit sekunder berupa terpenoid yang bekerja sebagai penolak makan (antifeedant) bagi serangga. Mimba (*A. indica*, A. Juss.) merupakan satu diantara famili Meliaceae yang sudah semenjak lama dijadikan pestisida botani untuk mengendalikan berbagai jenis hama tanaman budidaya. Biji dan daunnya telah diketahui mengandung beberapa jenis metabolit sekunder yang aktif sebagai pestisida, diantaranya *azadirachtin*, *salanin*, *meliatriol*, dan *nimbin*. Senyawa kimia tersebut dapat berperan sebagai penghambat pertumbuhan serangga, penolak makan (*antifeedant*), dan repelen bagi serangga.

### ***Cassia siamea* Lamk (Johar)**

*Cassia siamea* merupakan tumbuhan yang menarik untuk diamati potensinya sebagai antimalaria karena di Indonesia telah dipakai secara tradisional sebagai obat antimalaria. Pada penelitian terdahulu telah diuji aktivitas dari daun *C. siamea* secara in vitro dan

secara in vivo terhadap *Plasmodium falciparum* dengan dugaan alkaloid sebagai senyawa aktif. Pada *C. siamea* selain alkaloid juga terkandung senyawa golongan terpenoid. Senyawa golongan terpenoid yang diketahui mempunyai aktivitas antimalaria diantaranya *artemisin* dari tanaman *Artemesia annua* yang merupakan senyawa sesquiterpenoid lakton, Norhastoypin A, B, C dari tanaman *Caesalpinia crista* yang merupakan senyawa diterpena dan Lupeol dari tanaman *Vernonia brasiliiana* sedangkan johar yang mempunyai kandungan terpenoid termasuk jenis tanaman yang menarik untuk diamati potensinya sebagai antimalaria.

### ***Phyllanthus niruri* Linn (Meniran)**

Meniran adalah herba yang berasal dari genus *Phyllanthus* dengan nama ilmiah *Phyllanthus niruri* Linn. Herba ini secara tradisional dapat digunakan sebagai obat radang ginjal, radang selaput lendir mata, virus hepatitis, peluruh dahak, peluruh haid, ayan, nyeri gigi, sakit kuning, sariawan, antibakteri, kanker, dan infeksi saluran kencing.

Herba meniran mengandung metabolit sekunder flavonoid, terpenoid, alkaloid dan steroid. Beberapa hasil penelitian menunjukkan senyawa terpenoid memiliki aktivitas sebagai antibakteri yaitu monoterpenoid linalool, diterpenoid (-) *hardwicklic acid*, *phytol*, triterpenoid saponin dan triterpenoid glikosida.

## **4.2. Alkaloid**

Senyawa alkaloid tersebar luas di dunia tumbuhan, berbagai perkiraan menyatakan bahwa persentase jenis tumbuhan yang mengandung alkaloid terletak dalam rentang 15-30%. Alkaloid

merupakan senyawa bersifat basa yang mengandung satu atau lebih atom nitrogen, biasanya dalam gabungan, sebagai siklik. Alkaloid seringkali beracun bagi manusia dan banyak mempunyai kegiatan fisiologis yang menonjol sehingga secara luas digunakan dalam bidang pengobatan. Alkaloid biasanya tanwarna, seringkali bersifat optis aktif, kebanyakan berbentuk kristal tetapi hanya sedikit yang berupa cairan (misalnya nikotina) dalam suhu kamar. Glikosida saponin, alkaloid dan flavonoid merupakan produk-produk metabolit sekunder yang berperan penting pada kelangsungan hidup suatu jenis, dalam perjuangan menghadapi jenis lainnya, misalnya zat kimia untuk pertahanan, penarik seks, dan feromon.

Family yang kaya akan alkaloid yaitu Amaryllidaceae, Liliaceae, Apocynaceae, Berberidaceae, Leguminosae, Papaveraceae, Ranunculaceae, Rubiaceae, dan Solanaceae. Alkaloid lebih lanjut dimanfaatkan untuk penolak serangga dan senyawa anti fungus. Alkaloid secara farmakologi digunakan sebagai morpin seperti narkotik, analgesic, codine pada batuk, colchicine untuk encok, quinine (kina) sebagai anti artrythmic dan I-hyosyamne, anti spasmodic dan pupil dilation.

Alkaloid secara umum mengandung paling sedikit satu buah atom nitrogen yang bersifat basa dan merupakan bagian dari cincin heterosiklik. Kebanyakan alkaloid berbentuk padatan kristal dengan titik lebur tertentu atau mempunyai kisaran dekomposisi. Alkaloid dapat juga berbentuk amorf atau cairan. Dewasa ini telah ribuan senyawa alkaloid yang ditemukan dan dengan berbagai variasi struktur yang unik, mulai dari yang paling sederhana sampai yang paling sulit. Alkaloid merupakan senyawa nitrogen heterosiklik.

Salah satu contoh alkaloid yang pertama sekali bermanfaat dalam bidang medis adalah morfin yang diisolasi tahun 1805. Alkaloid diterpenoid yang diisolasi dari tanaman memiliki sifat antimikroba. Solamargine, suatu glikoalkaloid dari tanaman beri *Solanum khasianum* mungkin bermanfaat terhadap infeksi HIV dan infeksi intestinal yang berhubungan dengan AIDS.

Pada tahun 1896, Meyer-Lexikon memberikan batasan alkaloid sebagai berikut: "Alkaloid terjadi secara karakteristik dalam tumbuhan dan sering dikenal karena aktivitas fisiologisnya. Alkaloid mengandung C, H dan N dan pada umumnya mengandung atom O.

Senyawa alkaloid banyak terkandung dalam akar, biji, kayu maupun daun dari tumbuh-tumbuhan. Senyawa alkaloid dapat dipandang sebagai hasil metabolisme dari tumbuhan atau dapat berguna sebagai cadangan bagi biosintesis protein. Kegunaan alkaloid bagi tumbuhan adalah sebagai pelindung dari serangan hama, penguat tumbuh-tumbuhan dan pengatur kerja hormon. Alkaloid sangat penting dalam industri farmasi karena kebanyakan alkaloid mempunyai efek fisiologis. Pada umumnya alkaloid tidak ditemukan dalam gymnospermae, paku-pakuan, lumut dan tumbuhan rendah.

Pembagian alkaloid:

- a. Didasarkan pada jenis gugus kromofor yang berbeda, misalnya alkaloid indol, isokuinolin atau kuinolin.
- b. Didasarkan tumbuhan asal pertama kali ditemukan, misalnya alkaloid tembakau.
- c. Didasarkan jenis ikatan yang predominan dalam alkaloid tersebut.

Berdasarkan literatur, diketahui bahwa hampir semua alkaloid di alam mempunyai keaktifan biologis dan memberikan efek fisiologis tertentu pada makhluk hidup. Sehingga tidaklah mengherankan jika manusia dari dulu sampai sekarang selalu mencari obat-obatan dari berbagai ekstrak tumbuhan. Fungsi alkaloid sendiri dalam tumbuhan sejauh ini belum diketahui secara pasti, beberapa ahli pernah mengungkapkan bahwa alkaloid diperkirakan sebagai pelindung tumbuhan dari serangan hama dan penyakit, pengatur tumbuh, atau sebagai basa mineral untuk mempertahankan keseimbangan ion.

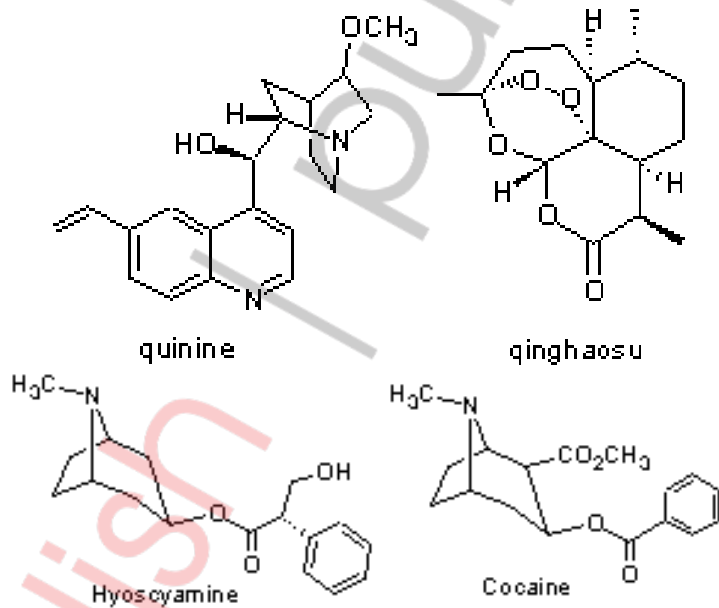
Tantangan dalam penelitian di bidang alkaloid, semakin lama semakin menarik dan dengan tingkat kesukaran yang rumit. Hal ini didasarkan pada fenomena bahwa jumlah alkaloid dalam tumbuhan berada dalam kadar yang sangat sedikit (kurang dari 1%) tetapi kadar alkaloid diatas 1% juga seringkali dijumpai seperti pada kulit kina yang mengandung 10-15% alkaloid dan pada *Senecio riddellii* dengan kadar alkaloid hingga 18%. Selain kadar yang kecil, alkaloid juga harus diisolasi dari campuran senyawa yang rumit. Proses isolasi, pemurnian, karakterisasi, dan penentuan struktur ini membutuhkan pengetahuan dan keterampilan khusus yang tentunya memerlukan waktu yang lama untuk mendalaminya.

#### **Macam-macam alkaloid yang terkenal:**

- Quinine/Kina

Merupakan salah satu alkaloid yang pertama kali diisolasi dari tanaman *Cinchona succirubr*. Quinine memiliki khasiat sebagai komponen kimia yang aktif sebagai anti malaria. Penyakit malaria masih menjadi masalah besar di dunia, dan

pencarian bahan aktif dari bahan alam terus dilakukan. Salah satu senyawa aktif yang menjanjikan sebagai obat malaria yang baru adalah *qinghaosu*. Qinghaosu, yang merupakan sesquiterpene dengan struktur trioxane yang unik ini diisolasi dari tanaman *Artemisia annua*.

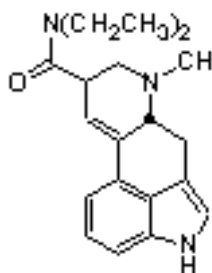


- Tropan alkaloid

Diantara alkaloid, yang paling terkenal adalah tropan alkaloid. Tanaman yang mengandung alkaloid ini telah banyak digunakan dan dicatat dalam sejarah sebagai racun, tetapi banyak juga yang memiliki keunggulan dengan adanya sifat parmasetik. Atropine, berasal dari *Atropa belladonna* (deadly nightshade) and digunakan pada pupil mata. Scopolamine,

anggota lain dari kelas ini digunakan sebagai penghilang rasa sakit. Cocaine, dari *Erythroxylum coca*, juga memiliki struktur yang mirip dan telah digunakan sebagai anestesi. Cocaine ditemukan dalam jumlah kecil dalam formula asli coca cola. Caffeine dirasakan sebagai masalah utama dalam minuman. *Datura stramonium* (Jimsonweed), sejenis tumbuhan yang ditemukan di Virginia, mengandung senyawa yang mirip.

▪ Ergot alkaloid

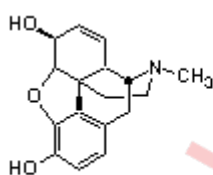


LSD

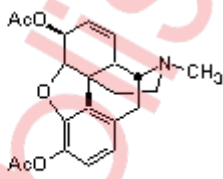
Ergot alkaloid berasal dari jamur *Claviceps purpurea*. Ergot alkaloids Beberapa ergot alkaloids telah digunakan untuk mengatasi masalah sakit kepala migren dan gangguan seksual. Yang paling terkenal dalam golongan ini adalah *lysergic acid diethylamide*, LSD. Alkaloid serupa, jenis

ergine, yang juga ditemukan pada tanaman seperti *Ipomea tricolor*.

▪ Morphin alkaloid



morphine



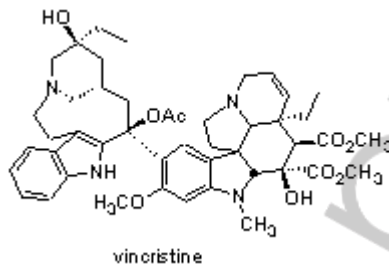
heroin

Morphin alkaloid diturunkan dari opium poppy, *Papaver somniferum*, yang sangat ampuh untuk

menghilangkan rasa sakit dan narkotik. Morphine pertama kali diisolasi sekitar tahun 1803 dan 1806. Pada awalnya sangat dikenal luas sebagai penghilang rasa sakit, tapi juga dikenali sebagai bahan candu. Untuk mengurangi rasa candu pada morphin, ahli kimia Bayer mengasetilasi group hidroksi untuk

memproduksi diacetylmorphine. Obat ini dipasarkan sebagai penghilang rasa sakit *non addictive* (yang tidak menyebabkan candu). Dengan nama dagang Heroin. Sampai pada akhirnya Heroin dikenali dengan sifat candu yang melebihi morphin.

▪ Vincristine



Salah satu senyawa kimia yang memiliki potensi sebagai obat antileukimia yang digunakan saat ini. Pertama kali diisolasi dalam pencarian obat untuk mengatasi diabetes. Diisolasi dari *Vinca rosea* (sekarang *Catharanthus roseus*) pada tahun 1950 an.

### 4.3. Flavonoid

Senyawa flavonoid adalah suatu kelompok senyawa fenol yang terbesar ditemukan di alam. Senyawa-senyawa ini merupakan zat warna merah, ungu, biru dan sebagai zat warna kuning yang ditemukan di dalam tumbuh-tumbuhan. Secara biologis flavonoid memainkan peranan penting dalam hal penyerbukan oleh serangga. Sejumlah flavonoid mempunyai rasa pahit hingga dapat menolak sejenis ulat tertentu.

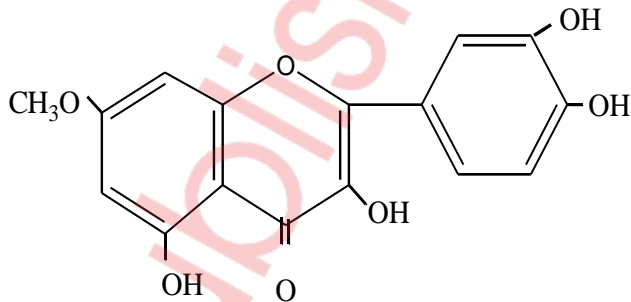
Flavonoid terutama berupa senyawa yang larut dalam air, dapat diekstraksi dengan etanol 70% dan tetap mengandung lapisan air setelah ekstraksi ini dikocok dengan eter minyak bumi. Flavonoid memiliki sistem aromatika yang terkonjugasi, umumnya terdapat pada tumbuhan, terikat pada gula sebagai glikosida dan



aglikon flavonoid. Flavonoid terdapat dalam tumbuhan sebagai campuran yang berbeda kelas.

Flavonoid mencakup banyak pigmen yang paling umum dan terdapat pada seluruh dunia tumbuhan, mulai dari fungus sampai angiospermae. Pada tumbuhan tinggi, flavonoid terdapat baik dalam bagian vegetatif maupun dalam bunga. Beberapa kemungkinan fungsi flavonoid bagi tumbuhan yang mengandungnya adalah pengaturan tumbuh, pengaturan fotosintesis, kerja anti mikroba, dan anti virus. Efek flavonoid dapat menjelaskan mengapa tumbuhan yang mengandung flavonoid dapat dipakai dalam dunia pengobatan tradisional. Flavonoid dapat bekerja sebagai inhibitor kuat pernafasan, menghambat fosfodiesterase, aldoreduktase, monoamina oksidase dan lain-lain.

Contoh flavonoid yang bersifat fitoaleksin sebagai anti jamur yang diisolasi dari ekstrak metanol daun tumbuhan mentimun (dapat dilihat pada Gambar 4.2).



Gambar 4.2 Struktur Kimia Rhamnetin Sebagai Flavonoid yang Bersifat Fitoaleksin

Golongan flavonoid dapat digambarkan sebagai deret senyawa C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, artinya kerangka karbonnya terdiri atas dua gugus C<sub>6</sub> (cincin benzena tersubstitusi) disambungkan oleh rantai alifatik ketiga karbon. Flavonoid mempunyai sifat yang khas yaitu bau yang sangat tajam, sebagian besar merupakan pigmen warna kuning, dapat larut dalam air dan pelarut organik, mudah terurai pada temperature tinggi.

Flavonoid sering terdapat srbagai glikosida. Flavonoid mancangkup banyak pigmen yang paling umun dan terdapat pada seluruh dunia tumbuhan mulai dari fungus sampai angiospermae. Pada tumbuhan tinggi, flavonoid terdapat dalam bagian vegetatif maupun dalam bunga. Sebagai pigmen bunga flavonoid berperan dalam menarik burung dan serangga penyerbuk bunga.

Campuran flavonoid dapat ditemui pada buah-buahan seperti berry, apel, bawang putih, anggur merah, teh, anggur hijau, jeruk, jeruk lemon, cherry, sayur-sayuran hijau, alga biru dan hijau dan banyak lagi yang lain. Peranan flavonoid yang demikian itu dapat menghalangi terjadinya tahapan inisiasi penyempitan pembuluh darah atau aterosklerosis. Pada akhirnya dapat mengurangi risiko serangan jantung koroner dan stroke.

Flavonoid tertentu merupakan komponen aktif tumbuha yang digunakan secara tradisional untuk mengobati gangguan fungsi hati, silimirin dari *Silybum marianum* digunakan untuk melindungi membran sel hati dan menghambat sintesis prostaglandin, penghambatan reaksi hidrosilasi pada mikosom. Dalam makanan flavonoid dapat menurunkan agregasi *platelet* dan mengurangi pembekuan darah. Pada kulit, flavonoid menghambat pendarahan.

Xanton dan flavonoid oligomer dalam makanan mempunyai efek antihipertensi karena menghambat enzim pengubah-angiotensin.

Flavonoid punya sejumlah kegunaan. Pertama, terhadap tumbuhan, yaitu sebagai pengatur tumbuhan, pengatur fotosintesis, kerja antimiroba dan antivirus. Kedua, terhadap manusia, yaitu sebagai antibiotik terhadap penyakit kanker dan ginjal, menghambat perdarahan. Ketiga, terhadap serangga, yaitu sebagai daya tarik serangga untuk melakukan penyerbukan. Keempat, kegunaan lainnya adalah sebagai bahan aktif dalam pembuatan insektisida nabati dari kulit jeruk manis

#### **4.4. Steroid**

Sterol adalah triterpena yang kerangka dasarnya sistem cincin siklopentana perhidrofenantrena. Pada awalnya dianggap sebagai senyawa satwa (sebagai hormon kelamin, asam empedu dan lain-lain) tetapi pada saat sekarang banyak ditemukan dalam jaringan tumbuhan yang ditemukan pada tumbuhan tingkat rendah tetapi kadang-kadang juga pada tumbuhan tingkat tinggi.

Steroid adalah salah satu senyawa organik bahan alam yang dihasilkan oleh organisme melalui metabolisme sekunder, senyawa ini banyak ditemukan pada jaringan hewan dan tumbuhan. Asal usul biogenetik dari steroid mengikuti reaksi-reaksi pokok yang sama dengan demikian maka golongan senyawa ini memiliki kerangka dasar yang sama. Namun demikian kajian mengenai aspek stereokimia dan konformasi molekul steroid serta hubungannya dengan aktivitas biologi dan reaksi steroid, merupakan kajian yang memiliki aspek yang sangat luas dan menarik. Steroid merupakan beberapa kelompok senyawa yang didasarkan pada efek fisiologis

yang diberikan oleh masing-masing senyawa, seperti sterol, asam-asam empedu, hormon adrenokortikoid, hormon seks, aglikon kardiak dan sapogenin.

58 | Page

Steroid adalah golongan lipid yang mempunyai karakteristik dari jenis struktur penyatuan cincin karbon. Steroid tidak mengandung asam lemak ataupun gliserol, karenanya tidak dapat mengalami penyabunan. Steroid meliputi empat golongan, yaitu kolesterol, hormon, adrenokortikoid, hormon seksual, dan asam empedu.

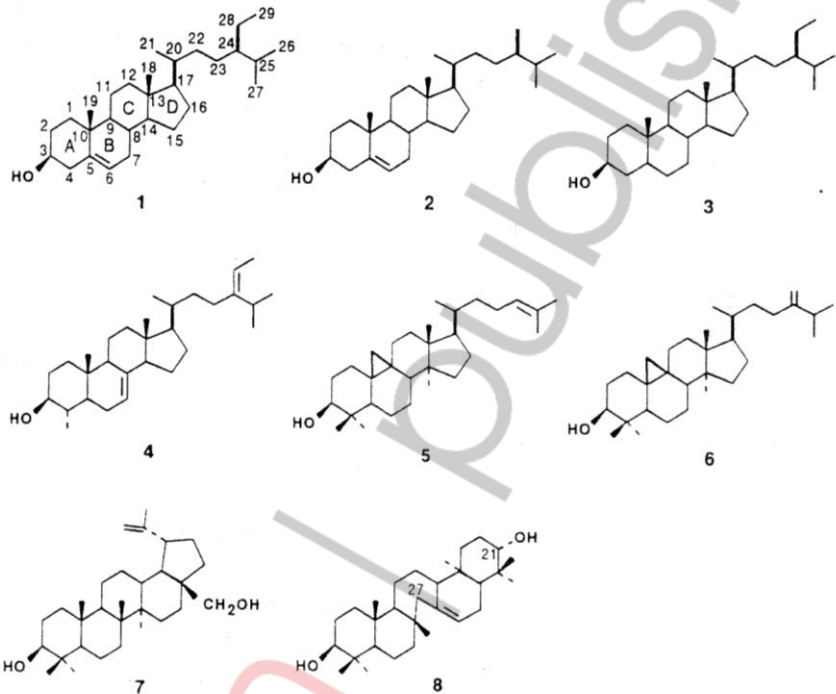
Steroid alami berasal dari berbagai transformasi kimia dua terpena asal, yaitu lanosterol dan sikloartenol. Pada umumnya steroid hewan berasal dari lanosterol, sedang steroid tumbuhan berasal dari sikloartemol. Senyawa turunan steroid memiliki fungsi yang sangat penting dalam kelangsungan hidup organisme. Berbagai jenis hormon, asam empedu dan berbagai macam senyawa anabolik adalah turunan steroid. Keanekaragaman turunan steroid dihasilkan melalui transformasi struktur dan gugus fungsi steroid berdasarkan reaksi-reaksi sekunder mengikuti keteraturan biogenetik.

Salah satunya adalah kolesterol yang merupakan steroid hewani yang terdapat paling meluas dan dijumpai dalam hampir semua jaringan hewan. Kolesterol secara umum merupakan komponen *structural membrane* sel (mengatur kekuatan membran sel), komponen lipoprotein plasma, komponen bahan dasar pembentukan asam empedu, dan komponen bahan dasar hormone steroid.

Kolesterol ditemukan dalam semua organisme dan merupakan bahan awal untuk pembentukan asam empedu, hormon

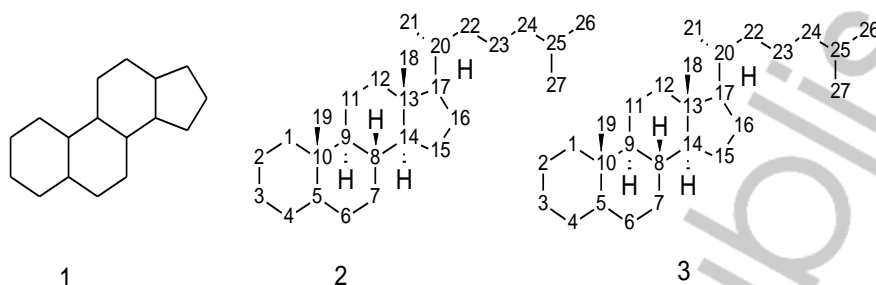
steroid, dan vitamin D. Walaupun kolesterol esensial bagi mahluk hidup, tapi berimplikasi terhadap pembentukan 'plek' pada dinding pembuluh nadi (suatu proses yang disebut arterosclerosis, atau pengerasan pembuluh), bahkan dapat mengakibatkan penyumbatan. Gejala ini penting terutama dalam pembuluh yang memasok darah ke jantung. Penyumbatan pada pembuluh ini menimbulkan kerusakan jantung, yang pada gilirannya dapat menimbulkan kematian akibat serangan jantung.

Inti steroid dasar sama dengan inti lanosterol dan triterpenoid tetrasiklik lain, tetapi hanya pada gugus metil yang terikat pada sistem cincin. rantai samping delapan-karbon yang terdapat dalam lanosterol juga terdapat dalam banyak steroid tumbuhan mempunyai satu atau dua atom karbon tambahan. Nama "sterol" dipakai khusus untuk steroid alkohol, tetapi karena praktis semua steroid tumbuhan berupa alkohol dengan gugus hidroksil pada C3, seringkali semuanya disebut sterol. Beberapa contoh steroid yang terdapat dalam kayu dapat dilihat pada Gambar 4.3.



Gambar 4.3 Beberapa Jenis Steroid dalam Kayu: (1). Sitosterol, (2). Kampesterol, (3). Sitistanol, (4). Sitrostadienol, (5). Sikloartenol, (6). Metilen Sikloartenol, (7). Betienol, (8). Seratenediol (Sjöström, 1995).

Steroid adalah senyawa triterpen yang terdiri dari tiga cincin sikloheksana yang dikenal sebagai androstan atau siklopentana perhidrofenatren (Gambar 4.4). Steroid merupakan salah satu golongan besar dari lipid dan banyak dijumpai dalam jaringan tumbuhan atau hewan. Jenis steroid yang dikandungnya tergantung tempat hidup tumbuhan atau hewan tersebut.



Gambar 4.4. 1. Struktur dasar steroid. 2. Kolesterol, salah satu jenis steroid penting. 3. Kolestana, derivat steroid. (Fessenden dan Fessenden, 1986).

Steroid juga merupakan padatan kristal berwarna putih dapat berbentuk jarum kecil, lembaran, lempengan, atau partikel amorf tergantung pelarut yang digunakan dalam kristalisasi. Senyawa ini cenderung tidak larut dalam air, tambahan gugus hidroksil atau polar atau pengurangan atom karbon sedikit meningkatkan kelarutan dalam air.

#### 4.5. Saponin

Saponin adalah glikosida triterpena dan sterol, telah terdeteksi lebih dari 90 suku tumbuhan, terdiri dari 27 atom karbon steroid atau 30 atom karbon triterpen yang terdapat dalam tanaman dan tersebar dalam berbagai bagian tanaman seperti daun, batang, akar, umbi, bunga, dan buah.

Saponin merupakan senyawa aktif permukaan dan bersifat sabun, serta dapat dideteksi berdasarkan kemampuannya membentuk busa dan menghemolisis sel darah. Pencarian saponin dalam tumbuhan telah dirangsang oleh kebutuhan akan sumber

sapogenin yang mudah diperoleh dan dapat dibuat di laboratorium menjadi sterol hewan yang bersifat penting (misalnya kortison, estrogen kontraseptif).

62 | Page

Pada larutan yang sangat encer saponin sangat beracun untuk ikan dan tumbuhan yang mengandung saponin telah digunakan sebagai racun ikan selama bertahun-tahun. Selanjutnya beberapa saponin bekerja sebagai antimikroba, menghambat jalur steroid anak ginjal tetapi menghambat dehidrogenase jalur prostaglin. Pada akhir-akhir ini saponin tertentu menjadi penting karena diperoleh berbagai tumbuhan dengan hasil baik dan digunakan sebagai bahan baku sintesis hormone steroid yang digunakan dalam bidang kesehatan. Saponin pada farmakologi menunjukkan aktivitas sebagai anti *inflammatory*, *molluscidai*, *antitusive*, *expectorant*, *analgesic* dan *cytototic*.

Saponin pada umumnya berasa pahit, larut dalam pelarut organik seperti etanol dan kloroform, oleh karena senyawa ini termasuk glikosida maka hidrolisisnya akan menghasilkan bagian aglikon dan bagian senyawa gula. Zat aktif saponin berfungsi sebagai sumber anti bakteri dan anti virus, meningkatkan sistem kekebalan tubuh, meningkatkan vitalitas, mengurangi kadar gula dalam darah dan mengurangi penggumpalan darah.

Terdapat dua jenis saponin yaitu steroidal (ditemui dalam banyak tumbuhan monokotilidon) dan triterpenoid (dalam tumbuhan dikotilidon). Dikenal dua jenis saponin; glikosida triterpenoid alkohol dan glikosida struktur steroid tertentu yang mempunyai rantai samping spiroketal. Kedua jenis saponin ini larut dalam air dan etanol tetapi tidak larut dalam eter. Aglikonnya, disebut sapogenin, diperoleh dengan hidrolisis dalam suasana asam



atau hidrolisis memakai enzim, tanpa bagian gula ciri kelarutannya sama dengan ciri sterol lainnya.

Berdasarkan sifat-sifat tersebut, senyawa saponin mempunyai kegunaan yang sangat luas, antara lain:

1. Pembasmi hama udang.
2. Sebagai detergen pada industri tekstil.
3. Pembentuk busa pada alat pemadam kebakaran.
4. Pembentuk busa pada sampo.
5. Dalam industri farmasi.
6. Dalam fotografi.

#### **4.6. Karbohidrat**

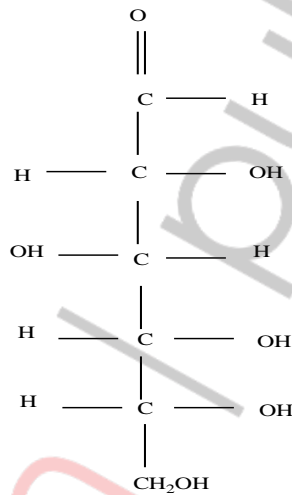
Karbohidrat adalah senyawa polihidroksi yang biasa terdapat di alam, baik sebagai molekul-molekul yang relatif kecil (gula) maupun sebagai kesatuan yang besar sampai makromolekul (polisakarida).

Karbohidrat atau gula menempati kedudukan inti pada metabolisme tumbuhan, sehingga cara deteksi dan perkiraan kuantitatifnya sangat penting. Gula bukan saja merupakan senyawa organik rumit pertama yang terbentuk dalam tumbuhan sebagai hasil fotosintesis, tetapi juga merupakan sumber utama pernafasan. Mereka adalah sarana penyimpan energi (sebagai pati), dan pengangkut (sebagai sukrosa), serta pembangun dasar dinding sel (selulosa).

Karbohidrat pada hakikatnya adalah aldehyd dan keton polihidroksi atau derivatnya. Monosakarida adalah satuan karbohidrat paling sederhana, yang bila diikat secara bersama-sama akan membentuk dimer, trimer, dan akhirnya polimer. Gugus-gugus

ini kemudian dikenal sebagai disakarida, oligosakarida dan polisakarida. Beberapa monosakarida yang lazim contohnya adalah glukosa (Gambar 4.5) dan fruktosa. Sementara polisakarida yang terpenting adalah selulosa, kitin dan pati.

64 | Page



Gambar 4.5 Contoh Struktur Monosakarida Bentuk Rantai Lurus

# **Bab 5**

## **ISOLASI SENYAWA BAHAN ALAM**

---

**S**ecara garis besar isolasi senyawa bahan alam adalah kegiatan untuk mendapatkan senyawa yang diinginkan dari campuran bahan lainnya. Kegiatan tersebut melibatkan tahapan-tahapan sebagai berikut:

1. Proses ekstraksi yang hasilnya merupakan campuran senyawa yang relative kompleks
2. Proses fraksinasi yang tujuannya untuk menyederhanakan keanekaragaman senyawa
3. Proses pemisahan senyawa
4. Proses pemurnian dari senyawa yang telah diperoleh dari proses pemisahan senyawa.

Tahap fraksinasi, pemisahan dan pemurnian bisa dilakukan dengan bermacam-macam teknik.

### 5.1. Yang perlu diperhatikan sebelum kegiatan isolasi

Sebelum melakukan kegiatan isolasi senyawa bahan alam, maka perlu pengetahuan dasar yang berkaitan dengan bahan alam yang akan diisolasi, misalnya:

- a. Tumbuhan sebagai simplisia sumber isolat,

Diperlukan karakterisasi untuk menentukan spesifikasi simplisia yang di teliti, karena simplisia dari jenis tumbuhan yang sama, namun tempat tumbuh berbeda sering mengandung senyawa aktif baik kualitatif maupun kuantitatif yang sangat berbeda. Parameter karakterisasi simplisia yang biasa digunakan di Indonesia merujuk pada uji mutu simplisia sesuai dengan Materia medika Indonesia antara lain: uji organoleptik, makroskopik, mikroskopik, penentuan kadar abu, penentuan kadar air, susut

pengeringan, dan bahan terekstraksi dalam pelarut tertentu. Di samping itu simplisia dapat berasal dari tumbuhan liar maupun hasil budidaya.

- b. Tempat tumbuh, iklim, suhu, curah hujan, kelembaban, sinar matahari, adalah faktor lingkungan yang sering berpengaruh pada jenis dan sifat keaktifan dari senyawa dalam tumbuhan.
- c. Umur tumbuhan, waktu panen, cara pengumpulan, pengolahan pasca panen, mempengaruhi mutu dari simplisia. Pengetahuan tentang pertumbuhan optimal dari tumbuhan yang akan diambil senyawa aktifnya mutlak dimiliki, karena akan menentukan kadar dari senyawa aktif yang dikehendaki. Demikian juga waktu panen dan cara pengumpulan serta pengolahan pasca panen. Sesaat setelah pemanenan dan pembersihan simplisia dilakukan proses stabilisasi simplisia caranya adalah dengan merendam simplisia dengan alcohol 70% atau mengalirinya dengan uap panas.
- d. Pengeringan

Bahan atau Simplisia yang akan diteliti dapat berupa simplisia segar maupun simplisia kering. Simplisia segar adalah bahan yang masih mengandung air. Kebanyakan bahan yang kandungan airnya banyak dan tidak langsung diekstraksi akan menjadi masalah, karena air merupakan media pertumbuhan jamur dan media untuk reaksi enzimatik yang akan menguraikan senyawa aktif, sehingga bahan bisa kehilangan bahan aktifnya. Sedangkan simplisia kering adalah simplisia yang mengalami proses pengeringan sebelum dilakukan ekstraksi. Pengeringan adalah suatu proses pengurangan kandungan air untuk menghentikan reaksi enzimatik yang mungkin terjadi dan menguraikan (merusak) zat aktifnya. Tujuannya supaya

simplisia awet, tidak rusak dan dapat digunakan atau disimpan dalam jangka waktu yang relatif lama.

68 | Page

Proses pengeringan bermacam-macam sesuai dengan kondisi simplisia, organ tumbuhan yang diambil, namun secara umum seperti menjemur di bawah sinar matahari langsung, tanpa sinar matahari (cukup diangin-anginkan), dikeringkan dengan oven dan juga dapat dikeringkan di ruangan ber-AC. Semua metode mempunyai tujuan spesifik, di samping kekurangan dan kelebihanannya.

e. Pencacahan dan penyerbukan

Tujuannya adalah untuk memudahkan memperoleh senyawa aktif semaksimalnya dengan bahan pelarut yang optimal. Intinya adalah dengan pencacahan dan penyerbukan, maka luas permukaan menjadi semakin besar, sehingga pelarut akan lebih mudah memecah senyawa-senyawa yang ada dalam simplisia.

f. Penapisan senyawa

Untuk tumbuhan atau simplisia yang belum diketahui kandungan senyawa aktifnya, maka sebelum dilakukan kegiatan ekstraksi perlu dilakukan tahapan penapisan atau skrining senyawa. Hal ini dimaksudkan untuk mengetahui kandungan senyawa yang ada dalam simplisia tersebut. Penapisan tersebut bersifat kualitatif, namun sudah dapat menentukan senyawa dominan yang terkandung dalam simplisia tersebut. Namun untuk simplisia yang telah diketahui kandungan senyawa aktifnya, penapisan senyawa tetap dilakukan untuk tujuan menentukan pelarut organik yang akan digunakan dalam ekstraksi.

Penapisan senyawa dapat dilakukan dengan kromatografi kertas (Kkt) atau pun kromatografi lapis tipis (KLT). Pola

kromatogram dari Kkt atau KLT menggambarkan jumlah senyawa dari setiap golongan kandungan senyawa yang ada dalam simplisia.

g. Pelarut Organik

Seerti yang telah disebutkan, penentuan pelarut organik dapat dilakukan berdasarkan hasil penapisan senyawa. Pemakaian pelarut yang tepat akan sangat berpengaruh pada jenis dan jumlah senyawa yang akan diambil. Karena pelarut harus dapat berdifusi ke dalam sel dan selanjutnya senyawa aktif harus cukup larut di dalam pelarut. Dengan demikian akan dicapai kesetimbangan antara zat yang terlarut dengan pelarut. Berdasarkan polaritasnya pelarut organik dikelompokkan dalam 3 macam yaitu senyawa non polar, semi polar dan polar. Pelarut non polar akan melarutkan senyawa-senyawa yang bersifat non polar seperti lemak, minyak, resin. Demikian juga dengan pelarut semi polar dan polar, akan menarik senyawa-senyawa yang bersifat semi polar dan polar, seperti protein, karbohidrat, alkaloid, flavonoid, dsb.

Selain itu ada beberapa syarat yang perlu dipertimbangkan dalam penentuan atau pemilihan pelarut, antara lain:

- a. Kapasitas besar
- b. Selektif
- c. Volatilitas cukup rendah
- d. Harus dapat diregenerasi
- e. Relatif tidak mahal
- f. Tidak toksik, non korosif, tidak member kontaminasi yang serius dalam keadaan uap.
- g. Viskositas cukup rendah.

## 5.2. Ekstraksi

Ekstraksi adalah kegiatan memecah dan menarik senyawa tertentu yang diinginkan dari suatu simplisia. Pada ekstraksi bahan aktif dari simplisia ke dalam sel dan selanjutnya senyawa aktif harus cukup larut di dalam pelarut. Dengan demikian akan dicapai kesetimbangan antara linarut (yang terlarut, solute) dan pelarut. Kecepatan untuk mencapai kesetimbangan umumnya tergantung pada suhu, pH, ukuran partikel dan gerakan partikel.

Jadi prinsipnya pada kegiatan ekstraksi adalah melarutkan komponen yang berada dalam campuran (simplisia) secara selektif dengan pelarut yang sesuai. Dengan demikian kegiatan ini juga didasarkan pada prinsip kelarutan, yaitu pelarut polar akan melarutkan senyawa polar dan pelarut non polar melarutkan senyawa non polar.

Oleh karena itu pelarut digolongkan berdasarkan:

- 1) Angka Polaritas (konstanta dielektrik)
- 2) Substitusi (gugus fungsi)
  - a. Pelarut hidroksi : alkohol
  - b. Pelarut oksigen : eter, aseton, keton
  - c. Pelarut belerang : CS<sub>2</sub>
  - d. Pelarut klor : kloroform
  - e. Hidrokarbon : petroleum eter
  - f. Pelarut nitrogen : piridin, aniline
  - g. Pelarut asam : asam asetat, asam formiat
- 3) Bahan organik dan anorganik
  - a. Pelarut organik
  - b. Pelarut air



Sebelum dilakukan kegiatan ekstraksi perlu ditetapkan tujuannya, karena sangat mempengaruhi cara atau jenis ekstraksi dan instrumen yang akan dipakai. Jenis dan sifat senyawa yang akan diisolasi menentukan pelarut yang akan digunakan.

Jika tujuan kita untuk mengisolasi senyawa yang mempunyai aktivitas biologi, misalnya untuk dijadikan obat sebaiknya ekstraksi dan fraksinasi dituntun dan dipantau dengan uji aktivitas biologi, supaya dapat diketahui ekstrak dan fraksi yang menunjukkan aktivitas biologi dengan demikian hanya ekstrak dan fraksi yang aktif saja yang dikerjakan lebih lanjut. Hal ini dilakukan untuk menghemat waktu dan biaya.

Jika tujuan ekstraksi untuk mengisolasi senyawa atau senyawa golongan tertentu, misalnya: alkaloid, terpenoid, flavonoid, dll, ekstraksi harus dituntun dan dipantau dengan uji kimia atau uji lain (kombinasi 2 metode, misalnya: kromatografi cair-spektrofotometri NMR). Uji kimia yang paling sederhana adalah uji tetes, misalnya alkaloid dengan Dragendorff, terpenoid dengan Lieberman-Bouchardad, dsb.

Jika tujuan ekstraksi inti untuk memperoleh gambaran atau pola kromatografi tumbuhan mengenai kandungan kimianya mulai dari senyawa non polar (misalnya n-heksana, petroleum eter, eter) ke pelarut yang kepolarannya menengah (misalnya: dikloromethana) sampai pelarut polar (misalnya: methanol dan etanol).

### 5.2.1 Kriteria memilih pelarut

---

Dalam memilih pelarut yang akan dipakai, kita harus memperhatikan sifat kandungan kimia (metabolit sekunder) yang akan diisolasi. Sifat yang penting harus diperhatikan ialah kepolaran yang dapat dilihat dari senyawa tersebut (gugus OH, COOH). Dengan mengetahui sifat (perkiraan) metabolit sekunder yang akan diekstraksi, maka pelarut yang akan dipilih adalah yang sesuai kepolarannya. Senyawa polar akan lebih mudah larut dalam pelarut polar dan senyawa non polar lebih mudah larut dalam pelarut non polar.

### 5.2.2 Memilih cara ekstraksi

---

Cara ekstraksi dapat dilakukan secara dingin (untuk senyawa yang tidak tahan panas) atau secara panas (untuk senyawa yang tahan panas). Kedua cara mempunyai kelebihan dan kekurangan, ekstraksi cara panas mempunyai kelebihan, ekstraksi cepat dan diperoleh hasil ekstraksi yang banyak, namun patut diperhatikan bahwa dikhawatirkan dapat merusak senyawa, karena terjadi penguraian senyawa. Jika ingin aman untuk mencegah terbentuknya senyawa artefak atau penguraian, lebih baik menggunakan ekstraksi cara dingin yaitu maserasi atau perkolasi. Sedangkan untuk senyawa yang stabil dapat digunakan ekstraksi dengan alat soxhlet.

### 5.2.3 Urutan ekstraksi

---

Secara berturut-turut dilakukan mulai dengan pelarut non polar dengan pelarut yang mempunyai kepolaran menengah (semi polar) kemudian dilanjutkan dengan pelarut polar. Dengan demikian

akan diperoleh ekstrak awal (*crude extract*) yang mengandung berturut-turut senyawa non polar, senyawa semi polar dan senyawa polar.

Ekstraksi dengan pelarut non polar biasanya bertujuan untuk menghilangkan lemak atau minyak (*defatting*) sebelum diekstraksi dengan pelarut yang sesuai. Dengan demikian ekstrak yang diperoleh bersifat bebas lemak (lipid). Proses ekstraksi ini juga dapat dilakukan dengan ekstrak awal (biasanya ekstrak hasil ekstraksi cara dingin). Maka ekstraksi yang dipilih adalah ekstraksi cair-cair, menggunakan corong pisah. Ekstrak awal dilarutkan dalam air kemudian dikocok dengan pelarut non polar. Setelah itu fase air dapat dibekukan atau dikocok lagi dengan pelarut organik yang tidak bercampur dengan air.

#### 5.2.4 Jenis ekstraksi untuk isolasi bahan alam

#### 5.2.5 Ekstraksi cara dingin

---

Ada dua macam ekstraksi dengan cara dingin yaitu maserasi dan perkolasi. Cara maserasi adalah dengan merendam simplisia pada berat tertentu dengan pelarut yang telah dipilih. Pada saat melakukan maserasi wadah bisa didiamkan dengan sekali-kali dikocok atau digoyang-goyang atau bisa juga menggunakan alat yang permanen mengocok (*shacker*). Lama maserasi 2 x 24 jam atau jika hasil ekstraksi sudah bening.

Cara perkolasi adalah dengan menempatkan simplisia pada wadah yang berbentuk corong bagian bawahnya diberi filter, kemudian dimasukkan pelarut sampai merendam simplisia. Pada selang waktu tertentu pelarut yang berisi ekstrak

dialirkan/dikururkan lewat mulut corong bagian bawah, jangan sampai pelarut habis. Pengaliran simplisia dihentikan, selanjutnya sejumlah pelarut ditambahkan lagi sampai merendam simplisia. Ekstraksi dihentikan jika hasil ekstraksi sudah bening.

#### 5.2.6 Ekstraksi cara panas

Ekstraksi dengan cara panas juga ada 2 cara yaitu cara refluks dan soxhlet.

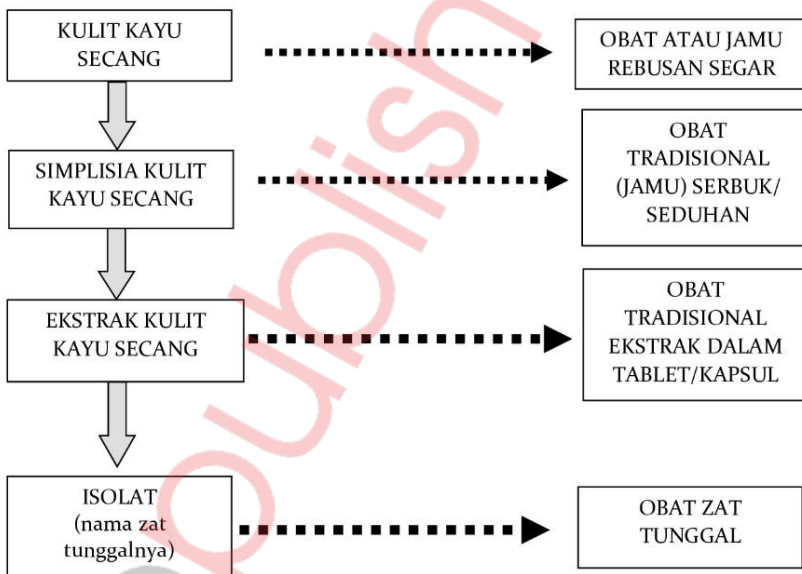
Ekstraksi dengan cara refluks yaitu bahan atau simplisia ditimbang dengan berat tertentu, kemudian ditambahkan pelarut yang sudah dipilih hingga merendam simplisia. Selanjutnya dipanaskan pada suhu yang telah ditentukan. Pemanasan dapat dilakukan langsung dengan alat pemanasan (*heater*) atau tidak langsung misalnya dengan merendam labu refluks pada air yang mendidih atau pada suhu tertentu sesuai dengan tujuan ekstraksi. Selanjutnya pada waktu yang telah ditentukan, hasil ekstraksi diambil, kemudian ditambahkan lagi pelarut pada jumlah tertentu dan perlakuan yang sama. Sebaiknya ekstraksi dihentikan bila sudah tidak ada lagi senyawanya yaitu ditunjukkan dengan warna bening pada hasil ekstraksi.

Ekstraksi dengan menggunakan alat soxhlet caranya mirip dengan refluks, namun tidak dilakukan penambahan-penambahan pelarut pada labu ekstraksi. Ekstraksi dihentikan bila warna pelarut sudah bening.

5.2.7 Contoh peralatan ekstraksi



CONTOH ALUR PERSPEKTIF PEMANFAATAN TANAMAN OBAT  
PERSPEKTIF PEMANFAATAN SECANG (*Caesalpinia sappan*)



### **5.3. Pertanyaan:**

1. Dalam melakukan ekstraksi dan isolasi bahan alam ada hal-hal yang sangat berpengaruh untuk mendapatkan komponen aktif baik dari segi kualitas maupun kuantitas. Sebutkan dan jelaskan!
2. Pengetahuan dasar apa saja yang juga penting untuk dimiliki sebelum melakukan kegiatan isolasi?
3. Mengapa sebuah pelarut harus memiliki beberapa syarat? Sebutkan syarat-syarat tersebut dan jelaskan.

# **Bab 6**

## **ANALISIS FITOKIMIA**

---

## **6.1. Fitokimia**

Tumbuhan segar merupakan bahan awal yang ideal untuk analisis fitokimia, walaupun cuplikan kering yang telah disimpan bertahun-tahun dengan hati-hati dapat memberikan hasil yang memuaskan. Contoh herbarium yang telah disimpan selama 100 tahun masih dapat digunakan untuk menganalisis flavonoid.

Pemeriksaan kimia secara kualitatif terhadap senyawa-senyawa aktif biologis yang terdapat dalam simplisia tumbuhan dapat dilakukan dengan pengujian fitokimia. Umumnya pengujian fitokimia dilakukan untuk mengetahui senyawa organik.

Simplisia adalah bahan alamiah yang dipergunakan sebagai obat yang belum mengalami pengolahan apapun kecuali dinyatakan lain berupa bahan yang telah dikeringkan, sedangkan simplisia tumbuhan adalah simplisia berupa tanaman utuh, bagian tanaman, (akar, batang, daun, bunga, buah, kulit) atau eksudat tanaman. Eksudat adalah isi sel yang dengan cara tertentu dipisahkan dari tanamannya dan belum berupa zat kimia murni.

Pemeriksaan kimia secara kualitatif terhadap senyawa-senyawa aktif biologis yang terdapat dalam simplisia tumbuhan disebut dengan pengujian fitokimia. Fitokimia adalah ilmu kimia yang berhubungan dengan kimia tanaman, yang mempelajari bermacam-macam senyawa organik yang dihasilkan tanaman tersebut. Pengujian fitokimia diperlukan sebagai salah satu cara untuk mengembangkan penggunaan tumbuhan sebagai obat tradisional adalah dengan mengetahui terlebih dahulu komponen-komponen kimia apa saja yang terdapat di dalamnya, untuk itu perlu diadakan analisis pendahuluan.



Analisis pendahuluan merupakan bagian dari analisis fitokimia yang didasarkan pada pengujian warna yang terjadi bila komponen kimia aktif bereaksi dengan pereaksi warna tertentu. Fitokimia ini tidak saja dititikberatkan pada tanaman obat, tetapi juga pada tanaman lain. Dari analisis pendahuluan dapat ditentukan apakah suatu tumbuhan obat berpotensi sebagai sumber senyawa kimia aktif atau tidak. Selanjutnya analisis pendahuluan ini dapat diteruskan pada penelitian efek farmakologi, sehingga dapat diketahui apakah senyawa yang memiliki senyawa kimia aktif ini juga dapat digunakan untuk obat atau tidak. Yang termasuk senyawa kimia aktif adalah golongan alkaloid, triterpenoid, steroid, flavonoid, dan saponin.

Adapun penggolongan senyawa kimia aktif adalah sebagai berikut:

1. Senyawa alkaloida

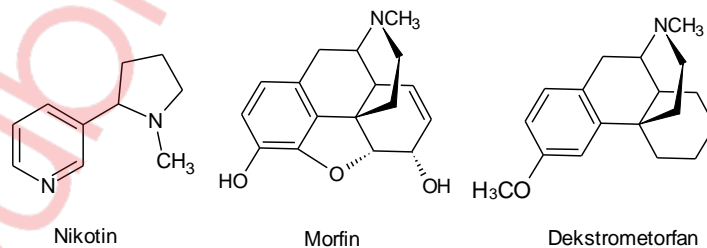
Alkaloida merupakan senyawa basa atau senyawa heterosiklik yang mengandung satu atau lebih atom nitrogen. Terdapat dalam tumbuh-tumbuhan serta banyak memiliki kegiatan fisiologik yang lebih menonjol, sehingga banyak digunakan dalam bidang pengobatan. Hingga saat ini telah dikenal kurang lebih 5500 jenis senyawa alkaloid yang merupakan golongan zat metabolit sekunder pada tumbuhan. Biasanya senyawa ini tidak berwarna, kadang bersifat optis aktif, kebanyakan berbentuk kristal, dan berbentuk cair pada suhu kamar. Alkaloid memiliki rasa yang pahit dalam daun dan buah segar dan sering merupakan racun bagi manusia.

Kebanyakan alkaloid bersifat basa di mana sifat basa tersebut tergantung pada adanya pasangan elektron pada nitrogen. Jika gugus fungsi yang berdekatan dengan nitrogen bersifat melepaskan

elektron, maka ketersediaan elektron pada nitrogen naik dan senyawa lebih bersifat basa. Sebaliknya jika gugus fungsi yang berdekatan menarik elektron, maka ketersediaan pasangan elektron berkurang, dan pengaruh yang ditimbulkan alkaloid dapat bersifat netral atau bahkan bersifat sedikit asam. Kebebasan alkaloid menyebabkan senyawa tersebut sangat mudah mengalami dekomposisi terutama oleh panas dari sinar matahari.

Sebagian besar senyawa alkaloid berasal dari tanaman berbunga, angiospermae. Berdasarkan sistem *engler* dilaporkan bahwa sekitar 8,7% alkaloid terdapat pada sekitar 10.000 genus. Kebanyakan famili tanaman yang mengandung alkaloid penting adalah liliaceae, solanaceae, dan rubiaceae. Papaveracea merupakan famili tanaman yang tidak lazim mengandung alkaloid. Senyawa ini sendiri menurut *Heknauer* dikelompokkan sebagai alkaloid sesungguhnya, protoalkaloid, dan pseudoalkaloid.

Contoh contoh alkaloid adalah nikotin, yang pernah dijadikan insektisida dan terdapat pada tembakau, morfin yang berfungsi sebagai obat bius, dan dekstrometofan (Gambar 6.1) yang merupakan senyawa turunan morfin dan berfungsi sebagai obat batuk.

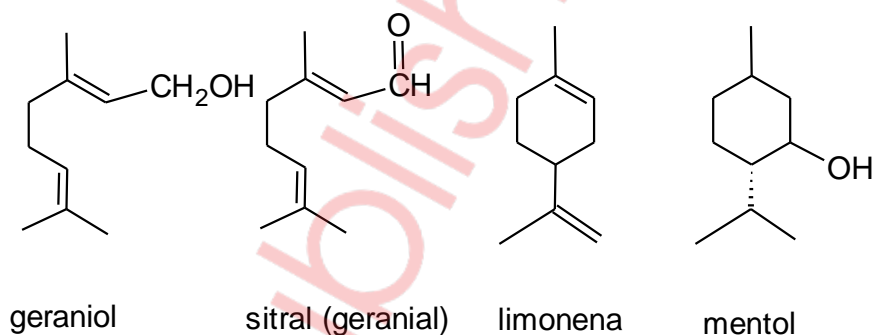


Gambar 6.1. Tiga contoh alkaloid yang umum dijumpai dalam kehidupan sehari-hari (Fessenden dan Fessenden, 1986)

## 2. Senyawa terpenoid

Terpena merupakan sejumlah besar senyawa tumbuhan yang secara biosintetis berasal dari senyawa yang sama, yakni dari molekul isoprena  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$  dengan kerangka karbon dibangun oleh pembangun satuan  $\text{C}_5$  berdasarkan jumlah satuan yang terdapat dalam senyawa ini. Sehingga senyawa ini dapat dipilah menjadi beberapa golongan, mulai dari komponen minyak atsiri, yaitu monoterpena ( $\text{C}_{10}$ ), yang lebih sukar menguap diterpena ( $\text{C}_{20}$ ) sampai senyawa yang tidak menguap, yaitu triterpenoid dan sterol ( $\text{C}_{30}$ ) serta pigmen karotenoid ( $\text{C}_{40}$ ). Terpena juga umum disebut sebagai terpenoid. Struktur derivat terpena yang memiliki unsur lain diluar C dan H disebut terpenoid.

Beberapa jenis terpenoid diantaranya adalah geraniol yang terdapat dalam mawar, sitral dalam sereh, limonena dalam jeruk dan mentol dalam tumbuhan *Mentha piperita* (Gambar 6.2).



Gambar 6.2. Struktur Kimia Beberapa Terpenoid (Fessenden dan Fessenden, 1986)

Kebanyakan terpenoid terdapat secara alami pada tumbuhan tidak dalam keadaan bebas sebagai ester atau glikosida. Secara umum menunjukkan bahwa terpenoid rendah agak terbatas pada golongan tumbuhan muda secara filogenetika, sementara karotenoid dan steroid lebih tersebar luas. Semua senyawa ini dapat dipandang sebagai modifikasi secara evolusi jalur asam mevalonat zaman purba, akan tetapi perhatian makin meningkat pada peran terpenoid sebagai pelindung terhadap serangga.

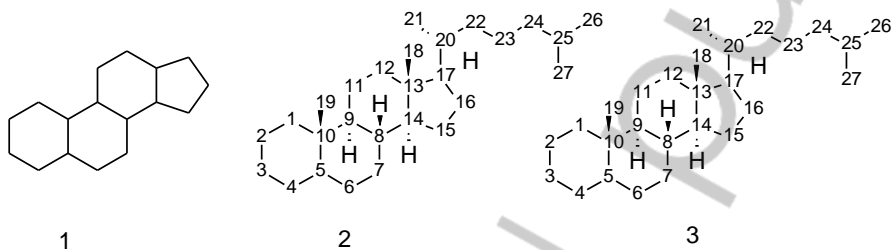
### 3. Triterpenoid dan steroid

Terpenoid dan steroid merupakan senyawa-senyawa yang resminya diturunkan dari unit-unit isoprena hingga kadang disebut isoprenoid. Nama terpena diberikan kepada hidrokarbon yang diturunkan dalam minyak terpenin dan dikenal sebagai kelompok besar dari hidrokarbon yang terbentuk dari unit-unit isoprena  $C_5H_8$ .

Senyawa triterpenoid dan steroid merupakan senyawa yang kerangka karbonnya diperoleh dari enam satuan isoprena dan secara biosintetis diturunkan dari hidrokarbon  $C_{30}$  asiklik yang dikenal dengan nama squalena. Senyawa ini berstruktur siklik relatif rumit, kebanyakan berupa alkohol, aldehida, atau asam karboksilat, berbentuk kristal dan tanpa warna.

Triterpenoid dapat digolongkan menjadi empat golongan senyawa seperti triterpena, steroid, saponin, dan glikosida jantung. Triterpena pentasiklik amirin serta asam turunannya yaitu asam ursolat dan asam oleanolat merupakan senyawa triterpenoid yang tersebar luas. Asam-asam ini dijumpai dalam lapisan dalam daun dan buah apel, yang diduga berfungsi sebagai pelindung serangan serangga atau mikroba. Terdapat pula dalam damar, kulit batang dan getah dari euphorbiaceae.

Steroid adalah senyawa triterpen yang terdiri dari tiga cincin sikloheksana yang dikenal sebagai androstan atau siklopentana perhidrofenatren (Gambar 6.3). Steroid merupakan salah satu golongan besar dari lipid dan banyak dijumpai dalam jaringan tumbuhan atau hewan. Jenis steroid yang dikandungnya tergantung tempat hidup tumbuhan atau hewan tersebut.



Gambar 6.3. 1. Struktur dasar steroid. 2. Kolesterol, salah satu jenis steroid penting. 3. Kolestana, derivat steroid. (Fessenden dan Fessenden, 1986)

Steroid juga merupakan padatan kristal berwarna putih dapat berbentuk jarum kecil, lembaran, lempengan, atau partikel amorf tergantung pelarut yang digunakan dalam kristalisasi. Senyawa ini cenderung tidak larut dalam air, tambahan gugus hidroksil atau polar atau pengurangan atom karbon sedikit meningkatkan kelarutan dalam air.

#### 4. Senyawa saponin

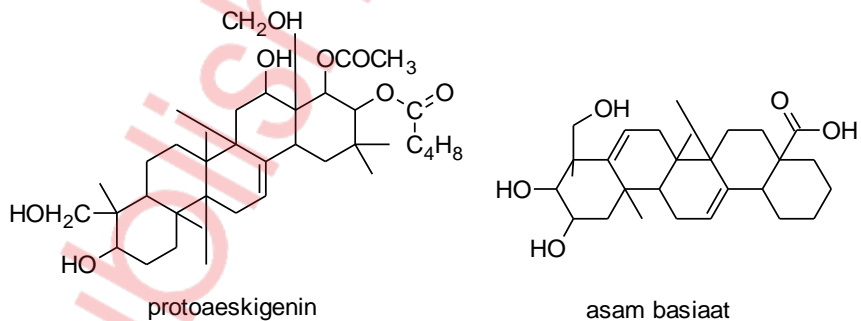
Saponin adalah glikosida triterpena sterol. Saponin merupakan senyawa aktif permukaan dan bersifat seperti sabun serta dapat dideteksi berdasarkan kemampuannya membentuk busa dan menghemolisis sel darah. Pencarian saponin dalam tumbuhan

telah dirangsang oleh kebutuhan akan sumber saponin yang mudah diperoleh dan dapat diubah di laboratorium menjadi sterol hewan yang berkhasiat penting.

84 | Page

Sifat khas dari saponin adalah dapat menimbulkan terjadinya hemolisis terhadap butir darah merah binatang berdarah dingin. Kedua sifat ini biasanya digunakan untuk mengidentifikasi saponin yang diisolasi dari bahan alam. Saponin pada umumnya berasa pahit, larut dalam pelarut organik seperti etanol dan kloroform, oleh karena senyawa ini merupakan glikosida, maka hidrolisisnya akan menghasilkan bagian aglikon dan bagian senyawa gula.

Saponin sangat beracun bagi ikan dan tumbuhan yang mengandung saponin telah digunakan sebagai racun ikan selama beratus-ratus tahun. Beberapa saponin bekerja sebagai anti mikroba juga. Contoh saponin triterpenoat dan steroat ditunjukkan dalam gambar berikut:

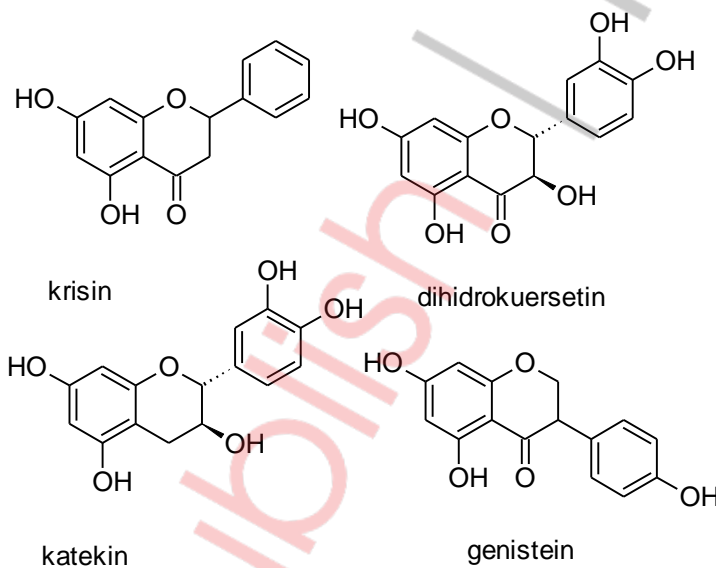


Gambar 6.4 Berbagai jenis saponin dan sapogenin. (Fessenden dan Fessenden, 1986)

5. Senyawa flavonoid

Senyawa flavonoid adalah senyawa yang mengandung atom C<sub>15</sub> terdiri dari dua inti fenolat yang dihubungkan dengan tiga satuan karbon. Secara biologis flavonoid memainkan peranan penting dalam hal penyerbukan oleh serangga. Sejumlah flavonoid mempunyai rasa pahit hingga dapat menolak sejenis ulat tertentu.

Gambar 6.5 menunjukkan anggota-anggota yang umum dari keluarga flavonoid yaitu krisin yang terdapat pada pinus dan taksifolin (dihidrokuersetin). Katekin adalah prekursor flavonoid yang penting, sedangkan genistein termasuk dalam kelompok isoflavonoid.



Gambar 6.5. Beberapa jenis flavonoid yang umum (Fessenden dan Fessenden, 1986)

Flavonoid umumnya berupa senyawa yang larut dalam air, dapat diekstraksi dengan etanol 70% dan tetap mengandung lapisan air setelah ekstraksi ini dikocok dengan eter minyak bumi. Flavonoid memiliki sistem aromatika yang terkonjugasi, umumnya terdapat pada tumbuhan, terikat pada gula sebagai glikosida dan aglikon flavonoid. Flavonoid terdapat dalam tumbuhan sebagai campuran yang berbeda kelas.

Flavonoid mencakup banyak pigmen yang paling umum dan terdapat pada seluruh dunia tumbuhan mulai dari fungus sampai angiospermae. Pada tumbuhan tinggi, flavonoid terdapat baik dalam bagian vegetatif maupun dalam bunga. Beberapa kemungkinan fungsi flavonoid bagi tumbuhan yang mengandungnya adalah sebagai pengatur tumbuh, pengatur fotosintesis, kerja anti mikroba, dan anti virus. Efek flavonoid dapat menjelaskan mengapa tumbuhan yang mengandung flavonoid dapat dipakai dalam dunia pengobatan tradisional. Flavonoid dapat bekerja sebagai inhibitor kuat pernafasan, menghambat fosfodiesterase, aldoreduktase, monoamina oksidase dan lain-lain.

#### 6. Karbohidrat

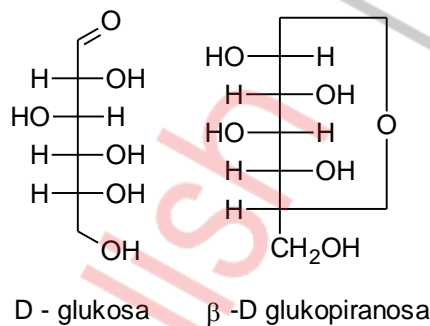
Karbohidrat adalah senyawa polihidroksi yang biasa terdapat di alam, baik sebagai molekul-molekul yang relatif kecil (gula) maupun sebagai kesatuan yang besar sampai makromolekul (polisakarida).

Bersama-sama dengan lemak dan protein, karbohidrat memegang peranan dasar bagi kehidupan di bumi ini. Bukan saja sebagai sumber energi utama bagi makhluk hidup, tetapi juga sebagai senyawa yang menyimpan energi kimia. Pada hewan atau manusia energi disimpan sebagai glikogen dan pada tanaman



sebagai pati. Di samping kedua senyawa tersebut ada pula karbohidrat pembentuk struktur, misalnya selulosa yang berperanan sebagai komponen utama dinding sel tumbuhan dan peptidoglikan yang terdapat pada dinding sel bakteri.

Karbohidrat pada hakikatnya adalah aldehida dan keton polihidroksi atau derivatnya. Monosakarida adalah satuan karbohidrat paling sederhana, yang bila diikat secara bersama-sama akan membentuk dimer, trimer, dan akhirnya polimer. Gugus-gugus ini kemudian dikenal sebagai disakarida, oligosakarida dan polisakarida. Beberapa monosakarida yang lazim contohnya adalah glukosa (Gambar 6.6) dan fruktosa. Sementara polisakarida yang terpenting adalah selulosa, kitin dan pati.



Gambar 6.6. Dua contoh struktur monosakarida (Fessenden dan Fessenden, 1986).

Polisakarida dari sudut biologi tumbuhan lebih bermanfaat jika digolongkan atas dasar fungsinya, yaitu polisakarida struktural dan polisakarida cadangan makanan. Contohnya selulosa berfungsi

memberikan kekuatan pada tumbuh-tumbuhan dan pati berfungsi sebagai cadangan makanan di masa yang akan datang.

## 6.2. Analisis Fitokimia

Analisis fitokimia dilakukan dengan uji warna dan uji KLT yang biasa dilakukan terhadap ekstrak metanol, fraksi *n*-heksana, dietil eter, dan etil asetat. Pengujian fitokimia meliputi uji karbohidrat, triterpenoid dan steroid, flavonoid, alkaloid, dan saponin.

### 1. Uji warna

#### a. Pengujian Alkaloid

Identifikasi dilakukan dengan menggunakan pereaksi *Dragendorff* dengan tahapan sebagai berikut: diawali dengan penyiapan pereaksi *Dragendorff*. Pereaksi *Dragendorff* terdiri dari larutan I: 0,5 gr Bismut (III) Nitrat ditambah 6 ml asam asetat dan 24 ml aquades; larutan II: 12 gr KI + 30 ml aquades. Larutan I dicampur dengan larutan II (1 ml: 1 ml). Kemudian 1 ml campuran (larutan I + larutan II) ditambah dengan 2 ml asam asetat dan 10 ml aquades dan siap untuk digunakan.

Pereaksi *Dragendorff* yang telah dibuat selanjutnya dimasukkan ke dalam sebuah tabung semprot (*sprayer*) yang digunakan untuk mengidentifikasi senyawa alkaloid yang terkandung di dalam sampel. Proses identifikasi dilakukan dengan cara meneteskan sejumlah kecil (1 tetes) larutan ekstrak yang telah dilarutkan dalam aseton pada permukaan kertas saring (whatmann no. 1). Selanjutnya pada noda tetesan yang telah kering tersebut disemprot dengan pereaksi *dragendorff*. Reaksi yang terjadi akan diikuti dengan sebuah proses perubahan warna pada noda yang tertinggal di

permukaan kertas saring. Apabila terlihat warna jingga hingga merah muda pada tetesan tersebut maka uji dapat disimpulkan positif mengandung alkaloid.

**b. Pengujian triterpenoid dan steroid**

Page | 89

Identifikasi dilakukan dengan menggunakan asam asetat anhidrid dan sulfat pekat yang disebut pereaksi *Liebermann-Burchard*. Pada pengujian ini 10 tetes asam asetat anhidrid dan 2 tetes asam sulfat pekat ditambahkan secara berurutan ke dalam 1 ml sampel uji yang telah dilarutkan dalam aseton. Selanjutnya sampel uji dikocok dan dibiarkan beberapa menit. Reaksi yang terjadi diikuti dengan perubahan warna, apabila terlihat warna merah atau ungu maka sampel dinyatakan positif mengandung triterpenoid dan apabila terlihat warna hijau atau biru maka sampel dinyatakan positif mengandung steroid.

**c. Pengujian saponin**

Pengujian dilakukan dengan memasukkan sebanyak 10 ml air panas ke dalam 1 ml sampel uji yang telah dilarutkan dalam aseton. selanjutnya larutan didinginkan dan dikocok selama 10 detik. Terbentuknya buih mantap selama kurang lebih 10 menit dengan ketinggian 1 cm-10 cm dan tidak hilang bila ditambahkan 1 tetes HCl 2N menandakan bahwa ekstrak yang diuji mengandung saponin.

**d. Pengujian flavonoid**

Identifikasi dilakukan dengan menambahkan 2 mg serbuk Mg dan asam klorida pekat sebanyak 3 tetes ke dalam 1 ml sampel uji yang telah dilarutkan dalam etanol. Reaksi yang terjadi diikuti dengan perubahan warna pada larutan, apabila

terbentuk warna kuning hingga cokelat maka sampel uji dinyatakan positif mengandung flavonoid.

#### **e. Pengujian karbohidrat**

Identifikasi dilakukan dengan menggunakan pereaksi *Molisch* dengan tahapan kerja penyiapan pereaksi *Molisch*: sebanyak 1,25 gr 1-Naphtol dilarutkan dalam 25 ml etanol, tambahkan 2 tetes asam sulfat pekat.

Reaksi diawali dengan memasukkan 1 tetes pereaksi *Molisch* ke dalam 1 ml sampel uji yang telah dilarutkan dalam aseton, kemudian dikocok. Selanjutnya melalui dinding tabung ditambahkan 1 ml asam sulfat pekat. Apabila terbentuk cincin ungu diantara 2 lapisan maka sampel dinyatakan positif mengandung karbohidrat.

## **2. Analisis kromatografi lapis tipis**

Kromatografi Lapis Tipis (KLT) menggunakan fase diam silika gel pada pelat aluminium. Sampel ekstrak kering dilarutkan dalam aseton secukupnya, kemudian dibubuhkan sebagai spot pada pelat aluminium silika gel. Sebagai fase gerak dipilih eluen *n*-heksana: aseton (2:1) untuk ekstrak metanol, pada fraksi *n*-heksana digunakan eluen *n*-heksana: etil asetat (4:1), pada fraksi dietil eter digunakan eluen *n*-heksana: etil asetat (3:1), dan pada fraksi etil asetat digunakan eluen kloroform: etanol (7:1).

### ***Uji Warna Gugusa Karbonil***

Gugus karbonil dapat bereaksi membentuk hidrazon dengan berbagai senyawa hidrazin. Hidrazon biasanya berwarna kuning dan warna ini berubah jika disemprot dengan larutan alkali. Larutan

penyemprot terdiri dari campuran 100 mg 2,4-dinitrofenilhidrazin dan 90 ml etanol serta 10 ml asam klorida pekat. Aldehid dan keton bereaksi, biasanya tanpa pemanasan, dengan hidrazin. Gugus karbonil dalam benzokuinon, naftakuinon, dan fenantrenkuinon juga bereaksi dengan hidrazin. Sebaliknya antrakuinon tidak memberikan reaksi.

### ***Uji Warna Gugus Karboksil***

Gugus karboksil menyebabkan senyawa tersebut menjadi asam. Uji warna ialah dengan larutan indikator. Biasanya digunakan larutan bromfenol biru (0,1%) dalam etanol, tanpa pemanasan. Tetapi indikator lain juga boleh digunakan, asal saja diperhatikan warna dan pada pH berapa didapati perubahan warna.

### ***Uji Warna Gugus Fenol***

Banyak sekali uji warna yang dikenal, dan digunakan. Biasanya digunakan uji warna berdasarkan reaksi senyawa fenol yang mempunyai hidrogen bebas pada orto atau para terhadap gugusan hidroksil dengan senyawa amin aromatik yang telah dipendiazooni (diazotized). Lazimnya digunakan p-asam sulfonik diazobenzena, dan diazobenzidin. Senyawa yang disebutkan terakhir ini bias menyebabkan kanker, dan karena itu sudah tidak dianjurkan lagi, biarpun hasil reaksi memberikan warna yang khas untuk berbagai fenol alami.

p-Asam sulfonik diazobenzena banyak digunakan untuk mendeteksi senyawa-senyawa flavon. Juga larutan  $AlCl_3$  sering digunakan dan diamati dalam UV.

Seperti telah dikemukakan  $\text{FeCl}_3$  boleh digunakan juga sebagai uji warna fenol-fenol. Penyemprotan dilakukan dengan larutan dalam etanol (1%) yang dijadikan asam dengan asam klorida. Uji warna fenol bias dilihat selanjutnya dalam rujukan yang telah diberikan.

### ***Uji Warna Karbohidrat atau Sakarida***

Uji warna bertumpu pada pembentukan furfural dari senyawa karbohidrat dan memberikan warna dengan amin aromatik. Yang banyak digunakan ialah anilin dan difenilamin, sebagai amin aromatik dan berbagai asam untuk membentuk furfural. Larutan penyemprot disediakan seperti berikut: 1 hingga 2 g difenilamin dan 1 hingga 2 ml anilin dilarutkan dalam 80 ml methanol atau etanol. Berikan 10 ml asam fosfat dan tambahi methanol atau etanol hingga volume 100 ml. Simpan larutan ini dalam lemari es. Plat setelah disemprot dipanaskan pada suhu 85-120°C selama 10 hingga 15 menit.

### ***Uji Warna Asam Amino***

Penyemprotan dengan larutan ninhidrin (0,1% dalam etanol) dan kemudian pemanasan sering digunakan. Berbagai asam amino memberikan warna khas.

## **3. Analisis KLT dengan Reagen Penampak**

### ***Pengujian flavonoid***

Pengujian kandungan flavonoid pada fraksi hasil kromatografi kolom dapat menggunakan aluminium klorida, yaitu dengan menyemprotkan larutan aluminium klorida dalam 1% etanol pada

pelat KLT yang telah dikembangkan. Selanjutnya dilihat pada sinar UV gelombang panjang (365 nm), jika pengujian menunjukkan fluoresensi kuning maka dinyatakan positif mengandung flavonoid.

### ***Pengujian alkaloid***

Pada pengujian ini menggunakan *reagen Dragendorff*. Timbulnya spot berwarna jingga hingga merah muda menunjukkan adanya kandungan senyawa alkaloid.

### ***Pengujian asam karboksilat***

Pereaksi yang digunakan untuk menampakkan spot yang mengandung asam karboksilat adalah bromkresol hijau yang dibuat dengan mencampurkan 0,1 g bromkresol hijau dalam larutan 500 ml etanol dan 5 ml NaOH 0,1 M. Spot yang mengandung asam karboksilat akan menampakkan spot kuning pada latar belakang biru setelah kromatogram dicelupkan ke dalam pereaksi bromkresol hijau.

### ***Pengujian aldehid dan/atau keton***

Pengujian dilakukan dengan pereaksi dinitrofenilhidrazin (DNPH). Pereaksi dibuat dengan melarutkan 0,2 gr 2,4 dinitrofenilhidrazin dalam 100 ml HCl 2 N, kemudian ditambahkan 1 ml etanol. Spot yang aktif akan ditandai dengan munculnya warna kuning sampai merah pada kromatogram setelah disemprot dengan pereaksi DNPH.

# **Bab 7**

## **TEKNIK UJI HAYATI**

---



## 7.1. Jamur dan Permasalahannya

Jamur meliputi kurang lebih 72.000 spesies yang dikenal, namun jumlah sesungguhnya masih diperdebatkan. Jamur mengakibatkan pengaruh yang besar di dalam dunia pertanian, kesehatan, industri, ekologi dan konservasi.

Page | 95

Jamur yang mendekomposisi tumbuhan berkayu menjadi elemen-elemen dasar adalah bagian sangat penting dalam ekosistem tropis (Gambar 7.1). Tanpa jamur, pohon dan tumbuhan yang mati hanya akan tergeletak begitu saja di tanah tanpa pernah membusuk. Pohon-pohon mati ini akan menjadi sumber nutrisi bagi tumbuhan baru yang hidup di sekitarnya.



Gambar 7.1. Pelapukan yang dilakukan jamur *Earliella scabrisosa* terhadap kayu (Anonim, 2004)a

Sebagian besar jamur perusak kayu menyerang kayu teras. Jamur pembusuk coklat memiliki enzim yang mendekomposisi polisakarida, namun meninggalkan lignin. Sedangkan jamur pembusuk putih (Gambar 7.2) menghancurkan lignin dan polisakarida, menyebabkan kayu menjadi lapuk dan gerowong serta

berwarna keputihan. Jamur-jamur patogen juga menyerang kayu gubal dan menyebabkan kematian pada kayu (Anonim, 2004)<sup>a</sup>.

96 | Page



Gambar 7.2. *Pleurotus* sp, Basidiomycetes, jamur pembusuk putih

Permasalahan ini dapat dipecahkan dengan penggunaan bahan anti jamur berupa bahan pengawet kayu, baik sintesis maupun alami. Tetapi, penggunaan pengawet sintesis telah menyebabkan kekhawatiran global, yang menjadi dasar bagi usaha pencarian alternatif zat pengawet kayu. Alasan utama bagi kekhawatiran ini adalah luasnya rentang toksisitas zat pengawet kayu. Dalam hal ini mereka tidak hanya berbahaya bagi jamur perusak kayu, namun juga bagi makhluk hidup lain. Lebih jauh, proses pembuangan limbah zat ini ke lingkungan, mungkin akan mengakibatkan hal-hal yang negatif di masa depan.

Salah satu contoh bahaya jamur yang terdapat di sekitar kita adalah ditemukannya *afatoxin*, produk metabolit sekunder yang dihasilkan oleh jamur *Aspergillus flavus* dan *Aspergillus parasiticus* yang dikenal sebagai zat pemicu kanker yang potensial, juga

merupakan penyebab kerusakan hati, berbahaya bagi kesehatan manusia serta hewan.

Fakta bahwa kekebalan jamur terhadap antibiotik semakin meningkat dan bahwa sebagian obat anti jamur yang diaplikasikan terhadap manusia dalam jangka panjang telah mengakibatkan toksisitas menjadi alasan bagi usaha menemukan obat baru untuk mengobati infeksi jamur.

Beberapa jenis jamur yang banyak merugikan manusia antara lain adalah:

1. *Aspergillus niger*

*A. niger* adalah salah satu jenis jamur yang paling sering ditemui dari genus *Aspergillus*. Jamur ini dapat menyebabkan penyakit yang disebut sebagai "busuk hitam" pada berbagai jenis tanaman dan buah, seperti anggur, bawang dan kacang-kacangan. Jenis ini juga merupakan kontaminan makanan yang paling banyak ditemukan. Jamur ini sangat banyak terdapat di tanah dan juga sering ditemukan keberadaannya dalam lingkungan tertutup seperti di dalam rumah tangga. Beberapa bentuk dari *A. niger* dilaporkan dapat memproduksi mikotoksin (racun dari jamur) yang diberi nama *ochratoxins*. Bukti-bukti terakhir juga menyatakan bahwa *A. niger* juga memproduksi jenis *ochratoxin A*.

2. *Candida albicans*

Jamur *C. albicans* adalah jamur diploid aseksual (seperti ragi) dan merupakan salah satu penyebab infeksi mulut dan alat kelamin pada manusia. Infeksi jamur secara sistemis (fungemias) bila diderita oleh orang yang memiliki kelainan sistem imun seperti pada pasien AIDS, kemoterapi kanker dan transplantasi organ akan menyebabkan akibat yang sangat serius bahkan kematian. *C.*

*albicans* adalah salah satu diantara jenis-jenis flora *gut*, yaitu organisme yang hidup di dalam mulut dan saluran pencernaan manusia. Dalam keadaan normal, *C. albicans* hidup di dalam tubuh 80% populasi manusia di bumi tanpa efek yang berbahaya, terkecuali bila terjadi pertumbuhan yang melebihi normal, yang disebut *candidiasis*. Ketika menyerang tubuh, *C. albicans* yang sedianya berbentuk uniselular berubah menjadi bentuk multiselular berfilamen yang berbahaya.

## 7.2. Bakteri

Bakteri merupakan mikroorganisme bersel tunggal, biasanya memiliki panjang hanya beberapa mikrometer. Makhluk ini dapat berkembang hampir di setiap tempat di bumi, di tanah, kondisi asam, bahkan pada limbah radioaktif. Juga hidup di laut dalam serta kerak bumi. Bakteri memiliki peran penting bagi kehidupan, diantaranya sebagai pendaur ulang materi biologis, fiksasi nitrogen dari dalam tanah hingga sebagai media penting dalam penelitian DNA.

Apabila bakteri menjadi parasit bagi organisme lain, maka mereka diklasifikasikan sebagai patogen. Bakteri patogen merupakan penyebab penting bagi kematian dan penyakit pada manusia seperti tetanus, typhoid, difteri, sifilis, kolera, penyakit yang disebabkan keracunan makanan dan TBC. Penyakit akibat bakteri juga penting dalam pertanian, seperti noda daun, tanaman kering dan kelayuan. Pada hewan ternak bakteri menyebabkan penyakit diantaranya mastitis, salmonella, sindrom johne serta anthrax.

Beberapa contoh bakteri yang merugikan manusia dijelaskan dibawah ini:

### 1. *Escherichia coli*

Bakteri *E. coli* adalah salah satu spesies utama bakteri yang hidup di saluran pencernaan mamalia, yang juga disebut sebagai flora *gut*. Ditemukan pada tahun 1885 oleh Theodor Escherich, seorang dokter anak dan bakteriologis Jerman. *E. coli* memiliki populasi yang berlimpah, jumlah bakteri ini yang dikeluarkan manusia melalui kotorannya setiap hari berkisar antara 100 miliar hingga 10 triliun. Sebagai bakteri gram negatif, *E. coli* tidak dapat berspora, sehingga perlakuan sederhana dapat membunuh bakteri aktif, seperti pasteurisasi atau perebusan sederhana, tanpa harus memberikan perlakuan khusus untuk membunuh spora.

Spesies *E. coli* dapat menyebabkan beberapa penyakit baik di dalam maupun diluar usus, seperti infeksi saluran kencing, meningitis, peritonitis, mastitis, septisemia dan pneumonia gram negatif. Sedangkan penyakit akibat bakteri ini yang sejak lama diketahui adalah diare.

### 2. *Staphylococcus aureus*

Jenis bakteri *S. aureus* merupakan bakteri coccus gram positif, berbentuk seperti gugus buah anggur, dengan koloni berwarna kuning keemasan. Warna kuning keemasan ini dijadikan penamaannya, aureus berarti emas dalam bahasa latin. Bakteri jenis ini seringkali terdapat pada kulit dan di dalam hidung manusia yang sehat. Dapat menyebabkan beberapa penyakit dari infeksi sederhana seperti selulit dan jerawat, hingga yang mengancam keselamatan jiwa seperti pneumonia.

*S. aureus* adalah bakteri katalase sehingga mampu mengubah hidrogen peroksida menjadi air dan oksigen. Pengujian katalase ini digunakan untuk mencirikan *Staphylococci* dengan *entrococci* dan

*streptococci*, yang secara medis dan penamaan mirip. Sedangkan untuk memisahkan *S. aureus* dari spesies *Staphylococcus* lainnya adalah dengan tes koagulase, di mana *S. aureus* adalah koagulase positif, dan spesies lainnya kebanyakan adalah koagulase negatif.

### 7.3. Teknik Uji Hayati

Pengujian mikrobiologi memanfaatkan mikroorganisme sebagai indikator pengujian. Dalam hal ini mikroorganisme digunakan sebagai penentu konsentrasi komponen tertentu pada campuran kompleks kimia untuk mendiagnosis penyakit tertentu, serta untuk menguji bahan kimia guna menentukan potensi mutagenic atau karsiogenik suatu bahan. Macam-macam uji yang dapat dilakukan adalah uji aktivitas bakteri, uji aktivitas jamur, uji aktivitas virus, dsb.

#### 1. Uji aktivitas anti bakteri

Pada uji ini diukur response pertumbuhan populasi mikroorganisme terhadap agen antimikroba. Tujuan assay antimikroba adalah untuk menentukan potensi dan kontrol kualitas selama produksi senyawa antimikroba.

Contoh prosedur penelitian anti bakteri:

#### **Alat dan bahan:**

Alat-alat: Api spiritus, Cawan petri, Inkubator, Pipet, Tabung reaksi,

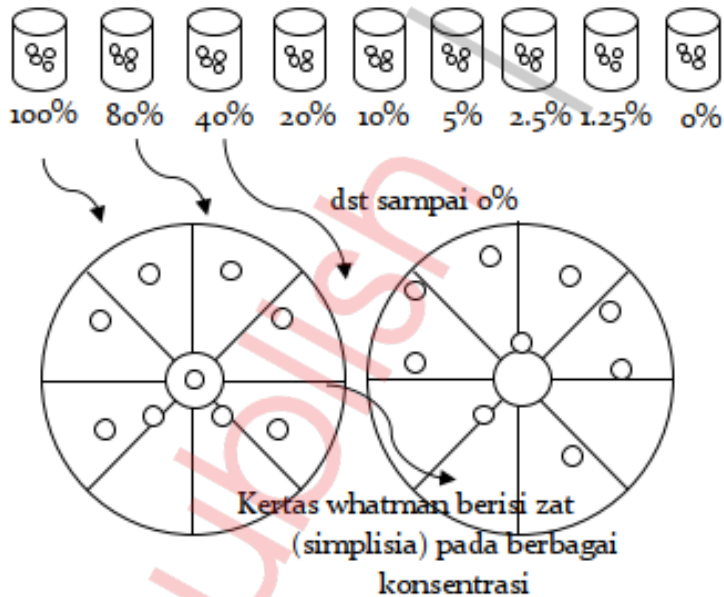
Bahan-bahan: Nutrien Agar cair, Kertas whatman, simplisia yang telah di ekstraksi dengan pelarut

Suspensi bakteri:

- Gram + (*staphylococcus aureus*)
- Gram- (*E.coli*)

**Prosedur Kerja:**

1. Menyiapkan suspensi bakteri  
Gram + (Staphylococcus aureus)  
Gram- (E. coli)
2. Tuangkan 1 mL bakteri ke dalam cawan petri ditambah  
nutrien agar cair kemudian dihomogenkan (nutrien agar  
sebanyak 20 ml)
3. Setelah beku, masukkan (tempelkan) kertas Whatman berisi  
zat (sampel yang telah diekstraksi) pada berbagai konsentrasi.
4. Inkubasikan selama 24 jam pada suhu 37°C



## 2. Uji aktivitas anti fungi

Pada uji ini kebutuhan media berbeda dengan uji menggunakan bakteri. Media yang umum digunakan adalah Sabouroud Dextrose Liquid/Solid, Czapek Dox, dan media khusus fungi lainnya. Uji ini serupa dengan uji untuk bakteri di mana spora fungi atau miselium fungi dilarutkan pada larutan agen antimikroba uji, dan selanjutnya pada interval waktu tertentu di subkultur pada media yang sesuai. Setelah diinkubasi pertumbuhan fungi pun diamati.

Contoh prosedur penelitian uji aktivitas anti fungi:

### **Bahan-bahan:**

- a) Simplisia
- b) Fungi
- c) Media: media cair tioglikolat, agar Sabouroud Dextrose (Merck), Lacto Phenol Cotton Blue (Merck), air suling, etanol 70%.

### **Proses pengerjaan sebagai berikut:**

#### 1) Penyiapan simplisia

Simplisia dikumpulkan lalu dicuci bersih ditiriskan, kemudian diangin-anginkan ditempat terbuka yang terlindung dari cahaya matahari langsung. Selanjutnya dikeringkan dalam oven dengan suhu 50°C.

#### 2) Pemeriksaan simplisia

Pemeriksaan simplisia sesuai dengan metode umum yang tercantum dalam Materia Medika Indonesia, meliputi penetapan susut pengeringan, penetapan kadar abu, kadar abu yang tidak larut dalam asam, kadar sari yang larut dalam asam dan kadar sari yang larut dalam etanol.



3) Pembuatan infus dengan metode sesuai dengan Farmakope Indonesia IV

Sepuluh gram serbuk simplisia dimasukkan ke dalam panci infus, tambahkan air ad 100 ml dan ditambahkan air dua kali berat simplisia (20 ml). Bahan-bahan tersebut kemudian dipanaskan diatas penangas air selama 15 menit terhitung mulai suhu mencapai 90°C sambil sesekali diaduk. Infus diserakai selagi panas melalui kain flanel, dan ditambahkan air secukupnya melalui ampas hingga diperoleh volume infus 100 ml. Pemberian infus meliputi wujud, warna, rasa, dan bau dari masing-masing infus.

4) Pembuatan larutan uji

Larutan infus terlebih dahulu dipekatkan dengan cara diuapkan diatas penangas air dengan suhu tidak lebih dari 50°C, hingga diperoleh larutan infus dengan konsentrasi 1250 mg/ml dihitung dari berat simplisia awal, kemudian disterilkan pada 121°C selama 15 menit. Konsentrasi larutan uji untuk penentuan kadar hambat minimal (KHM) larutan uji diencerkan dengan metode pengenceran kelipatan dua, hingga diperoleh larutan uji 1250 mg/ml, 625 mg/ml, 312,5 mg/ml, 156,2 mg/ml, 78 mg/ml, 39 mg/ml. Untuk penentuan antifungi cara difusi (menentukan lebar zona hambatan) dibuat pengenceran yaitu 1250 mg/ml, 1000 mg/ml, 500 mg/ml, 250 mg/ml sebagai pembanding digunakan jamu x, sebanyak 70 gram dilarutkan dalam 100 ml air panas kemudian disterilkan dengan otoklaf 121°C, 15 menit, setelah itu diencerkan hingga diperoleh jamu dengan konsentrasi 350 mg/ml; 175 mg/ml; 87,50 mg/ml; 43,75 mg/ml.

Penentuan kadar hambat minimal (KHM) dengan metode *checkboard* Lorian, cara pengerjaannya disesuaikan dengan cara penentuan KHM infus tunggal dengan sedikit modifikasi.

#### 5) Penyediaan Media Tumbuh dan Kultur Jamur Uji

##### *Penyediaan media tumbuh*

Media yang digunakan dalam pengujian ini adalah Potato Dextrose Agar (PDA) dengan komposisi kentang 200 g, dekstroza 20 g dan bubuk agar-agar 20 g. Tahap pertama kentang dikupas, dicuci dan dipotong-potong menjadi bentuk kubus, kemudian dimasukkan ke dalam gelas beaker 1000 ml ditambah dengan aquades sampai 600 ml dan direbus hingga lunak  $\pm$  1 jam. Setelah itu diangkat, kentang rebusan tersebut dihancurkan dan disaring untuk mendapatkan ekstrak kentang. Tahap selanjutnya ekstrak kentang dimasukkan ke dalam gelas beaker 1000 ml kemudian dipanaskan terlebih dahulu, lalu ditambahkan aquades sampai mencapai 800 ml sambil tetap dipanaskan. Ditambahkan dekstroza 20 g, ditunggu beberapa saat, lalu dimasukkan bubuk agar-agar 20 g dan ditambahkan pula aquades hingga mencapai 1000 ml, dipanaskan terus hingga mendidih. Nilai pH larutan media diukur dengan pH meter untuk mendapatkan pH 5,6 dengan penambahan HCl encer atau KOH encer bila diperlukan. Setelah itu media dimasukkan ke dalam tabung erlenmeyer, disumbat dengan kapas rapat-rapat lalu ditutup dengan menggunakan aluminium foil. Agar diperoleh media yang steril, selanjutnya media tersebut dimasukkan ke dalam *autoclave* selama 30 menit dengan tekanan 0,1 MPa dan temperatur 121°C.

### *Penyiapan kultur jamur uji*

Sebanyak 5 ml aquades steril dimasukkan ke dalam agar miring yang berisi kultur jamur *Trichophyton mentagrophytes*, lalu digores secara perlahan permukaan media agar miring dengan spatula steril untuk melarutkan miselia jamur. Selanjutnya suspensi dimasukkan ke dalam botol sampel yang telah di sterilisasi, kemudian dihitung nilai% transmitansi untuk mengetahui jumlah spora jamur dalam setiap ml suspensi dengan menggunakan UV/VIS spektrofotometer dengan panjang gelombang 530 nm (Falahati *et al.*, 2005; Kusuma *et al.*, 2005).

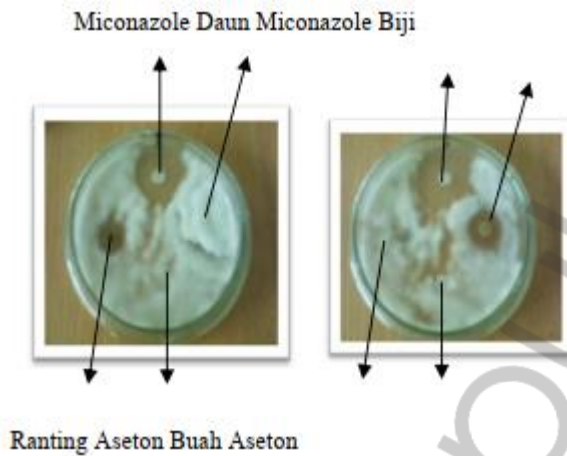
### 6) Pengujian Aktivitas Anti Jamur

#### a) Metode *air-borne*

Pengujian ini menggunakan metode dilusi agar PDA (Potato Dextrose Agar) yang steril (20 ml) dan ekstrak bawang tiwai yang setara dengan 2 g serbuk. Selanjutnya ekstrak bawang tiwai dilarutkan dalam aseton 0,5-1 ml. Media dalam petri dish berdiameter 90 mm yang telah disterilisasi di dalam *autoclave* dengan suhu 121°C selama 30 menit dibiarkan agak dingin, kemudian dimasukkan larutan ekstrak bawang tiwai ke dalam media dan digoyang secara perlahan agar ekstrak menyatu sempurna dengan media. Sebagai kontrol digunakan petri dish yang berisi media agar tanpa ekstrak bawang tiwai. Setelah itu petri dish yang berisi media dibuka dalam ruangan terbuka selama 1 jam. Kemudian diinkubasi selama 5-7 hari dan diamati beberapa jamur yang tumbuh dalam media

tersebut serta dibandingkan dengan media kontrol yang tanpa menggunakan ekstrak bawang tiwai.

Pengujian aktivitas biologis jamur dermatofita terhadap jamur *Trichophyton mentagropyhtes* menggunakan metode *paper disk diffusion*, yaitu penyerapan ekstrak melalui keping kertas. Keping kertas yang digunakan adalah kertas saring *whatmann* No.2 dengan diameter 7 mm. Di mana sesuai pendapat **Ficker et al., (2002)** menyatakan bahwa ekstrak dikatakan memiliki aktivitas anti dermatofita jika diameter penghambatan  $\geq 7,5$  mm atau 0,5 mm lebih besar dari diameter keping kertas. Kontrol positif yang digunakan adalah krim mikonazole yaitu obat anti dermatofita yang dikomersilkan di pasaran, di mana setiap gramnya mengandung miconazole nitrat 2%, sedangkan kontrol negatif yang digunakan adalah aseton sekaligus sebagai pelarutnya. Pengujian akan dihentikan jika aseton sebagai kontrol negatifnya telah tertutupi oleh jamur. Besarnya potensi ekstrak rambai sungai sebagai anti dermatofita dapat di lihat pada Gambar 16 dan nilai penghambatan dapat dilihat selengkapnya pada Tabel 5 di bawah.



Gambar 16. Aktivitas Penghambatan Jamur *Trichophyton mentagrophytes* Terhadap Tumbuhan Rambai sungai (*Sonneratia caseolaris*).

Aktivitas anti jamur ditentukan berdasarkan persentase daya hambat relatif terhadap kontrol positif menggunakan persamaan (Jones *et al.*, 2000):

$$\text{Aktivitas penghambatan relatif (\%)} = 100 \left( \frac{x}{y} \right)$$

Di mana x adalah diameter penghambatan pada contoh uji yang mengandung ekstrak (mm) dan y adalah diameter penghambatan pada kontrol positif (mm)

b) Metode pelat KLT

Pada pengujian jamur *Trichophyton mentagrophytes* dengan menggunakan kromatografi lapis tipis (KLT), 10 µl fraksi terlarut dilarutkan dalam sejumlah kecil aseton sebagai contoh uji. Masing-masing contoh uji diteteskan pada pelat KLT dan dikembangkan dengan sistem pelarut yang sesuai. Kemudian disemprotkan media cair dan dibiarkan hingga media mengering. Selanjutnya jamur diinokulasi dengan cara disemprotkan menggunakan *sprayer* ke masing-masing pelat yang telah dikembangkan setelah itu disimpan di dalam *chamber* dengan suhu 20°C, ditempat gelap selama 2 hari. Penghambatannya diamati dengan menggunakan sinar UV (**Keen *et al.*, 1971**).

Berdasarkan hasil pengujian aktivitas anti jamur ini, akan diketahui fraksi yang memiliki aktivitas penghambatan paling besar. Selanjutnya terhadap fraksi ini dilakukan isolasi senyawa dengan menggunakan metode kromatografi kolom.

#### 7.4. Isolasi Senyawa Aktif dipandu Uji Hayati

Isolasi senyawa merupakan metode pemisahan dan pemurnian kandungan tumbuhan yang dapat dilakukan dengan menggunakan teknik kromatografi kolom dan kromatografi lapis tipis. Ada beberapa tahap dalam kegiatan isolasi senyawa aktif, diantaranya yaitu pemilihan pelarut untuk kromatografi kolom yang dapat menentukan baik buruknya pemisahan, pemisahan kolom, Analisis KLT untuk mengelompokkan fraksi, penggabungan fraksi-fraksi sejenis, evaporasi, dan penimbangan berat. Kromatografi

kolom dilakukan pada fraksi yang memiliki aktivitas penghambatan paling besar terhadap dermatofita.

Selanjutnya setelah mendapatkan fraksi kolom maka dilakukan lagi pengujian terhadap dermatofita dengan menggunakan metode pengujian keping kertas (paper disk) dengan diameter kertas 7 mm. Untuk pengujian ini, sebanyak 20 ml media PDA dituangkan kedalam petri dish dan disterilisasi selama  $\pm 1,5$  jam, kemudian pada saat media belum mengeras dalam kondisi aseptik (di dalam laminar flow) ditambahkan antibiotik (terramycin) sebanyak 10  $\mu$ l dan diratakan sambil digoyang, dibiarkan hingga mengeras. Setelah media mengeras, diteteskan suspensi spora jamur yang telah diketahui nilai transmitansinya sebanyak 150  $\mu$ l lalu diratakan dengan pelat dan ditunggu hingga kering selama 60-90 menit. Keping kertas disusun di atas permukaan media yang telah berisi spora jamur, kemudian diteteskan ekstrak, kontrol positif dan kontrol negatif pada keping kertas dan ditunggu hingga kering sekitar 3-5 menit. Konsentrasi ekstrak dalam setiap keping kertas 1 mg dalam 15  $\mu$ l aseton. Selanjutnya diinkubasi dalam tempat gelap 2-7 hari pada suhu 30°C.

Melalui pengujian ini diketahui beberapa fraksi kolom yang memiliki aktivitas penghambatan terhadap dermatofita. Terhadap fraksi kolom yang memiliki aktivitas penghambatan ini, selanjutnya dilakukan kromatografi kolom lagi hingga didapatkan pemisahan senyawanya. Selanjutnya fraksi ini diuji dalam beberapa konsentrasi (40  $\mu$ g, 60  $\mu$ g, 80  $\mu$ g) untuk mengetahui konsentrasi penghambatan minimum/MIC (*Minimum Inhibitory Concentration*) dalam setiap keping kertas. Kontrol positif yang digunakan adalah mikonazol dengan dosis 10  $\mu$ g dalam satu keping kertas, dan kontrol negatif yang digunakan adalah aseton.

Dalam kromatografi kolom terdapat beberapa fraksi kristal. Pada beberapa fraksi dilakukan pengujian KLT. Jika ternyata memiliki spot yang hampir tunggal tetapi masih memiliki pencemar, maka dilakukan rekristalisasi dengan cara melarutkan fraksi kolom yang telah dipekatkan dalam aseton sebanyak  $\pm$  20 ml kemudian ditambahkan eluennya dan disimpan dalam tempat dingin dengan suhu 0°C selama 7-10 hari. Selanjutnya disaring, dibilas, dan diambil kristal yang telah terbentuk.

### 7.5. Uji aktivitas antioksidan

Bahan yang digunakan untuk pengujian aktivitas antioksidan adalah simplisia/ekstrak tanaman. Sedangkan bahan kimia untuk menguji aktivitas antioksidan: Buffer fospat 0,1M pH 7,0; tiosianat 30%, asam linoleat 50 mM dalam metanol 99,5% dan etanol 75%, dan FeCl<sub>2</sub> 20 mM dalam HCl 3,5%.

Pengujian aktivitas antioksidan: Metode feritiosianat/FTC (Kikuzaki and Nakatani, 1993). Sampel dilarutkan dalam 2ml buffer fospat 0,1 M pH 7,0; 1 ml air dan 2 ml asam linoleat 50 mM dalam etanol 99,5%. Campuran reaksi tersebut diinkubasi selama sepuluh dari pada suhu 37°C. Setiap hari campuran reaksi diambil 50  $\mu$ L dan ditambahkan dengan 6 ml etanol 75%, 579  $\mu$ l amonium tiosianat 30% dan 50  $\mu$ l FeCl<sub>2</sub> 20 mM dalam HCl 3,5%. Nilai absorbansinya diukur pada panjang gelombang 500 nm.

Data yang diperoleh selanjutnya dihitung daya penghambatannya (%) terhadap oksidasi asam linoleat dengan cara menghitung selisih antara absorbansi sampel yang diuji dengan absorbansi asam linoleat. Hasilnya kemudian dibagi nilai absorbansi asam linoleat dikalikan 100% Data yang diperoleh dilihat



kecenderungannya terhadap waktu menggunakan persamaan regresi

### Pengujian Antioksidan terhadap Radikal Bebas DPPH

Page | 111

Sebanyak 467  $\mu\text{L}$  etanol dimasukkan dalam *cuvette* lalu ditambahkan 33 $\mu\text{L}$  ekstrak yang telah dilarutkan dalam DMSO kemudian dikocok secara perlahan. Selanjutnya setelah larutan tercampur secara merata ditambahkan 500  $\mu\text{L}$  DPPH lalu diinkubasi selama 20 menit pada suhu 25°C. Setelah itu dimasukkan ke dalam alat spektropotometer dengan panjang gelombang 514 nm. Aktivitas antioksidan dapat ditentukan melalui dekolorisasi dari DPPH.

Aktivitas antioksidan ditentukan berdasarkan persentase reduksi dari penyerapan DPPH menggunakan persamaan persentase reduksi dari penyerapan DPPH (Cefarelli *et al.*, 2006):

$$\text{Reduksi penyerapan DPPH (\%)} = \frac{ADPPH(t) - Asampel(t)}{ADPPH(t)} \times 100$$

Di mana  $ADPPH(t)$  adalah penyerapan dari DPPH dalam waktu  $t$  dan  $Asampel(t)$  adalah penyerapan dari sampel dalam waktu  $t$ .

Pengujian aktivitas antioksidan bertujuan untuk mengetahui seberapa besar suatu senyawa dalam tumbuhan mampu menjadi *scavenger* (penangkap) radikal bebas.

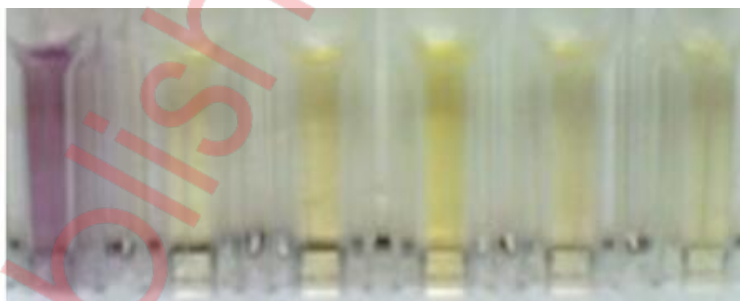
Pengujian aktivitas antioksidan menggunakan radikal bebas DPPH. Dipertegas oleh Molyneux *et al.*, (2004) bahwa metode aktivitas anti radikal bebas DPPH merupakan metode terpilih untuk menapis aktivitas antioksidan bahan alam. Pengujian menggunakan

alat spektrofotometer dengan panjang gelombang 517 nm ((Molyneux, 2005).).

112 | Page

Kontrol positif dalam pengujian ini adalah vitamin C (ascorbic acid) karena vitamin C merupakan antioksidan yang telah diketahui secara pasti manfaatnya sebagai antioksidan.

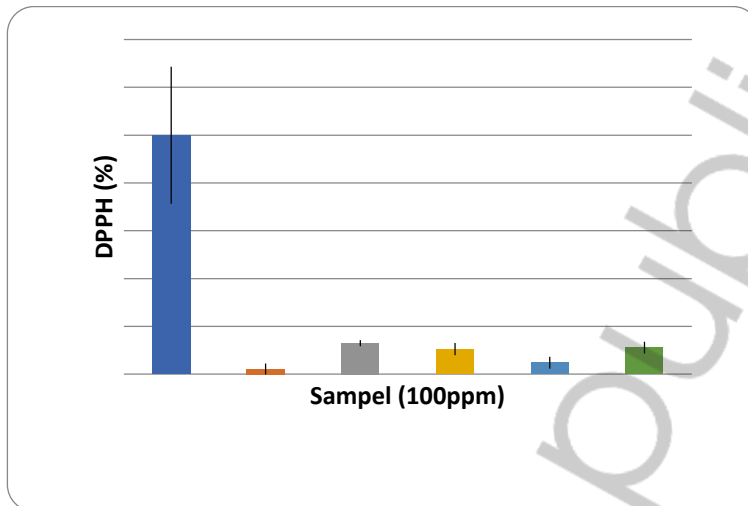
Besarnya kemampuan peredaman aktivitas radikal bebas dinyatakan sebagai persentase penghambatan. Besarnya kemampuan dalam meredam aktivitas radikal bebas yang terlihat melalui dekolorisasi dari DPPH yaitu warna larutan akan berubah dari ungu menjadi memucat, semakin pucat warna yang terbentuk maka semakin tinggi besarnya peredaman aktivitas radikal bebas yang secara visual dapat terlihat dari gambar 13. Sebagai contoh Ekstrak tumbuhan yang diuji aktivitas antioksidannya yaitu dari tumbuhan Rambai sungai dengan bagian-bagian daun, ranting, buah dan biji.



Gambar 13. Hasil Pengujian Antioksidan 100 ppm dari Ekstrak Rambai Sungai

ABCDEF

Keterangan: (A) Kontrol, (B) Vit.C, (C) Ranting, (D) Daun, (E) Biji, (F) Buah



Gambar 14. Grafik Aktivitas DPPH Ekstrak Rambai Sungai

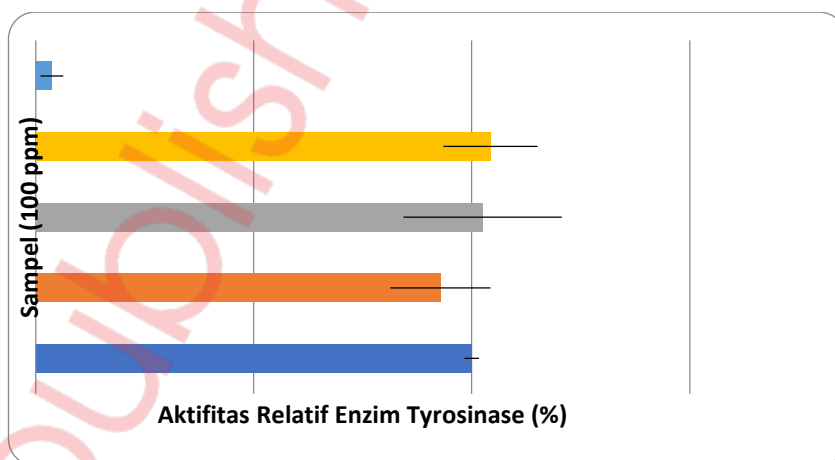
### Pengujian Aktivitas Enzim Tyrosinase (Enzym Assay)

Semua sampel dilarutkan dalam DMSO kemudian diencerkan sebanyak 30 kali, kemudian pertama-tama sebanyak 600  $\mu\text{L}$  larutan phosphate buffer 0,1 M ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  dan  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (pH 6,5), dan diinkubasi dengan suhu  $25^\circ\text{C}$  dimasukkan ke dalam *cuvette* lalu ditambahkan 333 $\mu\text{L}$  L-DOPA atau L-tyrosine dan 33 $\mu\text{L}$  ekstrak serta 33 $\mu\text{L}$  enzim tyrosinase (1380 units/ml) lalu dikocok perlahan. Setelah larutan tercampur sempurna dimasukkan ke dalam alat spektrofotometer dengan panjang gelombang 475 nm. Enzim tyrosinase diperoleh dari jamur.

Perhitungan aktivitas relatif enzim tyrosinase didasarkan pada pengukuran enzim tyrosinase yang masih tersisa setelah penambahan sampel dibandingkan dengan kontrol atau tanpa sampel.

$$\text{Akt. relatif enzim tyrosinase (\%)} = \frac{\text{Aktivitas enzim pada sampel}}{\text{Akt. enzim pada kontrol DMSO}} \times 100$$

Uji Aktivitas Enzim Tyrosinase bertujuan untuk mengetahui seberapa besar senyawa tumbuhan mampu menghambat enzim tyrosinase. Enzim tyrosinase adalah enzim pada kulit yang merupakan salah satu faktor penting dalam mempercepat reaksi (katalis) pembentukan melanin (pigmen cokelat dalam kulit). Apabila enzim tyrosinase tersebut dapat terhambat oleh senyawa aktif dalam tumbuhan maka senyawa aktif tumbuhan tersebut memiliki potensi sebagai pemutih kulit yang pada tahap selanjutnya dapat dijadikan tambahan dalam produk kosmetik. Pengujian ini menggunakan alat spektrofotometer dengan panjang gelombang 475 nm. Besarnya penghambatan enzim tyrosinase dapat terlihat pada contoh grafik dari hasil pengujian di bawah ini.



Gambar 15. Grafik Aktivitas Relatif Enzim Tyrosinase (%)

### **Uji Toksisitas Udang Renik (*Brine Shrimp Lethality Test*)**

#### *Hari pertama*

1. Sejumlah tertentu telur udang dimasukkan dalam *beaker glass* 1000 ml berisi air laut.
2. Dibuat larutan induk, yaitu dengan menimbang 20 mg ekstrak kasar, kemudian dilarutkan dalam 2 ml pelarut (etanol) dan dicampur sampai homogen, sehingga konsentrasi awalnya adalah 10.000 ppm.
3. Diambil 500  $\mu\text{L}$  dari larutan induk kemudian dimasukkan dalam masing-masing botol kecil (vial). Untuk satu jenis sampel dibuat dalam 3 ulangan dan 1 uji kontrol.
4. Kemudian pelarut masing-masing larutan dibiarkan menguap terlebih dahulu selama satu hari.

Page | 115

#### *Hari kedua*

1. Sampel yang telah dikeringkan, dilarutkan masing-masing dengan 2 ml air laut, ekstrak yang sukar larut ditambahkan DMSO maksimal 10% dari jumlah pelarut.
2. Masukkan artemia yang berumur satu hari masing-masing vial 10 ekor.
3. Ditambahkan air laut sampai 5 ml sehingga konsentrasi akhirnya 1000 ppm.
4. Kemudian botol-botol kecil disimpan di tempat yang cukup cahaya selama 24 jam.

#### *Hari ketiga*

1. Menghitung jumlah artemia yang hidup dan yang mati. Jika nilai persen kematian  $\geq 50\%$  pada konsentrasi 1000 ppm maka ekstrak tersebut dinyatakan toksik/beracun. Sehingga pengujiannya harus dilanjutkan dengan konsentrasi berbeda,

dengan cara larutan induk dibuat dengan menimbang 30 mg ekstrak kering, kemudian ditambah 3 ml pelarut lalu diambil 50  $\mu$ L, 125  $\mu$ L, 250  $\mu$ L, 375  $\mu$ L sehingga apabila ditambahkan air laut sebanyak 5 ml maka konsentrasi akhirnya adalah 100 ppm, 250 ppm, 500 ppm dan 750 ppm (**McLaughin, 1991**).

Persentase kematian nauplii dihitung dengan menggunakan rumus (**Erma et al., 2004**)

Di mana:  $A = \Sigma$  nauplii yang mati

$B = \Sigma$  nauplii

$$\% \text{ kematian} = \frac{A}{B} \times 100\%$$

Pengujian toksisitas berdasarkan metode **Meyer et al., (1982)** yaitu dengan menggunakan metode BSLT (*Brine Shrimph Lethality Test*) dengan hewan uji udang renik air asin (*Artemia salina* Leach). Pengujian dengan menggunakan hewan uji ini merupakan tahap awal dari serangkaian uji toksisitas senyawa aktif pada tumbuhan sebelum senyawa tersebut digunakan oleh manusia. Metode ini dipilih karena pelaksanaan lebih cepat, biaya murah, pengerjaan sederhana, telur tetap hidup beberapa tahun jika disimpan dalam kondisi kering dan ekstrak yang digunakan relatif sedikit.

Sebagai contoh Ekstrak tumbuhan yang diuji kadar toksisitas yaitu dari tumbuhan Rambai sungai dengan bagian-bagian daun, ranting, buah dan biji. Berdasarkan hasil pengujian akan diketahui kadar toksik dari masing-masing bagian tumbuhan yang diuji.

Besarnya kadar toksik ekstrak tumbuhan yang diuji dapat dilihat dari tingkat kematian (mortalitas) yang ditimbulkan oleh ekstrak terhadap larva udang jenis *Artemia salina* Leach setelah diinkubasi selama 24 jam pada konsentrasi 1000 ppm. Besarnya kadar toksisitas dinyatakan dalam persentase kematian. Semakin besar persentase kematian maka semakin toksik kandungan senyawa dalam tumbuhan tersebut.

# **Bab 8**

## **TEKNIK ISOLASI**

---



**K**andungan ekstraktif dapat diketahui dengan cara ekstraksi, dan komponen kimia yang menyusunnya dapat dianalisis dengan berbagai macam metode isolasi, fraksinasi, spektroskopi atau kromatografi, dan lain-lain. Ada berbagai macam metode kromatografi diantaranya: kromatografi kertas, kromatografi lapis tipis (TLC), kromatografi kolom (CC), kromatografi gas (GC), kromatografi cair kinerja tinggi (HPLC).

Metode kromatografi biasanya digunakan untuk menganalisis secara kualitatif ataupun kuantitatif dari materi-materi kasar, komponen-komponen obat, dan kandungan dari cairan biologis. Kromatografi terbagi dari beberapa tipe, yaitu: Kromatografi Cair Kinerja Tinggi, Kromatografi Gas, Kromatografi kolom, Kromatografi Lapis Tipis, dan kromatografi kertas. Penggunaan kromatografi sangat membantu dalam pendeteksian senyawa metabolit sekunder dan dapat dijadikan sebagai patokan untuk proses pengerjaan berikutnya dalam menentukan struktur senyawa. Berbagai jenis kromatografi yang umum digunakan antara lain:

### 8.1. Kromatografi Kertas

Kromatografi kertas atau KKt pada hakikatnya ialah kromatografi lapis tipis (KLT) pada lapisan tipis selulosa atau kertas. Cara ini ditemukan jauh sebelum KLT dan telah dipakai secara efektif selama bertahun-tahun untuk pemisahan molekul biologi yang polar seperti asam amino, gula, dan nukleotida.

Satu keuntungan utama KKt ialah kemudahan dan kesederhanaannya pada pelaksanaan pemisahan, yaitu hanya pada lembaran kertas saring yang berfungsi sebagai medium pemisahan dan juga sebagai penyangga.

Kromatografi kertas (KKt) paling baik jika dibandingkan dengan KLT pada lapisan tipis serbuk selulosa. KKt tidak memerlukan pelat pendukung, dan kertas dapat dengan mudah diperoleh dalam bentuk murni sebagai kertas saring. Lapisan selulosa harus dicetak atau dibeli khusus. Panjang serabut pada kertas lebih panjang daripada serabut pada lapisan selulosa yang lazim. Hal ini menyebabkan lebih banyak terjadi difusi ke samping dan bercak lebih besar. Akhirnya, lapisan selulosa lebih rapat dan pelarut cenderung mengalir melaluinya lebih cepat dan menghasilkan pemisahan lebih tahan.

Tahap-tahap yang dilakukan pada KKt sama dengan tahap pada KLT partisi. Kertas (biasanya kertas saring Whatman No. 1) dipotong-potong menjadi beberapa carik, dan cuplikan ditotolkan pada salah satu ujungnya. Kromatogram dapat dikembangkan dengan cara menaik atau dengan cara menurun. Untuk cara menaik, kertas digantung pada penggantung berbentuk kail yang dipasang pada penutup bejana kromatografi. Pelarut berada di dasar bejana. Untuk cara menurun lazimnya dipakai bejana yang lebih besar. Bejana dilengkapi dengan sejenis wadah pelarut yang dipasang pada penopang, dan kertas kromatografi dicelupkan ke dalam pelarut di dalam wadah tersebut dan diberati dengan batang kaca supaya tetap pada tempatnya. Pada kedua cara itu pengembangan terjadi karena kerja kapiler. Waktu pengembangan pada KKt berkisar mulai dari 30 menit sampai 12 jam, bergantung pada sifat kertas dan jarak pengembangan yang diinginkan.

Teknik kromatografi kertas menggunakan kertas saring sebagai penunjang fase diam. Kertas merupakan selulosa murni yang mempunyai afinitas besar terhadap air atau pelarut polar

lainnya. Bila air diadsorpsikan pada kertas, maka akan membentuk lapisan tipis yang dapat dianggap analog dengan kolom. Lembaran kertas berperan sebagai penyangga dan air bertindak sebagai fase diam yang terserap diantara struktur pori kertas. Cairan fase bergerak yang biasanya berupa campuran dari pelarut organik dan air, akan mengalir membawa noda cuplikan yang didepositkan pada kertas dengan kecepatan berbeda. Pemisahan terjadi diantara fase diam dan fase Bergeraknya.

Kromatografi kertas baik digunakan untuk analisis kualitatif maupun kuantitatif. Senyawa-senyawa yang dipisahkan kebanyakan bersifat sangat polar, misalnya asam-asam amino, gula, karbohidrat, basa asam nukleat, asam organik dan senyawa fenolat.

Lembaran kertas diangkat, dikeringkan, dan ditampakkan dengan cara yang sama seperti pada lapisan tipis. Pereaksi semprot pada Tabel 8.1 sebenarnya dikembangkan untuk KKT dan merupakan pereaksi yang cocok, tetapi sekarang ini biasa juga digunakan untuk kromatografi lapis tipis (KLT). Asam sulfat tidak dapat dipakai karena dapat menghanguskan selulosa.

Tabel 8.1 Pereaksi semprot khas untuk kromatografi kertas dan kromatografi lapis tipis

Pereaksi	Pembuatan dan penggunaan	Jenis senyawa	Warna
<b>Anilina ftalat</b>	Larutan A: anilina 0.93 g dan asam ftalat 1.66 g dalam 100 ml n-BuOH dijenuhkan dengan air. a. Semprot dengan A b. Panaskan sampai 105°C selama 10 menit	Gula mereduksi	Berbagai warna

Pereaksi	Pembuatan dan penggunaan	Jenis senyawa	Warna
<b>Anisaldehyda dalam H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dan HOAc</b>	Larutan A: 0.5 anisaldehyda dalam 0.5 ml H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pekat, 9 ml EtOH 95% dan beberapa tetes HOAc a. Semprot dengan A b. Panaskan sampai 105 °C selama 25 menit	Karbohidrat	Berbagai warna biru
<b>Stibium triklorida dalam CHCl<sub>3</sub></b>	Larutan a: larutan pereaksi jenuh dalam CHCl <sub>3</sub> yang bebas alkohol a. Semprot dengan A b. Panaskan sampai 100°C selama 10 menit c. Amati dalam sinar biasa dan UV	Steroid, glikosida steroid, lipid alifatik, vitamin A, dan lain-lain	Berbagai warna
<b>Hijau bromkesol</b>	Semprot dengan 0,3% pereaksi dalam H <sub>2</sub> O:MeOH (20:80) mengandung 8 tetes larutan NaOH 30% per 100 ml	Asam Karboksilat	Bercak kuning pada dasar hijau
<b>2,4-Dinitrofenilhidrazin (2,4-DNPH)</b>	Semprot dengan larutan 0.5% 5% pereaksi dalam HCl 2N	Aldehida dan keton	Bercak kuning sampai merah
<b>Dragendordf</b>	Larutan A: 1.7 g bismut subnitrat dalam 100 ml H <sub>2</sub> O: HOAc (80:20)  Larutan B: 40 g KI dalam	Alkaloid dan basa organik umum	Jingga

Pereaksi	Pembuatan dan penggunaan	Jenis senyawa	Warna
	100 ml H <sub>2</sub> O a. Semprot dengan larutan yang dibuat dari 5 ml larutan A 5 ml larutan B dan 70 ml H <sub>2</sub> O		
<b>Besi (III) klorida</b>	Semprot dengan larutan 1% pereaksi dalam air	Fenol	Bebagai warna
<b>Flouresein:Br<sub>2</sub></b>	Larutan A: larutan 0.04% natrium flouresein dalam air. a. Semprot dengan A b. Amati pada sinar UV untuk sistem konyugasi c. Uapi dengan Br <sub>2</sub> d. Amati pada sinar UV untuk senyawa tak jenuh	Senyawa tak jenuh	Becak kuning pada dasar merah jambu
<b>8-Hidroksikuinolin :NH<sub>3</sub></b>	Larutan A: larutan 0.5% pereaksi dalam EtOH 6% a. Uapi dengan dengan NH <sub>3</sub> b. Semprot dengan A c. Amati pada UV	Kation anorganik	Berbagai warna
<b>Ninhidrin</b>	Larutan A: 95 ml larutan 0.2% pereaksi dalam BuOH ditambah 5 ml HOAc 10% a. Semprot dengan A b. Panaskan pada 120-150°C selama 10-15 menit	Asam amino Aminofosfa tida Guka amino	Biru
<b>Anilina ftalat</b>	Larutan A: anilina 0.93 g	Gula	Berba-gai

Pereaksi	Pembuatan dan penggunaan	Jenis senyawa	Warna
	<p>dan asam ftalat 1.66 g dalam 100 ml n-BuOH dijenuhkan dengan air.</p> <p>a. Semprot dengan A b. Panaskan sampai 105°C selama 10 menit</p>	mereduksi	warna
<b>Anisaldehyda dalam H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dan HOAc</b>	<p>Larutan A: 0.5 anisaldehyda dalam 0.5 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pekat, 9 ml EtOH 95% dan beberapa tetes HOAc</p> <p>a. Semprot dengan A b. Panaskan sampai 105 °C selama 25 menit</p>	Karbohidrat	Berba-gai warna biru
<b>Stibium triklorida dalam CHCl<sub>3</sub></b>	<p>Larutan a: larutan reaksi jenuh dalam CHCl<sub>3</sub> yang bebasalkohol</p> <p>a. Semprot dengan A b. Panaskan sampai 100 °C selama 10 menit c. Amati dalam sinar biasa dan UV</p>	Steroid, glikosida steroid, lipid alifatik, vitamin A, dan lain-lain	Berba-gai warna
<b>Hijau bromkesol</b>	<p>Semprot dengan 0,3% pereaksi dalam H<sub>2</sub>O:MeOH (20:80) mengandung 8 tetes larutan NaOH 30% per 100 ml</p>	Asam Karboksilat	Bercak kuning pada dasar hijau
<b>2,4-Dinitrofenilhidrazin (2,4-DNPH)</b>	<p>Semprot dengan larutan 0.5% 5% pereaksi dalam HCl 2N</p>	Aldehyda dan keton	Bercak kuning sampai

Pereaksi	Pembuatan dan penggunaan	Jenis senyawa	Warna
<b>Dragendorf</b>	<p>Larutan A: 1.7 g bismut subnitrat dalam 100 ml H<sub>2</sub>O: HOAc (80:20)</p> <p>Larutan B: 40 g KI dalam 100 ml H<sub>2</sub>O</p> <p>a. Semprot dengan larutan yang dibuat dari 5 ml larutan A 5 ml larutan B dan 70 ml H<sub>2</sub>O</p>	Alkaloid dan basa organik umum	merah Jingga
<b>Besi (III) klorida</b>	Semprot dengan larutan 1% pereaksi dalam air	Fenol	Berba-gai warna
<b>Flouresein: Br<sub>2</sub></b>	<p>Larutan A: larutan 0.04% natrium flouresein dalam air.</p> <p>a. Semprot dengan A</p> <p>b. Amati pada sinar UV untuk sistem konyugasi</p> <p>c. Uapi dengan Br<sub>2</sub></p> <p>d. Amati pada sinar UV untuk senyawa tak jenuh</p>	Senyawa tak jenuh	Becak kuning pada dasar merah jambu
<b>8-Hidroksikuinolin :NH<sub>3</sub></b>	<p>Larutan A: larutan 0.5% pereaksi dalam EtOH 6%</p> <p>a. Uapi dengan dengan NH<sub>3</sub></p> <p>b. Semprot dengan A</p> <p>c. Amati pada UV</p>	Kation anorganik	Berba-gai warna
<b>Ninhidrin</b>	Larutan A: 95 ml larutan	Asam	Biru

Pereaksi	Pembuatan dan penggunaan	Jenis senyawa	Warna
	0.2% pereaksi dalam BuOH ditambah 5 ml HOAc 10%	amino	
	a. Semprot dengan A	Aminofosfa	
	b. Panaskan pada 120-150 °C selama 10-15 menit	tida Guka amino	

## 8.2. Kromatografi Lapis Tipis

Kromatografi lapis tipis merupakan suatu teknik praktis yang sudah dikembangkan dari ketertarikan para ahli kimia untuk memisahkan suatu campuran senyawa menjadi komponen-komponennya, dengan tujuan akhirnya mampu untuk mengidentifikasi komponen-komponen individualnya. Metode ini juga merupakan salah satu metode identifikasi awal untuk menentukan kemurnian senyawa yang ditemukan atau dapat menentukan jumlah senyawa dari ekstrak kasar metabolit sekunder. Cara ini sangat sederhana dan merupakan suatu pendeteksian awal dari hasil isolasi.

Kromatografi Lapis Tipis adalah jenis kromatografi yang paling sederhana dari semua teknik kromatografi yang umum dikenal. Pemisahan didasarkan pada pergerakan sampel yang ditetaskan pada lapisan lempengan (fase diam) yang salah satu sisinya dicelupkan kedalam suatu campuran pelarut (fase gerak). Keseluruhan sistem ini dilakukan di dalam sebuah wadah tertutup.

Teknik pendeteksian termasuk fluoresensi, penyinaran dengan Ultra Violet, serta penyemprotan baik secara umum maupun spesifik terhadap kandungan-kandungan yang tidak terwarnai secara



alamiah. Lokasi zat yang ingin dideteksi pada plat KLT diterjemahkan sebagai  $R_f$ , yaitu suatu nilai yang merupakan rasio perbandingan antara jarak pergerakan komponen kimia yang diteliti dengan total jarak yang ditentukan pada lempengan deteksi.

Kelebihan-kelebihan KLT adalah:

- a) KLT merupakan teknik yang serbaguna, yang dapat diaplikasikan untuk hampir semua senyawa;
- b) Pemisahan dapat dicapai dengan biaya tidak terlalu mahal, yang diberikan oleh adsorben yang baik dan pelarut yang murni;
- c) Pemisahan dapat dilakukan dalam waktu yang singkat;
- d) KLT kemungkinan merupakan suatu teknik dengan jaminan keberhasilan di dalam pemisahan campuran yang tidak diketahui.

Sedangkan kekurangannya adalah sebagai berikut:

- a) KLT bisa menjadi pekerjaan yang kurang bersih, khususnya bila plat disiapkan sendiri. Sehingga seorang peneliti disarankan untuk menggunakan plat yang siap pakai;
- b) KLT dapat dibuat sebagai kromatografi kuantitatif, dengan memodifikasi peralatan kromatografi. Dan ini memerlukan biaya yang tidak sedikit, sehingga lebih baik untuk menggunakan analisis semi kuantitatif.

Kromatografi Lapis Tipis (KLT), seperti halnya semua teknik analisis, memiliki istilah-istilah khusus. Campuran senyawa-senyawa yang akan dipisahkan biasa disebut *sampel* dan susunan individunya disebut komponen atau yang terlarut (*solutes*). Sampel, dalam bentuk larutan, diaplikasikan berupa spot pada lempeng KLT. Lempengan terdiri dari bahan dasar padat, seperti gelas, plastik atau

aluminium yang dilapisi dengan suatu lapisan adsorben atau biasa disebut fase diam (*stationary phase*), yang khusus dipilih untuk memberikan efek pada pemisahannya.

128 | Page

Lempeng yang sudah diberi spot-spot kemudian disimpan dalam sebuah tank (*chamber*) yang berisi pelarut eluent (eluting solvent) atau fas gerak (*mobile phase*) yang akan bergerak pada permukaan lempengan KLT. Solute harus diaplikasikan pada jarak yang sudah ditentukan jaraknya dari bawah lempeng KLT, yang disebut batas awal (*origin*).

Setelah pemisahan, campuran terbagi menjadi beberapa komponen penyusun dan keduanya diidentifikasi dengan mengeringkan pelat dari tank (*chamber*), membiarkan pelatnya kering dan untuk sampel khusus, pelat ditempatkan dalam larutan penampak agar spot-spot memberikan warna.

Jarak yang ditempuh spot-spot pada permukaan pelat diukur dan dengan menggunakan persamaan dapat dihitung besarnya nilai resorpsi fakto ( $R_f$ ), sebagai berikut:

$$R_f = \frac{\text{Jarak yang ditempuh spot}}{\text{Jarak yang ditempuh pelarut}} \times 100$$

Adsorben bukan merupakan suatu kelompok bahan kimia tertentu tetapi mereka hadir dalam berbagai variasi struktur kimia yang menyatakan bahwa adsorpsi mungkin lebih merupakan suatu proses fisika dibandingkan proses kimia. Sebagaimana diketahui bahwa penting sekali di dalam KLT untuk melepaskan bahan yang terserap, dan harus dicatat bahwa tidak ada reaksi kimia yang terjadi antara adsorben dengan zat yang teradsorpsi.

### 8.2.1 Contoh Analisis kromatografi lapis tipis (KLT)

---

Kromatografi Lapis Tipis (KLT) menggunakan fase diam silika gel pada plat alumunium. Sampel ekstrak kering dari beberapa fraksi dilarutkan dengan aseton secukupnya, kemudian dibubuhkan sebagai spot pada plat alumunium silika gel. Sebagai fase gerak dipilih campuran pelarut benzen-aseton (6:1) untuk fraksi-fraksi heksan, kloroform dan eter, sedangkan campuran pelarut butanol-asam asetat-air (14:1:5) digunakan sebagai fase gerak untuk fraksi-fraksi etil asetat dan butanol. Sampel yang sudah dikembangkan kemudian diujikan dengan pereaksi tertentu untuk mengetahui kandungan aktifnya.

### 8.2.2 Uji warna pada KLT (TLC)

---

Biasanya pelat atau kepingan KLT (TLC) yang dijual di pasaran telah dibubuhi bahan pemberi fluorescens, dan dalam katalog perusahaan penjual ditandai dengan F. seluruh permukaan plat demikian akan berwarna jika diarahkan pada cahaya UV. Senyawa yang memberikan warna fluorescens yang berbeda dari warna permukaan plat KLT bisa dilihat juga. Tetapi suatu senyawa yang tidak memberikan warna fluorescens akan menyebabkan pemadaman fluorescens (*fluorescence quencing*). Artinya bintik-bintik demikian akan menjadi gelap. Berbagai senyawa memeberikan warna fluorescens yang khas.

Salah satu keuntungan metode KLT ialah kemungkinan melakukan ujian warna yang khas pada bintik-bintik yang telah dipisahkan untuk menentukan adanya gugus fungsi (*functional groups*) tertentu. Tanpa memisahkan senyawa dalam bentuk murni,

seseorang bisa menentukan sifat-sifat senyawa yang telah dipisahkan dengan KLT. Keterangan-keterangan demikian bisa membantu memastikan identitas senyawa yang tidak dikenal. Intensitas warna atau fluorescens bisa juga digunakan untuk menentukan kuantitas senyawa. Hampir semua ujian warna (colour test) yang digunakan dalam kimia basah bisa digunakan dalam KLT. Dalam rujukan banyak sekali uji warna untuk KLT diberikan. Tidaklah mungkin untuk mempunyai bahan kimia yang diperlukan untuk melakukan semua uji warna ini. Karena itu dalam petunjuk diberikan beberapa uji warna yang sering digunakan dalam kimia kayu dan tumbuhan berkayu.

Biasanya plat KLT dikeringkan dahulu sebelum disemprot atau dicelup dengan senyawa uji warna. Senyawa-senyawa fase mobil seharusnya tidak ada lagi pada adsorbens. Metode uji warna yang digunakan menentukan pemanasan yang diperlukan untuk memperoleh warna yang baik setelah disemprot atau dicelup.

Salah satu metode yang umum digunakan dalam kimia organik untuk mengenal pasti sesuatu senyawa, ialah membuat turunan dari senyawa, menentukan sifat-sifatnya, dan membandingkannya dengan senyawa yang autentik. Metode ini bisa digunakan pada pelat sebelum melakukan pemisahan dengan KLT. Sering dibuat ester, umpamanya asetat, hidrazon, dan benzoat. Metode yang dianjurkan bisa dilihat dalam rujukan.

#### 8.2.2.1. Warna umum berdasarkan pada adsorpsi iodin

---

Senyawa-senyawa yang mengandung hidrogen dan bersifat lipofilik memberikan warna yang coklat hingga kekuning-kuningan jika

diperlakukan dengan uap iodine atau dicelup dengan larutan (0,5-1%) iodine. Iodine akan diperkaya dalam bintik-bintik dan berwarna coklat.

Beberapa hablur iodine dimasukkan dahulu dalam vesel kering dan ditutupi. Setelah beberapa menit uap iodine berwarna ungu akan kelihatan. Kemudian plat yang telah dikeringkan dan bebas dari fase mobil, dimasukkan ke dalam vesel. Setelah beberapa menit iodine yang menguap akan mengondensasi pada bintik-bintik dan berwarna kuning kecokelat-cokelatan. Warna ini akan hilang lagi, karena iodine akan menguap. Metode ini bisa digunakan untuk semua senyawa. Sebaiknya metode ini digunakan setelah plat KLT diamati dalam UV. Setelah warna iodine hilang, plat ini bisa digunakan untuk uji warna lain. Harusnya diingat bahwa uap iodine dapat mengganggu kesehatan. Karena itu uji warna dan menghilangkan uap iodine sebaiknya dilakukan dalam "*fume cupboard*".

#### 8.2.2.2. Uji warna umum, berdasarkan oksidasi

---

Larutan asam sulfat (2-5%) dalam air atau etanol disemprotkan pada plat lapisan tipis silica gel. Kaidah ini tidak sesuai untuk lapisan tipis dari selulosa. Plat kemudian dipanaskan dalam oven atau diatas plat pemanas listrik hingga pada suhu dari 95 hingga 140°C selama 1 hingga 20 menit. Diperhatikan supaya warna masih menunjukkan perbedaan.

Ada yang menganjurkan penggunaan asam sulfat pekat, atau larutan ammonium sulfat dalam methanol (2-5%). Jika pelat dengan ammonium sulfat dipanaskan pada suhu 190°C ia akan rusak, dan

uap  $\text{SO}_3$  akan dibentuk dan mengoksidasi senyawa organik. Pada penyemprotan dengan asam sulfat encer harus diperhatikan supaya masa pemanasan jangan terlampau lama. Kalau terlampau lama semua bintik-bintik akan diarangkan, sehingga perbedaan warna tidak kelihatan lagi. Penyemprotan dengan larutan asam sulfat harus dilakukan dalam tempat di mana uap disalurkan (*fume cupboard*) sehingga tidak membahayakan kesehatan. Sebaiknya semasa penyemprotan plat lapis tipis ditempatkan dalam sebuah karton. Penyemprotan dilakukan dari sebelah muka. Uap dengan senyawa uji warna serta bahan pelarut sebagian akan diserap oleh karton tersebut dan tidak membahayakan. Jika tidak ada lemari penyerapan (*fume cupboard*) penyemprotan sebaiknya dilakukan diluar. Arah angin harus diperhatikan, jangan sampai yang menyemprot menghirup uap berbahaya tersebut.

Pemanasan sebaiknya dilakukan dalam oven. Karena ada saja larutan asam sulfat yang lekat pada pelat tipis ini, sebaiknya plat ditempatkan diatas sehelai aluminium. Pelat dibersihkan dengan sehelai tisu tebal setelah dingin. Harulah selalu diingat bahwa pelat tersebut mengandung asam sulfat. Setiap kali dipegang, tangan haruslah dibasuh dengan banyak air. Asam sulfat, meski dalam jumlah sedikit akan merusak pakaian, terutama yang dibuat dari kapas, atau terdiri dari bahan selulosa.

Plat yang telah dipanaskan kemudian diamati dalam UV gelombang panjang. Berbagai senyawa memberikan warna fluorescence yang khas. Kaidah ini boleh juga digunakan untuk penentuan kuantitatif.

#### 8.2.2.3. Uji Warna Gugusa Karbonil

---

Gugus karbonil dapat bereaksi membentuk hidrazon dengan berbagai senyawa hidrazin. Hidrazon biasanya berwarna kuning dan warna ini berubah jika disemprot dengan larutan alkali. Larutan penyemprot terdiri dari campuran 100 mg 2,4-dinitrofenilhidrazin dan 90 ml etanol serta 10 ml asam klorida pekat. Aldehid dan keton bereaksi, biasanya tanpa pemanasan, dengan hidrazin. Gugus karbonil dalam benzokuinon, naftakuinon, dan fenantrenkuinon juga bereaksi dengan hidrazin. Sebaliknya antrakuinon tidak memberikan reaksi.

#### 8.2.2.4. Uji Warna Gugus Karboksil

---

Gugus karboksil menyebabkan senyawa tersebut menjadi asam. Uji warna ialah dengan larutan indikator. Biasanya digunakan larutan bromfenol biru (0,1%) dalam etanol, tanpa pemanasan. Tetapi indikator lain juga boleh digunakan, asal saja diperhatikan warna dan pada pH berapa didapati perubahan warna.

#### 8.2.2.5. Uji Warna Gugus Fenol

---

Banyak sekali uji warna yang dikenal, dan digunakan. Biasanya digunakan uji warna berdasarkan reaksi senyawa fenol yang mempunyai hydrogen bebas pada orto atau para terhadap gugusan hidroksil dengan senyawa amin aromatik yang telah dipendiazoani (diazotized). Lazimnya digunakan p-asam sulfonik diazobenzena, dan diazobenzidin. Senyawa yang disebutkan terakhir ini bias menyebabkan kanker, dan karena itu sudah tidak dianjurkan lagi,

biarpun hasil reaksi memberikan warna yang khas untuk berbagai fenol alami.

p-Asam sulfonik diazobenzena banyak digunakan untuk mendeteksi senyawa-senyawa flavon. Juga larutan  $\text{AlCl}_3$  sering digunakan dan diamati dalam UV.

Seperti telah dikemukakan  $\text{FeCl}_3$  boleh digunakan juga sebagai uji warna fenol-fenol. Penyemprotan dilakukan dengan larutan dalam etanol (1%) yang dijadikan asam dengan asam klorida. Uji warna fenol bias dilihat selanjutnya dalam rujukan yang telah diberikan.

#### 8.2.2.6. Uji Warna Karbohidrat atau Sakarida

---

Uji warna bertumpu pada pembentukan furfural dari senyawa karbohidrat dan memberikan warna dengan amin aromatik. Yang banyak digunakan ialah anilin dan difenilamin, sebagai amin aromatik dan berbagai asam untuk membentuk furfural. Larutan penyemprot disediakan seperti berikut: 1 hingga 2 g difenilamin dan 1 hingga 2 ml anilin dilarutkan dalam 80 ml methanol atau etanol. Berikan 10 ml asam fosfat dan tambahi methanol atau etanol hingga volume 100 ml. Simpan larutan ini dalam lemari es. Plat setelah disemprot dipanaskan pada suhu 85-120°C selama 10 hingga 15 menit.

#### 8.2.2.7. Uji Warna Asam Amino

---

Penyemprotan dengan larutan ninhidrin (0,1% dalam etanol) dan kemudian pemanasan sering digunakan. Berbagai asam amino memberikan warna khas.



#### 8.2.2.8. Pengujian flavonoid

---

Pengujian kandungan flavonoid pada fraksi-fraksi kolom menggunakan aluminium klorida, yaitu dengan menyemprotkan larutan aluminium klorida dalam 1% etanol pada pelat KLT yang telah dikembangkan. Selanjutnya dilihat pada sinar UV gelombang panjang (365 nm), jika pengujian menunjukkan fluoresensi kuning maka dinyatakan positif mengandung flavonoid.

#### 8.2.2.9. Pengujian alkaloid

---

Pada pengujian ini menggunakan *reagen Dragendorff*. Timbulnya spot berwarna jingga hingga merah muda menunjukkan adanya kandungan senyawa alkaloid.

#### 8.2.2.10. Pengujian asam karboksilat

---

Pereaksi yang digunakan untuk menampakkan spot yang mengandung asam karboksilat adalah bromkresol hijau yang dibuat dengan mencampurkan 0,1 g bromkresol hijau dalam larutan 500 ml etanol dan 5 ml NaOH 0,1 M. Spot yang mengandung asam karboksilat akan menampakkan spot kuning pada latar belakang biru setelah kromatogram dicelupkan ke dalam pereaksi bromkresol hijau.

#### 8.2.2.11. Pengujian aldehid dan/atau keton

---

Pengujian dilakukan dengan pereaksi dinitrofenilhidrazin (DNPH). Pereaksi dibuat dengan melarutkan 0,2 gr 2,4 dinitrofenilhidrazin

dalam 100 ml HCl 2 N, kemudian ditambahkan 1 ml etanol. Spot yang aktif akan ditandai dengan munculnya warna kuning sampai merah pada kromatogram setelah disemprot dengan pereaksi DNPH.

### 8.2.3 Memilih Fase Mobile dalam KLT

Adsorben yang paling banyak digunakan ialah silica gel di atas plat kaca. Plat tipis dari aluminium dengan lapisan tipis silica gel bisa juga digunakan. Plat demikian mudah digunting menjadi ukuran yang lebih kecil. Kegunaannya sama dengan plat dari kaca.

Pemilihan fase mobil dalam KLT bertumpu pada polaritas pelarut. Bahan pelarut dibagi dalam berbagai kelas polaritas. Heptan dan air mempunyai polaritas yang masing-masing terendah dan tertinggi. Bahan pelarut lainnya berada diantara kedua senyawa ini. Polaritas yang diperlukan bias diperoleh dengan mencampur berbagai bahan pelarut. Rf senyawa ditentukan oleh polaritas fase mobil. Untuk memperoleh pemisahan yang baik, misalnya dari senyawa-senyawa yang hampir sama susunan kimianya diperlukan campuran yang mempunyai selektivitas yang baik. Selektivitas yang baik diperoleh dengan campuran-campuran yang mempunyai polaritas yang hampir sama, tetapi mempunyai susunan kimia yang berbeda.

Daftar polaritas berbagai bahan pelarut dan metode menghitung polaritas sebuah campuran diberikan dalam beberapa buku. Dalam analisis sehari-hari biasanya digunakan campuran dari rujukan. Menurut pengalaman sebaiknya dimulai dengan toluene. Jika bahan pelarut ini terlampau polar, gunakan heptan. Jika toluene

tidak cukup polar ganti dengan kloroform. Jika pemisahan juga belum diperoleh, karena Rf terlampau rendah, gunakanlah campuran toluene: etilasetat: asam format (17: 3: 0,25). Campuran yang mempunyai polaritas lebih tinggi ialah campuran butanol: asam asetat: air (4: 1: 5). Campuran dikocok dalam corong pemisah dan gunakan fase sebelah atas.

Metode yang juga banyak digunakan, jika menganalisis kumpulan senyawa yang mempunyai polaritas dan juga Rf yang sangat berbeda, ialah metode berikut. Plat dimasukkan dalam campuran yang paling polar yang hendak digunakan. Biarkan fase mobil sampai naik umpamanya 8 cm. Keluarkan dan keringkan. Seterusnya masukkan dalam campuran pelarut yang mempunyai polaritas lebih rendah. Biarkan fase mobil naik umpamanya 12 cm. Keringkan plat dan terakhir masukkan dalam campuran yang polaritasnya paling rendah. Biarkan fase mobil naik 16 cm. Keringkan dan lihat dalam UV serta lakukan uji warna. Dengan metode ini senyawa-senyawa yang mempunyai Rf rendah dipisahkan dengan campuran yang paling polar, senyawa dengan Rf sedang dengan campuran yang mempunyai polaritas sedang, serta senyawa yang Rfnya tinggi dipisahkan dengan campuran fase mobil yang paling tidak polar.

#### 8.2.4 Dokumentasi dalam KLT

---

Setelah analisis KLT selesai hasilnya akan dicatat. Metode yang paling mudah ialah membuat Photostat dan memberikan keterangan-keterangan tambahan dalam Photostat. Terutama tentang warna. Jika hendak dibuat foto, sebaiknya dibuat berwarna.

Seperti telah dikemukakan, metode KLT ialah metode relatif. Karena itu senyawa murni sebagai perbandingan selalu diperlukan. Dua senyawa dianggap sama, jika kedua-duanya mempunyai Rf dan uji warna yang sama dalam sekurang-kurangnya 3 campuran fase mobil. Sebaiknya dibuat juga turunan. Juga untuk KLT turunan harus ada persamaan dalam 3 campuran fase mobil. Spektrum UV dari senyawa yang telah dipisahkan bisa menguatkan identifikasi demikian.

## 8.2.5 Aplikasi Kromatografi Lapis Tipis

---

### 8.2.5.1. Nilai Rf yang bisa direproduksi

---

Apabila ada suatu komponen organik yang tidak diketahui dalam laboratorium pengujian, kita melihat sampel tersebut berbentuk padat. Ketetapan apa yang akan membantu kita untuk mengidentifikasi sampel tersebut?

Titik leleh adalah konstanta yang mungkin pertama kali perlu untuk diperhatikan, karena secara umum sangat penting mengetahui titik leleh dan atau titik didih dari zat yang tidak diketahui. Dan titik leleh dari turunannya, bersama-sama dengan sifat-sifat spektroskopis lainnya dapat membantu dalam pengidentifikasian suatu zat tertentu.

Apabila kita memberikan kesan pada komitmen bahwa KLT berguna hanya untuk memisahkan komponen-komponen dari suatu campuran, kita akan meralatnya sekarang dan menunjukkan bagaimana KLT dapat membantu untuk mengidentifikasi zat-zat yang tidak dikenal. Beberapa peneliti mengklaim bahwa nilai Rf seharusnya ditambahkan kepada pengelompokan sifat-sifat yang

diperuntukkan bagi senyawa-senyawa organik. Dan jika demikian halnya, jika ada beberapa orang yang mengklaim nilai Rf dapat diukur keakuratannya hingga  $\pm 0,05$  maka harus memiliki kekuatan untuk ditambahkan kepada daftar sifat-sifat senyawa yang telah ada.

Tetapi banyak peneliti tidak memiliki keyakinan dalam pengukuran nilai Rf dan mereka berfikir bahwa nilai itu sebagai "guide" yang dapat digunakan selama disertai referensi standar dan atau dengan warna yang dihasilkan oleh reaksi-reaksi penyemprotan yang spesifik. Kurangnya kepercayaan terhadap, nilai Rf ini berasal dari anggapan bahwa jika suatu senyawa yang sudah dikenal, diuji dengan KLT pada suatu hari, nilai Rf-nya mungkin berbeda dari nilainya jika diukur pada hari yang lain.

Seorang peneliti menyusun hasil pengukuran nilai Rf dari suatu senyawa tunggal. Ia menggunakan plat *pre-coated* yang sudah siap di pasaran, dengan mengikuti instruksi dengan menganggap penting untuk mengaktifkan *plate*. Sebelum memulai memasukkan kromatogram ke dalam tank, ia membuat fase bergerak dan membiarkan tangki (*chamber*) KLT menjadi jenuh hingga lepas jam makan siang, dengan tetap menjaga pandangannya pada prosiding. Hasil pengukuran nilai Rf adalah 0,52. Dengan mengacu pada buku, ia melihat nilai Rf yang seharusnya adalah 0,48 untuk zat yang sama. Pada hari selanjutnya ia memutuskan untuk mengecek hasil pengukurannya, dengan harapan ia mendapatkan nilai yang mendekati nilai 0,48. Ia menyadari ia mempunyai *plate* yang telah ia siapkan, sehingga ia menggunakan *plate* tersebut, tetapi ia agak terburu-buru dan mengaktifkan *plate*-nya hanya dalam waktu 15 menit dan

menggunakan fase gerak yang ia gunakan kemarin, dan ia membiarkan tank-nya menjadi jenuh hanya dalam waktu 5 menit. Nilai Rf baru yang ia dapatkan adalah 0,45. Ia gembira karena memperoleh nilai yang mendekati nilai seperti yang tertera dalam buku.

Sebagai pertanyaan, apakah kebahagiaannya beralasan dan apakah nilai Rf yang ia peroleh akurat?

Kebahagiaannya jelas tidak beralasan, sebagaimana setiap nilai adalah "benar" dengan mengacu kepada kondisi yang digunakan, nilai dari buku diperlukan dengan kehati-hatian dengan mempertimbangkan kondisi, *plate*, fase gerak dan detail eksperimen seperti yang dilakukan oleh peneliti tersebut.

Adalah sangat penting untuk melihat pada faktor-faktor berikut yang kurang diperhatikan para peneliti:

- (a) Uap pelarut (kejenuhan tank atau *chamber*)
- (b) Kualitas dan kuantitas fase gerak
- (c) Keaktifan adsorben
- (d) Teknik dan kondisi kromatografi

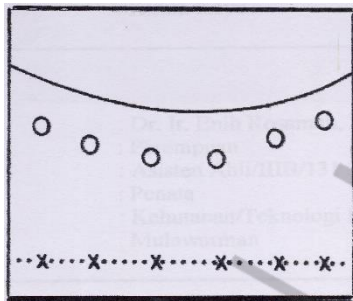
Bervariasi dan kurangnya nilai Rf yang dapat direproduksi, secara umum disebabkan oleh kurang kehati-hatian terhadap faktor-faktor kondisi pemisahan seperti disebutkan di atas.

**(a) Uap Pelarut (Kejenuhan *chamber*)**

Untuk mendapatkan nilai Rf yang dapat direpro, kita harus dapat menjamin kejenuhan atmosfer di dalam tank dengan memperhatikan uap pelarut. Apabila *chamber* tidak jenuh, pelarut naik ke atas *plate* KLT, dan dari permukaan *plate* pelarut akan menguap untuk menjenuhkan udara dalam

*chamber*, semakin tinggi *plate* akan semakin banyak terjadi penguapan.

Hal ini akan mengakibatkan ketidakakuratan hasil kromatogram yang diperoleh, seperti terlihat pada Gambar 5.1 di bawah.



Gambar 8.1. *Plate* KLT yang dikembangkan dalam suatu tank yang tidak jenuh

Dalam Gambar 5.1, satu senyawa diaplikasikan pada 6 lokasi spot. Uap pelarut dalam udara *chamber* tidak cukup untuk menjenuhkannya, sehingga pelarut menguap dari plat dengan cepat dari bagian samping (di mana ada lebih banyak udara untuk menjenuhkan) dibanding dari bagian tengah. Gerakan pelarut membentuk cekungan, sehingga nilai  $R_f$  yang dihasilkan akan sangat berbeda, jika dibaca dari bagian samping dan dibandingkan dengan nilai  $R_f$  yang terbaca pada bagian tengah pelat.

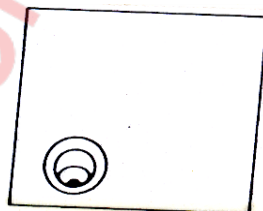
Dengan mencampur pelarut, kejenuhan dari udara dengan uap pelarut menjadi lebih penting dan dalam kasus yang

ekstrem dua gerakan pelarut mungkin memberikan nilai Rf yang sangat bervariasi.

**(b) Kualitas dan Kuantitas Fase Gerak**

Harus senantiasa kita ingat, bahwa kualitas sudah merupakan sesuatu yang sangat penting dalam fase gerak (*mobile phase*), kemurnian pelarut merupakan salah satu hal yang sangat terkait dengan kemampuan kromatogram (misalnya nilai Rf) untuk dapat direproduksi kembali.

Juga dengan pelarut yang sangat mudah menguap, adalah sangat penting untuk menggunakannya dalam keadaan *fresh*. Jika membuat suatu campuran pelarut, maka harus langsung digunakan. Karena jika tidak, akan banyak komponen pelarut yang menguap sehingga mempengaruhi komposisi pelarut untuk fase gerak. Apabila suatu campuran pelarut (fase gerak) digunakan pada hari berikutnya, hal ini akan menyebabkan bervariasinya nilai Rf yang diperoleh.



Gambar 8.2. Efek dari pemberian spot dengan menggunakan pelarut polar

**(c) Keaktifan Adsorben**

Keaktifan atau kapasitas adsorben tergantung kepada jumlah air dalam lapisan adsorben.



Bagaimana, kita dapat mengontrol jumlah air dalam suatu *plate* sebelum *plate* tersebut digunakan?

Dengan pemanasan atau pengaktifan pelat. Tetapi harus kita ingat bahwa konsistensi adalah lebih penting dari segalanya, pemanasan hingga 110oC T selama 30 menit untuk setiap pelat sudah merupakan standard.

Sebagai catatan:

Pemanasan silica gel yang berlebihan pada suhu 200°C, di mana keaktifannya tergantung pada gugus silanol (SiOH)-, akan menyebabkan kehilangan gugus ini, dan gugus ini dikonversi menjadi gugus siloksan (Si-O-Si). Sehingga resultan nilai Rf akan sangat berbeda.

Sedangkan pelat yang diaktifkan dengan diekspos pada udara dapat menangkap kelembaban dan dalam beberapa menit akan kehilangan hampir seluruh keaktifannya. Sebagai contoh suatu kelembaban relatif 50%, maka suatu pelat aktif akan kehilangan kaktifannya sebesar 50% dalam 3 menit. Nilai Rf dapat bervariasi sebanyak 300% antara running yang dilakukan dengan suatu kelembaban relatif 1% dibandingkan dengan yang dilakukan dalam suatu kelembaban relatif 80%.

Sebagai ringkasan, kita harus memanaskan pelat untuk mengaktifkannya, tetapi kita tidak dapat menghandelnya dalam keadaan panas sedangkan kita perlu membuat spot sampel di atasnya, sehingga pelat harus didinginkan dan diekspos ke udara yang dapat menyebabkan deaktifasi dan mempengaruhi nilai Rf yang dihasilkan.

Bagaimana kita dapat mengatasi masalah kelembaban?

Kita harus tetapkan pendekatan-pendekatan berikut, yang akan sangat membantu dalam lingkungan kerja kita:

1. Seluruh pelat yang disiapkan dapat dikeringkan dalam oven dan disimpan di dalam ruang konstan dengan RH 50%, kemudian pembuatan spot dan ditangani secepat mungkin sebelum dikembangkan.
2. Pelat dapat disiapkan dengan cara normal dan diberi spot, kemudian kembali dipanaskan hingga 100 °C selama 30 menit. Tetapi hal ini hanya mungkin bila sampel memiliki titik didih yang tinggi. Hal ini tidak akan cocok untuk penggunaan sampel seperti terpen pada industri parfum.
3. Pelat yang sudah disiapkan dan diaktifkan dapat disimpan dalam *desiccator* dan semuanya ditangani secepat mungkin.
4. Pelat dapat ditangani dalam ruangan khusus dengan pengontrol temperatur dan kelembaban. Hal ini tentu saja hanya bisa dilakukan jika kita memiliki fasilitas yang cukup lengkap.
5. Penggunaan beberapa pelat yang sudah siap boleh mengabaikan kepentingan untuk pengaktifan, tetapi begitu *packing*-nya dibuka, maka semua *plate* menjadi jenuh, dengan memperhitungkan uap air dan kita akan mendapatkan nilai  $R_f$  yang dapat direproduksi.

Hal lain yang penting adalah untuk menstandarkan prosedur yang kita miliki.

### **Kualitas Adsorben**

Bukan hanya perlakuan pada pelat, seperti pengaktifan, yang dapat mengubah nilai  $R_f$ , tetapi juga adsorben. Seperti misalnya silica gel, dengan kualitas yang bervariasi dari setiap perusahaan. Karakteristik utama dari adsorben yang perlu untuk dibandingkan adalah ukuran partikel, volume pori, diameter pori dan bagian permukaannya.

Meskipun demikian, nilai  $R_f$  dapat berbeda dari satu adsorben dengan produk adsorben lainnya. Dari berbagai produk tersebut kita dapat menentukan produk mana yang paling sesuai dengan cara menguji beberapa produk dengan pengujian pemisahan yang tingkat kesulitannya tinggi. Produk yang memberikan hasil yang memuaskan yang akan kita gunakan untuk seterusnya.

Jika kita memutuskan untuk berpindah dari satu produk ke produk lainnya, harus ditanyakan dengan teliti dan jangan lupa untuk mengeceknya sebelum membeli dalam jumlah yang besar.

### **Ketebalan Lapisan**

Secara teoretis, nilai  $R_f$  adalah tidak tergantung dari ketebalan lapisan, jika kita jaga pada variable yang konstan. Oleh karena itu jika menggunakan pelat siap pakai dengan ketebalan 0,10 mm dan pelat dengan pelapisan sendiri setebal 0,25 mm, maka nilai  $R_f$  tidak akan berbeda. Dalam praktiknya, seperti halnya perbedaan nilai  $R_f$  tidak disebabkan oleh ketebalan lapisan, melainkan disebabkan oleh ukuran pori.

#### (d) Teknik dan pengkondisian kromatografis

Variable yang mungkin mempengaruhi nilai Rf adalah (i) metode pengembangan kromatogram, (ii) temperatur, (iii) jarak running kromatogram (solven front) dan (iv) jumlah sampel yang digunakan.

#### 8.2.5.2. KLT Kuantitatif

Kromatografi Lapis Tipis, sejauh ini cukup representatif seperti murah, mudah digunakan, teknik kualitatif, dan. bisa juga semuanya, tetapi hal itu dapat juga dibuat kuantitatif sehingga memperkenalkan suatu dimensi baru. Kita bukan hanya menentukan komponen senyawa, dalam suatu campuran, tetapi juga dapat mengukur seberapa, banyak komponen tersebut terdapat dalam senyawa.

Penentuan kuantitatif dilakukan berdasarkan pada prinsip berikut:

1. Pemisahan sampel pada pelat KLT diikuti oleh elusi komponen tunggal
2. Kuantitatif *in situ*, pada. pelat

#### Nilai Rf dalam kuantitatif

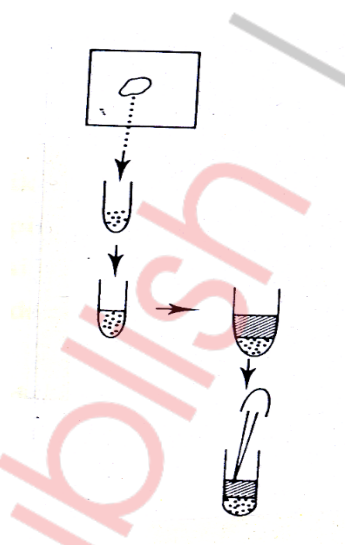
Untuk hasil yang terbaik dalam metode kuantitatif, spot harus memiliki nilai Rf antara. 0,3-0,7. Spot dengan nilai Rf yang rendah, misalnya 0,3, adalah terlalu kental, sedangkan bila nilai Rf di atas nilai 0,7 adalah terlalu encer.

Setelah visualisasi, prosedur berikut dapat digunakan:

**a. Visualisasi dengan teknik non-destruktif**

Tahapannya:

- Kerok spot dari *plate*
- Pindahkan ke tabung reaksi
- Tambahkan pelarut yang sesuai untuk melarutkan *solute*
- Kocok untuk melarutkan *solute*
- Endapkan *solute* dengan *centrifuge*
- Ambil supernatan larutan
- Kumpulkan supernatan dan gunakan teknik kuantitatif yang sesuai (lihat di bawah)

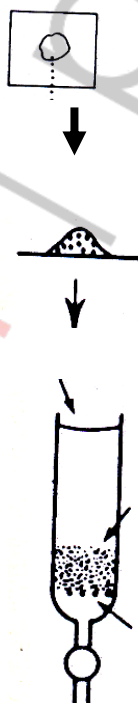


Gambar 8.3a. Visualisasi dengan teknik non-destruktif

### b. Visualisasi dengan teknik non-destruktif

Tahapannya:

- Kerik spot dari *plate*
- Pindahkan ke kolom dengan saringan
- Tambahkan pelarut ke kolom dan biarkan melewati silica gel
- Kumpulkan pelarut dan solute dan aplikasikan dengan teknik kuantitatif yang sesuai



Gambar 8.3b. Visualisasi dengan teknik non-destruktif

### Pertanyaan

1. Jelaskan mengapa campuran pelarut yang dibuat untuk digunakan sebagai mobile fase harus digunakan langsung pada hari itu juga?
2. Sebutkan dan jelaskan penyebab mengapa nilai  $R_f$  yang diperoleh dari suatu senyawa nilainya berbeda bila dilakukan pada hari yang berbeda dan dengan pelarut yang berbeda?
3. Jelaskan mengapa pada proses tertentu diperlukan untuk memanaskan pelat KLT?

### 8.3. Kromatografi Kolom

Digunakan untuk pemisahan campuran beberapa senyawa yang diperoleh dari isolasi tumbuhan. Dengan menggunakan fasa padat dan fasa cair, maka fraksi-fraksi senyawa akan menghasilkan kemurnian yang cukup tinggi.

Ada empat jenis kromatografi yang dapat dimasukkan dalam kromatografi kolom, yaitu kromatografi adsorpsi, kromatografi partisi, kromatografi pertukaran ion, dan kromatografi filtrasi gel. Secara umum dapat digambarkan, bahwa kromatografi tersebut digunakan dalam suatu kolom yang diisi dengan fase stasioner yang porous. Cairan dipakai sebagai fase mobil untuk elusi komponen sampel keluar melalui kolom.

#### 8.3.1 Adsorben

Alumina dan silika gel merupakan dua adsorben yang paling sering dipakai. Berikut ini urutan adsorben dari yang mempunyai kemampuan adsorpsi besar ke yang kecil.

1. Alumina
2. Charcoal (arang)
3. Silika gel
4. Magnesia
5. Kalium karbonat
6. Sukrosa
7. *Starch* (serbuk pati)
8. Serbuk selulosa

### 8.3.2 Zat Pelarut

---

Zat pelarut mempunyai peranan yang penting dalam elusi, yang dapat menentukan baik-buruknya pemisahan. Zt pelarut yang mampu menjalankan elusi terlalu cepat tidak akan mampu melakukan pemisahan yang sempurna. Sebaliknya elusi terlalu lambat akan menyebabkan waktu retensi yang terlalu lama.

### 8.3.3 Pengisian dan Cara Kerja Kolom

---

Pengisian kolom harus dikerjakan dengan seragam. Setelah adsorben dimasukkan dapat diseragamkan kepadatannya dalam kolom dengan menggunakan vibrator atau dengan plunger. Selain itu dapat juga dikerjakan dengan memasukkan adsorbe dalam bentuk larutan (slurry) dan partikelnya dibiarkan mengendap. Pengisian kolom yang tidak seragam akan menghasilkan rongga-rongga di tengah-tengah kolom. Cara memecahkan masalah ini dapat dikerjakan dengan melakukan *back flushing*, sehingga terjadi pengadukan, yang seterusnya diizinkan lagi mengendap. Pada bagian bawah (dasar) dan atas dari isian kolom diberi wol kaca



(*glass wool*) atau *sintered glass disc* untuk menyangga isian. Bila kolom telah berisi bahan isian, permukaan cairan tidak boleh dibiarkan turun di bawah permukaan bahan isian bagian atas, karena akan member peluang masuknya gelembung-gelembung udar masuk ke dalam kolom.

Untuk menghasilkan data yang ada manfaatnya, kecepatan elusi harus dibuat konstan. Kecepatan elusi tergantung dari besarnya/ukuran partikel bahan isian, dimensi dari kolomnya, viskositas cairannya dan tekanan yang dipakai untuk mengalirkan zat pelarut.

Kecepatan linear eluen biasanya 1 cm per menit. Berbagai fraksi dapat dikumpulkan secara terpisah dan dapat diteliti lebih lanjut dengan metode lain seperti dengan spektrometri.

#### 8.4. Kromatografi Partisi Cair-cair

Dalam kromatografi partisi, fase stasioner yang digunakan berupa cairan. Fase mobilnya dapat berupa cairan seperti pada *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC) atau berupa gas, yaitu pada *Gas Liquid Chromatography* (GLC). Karena baik fase stasioner maupun fase mobil berupa cairan, maka biasa digunakan *Liquid-liquid Partition Chromatography*.

Kromatografi cair lebih dikenal dengan HPLC (High Pressure Liquid Chromatography) dan lebih dari 75% dari pemakaian HPLC menggunakan fasa padat ODS (Oktadesil Sifane) atau C-18. Sedangkan fasa cair sebagai pelarut pembawa senyawa dapat diganti kepolarannya pada saat digunakan dan kondisi seperti itu dikenal sebagai fasa gradien. Pada kondisi gradien, senyawa non polar dan sebaliknya senyawa polar akan diadsorpsi lebih kuat dan

mempunyai polaritas yang luas, pemisahan harus dilakukan dengan mengubah kepolaran pelarut yang digunakan. Efisiensi penggunaan HPLC ditentukan dengan pengaturan dan penggunaan peralatan sebagai pembantu dalam pemakaian HPLC.

Sebelum diperkenalkannya HPLC, kromatografi cairan tidak sepopuler kromatografi gas. Dengan makin meluasnya penggunaan teknik kromatografi untuk analisis senyawa-senyawa organik, termasuk bahan makanan, maka penggunaan HPLC menjadi makin banyak. Makin populernya penggunaan HPLC disebabkan teknik ini mempunyai beberapa keunggulan seperti:

1. HPLC dapat menangani senyawa-senyawa yang stabilitasnya terhadap suhu terbatas, begitu juga volatilitasnya bila tanpa menggunakan derivatisasi. Sebagai contoh misalnya analisis beberapa jenis gula, dapat dikerjakan dengan HPLC tanpa proses derivatisasi dulu.
2. HPLC mampu memisahkan senyawa yang sangat serupa dengan resolusi yang baik. Meskipun demikian kemajuan teknik kromatografi yang lain juga dapat memperbaiki hasilnya, misalnya dengan penggunaan kolom kapiler pada kromatografi gas cairan. Selain itu juga pada TLC, yang dengan menggunakan plat yang kualitasnya baik dapat juga menghasilkan resolusi yang memuaskan.
3. Waktu pemisahan dengan HPLC biasanya singkat, sering hanya dalam waktu 5-10 menit, bahkan kadang-kadang kurang dari 5 menit untuk senyawa yang sederhana. Sudah barang tentu harus diingat bahwa itu adalah analisis untuk satu sampel. Sedangkan dengan TLC sampel yang lebih

banyak dapat dipisahkan sekaligus, seperti analisis mikotoksil dari berbagai biji-bijian.

4. HPLC dapat digunakan untuk analisis kuantitatif dengan baik dan dengan presisi yang tinggi, dengan koefisien variasi dapat kurang dari 1%. Untuk sampel bahan makanan, biasanya koefisien variasinya lebih tinggi disebabkan preparasinya yang lebih sukar, misalnya ekstraksi dan proses pemurnian yang lain.
5. HPLC juga merupakan teknik analisis yang peka. Hal ini sangat penting untuk analisis mikotoksin seperti aflatoksin. Namun demikian, mungkin analisis senyawa lain tidak memerlukan kepekaan seperti itu, misalnya analisis gula.

#### 8.4.1 Susunan Peralatan

---

Susunan alat-alat yang dipakai untuk HPLC tidak banyak berbeda dengan kromatografi gas-cair, hanya disesuaikan dengan sifat khusus dari kromatografi cairan. Komponen utama alat yang dipakai ialah:

##### 1) Reservoir Zat Pelarut

Zat pelarut yang dipakai polaritasnya dapat bervariasi tergantung dari senyawa yang dianalisis, yang penting diperhatikan ialah, bahwa tempat pelarut tersebut harus memungkinkan untuk proses menghilangkan gas atau udara yang ada dalam pelarut tersebut. Cara yang dipakai dapat bermacam-macam, misalnya dengan pemanasan, perlakuan vakum, atau dengan mengalirkan gas yang bersifat inert seperti helium.

## 2) Pompa

Pompa diperlukan untuk mengalirkan pelarut sebagai fase mobil dengan kecepatan dan tekanan yang tetap. Gangguan pada pompa biasanya karena perawatan yang kurang teratur, yang disebabkan oleh gangguan pelarut yang tidak difiltrasi dengan baik, adanya elektrolit yang mengandung kadar klorida yang tinggi pada Ph yang rendah, dan terjadinya endapan dalam pompa. Tekanan yang diperlukan tergantung dari ukuran kolom dan viskositas dari pelarut.

## 3) Injector

Pada waktu sampel diinjeksikan ke dalam kolom, diharapkan agar aliran pelarut tidak mengganggu masuknya keseluruhan sampel ke dalam kolom. Sampel dapat langsung diinjeksikan ke dalam kolom (*on column injection*) atau digunakan katup injeksi, di mana sampel diinjeksikan ke dalam *holding loop*.

Injeksi langsung ke dalam kolom dapat dilakukan dengan syringe. Injeksi dengan syringe dapat dilakukan melalui septum atau tanpa septum. Dengan cara ini dapat diperoleh efisiensi pemisahan yang sangat tinggi.

## 4) Kolom

Ukuran kolom yang umum dipakai ialah dengan panjang 10-25 cm dan berdiameter 4,5-5,0 mm, yang diisi dengan fase stasioner berukuran rata-rata 5-10  $\mu\text{m}$ , dan dibuat dari logam *stainless steel*.

Meskipun banyak analisis yang dikerjakan pada suhu kamar, suhu kolom sering dapat diatur dengan konstan dengan memakai berbagai cara pemanasan. Sering diperlukan

suhu kolom yang lebih tinggi dari suhu kamar untuk mengatasi masalah daya laut solut yang dianalisis dan viskositas fase mobil yang agak tinggi.

### 5) Detektor

Page | 155

Untuk memenuhi semua persyaratan dalam mendeteksi suatu zat memang sukar. Namun sifat-sifat detektor yang diperlukan ialah: mempunyai sensitivitas yang tinggi, bersifat linear untuk jangka konsentrasi tertentu, dan dapat mendeteksi eluen tanpa mempengaruhi resolusi kromatogram. Detektor harus tidak terlalu peka terhadap perubahan berbagai parameter terutama suhu dan tekanan. Beberapa detektor untuk HPLC diantaranya adalah:

- a. Detektor Ultraviolet
- b. Detektor fluoresensi
- c. Detektor Konduktivitas
- d. Detektor Indeks Refraksi
- e. Detektor FID (Flame Ionization Detector)

#### 8.4.2 Derivatisasi

---

Banyak senyawa yang sukar untuk dideteksi dengan detektor yang ada. Untuk mengatasi hal ini dan untuk mempermudah dideteksinya senyawa tersebut, maka proses derivatisasi menjadi sangat penting. Proses derivatisasi dapat dilakukan sebelum sampel diinjeksikan (*pre-column derivatization*) atau sesudah pemisahan dari kolom (*post-column derivatization*).

### 8.4.3 Elusi Gradien

Bila campuran dari senyawa yang akan dipisahkan mempunyai sifat yang sangat bervariasi, misalnya polaritasnya, maka pemisahan dengan resolusi yang baik kadang-kadang kadang-kadang sukar terjadi. Keadaan seperti ini didapati misalnya pada pemisahan campuran asam-asam amino, yang muatannya berbeda, atau campuran senyawa yang berbeda polaritasnya. Untuk menangani kesukaran ini dapat dilakukan dengan melaksanakan elusi gradien. Sifat fase mobil selama pemisahan diatur perubahannya, misalnya pH-nya, polaritasnya, dan sebagainya.

Elusi gradien dapat dilakukan dengan dua sistem, yaitu sistem tekanan rendah dan sistem tekanan tinggi. Perbedaannya ialah bahwa pada sistem tekanan tinggi masing-masing pelarut yang akan dipakai memerlukan pompa sendiri untuk mengaturnya. Pada sistem tekanan rendah diperlukan katup pengatur aliran yang dikendalikan dengan suatu mikroprosesor. Dengan elusi gradien presisi data yang dihasilkan menjadi berkurang, misalnya waktu retensinya.

## 8.5. Kromatografi Gas

Kromatografi gas, atau KG merupakan pemisahan campuran senyawa yang cukup stabil pada pemanasan, karena sampel yang digunakan akan diubah menjadi fasa gas dan dengan adanya perbedaan keterikatan senyawa pada fasa padat yang digunakan terhadap senyawa organik sehingga terjadi pemisahan masing-masing senyawa dari campurannya.

Kromatografi gas, atau KG, adalah metode kromatografi

pertama yang dikembangkan pada zaman instrumen dan elektronika yang telah merevolusikan keilmuan selama lebih dari tiga puluh tahun. Sekarang KG dipakai secara rutin di sebagian besar laboratorium industri dan perguruan tinggi. Walau pun teknik dan instrumentasi telah menjadi rumit, proses kromatografi dasar masih berlaku, dan untuk banyak tujuan, alat sederhana sudah memadai. Akan tetapi, pada tahun-tahun akhir ini suatu kasus yang hampir klasik, yaitu lebih banyak lebih baik telah berkembang. Pemakaian mikroprosesor pada KG telah menyederhanakan cara kerja instrumentasi yang lebih rumit sehingga hasilnya selalu makin mudah diperoleh, lebih berarti, dan lebih mudah ditafsirkan.

Pengembangan KG berpengaruh sangat penting pada pengembangan metode kromatografi cair (KC). Penggunaan metode yang telah dipakai untuk mengoptimalkan KG, dan konsep pendeteksian dan pengkuantifikasian hasil detektor secara elektronik, telah mengubah metode KC klasik seperti kromatografi kolom menjadi kromatografi cair kinerja tinggi (KCKT, HPLC).

KG dapat dipakai untuk setiap campuran yang sebagian komponennya, atau akan lebih baik lagi jika semua komponennya mempunyai tekanan uap yang berarti pada suhu yang dipakai untuk pemisahan. Tekanan uap atau keatsirian memungkinkan komponen menguap dan bergerak bersama-sama dengan fase gerak yang berupa gas. Pada KC, pembatasan yang bersesuaian ialah komponen campuran harus mempunyai kelarutan yang berarti di dalam fase gerak yang berupa cairan. Secara sepintas tampaknya pembatasan tekanan uap pada KG lebih serius daripada pembatasan kelarutan pada KC, Secara keseluruhan memang demikian. Akan tetapi, jika kita ingin bahwa suhu sampai 400°C

dapat dipakai pada KG dan bahwa kromatografi dilakukan secara cepat untuk meminimumkan penguraian, pembatasan itu menjadi tidak begitu perlu. Di samping itu, pada KG senyawa yang tak atsiri sering dapat diubah menjadi turunan yang lebih atsiri dan lebih stabil sebelum kromatografi.

KG merupakan metode yang tepat dan cepat untuk memisahkan campuran yang sangat rumit. Waktu yang dibutuhkan beragam, mulai dari beberapa detik untuk campuran sederhana sampai berjam-jam untuk campuran yang mengandung 500-1000 komponen. Komponen campuran dapat diidentifikasi dengan menggunakan waktu tambat (waktu retensi) yang khas pada kondisi yang tepat. Waktu tambat ialah waktu yang menunjukkan berapa lama suatu senyawa tertahan dalam kolom. Waktu tambat diukur dari jejak pencatat pada kromatogram dan serupa dengan volume tambat dalam KCKT dan  $R_f$  dalam KLT. Dengan kalibrasi yang patut, banyaknya (kuantitas) komponen campuran dapat pula diukur secara teliti. Kekurangan utama KG ialah bahwa ia tidak mudah dipakai untuk memisahkan, campuran dalam jumlah besar. Pemisahan pada tingkat mg mudah dilakukan, pemisahan campuran pada tingkat g mungkin dilakukan; tetapi pemisahan dalam tingkat pon atau ton sukar dilakukan kecuali jika *tidak ada metode lain*.

Pada KG dan KCKT, kolom dapat dipakai kembali, dan jika dirawat dengan baik dapat tahan lama. Perawatan harus dilakukan karena kolom dapat sangat mahal. Ini berbeda dengan KLT atau kromatografi kolom yang fase diamnya biasanya hanya sekali saja.

Fase diam pada KG biasanya berupa cairan yang disaputkan pada bahan penyangga padat yang lembam (kromatografi gas-cair), bukan senyawa padat yang berfungsi sebagai permukaan yang



menjerap (kromatografi gas-padat). Sistem gas-padat telah dipakai secara luas dalam pemurnian gas dan penghilangan asap, tetapi kurang kegunaannya dalam kromatografi. Pemakaian fase cair memungkinkan kita memilih dari sejumlah fase diam yang sangat beragam yang akan memisahkan hampir segala macam campuran. Satu-satunya pembatas pada pemilihan cairan yang demikian ialah bahwa zat cair itu harus stabil dan tidak tersiri pada kondisi kromatografi. Akan tetapi keadaan ini berubah akibat pengembangan fase terikat dan pemakaian kolom kapiler atau kolom tabung terbuka yang sangat efisien. Pada fase terikat, cairan sebenarnya terikat pada penyangga padat atau pada dinding kolom kapiler, tidak hanya disapukan begitu saja. Dengan perkembangan akhir-akhir ini, mungkin sekali bahwa makin lama makin sedikit fase cair KG yang akan dipakai secara umum.

Pemakaian detektor untuk menganalisis efluen kromatograf secara sinambung telah memungkinkan adanya KG dan KCKT. Pada KG, tersedianya berbagai detektor, pemakaiannya yang umum untuk banyak jenis senyawa, dan tingkat kepekaannya yang tinggi telah memungkinkan penentuan secara teliti berbagai jenis komponen dalam kisaran yang besar, kadang-kadang dalam jumlah yang sangat kecil. Tersedianya detektor selektif misalnya detektor yang hanya mendeteksi senyawa yang mengandung P, N, atau S merupakan hal yang sangat penting pula. Ini berbeda dengan KCKT yang hanya menyediakan lebih sedikit jenis detektor dan kurang peka.

Pada hakikatnya semua instrumen KG sudah diperdagangkan, dan mungkin memang sebaiknya demikian. Pada tahun 1984, harga sistem berkisar mulai dari sekitar \$3000 untuk instrumen sederhana

sampai sekitar \$25.000 untuk instrumen mutakhir dengan pemroses data.

---

**160 | Page** 8.5.1 Petunjuk cara kerja

---

Walau pun beberapa sistem KG agak rumit, pada dasarnya cara kerjanya sama.

1. Instrumen diperiksa, terutama jika tidak dipakai terus-menerus. Ini dilakukan untuk mengecek apakah telah dipasang kolom yang tepat, apakah septum injektor tidak rusak (apakah ada lubang besar atau bocor karena sering dipakai), apakah sambungan saluran gas kedap, apakah tutup tanur tertutup rapat, apakah semua bagian listrik bekerja dengan baik, dan apakah detektor yang terpasang sesuai.
2. Aliran gas ke kolom dimulai atau disesuaikan. Ini dilakukan dengan membuka katup utama pada tangki gas dan kemudian memutar katup (diafragma) sekunder ke sekitar 15 ps dan membuka katup jarum sedikit. Ini memungkinkan aliran gas yang lambat (2-5 ml)/menit untuk kolom kemas dan sekitar 0,5 ml/menit untuk kolom kapiler) melewati sistem dan melindungi kolom dan detektor terhadap kerusakan secara oksidasi. Dalam banyak instrumen modern, aliran gas dapat diatur dengan rotameter atau aliran otomatis atau pengendali tekanan, atau dapat dimasukkan melalui modul pengendali berlandas-mikroprosesor. Apa pun jenisnya, sambungan sistem (terutama sambungan kolom) harus dicek dengan larutan sabun untuk mengetahui apakah ada yang bocor, atau dengan larutan khusus untuk mendeteksi kebocoran (SNOOP),

- atau dapat juga dengan larutan pendeteksi kebocoran.
3. Kolom dipanaskan sampai suhu awal yang dikehendaki. Ini dilakukan, pada instrumen buatan lama, dengan memutar transformator tegangan peubah yang mengendalikan gelungan pemanas dalam tanur, ke sekitar 90 V. Jika suhu mencapai 10-15°C di bawah suhu yang dikehendaki, transformator diputar ke tegangan (10-50 V) yang akan terus menambah panas yang cukup untuk mengimbangi kehilangan panas. KG yang buatannya lebih baru yang dilengkapi dengan tombol langsung pengendali suhu lebih mudah dijalankan dan mengerjakan hal yang sama, tetapi mungkin kelebihan panasnya lebih kecil. KG yang dikendalikan dengan mikroprosesor, dan suhu yang diinginkan telah dimasukkan, paling mudah dijalankan, dan pengendalian suhunya paling teliti.
  4. Pemanas yang terpisah untuk injektor dan detektor dijalankan atau disesuaikan. Suhunya harus sekitar 10-25°C lebih tinggi daripada suhu kolom akhir. Suhu detektor harus lebih tinggi; dari 100°C sehingga air tidak dapat mengembun jika seandainya terbentuk tidak sengaja atau jika ada air.
  5. Aliran gas pembawa melalui kolom dinaikkan sampai 25-30 ml/menit untuk kolom kemas 3 mm (atau 6 mm, tapi lebih jarang) atau sampai laju aliran optimum jika ini diketahui. Katup diafragma harus dinaikkan agar menghasilkan tekanan 60-70 psi. Laju aliran ini dipasang dengan cara yang diuraikan di atas, atau dengan prosedur uji dan penyesuaian dengan melepaskan kolom dari detektor.
  6. Arus ke detektor hanya dijalankan jika gas pembawa mengalir

untuk melindungi kawat pijar. Dalam hal detektor hantar panas (DHB), detektor yang paling sederhana, arus disesuaikan menjadi 150-200 mA atau disesuaikan dengan aliran optimum, jika diketahui. Setelah suhu ruang detektor stabil (2-3 menit), rangkaian listrik disetimbangkan sehingga pena berada pada garis alas perekam dalam kertas gaffar. Jika KG dilengkapi dengan detektor ionisasi nyala (DIN), yaitu detektor yang paling umum dipakai, diperlukan beberapa pengecekan tambahan. DIN memerlukan hidrogen untuk nyala, jadi generator hidrogen harus dijalankan dan alirannya disesuaikan agar sama dengan aliran kolom (25-30 ml/menit). Udara (oksigen) untuk detektor dialirkan dan diatur supaya alirannya sepuluh kali aliran kolom (aliran optimum sistem dapat dan harus ditentukan dengan percobaan). Nyala dalam DIN kemudian dapat dipasang dengan menekan tombol penyalanya pada KG. Tedengar bunyi jika nyala terpasang.

7. Cuplikan disuntikkan. Sedikit cairan (lihat di bawah; hati-hati, jangan terjadi beban lebih), atau larutan cuplikan dalam pelarut atsiri, ditambah sedikit udara jika memakai DHB (agar memberikan puncak udara atau untuk menandai waktu nol), disedot dengan semprit mikro yang dilengkapi dengan jarum panjang. DIN kadang-kadang memberikan puncak waktu nol karena terjadi sedikit perubahan aliran ketika cuplikan disuntikkan. Cuplikan dimasukkan ke dalam kolom dengan menusukkan jarum secara hati-hati menembus septum gerbang suntik (yang terbuat dari karet sedalam-dalamnya dan segera cuplikan dikeluarkan dari semprit secepat mungkin. Kemudian semprit dicabut dengan cepat dan

dibersihkan dengan pelarut. KG yang dilengkapi dengan DHB normal memerlukan sekurang-kurangnya 10 $\mu$ l cuplikan dan DIN memerlukan sekitar 1-5  $\mu$ l. Tabel 2.1 memberi informasi lebih banyak mengenai jumlah yang disuntikkan. Kolom KG kapiler memerlukan cara penyuntikan khusus (pemecahan) agar jumlah yang disuntikkan kurang dari 1  $\mu$ l.

Tabel 8.2 Ukuran cuplikan dan jenis detektor

Ukuran cuplikan normal	Detektor
10-100 $\mu$ l	DHB-normal
1-10 $\mu$ l	DBH-Volume Kecil
1-10 $\mu$ l	DIN
0,1-5 $\mu$ l	DTE

DBH: Detektor hantar bahang (panas)

DIN: Detektor ionisasi nyala

DTE: Detektor tangkap elektron

- Puncak direkam untuk menghasilkan kromatogram. Ini dilakukan pada perekam gaftar carik atau sejenis sistem data yang menghasilkan cetakan dan rajahan setelah pengikromatografian. selesai.

### 8.5.2 Memilih sistem

Dalam KG terdapat empat peubah utama, yang bila diurutkan menurut kerumitannya, ialah gas pembawa, jenis detektor, jenis kolom dan faSe diam, serta suhu atau kondisi suhu untuk pemisahan. Peubah ini akan dibahas menurut urutan di atas. Perlu diperhatikan perbedaan antara KG dan KCKT, karena pada KCKT memilih detektor adalah yang paling mudah, diikuti oleh suhu (biasanya suhu kamar) dan kolom, dan yang paling sukar adalah

memilih cairan fase gerak

### 8.5.3 pembawa

164 | Page

Faktor yang menyebabkan suatu senyawa bergerak melalui kolom KG ialah keatsirian yang merupakan sifat senyawa itu dan aliran gas melalui kolom. Aliran gas dipaparkan dengan dua peubah, aliran yang diukur dalam ml/menit dan penurunan tekanan antara pangkal dan ujung koloni. Sifat gas, yang pasti, biasanya merupakan hal sekunder ditinjau dari segi pemisahannya, tetapi mungkin ada pengaruh kecil pada daya pisah, seperti dibahas pada bagian berikut. Pemilihan gas pembawa sampai taraf tertentu bergantung pada detektor yang dipakai: hantar panas, ionisasi nyala, tangkap elektron, atau khas terhadap unsur.

Nitrogen, helium, argon, hidrogen, dan karbon dioksida adalah gas yang paling sering dipakai sebagai gas pembawa karena mereka tidak reaktif serta dapat dibeli dalam keadaan murni dan kering dalam kemasan tangki bervolume besar dan bertekanan tinggi. Hal yang menentukan ialah bahwa kita harus memakai gas paling murni, yaitu untuk mengurangi derau detektor.

Pada kebanyakan kasus, gas bahkan harus dikeringkan lebih sempurna dengan tabung pengering berisi ayakan molekul, dan oksigen harus dihilangkan dengan perangkap oksigen. Untunglah, masing-masing penjerap ini, yang sering ditempatkan dalam kotak (*cartridge*) yang sama, akan menahan pula minyak yang berasal dari tangki gas. Jika kita akan melakukan KG kapiler persyaratan mengenai kemurnian gas lebih ketat. Dalam hal ini kemurnian lebih menentukan sehingga katup pada tangki gas dan pengendali aliran

harus dicek untuk meyakinkan bahwa yang dipakai diafragma baja nirkarat, bukan, polimer. Diafragma polimer menimbulkan perebakan yang dapat menyebabkan derau detektor tambahan.

Walau pun helium atau hidrogen memberikan kepekaan terbesar kepada DHB (penghantaran bergantung pada massa gas), kedua gas ini lebih jelek daripada nitrogen karena terjadi lebih banyak aliran (**ke** samping) dan pencampuran dengan gas yang kerapatannya lebih kecil. Walau pun agak kurang baik, biasanya dipakai helium. Sebuah KG biasanya dipasang dengan satu gas pembawa, dan jarang kita harus menggantinya. Detektor pengionan tertentu memerlukan argon, gas yang sangat besar kerapatannya dan alirannya lebih lambat (penurunan tekanan lebih besar). Biasanya nitrogen dipakai dengan detektor ionisasi nyala, walau pun gas lain memang dapat dipakai.

Tabel 8.3 Gas pembawa dan pemakaian detektor

Gas pembawa	Detektor
Hidrogen	Hantar bahang panas Ionisasi cahaya
Helium	Hantar bahang (panas) Ionisasi sinyal Ionisasi cahaya Fotometri nyala Termoionik Elektrolitik Hall
Nitrogen	Ionisasi nyala Tangkap elektron (DC ragam) Ionisasi cahaya Fotometri nyala Elektro Klik Hall

Gas pembawa	Detektor
Argon	Ionisasi nyala
Argon + Metana 5%	Tangkap elektron (ragam denyut)
Karbon	Dioksida Hantaran bahang Ionisasi cahaya

Detektor tangkap elektron (DTE = ECD) untuk halogen memerlukan nitrogen atau argon ditambah metana (5-10%). Detektor khas unsur untuk S, P, dan N memerlukan helium atau nitrogen.

Kolom kapiler dengan laju aliran yang sangat rendah, 0,1-2 ml/menit, menggunakan nitrogen, helium, dan hydrogen. Laju aliran harus disesuaikan agar diperoleh kinerja detektor maksimum. DHB dapat dipakai dengan kolom kapiler jika cukup peka. Saran mengenai gas pembawa ini diikhtisarkan dalam Tabel 2.

Udara bertekanan, walau pun mudah diperoleh, tidak dapat dipakai karena oksigen akan mengoksidasi fase diam, detektor, dan senyawa yang dipisahkan. Akan tetapi, pada KG sederhana yang memakai DHB, kita dapat memakai gas alam (propana atau butana dari keran gas).

#### 8.5.4 Detektor

Sekarang, pilihan detektor pertama untuk KG ialah DIN. Dahulu DHB karena sederhana, stabil, dan serbaguna. Akan tetapi, jika KG tidak dilengkapi dengan DHB, atau jika DHB yang dipasang tidak cukup peka. untuk menganalisis KG kapiler, DIN (nyala hidrogen/oksigen) harus dipakai karena kepekaannya yang tinggi untuk berbagai jenis senyawa. Salah satu ciri penting DHB ialah



tidak merusak senyawa yang dideteksinya, dan ini memungkinkan kita mengisolasinya atau memerangkapnya.

#### 8.5.5 Fase cair diam

Dua segi fase diam harus dibahas. Yang pertama, bagaimana cairan itu ditahan dalam kolom dan kedua, sifat kimia yang sebenarnya dari cairan itu. Menurut kebiasaan, cairan itu disapukan pada permukaan serbuk padat (seperti tanah diatome) dalam kolom.

Ciri utama yang diperlukan fase cair ialah bahwa fase itu harus dapat melarutkan senyawa yang dipisah sampai taraf tertentu. Karena senyawa yang dipisahkan juga harus asiri, maka senyawa itu akan terbagi diantara fase cair dan fase gas. Konsep utama yang menjadi petunjuk pada pemilihan fase cair ialah '*pelarut melarutkan linarut yang sejenis*'. Jadi fase cair harus mempunyai gugus fungsi yang serupa dengan gugus fungsi yang terdapat dalam cuplikan. Misalnya, senyawa yang tidak bergugus fungsi dan non-polar seperti hidrokarbon, eter, dan alkil halida paling baik dipisahkan memakai fase cair hidrokarbon berbobot molekul tinggi seperti lemak apiezon. Sebaliknya, senyawa polar seperti alkohol dan amina paling baik dipisahkan memakai Carbowax, yaitu polietilen glikol berbobot molekul tinggi.

Akan tetapi, banyak cuplikan terdiri atas senyawa yang kepolarannya berbeda-beda. Untuk pemisahan ini, fase cair yang kepolarannya medium dan mempunyai aneka fungsi dapat dipakai. Misalnya, nonil ftalat mempunyai rantai hidrokarbon yang panjang (gugus nonil) untuk senyawa yang kurang polar, gugus karbonil

untuk senyawa teroksigenasi, dan cincin aromatik untuk senyawa: aromatik. Pada kenyataannya, ada tumpang tindih antara kemampuan berbagai fase cair dalam memisahkan.

### Sistem

Faktor-faktor yang mempengaruhi sistem kromatografi gas adalah:

- Suhu kolom
- Ruang suntik, gerbang suntik, dan pemecah
- Penyiapan cuplikan dan penyuntikan
- Kolom
- (ukuran dan panjang kolom)
- Detektor
- Penanganan sinyal

Tabel 8.4 Suhu minimum dan maksimum untuk fase diam KG baku

Fase diam	Suhu minimum (°C)	Suhu Maksimum (°C)
Apiezon L	50	255
Metil silikon	0	300-3500
Fenil/metil silikon	0	300
Carbowax ( <b>polietilen-4</b> glikol)	10-30	225
Sianosilikon	0	275
Alkil ftalat	20	225
Dexsil	50	450

### 8.6. Kristalisasi

Kristalisasi adalah proses pembentukan bahan padat dari pengendapan larutan, campuran lelehan, atau merupakan pengendapan langsung dari gas. Kristalisasi juga merupakan teknik

pemisahan kimia antara bahan padat-cair, di mana terjadi perpindahan massa (*mass transfer*) dari suatu zat terlarut (*solute*) dari cairan larutan ke fase kristal padat.

Sebagai contoh dari suatu hasil ekstraksi, akan diperoleh ekstrak kasar yang selanjutnya difraksinasi. Seluruh fraksi hasil pemisahan dibebaskan dari pelarut dengan *rotary vacuum evaporator*. Fraksi yang diperoleh dilarutkan dalam etanol dan disimpan dalam suatu refrigerator hingga terbentuk kristal. Fraksi yang membentuk kristal, kemudian disaring, dibilas dengan ethanol, lalu dikeringkan dan terakhir dikeringkan dalam alat vakum.

Pembentukan zat padat diperoleh dari larutan, lelehan, uap, atau fase padat yang berbeda. Kristalisasi dari larutan merupakan proses penting dalam suatu industri, karena banyaknya bahan kristalin yang dipasarkan sebagai partikel. Kristalisasi fraksi adalah salah satu metode yang paling banyak digunakan untuk memisahkan dan memurnikan bahan kimia. Dalam kristalisasi fraksi, diinginkan untuk memisahkan beberapa zat terlarut yang hadir dalam larutan yang sama. Hal ini umumnya dilakukan dengan memilih kristalisasi suhu dan pelarut sehingga hanya satu zat terlarut jenuh dan mengkristal yang keluar. Dengan perubahan kondisi, zat terlarut lain dapat mengkristal kemudian. Proses kristalisasi ulang diperlukan untuk mencapai tingkat kemurnian yang diinginkan apabila terdapat banyak zat terlarut atau ketika kelarutan zat terlarut lain adalah signifikan.

Karakter proses kristalisasi ditentukan oleh termodinamika dan faktor kinetik, yang bisa membuat proses ini sangat bervariasi dan sulit dikontrol. Faktor-faktor seperti tingkat ketidakmurnian, metode penyemburan, desain wadah, dan profil pendinginan bisa

berpengaruh besar terhadap ukuran, jumlah dan bentuk kristal yang dihasilkan.

170 | Page

Ambil sebagai contoh sebuah molekul yang terletak di dalam kristal yang murni dan sempurna, yang kemudian dipanasi dari luar. Pada titik suhu tertentu, molekul ini mendadak harus keluar dari posisinya, dan struktur kompleks yang terbentuk sekitar molekul ini ambruk jadinya. Menurut buku termodinamika, sebuah bahan adalah meleleh jika peningkatan entropi,  $S$ , pada sebuah sistem melalui pengacakan molekul-molekul di dalam ruang (*spatial randomization of the molecules*) lebih besar nilainya dari entalpi,  $H$ , disebabkan oleh pecahnya gaya-gaya dari kemasakan kristal.

$$T(S_{cair} - S_{padat}) > H_{cair} - H_{padat}$$

$$G_{cair} < G_{padat}$$

Hal ini terjadi jika suhu jalan meningkat. Dengan dasar yang sama, kalau suhu campuran leleh diturunkan, sebuah molekul akan duduk kembali dalam posisi struktur kristal. Tingkat Entropi berkurang karena naiknya tingkat keteraturan molekul-molekul di dalam ruang sistem dikompensasi jauh lebih tinggi oleh panas dari pengacakan daerah luar sekitar ruang, karena dibebaskannya panas fusi; yang berarti entropi semesta naik nilainya.

Tetapi cairan-cairan yang didinginkan dan bertingkah seperti diatas merupakan kekecualian dan bukan hal umum, kendati hukum termodinamika kedua, kristalisasi biasanya terjadi pada suhu yang lebih rendah (*supercooling*). Ini hanya bisa berarti bahwa sebuah kristal lebih mudah dirusak daripada dibentuk. Dan ini juga berarti, biasanya lebih mudah melarutkan sebuah kristal sempurna di dalam pelarut daripada membentuk sebuah kristal sempurna kembali dari

larutan itu. Selanjutnya, nukleasi (pembentukan butiran inti) dan pertumbuhan sebuah kristal terjadi dibawah pengaruh kinetik, dan bukan termodinamik.

### **8.7. Sublimasi**

Beberapa fraksi merupakan senyawa yang belum murni berupa kristal. Senyawa ini dimurnikan dengan sublimasi vakum. Temperatur dijaga pada kisaran 80-90°C. Produk sublimasi dari senyawa yang diuji dilarutkan dalam etanol dan disimpan di dalam suatu refrigerator. Senyawa yang terbentuk biasanya berwarna.

# **Bab 9**

## **TEKNIK IDENTIFIKASI**

---

**H**asil isolasi suatu senyawa bahan alam dapat diidentifikasi berdasarkan kimia, fisika dan identifikasi dengan spektroskopi. Identifikasi senyawa metabolit sekunder dan elucidasi struktur senyawa ditemukan, sangat menentukan dalam proses mengenal, mengetahui dan pada akhirnya menetapkan rumus molekul yang sebenarnya dari senyawa tersebut.

Diantara metode identifikasi dan elucidasi struktur yang diperoleh dapat dilakukan dengan metode standar yang sudah dikenal untuk menentukan senyawa kimia dan termasuk derivat-derivatnya, antara lain:

### 9.1. Metode Spektroskopi

Metode spektroskopi saat ini sudah merupakan metode standar dalam penentuan struktur senyawa organik pada umumnya dan senyawa metabolit sekunder pada khususnya. Metode tersebut terdiri dari beberapa peralatan dan mempunyai hasil pengamatan yang berbeda, yaitu:

a. Spektroskopi UV

Merupakan metode yang akan memberikan informasi adanya kromofor dari senyawa organik dan membedakan senyawa aromatik atau senyawa ikatan rangkap yang terkonjugasi dengan senyawa alifatik rantai jenuh.

b. Spektroskopi IR

Metode yang dapat menentukan serta mengidentifikasi gugus fungsi yang terdapat dalam senyawa organik, yang mana gugus fungsi dari senyawa organik akan dapat ditentukan berdasarkan ikatan dari tiap atom dan merupakan bilangan frekuensi yang spesifik.

c. Nuklir Magnetik Resonansi Proton

Metode ini akan mengetahui posisi atom-atom karbon yang mempunyai proton atau tanpa proton. Di samping itu akan dikenal atom-atom lainnya yang berkaitan dengan proton.

d. Nuklir Magnetik Resonansi Isotop Karbon 13

Metode ini digunakan untuk mengetahui jumlah atom karbon dan menentukan jenis atom karbon pada senyawa tersebut.

e. Spektroskopi Massa

Digunakan untuk mengetahui berat molekul senyawa dan ditunjang dengan adanya fragmentasi ion molekul yang menghasilkan pecahan-pecahan spesifik untuk suatu senyawa berdasarkan  $m/z$  dari masing-masing fragmen yang terbentuk. Terbentuknya fragmen-fragmen dengan terjadinya pemutusan ikatan apabila disusun kembali akan dapat menentukan kerangka struktur senyawa yang diperiksa.

**Spektroskopi**, adalah pengukuran dari radiasi elektromagnetik oleh zat, yang dipakai untuk menentukan struktur organik.

Spektroskopi merupakan pengukuran dari interaksi antara radiasi elektromagnetik dengan zat-zat. Spektroskopi penting sekali untuk ahli kimia organik, karena absorpsi energi dari spectrum elektromagnetik dapat dikorelasikan dengan struktur dari senyawanya. Pengetahuan ini dapat dipakai untuk mendapatkan pengertian lanjutan mengenai ikatan suatu senyawa untuk menentukan rumus bangun suatu senyawa yang tak diketahui tau untuk mengukur banyaknya suatu senyawa tertentu. Dalam bab ini yang ditekankan adalah penentuan rumus bangun.



Penentuan rumus bangun dari suatu senyawa organik sangat penting, karena dengan mengetahui struktur dari suatu senyawa, kita dapat meramalkan sifat-sifat biologi dari suatu senyawa.

Dalam bab ini dengan singkat akan dipelajari tiga alat spektro yang dipakai dalam penentuan rumus bangun dari zat yaitu: spektroskopi infra merah (IR), spektroskopi ultra violet (UV) dan cahaya biasa dan spektroskopi resonansi magnetic nuklir (NMR).

Spektrum infra merah akan membantu kita mengidentifikasi gugus fungsional dalam sebuah molekul. Sinar biasa dan ultra violet membantu menentukan tingkat konjugasi dari ikatan pi dalam suatu senyawa dan sangat berguna dalam analisis kuantitatif. Spektrum resonansi magnetic-nuklir membantu menentukan kerangka karondan gugus hidrokarbon dari rumus bangun. Masing-masing alat memberikan keterangan yang berharga. Tetapi bila ketiga lat dipakai bersama-sama hasilnya kadang-kadang memberikan keterangan yang cukup sehingga rumus bangun yang lengkap dari suatu senyawa dapat diperkirakan tanpa percobaan kimia.

### **Radiasi Elektromagnetik**

Foton dari energi yang berlainan (gelombang atau frekuensi berlainan) menyebabkan perubahan getaran dalam ikatan yang berbeda, sehingga kita dapat menghubungkan gelombang atau frekuensi absorpsi dengan jenis ikatan dalam struktur senyawa. Kit mengukur panjang gelombang atau frekuensi yang diabsorpsi senyawa dalam sebuah alat yang disebut **spektrometer** atau **spektrofotometer**. Radiasi elektromagnetik dari suatu sumber radiasi akan melewati suatu cuplikan. Alat penangkap akan

menentukan apakah suatu radiasi dari panjang gelombang tertentu akan diabsorpsi atau tidak.

Tabel 9.1 adalah daftar dari tiga macam spektroskopi yang dibicarakan dalam bab ini, macamnya radiasi elektromagnetik yang diperlukan dan perubahan dalam molekul yang disebabkan karena absorpsi energi.

Tabel 9.1 Beberapa macam spektroskopi

Macam spektrokopi	Macam radiasi yang diperlukan	Perubahan dalam molekul
Infra merah (IR)	Inframerah ( $\lambda=2,5-6 \mu\text{m}$ )	Rangsangan getaran
Ultra violet (UV)-cahaya biasa	UV-cahaya biasa ( $\lambda=200-750 \text{ nm}$ )	Perpindahan elektron ke orbital <sup>a</sup> energi yang lebih tinggi
Resonansi magnetik nuklir (NMR)	Radio <sup>b</sup>	

<sup>a</sup> Radiasi ultra violet dan cahaya biasa, dapat juga menyebabkan terjadinya reaksi kimia seperti terbelahnya molekul halogen menjadi radikal.

<sup>b</sup> Panjang gelombangnya tergantung dari inti yang dipelajari dan kekuatan bidang magnetik yang dipakai.

Spektroskopi infra merah membantu dalam mengidentifikasi jenis ikatan yang terdapat dalam suatu senyawa. Dengan diketahuinya jenis ikatan kovalen yang ada dan mana yang tidak, dapat kita perkirakan gugus fungsional yang ada atau tidak ada dalam suatu struktur. Sebagai contoh misalnya, bila suatu senyawa mempunyai ikatan O-H, maka senyawa dapat berupa asam karboksilat ( $\text{RCO}_2\text{H}$ ), alkohol ( $\text{ROH}$ ), atau suatu fenol ( $\text{ArOH}$ ).

## 9.2. Gugus fungsional dalam spektrum Infra Merah

Daerah spektrum infra merah *ke kiri* kira-kira antara 1400-1500  $\text{cm}^{-1}$  disebut **daerah gugus fungsional**. Bagian dari spektrum ini menunjukkan absorpsi yang timbul karena ikatan dan gugus. Kebanyakan puncak absorpsi dalam daerah spektrum ini dengan mudah dikenal berasal dari gugus fungsional yang khas. Tabel 9.2 adalah daftar frekuensi absorpsi dari berbagai gugus fungsional yang umum. Daftar yang berisi hubungan gugus fungsional dengan frekuensi absorpsi infra merahnya terdapat pada sampul belakang buku ini.

Page | 177

Daerah spektrum infra merah *ke kanan* yaitu 1400-1500  $\text{cm}^{-1}$  dinamakan **daerah sidik jari**. Absorpsi dari bermacam-macam perubahan ini menjadi kompleks dan umumnya sukar menunduk, menyebabkan daerah spektrum ini menjadi kompleks dan umumnya sukar diartikan. Tetapi, kita dapat mengenal suatu senyawa dengan membandingkan spektrum tersebut dengan spektrum senyawa yang sudah diketahui yang ada dalam buku-buku di perpustakaan. Bila ternyata spektrum yang tak dikenal tersebut mempunyai pola yang sama baik dalam daerah gugus fungsional maupun dalam daerah sidik jari, berarti senyawa sejenis.

Tabel 9.2 Frekuensi dari Absorpsi Infra Merah yang Biasa

Jenis Ikatan	Frekuensi absorpsi dalam ( $\text{cm}^{-1}$ ) <sup>a</sup>	
Karbon-karbon		
C=C (alkenil)	1600-1700	(5.9-6.2 $\mu\text{m}$ )
C-C (aril)	1450-1600	(6.2- 6.9 $\mu\text{m}$ )
C=C (alkenil)	2100-2250	(4.4-4.8 $\mu\text{m}$ )
Karbon-hidrogen		

Jenis Ikatan	Frekuensi absorpsi dalam (cm <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	
<i>sp</i> <sup>3</sup> C-H	2800-3000	(3.3-3.6 μm)
<i>sp</i> <sup>2</sup> C-H	3000-3300	(3.0-3.3 μm)
<i>sp</i> C-H	2820-2900	(3.4-3.5 μm)
Aldehida C-H	2700-2780	(3.6-3.7 μm)
Alkohol, eter, fenol, dan amin	3000-3700	(2.7-3.3 μm)
O-H	3000-3700	(2.7-3.3 μm)
N-H	900-1300	(8 -11 μm)
Alkohol C-O	900-1300	(8-11 μm)
Amin C-N	1050-1260	(7.9- 9.5 μm)
Eter C-O		
Senyawa <sup>d</sup> karbonil		
Aldehida C=O	1720-1740	(5.75-5.81 μm)
Keton C=O	1705-1750	(5.71-5.87 μm)
Karbonil C=O	1700-1725	(5.80-5.88 μm)
Ester C=O	1735-1750	(5.71- 5.76 μm)
Nitril		
C=N	2200-2400	(4.2- 4.5 μm)

**Radiasi infra merah** diabsorpsi oleh ikatan dan mendorong ikatan untuk merangsang getaran dengan energi yang lebih tinggi. Berbagai ikatan mengabsorpsi radiasi infra merah pada berbagai frekuensi, seperti terlihat pada ringkasan dalam Tabel 9.2. Spektrum infra merah adalah suatu alat yang menghubungkan persentase transmitansi dengan frekuensi (dalam jumlah gelombang cm<sup>-1</sup>) atau dengan panjang gelombang (μm).

### 9.3. Spektroskopi Ultraviolet dan sinar biasa

Radiasi foton Ultra violet dan sinar biasa mempunyai energi yang lebih tinggi dari foton infra merah. Baik radiasi UV atau sinar

biasa bila diabsorpsi oleh suatu senyawa, hasilnya adalah transisi elektron dari keadaan dasar (keadaan energi terendah) dari senyawa ke keadaan energi yang lebih tinggi karena adanya rangsangan. Transisi elektronik ini dapat dikorelasikan dengan panjangnya penyatuan ikatan pi begitu berguna untuk penentuan struktur suatu senyawa. Penggunaan spektroskopi UV dan sinar biasa yang utama adalah untuk analisis kuantitatif.

### Spektrum ultraviolet-sinar biasa

Panjang gelombang UV dan sinar biasa diukur dalam *nanometer* (nm) diman  $1 \text{ nm} = 10^{-9}$ . Ada juga satuan *angstrom*, di mana  $1 \text{ \AA} = 10^{-10}$  m atau satuan *milimikron* (m $\mu$ ), di mana  $1 \text{ m}\mu = 1 \text{ nm}$ .

Panjang gelombang dari sinar biasa yaitu radiasinya dapat kita lihat berkisar antara 400 nm (sinar violet) dan 750 nm (sinar merah). Panjang gelombang diantaranya memberikan warna biru, hijau, kuning, oranye dan arna-warna antara. Radiasi UV tak terlihat oleh mata tapi dapat menyebabkan luka bakar (misalnya luka bakar karena matahari), panjang gelombangnya dari 100 nm-400 nm.

Absorban yang dicatat rekorder disebut *absorban yang dilihat*. Karena absorban tergantung dari jumlah molekul pada jalan sinar, absorban yang dilihat biasanya dikonvesikan k dalam absorpsi molar ( $\epsilon$ ) suatu perhitungan yang mengoreksi harga konsentrasi yang dilihat dan panjangnya sampel dalam kuvet dijalani sinar.

$$\text{Absorpsi molar, } \epsilon = \frac{A}{C \times l}$$

Di mana

A = serapan (absorban) yang dilihat

C = konsentrasi dalam Molar

l = panjang kuvet (cm)

180 | Page

Radiasi ultra violet dan reaksi sinar biasa (sinar tampak) adalah radiasi dengan energi lebih tinggi dari sinar infra merah. Macam radiasi ini menyebabkan elektron terdorong untuk merangsang elektron naik ke orbital dengan energi lebih tinggi. Yang lebih menarik adalah spektrum ultraviolet dari senyawa dengan ikatan pi terkonjugasi. Lebih panjang konjugasi, lebih mudah untuk mendorong elektron dan lebih banyak kemungkinan senyawa berwarna. Dalam spektrum ultraviolet dan sinar tampak panjang gelombang dari absorpsi maksimum disebut  $\lambda_{\text{maks}}$ . Absorpsi molar  $\epsilon$  adalah ukuran dari jumlah radiasi yang diabsorpsi.

#### 9.4. Spektroskopi nuklir magnet resonansi (NMR)

**Spektroskopi NMR** berdasarkan kemampuan dari inti dengan putaran ( $H^1$  dan  $C^{13}$ ) untuk melakukan perubahan dalam keadaan putaran ("flip") dalam suatu medan magnet bila tergantung pada radiasi elektromagnetik.

**Perubahan kimia** ( $\delta$ ) adalah jarak dari signal TMS yang dipasang pada titik 0 s dan signal yang dicari. Absorpsi NMR oleh kebanyakan senyawa organik *di bawah* atau ke kanan dari puncak TMS. Gugus elektronegatif terdekat menaikkan perubahan kimia dari suatu proton dengan cara membuka *pelindungnya*. Elektron pi juga mempengaruhi perubahan kimia, biasanya menaikkan. Tabel 9.3 adalah daftar beberapa perubahan kimia yang khas.

Dalam spektrum proton NMR, proton yang secara magnetik tidak ekuivalen memberikan perubahan kimia yang berlainan. Proton

tetangga yang tidak saling ekuivalen akan saling memecah signal kedalam gugus yang puncaknya lebih kecil. Dalam hal yang mudah, rumus  $n+1$  berlaku, pola pecahan terdiri dari  $n+1$  puncak diman  $n$  adalah jumlah proton tetangga.

Dalam spektrum proton NMR, luas daerah relatif di bawah sinyal pokok sebanding dengan jumlah proton yang memberi dorongan pada sinyal.

Spektrum NMR karbon 13 ada dua tipe yaitu: spektrum proton tidak bergandengan, dan spektrum proton bergandengan. Pada spektrum proton tak bergandengan sinyal untuk tiap karbon (atau tiap gugus dari karbon yang secara magnetik ekuivalen) kelihatan tunggal, tak terpecah oleh bagian lain dari molekul. Dalam spektrum proton bergandengan, signal untuk tiap karbon (atau gugus dari karbon yang secara magnetik ekuivalen) akan terpecah oleh proton yang terikat langsung pada karbon tersebut. Di sini berlaku juga rumus  $n + 1$ .

Spektroskopi nuklir magnetik resonansi melibatkan perubahan keadaan perputaran momen nuklir magnetik, ketika intinya mengabsorpsi radiasi elektromagnetik dalam suatu lapangan magnet yang kuat. Dua macam spektroskopi NMR yang dipakai sekarang adalah NMR  $H^1$  (proton) dan NMR  $C^{13}$ , (karbon-13). Spektrum dari nmr proton sangat berguna untuk menentukan bagian hidrokarbon dari suatu senyawa. Pada tahun-tahun terakhir ini spektroskopi nmr proton dipakai sebagai alat standard dalam proyek kedokteran untuk mengukur berat jenis jaringan sehingga dapat menunjukkan tempat tumor pada jaringan tersebut. Spektroskop NMR  $C^{13}$ , suatu alat paling baru dipakai untuk

mengidentifikasi perbedaan macam-macam karbon dalam suatu senyawa.



# **Bab 10**

## **PROSPEK PEMANFAATAN KIMIA HASIL HUTAN**

---

**I**ndonesia dikenal sebagai salah satu negara yang memiliki luas hutan terbesar di dunia, walaupun bukan urutan pertama dari ukuran luas, namun hutan Indonesia memiliki kelebihan yaitu selain cahaya matahari yang tersedia sepanjang tahun disertai curah hujan yang relatif tinggi, hutan Indonesia berada pada variasi geografi, topografi dan sejarah geologis yang dinamis. Hal ini menyebabkan terbentuknya berbagai macam formasi hutan, mulai dari *hutan pantai*, *hutan mangrove/payau*, *hutan rawa*, *hutan rawa gambut*, *hutan hujan dataran rendah*, *hutan hujan pegunungan bawah*, *hutan hujan pegunungan atas*, *hutan musim bawah*, *hutan musim tengah dan atas*, *hutan kerangas*, *hutan savana*, *hutan pada tanah kapur*, *hutan pada batuan ultra basa*, *hutan riparian* atau *tepi sungai*. Berbagai formasi hutan tersebut pada akhirnya menghasilkan tingkat keanekaragaman hayati tumbuhan yang tinggi, dan dunia mengakui bahwa hutan Indonesia memiliki keanekaragaman jenis tumbuhan paling besar di dunia. Ada laporan bahwa hutan tropik Indonesia memiliki lebih dari 30.000 jenis tumbuhan berbunga, dan ini merupakan suatu potensi yang luar biasa khususnya dilihat dari kaca mata kesehatan, sebagai sumber bahan obat-obatan. Sementara itu menurut Heyne, dari 171 suku tumbuhan tinggi yang mencangkup 2799 jenis tumbuhan berguna dilaporkan sebanyak 1306 jenis dari 153 suku dinyatakan sebagai tumbuhan obat, data ini diluar tumbuhan rendah. Belum banyak diinformasikan bahwa kekayaan hayati mikroorganisme dari tanah dan hutan Indonesia, dan ini pun diyakini meliputi berbagai macam jenis mikroba.

Dari sisi lain, sekitar 62% (=  $3,1 \times 10^6 \text{ km}^2$ ) dari seluruh wilayah negara Indonesia tercinta ini merupakan lautan, yang terdiri dari,

10% lautan teritorial (jalur 12 mil), dan 90% adalah perairan pedalaman atau kepulauan. Berbeda dengan bahan hayati yang berasal dari daratan yang relatif telah banyak dikenal dan digunakan khususnya dalam kesehatan, untuk bahan hayati asal bahari boleh dikatakan masih relative sedikit yang diketahui, padahal dilaporkan bahwa lautan memiliki lebih dari 30.000 jenis ganggang, demikian juga dengan binatang bahari seperti kelompok *Echinodermata* dilaporkan banyak sekali jenisnya. (Di Indonesia yang sudah tercatat untuk ganggang sampai awal tahun 1990 ada sekitar 800 jenis). Laporan penelitian aktivitas biologi bahan hayati bahari (termasuk tumbuhan laut dan binatang laut seperti *Echinodermata*) menunjukkan juga aktivitas-aktivitas biologi sebagaimana diberikan oleh tumbuhan yang hidup di darat.

Keanekaragaman hayati (khususnya keanekaragaman tumbuhan) tentunya memberikan juga keanekaragaman struktur kimia yang terkandung di dalam tumbuhan tersebut, dan ini dapat memberikan konsekuensi logis pada keanekaragaman aktivitas biologinya, termasuk aktivitas farmakologi.

### 10.1. Sebagai bahan Obat

Penggunaan bahan alam (tumbuhan, hewan dan mineral) oleh manusia sebagai obat, diperkirakan sejak adanya peradaban manusia sendiri. Sejarah mencatat bahwa fitoterapi atau terapi menggunakan tumbuhan dan juga terapi menggunakan bahan alam lain telah dikenal oleh masyarakat sejak masa sebelum masehi.

Alasan kenapa suatu tumbuhan digunakan sebagai obat adalah sulit untuk ditelusuri, tapi meskipun demikian ada pendapat bahwa suatu tumbuhan digunakan sebagai obat didasarkan pada

tanda-tanda fisik (rasa, warna, bentuk) yang ada pada tumbuhan atau bagian tumbuhan tersebut, dan tanda-tanda tersebut diyakini berkaitan dengan tanda-tanda penyakit atau tanda-tanda penyebab penyakit yang akan diobatinya, misalnya, tumbuhan yang rasanya pahit dianggap bisa menetralkan kencing manis, akar, rebung bambu kuning dipakai sebagai obat penyakit kuning, *Raulwolfia* bentuknya seperti ular, maka secara tradisional digunakan sebagai obat digigit ular, dan organ tumbuhan berbentuk seperti tahi cacing (buah *Chenopodium*), maka tumbuhan itu digunakan sebagai obat cacing. Pengetahuan penggunaan tumbuhan sebagai obat tersebut yang akhirnya sampai era kita sekarang ini, awalnya disampaikan dari orang ke orang, kemudian dari keluarga ke keluarga, suku ke suku, generasi ke generasi.

Bukti adanya penggunaan bahan alam terutama tumbuhan sebagai obat pada masa lalu di Negara kita antara lain dapat ditemukan dalam naskah lama pada daun lontar "*Husodo*" (Jawa), "*Usada*" (Bali), "*Lontarak pabbura*" (Sulawesi Selatan), dan dokumen lain seperti Serat Primbon Jampi, Serat Racikan Boreh Wulang nDalem, dan juga pada dinding candi Borobudur dapat dilihat adanya relief tumbuhan yang menggambarkan orang sedang meracik obat (jamu) dengan tumbuhan sebagai bahan bakunya. Selain itu bukti masa lalu yang berkaitan dengan adanya penggunaan bahan alam (terutama tumbuhan) sebagai obat terekam dalam berbagai dokumen seperti Huang Ti Nei Ching Su Wen (The Yellow Emperor's Medicine), Papyrus Smith, Papyrus Ebers, Ayurveda, yang ditulis pada masa jauh sebelum masehi. Atau dari segi tokoh fitoterapi masa lalu kita kenal Hippocrates (459-370

SM), Dioscorides (40-80), Claudius Galeinus atau Galen (131-200 M), Ibnu Sina atau Avenicena (980-1063 M).

Dari daftar obat esensial yang dilaporkan WHO, dapat dilihat bahwa obat yang diperoleh secara sintetik mencapai 48,9%, berasal dari berbagai bagian tumbuhan 11,1%, hasil sintesis parsial 9,5%, asal mineral 9,1%, asal hewan 8,7%, asal jasad renik 6,4%, berupa vaksin 4,3%, dan berupa serum 2%.

Adalah suatu kenyataan, bahwa zat berkhasiat yang digunakan di Indonesia dalam pengobatan formal umumnya merupakan senyawa sintetik, dan umumnya bahan tersebut masih diimpor, dan adalah suatu kenyataan juga bahwa di Indonesia ada ("pernah ada") industri zat berkhasiat secara sintesis (misalnya paracetamol), tapi perkembangannya kurang menggembirakan karena tersaingi oleh produksi negara lain yang harganya lebih murah dan juga karena bahan bakunya masih impor.

Pada umumnya hambatan dalam pengembangan produksi bahan baku (zat berkhasiat) secara sintesis antara lain adalah (a) belum berkembangnya industri hulu, terutama industri kimia dasar yang menunjang industri zat berkhasiat, (b) produksi skala ekonomis sulit dicapai karena kebutuhan pasar dalam negeri relatif kecil, (c) pasar internasional zat berkhasiat termasuk bahan pemulanya dikendalikan oleh beberapa perusahaan multinasional, (d) biaya investasi relatif besar, karena pembuatan zat berkhasiat umumnya merupakan proses yang panjang.

#### *Potensi Pasar Produk Tumbuhan*

Pada saat ini produk hayati terutama tumbuhan obat telah digunakan oleh berbagai lapisan masyarakat dunia baik di negara

berkembang ataupun negara maju, dan WHO memperkirakan bahwa 80% penduduk negara berkembang masih mengandalkan pemeliharaan kesehatan pada pengobatan tradisional, dan 85% pengobatan tradisional dalam praktiknya menggunakan atau melibatkan tumbuh-tumbuhan, dan sebagai bentuk kepeduliannya terhadap tumbuhan obat, WHO telah menerbitkan buku antara lain *WHO Guidelines for the assessment of the herbal medicine*, *Quality control methods for medicinal plant material*, *WHO monographs on selected medicinal plants*, dan pada buku yang ketiga memuat monografi tumbuhan obat yang setiap monografinya terdiri dari dua bagian yaitu (1) spesifikasi berkaitan dengan jaminan kualitas seperti ciri botani, distribusi, test identitas, kemurnian, penetapan kadar dan senyawa aktif atau kandungan utama (2) resume penggunaan klinik, farmakologi, kontraindikasi, peringatan, efek yang tidak diinginkan, dan dosis. Penerbitan ini bertujuan dapat dijadikan pedoman dalam penggunaan tumbuhan obat yang aman, bermanfaat dan berkualitas.

Sudah bukan rahasia lagi bahwa di banyak negara maju khususnya negara barat sejak tahun 1970an menunjukkan indikasi adanya kecenderungan peningkatan penggunaan tumbuhan sebagai obat dan kecenderungan ini dikenal sebagai Gelombang Hijau Baru (*New Green Wave*) atau Tren Gaya Hidup Kembali ke Alam. Parameter yang menunjukkan tentang adanya hal tersebut adalah munculnya banyak toko "makanan kesehatan" di banyak negara barat yang menjual apa yang disebut *Herbal Tea*.

Di Amerika Serikat, jumlah pengguna tumbuhan dan produk tumbuhan obat untuk dua sampai tiga dekade terakhir telah menjadi suatu fenomena yang luar biasa, yaitu telah menjadi suatu

segmen pasar yang tumbuh sangat cepat. Hasil survei dilaporkan bahwa pada tahun 1994 pasar ini mencapai omzet US\$1,6 Miliar, kemudian tahun 1996, dilaporkan sekitar 30% orang Amerika Serikat dewasa (sekitar 60 juta orang) menggunakan produk tumbuhan obat, dengan uang yang dikeluarkan diperkirakan mencapai US\$3,24 Miliar, dan perdagangan tahun berikutnya (1997) dilaporkan mencapai US\$5,1 Miliar, sementara itu, dan laporan awal tahun 2000an menginformasikan bahwa perdagangan tumbuhan obat dan obat alternatif lainnya untuk tahun 2001 mencapai US\$40 Miliar. Adanya pertumbuhan yang tinggi dalam perdagangan produk tumbuhan dan potensinya untuk menghasilkan keuntungan yang besar dalam perdagangan tersebut, serta adanya perubahan sosial masyarakat amerika yang berupa pandangan positif terhadap produk obat alami telah menarik industri perbankan untuk membantu investasi finansial dalam bisnis sektor ini. Dari segi kebijakan hal ini pun telah mendorong usaha pengaturan yang harus dilakukan untuk evaluasi kualitas, keamanan, manfaat terapi dan pedoman klinik dari produk tumbuhan sehingga pemakaiannya dapat dipertanggung jawabkan.

Di USA obat dari tumbuhan ini disebut *herbal drug*, *herbal medicine*, *phytomedicine* atau *herb/herbal*. Dari segi pengaturannya dapat digolongkan *pertama* kedalam suplemen makanan (*food supplement*) atau suplemen diet (*dietary supplement*) yang diatur dengan ***Dietary Supplement Health and Education Act (DSHEA) tahun 1994***, atau *kedua* dapat dimasukkan kedalam golongan obat yang diatur dengan ***Federal Food, Drug and Cosmetic Act***. Jika dimasukkan dalam status sebagai suplemen makanan atau diet, maka produk **tidak boleh diklaim** sebagai obat atau menggunakan

pernyataan "terapeutik" beserta implikasinya, seperti sebagai bahan untuk diagnosis, penyembuhan atau pencegahan penyakit.

Produk tumbuhan untuk masuk dalam status obat di Amerika Serikat relatif sulit, pada dasarnya FDA menghendaki perlakuannya sama dengan untuk obat baru, padahal jika disamakan dengan obat baru, maka untuk setiap obat perlu waktu banyak (rata-rata 10-15 tahun) untuk penelitiannya dengan biaya sekitar US\$ 500 juta untuk setiap obat. Terhadap kebijakan FDA ini, pernah ada suatu petisi dari industri produk tumbuhan yang tergabung dalam *European-American Phytomedicine Coalition (EAPC)* yang menyarankan agar FDA menetapkan status produk tumbuhan menjadi obat OTC dengan hanya mengkaji apa yang telah ditetapkan di Eropa.

Produk tumbuhan obat di Eropa dikenal dengan beberapa nama antara lain disebut *Phytomedicine, Plantmedicine, Phytopharmaca, Phytopharmaceutica, Vegetable Drug, Natural Remedies, Herbal Tea, Alternative Form of Treatment, Complementary Drug*, dan nama resmi di Uni Eropa sejak November 1997 adalah **Herbal Medicinal Product**.

Ada laporan bahwa masyarakat Eropa pada tahun 1986 membelanjakan uangnya untuk membeli produk tumbuhan obat dan suplemen makanan mencapai US\$560 juta, dan 10 tahun kemudian (1996), dilaporkan bahwa penjualan tumbuhan obat di Uni Eropa mencapai US\$7 Miliar, dengan penjualan paling tinggi di Jerman (US\$3,5 Miliar), kemudian Perancis (US\$1,8 Miliar), Italia (US\$0,7 Miliar), UK (US\$0,4 Miliar), Spanyol (US\$0,3 Miliar), Belanda (US\$0,1 Miliar), dan negara Uni Eropa lain (US\$0,13 Miliar).

Pada tahun 1978, Menteri kesehatan Jerman membentuk apa yang disebut dengan "Commission E" suatu panel beranggotakan



para pakar untuk mengevaluasi keamanan dan manfaat tumbuhan yang tersedia di apotek untuk penggunaan umum. Komisi mengkaji lebih dari 300 tumbuhan obat, dan hasil kajiannya dipublikasikan sejak 1983 oleh German Federal Health Agency (Federal Institute for Drugs and Medical Devices) dalam The German Federal Gazette yang sampai 1995 meliputi 380 monograf (254 disetujui, 126 ditolak) ditambah 81 harus direvisi. Monografi ini berisi panduan untuk masyarakat umum, praktisi kesehatan dan perusahaan yang membutuhkan untuk registrasi tumbuhan obat. Monografi ini antara lain berisi data terapi seperti penggunaan, kontraindikasi, efek samping, dan interaksi obat. Sebagai catatan sejak 1993, diinformasikan bahwa semua mahasiswa kedokteran di Jerman harus lulus ujian dalam fitoterapi sebagai prakondisi untuk praktik dokternya.

Suatu hal yang perlu dicatat dalam kaitannya dengan produk tumbuhan obat di Eropa, pada tahun 1986 dibentuk lembaga dengan nama ESCOP (*European Scientific Cooperative on Phytotherapy*) yang sejak 1997 telah menerbitkan monografi tumbuhan yang dapat dijadikan sebagai standar tumbuhan untuk digunakan dalam kedokteran dan farmasi di negara anggotanya dan monografi ini dijadikan juga sebagai standard impor tumbuhan obat atau tumbuhan aromatik dari negara lain. Organisasi masyarakat ilmiah seperti ESCOP ini (juga yang di Amerika Serikat seperti *American Botanical Council, Herb Research Foundation, American Herbal Product Association, American Herbalists Guild*, ataupun lembaga pemerintah *Office of Dietary Supplement*) bertujuan untuk memberi informasi yang seimbang tentang manfaat dan mudarat produk obat alami kepada masyarakat,

meningkatkan status ilmiah produk obat alami, dan mengharmonisasikan status pengaturannya pada negara-negara anggotanya.

192 | Page

Di *Indonesia* sendiri, potensi pasar produk tumbuhan obat, antara lain dapat dilihat dari jumlah perusahaan pembuat obat tradisional (OT) (yang kita tahu bahwa bahan baku OT utamanya adalah tumbuh-tumbuhan). Jumlah perusahaan ini dari tahun ke tahun terus bertambah, data untuk IKOT (Industri Kecil Obat Tradisional) sampai dengan 1990 yang mendapat izin ada 259 buah, sampai tahun 1997 (masa awal krisis ekonomi) ada 458 buah, dan tahun 2000 (853 buah), 2003 (905 buah) dan akhir 2005 ada 1037 buah.

Sementara itu untuk IOT (Industri Obat Tradisional) sampai tahun 1996 (61 buah), tahun 1998 (79 buah), tahun 2000 (87 buah), 2003 (97 buah) dan akhir 2005 ada 129 buah. Jadi total IKOT dan IOT pada akhir 2005 ada 1166 buah. Di samping itu penyebaran industri OT ini tidak hanya berada atau terpusat di Pulau Jawa saja tapi sudah menyebar ke seluruh propinsi. Hal yang lebih menarik lagi adalah suatu kenyataan bahwa industri farmasi yang selama ini memproduksi obat-obat dari senyawa sintesis yang digunakan dalam kedokteran formal, pada saat ini (terutama setelah krisis ekonomi 1998) ada kecenderungan mereka memproduksi juga produk-produk tumbuhan obat dan bahkan beberapa produknya sudah dipasarkan.

### Permasalahan

Jika melihat uraian potensi pasar dan potensi hayati alam Indonesia tadi, maka tidak salah kalau dikatakan bahwa Indonesia memiliki prospek hayati (tumbuhan) yang besar khususnya untuk bidang kesehatan, tapi perlu diingat bahwa sumber daya alam yang melimpah tidak akan langgeng jika tidak dikelola dengan baik. Adalah suatu kenyataan bahwa bahan baku yang digunakan sebagai tumbuhan obat di Indonesia sampai saat ini sebagian besar diperoleh dari tumbuhan liar, bukan tumbuhan hasil budidaya, dan pemanenan langsung tumbuhan liar yang melampaui batas kemampuan regenerasinya di alam tampaknya merupakan suatu faktor penting yang mengancam kelestarian tumbuhan obat. Dan perlu dicatat bahwa panen yang berlebihan ini pada dasarnya tidak terlepas dari permintaan pasar yang tinggi. Beberapa jenis tumbuhan yang telah dikategorikan langka karena pemanenan berlebihan antara lain *Pimpinella pruatjan Molkenb.* (purwoceng), *Alyxia reindwadtii Bl.* (pulasari), *Strychnos ligustrina R.Br.* (bidara laut), *Alstonia scholaris R.Br.* (pule, lame), *Rauwalfia serpentina Benth.* (pule pandak). Sebetulnya kelangkaan tersebut tidak hanya disebabkan oleh panen yang berlebihan tapi juga disebabkan faktor lain seperti perambahan hutan, perladangan berpindah, dan konversi lahan yang akibatnya hal ini dapat merusak habitat, atau juga karena eksploitasi hasil hutan kayu, yang kebetulan jenis kayu tersebut masuk tumbuhan obat.

Tumbuhan dalam dunia kesehatan khususnya dalam farmasi, pada dasarnya bisa digunakan sebagai (1) sumber simplisia atau ekstrak yang dapat langsung digunakan untuk bermacam tujuan (2) sumber senyawa aktif atau model senyawa untuk sintesis, (3)

diambil senyawanya sebagai prazat untuk membuat senyawa semisintesis dan (4) kandungan senyawa kimianya digunakan sebagai bahan pembantu. Prioritas mana yang akan dipilih harus benar-benar dipertimbangkan dengan matang dan tidak tertutup kemungkinan untuk keempatnya kita lakukan.

Simplisia dan atau ekstrak, potensi pasarnya seperti diuraikan diatas sangat besar dan juga dari segi biaya relatif kecil, begitupun teknologi yang dibutuhkan tidak terlalu sulit, namun ada hal yang penting di sini adalah standardisasi dari mulai bahan baku (tumbuhan), proses, sampai dengan produknya, dan untuk mencapai itu mau tidak mau penggunaan tumbuhan hasil budidaya yang sesuai GAP sudah merupakan keharusan yang tidak bisa ditawar lagi.

Untuk aktivitas farmakologi apa yang dipilih atau sebagai obat apa yang akan diproduksi, ini pun harus dipertimbangkan dengan baik, harus mempertimbangkan keadaan pasar artinya kalau di pasar sudah ada obatnya yang banyak dan murah untuk penyakit tertentu, maka jangan memproduksi produk untuk penyakit tersebut kecuali kalau memang potensinya mengungguli produk yang ada, dan tentunya juga mempertimbangkan pola penyakit yang ada adalah sangat bijak.

Jika untuk digunakan sebagai sumber senyawa aktif, model struktur, ataupun sebagai prazat tentunya biayanya akan relatif lebih besar, namun walaupun mahal hal ini harus juga ada yang melakukan, terutama dalam rangka pengembangan SDM yang kita miliki dan sekaligus pengembangan keilmuan. Prioritas mana yang dipilih hendaknya bisa dilakukan dan jangan sampai setiap ganti pengambilan keputusan, kebijakan juga berubah, sebagaimana hal

ini sering terjadi. Prospek obat herbal di Indonesia di masa mendatang akan cerah. Bila bahan-bahan herbal ini telah memenuhi syarat *evidence based medicine*, maka obat herbal akan menjadi jenis obat yang diminati masyarakat karena harganya terjangkau dan bahannya mudah didapat. Bila standarisasi bahan yang terkandung dalam syarat *evidence based medicine* itu dipenuhi, maka obat herbal dengan harga terjangkau dan bahan yang mudah didapat bisa terpenuhi. Hal yang paling mendasar yaitu *standard operational procedur* (SOP) dalam penanaman tumbuhan obat herbal. Kandungan logam berat bisa terdapat dalam tanaman obat karena jenis tanah yang sudah tercemar. Hal ini yang harus diperhatikan, karena standarisasi itu diperlukan untuk menjaga kualitas obat herbal. Jika obat herbal berasal dari tanaman yang biasanya sudah digunakan masyarakat kita, maka percobaan tidak perlu dimulai dari hewan, karena bisa langsung pada manusia yaitu masyarakat yang sudah mencoba langsung selama ratusan tahun dan tidak ada efek samping.

Sementara di negara kita jumlah tanaman obat itu beraneka macam keragamannya, baik tumbuhan darat maupun laut yang sudah diolah dan dipasarkan, tetapi hampir sebagian besar dokter di Indonesia belum merekomendasikan penggunaan obat tradisional karena belum memenuhi standar akademik ilmiah (*evidence based medicine*) yang merupakan standarisasi bahan yang terkandung dalam obat herbal. Standarisasi diperlukan, karena ada hubungan antara dosis dengan efek obat herbal. Kalau tidak distandarisasi maka dosisnya tidak bisa dipastikan, demikian pula efeknya (Syarif, 2003?).

Penggunaan obat dari bahan alam telah banyak digunakan masyarakat Indonesia untuk mendapatkan manfaat kesehatan. Salah satu tumbuhan obat yang saat ini banyak digunakan dan yang memiliki prospek baik adalah binahong atau *Anredera scandens* (L.) Moq.

Binahong atau *Anredera scandens* (L.) Moq merupakan jenis tanaman menjalar yang biasa digunakan sebagai obat oleh masyarakat Indonesia. Kebutuhannya saat ini semakin meningkat sehingga diperlukan keseragaman kualitas dan kuantitas metabolit sekundernya. Perbedaan lingkungan tempat tumbuh tanaman akan dapat mempengaruhi kualitas metabolit sekunder yang dihasilkan oleh tanaman tersebut. Permasalahan tersebut dapat dikendalikan melalui kultur jaringan tanaman. Senyawa baru yang memiliki potensi bioaktivitas pun dapat dihasilkan dengan cara memanipulasi media kultur.

## 10.2. Industri Gondorukem

Salah **satu** komoditas hasil hutan yang berasal dari tanaman pinus yang memiliki prospek baik untuk dikembangkan khususnya di Pulau Jawa adalah Gondorukem dan minyak terpentin. Bahan baku yang dipakai pada industri Gondorukem adalah getah yang berasal dari jenis pohon Pinus. Ada bermacam-macam jenis pohon Pinus di dunia yang bisa disadap. Di Indonesia jenis pohon Pinus yang disadap adalah Pinus merkusii.

Semakin majunya teknologi serta teknik pengolahan getah pinus (khususnya untuk pengolahan gondorukem dan terpentin), akan menghasilkan produk dengan kualitas tinggi. Pabrik gondorukem dan terpentin diproyeksikan selain untuk memenuhi

kebutuhan gondorukem dan terpentin dalam negeri, juga untuk memenuhi kebutuhan ekspor. Hal ini mendorong untuk menggalakan kegiatan ekspor non migas, sehingga akan memberikan kontribusi kepada negara khususnya melalui ekspor hasil hutan berupa produk non kayu. Sebagai contoh produk gondorukem dan terpentin Sindangwangi (Perhutani unit III Jawa Barat) diekspor ke berbagai penjuru dunia seperti: Singapura, Jepang, India, USA, Kanada, Spanyol, Nigeria, dll. Produk tersebut diolah kembali sebagai bahan industri untuk pembuatan kertas, sabun, tekstil, tinta cetak, bahan isolasi listrik, dll.

*Kehadiran Industri Gondorukem di Perhutani, didirikan dalam rangka memanfaatkan tegakan-tegakan Pinus sebelum ditebang, karena sejak umur 11 tahun tegakan Pinus bisa disadap. Tetapi dalam perjalanan waktu ternyata industri Gondorukem menjadi penting karena bisa memberikan andil dalam pengumpulan penghasilan Perusahaan. Dalam perkembangannya produk Gondorukem banyak dimanfaatkan oleh industri kertas, tinta, cat, karet, percetakan, farmasi dan lain-lain, sedangkan produk Terpentin banyak dimanfaatkan oleh industri cat, antiseptik, parfum, kamper dan lain-lain.*

### **10.3. Pemanfaatan Sarang Burung Walet**

Dewasa ini di dunia dikenal 2 jenis sarang burung walet yakni sarang burung walet yang dipanen di gua-gua di pegunungan, serta sarang burung walet yang dipanen di atap rumah-rumah tua yang lebih populer sebagai sarang burung walet rumahan. Burung walet yang membuat sarangnya di atap rumah tua biasanya telah dibudidayakan oleh keluarga atau perusahaan yang menjalankan

bisnis seperti ini sejak lama. Karena sifatnya yang alami dan langka (banyak pemanen sarang burung walet yang menemui ajalnya setiap tahun saat memanen di gua) harga jual sarang burung walet gua jauh lebih mahal dibandingkan sarang walet rumahan. Di pasaran juga dikenal istilah sarang burung walet bersih dan kotor. Yang bersih adalah sarang burung walet yang sudah dicuci dan dibersihkan serta siap untuk dimasak.

Sarang burung walet umumnya mudah didapatkan di pasar atau toko obat di pecinan. Biasanya dijual dalam kemasan atau kiloan. Di restoran sarang burung walet biasanya disajikan dalam bentuk sup atau manisan sebagai makanan penutup. Yan Wo begitu namanya dilafalkan dalam bahasa Mandarin, sudah selama berabad-abad dijadikan makanan kaum kelas atas. Kandungan gizinya yang tinggi membuatnya dipercaya memiliki khasiat sebagai aphrodisiac yang di masa tertentu hanya bisa dinikmati oleh kaum bangsawan di Tiongkok Kuno. Banyak *sinshe* dan ahli pengobatan China tradisional yang mencampurkan sarang burung walet ke dalam tonik penguat. Belakangan sup sarang burung walet dikemas dan diproduksi secara modern sebagai salah satu tonik penambah energi. Sayang harganya sangatlah mahal sehingga walau jaman telah modern dan kaum bangsawan tak lagi memonopoli segala segi di muka bumi ini, sarang burung walet masih tak terjangkau oleh semua orang.

#### **10.4. Gaharu**

Gaharu sebagai komoditas hasil hutan bukan kayu (HHBK) pada saat ini keberadaannya semakin langka dan sangat dicari. Perburuan gaharu yang intensif karena permintaan pasar yang



sangat besar menyebabkan gaharu alam dari hutan belantara Indonesia tidak mudah ditemukan. Sehingga pemerintah menurunkan kuota perdagangan gaharu alam untuk mengerem laju kepunahannya. Demikian juga secara internasional terdapat kesepakatan untuk memasukkan beberapa spesies tanaman penghasil gaharu menjadi tanaman yang dilindungi. Proyek pengembangan gaharu budi daya, menjual bibit gaharu *A. mallacensis*, *A. crassna*, menjual gaharu chips, minyak gaharu, gaharu olahan.

*Sebelumnya, ekspor gaharu Indonesia tercatat lebih dari 100 ton pada tahun 1985. Pada periode 1990-1998, tercatat volume ekspor gaharu mencapai 165 ton dengan nilai US\$ 2.000.000. Pada periode 1999-2000 volume ekspor meningkat menjadi 456 ton dengan nilai US\$ 2.200.000. Sejak akhir tahun 2000 sampai akhir tahun 2002, volume ekspor menurun menjadi sekitar 30 ton dengan nilai US\$ 600.000. Penurunan tersebut disebabkan semakin sulitnya gaharu didapatkan. Selain itu, pohon yang bisa didapatkan di hutan alam pun semakin sedikit yang diakibatkan penebangan hutan secara liar dan tidak terkendali serta tidak adanya upaya pelestarian setelah pohon tersebut ditebang.*

*Tegakan gaharu alam ditemukan di hutan seperti di Sumatra, Kalimantan, Sulawesi, Maluku dan Papua. Para pemburu gaharu pada dasarnya mengetahui karakteristik tegakan gaharu yang menghasilkan gubal gaharu. Akan tetapi masa kejayaan gaharu telah menyebabkan banyak orang yang tidak berkompeten juga memburu gaharu sehingga banyak pohon yang tidak menghasilkan gaharu juga ditebang sehingga keberadaannya semakin berkurang secara drastis.*

Salah satu alternatif yang kemudian dikembangkan oleh banyak pihak adalah dengan membudidayakan tanaman gaharu. Seperti halnya yang telah dikembangkan secara besar-besaran di Vietnam demikian pula di Malaysia. Pengembangan tanaman gaharu di Indonesia belumlah populer karena belum diketahui secara pasti nilai ekonomisnya. Namun dengan gencarnya penelitian oleh berbagai pihak sehingga ditemukan metode atau teknologi yang cukup menjanjikan dapat membantu tanaman memproduksi gubal gaharu.

Jenis-jenis tanaman yang dapat dikembangkan adalah jenis tanaman yang selama ini dikenal sebagai penghasil gaharu seperti *Aquilaria malaccensis*, *A. microcarpa*, *A. beccariana*, *A. hirta*, *A. filaria*, *A. crassna*, *A. agallocha*, *A. baillonii*, *A. khasiana*, *A. grandiflora*, *A. borneensis*, *A. sinensis*, *Gonystylus bancanus*, *Gyrinops verstegii*.

a. Perkembangan Gaharu di Indonesia

Gaharu adalah salah satu komoditas Hasil Hutan Bukan Kayu (HHBK) komersial yang bernilai jual tinggi. Bentuk produk gaharu yang merupakan hasil alami dari kawasan hutan yang dapat berupa cacahan, gumpalan atau bubuk. Nilai komersial gaharu sangat ditentukan oleh keharuman yang dapat diketahui melalui warna serta aroma kayu bila dibakar, masyarakat mengenal kelas dan kualitas dengan nama gubal, kemedangan dan bubuk. Selain dalam bentuk bahan mentah berupa serpihan kayu, saat ini melalui proses penyulingan dapat diperoleh minyak atsiri gaharu yang juga bernilai jual tinggi.

Kata "gaharu" sendiri ada yang mengatakan berasal dari bahasa Melayu yang artinya "harum" ada juga yang bilang berasal

dari Bahasa Sansekerta, yaitu "aguru" yang berarti kayu berat (tenggelam) sebagai produk damar, atau resin dengan aroma, keharuman yang khas. Gaharu sering digunakan untuk mengharumkan tubuh dengan cara pembakaran (fumigasi) dan pada upacara ritual keagamaan. Gaharu dengan naloewood", merupakan substansi aromatik (*aromatic resin*) berupa gumpalan atau padatan berwarna cokelat muda sampai cokelat kehitaman yang terbentuk pada lapisan dalam dari kayu tertentu yang sudah dikenal sejak abad ke-7 di wilayah Assam India yang berasal dari jenis *Aquilaria agaloccha* rotb, digunakan terbatas sebagai bahan pengharum dengan melalui cara fumigasi (pembakaran). Namun, saat ini diketahui gaharu pun dapat diperoleh dari jenis tumbuhan lain famili *Thymeleaceae*, *Leguminaceae*, dan *Euphorbiaceae* yang dapat dijumpai di wilayah hutan Cina, daratan Indochina (Myanmar dan Thailand), Malay Peninsula (Malaysia, Brunei Darussalam, dan Filipina), serta Indonesia (Sumatera, Kalimantan, Papua, Sulawesi, Nusa Tenggara Barat, Maluku, Mataram dan beberapa daerah lainnya). Di Indonesia gaharu mulai dikenal sejak tahun 1200-an yang ditunjukkan oleh adanya pertukaran (barter) perdagangan antara masyarakat "Palembang dan Pontianak" dengan masyarakat Kwang Tung di daratan China.

Menurut I.H. Burkill, perdagangan gaharu Indonesia sudah dikenal sejak lebih dari 600 tahun yang silam, yakni dalam perdagangan Pemerintah Hindia Belanda dan Portugalia. Gaharu dari Indonesia banyak yang dikirim ke Negara Cina, Taiwan dan Saudi Arabia (Timur Tengah). Tapi karena adanya permintaan yang cukup tinggi dari luar negeri terhadap gaharu tersebut terutama dari jenis *Aquilaria malacensis*, menyebabkan perburuan gaharu semakin

meningkat dan tidak terkendali di Indonesia. Padahal kita ketahui bahwa tidak semua pohon gaharu bisa menghasilkan gubal gaharu yang bernilai jual yang tinggi. Ini dikarenakan minimnya pengetahuan para pemburu gaharu sehingga melakukan penebangan secara sembarangan tanpa diikuti upaya penanaman kembali (budidaya). Akhirnya akibat yang ditimbulkan populasi pohon penghasil gaharu makin menurun. Potensi produksi gaharu yang ada di Indonesia berasal dari jenis pohon *Aquilaria malacensis*, *A. filarial*, *A. birta*, *A. agalloccba Roxb*, *A. macrophyllum*, *Aetoxylon sympetalum*, *Gonystylus bancanus*, *G. macropbyllus*, *Enkleia malacensis*, *Wikstroemia androsaemofolia*, *W. tenuriamis*, *Gyrinops cumingiana*, *Dalbergia parvifolia*, dan *Excoccaria agallocca*). Dari banyaknya jenis pohon yang berpotensi sebagai penghasil gaharu tersebut, hanya satu diketahui penghasil gaharu yang berkualitas terbaik dan mempunyai nilai jual yang tinggi dibanding dengan pohon lainnya yaitu *Aquilaria malacensis*. Karena dampak tingginya nilai jual terhadap jenis komersial menjadikan perburuan terhadap *Aquilaria malacensis* sangat tinggi, sehingga sesuai Konvensi CITES (Convention On International Trade in Endangered Species of Wild Fauna and Flora) Nopember 1994 di Florida, Amerika Serikat, memaksudkan jenis penghasil gaharu ini dalam kelompok Apendix II CITES.

Puncaknya perdagangan ekspor gaharu di Indonesia berlangsung antara tahun 1918-1925 dan pada masa penjajahan Hindia Belanda dengan volume sekitar 11 ton/tahun. Setelah kemerdekaan, ekspor gaharu terus meningkat, bahkan tujuan ekspornya tidak hanya ke daratan Cina, tapi juga sampai ke Korea,

Jepang, Amerika Serikat dan sebagian Negara-negara Timur Tengah dengan permintaan tidak terbatas.

b. Gambaran Umum Gaharu

Gaharu adalah salah satu produk hasil hutan elite dalam bentuk gumpalan, cacahan, serpihan atau bubuk yang memiliki kualifikasi produksi yang terdiri kelas GUBAL, KEMEDANGAN DAN BUBUK/ABU, di dalamnya masing-masing produk terkandung "oleo resin" dan "chromoe" yang menghasilkan bau atau aroma khas, dalam perdagangan dikenal sebagai "agarwood, englewoo atau aloewood".

Indonesia telah sejak lama dikenal dunia sebagai penghasil gaharu terbesar, tingginya produksi secara biologis didukung oleh potensi jenis dengan penyebaran jenis pohon penghasil gaharu yang hampir dijumpai di berbagai wilayah hutan. Sementara itu dikenal berasal dari family (keluarga) *Thymeleaceae*, *Leguminosae* dan *Euphorbiaceae*. Sebelumnya, ekspor gaharu dari Indonesia sempat tercatat lebih dari 100 ton pada tahun 1985. Menurut laporan Harian Suara Pembaharuan (12 Januari 2003), pada periode 1990-1998, tercatat volume ekspor gaharu mencapai 165 ton dengan nilai US\$ 2.000.000. Lalu, pada periode 1999-2000 meningkat menjadi 456 ton dengan nilai US\$ 2.200.000. Ini membuktikan bahwa pasar gaharu terus meningkat. Namun sejak akhir tahun 2000 sampai akhir tahun 2002, angka ekspor terlihat mengalami penurunan yaitu sekitar 30 ton dengan nilai US\$ 600.000. Disebabkan makin sulitnya gaharu didapatkan dan memang tidak semua pohon penghasil gaharu menghasilkan gubal gaharu. Selain itu, pohon yang bisa didapatkan di hutan alam pun semakin sedikit yang diakibatkan penebangan hutan secara liar dan

tidak terkendali serta tidak adanya upaya pelestarian setelah pohon tersebut ditebang.

204 | Page

Syukurlah, pada tahun 1994/1995 mulai dirintis usaha pembudidayaan gaharu di Propinsi Riau, sebuah perusahaan pengeksport gaharu, PT. Budidaya Perkasa telah menanam *Aquilaria malaccensis* seluas lebih dari 10 hektare. Selain itu Dinas Kehutanan Riau juga menanam jenis yang sama dengan luas 10 hektare di Taman Hutan Raya Syarif Hasyim.

Selanjutnya pada tahun 2001-2002 beberapa individu atau kelompok tani mulai tertarik juga untuk menanam jenis pohon penghasil gaharu. Contohnya, usaha yang dilakukan oleh para petani di Desa Pulau Aro, Kecamatan Tabir Ulu, Kabupaten Merangin, Jambi, yang menanam gaharu dari jenis *Aquilaria malaccensis*. Di Desa tersebut, sampai akhir tahun 2002 terdapat sekitar 116 petani yang tergabung dalam Kelompok Tani Penghijauan Indah Jaya telah mengembangkan lebih dari seratus ribu bibit gaharu. Adapun Litbang Kehutanan mempunyai lahan percobaan di daerah Labuhan (Banten). Kemudian Universitas Mataram juga telah mengembangkan tanaman jenis *Gyrinops Versteegii*.

Meski hasil yang didapat belum diketahui secara pasti, usaha ini merupakan suatu langkah yang patut didukung oleh semua pihak.

c. Kandungan dan Manfaat Gaharu

Dari hasil analisis kimia di laboratorium, gaharu memiliki enam komponen utama yaitu furanoid sesquiterpene diantaranya berupa a-agarofuran, b-agarofuran dan agarospirol. Selain furanoid sesquiterpene, gaharu yang dihasilkan dari jenis *Aquilaria*

*malaccensis* asal Kalimantan pun ditemukan pokok minyak gaharu yang berupa *cbromone*. *Cbromone* ini menghasilkan bau yang sangat harum dari gaharu apabila dibakar. Sementara itu komponen minyak atsiri yang dikeluarkan gaharu berupa *sequiterpenoida*, *eudesmana*, dan *valencana*.

Pemanfaatan gaharu sampai saat ini masih dalam bentuk bahan baku (kayu bulatan, cacahan, bubuk, atau fosil kayu yang sudah terkubur). Setiap bentuk produk gaharu tersebut mempunyai bentuk dan sifat yang berbeda. Di samping itu, gaharu pun mempunyai kandungan resin atau damar wangi yang mengeluarkan aroma dengan keharuman yang khas. Makanya dari aromanya itu yang sangat populer bahkan sangat disukai oleh Negara-negara lain khususnya masyarakat Timur Tengah, Saudi Arabia, Uni Emirat, Yaman, Oman, daratan Cina, Korea, dan Jepang sehingga dibutuhkan sebagai bahan baku industri parfum, obat-obatan, kosmetika, dupa, dan pengawet berbagai jenis aksesoris serta untuk keperluan kegiatan religius gaharu sudah lama diakrabi bagi pemeluk agama Islam, Budha, dan Hindu.

Dengan seiringnya perkembangan ilmu pengetahuan dan teknologi industri, gaharu pun bukan hanya berguna sebagai bahan untuk industri wangi-wangian saja, tetapi juga secara klinis dapat dimanfaatkan sebagai obat. Menurut Raintree (1996), gaharu bisa dipakai sebagai obat anti asmaatik, anti mikroba, stimulan kerja saraf dan pencernaan. Dalam khasanah etnobotani di Cina, digunakan sebagai obat sakit perut, perangsang nafsu birahi, penghilang rasa sakit, kanker, diare, tersedak, ginjal tumor paru-paru dan lain-lain. Di Eropa, gaharu ini kabarnya diperuntukkan sebagai obat kanker. Di India, gaharu juga dipakai sebagai obat tumor usus.

Di samping itu di beberapa Negara seperti Singapura, Cina, Korea, Jepang, dan Amerika Serikat sudah mengembangkan gaharu ini sebagai obat-obatan seperti penghilang stress, gangguan ginjal, sakit perut, asma, hepatitis, sirosis, pembengkakan lever dan limfa. Bahkan Asoosiasi Eksportir Gaharu Indonesia (ASGARIN) melaporkan bahwa Negara-negara di Eropa dan India sudah memanfaatkan gaharu tersebut untuk pengobatan tumor dan kanker. Di Papua, gaharu sudah digunakan secara tradisional oleh masyarakat setempat untuk pengobatan. Mereka menggunakan bagian-bagian dari pohon penghasil gaharu (daun, kulit batang, dan akar) digunakan sebagai bahan pengobatan malaria. Sementara air sulingang (limbah dari proses destilasi gaharu untuk menghasilkan minyak atsiri) yang sangat bermanfaat untuk merawat wajah dan menghaluskan kulit.

d. Prospek Gaharu Di Indonesia

Kebutuhan akan ekspor gaharu di Indonesia memang semakin meningkat sampai tahun 2000. Namun, sejak saat itu hingga akhir tahun 2002 produksi gaharu semakin menurun dan rata-rata hanya mencapai sekitar 45 ton/tahun. Hal tersebut diduga disebabkan oleh intensitas pemungutan yang relatif tinggi khususnya dari jenis penghasil gaharu yang mempunyai kualitas dan nilai jual yang tinggi hingga tahun 2000 tanpa dibarengi adanya upaya pelestarian dan pembudidayaan. Sehingga mengakibatkan sangat minimnya tanaman yang dapat menghasilkan gaharu. Agar kesinambungan akan produksi gaharu di masa akan datang yang mempunyai kualitas dan nilai jual tinggi tetap terbina serta tidak tergantung pada hutan alam diperlukan adanya pembudidayaan yang optimal



di beberapa daerah endemik dan disesuaikan dengan tempat tumbuh dari jenis penghasil gaharu tersebut.

Dengan memperhatikan kuota permintaan pasar akan komoditas gaharu yang terus meningkat maka pembudidayaan gaharu pun memiliki prospek yang cukup tinggi dalam upaya untuk mempersiapkan era perdagangan bebas di masa mendatang. Di lihat dari tahun 2000, kuota permintaan pasar sekitar 300 ton/tahun. Namun hingga tahun 2002, yang baru bisa direalisasikan untuk memenuhi kebutuhan pasar, hanya sekitar 10%-20% saja. Khusus untuk jenis *Aquilaria malaccensis* yang mempunyai kualitas dan bernilai jual yang tinggi, usaha pembudidayaannya pun berpeluang menurunkan tingkat kelangkaan.

### 10.5. Tannin

Beberapa ratus tahun yang lalu telah digunakan bahan perekat alami dari tumbuhan. Beberapa puluh tahun terakhir, dengan adanya perekat sintesis, peranan bahan perekat alami kehilangan peran. Beberapa tahun terakhir, dikalangan Iptek dan dunia riset, "bahan perekat alami" kembali menjadi topik penting, baik sebagai bahan perekat alami sendiri maupun sebagai bahan kombinasi dengan bahan perekat sintesis. Tannin, merupakan salah satu bahan alam yang memiliki potensi sebagai bahan perekat alami

Tannin diperoleh dari hasil ekstraksi kulit kayu dan bagian kayu dengan menggunakan pelarut air atau larutan alkalis. Sumber tannin yang secara teknis sudah banyak digunakan, berasal dari kulit akasia hitam (*Acacia mearnsii*) (engl. *Black wattle*) dan dari kayu Quebracho (*Quebracho colorado*).

Tannin (biasa juga dikenal sebagai bahan penyamak) adalah polihidroksifenol, yang larut dalam air, alkohol dan aseton dan mengkoagulasi zat putih telur melalui penyamakan kulit. Tannin melalui ekstraksi diperoleh dari kayu, kulit kayu, daun dan buah. Komponen ekstrak lainnya (non tannin) adalah gula, pektin dan polimer karbohidrat lainnya, asam-asam amino dan bahan lainnya. Bagian non tannin dapat memberikan pengaruh negatif terhadap kekuatan rekat, ketahanan terhadap kelembaban dari proses perekatan kayu. Polimer karbohidrat meningkatkan viskositas ekstrak, di mana kadar karbohidrat dalam kulit kayu sekitar 35%.

Penggunaan Resin Tanin Formaldehida (TF-resin) menawarkan beberapa keuntungan, diantaranya:

Ramah lingkungan (rendah emisi formaldehida, tidak menimbulkan fenol bebas, memiliki reaktivitas yang tinggi apabila dikombinasikan dengan prekondensat dari bahan perekat resin UF, PF atau RPF dan menghasilkan Ikatan perekat yang tahan terhadap kelembaban.

## 10.6. Minyak Atsiri

Minyak atsiri (atau asiri) juga disebut minyak eteris atau minyak terbang (*essensial oil atau volatile*). Dinamai demikian karena mudah terbang (menguap) pada suhu kamar (25<sup>0</sup>C) tanpa mengalami dekomposisi. Aroma minyak atsiri umumnya khas, sesuai jenis tanamannya. Bersifat mudah larut dalam pelarut organik, tapi tidak larut air.

### a. Minyak Nilam

Tanaman nilam memiliki nama latin *Pogostemon patchouli* atau *Pogostemon cablin Benth*, alias *Pogostemon mentha*. Aslinya

dari Filipina, tapi sudah dikembangkan juga di Malaysia, Madagaskar, Paraguay, Brasil, dan Indonesia. Di Indonesia, tanaman nilam banyak ditanam di daerah Aceh, sehingga dijuluki nilam aceh. Varietas ini banyak dibudidayakan secara komersial.

Varietas lainnya, *Pogostemon heyneanus*, berasal dari India. Juga disebut nilam jawa atau nilam hutan karena banyak tumbuh di hutan di Pulau Jawa. Ada lagi *Pogostemon hortensis*, atau nilam sabun (minyak atsirinya bisa untuk mencuci pakaian). Banyak terdapat di daerah Banten, Jawa Barat, sosok tanamannya menyerupai nilam jawa, tapi tidak berbunga.

Tanaman nilam sudah dikenal sejak zaman purba, terutama di India, sebagai bahan pengharum atau pewangi. Daun nilam yang telah kering digunakan sebagai pengusir (*repellent*) serangga pada kain. Kain-kain yang telah diberi daun nilam biasa diekspor ke Eropa, sehingga aroma nilam dikenal di Negara-negara Eropa. Pada pertengahan abad ke-19, pabrik-pabrik tekstil di Perancis mengimpor baun nilam kering untuk produk tekstil mereka. Sedangkan di Negara Inggris, minyak nilam dikenal sebagai bahan parfum yang cukup baik.

Dewasa ini, hampir seluruh tanaman nilam baik dari Indonesia maupun Negara lain, termasuk India, diproduksi dan diperdagangkan dalam bentuk minyak. Parfum-parfum berkualitas tinggi menggunakan minyak nilam sebagai bahan baku yang penting dan dianggap sebagai bahan fiksatif atau pengikat bahan-bahan pewangi lain. Peranan minyak nilam sebagai fiksatif tidak bisa digantikan oleh minyak apa pun sehingga sangat penting dalam dunia *perfumery* dan dianggap yang paling baik. Selain itu minyak nilam juga bersifat sukar tercuci walaupun dengan menggunakan air

sabun, tetapi minyak nilam dapat bercampur dengan minyak eteris yang lain, mudah larut dalam alkohol, dan sukar menguap. Karena sifat-sifat itulah, minyak nilam banyak digunakan sebagai bahan baku yang penting dalam industri wangi-wangian (*perfumery*), kosmetik, dan lain sebagainya.

Komponen utama penyusun minyak nilam meliputi *patchouli alcohol* (kadarnya tidak kurang dari 30%) yang merupakan komponen utama yang menentukan mutu minyak nilam, komponen lainnya adalah *patchouli camphor*, *eugenol*, *benzaldehyde*, *cinnamic aldehyde*, dan *cadinen*.

Minyak atsiri dari nilam merupakan salah satu andalan komoditas ekspor nonmigas. Bahkan negeri kita tercatat sebagai pengekspor minyak nilam terbesar di dunia. Meski populer di pasar internasional, tetapi minyak atsiri nilam kurang dikenal masyarakat kita. Apalagi masih sedikit yang mengenal sosok tanaman nilam dengan baik. Padahal ini peluang bisnis di masa depan. Nilam merupakan salah satu dari 150-200 spesies tanaman penghasil minyak atsiri. Di Indonesia sendiri terdapat sekitar 40-50 jenis, tetapi baru sekitar 15 spesies yang diusahakan secara komersial.

Sampai saat ini Daerah Istimewa Aceh, terutama Aceh Selatan dan Tenggara, masih menjadi sentra tanaman nilam terluas di Indonesia (*Ditjen Perkebunan, 1997*). Disusul Sumatra Utara (Nias, Tapanuli Selatan), Sumatra Barat, Bengkulu, Lampung, Jawa Tengah (Banyumas, Banjarnegara), dan Jawa Timur (Tulungagung). Umumnya, masih didominasi perkebunan rakyat berskala kecil. Potensi daerah inilah yang nantinya dapat dijadikan peluang bisnis yang menjanjikan. Karena permintaan minyak atsiri di berbagai pasar luar negeri cukup banyak. Kontribusi ekspor minyak atsiri

relatif kecil terhadap nilai devisa total Indonesia. Namun, ternyata terjadi kenaikan permintaan setiap tahun. Bahkan peningkatannya cukup tajam. Sehingga peluang usaha minyak atsiri dalam hal pengembangan industrinya sangatlah terbuka lebar.

Prospek nilam cukup cerah, baik untuk pasar dalam negeri maupun luar negeri. Meski demikian, tidak sedikit masalah yang harus dihadapi, seperti produktivitas yang rendah, mutu yang bervariasi bahkan seringkali tidak memenuhi standar mutu yang dikehendaki pasar, penyediaan bahan baku yang tidak kontinyu, dan harga yang berfluktuasi. Munculnya berbagai masalah tersebut, salah satunya disebabkan oleh pengusaha nilam kebanyakan oleh masyarakat petani tradisional dalam skala yang kecil, dengan modal dan teknologi yang terbatas.

b. Sereh Wangi

Pemanfaatan sereh wangi merupakan program pemberdayaan masyarakat yang, yaitu meningkatkan pendapatan komunitas Petani Lahan Kering (PLK) yang tinggal di daerah perbukitan dan perlahan kering dari usaha alternatif program kemitraan sereh wangi yang memberikan keuntungan secara finansial maupun bagi kelestarian lahan. Dengan aktivitas pendampingan dan pembinaan berkelanjutan diharapkan dapat memberikan secerah cahaya bagi masyarakat di sana.

Sereh wangi ditanam sebagai tumpang sari dari pohon jati yang sudah lebih dahulu ditanam oleh Perum Perhutani, sebagai upaya pemanfaatan lahan kering kurang subur di bawah pohon jati yang lama dibiarkan tanpa tanaman budidaya. Sebelum pohon jati menjadi rimbun yang tentunya membutuhkan waktu yang sangat lama, maka lahan tersebut dapat dimanfaatkan untuk penanaman

sereh wangi yang diharapkan dapat memberikan kemanfaatan ekonomi bagi masyarakat desa hutan.

212 | Page

Sereh wangi tumbuh dengan baik di bawah pohon jati yang belum rimbun sehingga tanaman sereh wangi masih mendapatkan cahaya matahari yang cukup untuk membantu proses pertumbuhannya. Berapa pendapatan yang akan dihasilkan oleh petani penggarap peserta program ini dari penjualan hasil panen daun sereh wangi. Apabila setiap penggarap diberikan lahan garapan 0.25 ha dengan populasi tanaman sereh sekitar 3000 pohon, maka dengan asumsi bahwa hasil panen sereh sekitar 1 kg/pohon, maka sekali panen akan dihasilkan 3000 kg daun sereh wangi siap suling. Harga daun sereh wangi saat ini berada pada kisaran Rp 350-400/kg sehingga akan diperoleh hasil sebesar Rp 1.050.000 s/d Rp 1.200.000. Sereh wangi dapat dipanen pertama kali setelah usia 6 bulan dan selanjutnya dapat dipanen kembali setiap 2.5-3 bulan sekali selama sekitar 5 tahun (atau bahkan lebih). Dari data-data tersebut dapat dihitung-hitung bahwa setiap bulan petani penggarap akan memperoleh pendapatan tambahan sekitar Rp 400.000. Penghasilan ini dapat bertambah apabila seluruh petani penggarap bernaung pada suatu wadah seperti koperasi yang melakukan aktivitas penyulingannya (baca=produksi minyak atsiri) sendiri. Pendirian koperasi ini pun dapat menjadi nilai tambah tersendiri bagi masyarakat petani penggarap dalam bentuk Sisa Hasil Usaha (SHU) yang dibagikan selaku anggota.

Budidaya sereh wangi cukuplah mudah dan tidak memerlukan perhatian yang cukup serius serta dapat tumbuh dan berkembang dengan baik pada lahan-lahan kering kurang subur. Pemupukan organik menggunakan pupuk kandang atau kompos cukup

dilakukan pada saat penanaman awal, selanjutnya apabila kondisi lahan masih lembap maka tidak perlu dilakukan penyiraman. Bibit sereh wangi yang telah ditanam dapat ditinggal dan ditengok sesekali untuk melihat kondisi pertumbuhannya atau dilakukan penyulaman bibit jika diketahui ada yang tak mampu bertahan hidup. Pemupukan selanjutnya dapat dilakukan setiap tahun sekali. Oleh sebab itu, kegiatan budidaya sereh wangi ini tidaklah menyita waktu petani penggarap lahan, sehingga yang bersangkutan masih bisa melakukan kegiatan utamanya atau kegiatan yang menjadi penunjang ekonomi utama. Artinya, budidaya sereh wangi dengan pemanfaatan lahan Perum Perhutani ini hanyalah bersifat sampingan untuk menambah pendapatan mereka.

Perum Perhutani memiliki ribuan ha lahan dengan tipikal seperti di atas, yaitu lahan yang baru ditanam oleh jenis tanaman keras (kayu-kayuan) sehingga masih dapat terjangkau oleh cahaya matahari dengan cukup. Perum Perhutani juga memiliki ribuan ha tanaman kayu putih di mana tanaman ini memang sengaja tidak dibuat rimbun dan sering dipangkas untuk keperluan kemudahan panen daun kayu putih. Lahan-lahan kosong di sela-sela tanaman ini dapat dimanfaatkan untuk budidaya sereh wangi oleh petani penggarap yang notabene adalah masyarakat desa hutan di sekitarnya. Tentunya kegiatan pemberdayaan masyarakat desa hutan ini membutuhkan sinergitas antara Lembaga Swadaya Masyarakat (LSM) yang konsen pada kegiatan pemberdayaan masyarakat desa, Perum Perhutani sebagai pemilik lahan, serta anggota masyarakat maupun perangkat desa hutan. Dengan potensi-potensi yang ada, maka kegiatan pemberdayaan masyarakat seperti ini bukanlah hal mustahil untuk dilakukan.

Produksi sereh wangi menggunakan ketel penyulingan daun sereh wangi kapasitas 600 kg bahan baku/*batch* yang saat ini berdiri pada sebuah lokasi di desa tersebut.

214 | Page

c. Minyak Kayu Putih

Latar belakang berdirinya pabrik minyak kayu putih berawal dari terjadinya penebangan hutan yang sulit dikendalikan terutama pada tahun 1948-1964. Hamparan tanah kosong akibat penebangan liar tersebut semakin meluas walaupun di sisi lain reboisasi tetap dilakukan.

Melihat kondisi kesuburan tanah yang semakin menurun, pada saat itu muncul gagasan untuk menghijaukan kembali tanah-tanah kosong tersebut dengan jenis tanaman pionir yang mampu tumbuh di lahan kritis dan dalam waktu singkat mempunyai kemampuan dalam menutup tanah, selain itu dapat membuka lapangan kerja baru bagi penduduk di sekitar hutan. Untuk itu dipilih jenis tanaman kayu putih *Malaleuca leucadendron*.

Setelah masa petik daun, dicoba penyulingan dengan menggunakan pipa-pipa plastik dan drum-drum sebagai pendingin. Sebagai contoh, setelah luas tanaman kayu putih cukup memadai, dibangun Pabrik Minyak Kayu Putih (PMKP) Krai November 1970 PMKP Krai mengalami renovasi pada tahun 1987 dan penggantian ketel pemasak, kondensor secara bertahap pada tahun 1996-1997. Kapasitas terpasang di PMKP Karai untuk 1 tahun = 9.000-10.000 ton daun kayu putih atau setara dengan 73.800-82.000 kg. minyak kayu putih.



Produksi minyak kayu putih lima tahun terakhir PMKP Krai:

Tahun	Pemasakan Kayu Putih (Ton)	Daun (DKP)	Produksi Minyak kayu Putih (MKP) (Kg.)
2003	8.346,7		65.619
2004	8.437,1		69.198
2005	9.011,6		71.134
2006	8.882,3		72.437
2007	7.506,9		55.450

Selain itu, adanya pabrik minyak kayu putih juga banyak memberikan kontribusi kepada masyarakat, diantaranya: memberikan lapangan pekerjaan bagi masyarakat sekitar, penyediaan bahan baku kompos dari limbah daun kayu putih, penyediaan bahan obat nyamuk bakar untuk ternak terutama pada musim penghujan.

d. Minyak Gaharu

Secara umum dalam perdagangan Gaharu dibagi menjadi 2 jenis yakni gaharu dan gaharu buaya. Gaharu berasal dari genus *Aquilaria* dan genus *Grynops*, adapun gaharu buaya ada banyak jenisnya seperti *Aetoxylon spp*, *Gonystilus spp*, *Enkleia spp*, *Wikstroemia spp*, *Dalbergia spp*, *Excoecaria agalocha* atau biasa dikenal sebagai *buta-but*a atau dalam bahasa Inggrisnya disebut *blind your eye*.

Antara gaharu dan gaharu buaya dibedakan karena nilai ekonomisnya. Gaharu dapat mencapai jutaan hingga belasan sampai puluhan juta rupiah per kilogram tergantung kualitas dan

asal kayunya. Adapun gaharu buaya diperdagangkan pada ribuan hingga ratusan ribu rupiah saja per kilogramnya. Perbedaan lainnya gaharu buaya juga biasa ditemukan di daerah berawa di mana buaya biasa ditemukan maka dari kebiasaan ini disebutlah gaharu buaya. Gaharu buaya biasanya lebih hitam dan lebih padat dibandingkan gaharu asli. Pada bau pun keduanya berbeda gaharu buaya memiliki rasa sengir pada saat dia dibakar sehingga kurang enak seperti bau hio yang biasa kita jumpai di kuil atau kelenteng. Adapun gaharu jika dibakar dia memiliki aroma kayu, manis, jamu, dan bau yang tidak bisa dijelaskan.

Sehingga dapat dimengerti, mengapa minyak gaharu itu mahal. Hal ini dikarenakan pertama bahan bakunya yang mahal dan kedua prosesnya yang rumit dan lama. Dari menebang, mencacah, dan mengklasifikasikan kayunya adalah bukan pekerjaan yang mudah. Bayangkan satu pohon utuh dicacah lalu dicari mana yang isi dan mana yang tidak dan dari situ diperoleh-kalau beruntung 2-3 kg kayu kelas dari pencacahan dan pengerokan sisanya dibuang atau masuk dapur suling. Selain itu rendemen gaharu yang rendah antara 0,08%-5% bergantung bahan baku yang dipakai. Memang semakin bagus bahan yang dipakai semakin tinggi harapan kita untuk dapat minyak yang bagus dan jumlah yang lumayan tapi dengan harga bahan yang bervariasi. Lama penyulingan gaharu dengan sistem kukus tanpa tekanan adalah 2-3 hari dengan rebus 4-5 hari adapun dengan uap bertekanan lamanya kurang lebih 8-12 jam, Masing-masing punya kelebihan dan kelemahan sendiri-sendiri. Sistem kukus dan rebus memiliki kelebihan, yakni pada kualitas minyak yang bagus dan disenangi pasaran. Kekurangannya adalah pada sedikitnya minyak yang diperoleh serta waktu

penyulingan yang lama. Sistem uap bertekanan memiliki kelebihan yakni pada jumlah minyaknya yang lebih banyak namun jika kurang hati-hati minyaknya cenderung hitam dan gosong.

Minyak gaharu memiliki keunikan tersendiri karena ia memiliki skema bau seperti halnya parfum jadi dari pabrikan. Dia memiliki bau puncak yaitu bau yang keluar sesaat setelah minyak bersentuhan dengan permukaan benda atau kulit, kemudian bau tengah sekitar 2-3 menit setelah kontak, lalu bau dasar 3 menit setelah kontak hingga minyak kering sama sekali. Jika pada prosesnya terjadi gosong maka salah satu dari bau ini akan hilang, entah itu bau puncak ataupun bau tengah maupun bau dasar. Tapi yang sering hilang jika gosong adalah pada bau puncak karena dia yang paling pertama keluar dan paling awal terdeteksi. Ciri minyak gaharu gosong adalah dijumpai bau karet atau bau pahit atau kadang bau Cola tapi lebih tajam dari Cola dan memusingkan kepala.

e. Minyak Kayu Manis

Minyak kayu manis (*cinnamon bark oil*) tidak asing bagi yang bergelut di bidang minyak atsiri dan perisa (*flavor*) maupun kalangan awam. Minyak atsiri jenis ini memiliki ketersediaan bahan baku cukup melimpah terutama di daerah Sumatra Barat dan Kerinci-Jambi yang seakan sudah menjadi ciri "khas geografis" dari daerah tersebut, seperti halnya dengan nilam-Aceh, akar wangi-Garut, kenanga-Blitar, massoi-Papua, kayu putih-Buru, lada putih-Bangka, tembakau-Deli, kopi-Toraja, dll. Dalam bentuk rempahnya (*quill*), kayu manis ini sudah demikian terkenal di mancanegara. Tetapi ironisnya keadaan sebaliknya justru terjadi pada komoditas minyak atsirinya.

Banyak yang tertarik pada minyak kayu manis dan prospek pemasarannya bahkan analisis keekonomiannya. Tetapi memasarkan minyak kayu manis tidak semudah jenis minyak atsiri seperti nilam, pala, cengkeh, sereh wangi, dan kenanga serta beberapa jenis minyak atsiri lain yang lebih dahulu populer. Selain kendala pemasarannya, juga mengenai keekonomiannya mengingat rendemen minyak kayu manis tidak terlalu tinggi dan seringkali tidak seimbang dengan harga bahan bakunya. Dari beberapa kali percobaan penyulingan yang telah dilakukan, rendemen minyak kayu manis yang dihasilkan bervariasi antara 0.3-1.1% (berdasarkan berat kering kayu manis). Untuk penyulingan, bahan baku (kulit kayu manis) dihancurkan terlebih dahulu, untuk memudahkan proses penyulingan. Rendemen ini sangat tergantung pada kualitas kulit kayu manisnya. Semakin tebal dan tua usia kayu manis, maka rendemennya semakin tinggi. Sedangkan kulit kayu manis yang berasal dari ranting dan ukurannya tipis memiliki rendemen yang paling rendah. Mengingat berat jenis minyak kayu manis itu mendekati berat jenis air (sedikit lebih berat minyak kayu manis) maka terjadi sedikit kesulitan dalam proses pemisahan antara minyak atsiri dan airnya. Sebagian besar minyak kayu manis akan melayang-layang di dalam air kondensat/distilat, dan sebagian lagi juga turut larut dengan air distilat yang ditandai dengan warna air yang berwarna putih mirip air cucian beras. Oleh sebab itu, penanganan distilat penyulingan minyak kayu manis membutuhkan perhatian yang sangat serius supaya tidak banyak kehilangan minyak atsiri yang terbuang bersama kondensat.

Kayu Manis (cinnamon) dalam ilmu botani tanaman termasuk dalam famili *Lauraceae* dan bergenus *Cinnamomum*. Jenis-jenis

minyak kayu manis yang bersifat komersil memiliki banyak species. Sementara yang disebut sebagai "cinnamon" sebenarnya hanya beberapa saja dan dari yang beberapa ini mempunyai nilai komersial yang berbeda-beda. Secara garis besar, tipe-tipe minyak atsiri jenis Cinnamon terbagi menjadi empat, yaitu: (1) Ceylon Cinnamon/kayu manis Srilanka, (2) Indonesian Cinnamon/*Cassia vera*/kayu manis Indonesia, (3) China cinnamon/*cassia*/kayu manis China, dan (4) Vietnam Cinnamon.

Nilai komersial dari minyak atsiri kayu manis cukup rendah dibandingkan harga rempahnya apalagi yang berkualitas bagus (tipe AA atau KM), meskipun bahan baku kayu manis di negara kita cukup melimpah terutama di Sumatra Barat dan Kerinci-Jambi. Tetapi jenis minyak kayu manis Srilanka yang berasal dari species *Cinnamomum zeylanicum* atau *Cinnamomum verum* memiliki harga cinnamon oil di tingkat dunia mencapai harga di atas 200 US\$/kg. Species ini berbeda dengan yang kita miliki di daerah-daerah di Indonesia yaitu jenis *Cinnamomum burmanii* yang pucuk-pucuk daunnya (daun muda) berwarna kemerahan. Sementara kayu manis Srilanka tidaklah demikian. Sementara jenis kayu manis Srilanka di Indonesia sangat jarang dan belum dibudidayakan secara luas seperti halnya *Cinnamomum burmanii* (*Cassia vera*). Sementara harga minyak kayu manis Burmanii di tingkat lokal pengepul/eksportir hanya pada kisaran 500an ribu rupiah saja. Itu pun permintaannya tidak banyak.

*Cinnamomum zeylanicum* alias kayu manis Srilanka memiliki nilai komersial tinggi dalam hal komoditas minyak atsirinya. Bahkan tidak hanya kulit kayunya (*cinnamon bark oil*) tetapi juga minyak

daunnya (*cinnamon leaf oil*). minyak daun kayu manis Burmanii belum memiliki nilai komersial saat ini.

220 | Page

Istilah "cinnamon" lebih tepat untuk merepresentasikan kayu manis Srilanka. Sedangkan jenis lainnya seperti *C. burmanii* (Indonesia), *C. cassia* atau *C. aromaticum* (China) dan *C. loureiroi* (Vietnam) sering juga dipasarkan dengan label "cinnamon". Cinamon Srilanka inilah yang sering disebut sebagai "true cinnamon" alias cinnamon asli. Tetapi untuk membedakannya saat ini perdagangan rempah-rempah kayu manis dari Indonesia sering menggunakan istilah "Cassia Vera".

Minyak atsirinya sendiri tentu saja memiliki kualitas dan kandungan komponen yang berbeda-beda meskipun kandungan utamanya tetap *cinnamic aldehyde* alias *cinnamaldehyde*. Kandungan *cinammadehyde* dari kayu manis Srilanka sekitar 65-76% dan lebih tinggi daripada kayu manis Burmanii dengan kadar sekitar 50%. Daun kayu manis Srilanka mengandung *eugenol* 65-95%. Hal inilah mungkin yang menyebabkan minyak daun kayu manis ini memiliki nilai komersial karena kandungan eugenolnya setara dengan minyak daun cengkeh atau minyak tangkai cengkeh.

#### f. Aromatherapy

Aromatherapy, merupakan salah satu bentuk *holistic healing* warisan nenek moyang kita ini. Aromatherapy mencakup 3 faktor yang saling berhubungan satu sama lain, yakni tubuh (*body*), pikiran (*mind*) dan jiwa (*soul*). Karena itu sebuah bentuk *treatment* atau pun produk yang mengatasnamakan aromatherapy haruslah mampu memberikan efek terapis nyata yang mencakup 3 hal di atas. Bukan hanya sekadar bicara mengenai faktor tubuh (*body*) sebagaimana yang selama ini berkembang. Dan yang perlu digarisbawahi lagi

adalah bahwa Aromatherapy bukan hanya soal '*beauty*' atau kecantikan saja. Tapi lebih dari itu, Aromatherapy merupakan bentuk '*healing*' atau proses penyembuhan.

*Aromatherapy* adalah suatu bentuk terapi dengan menggunakan minyak-minyak 'aromatis' atau *essential oil* atau dalam bahasa Indonesia-nya adalah minyak atsiri. Secara farmakologis, *essential oil* memiliki khasiat nyata dalam perawatan dan penyembuhan tubuh kita dari berbagai gangguan kesehatan. Sehingga dengan berpijak pada kesehatan yang alami tersebut, maka kecantikan alami pun akan terpancar.

Salah satu contoh penggunaan *Aromatherapy* untuk perawatan tubuh adalah penggunaan minyak Kayu Putih untuk mengobati sakit perut. Sudah sejak lama diketahui, utamanya oleh masyarakat Indonesia, bahwa jenis *essential oil* ini selalu dijadikan rujukan jika mengalami gangguan kesehatan ringan di area perut dan pernafasan kita. Hanya dengan dioleskan pada bagian yang mengalami gangguan kesehatan tersebut, maka efeknya akan langsung terasa dan sakit pun berkurang bahkan dengan segera menjadi sembuh. Inilah yang dimaksud dengan *Aromatherapy* berkhasiat nyata bagi tubuh.

Atau contoh lain adalah penggunaan Citronella oil dalam minyak tawon sebagai obat luka. Lihatlah betapa cepat luka itu mengering. Hal itu dikarenakan Citronella oil memiliki kemampuan untuk membekukan darah dan regenerasi sel kulit dengan cepat. Bahkan dalam sebuah produk SPA, Citronella oil dicampurkan ke dalam *body scrub*. Mengingat secara farmakologi Citronella juga bersifat antiseptik, sehingga krim *scrub* tersebut bukan hanya

berfungsi mengangkat sel kulit mati, tetapi juga membunuh bakteri-bakteri yang ada di kulit.

Selain berkhasiat nyata bagi kesehatan dan kecantikan tubuh, *essential oil* juga berpengaruh terhadap pikiran (*mind*). Ketika seseorang mengalami ketegangan pikiran yang menimbulkan sakit kepala, *essential oil* seperti Fennel (adas) yang menenangkan, akan dapat mengendurkan urat-urat saraf. Kehangatannya yang lembut akan membantu melemaskan otot dan melancarkan peredaran darah. Aromanya pun ketika terhirup oleh hidung kita dan ditangkap oleh reseptor-reseptor dalam liang hidung, akan diteruskan ke otak untuk kemudian saraf-sarafnya memberikan respons sesuai dengan perintah otak. Dan peregangan saraf pun akan terasa.

Kestabilan jiwa (*spirit*) kita dipengaruhi oleh faktor psikis. Jika karena tekanan keadaan tertentu sebagai konsekuensi dari kehidupan ini telah membawa seseorang pada kondisi psikis yang labil, maka hal itu sangat perlu diwaspadai dan dilakukan penanganan sedini mungkin. Sebagai contoh adalah kehidupan karier di kota-kota besar. Percepatan perkembangan peradaban secara tidak langsung telah memaksa para profesional kita untuk mengerahkan segala kemampuan baik fisik mau pun pikiran. Yang pada gilirannya akan mengakibatkan kelelahan yang sangat, bahkan sampai pada taraf depresi. Sebagian besar dari mereka yang mencari Aromatherapy, adalah demi ketenangan jiwa sebagai penyembuh dari kegelisahan jiwa mereka akibat tuntutan peradaban. Dan di sinilah *essential oil* akan sangat berperan. Minyak-minyak tertentu seperti Rose oil dan Ylang ylang akan



membawa nuansa jiwa para penikmat Aromatherapy kepada keadaan gelombang alpha yang menenangkan bahkan menidurkan.

Dari pemaparan singkat di atas, maka dapat kita tangkap sebuah gambaran mengenai fungsi terapis dari *essential oil* yang disebut sebagai aromatherapy. Jadi suatu produk dapat dikatakan sebagai Aromatherapy jika mengandung *essential oil* sebagai zat aktif yang berkhasiat nyata dalam memberikan efek terapis bagi tubuh (*body*), pikiran (*mind*) dan jiwa (*soul*) secara keseluruhan. Jika hanya sekadar wangi saja yang dapat memperngaruhi mood (*soul*) seseorang tetapi tidak berkhasiat secara fisik (*body*) dan pikiran (*mind*), maka belum bisa dikatakan sebagai Aromatherapy. Aromatherapy adalah bukan hanya tentang aroma, tetapi aroma terapi adalah tentang tubuh, pikiran, dan *mood*.

### 10.7. Kebijakan dan Tren Bisnis Minyak Atsiri

1. Dalam dunia perdagangan, kebijakan dan tren bisnis minyak atsiri meliputi:
  - 1) Kebijakan Pengembangan Budidaya Tanaman Atsiri
  - 2) Arah Pengembangan Industri Hilir Minyak Atsiri
  - 3) Peluang Pemakaian Minyak Atsiri Baru Indonesia sebagai Bahan Perisa dan Pewangi
  - 4) Pengembangan Industri Minyak Berbasis Tanaman Hutan
2. Sistem Produksi Minyak Atsiri Ramah Lingkungan
  - a. Sistem Budidaya Minyak Atsiri Ramah Lingkungan
  - b. Produksi Bersih pada Pengolahan Minyak Atsiri
  - c. Kelembagaan Agroindustri Minyak Atsiri yang Adil dan Berkelanjutan

- d. Indikasi Geografis: Melindungi dan Membangun Keunggulan Komparatif Minyak Atsiri Indonesia.
- 3. Perlunya analisis di bidang:
  - a. Mengenal Produk Unggulan Minyak Atsiri Indonesia
  - b. Analisis Potensi dan Prospek Pasar Minyak Atsiri Indonesia
  - c. Teknologi Proses dan Mutu Produk Minyak Atsiri
  - d. Tantangan, Kendalan, dan Alternatif Solusi dalam Berbisnis Minyak Atsiri

## **DAFTAR PUSTAKA**

---

- Anonim, 2000. Proceeding Ekstraksi dan Isolasi Preparatif Bahan Alam, Bandung
- Arnason J.T, *et al*, 1994. Phytochemistry of Medicinal Plants, Vol 29, Plenum Press, Newyork and London.
- Indrayanto, G, 1999. Validasi Metode Analisis dengan Kromatografi, Hand-out, Fakultas farmasi Universitas Airlangga.
- Markham, K.R. 1988. Cara mengidentifikasi Flavonoid. Penerbit ITB Bandung.
- Tringali, C. 1978. Bioactive Compounds from Natural Sources. Taylor & Francis. London and Newyork.