

MODUL  
BAHAN AJAR CETAK  
FARMASI

# FARMAKOGNISI DAN FITOKIMIA



» Lully Hanni Endarini



**Pusdik SDM Kesehatan**  
Badan Pengembangan dan Pemberdayaan  
Sumber Daya Manusia Kesehatan  
Jl. Hang Jebat III Blok F3, Kebayoran Baru Jakarta Selatan - 12120  
**Telp.** 021 726 0401, **Fax.** 021 726 0485, **Email.** pusdiknakes@yahoo.com

**FARMAKOGNISI  
DAN FITOKIMIA**



**KEMENTERIAN KESEHATAN REPUBLIK INDONESIA**  
PUSAT PENDIDIKAN SUMBER DAYA MANUSIA KESEHATAN  
BADAN PENGEMBANGAN DAN PEMBERDAYAAN SUMBER DAYA MANUSIA KESEHATAN

Hak Cipta © dan Hak Penerbitan dilindungi Undang-undang

Cetakan pertama, Desember 2016

*Penulis* : *Lully Hanni Endarini, M.Farm, Apt*

*Pengembang Desain Instruksional* : *Drh. Ida Malati Sadjati, M.Ed.*

*Desain oleh Tim P2M2* :

*Kover & Ilustrasi* : *Aris Suryana*

*Tata Letak* : *Adang Sutisna*

Jumlah Halaman : 215

## DAFTAR ISI

<b>BAB I: PENGANTAR FARMAKOGNOSI</b>	<b>1</b>
<b>Topik 1.</b>	
<b>Sejarah Singkat Farmakognosi .....</b>	<b>2</b>
Latihan .....	9
Ringkasan .....	9
Tes 1 .....	10
<b>Topik 2.</b>	
<b>Simplisia .....</b>	<b>11</b>
Latihan .....	14
Ringkasan .....	14
Tes 2 .....	15
<b>KUNCI JAWABAN TES FORMATIF .....</b>	<b>17</b>
<b>DAFTAR PUSTAKA .....</b>	<b>18</b>
<b>BAB II: KARBOHIDRAT</b>	<b>23</b>
<b>Topik 1.</b>	
<b>Tinjauan Umum Karbohidrat .....</b>	<b>26</b>
Latihan .....	22
Ringkasan .....	23
Tes 1 .....	23
<b>Topik 2.</b>	
<b>Simplisia yang Mengandung Karbohidrat .....</b>	<b>33</b>
Latihan .....	32
Ringkasan .....	33
Tes 2 .....	32
<b>KUNCI JAWABAN TES FORMATIF .....</b>	<b>35</b>
<b>DAFTAR PUSTAKA .....</b>	<b>36</b>

<b>BAB III: LIPID</b>	<b>52</b>
<b>Topik 1.</b>	
<b>Tinjauan Umum Lipid</b> .....	<b>38</b>
Latihan .....	44
Ringkasan .....	44
Tes 1 .....	44
<b>Topik 2.</b>	
<b>Simplisia yang Mengandung Lipid</b> .....	<b>46</b>
Latihan .....	49
Ringkasan .....	49
Tes 2 .....	49
<b>KUNCI JAWABAN TES FORMATIF</b> .....	<b>51</b>
<b>DAFTAR PUSTAKA</b> .....	<b>52</b>
<b>BAB IV: GLIKOSIDA</b>	<b>53</b>
<b>Topik 1.</b>	
<b>Tinjauan Umum Glikosida</b> .....	<b>54</b>
Latihan .....	56
Ringkasan .....	57
Tes 1 .....	57
<b>Topik 2.</b>	
<b>Simplisia yang Mengandung Glikosida</b> .....	<b>59</b>
Latihan .....	66
Ringkasan .....	67
Tes 2 .....	67
<b>KUNCI JAWABAN TES FORMATIF</b> .....	<b>69</b>
<b>DAFTAR PUSTAKA</b> .....	<b>70</b>
<b>BAB V: MINYAK ATSIRI</b>	<b>71</b>
<b>Topik 1.</b>	
<b>Tinjauan Umum Minyak Atsiri</b> .....	<b>72</b>
Latihan .....	79
Tes 1 .....	80

<b>Topik 2.</b>	
<b>Simplisia yang Mengandung Minyak Atsiri .....</b>	<b>81</b>
Latihan .....	86
Ringkasan .....	87
Tes 2 .....	87
<b>KUNCI JAWABAN TES FORMATIF .....</b>	<b>89</b>
<b>DAFTAR PUSTAKA .....</b>	<b>90</b>
<b>BAB VI: ALKALOIDA</b>	<b>91</b>
<b>Topik 1.</b>	
<b>Tinjauan Umum Senyawa Alkaloida .....</b>	<b>92</b>
Latihan .....	97
Ringkasan .....	97
Tes 1 .....	97
<b>Topik 2.</b>	
<b>Simplisia yang Mengandung Alkaloida .....</b>	<b>99</b>
Latihan .....	108
Ringkasan .....	109
Tes 2 .....	109
<b>KUNCI JAWABAN TES FORMATIF .....</b>	<b>101</b>
<b>DAFTAR PUSTAKA .....</b>	<b>112</b>
<b>BAB VII: PENGANTAR FITOKIMIA</b>	<b>113</b>
<b>Topik 1.</b>	
<b>Metabolit Sekunder .....</b>	<b>114</b>
Latihan .....	120
Ringkasan .....	120
Tes 1 .....	121
<b>Topik 2.</b>	
<b>Bahan Tumbuhan .....</b>	<b>122</b>
Latihan .....	125
Ringkasan .....	126
Tes 2 .....	126

<b>KUNCI JAWABAN TES FORMATIF .....</b>	<b>128</b>
<b>DAFTAR PUSTAKA .....</b>	<b>129</b>
<b>BAB VIII: SKRINING FITOKIMIA</b>	<b>130</b>
<b>Topik 1.</b>	
<b>Skrining Fitokimia Alkaloid, Flavonoid, Dan Tanin .....</b>	<b>131</b>
Latihan .....	134
Ringkasan .....	135
Tes 1.....	135
<b>Topik 2.</b>	
<b>Skrining Fitokimia Terpenoid dan Antrakuinon .....</b>	<b>137</b>
Latihan .....	139
Ringkasan .....	140
Tes 2 .....	140
<b>KUNCI JAWABAN TES FORMATIF .....</b>	<b>142</b>
<b>DAFTAR PUSTAKA .....</b>	<b>143</b>
<b>BAB IX: EKSTRAKSI</b>	<b>144</b>
<b>Topik 1.</b>	
<b>Teknik Ekstraksi Konvensional .....</b>	<b>145</b>
Latihan .....	148
Ringkasan .....	149
Tes 1 .....	149
<b>Topik 2.</b>	
<b>Teknik Ekstraksi Non-Konvensional .....</b>	<b>151</b>
Latihan .....	155
Ringkasan .....	155
Tes 2 .....	156
<b>KUNCI JAWABAN TES FORMATIF .....</b>	<b>158</b>
<b>DAFTAR PUSTAKA .....</b>	<b>159</b>

<b>BAB X: PEMISAHAN</b>	<b>160</b>
<b>Topik 1.</b>	
<b>Teknik Pemisahan</b> .....	<b>161</b>
Latihan .....	168
Ringkasan .....	169
Tes 1 .....	169
<b>Topik 2.</b>	
<b>Pemisahan Golongan Senyawa</b> .....	<b>170</b>
Latihan .....	173
Ringkasan .....	173
Tes 2 .....	174
<b>KUNCI JAWABAN TES FORMATIF</b> .....	<b>175</b>
<b>DAFTAR PUSTAKA</b> .....	<b>176</b>
<b>BAB XI: PEMURNIAN</b>	<b>177</b>
<b>Topik 1.</b>	
<b>Teknik Pemurnian</b> .....	<b>178</b>
Latihan .....	183
Ringkasan .....	184
Tes 1 .....	184
<b>Topik 2.</b>	
<b>Rekristalisasi Beberapa Golongan Senyawa</b> .....	<b>186</b>
Latihan .....	186
Ringkasan .....	187
Tes 2 .....	187
<b>KUNCI JAWABAN TES FORMATIF</b> .....	<b>189</b>
<b>DAFTAR PUSTAKA</b> .....	<b>190</b>
<b>BAB XII: IDENTIFIKASI SENYAWA</b>	<b>191</b>
<b>Topik 1.</b>	
<b>Metode Identifikasi Senyawa</b> .....	<b>192</b>
Latihan .....	200
Ringkasan .....	201
Tes 1 .....	201

**Topik 2.**

<b>Contoh Identifikasi Senyawa Pada Metabolit Sekunder .....</b>	<b>203</b>
Latihan .....	210
Ringkasan .....	210
Tes 2 .....	210
<b>KUNCI JAWABAN TES FORMATIF .....</b>	<b>212</b>
<b>DAFTAR PUSTAKA .....</b>	<b>213</b>



# **BAB I**

## **PENGANTAR FARMAKOGNOSI**

*Lully Hanni Endarini, M.Farm, Apt*

### **PENDAHULUAN**

Bab 1 ini akan berisi penjelasan tentang ilmu farmakognosi, khususnya mengenai sejarah farmakognosi dan simplisia. Sejak dahulu orang telah mengenal berbagai jenis tanaman yang mempunyai efek farmakologi dalam tubuh. Oleh karena itu, penting kiranya kita mengenal mengenai sejarah farmakognosi dan simplisia yang bisa digunakan sebagai bahan baku pembuatan obat tradisional yang berasal dari tanaman.

Agar kegiatan pembelajaran Anda berjalan lancar, pelajari materi pada bab 1 ini dengan sungguh-sungguh. Setelah Anda selesai mempelajarinya, Anda diharapkan dapat:

1. Menjelaskan tentang sejarah farmakognosi
2. Menjelaskan tentang simplisia

Untuk mencapai kompetensi di atas, penjelasan tentang materi akan disusun dalam 2 (dua) topik, yaitu:

- Topik 1. Sejarah Singkat Farmakognosi
- Topik 2. Simplisia

## Topik 1

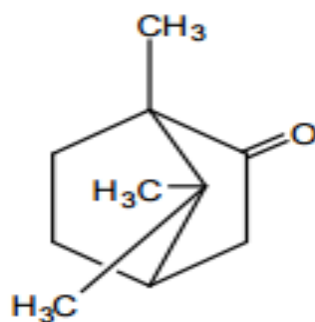
# Sejarah Singkat Farmakognosi

Farmakognosi telah diciptakan melalui penggabungan dua kata dalam bahasa Yunani. Farmakon (obat) dan Gnosis (pengetahuan), yaitu pengetahuan tentang obat. Tata nama Farmakognosi pertama kali dan paling sering digunakan oleh C.A Seydler, seorang mahasiswa kedokteran di Halle/Saale, Jerman, yang secara tegas menggunakan *Analetica Pharmacognostica* sebagai judul utama tesisnya pada tahun 1815. Selain itu, penelitian-penelitian lebih lanjut telah mengungkapkan bahwa Schmidt telah terlebih dahulu menggunakan istilah Farmakognosis di dalam monografinya yang berjudul *Lehrbuch der Materia Medica* (yaitu catatan-catatan kuliah tentang *Materia Medis*) pada tahun 1811 di Wina. Kompilasi ini khusus membahas tentang tumbuh-tumbuhan berkhasiat obat dan karakteristiknya yang bersesuaian.

Istilah *Materia Medica* adalah kata latin yang dikemukakan mula-mula oleh seorang dokter Yunani Disocorides pada abad pertama sesudah Masehi. Bahan dasar alam atau umumnya disebut bahan alam tersebut berasal dari tumbuhan (bahan alam nabati), dari hewan (bahan alam hewani) dan dari mineral (bahan alam mineral). Dari ketiga jenis bahan alam ini, tumbuhan merupakan jumlah terbesar yang digunakan sebagai sumber bahan untuk farmasi. Bahan disini dapat berupa simplisia atau hasil olahan simplisia berupa ekstrak medisinal, yaitu ekstrak yang digunakan untuk pengobatan dan mengandung kumpulan senyawa kimia alam yang secara keseluruhan mempunyai aktivitas biologi, atau hasil olahan (simplisia) berupa senyawa kimia murni yang dapat digunakan sebagai prazat (prekursor, zat pemula) untuk sintesis senyawa kimia obat.

Memang cukup menarik mengetahui bahwa leluhur kita telah memiliki pengetahuan yang luas, mendalam dan terperinci tentang pletora (banyak) obat yang berasal dari tumbuhan, tetapi sayangnya, mereka tidak mempunyai pengetahuan yang memadai tentang adanya senyawa-senyawa murni kimia di dalam sebagian besar obat-obat tersebut.

Kamfor diketahui memiliki kegunaan yang sangat banyak dalam perawatan dan pengobatan banyak penyakit oleh bangsa Mesir, Cina, India, Yunani dan Romawi kuno, misalnya untuk tubuh bagian dalam sebagai stimulan dan karminatif untuk tubuh bagian luar sebagai antripuritik, counteriritant, dan antiseptik. Mula-mula, kamfor diperoleh hanya dengan cara mendinginkan minyak atsiri dari sasafras, rosemary, lavender, sage. Sedangkan, bangsa Yunani dan Romawi kuno memperolehnya sebagai hasil samping dari pembuatan minuman anggur. Kini kamfor diperoleh secara sintesis skala besar (campuran rasemat) dari  $\alpha$ -pinena yang terdapat di dalam minyak terpentin.



Gambar 1. Struktur Kimia Kamfor

Penduduk asli Afrika menggunakan ekstrak tumbuhan dalam upacara-upacara ritual mereka yang membuat subjeknya tidak dapat menggerakkan tubuhnya sama sekali, tetapi akan sadar selama selama 2 atau 3 hari. Selanjutnya, peradaban awal juga menemukan sejumlah minuman terfermentasi yang hanya diperoleh dari karbohidrat, isi pokok tumbuhan yang banyak mengandung alkohol dan cuka. Seiring waktu, mereka juga mengenal produk-produk tumbuhan tertentu yang khususnya digunakan untuk meracuni tombak dan panah dalam membunuh buruan dan juga musuh mereka. Yang menarik, mereka menemukan bahwa beberapa ekstrak tumbuhan memiliki sifat yang unik, yaitu menjaga kesegaran daging dan juga menutupi rasa dan aroma yang tidak sedap.

Sumber informasi yang tersedia untuk memahami sejarah penggunaan tumbuhan obat (juga nutrisi dan racun) adalah catatan arkeologis dan dokumen tertulis. Stimulus utama untuk menulis tentang tumbuhan obat adalah keinginan untuk meringkas informasi untuk generasi di masa mendatang dan untuk menghadirkan tulisan-tulisan para sarjana klasik (sebagian besar dari Yunani kuno) kepada para pembaca yang lebih luas. Tradisi-tradisi Jepang, India, dan Cina yang didokumentasikan pada banyak manuskrip dan buku-buku kuno. Tidak ada catatan tertulis yang tersedia untuk wilayah lain di dunia karena tulisan-tulisan tersebut tidak pernah diproduksi (sebagai contoh di Australia, berbagai bagian Afrika dan Amerika Selatan, beberapa daerah di Asia) atau karena dokumen-dokumen tersebut hilang atau dimusnahkan oleh (terutama negara Eropa) penjajah (sebagai contoh Meso-Amerika). Oleh karena itu, catatan tulisan pertama dilaporkan oleh penjelajah kuno yang dikirim oleh pemerintah feodal untuk mencari kekayaan dunia baru di berbagai belahan dunia. Orang-orang ini termasuk misionaris, penjelajah, pedagang, peneliti dan petugas kolonial. Informasi ini penting untuk komunitas Eropa karena berbagai alasan, seperti panah beracun yang disiapkan untuk mengancam para penjelajah dan penduduk tetap, dan juga prospek untuk menemukan obat baru).

Manusia selalu menggunakan tumbuhan dengan banyak cara dalam tradisi masa evolusi manusia. Seleksi tumbuhan obat merupakan proses yang dilakukan secara hati-hati sehingga sejumlah besar tumbuhan obat digunakan oleh berbagai budaya dunia. Contoh, di negara Eropa zaman dulu telah ditemukan jamur obat yang ditemukan bersama manusia es dari Austria, di pegunungan Alpen (3300 SM). Dua objek berbentuk kenari diidentifikasi sebagai pohon berpori (*Piptoporus betulinus*) suatu jamur hambalan yang umumnya

terdapat di pegunungan tinggi dan lingkungan lainnya. Spesies ini mengandung bahan alam beracun dan salah satu unsur aktifnya (asam agarat) merupakan pencahar yang sangat kuat dan efektif sehingga senyawa ini menyebabkan diare berlangsung singkat dan kuat. Asam agarat memiliki efek antibiotik yang melawan mikobakteria dan efek toksik terhadap berbagai mikroorganisme. Manusia es dapat menderita kram gastrointestinal dan anemia karena di dalam ususnya terdapat telur cacing cambuk (*Trichuris trichiuria*). Penemuan *Piptoporus betulinus* menunjukkan kemungkinan pengobatan masalah-masalah gastrointestinal dengan menggunakan jamur-jamur ini. Herba yang telah dibakar dan ditempatkan di atas insisi kulit sering dipraktikkan pada budaya Eropa kuno dan juga goresan parut pada kulit manusia es mengindikasikan kegunaan tumbuhan obat.

Informasi tertulis paling tua dalam tradisi Eropa-Arab, berasal dari orang Sumeria dan Akkad di Mesopotamia. Penduduk ini berasal dari daerah yang sama seperti yang tercatat arkeologis Shanidar IV. Dokumentasi serupa telah bertahan ribuan tahun di Mesir. Orang-orang Mesir mendokumentasikan pengetahuan mereka (termasuk kedokteran dan farmasi) pada kertas papyrus yang terbuat dari *Cyperus aquaticus*, suatu tumbuhan air seperti rumput (disebut juga papyrus) ditemukan di sepanjang Eropa selatan dan Afrika utara. Yang paling penting dalam tulisan ini adalah Papyrus Ebers, yang berasal dari sekitar 1500 SM. Papyrus Ebers merupakan buku pegangan medis yang mencakup semua macam penyakit dan termasuk empiris dan juga bentuk simbolik pengobatan. Papyrus lainnya berfokus pada resep untuk sediaan farmasi (contohnya, yang disebut Papyrus Berlin). Obat Yunani telah menjadi fokus penelitian sejarah farmasi selama beberapa dasawarsa. Seorang sarjana Yunani, Pedanius Dioscorides dari Anarzabos dianggap sebagai bapak obat-obatan (di negara Barat). Karyanya merupakan doktrin yang mengatur praktek farmasi dan kedokteran selama lebih dari 1500 tahun dan yang berpengaruh besar terhadap farmasi di Eropa. Ia seorang farmakognosis ulung yang mendeksripsikan lebih dari 600 tumbuhan obat. Selain itu, ada Hipokrates, seorang dokter medis Yunani (kira-kira 460-375 SM) berasal dari pulau Kos dan mempunyai pengaruh besar terhadap tradisi medis Eropa. Ia merupakan salah satu seri penulis pertama yang menulis Corpus Hippocraticum (suatu kumpulan pekerjaan mengenai praktis medis). Dokter Yunani-Roma, Claudius Galen (Galenus, tahun 130-201) meringkas bidang kompleks kedokteran dan farmasi Yunani-Roma, dan namanya digunakan dalam istilah farmasi galenika. Pliny yang lebih tua (tahun 23 atau 24-79), terbunuh di Pompeii pada letusan gunung Vesuvius adalah yang pertama menghasilkan kosmografi sejarah alami (perhitungan yang detail) termasuk kosmologi, mineralogi, botani, zoologi dan produk obat yang berasal dari tumbuh-tumbuhan dan hewan.

Di Cina, India, Jepang dan Indonesia terdapat berbagai dokumentasi tentang tradisi penggunaan tumbuhan obat. Di Cina, bidang ini berkembang sebagai unsur Taoisme yang menganggap bahwa para pengikut berusaha untuk menjamin hidup yang lama (kekekalan) melalui proses meditasi, makanan khusus, tumbuhan obat, latihan dan praktek seksual tertentu. Pada abad ke-16, risalah sistematis pertama kali dibuat mengenai obat-obat herbal dengan menggunakan metode sains. Ben Cao Gang Mu (obat, oleh Li Sihizen pada tahun 1518-1593) mengandung informasi sekitar 1892 obat dalam 52 bab) dan lebih dari

11000 resep yang diberikan pada lampiran. Obat-obat tersebut diklasifikasikan menjadi 16 kategori (sebagai contoh, herba, gandum, sayur, dan buah).

Secara keseluruhan, catatan tertulis mengenai obat Asia lainnya kurang komprehensif daripada obat Cina. Ayurveda merupakan bentuk obat tradisional Asia yang paling tua, yang pada dasarnya berasal dari India dan suatu cara filosofi-sains-seni kehidupan. Dalam hal ini, Ayurveda menyerupai obat tradisional Cina dan seperti juga TCM telah mempengaruhi pengembangan bentuk obat yang lebih praktis, tidak terlalu esoteris, yang digunakan secara rutin atau penyakit-penyakit minor dalam rumah.

Aryurveda merupakan obat paling kuno dari semua obat tradisional. Aryurveda dianggap merupakan asal mula obat tersistematis karena tulisan-tulisan Hindu kuno tentang obat tidak mengandung referensi obat luar negeri, sedangkan teks-teks Yunani dan Timur Tengah merujuk kepada ide-ide dan obat-obat yang berasal dari India. Dioscorides diduga banyak mengambil ide-idenya dari India sehingga terlihat sepertinya pengetahuan komprehensif medis pertama kali berasal dari negara ini. Istilah Aryurveda berasal dari kata Ayur yang berarti hidup dan veda yang berarti pengetahuan serta tambahan terakhir untuk tulisan suci Hindu dari 1200 SM disebut Artharva-veda. Sekolah pertama yang mengajar obat Aryurveda adalah Universitas Banaras pada 500 SM dan telah ditulis buku kitab Samhita (atau ensiklopedia obat). Tujuh ratus tahun kemudian ensiklopedia besar lainnya ditulis dan keduanya membentuk dasar Aryurveda. Lingkungan hidup dan non-hidup, termasuk manusia terdiri atas unsur-unsur bumi (prithvi), air (jala), api (tejac), udara (vaju) dan ruang (akasa). Untuk pemahaman tradisi-tradisi ini, konsep ketidakmurnian dan pembersihan juga esensial. Penyakit adalah ketidakseimbangan antara berbagai unsur dan tujuan pengobatan adalah untuk memperbaiki keseimbangan ini.

Jamu adalah obat tradisional Indonesia yang diduga berasal dari keraton Surakarta dan Yogyakarta, dari praktek budaya Jawa kuno dan juga hasil pengaruh obat Cina, India dan Arab. Ukiran di candi Borobudur sejak dari tahun 800-900 menggambarkan penggunaan daun kalpataru (pohon yang tidak pernah mati) untuk membuat obat-obatan. Pengaruh suku Jawa menyebar ke Bali ketika terbentuk hubungan, dan pada tahun 1343 pasukan kerajaan Majapahit di Jawa Timur dikirim untuk menaklukkan orang-orang Bali. Keberhasilan penaklukkan tersebut hanya sementara dan orang-orang Bali membalas untuk mendapatkan kemerdekaannya. Setelah Islam masuk di Jawa dan kerajaan Majapahit hancur, banyak orang Jawa melarikan diri, terutama ke Bali, membawa buku-buku, budata dan kebiasaannya, termasuk obat. Dengan cara ini, tradisi Jawa di Bali kurang lebih masih utuh dan Bali relatif masih terisolasi sampai penaklukkan oleh Belanda pada tahun 1908. Pulau lainnya, di kepulauan tersebut menggunakan jamu dengan variasi-variansi regional. Ada beberapa catatan yang masih ada, tapi catatan tersebut sering dirahasiakan oleh tabib atau keluarga mereka. Mereka menganggap hal ini suci dan tertutup bagi orang luar, contohnya seperti catatan yang ada di istana Yogyakarta. Di Bali, pengetahuan medis dituliskan di atas daun lontar (sejenis kelapa) dan di Jawa, diatas kertas. Akibatnya catatan-catatan tersebut dalam kondisi yang memprihatinkan dan sulit untuk dibaca. Dua manuskrip yang paling penting, yaitu serat kawruh bab jampi-jampi (suatu risalah berbagai macam cara penyembuhan) dan

serat Centhini (Buku Centhini) ada di perpustakaan kraton Surakarta. Serat kawruh bab jampi-jampi berisi 1734 formula yang dibuat dari bahan-bahan alam dan indikasi penggunaannya. Serat Centhini adalah suatu karya abad ke-18 yang berisi 12 volume dan meskipun karya ini berisi lebih banyak informasi dan saran bahan alam umum serta sejumlah cerita rakyat, karya ini tetap merupakan pengobatan medis yang sangat baik dalam Jawa kuno. Status jamu, mulai diperbaiki sekitar tahun 1940 pada kongres kedua Ikatan Dokter Indonesia yang memutuskan bahwa diperlukan studi yang mendalam mengenai obat tradisional. Dorongan lebih lanjut terjadi sewaktu pendudukan orang Jepang tahun 1942-1944, ketika pemerintah Dai Nippon mendirikan Komite Obat Tradisional Indonesia; dorongan lain terjadi selama Perang Kemerdekaan Indonesia ketika obat ortodoks sulit disuplai. Dekrit Presiden Sukarno menyatakan bahwa negara harus mendukung diri sendiri sehingga banyak orang kembali ke obat tradisional yang digunakan oleh nenek moyang mereka. Jamu berisi unsur-unsur TCM, seperti mengobati penyakit-penyakit panas dengan obat dingin, dan Aryuveda yang menggunakan aspek religius dan pemijatan sangatlah penting. Obat dari Indonesia seperti cengkeh (*Syzygium aromaticum*), pala (*Myristica fragrans*), kumis kucing (*Orthosiphon stamineus*), jambol (*Eugenia jambolana*) dan laos (*Alpinia galanga*) masih digunakan di seluruh dunia sebagai obat atau bumbu dapur.

Kampo atau obat tradisional Jepang, kadang-kadang berhubungan dengan dosis rendah TCM. Sampai tahun 1875 (ketika dokter-dokter Jepang dilarang menggunakan obat barat untuk pemeriksaan medis), sistem Cina merupakan bentuk utama praktek medis di Jepang, yang datang melalui Korea dan dijadikan obat asli di Jepang. Pertukaran pelajar dengan Cina mempunyai arti bahwa praktek medis dan keagamaan sebenarnya identik, sebagai contoh, sistem medis yang terbentuk di Jepang pada tahun 701 merupakan salinan yang sama dengan sistem medis dinasti Tang di Cina. Pada periode Nara (tahun 710-783), ketika Budisme menjadi lebih populer, obat-obatan menjadi sangat kompleks dan termasuk fase Aryuveda dan juga obat Arab. Obat asli tetap menjadi dasar dan setelah dipertimbangkan bahwa obat ini termasuk dalam obat Cina, kompendium obat Jepang yaitu Daidoruijoho, yang disusun pada tahun 808 atas permintaan Kaisar Heizei. Pada tahun 894, pertukaran budaya resmi dengan Cina dihentikan, dan digantikan kembali dengan obat asli untuk sementara. Namun, pengetahuan yang diperoleh dari Cina diasimilasi secara kontinu, dan pada tahun 984 dokter kaisar, Yasuyori Tamba menyusun lahinho, yang berisi 30 surat gulungan yang merinci pengetahuan medis dinasti Sui dan Tang. Pada masa itu, surat gulungan ini masih tak berharga sebagai rekam medis yang dipraktikkan di Jepang, meskipun keseluruhan berdasarkan obat Cina. Perubahan mulai terjadi pada tahun 1184, ketika sistem reformasi diperkenalkan oleh Yorimoto Minamoto yang memasukkan obat asli dalam sistem medis dan pada tahun 1574, Dosan Manase mencatat semua unsur gagasan medis yang menjadi obat mandiri orang Jepang selama periode Edo. Hal ini dihasilkan dalam Kampo, dan tetap merupakan bentuk utama obat-obatan sampai pengenalan obat barat pada tahun 1771 oleh Genpaku Sugita. Meskipun Sugita tidak menolak Kampo dan menganjurkan Kampo dalam buku ajarnya yaitu Keieyewa, penggunaannya menurun karena kurangnya bukti-bukti dan meningkatnya pendidikan daripada pendekatan empiris terhadap

pengobatan. Menjelang akhir abad ke-19, meskipun terjadi peristiwa penting seperti isolasi efedrin oleh Nagayoshi Nagai, Kampo masih sangat diabaikan oleh persatuan medis Jepang. Namun, pada tahun 1940 suatu universitas yang menerapkan Kampo telah dilembagakan dan sekarang kebanyakan sekolah-sekolah kedokteran di Jepang menawarkan pelajaran obat tradisional yang diintegrasikan dengan obat barat. Pada tahun 1983, diperkirakan bahwa 40% dokter Jepang menulis resep herbal Kampo dan kini penelitian di Jepang dan Korea terus dilakukan untuk memperkuat validitas obat-obat tersebut

Perdagangan obat botani meningkat selama abad ke-16. Dari, India Timur terdapat pala (*Myristica fragrans*) yang sudah digunakan oleh orang Yunani sebagai bahan aromatik dan untuk mengatasi masalah gastrointestinal. Kelembak (*Rheum palmatum*) tiba di Eropa pada abad ke-10 dan dipakai sebagai pencahar yang kuat. Perubahan penting lainnya pada saat ini adalah penemuan tumbuhan penyembuh yang memiliki sifat-sifat baru sebagai penyembuh.

Berdasarkan perkembangan ilmu farmasi mengenai dan kedokteran yang begitu pesat, maka muncullah Farmakope pertama yang dikeluarkan oleh kota-kota otonom, dan menjadi dokumen resmi yang berjilid. Dimana dokumen tersebut berisi mengenai komposisi sediaan dan penyimpanan bahan farmasi. Adapun farmakope pertama ada tiga yaitu, Ricettaria fiorentina (Florensia, Italia) tahun 1498, Farmakope Nuremberg (Frankonia Jerman) atau Pharmacorum omnium tahun 1546, Farmakope Londiniensis (Inggris) tahun 1618, salah satu risalah awal farmasetik yang paling berpengaruh. Farmakope-farmakope ini terutama ditujukan untuk membuat beberapa susunan menjadi berbagai bentuk sediaan yang bervariasi dan untuk mengurangi masalah-masalah yang timbul karena variabilitas komposisi obat tersebut.

Perkembangan lainnya adalah pendirian kebun tumbuhan obat oleh Komunitas Terhormat Apoteker pada tahun 1617, dimana kebun tumbuhan tersebut dikenal dengan Chelsea Physic Garden. Salah satu apoteker dari Inggris yang paling dikenal pada abad ke-17 adalah Nicholas Culpeper (tahun 1616-1654), sangat dikenal dengan dokter Inggris atau lebih umum disebut herbal Culpeper. Herbal ini saingan popularitas *General Historie of plantes* karya John Gerard, tetapi akibat kesombongannya dalam penolakan praktisi ortodoks, membuatnya sangat tidak dikenal oleh kalangan dokter. Culpeper menjelaskan, bahwa tumbuhan yang tumbuh di Inggris dan yang dapat digunakan untuk menyembuhkan orang atau untuk memelihara kesehatan tubuh seseorang. Ia juga dikenal karena terjemahannya *A physycall directory* (dari bahasa latin menjadi bahasa Inggris) pada Farmakope London pada tahun 1618 yang dipublikasikan pada tahun 1649. Contoh obat-obat murni awalnya antara lain adalah:

1. Morfin, dari opium bunga *Papaver somniferum*, yang pertama kali diidentifikasi oleh FW Sertuner dari Jerman pada tahun 1804 dan secara kimia dikarakterisasi pada tahun 1817 sebagai alkaloid. Struktur utuhnya ditentukan pada tahun 1923 oleh JM Gulland dan R.Robinson di Manchester.

2. Kuinin, dari batang kulit *Cinchona succirubra*, yang pertama kali diisolasi oleh Pierre Joseph Pelletier dan Joseph Bienaime Caventou dari Perancis pada tahun 1820; strukturnya dieludasi pada tahun 1880 oleh berbagai laboratorium. Pelletier dan Caventou juga membantu dalam mengisolasi berbagai alkaloid lain.
3. Salisin, dari kulit kayu *Salix spp*, diisolasi pertama kali oleh Johannes Buchner di Jerman. Salisin diturunkan pertama kali pada tahun 1838 oleh Rafaele Pirea (Perancis) untuk menghasilkan asam salisilat, dan kemudian pada tahun 1899 oleh perusahaan Bayer untuk menghasilkan asam asetilsalisilat atau aspirin.

Salah satu pencapaian utama sains pada abad ke-19 dalam bidang tumbuhan obat adalah pengembangan metode untuk mempelajari efek farmakologis senyawa dan ekstrak. Bernard (1813-1878) orang yang mempelajari mengenai hal ini, tertarik terhadap kurare, yaitu suatu obat dan panah racun yang digunakan oleh orang Amerika-Indian di Amazon dan menjadi fokus penelitian para penjelajah. Bernard menyebutkan bahwa jika kurare diberikan ke dalam jaringan hidup secara langsung melalui panah atau alat beracun, hal ini akan menyebabkan kematian yang lebih cepat dan kematian akan terjadi lebih cepat apabila digunakan kurare yang terlarut dan bukan toksin kering. Ia juga dapat membuktikan bahwa penyebab utama kematian adalah paralisis otot dan pada hewan tidak ada tanda-tanda kecemasan atau nyeri. Penelitian lebih lanjut menjelaskan bahwa apabila aliran darah di belakang kaki katak diganggu dengan menggunakan pengikat, tanpa mempengaruhi penghantaran saraf dan kurare dimasukkan melalui cedera kaki tersebut, maka kaki akan mempertahankan mobilitasnya dan hewan tidak akan mati. Salah satu fakta menyebutkan bahwa tidak adanya toksisitas racun dalam saluran gastrointestinal dan memang orang Indian menggunakan kurare sebagai racun dan juga obat untuk perut. Kemudian sumber botanis kurare diidentifikasi sebagai *Chondrodendron tomentosum* Ruiz et Pavon dan senyawa ini sebagian besar bertanggung jawab atas aktivitas farmakologis yang pertama kali diisolasi. Sumber botanis kurare ini ditemukan sebagai alkaloid bernama D-tubokurarin. Pada tahun 1947 struktur alkaloid kompleks ini, bisbenzilisokuinolin akhirnya terbentuk. Cerita racun ini adalah salah satu contoh pada perubahan penggunaan obat dalam budaya penduduk asli menjadi bahan penelitian dan medikasi. Meskipun kini, D-tubokurarin jarang digunakan untuk relaksasi otot bedah, senyawa ini telah digunakan sebagai dasar untuk pengembangan obat-obat yang lebih baru dan lebih baik.

Penelitian yang kompleks dan intensif tentang konstituen yang terdapat di dalam bahan alam tidak dapat terlepas pada tiga bidang ilmu dasar utama yang banyak tersebar pada perkembangan obat, antara lain adalah Farmakognosi- Fitokimia, yang mencakup informasi relevan berkaitan dengan obat-obat yang hanya berasal dari sumber-sumber alam, misalnya tumbuhan, hewan dan mikroorganisme. Kimia medisinal, meliputi seluruh pengetahuan spesifik tidak hanya terbatas pada ilmu tentang obat sintetik, tetapi juga dasar perancangan obat dan juga ilmu Farmkologi, yang mempelajari khususnya tentang kerja obat dan efeknya masing-masing terhadap sistem kardiovaskular dan aktivitas susunan



syaraf pusat. Oleh karena itu, pada abad ke-19 menunjukkan adanya integrasi antara studi ilmu etnobotanis dengan ilmu-ilmu tersebut, untuk memungkinkan adanya pengembangan pendekatan baru terhadap penelitian dan penggunaan farmasetik tumbuh-tumbuhan. Akhirnya, obat herbal diubah menjadi obat jadi secara kimia.

## LATIHAN

Untuk memperdalam pemahaman Anda mengenai materi pembelajaran di atas, kerjakanlah latihan berikut!

- 1) Jelaskan apa yang dimaksud dengan farmakognosi?
- 2) Apa kaitan antara farmakognosi dan materia medika?
- 3) Jelaskan mengenai aryuveda, jamu dan kampo!
- 4) Bagaimana panah kurare dapat menimbulkan kematian?
- 5) Sebutkan contoh obat-obat murni yang berasal dari alam!

### *Petunjuk Jawaban Latihan*

- 1) Farmakognosi telah diciptakan melalui penggabungan dua kata dalam bahasa Yunani. Farmakon (obat) dan Gnosis (pengetahuan), yaitu pengetahuan tentang obat
- 2) Farmakognosi adalah ilmu yang mempelajari mengenai obat-obatannya, sedangkan materia medika adalah merupakan bahan dasar yang digunakan dalam pengobatannya yang berasal dari alam
- 3) Aryuveda merupakan ilmu pengobatan tradisional yang menganut 5 unsur kehidupan, yaitu air, api, bumi, udara, dan ruang. Dimana konsep pengobatannya adalah memperbaiki keseimbangan dalam hidup. Jamu adalah pengobatan tradisional Asli Indonesia yang menggabungkan unsur TCM dan Aryuveda. Dimana pengobatannya menggunakan tanaman berkhasiat obat. Kampo adalah pengobatan tradisional dari Jepang dimana menggunakan peresepan ilmu obat.
- 4) Melalui paralisis otot
- 5) Morfin, dari opium bunga *Papaver somniferum*; Kuinin, dari batang kulit *Cinchona succirubra*; Salisin, dari kulit kayu *Salix* spp.

## RINGKASAN

Farmakognosi telah diciptakan melalui penggabungan dua kata dalam bahasa Yunani. Farmakon (obat) dan Gnosis (pengetahuan), yaitu pengetahuan tentang obat. Manusia selalu menggunakan tumbuhan dengan banyak cara dalam tradisi masa evolusi manusia. Seleksi tumbuhan obat merupakan proses yang dilakukan secara hati-hati sehingga sejumlah besar tumbuhan obat digunakan oleh berbagai budaya dunia. Contoh pengobatan yang terkenal ada Aryuveda, Jamu, kampo dan masih banyak lagi. Hal ini merupakan cikal bakal dari adanya pengembangan pendekatan baru terhadap penelitian dan penggunaan farmasetik tumbuh-tumbuhan.

## TES 1

Pilihlah satu jawaban yang paling tepat!

- 1) Kamfor diperoleh dari kegiatan dibawah ini, kecuali...
  - A. Proses pendinginan minyak atsiri dari sasafras
  - B. Proses pendinginan minyak atsiri dari rosemary
  - C. Proses pendinginan minyak atsiri dari lavender
  - D. Proses pendinginan minyak atsiri dari myristica
  - E. Proses pendinginan minyak atsiri dari sage
  
- 2) Pada zaman dahulu, manusia es dari Austria mengatasi masalah gastrointestinal dengan menggunakan...
  - A. *Piptoporus betulinus*
  - B. *Cyperus aquaticus*
  - C. *Myristica fragrans*
  - D. *Orthosiphon stamineus*
  - E. *Alpinia galangal*
  
- 3) Pengobatan tradisional yang mengkombinasikan antara aspek religius, tanaman obat dan pijatan adalah...
  - A. Jamu
  - B. Aryuveda
  - C. Kampo
  - D. Kurare
  - E. Totok wajah
  
- 4) Morfin diisolasi dari tanaman...
  - A. *Papaver somniferum*
  - B. *Cinchona succirubra*
  - C. *Salix sp*
  - D. *Andrographis paniculata*
  - E. *Cannabis sativa*
  
- 5) Pengobatan Kampo yang disusun oleh Genpaku Sugita adalah...
  - A. Keieyewa
  - B. Daidoruijoho
  - C. Sukiromoto
  - D. Samhita
  - E. Papyrus

## Topik 2

### Simplisia

Dalam buku *Materia Medika Indonesia*, ditetapkan definisi bahwa simplisia adalah bahan alamiah yang dipergunakan sebagai obat yang belum mengalami pengolahan apapun juga dan kecuali dikatakan lain, berupa bahan yang telah dikeringkan. Simplisia dibedakan menjadi simplisia nabati, simplisia hewani dan simplisia pelikan (mineral). Simplisia nabati adalah simplisia yang berupa tumbuhan utuh, bagian tumbuhan atau eksudat tumbuhan. Eksudat tumbuhan ialah isi sel yang secara spontan keluar dari tumbuhan atau isi sel yang dengan cara tertentu dikeluarkan dari selnya atau senyawa nabati lainnya yang dengan cara tertentu dipisahkan dari tumbuhannya dan belum berupa senyawa kimia murni (Depkes RI, 2000). Simplisia nabati sering berasal dan berupa seluruh bagian tumbuhan, tetapi sering berupa bagian atau organ tumbuhan seperti akar, kulit akar, batang, kulit batang, kayu, bagian bunga dan sebagainya. Di samping itu, terdapat eksudat seperti gom, lateks, tragakanta, oleoresin, dan sebagainya.

*Materia Medika Indonesia* merupakan pedoman bagi simplisia yang akan dipergunakan untuk keperluan pengobatan, tetapi tidak berlaku bagi bahan yang dipergunakan untuk keperluan lain yang dijual dengan nama yang sama. Namun, simplisia yang dijelaskan disini adalah simplisia nabati yang secara umum merupakan produk hasil pertanian tumbuhan obat setelah melalui proses pasca panen dan proses preparasi secara sederhana menjadi bentuk produk kefarmasian yang siap dipakai atau siap diproses selanjutnya, yaitu:

1. Siap dipakai dalam bentuk serbuk halus untuk diseduh sebelum diminum (jamu)
2. Siap dipakai untuk dicacah dan digodok sebagai jamu godokan (infus)
3. Diproses selanjutnya untuk dijadikan produk sediaan farmasi lain yang umumnya melalui proses ekstraksi, separasi dan pemurnian.

Simplisia sebagai produk hasil pertanian atau pengumpulan tumbuhan liar (*wild crop*) tentu saja kandungan kimianya tidak dapat dijamin selalu ajeg (konstan) karena disadari adanya variabel bibit, tempat tumbuh, iklim, kondisi (umur dan cara) panen, serta proses pasca panen dan preparasi akhir. Walaupun ada juga pendapat bahwa variabel tersebut tidak besar akibatnya pada mutu ekstrak nantinya dan dapat dikompensasi dengan penambahan/pengurangan bahan setelah sedikit prosedur analisis kimia dan sentuhan inovasi teknologi farmasi lanjutan sehingga tidak berdampak banyak pada khasiat produknya. Usaha untuk mengajegkan variabel tersebut dapat dianggap sebagai usaha untuk menjaga keajegan mutu simplisia.

Dalam perkembangan selanjutnya, tahapan usaha menjamin keajegan kandungan kimia diserahkan pada tahapan teknologi fitofarmasi. Produk tumbuhan obat dari tahap pertanian, yaitu simplisia berubah posisi menjadi bahan dasar awal serta ekstrak sebagai bahan baku obat dan produk sediaan.

Variasi senyawa kandungan dalam produk hasil panen tumbuhan obat (in vivo) disebabkan oleh aspek sebagai berikut:

1. Genetik (bibit)
2. Lingkungan (tempat tumbuh, iklim)
3. Rekayasa agronomi (fertilizer, perlakuan selama masa tumbuh)
4. Panen (waktu dan pasca panen)

Besarnya variasi senyawa kandungan meliputi baik jenis ataupun kadarnya sehingga timbul jenis (spesies) lain yang disebut kultivar. Namun sebaliknya bahwa kondisi dimana variabel tersebut menghasilkan produk yang optimal atau bahkan unggulan secara kimia, maka dikenal obsesi adanya bibit unggul dan produk unggulan serta daerah sentra agrobisnis, dimana tumbuhan obat unggulan tersebut ditanam.

Proses pemanenan dan preparasi simplisia merupakan proses yang dapat menentukan mutu simplisia dalam berbagai artian, yaitu komposisi senyawa kandungan, kontaminasi, dan stabilitas bahan. Namun demikian, simplisia sebagai produk olahan, variasi senyawa kandungan dapat diperkecil, diatur dan diajapkan. Hal ini karena penerapan iptek pertanian pasca panen yang terstandar.

Dalam hal simplisia sebagai bahan baku (awal) dan produk siap dikonsumsi langsung, dapat dipertimbangkan 3 konsep untuk menyusun parameter standar umum:

1. Simplisia sebagai bahan kefarmasian seharusnya memenuhi 3 parameter mutu umum suatu bahan (material), yaitu kebenaran jenis (identifikasi), kemurnian (bebas dari kontaminasi kimia dan biologis) serta aturan penstabilan (wadah, penyimpanan dan transportasi)
2. Simplisia sebagai bahan dan produk konsumsi manusia sebagai obat tetap diupayakan memenuhi 3 paradigma seperti produk kefarmasian lainnya, yaitu quality-safety-efficacy (mutu-aman-manfaat)
3. Simplisia sebagai bahan dengan kandungan kimia yang bertanggung jawab terhadap respon biologis harus mempunyai spesifikasi kimia, yaitu informasi komposisi (jenis dan kadar) senyawa kandungan.

Standarisasi simplisia mempunyai pengertian bahwa simplisia yang akan digunakan untuk obat sebagai bahan baku harus memenuhi persyaratan yang tercantum dalam monografi terbitan resmi Departemen Kesehatan (Materia Medika Indonesia). Sedangkan sebagai produk yang langsung dikonsumsi (serbuk jamu dsb) masih harus memenuhi persyaratan produk kefarmasian sesuai dengan peraturan yang berlaku. Standarisasi suatu simplisia tidak lain merupakan pemenuhan terhadap persyaratan sebagai bahan dan penetapan nilai berbagai parameter dari produk seperti yang ditetapkan sebelumnya.

Dalam bentuk bahan dan produk kefarmasian baru, yaitu ekstrak, maka selain persyaratan monografi bahan baku (simplisia), juga diperlukan persyaratan parameter standar umum dan spesifik. Parameter spesifik ekstrak yang sebagian besar berupa analisis kimia yang memberikan informasi komposisi senyawa kandungan (jenis dan kadar) nantinya

lebih banyak tercantum di buku khusus monografi ekstrak tumbuhan obat. Demikian juga dari data analisis kimia ini, dapat menentukan aspek bisnis sebagai komoditi produk galenik dan proses teknologi fitofarmasi dalam rangkaian produksi produk jadi mengandung ekstrak.

Berdasarkan trilogi mutu-aman-manfaat, maka simplisia sebagai bahan baku ekstrak tetap harus lebih dahulu memenuhi persyaratan monografinya, yaitu buku *Materia Medica Indonesia*. Dan kemudian dalam proses seterusnya, produk ekstrak juga harus memenuhi persyaratannya, yaitu parameter standar umum dan spesifiknya dalam buku monografi.

Dalam farmakognosi, selain tumbuhan yang benar-benar digambarkan sebagai sumber simplisia untuk obat, juga dipelajari sumber simplisia untuk pangan dan tumbuhan beracun, karena sering sulit memberi batasan jelas antara tanaman pangan, tanaman obat dan tanaman beracun. Sebagai contoh, tumbuhan sumber kafein, dan rempah-rempah, lebih digolongkan kepada tumbuhan pangan daripada tumbuhan obat, meskipun diketahui keduanya bahwa beberapa senyawa metabolit sekunder yang dikandungnya mempunyai aktivitas biologi dan dapat bersifat toksik pada pemberian dengan dosis kuat pada manusia.

Demikian pula, beberapa jenis tanaman pangan yang telah jelas masuk dalam golongan tanaman pangan ditelaah dalam farmakognosi, karena nilai nutrisinya. Selain itu, beberapa tanaman yang digolongkan dalam tumbuhan beracun pada penggunaan dosis rendah dapat digunakan sebagai obat, misalnya kurare, digitalis, tanaman sumber racun anak panah *Strychnos nuxvomica*, dan lain-lain.

Jenis tanaman lain adalah golongan tanaman industri, seperti tanaman sumber minyak, lemak, minyak atsiri, serat, karet dan lain-lain juga digunakan dalam farmasi meskipun lebih banyak sebagai bahan baku bagi industri sabun, parfum, tekstil dan lain-lain.

Bidang fitokimia telah berkembang dengan pesat. Meskipun demikian, masih banyak tumbuhan yang perlu diteliti. Pada penelitian bahan alam, untuk menjadi suatu obat diperlukan berbagai bidang seperti botani, fitokimia, farmakologi, kimia medisinal, klinik dan farmasetika (untuk dijadikan bentuk modern).

Simplisia hewan, seperti halnya dengan simplisia dari tumbuhan diperoleh dari hewan piaraan atau hewan liar. Hewan liar harus diburu, misalnya ikan paus, menjangan dan lain-lain.

Untuk mendapatkan simplisia dengan kondisi optimum maka diusahakan sejauh mungkin hewan untuk simplisia berasal dari hewan piaraan seperti pada tumbuhan dibudidayakan, misal tawon untuk menghasilkan madu yang baik.

Bahan obat seperti lanolin, produk susu, hormon, produk endokrin dan beberapa enzim diperoleh dari hewan piaraan seperti domba, sapi, babi dan sebagainya. Sebagai sumber produk kelenjar hewan dan enzim biasanya rumah penjalangan, dan dalam jumlah besar dapat dijadikan bahan obat dalam farmasi. Mengenai proses dan pemurnian bahan dari hewan tergantung dari simplisia masing-masing.

## LATIHAN

Untuk memperdalam pemahaman Anda mengenai materi pembelajaran di atas, kerjakanlah latihan berikut!

- 1) Uraikan apa yang dimaksud dengan simplisia?
- 2) Apa kaitan Materia Medika Indonesia dalam pembuatan simplisia?
- 3) Apa saja yang mempengaruhi variasi senyawa kandungan dalam produk hasil panen tumbuhan obat?
- 4) Apa yang dimaksud dengan standarisasi simplisia?
- 5) Mengapa simplisia sebagai bahan baku ekstrak harus tetap lebih dahulu memenuhi persyaratan monografinya?

### *Petunjuk Jawaban Latihan*

- 1) Simplisia adalah bahan alamiah yang dipergunakan sebagai obat yang belum mengalami pengolahan apapun juga dan kecuali dikatakan lain, berupa bahan yang telah dikeringkan
- 2) Materia Medika Indonesia merupakan pedoman bagi simplisia yang akan dipergunakan untuk keperluan pengobatan, tetapi tidak berlaku bagi bahan yang dipergunakan untuk keperluan lain yang dijual dengan nama yang sama
- 3) Genetik (bibit), Lingkungan (tempat tumbuh, iklim), Rekayasa agronomi (fertilizer, perlakuan selama masa tumbuh), Panen (waktu dan pasca panen)
- 4) Standarisasi simplisia merupakan pemenuhan penetapan persyaratan sebagai bahan baku (awal) dan penetapan nilai berbagai parameter dari produk yang akan dijadikan suatu sediaan obat. Dimana persyaratan tersebut harus sesuai dengan persyaratan yang tercantum dalam monografi terbitan resmi Departemen Kesehatan (Materia Medika Indonesia). Sedangkan sebagai produk yang langsung dikonsumsi (serbuk jamu dsb) masih harus memenuhi persyaratan produk kefarmasian sesuai dengan peraturan yang berlaku.
- 5) Untuk memenuhi aspek safety, quality dan efficacy untuk dikonsumsi manusia.

## RINGKASAN

Dalam buku Materia Medika Indonesia, ditetapkan definisi bahwa simplisia adalah bahan alamiah yang dipergunakan sebagai obat yang belum mengalami pengolahan apapun juga dan kecuali dikatakan lain, berupa bahan yang telah dikeringkan. Simplisia dibedakan menjadi simplisia nabati, simplisia hewani dan simplisia pelikan (mineral). Simplisia sebagai produk hasil pertanian atau pengumpulan tumbuhan liar (wild crop) tentu saja kandungan kimianya tidak dapat dijamin selalu ajeg. Oleh karena itu, perlu dilakukan proses standarisasi yang tidak lain merupakan pemenuhan terhadap persyaratan sebagai bahan dan penetapan nilai berbagai parameter dari produk seperti yang ditetapkan di monografi Materia Medika Indonesia.

## TES 2

Pilihlah satu jawaban yang paling tepat!

- 1) Proses pemanenan dan preparasi simplisia merupakan proses yang dapat menentukan mutu simplisia dalam berbagai artian, yaitu...
  - A. stabilitas
  - B. suhu
  - C. lingkungan
  - D. panen
  - E. lingkungan
  
- 2) Simplisia dengan kondisi optimum adalah...
  - A. Mawar hutan
  - B. Lebah madu
  - C. Gading gajah
  - D. Kelembak
  - E. Koka
  
- 3) Tanaman yang digolongkan dalam tumbuhan beracun pada penggunaan dosis rendah dapat digunakan sebagai obat adalah...
  - A. *Strychnos nuxvomica*
  - B. *Andrographis paniculata*
  - C. *Orthosiphon stamineus*
  - D. *Myristica fragrans*
  - E. *Alpinia galangal*
  
- 4) Aspek *safety* pada pemenuhan kebutuhan konsumsi suatu sediaan jamu pada manusia ditunjukkan oleh...
  - A. Tidak terjadi kematian setelah meminum produk tersebut
  - B. Ada efek yang diinginkan
  - C. Simplisia yang dihasilkan jamu tersebut adalah produk yang berkualitas
  - D. Benar jenisnya
  - E. Bebas dari kontaminasi
  
- 5) Aspek *efficacy* pada pemenuhan kebutuhan konsumsi suatu sediaan jamu pada manusia ditunjukkan oleh....
  - A. Tidak terjadi kematian setelah meminum produk tersebut
  - B. Ada efek yang diinginkan
  - C. Simplisia yang dihasilkan jamu tersebut adalah produk yang berkualitas

- D. Benar jenisnya
- E. Bebas dari kontaminasi



## Kunci Jawaban Tes

### *Tes 1*

- 1) D
- 2) A
- 3) A
- 4) A
- 5) A

### *Tes 2*

- 1) A
- 2) B
- 3) A
- 4) A
- 5) B

## Daftar Pustaka

- Agoes, G., 2009. Teknologi Bahan Alam. Penerbit ITB, Bandung.
- Anonim, 1979 Farmakope Indonesia edisi III, Departemen Kesehatan Republik Indonesia.
- Anonim, 1989. Materia Medika Indonesia Jilid I-V, Departemen Kesehatan Republik Indonesia.
- Anonim, 2008. Farmakope Herbal Indonesia I, Departemen Kesehatan Republik Indonesia.
- Cahyo, A, 2015. Teknologi Ekstraksi Senyawa Bahan Aktif dari Tanaman Obat. Plataxia, Yogyakarta.
- Gunawan, D dan Mulyani, S. 2002. Ilmu Obat Alam. (Farmakognosi) Jilid 1. Penebar Swadaya, Jakarta.
- Heinrich, *et al.* 2009. Farmakognosi dan fitoterapi; alih bahasa: Winny R. Syarief *et al*; editor bahasa Indonesia, Amalia H. Hadinata. EGC, Jakarta.
- Kar, Autos, 2013. Farmakognosi dan farmakobioteknologi; alih bahasa, July Manurung, Winny Rivany Syarief, Jojo Simanjuntak; editor edisi bahasa Indonesia, Sintha Rachmawati, Ryeska Fajar Respaty Ed 1-3. EGC, Jakarta.
- Parameter Standar Simplisia dan Ekstrak. BPOM RI.
- Saifudin, A., Rahayu V., Taruna H.Y., 2011. Standardisasi Bahan Obat Alam. Graha Ilmu, Yogyakarta.
- Soediro, I dan Soetarno, S. 1991. Farmakognosi. Penulisan buku/monografi. Pusat Antar Universitas Bidang Ilmu Hayati- ITB.

## **BAB II KARBOHIDRAT**

*Lully Hanni Endarini, M.Farm, Apt*

### **PENDAHULUAN**

Bab kedua dari modul bahan ajar cetak ini akan memandu Anda untuk mempelajari tentang karbohidrat dan contoh simplisia yang mempunyai kandungan karbohidrat dalam bidang kefarmasian.

Simplisia yang mengandung karbohidrat dan turunan karbohidrat merupakan bahan yang sangat banyak kegunaannya pada bidang kefarmasian termasuk industri makanan dan minuman. Selain sebagai bahan aktif farmakologis, senyawa golongan karbohidrat dan turunan karbohidrat merupakan bahan pembantu di dalam formulasi berbagai bentuk sediaan obat, makanan, minuman dan perbekalan kefarmasian lainnya. Bidang studi farmakognosi membahas mengenai, pengertian, sifat fisika kimia, penggolongan, sumber penghasil dan kegunaannya dalam bidang kefarmasian.

Agar kegiatan pembelajaran Anda berjalan lancar, pelajari materi bab 2 dari modul bahan ajar cetak ini dengan sungguh-sungguh. Setelah Anda selesai melakukan proses pembelajaran pada akhirnya Anda diharapkan dapat:

1. Menjelaskan tentang tinjauan umum karbohidrat
2. Menjelaskan tentang simplisia yang mengandung karbohidrat

Agar kompetensi di atas dapat dicapai dengan baik, maka materi dalam bab 2 modul bahan ajar cetak ini dikemas dalam 2 (dua) topik sebagai berikut.

- Topik 1. Tinjauan Umum Karbohidrat
- Topik 2. Simplisia Yang Mengandung Karbohidrat.

## Topik 1

# Tinjauan Umum Karbohidrat

Secara umum karbohidrat merupakan kandungan zat aktif yang selalu ada pada tanaman, terutama pada tanaman-tanaman yang mampu melakukan proses fotosintesis. Menurut farmakope, karbohidrat diartikan sebagai semua bentuk senyawa yang terdiri dari monosakarida, disakarida, trisakarida, dan polisakarida. Manfaat karbohidrat bagi manusia bisa berupa efek yang langsung dirasakan dari karbohidratnya sendiri, misalnya senyawa penurun tekanan darah dari daun seledri (apiin), yaitu terdiri dari ikatan gula dan aglikon yang disebut glikosida.

### PENGERTIAN KARBOHIDRAT

Karbohidrat merupakan produk pertama yang terbentuk dalam fotosintesis tumbuhan. Dari karbohidrat ini dengan berbagai reaksi organik dapat disintesis sejumlah besar konstituen lain.

Senyawa karbohidrat merupakan golongan senyawa karbon yang tersusun dari unsur karbon, hidrogen dan oksigen dengan rumus umum  $C_n (H_2O)_n$  dengan gugus fungsi polihidroksi dan gugus aldehyd atau keton. Dimana perbandingan antara atom H dan O pada umumnya sama dengan air ( $H_2O$ ), yaitu dua berbanding satu.

Dalam proses fotosintesis, karbohidrat merupakan produk metabolit primer pertama yang terbentuk sehingga sangat cocok dijadikan titik tolak dalam setiap pembicaraan mengenai konstituen dari obat nabati. Lagipula, dengan reaksi-reaksi organik, karbohidrat dapat disintesis oleh tanaman menjadi bermacam-macam konstituen yang lain. Pada tanaman, karbohidrat termasuk metabolit primer karena terlibat dalam metabolisme tanaman menjadi senyawa lain untuk mendapatkan energi yang diperlukan tanaman.

Karbohidrat dapat digolongkan menjadi dua golongan besar, yaitu gula dan polisakarida.

Gula dapat dibagi lagi menjadi:

1. Monosakarida : karbohidrat yang tidak dapat dihidrolisis menjadi gula lebih sederhana
2. Disakarida : karbohidrat yang apabila dihidrolisis memberikan 2 monosakarida
3. Trisakarida : karbohidrat yang apabila dihidrolisis memberikan 3 monosakarida
4. Tetrasakarida : karbohidrat yang apabila dihidrolisis memberikan 4 monosakarida, dan seterusnya

Beberapa pustaka menyebutkan, bahwa gula dengan lebih dari satu, satuan monosakarida adalah oligosakarida. Batas antara oligosakarida dan polisakarida berbagai

pustaka, ada yang berlainan. Ada yang menyebutkan bahwa oligosakarida mengandung satuan gula monosakarida sampai 7, ada juga yang menyebutkan sampai 10.

Monosakarida sendiri dapat digolongkan berdasarkan jumlah atom karbon dalam molekulnya. Jumlah atom C dalam monosakarida adalah 3 sampai 9 buah, namun yang umum di dalam tumbuhan adalah 5-7 buah. Monosakarida dengan 3 atom C disebut triosa, dengan 4 atom C disebut tetrosa. Jika jumlah atom C adalah 5 diberi nama pentosa dengan rumus umumnya menjadi  $C_5H_{10}O_5$ . Pentosa terdiri dari beberapa isomer antara lain ribosa, arabinosa dan silosa. Sedangkan monosakarida dengan jumlah atom C sebanyak 6 disebut heksosa dengan rumus umumnya  $C_6H_{12}O_6$ , terdiri dari beberapa isomer antara lain glukosa, fruktosa, galaktosa, ramnosa, manosa, dan lain-lain. Contoh monosakarida dengan 7 atom C yaitu heptosa adalah sedoheptulosa.

Monosakarida utama dalam tumbuhan adalah glukosa dan fruktosa. Selain itu, terdapat juga galaktosa, xylosa dan rhamnosa dalam jumlah yang lebih kecil. Di dalam tumbuhan glukosa, terdapat sebagai  $\beta$ -D-isomernya.

Contoh disakarida ialah sakarosa yang tersusun atas glukosa-fruktosa, laktosa (glukosa-galaktosa) dan maltosa (glukosa-glukosa). Oligosakarida yang terdiri dari 3 unit monosakarida antara lain gentianosa (glukosa-glukosa-fruktosa) terdapat pada *Gentiana* sp., ramniosa (ramnosa-ramnosa-galaktosa) yang terdapat pada *Rhamnus* sp.

Polisakarida merupakan molekul yang kompleks, berbobot molekul tinggi. Ke dalam golongan polisakarida ini termasuk pati, inulin dan selulosa. Polisakarida dapat dihidrolisis bila menghasilkan komponen heksosa, maka disebut heksosan, misalnya pati dihidrolisis menghasilkan glukosa, disebut glukosan, inulin dihidrolisis menghasilkan fruktosa, disebut fruktosan. Polisakarida terdiri dari ratusan sampai ribuan unit monosakarida. Contohnya, amilosa (polimer glukosa melalui ikatan  $\alpha$ -1,4), selulosa (polimer glukosa melalui ikatan  $\beta$ -1,4), amilopektin (polimer glukosa melalui ikatan  $\alpha$ -1,4) yang diselingi percabangan melalui ikatan  $\alpha$ -1,6) dan lain-lain

Gula dan pati sangat penting dalam ekonomi dan kehidupan manusia, karena digunakan sangat luas dalam makanan dan dalam farmasi.

Sifat umum gula adalah larut dalam air, berbentuk kristal, dan terasa manis. Selulosa adalah polisakarida lain yang membentuk dinding sel primer dari tumbuhan. Rangka selulosa terbentuk dari glukosa dengan ikatan satu sama lainnya  $\beta$ -1,4 (pati  $\alpha$ -1,4 dan  $\alpha$ -1,6). Bersama-sama selulosa terdapat juga hemiselulosa, yang juga polisakarida berbobot molekul tinggi, tetapi jauh lebih mudah larut dan lebih mudah dihidrolisis dari pada selulosa. Selulosa dapat digunakan sebagai bahan emulgator, seperti karboksimetilselulosa (CMC), tilosa, etilselulosa dan lain-lain. Gom dan musilago (lendir) sejenis dengan hemiselulosa, penting dalam farmasi. Dari gom dan musilago setelah dihidrolisis dapat dihasilkan pentosa misalnya arabinosa, maka gom dan musilago dapat digolongkan ke dalam pentosan. Pentosa lain adalah xilana, yang terdapat dalam bagian kayu pohon tertentu. Contoh pentosa (monosakarida) adalah arabinosa, xilosa, ribosa.

## 1. Biosintesis Karbohidrat

Karbohidrat merupakan produk fotosintesis, yaitu proses biologi yang mengubah energi elektromagnetik menjadi energi kimia dalam tumbuhan hijau fotosintesis terdiri dari dua golongan reaksi:

- a. Reaksi cahaya, yang mengubah energi elektromagnetik menjadi potensial kimia
- b. Reaksi enzimatik, yang menggunakan energi dari reaksi cahaya untuk mereaksikan karbondioksida menjadi gula

## 2. Kegunaan Umum Karbohidrat

Dalam bidang kefarmasian, karbohidrat memiliki berbagai fungsi antara lain sebagai zat pembantu: pemberi bentuk pengisi pada sediaan kapsul dan tablet, bahan pemanis, pensuspensi dan lain-lain.

Dalam kehidupan manusia, karbohidrat sangat dibutuhkan karena bisa berperan sebagai makanan (amilum), pakaian (selulosa), pemukiman (kayu, selulosa), kertas (selulosa) dan lain-lain. Sementara di bidang farmasi, karbohidrat banyak digunakan antara lain sebagai sirup, bahan pensuspensi, kultur media bakteri, dan bahan penolong pembuatan tablet.

Beberapa karbohidrat dan turunannya dapat berperan sebagai bahan obat, contohnya pektin yang digunakan untuk pengobatan diare. Penelitian terakhir menunjukkan bahwa beberapa jenis karbohidrat memiliki efek farmakologis sebagai imunostimulan dan pencegah kanker.

Fiber merupakan simplisia karbohidrat (kecuali sebagian kecil yang merupakan turunan lignin) yang kembali populer dan terbukti memiliki berbagai khasiat. Karena manfaatnya yang begitu banyak, maka karbohidrat penting dibicarakan dalam farmakognosi.

## LATIHAN

Untuk memperdalam pemahaman Anda mengenai materi pembelajaran di atas, kerjakanlah latihan berikut!

- 1) Jelaskan apa yang disebut dengan karbohidrat?
- 2) Sebutkan fungsi karbohidrat dalam bidang kefarmasian?
- 3) Apa fungsi karbohidrat dalam proses fotosintesis?
- 4) Sebutkan biosintesis karbohidrat!
- 5) Sebutkan penggolongan gula!

### *Petunjuk Jawaban Latihan*

- 1) Karbohidrat merupakan produk pertama yang terbentuk dalam fotosintesis tumbuhan. Dimana, golongan senyawa ini tersusun dari unsur karbon, hidrogen dan oksigen dengan rumus umum  $C_n (H_2O)_n$  dengan gugus fungsi polihidroksi dan gugus aldehid atau keton. Perbandingan antara atom H dan O pada umumnya sama dengan air ( $H_2O$ ), yaitu dua berbanding satu.

- 2) Dalam bidang kefarmasian, karbohidrat memiliki berbagai fungsi antara lain sebagai zat pembantu: pemberi bentuk pengisi pada sediaan kapsul dan tablet, bahan pemanis, pensuspensi dan lain-lain
- 3) Pada tanaman, karbohidrat termasuk metabolit primer karena terlibat dalam metabolisme tanaman menjadi senyawa lain untuk mendapatkan energi yang diperlukan tanaman
- 4) Biosintesis karbohidrat terdiri dari dua macam proses yaitu:
  - a) Reaksi cahaya, yang mengubah energi elektromagnetik menjadi potensial kimia
  - b) Reaksi enzimatik, yang menggunakan energi dari reaksi cahaya untuk mereaksikan karbondioksida menjadi gula
- 5) Gula dapat dibagi menjadi:
  - a) Monosakarida : karbohidrat yang tidak dapat dihidrolisis menjadi gula lebih sederhana
  - b) Disakarida : karbohidrat yang apabila dihidrolisis memberikan 2 monosakarida
  - c) Trisakarida : karbohidrat yang apabila dihidrolisis memberikan 3 monosakarida
  - d) Tetrasakarida : karbohidrat yang apabila dihidrolisis memberikan 4 monosakarida, dst

## RINGKASAN

Karbohidrat merupakan produk pertama yang terbentuk dalam fotosintesis tumbuhan. Dari karbohidrat ini dengan berbagai reaksi organik dapat disintesis sejumlah besar konstituen lain. Pada tanaman, karbohidrat termasuk metabolit primer karena terlibat dalam metabolisme tanaman menjadi senyawa lain untuk mendapatkan energi yang diperlukan tanaman.

## TES 1

Pilihlah satu jawaban yang paling tepat!

- 1) Monosakarida dengan jumlah atom C sebanyak 6 disebut ....
  - A. Amilosa
  - B. Pentosa
  - C. Heksosa
  - D. Hepulosa
  - E. Fruktosa

- 2) Gula dengan lebih dari satu, satuan monosakarida adalah....
  - A. Monosakarida
  - B. Disakarida
  - C. Trisakarida
  - D. Tetrasakarida
  - E. Oligosakarida
  
- 3) Efek farmakologi dari pektin yang diinginkan adalah untuk pengobatan ...
  - A. diare
  - B. malaria
  - C. demam
  - D. demam berdarah
  - E. mimisan
  
- 4) Pati dihidrolisis menghasilkan glukosa, disebut...
  - A. Heksosan
  - B. Glukosan
  - C. Fruktosan
  - D. Amilosan
  - E. Inulin
  
- 5) Reaksi cahaya dalam biosintesis karbohidrat adalah mengubah energi...
  - A. karbondioksida menjadi gula
  - B. karbohidrat menjadi potensial listrik
  - C. elektromagnetik menjadi potensial kimia
  - D. panas menjadi energi kimia
  - E. kimia menjadi panas



## Topik 2

# Simplisia Yang Mengandung Karbohidrat

Sebagai zat aktif, keberadaan karbohidrat di dalam tanaman sangat luas karena peranannya sebagai penghasil energi. Sebagai senyawa tunggal, karbohidrat terkelompok menjadi berbagai golongan dan masing-masing golongan dibedakan lagi berdasarkan bentuk-bentuk gugus fungsional yang bisa mereduksi atau tidak mereduksi seperti yang sudah dijelaskan dalam bab sebelumnya.

### A. SIMPLISIA KARBOHIDRAT

#### 1. Monosakarida

##### a. Glukosa

Nama lainnya adalah dekstrosa atau alfa -D-(+)-glukopiranososa, atau D-glukosa adalah gula yang biasanya diperoleh dengan hidrolisis dari amilum. Dekstrosa mengandung satu molekul air atau anhidrat dengan rumus umum  $C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$ . Dekstrosa merupakan nama farmasi yang umum dan biasa digunakan dalam perdagangan dan industri. Namun demikian, nama ilmiah yang lazim digunakan dalam kepustakaan kimia dan biokimia adalah glukosa.

Secara alami glukosa terdapat dalam buah anggur (20-30%), buah juniperi (sampai 4%), ceri, stroberi, bluberry dan buah-buahan lain. Glukosa dapat pula diperoleh dengan cara hidrolisis glukosida alami tertentu. Dalam skala industri, glukosa dibuat dengan hidrolisis amilum dengan asam encer. Setelah dihidrolisis, asam dinetralkan dengan natrium karbonat dan warna larutan dihilangkan lalu diuapkan dalam hampa udara sampai menjadi sirup (liquid glucose). Dengan proses hidrolisis yang terjadi tidak secara sempurna maka di dalam larutan tersebut tidak hanya mengandung glukosa saja, tetapi juga berisi disakarida, trisakarida, dan tetrasakarida.

Glukosa berupa kristal monohidrat. Glukosa larut dalam air dan rasa manisnya lebih rendah 25% dibandingkan dengan gula sukrosa (gula pasir). Glukosa digunakan sebagai sumber energi bagi tubuh, pemasok karbon dalam sintesis protein dalam tubuh, penghambat kristalisasi. Glukosa juga merupakan bahan penting dalam industri fermentasi, industri pasta gigi, industri penyamakan, sepuh cermin perak (silvering mirror), pembuatan kembang gula, es krim, dan lain-lain. Dalam farmasi, glukosa digunakan dalam larutan antikoagulan untuk menyimpan darah, sebagai makanan yang dimasukkan secara oral, enema, injeksi sub-kutan dan intravena. Glukosa juga digunakan sebagai pengganti laktosa. Contoh sediaan farmasi glukosa yang digunakan dalam pengobatan antara lain adalah sebagai injeksi dekstrosa, injeksi dekstrosa dan natrium klorida, karutan antikoagulansia dekstrosa, natrium sitrat dan asam sitrat, sirup hipofosfit, tablet dekstrosa dan natrium klorida, injeksi bismuth.

b. *Madu (Mel depuratum)*

Madu (honey, clarified honey, strained honey) adalah penggetahan gula sakarida yang dikumpulkan dalam indung madu oleh lebah *Apis mellifera* Linne (famili *Appidae*). Madu terbentuk dengan cara inversi sukrosa yang dikumpulkan oleh lebah dari nektar bunga.

Sumber madu adalah *Apis*, atau dalam bahasa latin yang berarti tawon atau lebah, sedangkan *mellifera* berasal dari dua suku kata latin yang artinya membawa madu. Lebah hidup secara berkelompok yang terdiri dari 10-50.000 individu. Kelompok ini berkumpul membentuk sarang.

Madu merupakan cairan kental seperti sirup, berwarna coklat kuning muda sampai coklat merah. Pada waktu masih segar, warna madu bening, tetapi lama-kelamaan menjadi keruh berbutir-butir karena terjadinya kristal dekstrosa. Madu memiliki bau khas, rasa manis dan sedikit getir. Bau dan rasa madu bermacam-macam, tergantung jenis bunga atau nektar, secara mikroskopi, madu menunjukkan adanya butir-butir serbuk sari yang dapat menjadi petunjuk terhadap bunga-bunga asal atau sumbernya.

Kandungan dari madu adalah campuran dekstrosa dan fruktosa dengan jumlah yang sama dan dikenal sebagai gula invert, 50-90% dari gula yang tidak terinversi dan air. Madu juga mengandung 0,1-10% sukrosa dan sejumlah kecil karbohidrat lain, minyak atsiri, pigmen, mineral serta bagian tanaman, terutama butir serbuk sari.

Madu digunakan sebagai bahan pembantu dalam farmasi karena mempunyai sifat-sifat bahan makanan dan demulsen. Madu juga digunakan sebagai bahan pembawa, sama seperti sirup, meskipun madu mempunyai daya kerja pencahar lebih kuat daripada sirup. Madu biasa dipalsukan dengan gula invert buatan, sukrosa, dan glukosa cair perdagangan. Madu dapat pula dipalsukan dengan cara gula invert buatan, sukrosa, dan glukosa cair perdagangan. Madu dapat pula dipalsukan dengan cara pemberian suatu asupan kepada lebah berupa larutan gula sukrosa yang bukan berasal dari nektar. Pemeriksaan kandungan sakarosa, aktivitas enzim diastase, kadar furfural dan adanya sisa asam. Periksa juga keberadaan dan jenis polen. Syarat madu (diringkas dari S II 0156-88 dan Ekstra Farmakope Indonesia 1974), secara organoleptik merupakan khas madu, kadar air maksimum 25%, gula pereduksi minimum 60%, sukrosa maksimum 10%, aktivitas enzim diastase minimum 3 unit Gothe DN, hidroksi metil furfural maksimum 40 mg/kg, keasaman maksimum 40 ml NaOH 1 N per kh. Kadar padatan maksimum 0,5%, kadar abu maksimum 0,5%, desktrin maksimum 0,5%, asam benzoat negatif. Dalam sediaan farmasi, madu biasa digunakan dalam sediaan cair obat batuk

c. *Sorbitol*

D-Sorbitol (sorbit/D-glusitol) merupakan gula alkohol yang terdapat pada buah *Sorbus aucuparia* (*Rosaceae*) dan sedikit dalam air kelapa (*Cocos nucifera*). Digunakan untuk pemanis pada sediaan diet dan pasta gigi. Sorbitol hanya sedikit yang diabsorpsi dan sulit dimetabolisme sehingga nilai kalorinya lebih rendah dari glukosa. Secara industri, sorbitol dibuat dengan mereduksi glukosa. Pemakaian sorbitol lainnya adalah sebagai pelembap pada sediaan kosmetik dan pembentuk gel transparan.

## 2. Disakarida

### a. Sukrosa

Sukrosa adalah gula yang diperoleh dari batang tanaman *Saccharum officinarum* Linn., famili Graminae atau dari umbi *Beta vulgaris* Linne, famili Chenopodiaceae atau dari sumber-sumber lain dan tidak mengandung bahan tambahan. Sukrosa mempunyai rumus molekul  $C_{12}H_{22}O_{11}$ . Berbeda dengan disakarida lain, sukrosa tidak mereduksi. Lagipula (+)-sukrosa tidak membentuk osazon, tidak terdapat dalam bentuk anomer dan dalam larutan tidak menunjukkan mutarotasi. Semua kenyataan ini menunjukkan bahwa sukrosa tidak mengandung gugus aldehida atau gugus keton yang bebas. Bila dihidrolisis dengan asam encer atau karena daya kerja enzim invertase (dari ragi), akan menghasilkan jumlah yang sama D(+)-glukosa dan D(-)-fruktosa. Hidrolisis disertai dengan penggantian tanda rotasi dari positif menjadi negatif. Ini pula sebabnya hidrolisis ini disebut inversi dari (+)-sukrosa, sedangkan campuran (+)-glukosa dan D(-) fruktosa yang memutar bidang polarisasi ke kiri disebut gula invert. Sebagai komponen dari sukrosa, D(+)-glukosa dan D(-)-fruktosa yang rotasinya berlawanan arah ke kanan dan ke kiri biasa disebut dekstrosa dan levulosa. Sukrosa juga disebut *saccharum* atau gula dan tersebar luas dalam tanaman. Secara komersial gula dibuat dari tebu atau bit, dapat pula diperoleh dari maple (*Acer saccharum*, famili Aceraceae), dari berbagai palem dan sumber lain. Untuk membuat sukrosa, batang tebu digiling atau diiris-iris, disarikan dengan air, lalu sarinya dimurnikan dengan pemanasan bersama-sama dengan kapur yang akan menetralkan asam (suasana larutan yang asam cenderung menghidrolisis sukrosa) dan membantu mengendapkan protein. Kelebihan kapur dihilangkan dengan karbondioksida. Selanjutnya, cairan tersebut diuapkan di dalam hampa dan gula dibiarkan mengkristal. Cairan induk (*mother liquid*), molase (tetes), merupakan sumber karbo yang penting dan murah untuk bahan baku industri fermentasi, antara lain sebagai bahan baku vetsin (penyedap masakan). Sukrosa dalam batang tebu atau umbi bit tidak dihidrolisis karena batang dan umbi akar tersebut tidak mempunyai alfa-glukosidase dan beta-fruktosidase. Dari segi kalori, tidak ada tanaman pertanian lain yang menghasilkan jumlah kalori lebih besar daripada tebu dan bit. Tebu dan bit dapat menghasilkan 17 juta kalori per hektar. Sebagai perbandingan, gandum hanya menghasilkan 5 juta kalori per hektar. Sukrosa berupa kristal berbentuk kubus, tidak berwarna, tidak berbau, rasa manis, stabil di udara, bereaksi netral terhadap lakmus, mudah larut dalam air, dan agak sukar larut dalam alkohol. Pada bidang farmasi, sukrosa digunakan untuk menutupi rasa obat (memberi rasa manis). Dalam kadar yang lebih tinggi dari 60%, sukrosa bisa berfungsi sebagai bahan pengawet karena tekanan osmosenya tinggi sementara tekanan uapnya rendah. Itulah sebabnya sirup asli yang terbuat dari bahan gula tidak diperlukan pengawet. Gula sukrosa sering dipakai sebagai bahan pemicu fermentasi etanol, butanol, gliserol, asam sitrat, dan asam levulinat. Sukrosa juga mampu menambah kelarutan beberapa senyawa yang sukar larut dalam air, untuk bahan penyalut tablet, serta bahan pembantu pembuatan granulasi. Sukrosa penting sebagai bahan makanan dan juga sebagai pemanis. Namun, sukrosa tidak boleh dikonsumsi oleh para penderita diabetes. Dalam saluran pencernaan, sukrosa tidak diserap sebelum mengalami hidrolisis oleh enzim invertase menjadi glukosa dan fruktosa.

Oleh karena invertase tidak terdapat dalam sel tubuh binatang, maka bila binatang disuntik dengan sukrosa, maka sukrosa yang keluar dari dalam urin masih dalam keadaan tidak diubah. Beberapa contoh sediaan farmasi sukrosa adalah sirup USP, BP, NF dan sirup kompleks.

*b. Laktosa*

Laktosa atau gula susu adalah gula yang diperoleh dari susu. Gula ini dikristalkan dari air dadih (whey) yang diperoleh dari hasil samping pembuatan keju. Kristal yang tidak murni ini dilarutkan kembali dalam air, dihilangkan warnanya dengan karbon adsorben dan dikristalkan kembali. Laktosa adalah bahan makanan dan bahan farmasi. Laktosa tidak berbau dan rasanya agak manis. Laktosa stabil di udara, tetapi mudah menyerap bau, larut dalam air, sedikit larut dalam etanol dan tidak larut dalam kloroform. Laktosa mempunyai rumus molekul  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , merupakan gula yang mereduksi, mampu membentuk osazon, terdapat dalam bentuk alfa dan beta serta mengalami mutarotasi. Apabila diberi asam sulfat atau diberi emulsin (hanya memecah hubungan beta saja) maka laktosa akan terurai dan berubah menjadi D(+)-glukosa dan D(+)-galaktosa dalam jumlah yang sama. Jadi, laktosa adalah suatu beta glukosida yang terbentuk karena penggabungan satu molekul D(+)-glukosa dan D(+)-galaktosa. Dari hasil hidrolisis laktosazon dan asam laktobionat dapat disimpulkan bahwa laktosa merupakan galaktosida bukan glukosida. Sementara gugus yang mereduksi adalah gugus glukosa bukan galaktosa. Laktosa dapat dihidrolisis dengan enzim spesifik, yaitu laktase, tetapi tidak dapat dihidrolisis oleh maltase, sukrase atau diastase. Laktosa juga berbeda dengan gula lain karena laktosa sangat mudah mengalami fermentasi membentuk asam laktat dan asam butirat. Oleh karena sifatnya yang inert, maka laktosa sering digunakan sebagai bahan pengencer tablet, pengencer obat keras (opium), dan pengencer obat lainnya. Laktosa kurang manis dibandingkan dengan sukrosa, tetapi lebih mudah dihidrolisis. Laktosa digunakan sebagai bahan makanan untuk bayi dan berguna untuk memelihara mikroflora usus sebab merupakan substrat yang baik bagi laktobasili. Laktosa juga mudah diubah menjadi asam laktat oleh *Lactobacillus bulgaricus* dan ini pulalah antara lain yang menyebabkan susu bisa berasa asam.

Produk yang mengandung laktosa antara lain Saccharated Ferroud Carbonat NF dan Ipecac and Opium Powder NF, BP dan susu lembu juga merupakan sumber laktosa.

### **3. Polisakarida**

*a. Amilum*

Barangkali tidak ada satu senyawa organik lain yang tersebar begitu luas sebagai kandungan tanaman seperti halnya amilum. Dalam jumlah yang besar, amilum dihasilkan dari dalam daun-daun hijau sebagai wujud penyimpanan sementara dari produk fotosintesis. Amilum juga tersimpan dalam bahan makanan cadangan yang permanen untuk tanaman, dalam biji, jari-jari teras, kulit batang, akar tanaman menahun dan umbi. Amilum merupakan 50-65% berat kering biji gandum dan 80% bahan kering umbi kentang. Amilum berbentuk granul atau butir-butir kecil dengan lapisan-lapisan yang karakteristik. Lapisan-lapisan ini

serta ukuran dan bentuk granul seringkali khas bagi beberapa spesies tanaman sehingga dapat digunakan untuk penentu identitas tanaman asalnya.

Tanaman yang mengandung amilum, digunakan dalam farmasi seperti *Zea mays* (jagung), *Oryza sativa* (beras), *Solanum tuberosum* (kentang), *Triticum aestivum* (gandum), *Ipomoea batatas* (ketela rambat) dan *Manihot utilissima* (ketela pohon).

Secara umum, amilum terdiri dari 20% bagian yang larut air (amilosa) dan 80% bagian yang tidak larut air (amilopektin). Pada bidang farmasi, amilum terdiri dari granul-granul yang diisolasi dari *Zea mays* (Graminae), *Triticum aestivum* (Graminae), dan *Solanum tuberosum* (Solanaceae). Granul amilum jagung berbentuk poligonal, membulat dan sferoidal dan mempunyai garis tengah 35 mm. Amilum gandum dan kentang mempunyai komposisi yang kurang seragam, masing-masing mempunyai dua tipe granul yang berbeda. Pada bidang lain, amilum digunakan sebagai bahan perekat kertas, perekat pakaian, sebagai kanji untuk pakaian dan penggunaan lain. Amilum juga digunakan sebagai bahan pemula dalam pembuatan glukosa cair, dektrosa, dan dekstrin. Amilum adalah pelengkap nutrisi, demulsen, absorben, dan protektif. Sediaan amilum yang terdapat dalam pasaran adalah Volex.

#### b. Gum dan musilago

Gum merupakan hidrokoloid tanaman yang digolongkan menjadi garam-garam dari polisakarida anionik dan nonionik. Senyawa ini berupa massa amorf bening yang seringkali dihasilkan oleh tanaman tinggi sebagai penutup luka setelah pohon dilukai. Hidrokoloid juga terdapat di dalam kecambah biji atau bagian tanaman oleh jasad renik tertentu. Oleh karena sifatnya hidrofilnya, sejumlah turunan selulosa semisintetik yang digunakan dapat dianggap sebagai gum hidrokoloid yang bersifat khusus. Komposisi penyusun gum adalah heterogen dan khas. Pada hidrolisis, biasanya terurai menjadi arabinosa, galaktosa, glukosa, manosa, ksilosa, dan berbagai asam uronat. Asam uronat mungkin membentuk garam dengan kalsium, magnesium, dan kation yang lain. Substituen metil eter dan ester sulfat lebih jauh akan mengubah sifat hidrofilnya. Pada bidang farmasi, gum dipakai untuk berbagai keperluan antara lain sebagai komponen perekat gigi atau perekat lain, pencahar, pengikat tablet, emulgator, bahan penggelatin, bahan pensuspensi, bahan pengental, dan stabilizer. Bila terjadi masalah dalam penggunaan hidrokoloid biasanya disebabkan timbulnya perubahan hidrasi dari polimer, misalnya gum akan mengendap dari larutannya karena penambahan etanol dan atau larutan timbal sub-asetat. Musilago dan gum dibedakan atas dasar bahwa gum mudah larut dalam air, sedangkan musilago tidak larut, tetapi membentuk massa yang berlendir.

#### c. Gum Arab (gum akasia)

Gum arab merupakan eksudat dari ranting *Acacia senegal* (Fabaceae) yang dilukai. Cabang atau ranting dilukai sampai kambium, eksudat yang keluar dibiarkan mengering kemudian dipanen setelah 30 hari. Gum arab diperdagangkan dalam bentuk serpihan atau butiran berwarna putih kekuningan dan tidak berbau.

Gum arab tersusun dari arabin yang merupakan garam kalsium, kalium atau magnesium dari asam arabat. Asam arabat jika dihidrolisis akan menghasilkan L-arabinosa, D-galaktosa, asam D-glukoronat dan L-ramnosa. Selain itu juga mengandung enzim-enzim oksidase, peroksidase dan pektinase yang dapat menimbulkan masalah pada penggunaannya. Berfungsi sebagai stabilisator emulsi, pengental lozenges dan permen (juga untuk mencegah pengkristalan gula). Larutan gum arab memiliki viskositas yang rendah dan stabil pada jangkah pH 2-10 serta tidak diendapkan oleh alkohol kurang dari atau sama dengan 60%.

*d. Gum Tragakan*

Gum tragakan merupakan eksudat yang keluar dari cabang *Astragalus* spp. (*A.gummifer*, *A.kurdicus*, *A.brachycalyx*, famili dari Fabaceae) yang dilukai. Negara penghasilnya adalah Persia, Siria dan Afganistan. Tragakan diperdagangkan dalam bentuk keping-kepingan semi transparan, berwarna putih sampai putih kekuningan. Tragakan tersusun dari komponen larut air yang disebut tragakantin dan komponen tidak larut air yang disebut basorin. Keduanya merupakan polimer dari asam galakturonat, galaktopiranosa, arabfuranosa dan lain-lain. Tragakantin tidak mengandung gugus metoksi sedangkan basorin mengandung 5-35% gugus metoksil. Tragakan mengembang dalam air, namun hanya sedikit yang larut. Berfungsi sebagai bahan pengemulsi, pengikat tablet dan untuk industri tekstil

#### **4. Pektin**

Pektin diperoleh dari ampas perasan buah apel (mengandung pektin 15-20% berat kering) dan sari kulit buah jeruk (mengandung pektin 20-30% berat kering). Ampas apel dihidrolisis pada suhu 60-90°C dengan derajat keasaman tertentu (pH 2,5). Pektin yang dihasilkan dipisahkan dengan sentrifugasi. Pektin alam terdapat dalam bentuk serbuk halus sampai kasar, warna putih kekuningan, hampir tidak berbau dan berlendir. Pektin larut dalam 20 bagian air, larutannya kental, keruh, koloidal, dan asam (terhadap lakmus). Satu bagian pektin dipanasi dengan 9 bagian air membentuk gel yang liat.

Pektin berasal dari bahasa Yunani yang artinya membeku atau mengental. Senyawa ini ditemui pada dinding sel jaringan seluruh tanaman yang berfungsi sebagai perekat interseluler. Merupakan campuran dari metil ester galakturonat, galaktan dan araban yang diperoleh dari hasil hidrolisis protopektin. Protopektin merupakan komponen lamela tengah dan dinding primer sel tumbuhan. Protopektin ini tidak larut air, tetapi akan diubah dan larut bila dibiarkan dalam air mendidih di bawah tekanan.

Kegunaannya terutama untuk industri makanan (es krim, selai dan sirup) serta untuk suplemen fiber dan obat diare.

## B. HASIL PENYARIAN RUMPUT LAUT

### 1. Agar

Penghasilnya adalah ganggang merah (Rhodophyceae) antara lain: *Gelidium amansii*, *Gelidium cartilagenum* (Gelidiaceae), *Pterocladia* sp (Gelidiaceae), *Gracilaria confervoides* (Gracilariaceae). Ganggang dipanen dari ganggang liar atau dari hasil budidaya. Negara penghasil utama adalah Jepang dan Amerika.

Agar terdiri dari campuran agarosa dan agaropektin. Agarosa merupakan polimer galaktosa yang netral sedangkan agaropektin merupakan polisakarida tersulfonasi (polimer dari galaktosa dan galakturonat yang teresterisasi sulfat)

Bersifat tidak larut dalam air dingin tapi larut dalam air panas. Pemanasan 0,5-1% agar akan menghasilkan gel pada pendinginan dan pH larutan 1% adalah 2.

Berfungsi untuk mengatasi konstipasi kronik dan sebagai media kultur. Agarosa digunakan untuk elektroforesis dan kromatografi. Pemakaian lainnya adalah untuk makanan

### 2. Karagen

Nama lainnya adalah chondrus, irish moss. Karagen atau karaginan adalah istilah yang diberikan untuk hidrokoloid yang sekerabat dekat dengan yang diperoleh dari bermacam-macam ganggang merah atau gulma laut. Sumber utama untuk karaginan adalah *Chondrus crispus* Linne dan *Gigartina mamilliosa* (Gigartinaceae). Secara fisik, karaginan dan agar hampir sama. Adapun perbedaan sifat kimianya adalah karaginan mengandung ester sulfat yang tinggi. Karaginan dapat dipisahkan menjadi beberapa komponen yang meliputi k-karaginan, i-karaginan, dan l-karaginan. K-karaginan dan i-karaginan cenderung berorientasi terpilin yang stabil bila dalam larutan, tetapi l-karaginan tidak. Jadi k-dan i-karaginan merupakan pembentuk gel yang baik dan l-karaginan lebih berfungsi sebagai pengental.

Karaginan banyak digunakan untuk pembentuk gel dan memberikan stabilitas kepada emulsi dan suspensi. Ini dikarenakan adanya susunan yang teguh dan kemampuan pembersih yang baik dari hidrokoloid, terutama untuk formulasi pasta gigi. Karaginan juga cocok untuk demulsen, pencahar dan komponen pembantu dalam sediaan makanan.

### 3. Algin (natrium Alginat)

Merupakan polimer dari asam D-manuronat dan asam L-glukuronat. Penghasilnya adalah ganggang coklat (*Laminaria digitata* dan *Macrocystis pyrifera* dari famili Lessoniaceae). Algin tidak berasa dan tidak berbau. Larut mudah dalam air membentuk koloid yang kental. Biasanya digunakan untuk pengemulsi dalam industri es krim, permen coklat dan lain-lain

#### a. *Plantaginis semen (Psillium seed)*

Merupakan biji dari *Plantago psillium*, *Plantago ovata* dan *Plantago indica* (Plantaginaceae). Bentuk yang paling banyak diperdagangkan adalah husk (sekam) dari biji *Plantago*. Biji *Plantago* mengandung 10-30% hidrokoloid yang terletak pada bagian luar kulit biji. Hidrokoloid tersebut dapat dipisahkan menjadi fraksi polisakarida netral dan

polisakarida asam. Biasanya digunakan untuk suplemen dietary fiber dan bulk laksative dan harus disertai dengan banyak minum air.

*b. Suplemen fiber*

Fiber adalah komponen dinding sel tumbuhan yang tidak tercerna. Fiber tersusun dari berbagai jenis karbohidrat dan lignin. Fiber dapat dikelompokkan menjadi yang larut air, yang terdiri dari pektin, gom. Yang tidak larut air yang tersusun dari selulosa dan hemiselulosa. Sumber terbaik untuk fiber larut air untuk tujuan non laksan adalah psilium, gum guar, glucommanan, gum karaya dan pektin. Fiber dapat mengikat asam empedu sehingga menurunkan kadar kolesterol dan LDL (low density lipoprotein). Sedangkan HDL (high density lipoprotein) tetap tidak berubah. Fiber juga memperlambat pengosongan lambung sehingga mengurangi laju peningkatan kadar gula darah, memperlama rasa kenyang serta menyempurnakan pencernaan. Selain itu, fiber juga mempercepat laju pengosongan usus besar sehingga mengurangi resiko kanker kolon. Fiber dapat menyebabkan konstipasi jika tidak disertai minum air yang banyak. Sumber fiber banyak terdapat pada bahan makanan nabati seperti sayur-mayur, buah-buahan, biji-bijian, dan kacang-kacangan.

## LATIHAN

Untuk memperdalam pemahaman Anda mengenai materi pembelajaran di atas, kerjakanlah latihan berikut!

- 1) Jelaskan bagaimana cara membedakan gula asli dengan gula palsu!
- 2) Apa saja kandungan dari madu?
- 3) Mengapa pektin disebut sebagai bahan hidrokoloid?
- 4) Apa tanaman penghasil mannitol?
- 5) Apakah fiber itu?

*Petunjuk Jawaban Latihan*

- 1) Syarat madu asli (diringkas dari S II 0156-88 dan Ekstra Farmakope Indonesia 1974), secara organoleptik merupakan khas madu, kadar air maksimum 25%, gula pereduksi minimum 60%, sukrosa maksimum 10%, aktivitas enzim diastase minimum 3 unit Gothe DN, hidroksi metil furfural maksimum 40 mg/kg, keasaman maksimum 40 ml NaOH 1 N per kh. Kadar padatan maksimum 0,5%, kadar abu maksimum 0,5%, desktrin maksimum 0,5%, asam benzoat negatif.
- 2) Kandungan dari madu adalah campuran dekstrosa dan fruktosa dengan jumlah yang sama, air. Madu juga mengandung 0,1-10% sukrosa dan sejumlah kecil karbohidrat lain, minyak atsiri, pigmen, mineral serta bagian tanaman, terutama butir serbuk sari.
- 3) Pektin merupakan campuran dari metil ester galakturonat, galaktan dan araban yang diperoleh dari hasil hidrolisis protopektin. Sementara itu, protopektin ini bersifat tidak



larut air, tetapi akan diubah dan larut bila dibiarkan dalam air mendidih di bawah tekanan yang menjadikan pektin bersifat hidrokoloid.

- 4) Manitol terdapat dalam 'manna yang merupakan getah/eksudat dari *Fraxinus ornus*, familia Oleaceae.
- 5) Fiber adalah komponen dinding sel tumbuhan yang tidak tercerna

## RINGKASAN

Contoh karbohidrat jenis monosakarida adalah glukosa, madu, sorbitol, manitol, xylitol. Untuk jenis disakarida contohnya adalah sukrosa, laktosa. Untuk contoh polisakarida ada amilum, gum dan musilago, pektin. Selain itu hasil penyarian laut yang meliputi agar, karagen dan algin. Contoh lainnya adalah Plantaginis semen dan suplemen fiber. Semuanya mempunyai manfaat yang penting dalam bidang kefarmasian. Seperti halnya amilum, yang digunakan sebagai bahan pengisi tablet, bahan pengikat dan bahan penghancur.

## TES 2

Pilihlah satu jawaban yang paling tepat!

- 1) Selulosa diperoleh dari....
  - A. Ekstraksi daun
  - B. Ekstraksi biji
  - C. Bantuan larutan perak
  - D. Bantuan larutan tembaga
  - E. Bantuan larutan kloroform
  
- 2) Sifat selulosa adalah sebagai berikut, *kecuali*....
  - A. Selulosa mudah dihidrolisis
  - B. Hidrolisis akan terjadi pada suhu tinggi, tekanan tinggi dan kadar asam rendah
  - C. Hidrolisis akan terjadi pada suhu tinggi, tekanan tinggi dan kadar asam tinggi
  - D. Hidrolisis akan terjadi pada suhu rendah, tekanan tinggi dan kadar asam tinggi
  - E. Hidrolisis akan terjadi pada suhu rendah, tekanan rendah dan kadar asam rendah
  
- 3) Berikut merupakan perbedaan musilago dan gum, *kecuali*....
  - A. Musilago mudah larut dalam air
  - B. Gum sukar larut dalam air
  - C. Musilago membentuk lendir
  - D. Gum membentuk lendir
  - E. Gum berbentuk larutan yang jernih

- 4) Berikut merupakan tanaman penghasil amilum yang banyak digunakan dalam bidang kefarmasian, *kecuali*....
- A. *Zea mays*
  - B. *Solanum tuberosum*
  - C. *Ipomoea batatas*
  - D. *Manihot utilissima*
  - E. *Andrographis paniculata*
- 5) Apabila amilum bereaksi dengan iodium menghasilkan hasil yang positif akan memberikan perubahan warna....
- A. Hijau
  - B. Ungu
  - C. Merah muda
  - D. Kuning
  - E. Jingga

## Kunci Jawaban Tes

### *Tes 1*

- 1) C
- 2) E
- 3) A
- 4) B
- 5) C

### *Tes 2*

- 1) D
- 2) C
- 3) C
- 4) E
- 5) B

## Daftar Pustaka

- Agoes, G., 2009. Teknologi Bahan Alam. Penerbit ITB, Bandung.
- Anonim, 1979 Farmakope Indonesia edisi III, Departemen Kesehatan Republik Indonesia.
- Anonim, 1989. Materia Medika Indonesia Jilid I-V, Departemen Kesehatan Republik Indonesia.
- Anonim, 2008, Farmakope Herbal Indonesia I, Departemen Kesehatan Republik Indonesia.
- Gunawan, D dan Mulyani, S. 2002. Ilmu Obat Alam. (Farmakognosi) Jilid 1. Penebar Swadaya, Jakarta.
- Heinrich, *et al.* 2009. Farmakognosi dan fitoterapi; alih bahasa: Winny R. Syarief *et al*; editor bahasa Indonesia, Amalia H. Hadinata. EGC, Jakarta.
- Kar, Autosh, 2013. Farmakognosi dan farmakobioteknologi; alih bahasa, July Manurung, Winny Rivany Syarief, Jojo Simanjuntak; editor edisi bahasa Indonesia, Sintha Rachmawati, Ryeska Fajar Respaty Ed 1-3. EGC, Jakarta.
- Parameter Standar Simplisia dan Ekstrak. BPOM RI.
- Saifudin, A., Rahayu V., Taruna H.Y., 2011. Standardisasi Bahan Obat Alam. Graha Ilmu, Yogyakarta.
- Soediro, I dan Soetarno, S. 1991. Farmakognosi. Penulisan buku/monografi. Pusat Antar Universitas Bidang Ilmu Hayati- ITB.
- Sukardiman, et al, 2014. Buku ajar Farmakognosi. Airlangga University Press, Surabaya.
- World Health Organization, 1999-2004. WHO Monograph on Selected medicinal Plants Volume 1, Volume 2 WHO, Geneva.

## **BAB III LIPID**

*Lully Hanni Endarini, M.Farm, Apt*

### **PENDAHULUAN**

Bab 3 dari modul bahan ajar cetak akan menjelaskan tentang pengertian, sifat, penggolongan dan contoh simplisia yang mempunyai kandungan lipid pada bidang kefarmasian. Simplisia-simplisia dengan kandungan utama lipida banyak memiliki aktivitas farmakologi dan digunakan sebagai bahan awal pembuatan obat herbal. Pembahasan akan mencakup tinjauan umum lipid dan deskripsi tanaman penghasil dan bagian tanaman yang dimanfaatkan.

Agar kegiatan belajar Anda berjalan lancar, pelajari materi dalam modul bahan ajar cetak ini dengan sungguh-sungguh. Setelah selesai mempelajarinya, Anda diharapkan dapat:

1. Menjelaskan tentang tinjauan umum lipid
2. Menjelaskan tentang simplisia yang mengandung lipid

Agar kompetensi di atas dapat dicapai dengan baik, maka materi dalam bab 3 ini dikemas dalam dua topik sebagai berikut.

- Topik 1. Tinjauan Umum Lipid
- Topik 2. Simplisia Yang Mengandung Lipid

# Topik 1

## Tinjauan Umum Lipid

### A. PENGERTIAN

Lipid (minyak lemak, lemak dan lilin) adalah senyawa ester yang terdiri dari asam lemak dan alkohol rantai panjang. Perbedaan diantaranya adalah berada pada substansi tipe alkoholnya. Untuk minyak lemak dan lemak merupakan kombinasi antara gliserol dan asam lemak. Pada lilin, alkohol merupakan substansi terbesar dari penyusunnya, sehingga berat molekulnya juga besar, contohnya adalah setil alkohol.

Lemak dan minyak lemak berasal, keduanya berasal dari tanaman (minyak zaitun dan minyak kacang) atau bisa juga dari hewan (minyak babi). Kegunaan utamanya adalah sebagai persediaan sumber energi. Minyak lemak dan lemak merupakan produk penting dalam industri farmasi baik untuk produk obat maupun untuk produk nutrisi. Lilin juga berasal dari tanaman dan hewan. Banyak obat dihasilkan dari minyak lemak dan lemak sebagai kandungan utamanya. Minyak lemak dan lemak sering dipisahkan sejak masih berada dalam satu tanaman (berdasarkan ekspresinya) atau sejak masih berada dalam tubuh hewan (dengan cara ekstraksi). Minyak lemak dan lemak berbeda hanya pada titik lelehnya. Bila berada pada suhu normal maka bentuknya adalah cair, dan bila pada suhu rendah maka bentuknya bisa semisolid ataupun solid. Meskipun hampir kebanyakan minyak yang berasal dari tanaman berbentuk cair dan minyak yang berasal dari hewan berbentuk padat dalam suhu tertentu, tetapi ada pengecualian terhadap minyak kelapa, dimana meskipun minyak kelapa berasal dari tanaman akan tetapi bentuknya padat dan juga minyak ikan cod yang berasal dari hewan berbentuk cair. Lipid juga merupakan kelompok besar senyawa organik yang mudah larut dalam pelarut organik nonpolar (seperti eter, kloroform, aseton atau benzene) dan umumnya tidak larut dalam air.

Lipid dalam sediaan farmasi berlaku untuk minyak (cair) dan lemak (padat). Secara umum, dalam sediaan farmasi, lipid digunakan untuk tujuan (1) meningkatkan proses atau stabilitas formulasi bentuk fisika sediaan yang diinginkan (2) meningkatkan atau menurunkan absorpsi selular atau sistemik obat dan formulasi (3) mencapai sasaran obat (drug targeting) pada lokasi kerja agar bermanfaat dan menjauhkan dari lokasi toksisitas (4) memperlambat atau mengontrol penghantaran obat dan formulasi.

### B. PEMERASAN

Untuk memperoleh minyak dari biji dan buah dapat dilakukan pemerasan dengan cara dingin dan panas serta sentrifugasi atau ekstraksi dengan pelarut, bergantung pada jenis komoditas. Ampas minyak (misal kacang tanah) dapat digunakan untuk pakan hewan. Oleh sebab itu kadang tidak diperlukan pengeluaran/pengambilan minyak secara total dari bahan dasar. Minyak kasar yang diperoleh memerlukan pemurnian. Minyak yang diperoleh secara

pemanasan biasanya hanya memerlukan penyaringan. Pada minyak casror/ricin, pengaliran uap panas (steaming) digunakan untuk inaktivasi lipase. Penambahan sejumlah ekivalen alkalis dibutuhkan untuk menghilangkan asam lemak bebas (netralisasi). Selanjutnya, dilakukan pencucian/pembersihan dan penghilangan warna. Kadang-kadang untuk minyak yang diperoleh secara ekstraksi digunakan pelarut organik. Minyak selanjutnya dapat dijernihkan dengan cara penyaringan atau diklantang menggunakan ozon. Stearin biasanya dihilangkan dengan cara pendinginan dan penyaringan. Dalam proses pemerasan ini diaplikasikan 2 macam teknik, yaitu:

- a. Pemerasan hidrolik yang merupakan suatu proses bets. Minyak diperas keluar melalui cara hidrolik dengan memberikan tekanan pada massa simplisia.
- b. Proses lain adalah dengan memberikan tekanan mekanik. Simplisia dimasukkan ke dalam suatu tabung dengan diameter lubang bukaan yang semakin lama semakin kecil dan minyak keluar akibat adanya tekanan.

Kedua cara ini dapat dilakukan pada suhu dingin atau panas. Efisiensi penekanan ini sebagian besar ditentukan oleh perlakuan awal dari material yang akan diperas. Biji-bijian harus terlebih dahulu dipisahkan dari bahan asing. Kemudian dikeringkan dan dikuliti (sebagai contoh kacang tanah) dengan penggiling yang mempunyai alu atau pemotong. Biji kapas juga harus dihilangkan serat halusnya. Hasil biji yang tidak rusak dikenal sebagai meats, yang diproses segera sebelum diperas. Biji Lini dihancurkan dengan melewatkannya pada alat penghancur. Olif dihaluskan menjadi pasta dan kacang tanah dihancurkan melalui suatu penghalus palu (hammer mill). Apabila diperlukan pemerasan dingin untuk menjaga kualitas minyak, seperti pada minyak castor dan minyak olif, meats langsung dimasukkan ke dalam alat pemeras. Untuk melakukan ekstraksi secara lebih sempurna dapat dicapai dengan pemerasan panas. Meats yang mengandung kelembaban tertentu, pertama-tama dimasak supaya terjadi koagulasi protein dan fosfatida. Proses ini bertujuan merusak jaringan seluler sehingga minyak lebih mudah didapat. Sebagian besar kandungan kelembaban/uap air dihilangkan secara evaporasi, dan meats kering yang sudah dimasak dimasukkan ke dalam alat pemeras selagi masih panas. Penyimpanan biji-bijian, terutama jika berada dalam keadaan lembab, cenderung menimbulkan/membuka peluang terjadinya fermentasi. Proses fermentasi dan pemasakan cenderung meningkatkan kandungan asam lemak pada minyak yang diperas. Pemerasan secara panas dapat pula mengganggu bau dan warna dengan meningkatnya jumlah aldehida, keton dan zat pewarna. Hal ini terjadi karena daya larut menjadi lebih besar pada suhu lebih tinggi (panas). Stabilitas minyak dapat pula berkurang karena suhu lebih tinggi dapat mempengaruhi antioksidan alamiah, sehingga mengawali terjadinya autooksidasi, atau meningkatkan proporsi dari zat yang mempercepat proses fermentasi. Minyak yang mengalir dari alat pemeras masih mengandung beberapa partikel padat, walaupun meats sudah dimasak untuk koagulasi protein dan fosfolipida. Padatan ini yang dikenal sebagai foats dibiarkan tersedimentasi dan dihilangkan dengan cara penyaringan.

## C. EKSTRAKSI DENGAN PELARUT

Untuk mencapai efisiensi penarikan yang lebih baik dan untuk meminimalkan pembebasan partikel halus (fine) ke dalam misela, biji-biji digiling menjadi serpihan dengan ketebalan 0,25 mm. Untuk membantu proses, sebelum penggilingan dapat dilakukan pemasakan awal, sebagai contoh pada kedelai. Apabila, sebelumnya biji sudah mengalami pemerasan awal (pre-pressed), granulasi masa kue yang dihasilkan kemungkinan akan dapat menghasilkan penarikan/penyarian yang lebih seragam dari residu minyak dan memungkinkan pelarut dapat dihilangkan dari tepung secara lebih baik. Baik proses maserasi (immersion type) maupun perkolasi, keduanya dapat digunakan. Perkolasi mensyaratkan bed yang bersifat porous dan secara berhati-hati dibuat serpihan/flaker. Untuk mencapai proses maserasi kontinu, biasa digunakan teknik ekstraksi-filtrasi. Sebagai contoh, serpihan biji kapas dicampur dengan heksan, diaduk dengan menggunakan penyaring vakum horizontal-rotary. Massa kue (ampas selanjutnya dicuci dengan lebih banyak pelarut, dan cucian digunakan untuk memproses masukan meats segar yang akan ditarik

### 1. Pelarut

Faktor yang sangat mempengaruhi kualitas minyak dan ampas, sebagian besar bergantung pada pelarut yang dipilih. Pelarut yang sesuai untuk gliserida (minyak lemak) adalah hidrokarbon rantai lurus karena mempunyai suhu didih rendah, tetapi heksan segera dapat berkondensasi, mudah didapat dan murah harganya serta digunakan secara luas. Trikloroetilen juga digunakan, tetapi bersifat stabil dan tidak mudah terbakar, mempunyai berat jenis yang tinggi sehingga mempersulit pemisahan dari partikel padat, bersifat toksik dan kadang-kadang ekstrak mengandung konstituen yang tidak diinginkan. Hidrokarbon aromatic tidak lazim digunakan karena ekstraknyanya terlalu berwarna dan menghasilkan minyak yang berwarna gelap. Pelarut tercampur air, seperti alcohol dan keton, tidak terlalu menguntungkan karena sesepora air akan mengurangi kemampuannya sebagai pelarut. Konstituen larut air seperti gula, terbatas untuk minyak dan dapat meningkatkan ekstraksi. Aplikasinya membantu dalam memurnikan minyak.

### 2. Klarifikasi (penyaringan)

Klarifikasi "micelle" yang mengandung sampai 30% minyak dicapai dengan penyaringan atau sentrifugasi, jika bahan dasar yang sudah dihaluskan diekstraksi dengan cara pencelupan (immersion). Selanjutnya, pelarut dapat dihilangkan dengan melewati cairan pada suatu seri evaporator pada tekanan atmosfer atau tekanan rendah. Untuk menghilangkan sesepora pelarut, dapat dilakukan dengan pengaliran uap (steaming) diikuti dengan pengeringan vakum dan pendinginan secara cepat sebelum kontak dengan udara.

### 3. Pemurnian

Komponen kontaminan dalam minyak kasar adalah asam lemak bebas, fosfatida, zat warna, kelembaban dan padatan. Walaupun minyak olif kadang-kadang tidak membutuhkan



atau sedikit membutuhkan pemurnian, kebanyakan minyak lain memerlukan pengolahan/ perlakuan yang cukup drastic untuk meningkatkan perasa, warna dan stabilitasnya. Fosfolipid larut dalam minyak kering. Hidrasi alam akan menyebabkan fosfolipid mengendap dan harus dihilangkan supaya minyak dapat dikonsumsi. Untuk menetralkan asam lemak bebas yang ada dan untuk menghilangkan warna sampai tingkat tertentu, minyak dinetralkan dengan larutan natrium hidroksida. Penambahan jumlah alkali ini harus telah diperhitungkan secara kuantitatif karena kekuatan alkalis, kondisi pencampuran, dan suhu sangat penting. Kelebihan alkali akan dapat menyabunkan sejumlah gliserida (minyak). Penyabunan minyak dapat dicegah dengan menggunakan "Clayton soda ash" yang menggunakan larutan pekat natrium karbonat sebagai pengganti natrium hidroksida (soda kaostik). Sabun yang terbentuk dari asam lemak bebas juga mengikutsertakan fosfatida, protein, gula, pigmen dan zat resin. Sabun dihilangkan dengan cara sentrifugasi setelah sebelumnya dilakukan dehidrasi campuran minyak-sabun. Proses ini selanjutnya diikuti proses rehidrasi seara hati-hati yang hanya cukup untuk menyebabkan sabun yang terbentuk keluar dari minyak tanpa membentuk suatu emulsi atau membawa terlalu banyak minyak.

Walaupun minyak kacang tanah tidak membutuhkan perlakuan alkali lebih lanjut, minyak biji kapas dan minyak lini memerlukan pemurnian lebih lanjut dengan larutan alkali (soda) untuk menghilangkan pigmen. Pemutihan (bleaching) dapat pula dilakukan dengan memberi perlakuan minyak panas dengan adsorben yang sesuai, seperti karbon aktif, kieselguhr, atau tanah Fuller (adsorben dan mineral). Minyak yang diproses seperti dikemukakan sebelumnya mungkin belum berasa seperti seharusnya. Dalam hal ini perlu dilakukan proses penghilangan bau.

Konstituen mudah menguap seperti peroksida dan aldehida dihilangkan dengan cara pemanasan minyak dalam tangki pada suhu 23°C dengan tekanan rendah (beberapa mmHg). Selanjutnya, konstituen diinjeksi dengan uap air-bebas udara atau oksigen. Diperlukan pendinginan secara cepat sebelum kontak dengan udara untuk mencegah gangguan minyak. Sesepora sabun-logam yang terbentuk dari peralatan selama proses dapat menyebabkan penguraian minyak berlangsung cepat, akan tetapi sabun dapat diinaktivasi oleh sejumlah residu fosfatida yang terdapat dalam minyak. Antioksidan alam yang terdapat dalam minyak meliputi tokoferol, sedangkan penambahan BHT dan BHA dapat diizinkan untuk mencegah terjadinya oksidasi.

## **D. KLASIFIKASI LIPID DALAM SEDIAAN FARMASI**

### **1. Senyawa Lemak Rantai Lurus**

#### *a. Asam lemak (fatty acids)*

Struktur kerangka dasar kebanyakan bahan lipid sangat penting dalam formulasi sediaan farmasi, seperti asam lemak. Banyak sekali asam lemak yang berasal dari sumber nabati dan hewani berupa asam jenuh atau tidak jenuh yang bervariasi. Asam lemak jenuh berupa bahan padar dengan panjang rantai karbon lebih besar dari 8. Biasanya suhu leburnya rendah dan berada dalam bentuk cair jika ikatannya tidak jenuh dan memiliki satu

atau lebih ikatan rangkap. Jika ikatan rangkap terkonjugasi, bahan dapat mempunyai suhu lebur lebih tinggi dan dapat tetap berada dalam keadaan padat, seperti asam alpha eleostearat dan asam 18 rantai karbon dengan 3 ikatan rangkap yang melebur pada suhu 44°C. Asam lemak ini terdapat dalam sediaan kosmetika dan salep, supositoria, serta digunakan untuk penyalutan pil dan sebagai pembawa dalam sediaan inhalan.

*b. Garam asam lemak (fatty acid salts)*

Asam lemak dapat dititrasi dengan basis bervalensi 2 dan akan menghasilkan garam terkait. Walaupun kelarutan dalam air kemungkinan tidak terganggu secara drastis, sifat dan antaraksi fisik dapat sangat berbeda. Digunakan terutama dalam sediaan tablet, antara lain magnesium, kalsium dan aluminium stearat.

*c. Alkohol lemak (fatty alcohols)*

Fungsi karboksil dan asam lemak dapat diganti dengan alkohol yang sesuai untuk menghasilkan alkohol lemak. Alkohol rantai pendek (etil, propil, butil) merupakan pekarut yang dikenal baik. Alkohol lemak rantai panjang jenuh pada umumnya bersifat tidak larut dalam air. Sebagai contoh: setil alkohol (palmetil alkohol) digunakan secara luas dalam salep atau krim sebagai emolien atau pemodifikasi emulsi, seperti halnya jenis lakohol lemak lainnya. Alkohol lemak rantai pendek, seperti butil atau etil alkohol merupakan pembawa untuk solubilisasi sediaan parenteral untuk obat-obat yang relatif tidak larut.

*d. Amin lemak (fatty amines)*

Walaupun tidak digunakan secara langsung dalam formulasi sediaan farmasi, amin lemak biasanya digunakan sebagai prekursor dalam reaksi pengikatan untuk menghasilkan turunan obat yang bersifat lipofilik. Seperti halnya asam lemak, amin lemak bersifat padat jika memiliki rantai panjang dan tidak larut dalam media air.

*e. Aldehida lemak (fatty aldehyde)*

Aldehida dan senyawa lemak sering digunakan dalam aplikasi fragrans. Dalam sediaan farmasi hanya digunakan sebagai perasa, bentuk cair tidak jenuh dan aldehida lemak banyak digunakan.

## **2. Minyak dan Malam (*oil ad waxes*)**

Minyak merupakan ester mono, di, dan trigliserida gliserin dengan asam lemak. Senyawa ini berbentuk ikatan ester dan gugusan akhir karboksi asam lemak dengan 3 gugusan hidroksil dan gliserol. Produk yang dihasilkan dapat berbentuk cair atau padat bergantung pada jumlah substitusi asam lemak, panjang rantai karbon, dan ikatan tidak jenuh. Cairan dinamakan minyak (*oil*) dan padat dinamakan malam (*wax*). Produk kelompok ini dapat berasal dari alam atau merupakan produk hasil sintesis.

Minyak dalam sediaan farmasi berfungsi sebagai pembawa, untuk solubilisasi dalam sediaan oral atau topikal, untuk meningkatkan sifat-sifat fisika dan untuk mengontrol disolusi (matriks malam) sediaan akhir (tablet). Zat yang banyak digunakan sebagai bahan yambahan

farmasi dari kelompok ini adalah minyak kastor (ricini); malam yang merupakan minyak nabati-dihidrogenasi (dalam sediaan supositoria sebagai basis supositoria), parafin (senyawa hidrokarbon), malam karnauba, malam putih, minyak olif, minyak mineral, vaselin, ester setil malam dan malam lebah.

### **3. Fosfolipid**

Dengan memodifikasi gugusan akhir hidroksil dengan kepala polar diperoleh bentuk fosfolipid. Nama fosfolipid diturunkan dari gugusan fosfat yang berikatan dengan satu ujung hidroksil akhir dari gliserol. Gugusan fosfat bermuatan ini juga berlaku sebagai jembatan antara kerangka gliserol dan gugusan kepala selanjutnya.

Diosil fosfolipid larut dalam sistem pelarut mulai dari rentang pelarut yang sangat nonpolar, seperti heksan, sampai pelarut yang sangat polar, seperti etanol. Kelompok lipid ini mengandung suatu daerah polar sehingga fosfolipid ini dapat disuspensasikan dalam larutan air karena kelarutan fosfolipid secara menyeluruh terkait dengan konformasi agregat bahan dibandingkan dengan hanya fungsi kimia molekul. Karena sifat amfifatik ini, fosfolipid digunakan sebagai zat pengemulsi, zat pendifusi, pembentuk dinding liposom, dan digunakan pula dalam formulasi kapsul oral. Yang lebih penting lagi sedang diuji coba dan diteliti untuk formulasi sediaan parenteral.

### **4. Glikolipid**

Secara klasik, terminologi glikolipid mengacu pada senyawa yang berasal dari alam yang terbentuk dari ikatan moiety gula pada kerangka gliserida. Definisi lebih luas, meliputi molekul sintetik yang mempunyai fungsi suatu gula dan lipid. Banyak senyawa yang telah disintesis dan digunakan secara luas dikenal sebagai surfaktan.

### **5. Polietilen glikol**

Berbagai macam polietilen glikol larut dalam air dan menunjukkan sifat lipofilik, terutama untuk disolusi obat tidak larut air. PEG rantai panjang dengan berat molekul 800-1000 atau lebih tinggi berbentuk malam (wax) pada suhu kamar. Polietilen glikol digunakan dalam formulasi sediaan farmasi oral, topikal, nasal, dan injeksi yang membutuhkan salubilisasi atau penetrasi obat.

### **6. Lipid netral lain**

Beberapa lipid netral lain bermanfaat untuk praktek pembuatan sediaan farmasi. Dalam berbagai formulasi, ketika harus menggunakan bahan-bahan yang jenuh, senyawa steroidal, seperti kolesterol dan ester kolesterol dapat dimanfaatkan untuk memperluas transisi fasa. Hal tersebut akan mempermudah proses pengolahan dan atau emulsifikasi.

## LATIHAN

Untuk memperdalam pemahaman Anda mengenai materi pembelajaran di atas, kerjakanlah latihan berikut!

- 1) Jelaskan pengertian lipid!
- 2) Sebutkan 2 macam teknik pemerasan!
- 3) Sebutkan 3 kegunaan lipid!
- 4) Mengapa alkohol tidak baik digunakan sebagai pelarut minyak?
- 5) Sebutkan klasifikasi lipid dalam sediaan farmasi!

### *Petunjuk Jawaban Latihan*

- 1) Senyawa ester dari asam lemak dengan alkohol sederhana sampai alkohol rantai panjang
- 2) Pemerasan hidrolis dan pemerasan mekanik
- 3) Sebagai pelarut, sebagai obat dan kosmetik
- 4) Karena pelarut tersebut mengandung air dan sesepora air akan mengurangi kemampuannya sebagai pelarut
- 5) Senyawa lemak rantai lurus, minyak dan malam, fosfolipid, glikolipid, polietilen glikol, lipid netral lain

## RINGKASAN

Lipid dalam sediaan farmasi berlaku untuk minyak (cair) dan lemak (padat). Secara umum, dalam sediaan farmasi, lipid digunakan untuk tujuan (1) meningkatkan proses atau stabilitas formulasi bentuk fisika sediaan yang diinginkan (2) meningkatkan atau menurunkan absorpsi selular atau sistemik obat dan formulasi (3) mencapai sasaran obat (drug targeting) pada lokasi kerja agar bermanfaat dan menjauhkan dari lokasi toksisitas (4) memperlambat atau mengontrol penghantaran obat dan formulasi

## TES 1

Pilihlah satu jawaban yang paling tepat!

- 1) Dibawah ini yang bukan merupakan sifat lipid adalah...
  - A. Larut dalam pelarut organik
  - B. Semakin panjang rantai karbon maka makin tinggi titik leburnya
  - C. Semakin banyak ikatan rangkap maka makin tinggi titik leburnya
  - D. Semakin panjang rantai karbon maka kelarutan dalam air akan bertambah
  - E. Cari dalam suhu kamar

- 2) Polietilen glikol dipakai dalam formulasi injeksi karena...
  - A. Mampu berpenetrasi
  - B. Bersifat hidrofil
  - C. Bersifat amfifatik
  - D. Suhu leburnya rendah
  - E. Bersifat polar
  
- 3) Pengaliran uap panas pada Oleum ricini berfungsi untuk inaktivasi...
  - A. Lipase
  - B. Fosfatidilkolin
  - C. Kolesterol
  - D. Fosfolipid
  - E. Lipoprotein
  
- 4) Penyimpanan biji dalam keadaan lembab dapat menimbulkan terjadinya...
  - A. Lilin
  - B. Koagulasi protein
  - C. Fermentasi
  - D. Sedimentasi
  - E. Penurunan kadar asam lemak
  
- 5) Berikut merupakan sifat dari asam lemak jenuh, *kecuali*...
  - A. Tidak memiliki ikatan rangkap
  - B. Bersifat nonesensial
  - C. Berwujud padat pada suhu kamar
  - D. Asam lemak jenuh berasal dari lemak hewani
  - E. Contohnya adalah minyak goreng

## Topik 2

### Simplisia Yang Mengandung Lipid

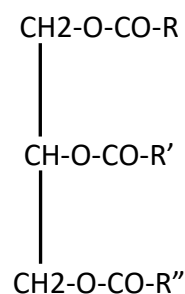
Simplisia lipida yang banyak digunakan dalam bidang farmasi antara lain: minyak lemak (fixed oils), lemak (fat) lilin (wax).

#### A. MINYAK LEMAK DAN LEMAK

Minyak lemak dan lemak yang berasal dari tanaman diperoleh dari sistem pemerasan (*hydraulic pressed*). Jika yang dilakukan adalah pemerasan dingin maka minyak yang dihasilkan disebut dengan virgin oil, namun apabila sistem pemerasannya adalah pemerasan panas maka minyak yang dihasilkan disebut dengan hot pressed oil. Seringkali pelarut organik yang digunakan untuk proses ekstraksi minyak tersebut. Minyak yang berasal dari lemak hewan dipisahkan dari jaringan hewan dengan sistem pemanasan dengan atau tanpa tekanan. Panas akan membuat lemak menjadi leleh, sehingga lemak yang leleh tersebut akan naik ke permukaan dan kemudian siap disaring dengan proses dekantasi untuk mendapatkan minyak.

Penggunaan minyak lemak dan lemak pada bidang kefarmasian biasanya digunakan sebagai bahan pelembut (emolien). Biasanya dalam bentuk aslinya atau sudah diubah ke dalam bentuk emulsi sebagai bahan pembawa atau pengemulsi. Contohnya adalah minyak castor. Penggunaan lainnya adalah sebagai bahan pembuatan sabun, bahan pembuat cat, pernis, pelubrikan. Lipid juga merupakan sumber makanan yang penting, sifatnya yang mempunyai nilai kalori tinggi dan tekanan osmotiknya yang rendah membuatnya sering dijadikan sebagai bahan obat parenteral. Selain itu asam lemak juga digunakan sebagai agen antifungal topical, suplemen diet dan produk farmasi lain.zat tambahan.

Rumus umum dari minyak lemak dan lemak adalah:



Jika R, R' dan R'' adalah komponen radikal dari asam lemaknya. Jika ketiganya sama, misalnya asam oleat maka komponennya disebut triolein, jika ketiganya adalah asam oleat maka disebut tripalitin, dan jika ketiganya adalah asam stearat maka disebut tristearin, begitu seterusnya.

Penggolongan minyak lemak berdasarkan kemampuannya dalam mengabsorpsi oksigen di udara:

1. Minyak-minyak yang dapat mengering
2. Minyak-minyak yang semi mengering
3. Minyak-minyak yang tidak dapat mengering

Contoh-contoh minyak lemak, antara lain:

### 1. ***Oleum Ricini* (Minyak Jarak)**

Berasal dari tanaman *Ricinus comunis* (Euphorbiaceae). Ricinus dalam bahasa latin berarti kutu. Biji kastor mengandung 45-55% minyak lemak, dimana 20%nya merupakan protein yang terdiri dari globulin, albumin, nuclealbumin, glikoprotein, ricin, alkaloid, ricinine dan beberapa enzim lainnya. Oleum ricini adalah minyak lemak yang dihasilkan dari pemerasan dingin (cold pressed). Dimana minyak yang dihasilkan berwarna kuning pucat, transparan, cair dan mempunyai bau yang khas.

Oleum ricini merupakan stimulan pencahar dengan dosis lazim 15 sampai 60 ml. Ricinoleic acid adalah bahan pembuat vaginal jelly untuk menjaga keasaman pada daerah vagina. Oleum ricini juga merupakan bahan pembuat sabun, lubrikan mesin, dan bahan pengeras pada industri kefarmasian.

### 2. ***Oleum Olivarum* (Minyak Zaitun)**

Berasal dari tanaman *Olea europea* (Oleaceae). Minyak zaitun disebut juga sweet oil. Nama Olea berasal dari bahasa latin oliva, yang berarti minyak atau elaiion dari bahasa Yunani yang berarti minyak. Minyak zaitun berasal dari Palestina, kemudian dibudidayakan disekitar laut tengah. Minyak zaitun berwarna kuning pucat atau hijau muda, baunya tidak menyengat tapi berkarakteristik dan rasanya sedikit tajam. Minyak zaitun laryt terhadap eter, karbon disulfida, kloroform dan sedikit larut pada alkohol. Mengandung asam oleat, asam palmitat, dan asam linoleat.

Kegunaannya adalah untuk pembuatan sabun, plester koyo, emolien, demulsen, laksative dan minyak dalam salad.

### 3. ***Oleum Sesami* (Minyak wijen)**

Berasal dari tanaman *Sesamum indicum* (Pedaliaceae). Minyak lemak yang diperoleh dengan pemerasan biji *Sesamum indicum* L. Bijinya sendiri yaitu Sesami Semen berbentuk kecil, rata, oval, lembut dan berwarna kuning atau coklat kemerahan. Rasanya manis dan berminyak. Minyak sesami ini berwarna kuning pucat, berbentuk cair, tidak berbau dan rasanya tajam. Kandungan : minyak sesami adalah campuran gliserida bersama dengan beberapa asam, antara lainoleic dan linoleic (43%), palmitat (9%), dan stearat (9%). Stabilitas yang baik pada minyak ini dikarenakan adanya kandungan sesamol, dimana sesamol diproduksi dari hidrolisis sesamolin. Kegunaan minyak ini adalah untuk pelarut pada injeksi intramuskular, laksative, demulsen, dan emolien.

## B. SIMPLISIA LEMAK (FAT)

### 1. Minyak *Cacao*

Disebut juga cocoa butter. Berasal dari tanaman *Theobroma cacao* (Sterculiaceae). Minyak Cacao adalah lemak yang berasal dari biji T. cacao yang dikeringkan. Berwarna kekuningan dengan endapan putih, bau yang khas dan rasa seperti coklat. Leleh pada suhu 30-35°C. Minyak Cacao terdiri dari campuran gliserida dengan beberapa komponen asam, seperti asam oleat, asam stearate, asam palmitat dan asam linoleat. Kegunaannya adalah sebagai basis suppositoria.

### 2. Lanolin

Lanolin merupakan suatu zat yang menyerupai lemak berasal dari bulu domba. Lanolin terdiri dari 25- 30% air, oleh karena itu disebut dengan hydrous wool fat. Lanolin berwarna putih kekuningan, bau yang khas dan menyerupai seperti salep. Lanolin mengandung ester lanopalmitic, lanoceridic, carnaubic, oleic, myristic, dan asam lemak lain. Kegunaannya adalah sebagai bahan kosmetik, salep dan krim. Adanya kontraindikasi untuk orang-orang yang hipersensitif.

## C. LILIN (WAX)

Lilin (wax) adalah ester dari rantai panjang gugus alkohol dan asam lemak. Di dalam tanaman, lilin ditemukan diantara jaringan epidermis luar, terutama pada daun dan buah. Fungsi dari lilin adalah sebagai proteksi terhadap penetrasi dari air. Serangga juga mengeluarkan lilin untuk berbagai tujuan. *Carnauba wax* dan *bayberry wax* adalah contoh dari lilin yang berasal dari tanaman, dan *beeswax* adalah contoh dari lilin yang dihasilkan serangga. Kegunaan lilin dalam bidang farmasi adalah untuk pengeras dalam sediaan kosmetik dan krim. Lilin juga biasa digunakan untuk *protective coating*.

### 1. Lilin *Spermaceti*

Lilin spermaceti ditemukan dalam rongga kepala dan sperma ikan paus (*Physeter macrocephalus* Linne). Spermaceti terdiri dari campuran ester heksadesil dari asam lemak. Heksadesil dodecanoate (setil laurate), heksadesil tetradecanoate (setil miristate), heksadesil heksadecanoate (setil palmitat) dan heksadesil octadecanoate (setil stearate). Kegunaan pada sediaan farmasi adalah sebagai emolien dan bahan pembuatan krim atau kosmetik.

### 2. Lilin *Carnauba*

Lilin ini terdapat pada daun *Copernicia prunifera* (Famili Palmae) Lilin ini terdiri dari alkil ester (80%), myricyl cerotate, alkohol monohidrat (10%), lakton, resin. Kegunaannya adalah sebagai bahan pembuatan lilin, pemulas bahan furniture, pemulas bahan dari kulit, dan sebagai basis salep.



## LATIHAN

Untuk memperdalam pemahaman Anda mengenai materi pembelajarandi atas, kerjakanlah latihan berikut!

- 1) Apa yang dimaksud dengan virgin oil?
- 2) Sebutkan penggolongan minyak lemak berdasarkan kemampuannya dalam mengabsorpsi oksigen di udara!
- 3) Apa itu wax?
- 4) Bagaimana cara mendapatkan lanolin?
- 5) Bagaimana cara mendapatkan lilin spermaseti?

## RINGKASAN

Simplisia lipida yang banyak digunakan dalam bidang farmasi antara lain : minyak lemak (fixed oils), lemak (fat) dan lilin (wax). Minyak lemak dan lemak yang berasal dari tanaman diperoleh dari sistem pemerasan. Lilin (wax) adalah ester dari rantai panjang gugus alkohol dan asam lemak

## TES 2

Pilihlah satu jawaban yang paling tepat!

- 1) Berikut ini adalah persyaratan kemurnian untuk minyak lemak, *kecuali*...
  - A. Tidak boleh tengik
  - B. Harus jernih
  - C. Minyak lemak padat pada suhu beberapa derajat diatas suhu leburnya harus jernih
  - D. kecuali dinyatakan lain harus bercampur/larut dengan kloroform, eter, eter minyak tanah dalam berbagai perbandingan
  - E. harus berbentuk cair
- 2) Simplisia lipid yang umumnya diperoleh dari bagian biji adalah...
  - A. adeps lanae
  - B. cera flava
  - C. cera alba
  - D. spermaceti
  - E. oleum ricini
- 3) Simplisia lipid yang digunakan untuk laksansia adalah oleum ...
  - A. Ricini
  - B. Arachidis

- C. Olivarum
  - D. Sojae
  - E. Coccus
- 4) Simplisia lipid yang digunakan untuk pengganti mentega adalah oleum...
- A. Ricini
  - B. Arachidis
  - C. Olivarum
  - D. Sojae
  - E. Coccus
- 5) Minyak yang digunakan untuk bahan pembuat injeksi intramuskular oleum adalah...
- A. Ricini
  - B. Arachidis
  - C. Olivarum
  - D. Sesami
  - E. Coccus

## Kunci Jawaban Tes

### *Tes 1*

- 1) B
- 2) A
- 3) A
- 4) C
- 5) E

### *Tes 2*

- 1) E
- 2) E
- 3) A
- 4) E
- 5) D

## Daftar Pustaka

- Agoes, G., 2009. Teknologi Bahan Alam. Penerbit ITB, Bandung.
- Anonim, 1979 Farmakope Indonesia edisi III, Departemen Kesehatan Republik Indonesia.
- Anonim, 1989. Materia Medika Indonesia Jilid I-V, Departemen Kesehatan Republik Indonesia.
- Anonim, 2008, Farmakope Herbal Indonesia I, Departemen Kesehatan Republik Indonesia.
- Gunawan, D dan Mulyani, S. 2002. Ilmu Obat Alam. (Farmakognosi) Jilid 1. Penebar Swadaya, Jakarta.
- Heinrich, *et al.* 2009. Farmakognosi dan fitoterapi; alih bahasa: Winny R. Syarief *et al*; editor bahasa Indonesia, Amalia H. Hadinata. EGC, Jakarta
- Kar, Autosh, 2013. Farmakognosi dan farmakobioteknologi; alih bahasa, July Manurung, Winny Rivany Syarief, Jojo Simanjuntak; editor edisi bahasa Indonesia, Sintha Rachmawati, Ryeska Fajar Respaty Ed 1-3. EGC, Jakarta.
- Parameter Standar Simplisia dan Ekstrak. BPOM RI.
- Saifudin, A., Rahayu V., Taruna H.Y.,2011. Standardisasi Bahan Obat Alam. Graha Ilmu, Yogyakarta.
- Soediro,I dan Soetarno, S. 1991. Farmakognosi. Penulisan buku/monografi. Pusat Antar Universitas Bidang Ilmu Hayati- ITB.
- Tyler, V *et al*, 1988. Pharmacognosy. Lea & Febiger, USA.
- World Health Organization, 1999-2004. WHO Monograph on Selected medicinal Plants Volume 1, Volume 2 WHO, Geneve.

## **BAB IV GLIKOSIDA**

*Lully Hanni Endarini, M.Farm, Apt*

### **PENDAHULUAN**

Bab 4 dari modul bahan ajar cetak ini akan memandu Anda untuk mempelajari tentang pengertian, biosintesis sifat fisika kimia, penggolongan glikosida dan contohnya pada bidang kefarmasian

Simplisia yang mengandung glikosida merupakan bahan yang sangat banyak kegunaannya pada bidang kefarmasian termasuk industri makanan dan minuman. Selain sebagai bahan aktif farmakologis, senyawa golongan glikosida merupakan bahan pembantu di dalam formulasi berbagai bentuk sediaan obat, makanan dan minuman. Bidang studi farmakognosi membahas mengenai klasifikasinya, sifat fisiko kimianya, sumber penghasilnya dan manfaatnya dalam bidang kefarmasian.

Agar kegiatan pembelajaran Anda berjalan lancar, pelajari materi pada bab 4 ini dengan sungguh-sungguh.

Setelah selesai mempelajari semua materi pembelajaran dengan seksama, Anda diharapkan akan dapat:

1. Menjelaskan tentang tinjauan umum glikosida
2. Menjelaskan tentang simplisia yang mengandung glikosida

Untuk memfasilitasi Anda dalam mencapai kompetensi di atas, materi pada bab 4 ini dikemas dalam dua topik, yaitu:

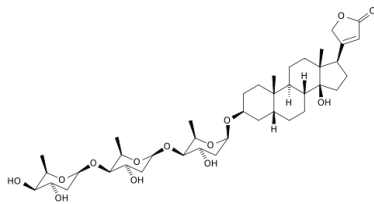
- Topik 1. Tinjauan Umum Glikosida
- Topik 2. Simplisia Yang Mengandung Glikosida.

# Topik 1

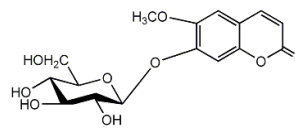
## Tinjauan Umum Glikosida

### PENGERTIAN

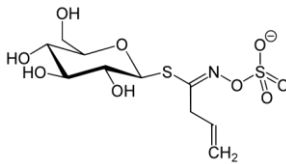
Glikosida adalah senyawa bahan alam yang terdiri atas gabungan dua bagian senyawa, yaitu gula dan bukan gula. Bagian gula biasa disebut glikon sementara bagian bukan gula disebut sebagai aglikon.



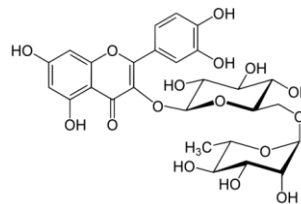
*Digitoxin*



*Scopolin*



*Sinigrin*



*Rutin*

### Contoh 1. Senyawa Glikosida

Aglikon memiliki rumus molekul yang sangat beragam, mulai dari turunan fenol sederhana sampai ke kelompok triterpen. Ikatan antara molekul gula dengan molekul non-gula disebut ikatan glikosidik yang dapat berupa ikatan eter, ikatan ester, ikatan sulfida dan ikatan C-C. Ikatan ini sangat mudah terurai oleh pengaruh asam, basa, enzim, air, dan panas. Semakin pekat kadar asam atau basa maupun semakin panas lingkungannya maka glikosida akan semakin mudah dan cepat terhidrolisis. Saat glikosida terhidrolisis maka molekul akan pecah menjadi dua bagian, yaitu bagian gula dan bagian bukan gula. Dalam bentuk glikosida, senyawa ini larut dalam pelarut polar seperti air. Namun, bila telah terurai maka aglikonnya tidak larut dalam air karena larut dalam pelarut organik nonpolar.

Apabila senyawa glikon tidak sama dengan aglikon, maka glikosida tersebut dinamakan heterosida. Contohnya adalah dioscon (terdiri dari bagian gula dan aglikonnya diosgenin). Sementara bila glikonnya sama dengan aglikon disebut holosida. Contohnya adalah laktosa (terdiri dari gula glukosa dan gula galaktosa, sama-sama gula)

Gula yang sering menempel pada glikosida adalah  $\beta$ -D-glukosa. Meskipun demikian, ada juga beberapa gula jenis lain yang dijumpai menempel pada glikosida, misalnya ramnosa, digitoksosa dan simarosa. Bagian aglikon atau genin terdiri dari berbagai macam senyawa organik, misalnya triterpena, steroid, antrasena, atau pun senyawa yang mengandung gugus fenol, alkohol, aldehida, keton dan ester.

Molekul gula dapat terdiri dari hanya sebuah glukosa (monosakarida) sampai oligosakarida. Jika gugus gulanya adalah glukosa maka glikosida tersebut disebut glukosida, namun jika bukan glukosa maka tetap disebut glikosida.

### 1. Biosintesis Glikosida

Glikosida berasal dari senyawa asetal dengan satu gugus hidroksi dari gula yang mengalami kondensasi dengan gugus hidroksi dari komponen bukan gula. Sementara gugus hidroksi yang kedua mengalami kondensasi di dalam molekul gula itu sendiri membentuk lingkaran oksida. Oleh karena gula terdapat dalam dua konformasi, yaitu bentuk alfa dan bentuk beta maka bentuk glikosidanya secara teoritis juga memiliki bentuk alfa dan bentuk beta. Namun, dalam tanaman ternyata hanya glikosida bentuk beta saja yang terkandung di dalamnya. Hal ini didukung oleh kenyataan bahwa emulsin dan enzim alami lain hanya mampu menghidrolisis glikosida yang ada pada bentuk beta.

### 2. Keberadaan glikosida di alam

Keberadaan glikosida di alam sangat tersebar luas dan banyak di antaranya telah berhasil diisolasi dari berbagai sumber antara lain glikosida Amigdalina yang berasal dari *Prunus amygdalus* dengan famili Rosaceae. Arbutin dari *Arctostaphylos uva ursi* dengan famili Ericaceae. Digitonin yang berasal dari *Digitalis purpurea* dengan famili Scrophulariaceae dan Rutin yang berasal dari *Fagopyrum esculentum* dengan famili Polygonaceae. Berikut ini adalah beberapa glikosida yang memiliki berbagai kegunaan antara lain:

- Untuk Flavor: Vanillae Fructus; Steviosida (pemanis natural bukan gula)
- Tonik/adaptogenik: Ginseng Radix
- Ekspektoran: Glycyrrhizae Radix; Abri Folium
- Obat jantung: Digitalis Folium
- Laksan ringan: Sennae Folium, Rhei Radix, Aloe

### 3. Sifat fisika-kimia glikosida

Glikosida berbentuk kristal atau amorf. Umumnya mudah larut dalam air atau etanol encer (kecuali pada glikosida resin). Oleh karenanya, banyak sediaan-sediaan farmasi mengandung glikosida umumnya diberikan dalam bentuk eliksir, ekstrak, atau tingtur dengan kadar etanol yang rendah. Larutan glikosida dalam air kadang-kadang bisa berasa pahit. Bersifat memutar bidang polarisasi ke kiri dan tidak mereduksi larutan Fehling, kecuali bila telah mengalami proses hidrolisis. Secara umum, glikosida mudah larut dalam pelarut polar seperti air dan alkohol. Glikosida relatif mudah mengalami hidrolisis baik oleh enzim

glikosidase yang terdapat dalam tumbuhan maupun oleh asam ataupun basa. Hidrolisis dapat menyebabkan penurunan aktivitas farmakologi, oleh karena itu pada umumnya tidak dikehendaki terjadinya hidrolisis dalam simplisia yang mengandung glikosida. Hal ini dapat dilakukan dengan cara pengeringan cepat pada suhu rendah. Pada simplisia tertentu (*Vanillae Fructus*, *Gaultheriae Folium*) justru dilakukan hidrolisis, sebab yang diperlukan adalah aglikonnya.

Dalam kehidupan tanaman, glikosida memiliki peran penting karena terlibat dalam fungsi-fungsi pengaturan, perlindungan, pertahanan diri dan kesehatan. Oleh karena terbentuknya dalam tanaman dan merupakan produk antara, maka kadar glikosida sangat tergantung pada aktivitas tanaman melakukan kegiatan biosintesis. Akan tetapi, kadang-kadang glikosida juga bisa merugikan manusia, misalnya dengan mengeluarkan gas beracun HCN pada glikosida sianogenik. Secara umum, arti penting glikosida bagi manusia adalah untuk sarana pengobatan dalam arti luas yang beberapa di antaranya adalah sebagai obat jantung, pencahar, pengiritasi lokal, analgetikum dan penurun tegangan permukaan.

#### 4. Penamaan

Selain mengikuti tata nama kimia, glikosida sering diberi nama menurut/merujuk ke nama tanaman tempat glikosida tersebut ditemukan pertama kali. Contohnya: glycyrrhizin (dari *Glycyrrhiza* sp), vitexin (dari *Vitex* sp.), turin (dari *Ruta* sp.), panaksosida (dari *Panax* sp.), abrusosida (dari *Abrus precatorius*) dan lain-lain. Selain itu, terdapat pula cara penamaan mengikuti aturan berikut: "nama aglikon" disambung " nama gula" ditambahi akhiran "osida", sebagai contoh, glikosida yang mengandung glukosa disebut glukosida, yang mengandung arabinosa disebut arabinosida. Yang mengandung galakturonat disebut galakturonosida, dan seterusnya.

### LATIHAN

Untuk memperdalam pemahaman Anda mengenai materi kuliah di atas, kerjakanlah latihan berikut!

- 1) Apa yang dimaksud dengan senyawa glikosida?
- 2) Tuliskan contoh senyawa glikosida
- 3) Jelaskan sifat sifat umum senyawa glikosida ?
- 4) Apa fungsi glikosida pada tanaman?
- 5) Bagaimana tata cara penamaan glikosida?

#### *Petunjuk Jawaban Latihan*

- 1) Glikosida adalah senyawa bahan alam yang terdiri atas gabungan dua bagian senyawa, yaitu gula dan bukan gula. Bagian gula biasa disebut glikon sementara bagian bukan gula disebut sebagai aglikon.
- 2) *Vanillae Fructus*, *Steviosida*, *Ginseng Radix*, *Glycyrrhizae Radix*, *Abri Folium*, *Digitalis Folium*, *Sennae Folium*, *Rhei Radix*, *Aloe*



- 3) Glikosida berbentuk kristal atau amorf. Umumnya mudah larut dalam air atau etanol encer (kecuali pada glikosida resin). Larutan glikosida dalam air kadang-kadang bisa berasa pahit. Bersifat memutar bidang polarisasi ke kiri dan tidak mereduksi larutan Fehling, kecuali bila telah mengalami proses hidrolisis. Glikosida mudah larut dalam pelarut polar seperti air dan alkohol. Glikosida relatif mudah mengalami hidrolisis baik oleh enzim glikosidase yang terdapat dalam tumbuhan maupun oleh asam ataupun basa.
- 4) Dalam kehidupan tanaman, glikosida memiliki peran penting karena terlibat dalam fungsi-fungsi pengaturan, perlindungan, pertahanan diri dan kesehatan
- 5) Selain mengikuti tata nama kimia, glikosida sering diberi nama menurut/merujuk ke nama tanaman tempat glikosida tersebut ditemukan pertama kali. Contohnya: glycyrrhizin (dari *Glycyrrhiza* sp). Selain itu, terdapat pula cara penamaan mengikuti aturan berikut: "nama aglikon" disambung " nama gula" ditambahi akhiran "osida", sebagai contoh, glikosida yang mengandung glukosa disebut glukosida.

## RINGKASAN

Glikosida adalah senyawa yang terdiri atas gabungan dua bagian senyawa, yaitu gula dan bukan gula. Keberadaan glikosida di alam sangat tersebar luas dan banyak di antaranya telah berhasil diisolasi dari berbagai sumber antara lain glikosida Amigdalina yang berasal dari *Prunus amygdalus* dengan famili Rosaceae. Arbutin dari *Arctostaphylos uva ursi* dengan famili Ericaceae. Digitonin yang berasal dari *Digitalis purpurea* dengan famili Scrophulariaceae dan Rutin yang berasal dari *Fagopyrum esculentum* dengan famili Polygonaceae.

## TES 1

Pilihlah satu jawaban yang paling tepat!

- 1) Unit penyusun senyawa glikosida disebut...
  - A. Monosakarida
  - B. Disakarida
  - C. Polisakarida
  - D. Glikon
  - E. Aglikon
- 2) Berikut ini yang mempercepat terjadinya hidrolisis jembatan oksigen untuk menyusun glikosida, *kecuali*...
  - A. Asam
  - B. Basa
  - C. Enzim

- D. Air
  - E. Lingkungan
- 3) Disocon termasuk ke dalam golongan...
- A. Heterosida
  - B. Holosida
  - C. glukosida
  - D. arabinosida
  - E. galakturunosida
- 4) Glikosida yang terdapat dalam tanaman merupakan glikosida dengan konformasi...
- A. alfa
  - B. beta
  - C. gama
  - D. delta
  - E. penta
- 5) Berikut yang bukan merupakan sifat dari glikosida, *kecuali*...
- A. berasa pahit dalam air
  - B. bersifat memutar bidang polarisasi ke kiri
  - C. positif pada larutan fehling
  - D. dapat mengeluarkan gas HCN
  - E. terdiri dari bagian gula dan bukan gula

## Topik 2

### Simplisia Yang Mengandung Glikosida

Banyak sistem penggolongan glikosida telah dilakukan. Sebagian diantara penggolongan tersebut didasarkan pada gugus gulanya dan sebagian lain didasarkan pada gugus aglikonnya. Namun, ada pula penggolongan glikosida dilakukan berdasarkan pada aktivitas farmakologinya. Berikut ini merupakan penggolongan glikosida berdasarkan struktur aglikonnya.

Penggolongan senyawa glikosida berdasarkan aglikonnya

No.	Kelas	Contoh
1.	Glikosida Antraquinon	Aloin, Barbaloin, Aloesin
2.	Glikosida jantung	Digitoxin
3.	Glikosida Saponin	Diosgenin
4.	Glikosida Sianogenetik dan Sianofor	Amigdalina
5.	Glikosida Tiosianat dan isotiosianat	Sinigrin
6.	Glikosida Flavon	Rutin
7.	Glikosida Aldehid	Glukovanilin
8.	Glikosida kumarin	Scopolin

#### 1. Glikosida Steroid

Glikosida steroid adalah glikosida yang aglikonnya berupa steroid. Glikosida steroid disebut juga glikosida jantung karena memiliki daya kerja kuat dan spesifik terhadap otot jantung. Payah jantung adalah kondisi kegagalan jantung dalam memenuhi kebutuhan sirkulasi darah ke seluruh tubuh. Keadaan ini diakibatkan oleh curah jantung melemah. Apabila pacu jantung yang ada pada nodus sino-auricularis mengalami gangguan, misalnya disebabkan oleh terjadinya ketidakseimbangan ion-ion kalium, natrium dan kalsium di dalam dan di luar sel-sel jantung maka akan mempengaruhi mekanisme pompa natrium pada jantung. Dengan demikian, mengakibatkan frekuensi jantung melemah dan muncul kondisi payah jantung. Seseorang yang mengalami payah jantung akan mengalami udem yang diakibatkan oleh terjadinya bendungan sirkulasi. Bagi penderita ini perlu diberi diuretikum dan obat payah jantung. Selain itu, penderita harus dihindarkan dari obat-obatan yang bersifat sebagai penghambat adreno reseptor-beta dan antikolinergik.

Obat payah jantung yang selama ini dikenal adalah glikosida jantung. Sifat dari obat ini adalah mempertahankan tonus jantung, meningkatkan tonus saraf adrenergik, dan mempertahankan volume darah yang beredar. Dengan demikian, kontraksi dan frekuensi denyut jantung akan meningkat. Itulah sebabnya, obat-obatan payah jantung berupa glikosida jantung disebut juga tonikum jantung (cardiotonic). Aksi glikosida jantung adalah

langsung mempengaruhi mekanisme pompa natrium. Dalam hal ini, glikosida jantung berperan sebagai pengendali keseimbangan elektrolit tubuh (ion kalium, natrium dan kalsium) di dalam sel-sel jantung.

Pengobatan payah jantung bisa disalurkan lewat nodus vagus (aksi vagal) atau langsung disalurkan ke otot jantung (aksi ekstravagal). Pengobatan yang dilakukan lewat aksi vagal bisa terhambat bila dilakukan bersama-sama dengan pemberian atropina (suatu alkaloid kelompok tropan yang terkandung dalam *Atropa belladonna*). Sementara pengobatan yang disalurkan lewat aksi ekstravagal tidak dipengaruhi oleh atropina. Penyebaran glikosida jantung dalam tanaman tidak terlalu luas. Diketahui glikosida ini hanya tersebar pada famili Scrophulariaceae, Apocynaceae, dan Liliaceae.

Digitalis (USP = United State of Pharmacopeia sejak tahun 1820 sampai sekarang) adalah serbuk daun *Digitalis purpurea* Linne atau *D.lanata* (famili Scrophulariaceae) yang telah dikeringkan pada suhu tidak lebih dari 60°C. digitalis berupa serbuk halus atau serbuk sangat halus. Untuk menyesuaikan kadarnya bisa diencerkan dengan bahan pengisi lain seperti laktosa, amilum atau dengan daun digitalis yang telah diketahui kadarnya lebih tinggi atau lebih rendah. Potensinya diperhitungkan terhadap satuan USP unit. Diketahui bahwa 1 USP unit setara dengan tidak kurang dari 100 mg serbuk daun digitalis kering (didasarkan pada standar referensi digitalis USP). Digitalis berasal dari istilah latin digitus, yang berarti jempol. Ini menggambarkan bentuk bunga *Digitalis purpurea* yang seperti jempol. *Purpurea* dari bahasa latin, artinya ungu. Tanaman ini umumnya tumbuh di daerah Eropa dan Amerika bagian Barat serta di Kanada. Daun digitalis mengandung berbagai glikosida jantung, diantaranya digitoksin (0,2-0,4%), digitalin, gitalin, gitoksin dan digitonin (glikosida saponin). Daun digitalis juga mengandung minyak atsiri yang tersusun dari stearoptena, digitalosmin (yang memberi bau khas digitalis serta menimbulkan rasa tajam), asam antirinat, digitoflavon, inositol, dan pektin. Bagian aglikon bisa dipisahkan dari bagian gulanya dengan cara hidrolisis menggunakan asam, basa, enzim, dan lingkungan yang lembab. Secara umum daun digitalis adalah tanaman obat yang berpotensi keras dan berbahaya bagi manusia karena aksinya langsung menuju jantung. Dosis yang terlalu besar akan memberikan gejala keracunan berupa hilangnya selera makan (anoreksia), mual, hipersalivasi, muntah, diare, kepala pening, mengantuk, bingung, gangguan konsentrasi, menghadapi bayangan fatamorgana, bahkan kematian. Kegunaan dari digitalis adalah sebagai kardiotonikum. Efek penggunaannya terutama ditimbulkan oleh bagian aglikon digitalis. Sementara bagian gula hanya berfungsi sebagai penambah kelarutan, meningkatkan absorpsi, dan sedikit menambah potensi (dan juga toksisitas) sebagai glikosida jantung. Mekanisme kardiotonikum adalah meningkatkan tonus otot jantung yang mengakibatkan pengosongan jantung lebih sempurna dan curah jantung meningkat.

Digitoksin adalah gabungan senyawa antara digitoksigenin (sebagai aglikon) dengan bagian gulanya digitoksisa. Digitoksigenin sebagai aglikon dari digitoksin adalah prisma, dengan titik lebur 253°C, larut dalam etanol, kloroform, aseton. Sukar larut dalam etil asetat dan sangat sukar larut dalam eter serta air. Di alam terkandung dalam tanaman *D.purpurea* dan *D.lanata* apabila berikatan dengan digitoksisa, digitoksin akan menjadi glikosida

digitoksin berupa kristal bentuk lempeng yang larut dalam aseton, amil alkohol dan piridina. Satu gram digitoksin larut dalam 40 ml kloroform, dalam 60 ml etanol dan dalam 400 ml etil asetat. Sukar larut dalam eter, petroleum eter, dan air. LD50 (dosis yang mematikan sebanyak 50% binatang percobaan dari seluruh populasi) dalam babi secara oral adalah 60,0 mg/kg BB dan pada kucing=0,18 mg/kg BB. Beberapa tanaman yang mengandung glikosida steroid memiliki efek sebagai obat jantung antara lain adalah Digitalis, Strophanthus, Squill, Convallaria, Apocynum, Adonis, Heleborus, dan Nerium.

## 2. Glikosida Antrakuinon

Tanaman-tanaman seperti kelembak, aloe, sena dan kaskara telah lama dikenal sebagai obat alami kelompok purgativum meskipun pada saat itu kandungan kimiawinya belum diketahui dengan jelas. Belakangan, ternyata ada persamaan kandungan kimiawi antara obat purgativum meskipun pada saat itu kandungan kimiawinya belum diketahui dengan jelas. Belakangan, ternyata ada persamaan kandungan kimiawi antara obat purgativum dengan beberapa bahan pewarna alami. Senyawa yang pertama ditemukan adalah senna dari tipe antrakuinon, baik dalam keadaan bebas maupun sebagai glikosida. Penelitian lebih lanjut menunjukkan bahwa produk alam juga mengandung turunan antrakuinon yang tereduksi, misalnya oksantron, antranol dan antron. Termasuk juga produk lain seperti senyawa yang terbentuk dari dua molekul antron, yaitu diantron. Di alam kira-kira telah ditemukan 40 turunan antrakuinon yang berbeda-beda, 30 macam diantaranya mengelompok dalam famili Rubiaceae. Pada tanaman monokotil, antrakuinon hanya ditemukan dalam famili Rubiaceae. Pada tanaman monokotil, antrakuinon hanya ditemukan dalam famili Liliaceae dan dalam bentuk yang tidak lazim, yaitu C-glikosida barbaloin. Sementara pada tanaman dikotil, antrakuinon ditemukan dalam famili Rubiaceae, leguminosae, Rhamnaceae, Ericaceae, Euphorbiaceae, Lythraceae, Saxifragraceae, Scrophulariaceae dan Verbenaceae. Antrakuinon tidak ditemukan pada Bryophyta, Pteridophyta, dan Gymnospermae. Namun demikian, antrakuinon ditemukan dalam fungi-fungi tertentu dan beberapa Lichenes. Pigmen antrakuinon yang terdapat dalam fungi hampir seluruhnya merupakan turunan krisofanol atau emodin. Turunan antrakuinon yang terdapat dalam bahan-bahan purgativum mungkin berbentuk dihidroksi fenol seperti krisofanol, trihidroksi fenol seperti emodin, atau tetrahidroksi fenol seperti asam karminat. Bila zat-zat semacam ini terdapat dalam bentuk glikosida maka bagian gulanya mungkin menempel dalam berbagai posisi. Turunan antrakuinon seringkali berwarna merah oranye dan sering dapat dilihat langsung, misalnya di dalam jari-jari teras akar kelembak (*Rheum officinale*). Turunan antrakuinon larut dalam air panas atau etanol encer. Untuk identifikasi, biasanya digunakan reaksi borntreger. Caranya, serbuk yang diuji dimaserasi (direndam) dengan larutan organik yang tidak tercampur (eter), kemudian disaring. Selanjutnya, pada filtrat ditambahkan larutan amonia atau larutan KOH. Apabila muncul wana merah jambu, merah atau violet maka menunjukkan adanya turunan antrakuinon bebas. Apabila yang ada hanya bentuk glikosida maka reaksi ini harus dimodifikasi dengan cara dihidrolisis terlebih dahulu dengan larutan KOH dalam etanol atau dengan asam encer. Bila warna merah yang

muncul pada serbuk atau irisan maka ini menunjukkan lokasi dari turunan antrakuinon yang terkandung di dalam jaringan. Sementara bila bentuk glikosidanya sangat stabil atau termasuk tipe antranol tereduksi maka reaksi Borntrager ini akan memberi reaksi negatif. Antrakuinon yang mengandung gugus asam karboksilat bebas (misalnya Rhein dalam Rheum palmatum), dapat dipisahkan dari antrakuinon lain dalam larutan organik dengan cara ekstraksi yang menggunakan larutan natrium bikarbonat.

### 3. Glikosida Saponin

Glikosida saponin adalah glikosida yang aglikonnya berupa saponin. Glikosida saponin bisa berupa saponin steroid atau saponin triterpenoida. Saponin tersebar luas di antara tanaman tinggi. Keberadaan saponin sangat mudah ditandai dengan pembentukan larutan koloidal dengan air yang apabila digojog menimbulkan buih yang stabil. Saponin merupakan senyawa berasa pahit menusuk dan menyebabkan bersin dan sering mengakibatkan iritasi terhadap selaput lendir. Saponin juga bersifat bisa menghancurkan butir darah merah lewat reaksi hemolisis, bersifat racun bagi hewan berdarah dingin, dan banyak diantaranya digunakan sebagai racun ikan.

Saponin bila terhidrolisis akan menghasilkan aglikon yang disebut saponin. Ini merupakan suatu senyawa yang mudah dikristalkan lewat asetilasi sehingga dapat dimurnikan dan dipelajari lebih lanjut. Saponin yang berpotensi keras atau beracun seringkali disebut saponotoksin

Semua saponin dapat mengakibatkan hemolisis. Oleh karena itu, relatif berbahaya bagi semua organisme binatang bila saponin diberikan secara parenteral. Setengah sampai beberapa mg/kg BB saponin dapat mengakibatkan fatal dan mematikan pada pemberian i.v. Begitu pula pemakaian sterol saponin kompleks dalam jangka panjang akan mematikan bila diberikan secara parenteral. Pengaruh terhadap alat pernapasan dapat dibuktikan dengan kenyataan digunakannya obat yang mengandung saponin untuk mencari ikan oleh rakyat yang primitif. Kadar saponin yang sangat kecil pun mampu melumpuhkan fungsi pernafasan dari insang.

Saponin memiliki kegunaan dalam pengobatan, terutama karena sifatnya yang mempengaruhi absorpsi zat aktif secara farmakologi. Penggunaan digitoksin dan saponin digitonin secara simultan akan meningkatkan efek digitoksin sampai 50 kali bila diberikan secara oral terhadap katak. Saponin juga bersifat menaikkan permeabilitas kertas saring. Dengan adanya saponin, filter dengan pori yang cukup kecil untuk menahan partikel yang berukuran tertentu akan dapat meloloskan partikel tersebut. Secara teknis, saponin juga menurunkan tegangan permukaan sehingga bisa bersifat surfaktan. Oleh karenanya, saponin dapat digunakan sebagai bahan pengemulsi dua cairan yang tidak saling campur, misalnya minyak dengan air. Saponin juga bisa mempertahankan suspensi glikosida yang tidak larut dalam air dalam sediaan infus obat dalam air. Saponin bersifat dapat menimbulkan iritasi berbagai tingkat terhadap selaput lendir (membran mukosa) pada mulut, perut dan usus, tergantung pada tabiat dari masing-masing saponin yang bersangkutan. Saponin bersifat merangsang keluarnya sekret dari bronkial. Hal ini dapat diterangkan dengan begitu banyak

penggunaan obat semacam *senega* dan *succus* sebagai ekspektoransia dan sekretolitik dalam pengobatan alat pernapasan. Saponin meningkatkan aktivitas epitel yang bersilia, yaitu suatu peristiwa yang merangsang timbulnya batuk untuk mengeluarkan dahak. Pengaruh iritasi lokal saponin mengakibatkan timbulnya bersin. Saponin juga meningkatkan absorpsi senyawa-senyawa diuretikum (terutama yang berbentuk garam) dan tampaknya juga merangsang ginjal untuk lebih aktif. Hal ini mungkin menerangkan kenyataan bahwa saponin sangat sering digunakan untuk rematik dalam pengobatan masyarakat. Di bidang industri, saponin sering digunakan dalam jumlah besar sebagai bahan pengemulsi, terutama di bidang-bidang pemadam kebakaran, pekerjaan cuci-mencuci kain (laundry) dan lain-lain. Jenis saponin yang sering digunakan adalah saponin yang berasal dari buah klerak (*Sapindus rarak*) dan quillaja (*Quillaja saponaria*). Secara garis besar saponin dikelompokkan menjadi dua, yaitu saponin steroid dan saponin triterpenoid. Keberadaan saponin steroid pada tanaman monokotil, terutama terkandung dalam famili Dioscoreaceae (*Dioscorea hispida*), Amaryllidaceae (*Agave americana*), dan Liliaceae (*Yucca sp* dan *Trillium sp*). Pada tanaman dikotil, terutama terkandung dalam Leguminosae (Foenigraeci) dan Solanaceae. Beberapa spesies *Strophanthus* dan *Digitalis* mengandung saponin steroid selain glikosida jantung. Penelitian yang banyak dilakukan terhadap saponin biasanya didasari untuk memperoleh bahan baku pembuatan hormon steroid dan kortison. Steroid tanaman yang penting untuk produksi kortison antara lain disogenin dan botogenin oleh tanaman *Dioscorea*, Hecogenin, manogenin dan gitogenin oleh tanaman *Agave*, Sarsapogenin dan smilagenin oleh tanaman *Smilax*, Sarmetogenin oleh tanaman *Strophanthus*, dan Sitosterol oleh minyak nabati gubal. Sintesis total untuk memproduksi hormon kelamin dan kortison langkahnya terlalu panjang dan mahal sehingga dibutuhkan steroid alami yang dapat digunakan sebagai sarana dasar dalam modifikasi struktur dan bahan dasar. Secara kimiawi, kortison dan turunannya merupakan 11-oksosteroid, sedangkan hormon kelamin (termasuk kontrasepsi oral) tidak memiliki substitusi oksigen pada lingkaran cincin C. Oleh karena itu, hekogenin merupakan bahan pemula yang paling praktis untuk dapat dilakukan modifikasi struktur menuju kortikosteroid dan diosgenin cocok untuk pembuatan hormon kelamin dan kontrasepsi oral. Selain itu, diosgenin ternyata dapat pula digunakan sebagai bahan sintesis kortikosteroid dengan menggunakan cara fermentasi mikrobiologi.

Kebutuhan akan steroid terus meningkat dan lebih kurang 600-700 ton diosgenin digunakan setiap tahun. Kegiatan besar dilakukan untuk memperoleh varietas baru tanaman penghasil yang lebih tinggi dan untuk menjamin suplai bahan baku yang teratur dengan budi daya tanaman dan pemuliaan. Berbeda dengan saponin steroid, saponin triterpenoid jarang terdapat pada monokotil. Saponin triterpenoid banyak terkandung dalam famili-famili dikotil seperti Caryophyllaceae, Sapindaceae, Polygaceae dan Sapotaceae. Diantara famili dikotil yang lain, saponin triterpenoid terdapat pada Phytolaccaaceae, Chenopodiaceae, Ranunculaceae, Berberidaceae, Papaveraceae, Linaceae, Zygophyllaceae, Rutaceae, Myrtaceae, Curcubitaceae, Araliaceae, Umbelliferae, Primulaceae, Oleaceae, Lobeliaceae, Campanulaceae, Rubiaceae, dan Compositae. Saponin triterpenoid dapat dibedakan ke dalam tiga golongan yang diwakili oleh alpha-amirin, beta-amirin dan lupeol. Banyak

tanaman sering mengandung saponin triterpenoid dalam jumlah banyak. Akar primula mengandung 10% saponin triterpenoid, akar manis mengandung 12% asam glisiretinat, serta glisirizin dalam kadar yang lebih besar. Kulit kuillaya mengandung 10% saponin triterpenoid. Semen *Aesculus hippocastum* mengandung aescine sampai 13% dan masih banyak lagi. Beberapa tanaman yang mengandung lebih dari satu saponin akan mengakibatkan proses pemurniannya menjadi sukar. Demikian pula struktur kimia secara keseluruhan belum terungkap semuanya. Saponin yang terkandung di dalam gula bit antara lain asam oleanolat. Senyawa ini juga terdapat dalam keadaan bebas pada daun zaitun dan kuncup bunga cengkeh.

#### 4. Glikosida Sianosproa

Glikosida sianospora adalah glikosida yang pada ketika dihidrolisis akan terurai menjadi bagian-bagiannya dan menghasilkan asam sianida. Sejak lama orang telah mengenal sifat racun dari akar *Manihot* sp. Mereka menggunakannya sebagai cadangan makanan setelah terlebih dahulu mengolah dan dihilangkan racunnya. Pada tahun 1830, racun singkong telah berhasil diisolasi dan diketahui bahwa senyawanya berupa glikosida manihotoksin. Bersamaan dengan itu, juga telah berhasil diisolasi glikosida-glikosida sejenis yang menghasilkan asam sianida antara lain amigladin dari *Prunus amygdalus*, linamarin dari biji *Linum usitatissimum*, dan faseolunatin (*Phaseolus lunatus*). Ketika dihidrolisis akan menghasilkan asam prusat, gula dan asam sianida.

#### 5. Glikosida Isotiosianat

Banyak biji dari beberapa tanaman keluarga Cruciferae mengandung glikosida yang aglikonnya adalah isotiosianat. Aglikon ini merupakan turunan alifatik atau aromatik. Senyawa-senyawa yang penting secara farmasi dari glikosida ini adalah sinigrin (*Brassica nigra*=black mustard), sinalbin (*Sinapsis alba*=white mustard) dan glukonapin (rape seed).

#### 6. Glikosida Flavonoid

Glikosida flavonol dan aglikon biasanya dinamakan flavonoid. Glikosida ini merupakan senyawa yang sangat luas penyebarannya. Di alam dikenal adanya sejumlah besar flavonoid yang berbeda-beda dan merupakan pigmen kuning yang tersebar luas di seluruh tanaman tingkat tinggi. Rutin, kuersetin ataupun sitrus *bioflavonoid* (termasuk hesperidin, hesperetin, diosmin dan maringenin) merupakan kandungan flavonoid yang paling dikenal. Rutin dan hesperidin dinamakan vitamin P atau faktor permeabilitas. Rutin dan hesperidin pernah digunakan dalam pengobatan berbagai kondisi yang ditandai oleh pendarahan kapiler dan peningkatan kerapuhan kapiler. Juga pernah diusulkan penggunaan bioflavonoid sitrus untuk pengobatan gejala-gejala penyakit demam. Bukti kemanjuran terapeutik dari rutin, sitrus, bioflavonoid dan senyawa sekerabata terutama diarahkan kepada beberapa sediaan penunjang diet (*food supplement*).



## 7. Glikosida Alkohol

Glikosida alkohol ditunjukkan oleh aglikonnya yang selalu memiliki gugus hidroksi. Senyawa yang termasuk glikosida alkohol adalah salisin. Salisin adalah glikosida yang diperoleh dari beberapa spesies *Salix* dan *Populus*. Kebanyakan kulit kayu *salix* dan *populus* mengandung salisin. Namun, penghasil utama salisin adalah *Salix purpurea* dan *Salix fragilis*. Glikosida populin (benzoilsalisin) juga dikaitkan dengan salisin dalam kulit dari *Salicaceae*. Salisin oleh emulsin dihidrolisis menjadi glukosa dan saligenin (salisilalkohol). Salisin memiliki khasiat antirematik. Daya kerjanya sangat mirip dengan asam salisilat. Kemungkinan di dalam tubuh manusia, salisin dioksidasi menjadi asam salisilat. Pengenalan sifat salisin yang demikian ini memberi penjelasan terhadap pemakaian korteksi *salix* dan *populus* oleh masyarakat awam.

## 8. Glikosida Aldehida

Sianigrin yang terkandung dalam *Salix discolor* terdiri dari glukosa yang diikat oleh m-hidroksibenzaldehida sehingga merupakan glikosida yang aglikonnya suatu aldehida. Salinigrin adalah suatu isomer dari helisin (ortho-hidroksibenzaldehida dan glukosa), dan dapat juga diperoleh lewat oksidasi lemah dari salisin. Amigdalinalin yang menghasilkan benzaldehida pada hidrolisisnya dapat pula digolongkan ke dalam glikosida kelompok aldehid.

## 9. Glikosida Lakton

Meskipun kumarin tersebar luas dalam tanaman, tetapi glikosida yang mengandung kumarin (glikosida lakton) sangat jarang ditemukan. Beberapa glikosida dari turunan hidroksi kumarin ditemukan dalam bahan tanaman seperti skimin dalam *Star anise* Jepang, aeskulin dalam korteks horse chestnut, daphnin dalam mezereum, fraksin, skopolamin, dan limettin. Diantara glikosida hidroksi kumarin ini tidak ada yang penting untuk pengobatan.

Kumarin dan tonka bean, adalah biji yang mengandung kumarin dari *Dipteryx odorata* dan *Dipteryx oppositifolia* (famili Leguminosae). Dahulu digunakan dalam farmasi sebagai bahan aroma. Beberapa turunan kumarin masih digunakan karena sifat antikoagulasinya. Khasiat antispasmodik dari kulit *Viburnum pruni folium* dan *Viburnum opulus* dianggap diakibatkan oleh adanya kandungan skopoletin (6-metoksi-7-hidroksikumarin) dan kumarin lain.

Produk alami lain yang mengandung kumarin adalah kantaridin dan santonin. Kantaridin digunakan dengan tujuan dermatologi. Santonin berasal dari bongkol bunga *Artemisia china*, *Artemisia maritima* (famili Compositae) yang belum terbuka. Santonin dahulu digunakan sebagai obat cacing, tetapi karena kemungkinannya menimbulkan keracunan di Amerika Serikat maka saat ini tidak digunakan lagi.

## 10. Glikosida Fenol

Beberapa aglikon dari glikosida alami mempunyai kandungan bercirikan senyawa fenol. Arbutin yang terkandung dalam uva ursi dan tanaman *Ericaceae* lain menghasilkan

hidrokuinon sebagai aglikonnya. Hesperidin dalam buah jeruk juga dapat digolongkan sebagai glikosida fenol.

Selain jenis glikosida yang telah dibicarakan sebelumnya, di alam masih terdapat beberapa jenis glikosida yang tidak termasuk dalam jenis tersebut. Dengan demikian, glikosida yang belum termasuk tersebut digolongkan dalam aneka glikosida.

a. *Glikosida Alkaloid Steroid*

Golongan ini terutama terdapat pada famili Solanaceae dan Liliaceae. Seperti saponin, glikosida ini mempunyai sifat hemolitik. Sebagai contoh, alfa solanin pada *Solanum tuberosum*, soladulsin pada *Solanum dulcamara*, tomatin pada *Solanum lycopersicum*, dan rubijervin pada *Veratrum sp.* Komponen gulanya jumlahnya satu sampai empat yang menempel pada kedudukan tiga dan mungkin glukosa, galaktosa, rhamnosa atau ksilosa.

b. *Glikosida Resin*

Resin yang kompleks dari Convolvulaceae seperti jalap dan scammony bersifat sebagai glikosida karena pada hidrolisis akan menghasilkan gula seperti glukosa, rhamnosa dan fukosa bersama dengan asam lemak normal dan turunannya.

c. *Glikosida Zat Pahit*

Banyak glikosida yang berasa pahit. Berapa diantaranya telah digambarkan sebagai zat pahit jauh sebelum sifat kimianya diungkapkan. Senyawa ini meliputi gentiopikrin atau gentiopikrosidan dari akar gentian, pikrokrosin atau pikrokrosida dari saffron, serta kukurbitrasin yang terdapat dalam banyak anggota Cucurbitacea misalnya kolosin (*colocynth*).

d. *Glikosida Antibiotik*

Antibiotik tertentu mempunyai sifat glikosida. Misalnya streptomisin, dibentuk dari genin streptidin (suatu turunan sikloheksan yang mengandung nitrogen) yang mengikat disakarida streptobiosamina. Streptobiosamina ini terdiri dari satu molekul metil pentosa (streptosa) yang jarang terdapat dalam satu molekul pada N-metil glukosamina.

e. *Nukleosida Atau Asam Nukleat*

Zat ini secara biologi memiliki tiga komponen, yaitu suatu satuan gula (baik ribosa maupun desoksi-ribosa), suatu purina atau basa pirimidina atau basa-basa (seperti adenina, guanina dan sitosina) dan asam fosfat. Senyawa-senyawa ini adalah glikosida N yang bila mengalami konjugasi dengan protein akan membentuk nucleoprotein.

## LATIHAN

Untuk memperdalam pemahaman Anda mengenai materi pembelajaran di atas, kerjakanlah latihan berikut!

- 1) Mengapa glikosida steroid disebut dengan glikosida jantung?
- 2) Bagaimana cara mendeteksi adanya glikosida saponin?
- 3) Apa yang dimaksud dengan glikosida sianospora?
- 4) Jelaskan mekanisme kardiotonikum pada digitalis!
- 5) Apa kegunaan glikosida saponin pada bidang kefarmasian?

*Petunjuk Jawaban Latihan*

- 1) Karena glikosida steroid memiliki daya kerja kuat dan spesifik terhadap otot jantung
- 2) Keberadaan saponin sangat mudah ditandai dengan pembentukan larutan koloidal dengan air yang apabila dikocok menimbulkan buih yang stabil
- 3) Glikosida sianospora adalah glikosida yang pada ketika dihidrolisis akan terurai menjadi bagian-bagiannya dan menghasilkan asam sianida
- 4) Mekanisme kardiotonikum adalah meningkatkan tonus otot jantung yang mengakibatkan pengosongan jantung lebih sempurna dan curah jantung meningkat
- 5) Saponin memiliki kegunaan dalam pengobatan, terutama karena sifatnya yang mempengaruhi absorpsi zat aktif secara farmakologi. Contohnya penggunaan digitoksin.

## **RINGKASAN**

Banyak sistem penggolongan glikosida telah dilakukan. Sebagian diantara penggolongan tersebut didasarkan pada gugus gulanya dan sebagian lain didasarkan pada gugus aglikonnya. Namun, ada pula penggolongan glikosida dilakukan berdasarkan pada aktivitas farmakologinya.

## **TES 2**

Pilihlah satu jawaban yang paling tepat!

- 1) Digitalis sebagai obat jantung termasuk dalam golongan glikosida...
  - A. Steroid
  - B. Antrakuinon
  - C. Sianosproa
  - D. Isotiasianat
  - E. Alcohol
  
- 2) Salisin sebagai obat antirematik termasuk dalam golongan glikosida...
  - A. Steroid
  - B. Antrakuinon
  - C. Sianosproa

- D. Isotiasianat
  - E. Alkohol
- 3) Racun dalam singkong termasuk dalam golongan glikosida...
- A. Steroid
  - B. Antrakuinon
  - C. Sianosproa
  - D. Isotiasianat
  - E. Alkohol
- 4) Kumarin termasuk dalam golongan glikosida...
- A. Fenol
  - B. Antrakuinon
  - C. Sianosproa
  - D. Isotiasianat
  - E. Lakton
- 5) Arbutin termasuk dalam golongan glikosida...
- A. Fenol
  - B. Antrakuinon
  - C. Sianosproa
  - D. Isotiasianat
  - E. Lakton

## Kunci Jawaban Tes

### *Tes 1*

- 1) D
- 2) E
- 3) A
- 4) B
- 5) C

### *Tes 2*

- 1) A
- 2) E
- 3) C
- 4) E
- 5) A

## Daftar Pustaka

- Agoes, G., 2009. Teknologi Bahan Alam. Penerbit ITB, Bandung.
- Anonim, 1979 Farmakope Indonesia edisi III, Departemen Kesehatan Republik Indonesia.
- Anonim, 1989. Materia Medika Indonesia Jilid I-V, Departemen Kesehatan Republik Indonesia.
- Anonim, 2008, Farmakope Herbal Indonesia I, Departemen Kesehatan Republik Indonesia.
- Gunawan, D dan Mulyani, S. 2002. Ilmu Obat Alam. (Farmakognosi) Jilid 1. Penebar Swadaya, Jakarta.
- Heinrich, *et al.* 2009. Farmakognosi dan fitoterapi; alih bahasa: Winny R. Syarief *et al*; editor bahasa Indonesia, Amalia H. Hadinata. EGC, Jakarta.
- Kar, Autosh, 2013. Farmakognosi dan farmakobioteknologi; alih bahasa, July Manurung, Winny Rivany Syarief, Jojo Simanjuntak; editor edisi bahasa Indonesia, Sintha Rachmawati, Ryeska Fajar Respaty Ed 1-3. EGC, Jakarta.
- Parameter Standar Simplisia dan Ekstrak. BPOM RI.
- Saifudin, A., Rahayu V., Taruna H.Y., 2011. Standardisasi Bahan Obat Alam. Graha Ilmu, Yogyakarta.
- Soediro, I dan Soetarno, S. 1991. Farmakognosi. Penulisan buku/monografi. Pusat Antar Universitas Bidang Ilmu Hayati- ITB.
- Sukardiman, et al, 2014. Buku ajar Farmakognosi. Airlangga University Press, Surabaya.
- World Health Organization, 1999-2004. WHO Monograph on Selected medicinal Plants Volume 1, Volume 2 WHO, Geneva.

## **BAB V MINYAK ATSIRI**

*Lully Hanni Endarini, M.Farm, Apt*

### **PENDAHULUAN**

Bab ke lima dari modul bahan ajar cetah MK Farmakognosi dan Fitokimia ini akan memandu Anda untuk mempelajari tentang pengertian, penggolongan, metode memperoleh minyak atsiri dan contohnya pada bidang kefarmasian.

Sejak dahulu orang telah mengenal berbagai jenis tanaman yang memiliki bau spesifik. Bau tersebut bukan ditimbulkan oleh bunganya, tetapi oleh tanaman, baik dari batang, daun, rimpang atau keseluruhan bagian tanaman. Masyarakat kemudian mengenalnya sebagai tanaman beraroma. Bau khas dari tanaman tersebut ternyata ditimbulkan secara biokimia sejalan dengan perkembangan proses hidupnya sebagai suatu produk metabolit sekunder yang disebut minyak atsiri. Minyak ini dihasilkan oleh sel tanaman atau jaringan tertentu dari tanaman secara terus-menerus sehingga dapat memberi ciri tersendiri yang berbeda-beda antara tanaman satu dengan tanaman lainnya. Minyak ini bukan merupakan senyawa tunggal, tetapi tersusun oleh gabungan dari berbagai senyawa pencetus bau lainnya yang jenis, sifat dan khasiatnya akan dibicarakan lebih lanjut dalam modul ini.

Pelajari materi bab 5 pada modul bahan ajar cetak ini dengan sungguh-sungguh. Setelah mempelajarinya dengan baik, maka Anda diharapkan dapat:

1. Menjelaskan tentang tinjauan umum minyak atsiri
2. Menjelaskan tentang simplisia yang mengandung minyak atsiri

Agar kompetensi di atas dapat dicapai dengan baik, maka materi dalam bab 5 ini disusun dalam 2 topik, yaitu:

- Topik 1. Tinjauan Umum Minyak Atsiri
- Topik 2. Simplisia Yang Mengandung Minyak Atsiri.

# Topik 1

## Tinjauan Umum Minyak Atsiri

### PENGERTIAN MINYAK ATSIRI

Minyak atsiri adalah suatu zat utama yang berbau, yang terdapat pada tanaman. Karena sifatnya yang spesifik, yaitu mudah menguap pada temperatur biasa di udara, maka zat itu diberi nama volatile oils ( minyak menguap ), minyak eter, atau minyak esensial. Nama minyak esensial diberikan karena minyak atsiri mewakili bau dari tanaman asalnya. Dalam keadaan segar dan murni tanpa pencemar, minyak atsiri umumnya tidak berwarna. Namun, pada penyimpanan lama minyak atsiri dapat teroksidasi dan membentuk resin serta warnanya berubah menjadi lebih tua (gelap). Bejana tersebut juga diisi sepuh mungkin sehingga tidak memungkinkan berhubungan langsung dengan oksigen udara, ditutup rapat, serta disimpan di tempat yang kering dan sejuk. Sifat fisika – kimia minyak atsiri berbeda dari minyak nabati dan minyak lemak.

#### 1. Sifat-Sifat Minyak Atsiri

Adapun sifat-sifat minyak atsiri diterangkan sebagai berikut:

- a. Tersusun oleh bermacam-macam komponen senyawa
- b. Memiliki bau khas. Umumnya bau ini mewakili bau tanaman asalnya. Bau minyak atsiri satu dengan yang lain berbeda-beda, sangat tergantung dari macam dan intensitas bau dari masing-masing komponen penyusunnya
- c. Mempunyai rasa getir, kadang-kadang berasa tajam, menggigit, memberi kesan hangat sampai panas, atau justru dingin ketika terasa di kulit, tergantung dari jenis komponen penyusunnya
- d. Dalam keadaan murni (belum tercemar oleh senyawa lain) mudah menguap pada suhu kamar sehingga bila ditetaskan pada selembar kertas maka ketika dibiarkan menguap, tidak meninggalkan bekas noda pada benda yang ditempel
- e. Bersifat tidak stabil terhadap pengaruh lingkungan, baik pengaruh oksigen udara, sinar matahari (terutama gelombang ultraviolet) dan panas karena terdiri dari berbagai macam komponen penyusun
- f. Indeks bias umumnya tinggi
- g. Pada umumnya, bersifat optis aktif dan memuat bidang polarisasi dengan rotasi yang spesifik karena banyak komponen penyusun yang memiliki atom C asimetrik
- h. Pada umumnya tidak dapat bercampur dengan air, tetapi cukup dapat larut hingga dapat memberikan baunya kepada air walaupun kelarutannya sangat kecil
- i. Sangat mudah larut dalam pelarut organik.



## 2. Keberadaan Minyak Atsiri Dalam Tanaman

Minyak atsiri terkandung dalam berbagai organ, seperti di dalam rambut kelenjar (pada famili Labiatae), di dalam sel-sel parenkim (misalnya famili Piperaceae), di dalam saluran minyak yang disebut vittae (famili Umbiraceae), di dalam rongga skizogen dan lisigen (famili Coniferae). Pada bunga mawar, kandungan minyak atsiri terbanyak terpusat pada mahkota bunga, pada kayu manis (cinnamon) banyak ditemui di kulit batang (korteks), pada famili Umbelliferae banyak terdapat dalam perikarp buah, pada *Menthae* sp, terdapat dalam rambut kelenjar batang dan daun, serta pada jeruk terdapat dalam kulit buah dan dalam helai daun.

Pembentukan dan penyimpanan minyak atsiri terdapat di bagian tanaman yang berbeda-beda. Pada tanaman mawar, hampir sebagian besar minyak atsiri tersimpan pada bagian mahkota bunga mawar. Pada kulit kayu manis, minyak tersimpan di bagian kulit kayu dan daun, minyak atsiri pada tanaman suku Apiaceae tersimpan di bagian perikarpium buah. Pada tanaman *Mentha* sp. minyak atsiri tersimpan di dalam kelenjar minyak daun dan batang. Pada tanaman jeruk, ada minyak yang tersimpan di bagian mahkota bunga atau di kulit buah. Oleh karena itu, bahan yang dipakai sebagai rempah atau simplisa dapat berasal dari kulit batang, bunga, buah, kuncup, daun, akar, rimpang, biji, atau terkadang seluruh bagian tanaman di atas tanah.

Minyak atsiri dapat terbentuk secara langsung oleh protoplasma akibat adanya peruraian lapisan resin dari dinding sel atau oleh hidrolisis dari glikosida tertentu. Peranan paling utama dari minyak atsiri terhadap tumbuhan itu sendiri adalah sebagai pengusir serangga (mencegah daun dan bunga rusak) serta sebagai pengusir hewan-hewan pemakan daun lainnya. Namun sebaliknya, minyak atsiri juga berfungsi sebagai penarik serangga guna membantu terjadinya penyerbukan silang dari bunga.

Deteksi awal keberadaan minyak atsiri di dalam bagian tanaman dapat dilakukan secara organoleptis, yaitu dengan menghancurkannya dan mencium aroma minyak. Langkah berikutnya adalah dengan melakukan mikrodestilasi bagian tanaman yang mengandung minyak tersebut menggunakan alat destilasi Stahl. Selanjutnya minyak yang didapat diidentifikasi dengan reaksi warna dan kromatografi lapis tipis.

Karena kelarutan minyak atsiri dalam pelarut organik, maka deteksi minyak dapat dilakukan dengan cara mengocok serbuk tanaman dalam pelarut untuk mencari minyak. Selanjutnya identifikasi dapat dilakukan dengan metode kromatografi lapis tipis.

Beberapa cara penetapan kualitas minyak atsiri dapat dilakukan dengan berbagai cara, yaitu melalui penetapan bilangan ester, kadar alkohol bebas, kadar aldehida, kadar sineol dan lain-lain.

Berdasar atas asal-usul biosintetik, konstituen kimia dari minyak atsiri dapat dibagi dalam dua golongan besar, yaitu:

- a. keturunan terpena yang membentuk melalui jalur biosintesis asam asetat-mevalonat.
- b. senyawa aromatik yang terbentuk lewat jalur biosintesis asam sikimat, fenil propanoid.

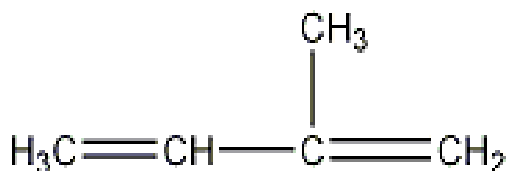
### 3. Kandungan Kimiawi Minyak Atsiri

Tidak satupun minyak atsiri tersusun dari senyawa tunggal, tetapi merupakan campuran komponen yang terdiri dari tipe-tipe yang berbeda. Berdasarkan alur biosintetik asal, konstituen kimiawi minyak atsiri dapat dibagi menjadi dua kelas besar, yaitu derivate terpenoid, yang terbentuk melalui jalur asetat– asam mevalonat dan senyawa aromatik, yang terbentuk melalui jalur asam shikimat – fenilpropanoat.

Senyawa kandungan yang merupakan derivat terpenoid merupakan hasil kondensasi senyawa isoprena ( $C_5H_8$ ), seperti misalnya hemiterpene yang mempunyai kerangka atom  $C_5$ , monoterpen dengan kerangka atom  $C_{10}$ , seskuiterpen dengan kerangka  $C_{15}$ . Yang termasuk monoterpen adalah alifatik monoterpen, monoterpen monosiklik dan monoterpen bisiklik.

Sejumlah senyawa monoterpen yang terdapat di dalam tanaman berada dalam bentuk glikosida. Geraniol, nerol dan sitronelol yang terdapat di dalam mahkota bunga mawar berada dalam bentuk glikosida di dalam tanaman *Thymus vulgaris*.

Senyawa yang terbentuk melalui jalur asam shikimat – fenilpropanoat adalah golongan fenil propan, yaitu yang terbagi atas senyawa fenil propan sebenarnya dan senyawa golongan simen /parasimen. Juga terdapat minyak yang mengandung senyawa dengan zat lemas dan senyawa dengan unsur belerang. Contoh senyawa fenil propan sebenarnya antara lain eugenol, miristisin dan sinamil aldehyd. Contoh senyawa golongan simen /parasimen adalah timol dan karvakrol. Senyawa dengan zat lemas yang mempunyai gugus indol, sedangkan yang mempunyai unsur belerang adalah alil sulfenil alil sulfida yang terdapat pada minyak bawang dan alil isotiosianat yang terdapat pada minyak moster.



Gambar 1. Struktur kimia Isoprena

Walaupun terdapat perbedaan komposisi kimiawi, minyak atsiri pada umumnya mempunyai persamaan karakteristik, yaitu berbau spesifik, bersifat optis aktif dan perputaran bidang polarisasi yang spesifik, dan hal itu menyebabkan minyak memiliki sifat diagnostic, tidak bercampur air, larut dalam eter, alkohol dan kebanyakan solven organik

Terdapat beberapa perbedaan antara minyak menguap dan minyak lemak (fixed oil), yaitu minyak menguap diperoleh melalui distilasi bahan tanaman asal. Karena tidak mengandung ester gliseril dari asam lemak, maka minyak ini tidak dapat disaponifikasi, serta tidak meninggalkan noda pada kertas. Minyak menguap tidak akan menjadi tengik seperti halnya minyak lemak, namun akan mengalami peristiwa oksidasi apabila berhubungan langsung dengan cahaya dan udara.

Pada umumnya semua minyak menguap tersusun atas ratusan komponen kimia yang strukturnya bervariasi, yaitu senyawa hidrokarbon, alkohol, keton, aldehida, eter, oksida, ester dan lain-lain. Jadi, komponen kandungan minyak atsiri adalah campuran senyawa

hidrokarbon dan senyawa teroksigenasi yang berasal dari senyawa hidrokarbon tersebut. Pada beberapa minyak, umpama minyak turpentine, senyawa hidrokarbon terdapat dalam jumlah yang dominan dibandingkan senyawa teroksigenasi. Sementara itu, mayoritas minyak cengkeh tersusun atas senyawa teroksigenasi.

Bukan hal yang mengherankan kalau sebuah minyak atsiri terdiri atas campuran 200 macam senyawa kimia kandungan, dimana hanya satu di antaranya saja yang terdapat dalam jumlah sedikit dan mempunyai bau spesifik. Hilangnya satu komponen saja dapat menyebabkan terjadinya perubahan bau. Saat ini minyak atsiri yang mengandung satu jenis senyawa kimia dalam prosentase tinggi hanya sedikit, misalnya minyak cengkeh yang mengandung eugenol tidak kurang dari 85%.

Bau dan rasa minyak terutama ditimbulkan oleh senyawa teroksigenasi, yang biasanya lebih mudah larut dalam alkohol. Kebanyakan minyak itu tersusun atas senyawa terpenoid.

Kompleksitas konstituen kimiawi kandungan minyak atsiri menyebabkan sulitnya melakukan pengelompokan minyak. Namun, untuk memudahkan pemahaman, pengelompokan dapat ditetapkan sesuai dengan komposisi senyawa kandungan yang terdapat di dalamnya, yaitu terpen atau seskuiterpen, alkohol, ester dan alkohol, aldehida, keton, fenol, eter, peroksida, non terpenoid dan berasal dari glikosida. Perkembangan instrumentasi untuk analisis pada saat ini memudahkan pengamatan dan identifikasi komponen kimiawi kandungan minyak atsiri. Teknik pemisahan komponen itu sudah dapat dilakukan secara baik dengan alat kromatografi gas dan kromatografi cair tekanan tinggi. Kombinasi kromatografi gas dan spektrometri massa memungkinkan dilakukannya identifikasi komponen kandungan secara lebih tepat. Uji mutu minyak atsiri dapat dilihat dalam monografi tiap-tiap minyak atsiri. Secara umum, uji mutu terdiri atas 2 tahap. Tahap pertama adalah uji organoleptik dan tahap kedua adalah uji sifat fisika dan kimia yang umumnya meliputi pengujian pendahuluan, bobot jenis, rotasi optik, indeks bias, kelarutan dalam etanol, bilangan asam, bilangan ester dan bilangan penyabunan, kadar alkohol, kadar aldehida, keton, fenol, sineal dan uji logam berat, serta untuk komponen utama pada umumnya dilakukan pengujian dengan kromatografi gas.

#### 4. Metode Memperoleh Minyak Atsiri

Minyak atsiri umumnya diisolasi dengan empat metode yang lazim digunakan sebagai berikut:

- a. Metode destilasi terhadap bagian tanaman yang mengandung minyak. Dasar dari metode ini adalah memanfaatkan perbedaan titik didih.



Gambar 2. Alat distilasi

- b. Metode penyarian dengan menggunakan pelarut penyari yang cocok. Dasar dari metode ini adalah adanya perbedaan kelarutan. Minyak atsiri sangat mudah larut dalam pelarut organik dan tidak larut dalam air. Digunakan untuk minyak-minyak atsiri yang tidak tahan pemanasan, seperti cendana. Kebanyakan dipilih metode ini apabila kadar minyak di dalam tanaman sangat rendah/kecil. Bila dipisahkan dengan metode lain, minyaknya akan hilang selama proses pemisahan. Pengambilan minyak atsiri menggunakan cara ini diyakini sangat efektif karena sifat minyak atsiri yang larut sempurna di dalam bahan pelarut organik nonpolar.
- c. Metode pengepresan atau pemerasan. Metode ini hanya bisa dilakukan terhadap simplisia yang mengandung minyak atsiri dalam kadar yang cukup besar. Bila tidak, nantinya hanya akan habis di dalam proses. Digunakan untuk jenis minyak atsiri yang mudah mengalami dekomposisi senyawa kandungannya karena pengaruh suhu, dapat disari dengan metode pengepresan, yaitu pemerasan bagian yang mengandung minyak. Contohnya adalah minyak atsiri yang terdapat di dalam jeruk.
- d. Metode perlekatan bau dengan menggunakan media lilin (enfleurage). Metode ini disebut juga metode enfleurage. Cara ini memanfaatkan aktivitas enzim yang diyakini masih terus aktif selama sekitar 15 hari sejak bahan minyak atsiri dipanen. Minyak atsiri yang terdapat dalam jumlah kecil di dalam bagian tertentu tanaman, misalnya kelopak bunga, dapat diperoleh dengan metode enfleurage. Metode ini menggunakan minyak lemak yang dioleskan secara merata membentuk lapisan tipis pada lempeng kaca. Selanjutnya bagian tanaman yang sudah diiris-iris ditaburkan di atas lapisan tersebut dan dibiarkan selama waktu tertentu. Secara teratur, bahan tanaman diganti dengan yang baru sampai minyak lemak jenuh dengan minyak atsiri. Selanjutnya minyak lemak dikumpulkan dan dilakukan penyarian minyak atsiri dengan pelarut organik.

## 5. Pelaksanaan Distilasi

Ada beberapa hal yang perlu disiapkan sebelum pelaksanaan proses distilasi. Salah satu di antaranya adalah penyiapan dan penyimpanan bahan baku. Pada penyiapan bahan baku meliputi perencanaan yang matang tentang beberapa hal, yaitu pemakaian bahan dalam keadaan segar, pemakaian bahan dalam keadaan kering, pemakaian bahan dalam bentuk serbuk, bahan harus diiris atau dipotong-potong.

Minyak atsiri dihasilkan pada bagian tanaman yang berbeda, misalnya rambut kelenjar, kelenjar minyak, sel minyak dan sebagainya. Minyak yang disimpan di dalam sel hanya dapat dikeluarkan melalui proses difusi pada distilasi uap setelah menembus jaringan tanaman. Apabila dinding sel tanaman itu masih berada dalam keadaan utuh, maka gerakan difusi berjalan lambat.

Cara yang paling efisien untuk mempercepat proses difusi adalah dengan merusak dinding sel itu melalui proses penumbukan dan pemotongan bahan. Apabila difusi berjalan lebih cepat, maka dengan sendirinya penguapan akan berlangsung cepat pula. Cara penumbukan dan pemotongan tergantung pada bagian tanaman yang akan dipakai. Bunga,

daun, dan bagian lain yang tipis serta tidak berserat relatif tidak memerlukan pengecilan ukuran karena dinding selnya yang tipis. Kondisi dinding sel itu tidak menjadi penghalang bagi pemindahan dan pergerakan minyak yang dipengaruhi oleh uap air pada proses distilasi.

Buah dan biji harus ditumbuk untuk menghancurkan dinding sel, sehingga minyak menjadi mudah mengalir dan terbawa uap air.

Akar, cabang, tangkai dan bahan lain yang berkayu sebaiknya dipotong-potong menjadi bagian yang berukuran lebih kecil agar kelenjar minyak terbuka. Hal itu dimaksudkan untuk mencegah uap air melewati ruang kosong yang berada di antara bahan akar dan cabang yang tidak dipotong-potong. Uap yang demikian tidak akan mengadakan kontak dengan partikel tanaman yang mengandung minyak atsiri. Dengan alasan itu, maka bagian kayu harus digergaji sebelum didestilasi.

Dengan demikian, sebenarnya tujuan utama dilakukannya pemotongan, penyerbukan atau penghancuran adalah untuk memudahkan proses pengaliran minyak atsiri keluar dari sel akibat dorongan uap air yang melewati sel tersebut. Hal yang perlu dipertimbangkan pula adalah fakta bahwa hilangnya minyak akibat penguapan dan oksidasi sebenarnya justru terjadi pada saat bahan baku tanaman diserbukkan dengan alat mesin penumbuk yang berputar. Dalam hal ini, panas yang ditimbulkan oleh mesin memberikan kontribusi terhadap kehilangan minyak, disamping faktor sirkulasi udara dan komposisi senyawa kandungan minyak. Pekerjaan distilasi harus segera dilakukan pada bagian tanaman yang sudah dipotong, diserbuk atau dihancurkan itu. Apabila tidak demikian, maka akan terjadi dua peristiwa yang merugikan, yaitu:

- a. Penguapan minyak atsiri
- b. Perubahan komposisi minyak yang menyebabkan perubahan bau.

Penyebab utama terjadinya perubahan komposisi adalah karena minyak atsiri memang tersusun atas banyak senyawa yang mempunyai titik didih berbeda.

Sebagai contoh adalah minyak kandungan biji *caraway* yang mengandung senyawa lemonen dengan titik didih lebih rendah dari senyawa karvon. Kehilangan senyawa yang mempunyai perbedaan titik didih pada biji *caraway* yang sudah dihancurkan dan terlalu lama berhubungan dengan udara bebas akan menyebabkan perubahan berat jenis minyak atsiri.

Pada penyimpanan bahan baku secara benar harus dilakukan terhadap bahan baku yang tidak langsung didistilasi setelah pemanenan. Perlakuan selama penyimpanan itu menentukan banyak sedikitnya minyak atsiri yang hilang secara perlahan-lahan sebagai akibat terjadinya peristiwa oksidasi atau resinifikasi. Untuk menghindari keadaan kehilangan, bahan baku harus disimpan di dalam ruangan yang mempunyai suhu rendah dan bebas aliran udara. Kalau memungkinkan, sebaiknya ruang penyimpanan dilengkapi dengan mesin pendingin ruang. Hilangnya minyak atsiri selama penyimpanan bahan baku kering ditentukan oleh beberapa faktor, yaitu keadaan umum bahan, lama dan cara penyimpanan, dan komposisi kimiawi senyawa kandungan minyak.

Walaupun banyak pengecualian, bahan tanaman yang relatif lunak, seperti mahkota bunga dan daun, akan lebih banyak berpeluang kehilangan minyak atsiri selama penyimpanan. Biji, kayu dan buah relatif lebih mampu menahan minyak yang terkandung, bahkan sampai bertahun-tahun dalam penyimpanan.

Minyak atsiri yang diperoleh melalui distilasi bahan baku tanaman basah, layu, dan kering dapat mempunyai perbedaan sifat fisiko kimia. Oleh sebab itu, sangat dianjurkan untuk mencantumkan keadaan bahan baku itu pada label tempat penyimpanan minyak. Ada bahan baku yang apabila didistilasi dalam keadaan kering akan menghasilkan minyak yang bercampur dengan bahan yang bersifat kental, seperti resin. Ada pula bahan baku yang apabila disuling dalam keadaan segar akan menghasilkan minyak atsiri yang mempunyai kelarutan dalam pelarut organik lebih tinggi dibandingkan minyak hasil penyulingan bahan kering.

## 6. Minyak atsiri sebagai obat dan produk komersial

Minyak atsiri dapat digunakan untuk berbagai tujuan, yaitu sebagai parfum, korigensia (penambah rasa), bumbu masakan, antiseptik, obat gosok, obat cacing, pengusir serangga, karminativa, obat sakit gigi, anti jamur, dan sedatif.

Kegunaan Minyak Atsiri

No	Kegunaan	Nama minyak	Tanaman asal
1.	Parfum	Minyak mawar minyak melati minyak kenanga	<i>Rosa sp.</i> <i>Jasminum sambac</i> <i>Cananga odorata</i>
2.	Korigensia	Minyak adas Minyak pala Minyak cengkeh	<i>Foeniculum vulgare</i> <i>Myristica fragrans</i> <i>Eugenia caryophyllata</i>
3.	Bumbu masak	Minyak jahe Minyak cengkeh	<i>Zingiber officinale</i> <i>Eugenia caryophyllata</i>
4.	Antiseptik	Minyak sirih	<i>Piper betel</i>
5.	Obat gosok	Minyak eukaliptus Minyak gandapura Minyak kayuputih	<i>Eucalyptus globules</i> <i>Gaultheria procumbens</i> <i>Melaleuca leucadendron</i>
6.	Obat cacing	Minyak chenopodium	<i>Chenopodium ambrosioides var.</i> <i>Anthelminticum</i>
7.	Pengusir serangga	Minyak eukaliptus Minyak sereh Minyak kayuputih	<i>Eucalyptus globules</i> <i>Andropogon nardus</i> <i>Melaleuca leucadendron</i>
8.	Karminativa	Minyak jahe Minyak adas	<i>Zingiber officinalis</i> <i>Foeniculum vulgare</i>
9.	Obat sakit gigi	Minyak cengkeh	<i>Eugenia caryophyllata</i>

No	Kegunaan	Nama minyak	Tanaman asal
10.	Anti jamur	Minyak laos	<i>Alpinia galanga</i>
11.	sedatif	Minyak pala Minyak valerian	<i>Myristica fragrans</i> <i>Valeriana officinalis</i>

## LATIHAN

Untuk memperdalam pemahaman Anda mengenai materi pembelajaran di atas, kerjakanlah latihan berikut!

- 1) Apa itu minyak atsiri?
- 2) Mengapa minyak atsiri disebut juga minyak esensial?
- 3) Sebutkan 3 contoh keberadaan minyak atsiri dalam tanaman!
- 4) Bagaimana cara pendeteksian awal minyak atsiri dalam tanaman?
- 5) Sebutkan 4 metode memperoleh minyak atsiri!

### *Petunjuk Jawaban Latihan*

- 1) Minyak atsiri adalah suatu zat utama yang berbau, yang terdapat pada tanaman
- 2) karena minyak atsiri mewakili bau dari tanaman asalnya
- 3) Minyak atsiri terkandung dalam berbagai organ, seperti di dalam rambut kelenjar (pada famili Labiatae), di dalam sel-sel parenkim (misalnya famili Piperaceae), di dalam saluran minyak yang disebut vittae (famili Umbiraceae)
- 4) Deteksi awal keberadaan minyak atsiri di dalam bagian tanaman dapat dilakukan secara organoleptis, yaitu dengan menghancurkannya dan mencium aroma minyak. Langkah berikutnya adalah dengan melakukan mikrodestilasi bagian tanaman yang mengandung minyak tersebut menggunakan alat destilasi Stahl. Selanjutnya minyak yang didapat diidentifikasi dengan reaksi warna dan kromatografi lapis tipis.
- 5) Metode destilasi, metode penyarian, metode pengepresan, metode enfleurage.

## RINGKASAN

Minyak atsiri adalah suatu zat utama yang berbau, yang terdapat dalam tanaman. Dalam penyimpanan yang lama, minyak atsiri dapat teroksidasi dan membentuk resin serta warnanya berubah menjadi lebih gelap. Metode memperoleh minyak atsiri adalah dengan destilasi, penyarian, pengepresan, perlekatan bau dengan media lilin (enfleurage).

## TES 1

Pilihlah satu jawaban yang paling tepat!

- 1) Berikut ini adalah cara penetapan kualitas minyak atsiri...
  - A. penetapan kadar air
  - B. penetapan bilangan eter
  - C. penetapan kadar alkohol bebas
  - D. penetapan warna
  - E. organoleptis
  
- 2) Minyak atsiri terkandung dalam berbagai organ, seperti di dalam rambut kelenjar yang terdapat pada famili...
  - A. Labiatae
  - B. Umbiraceae
  - C. Coniferae
  - D. Theaceae
  - E. Apiaceae
  
- 3) Minyak atsiri terkandung dalam berbagai organ, seperti di dalam kulit kayu dan daun yang terdapat pada famili...
  - A. Labiatae
  - B. Umbiraceae
  - C. Coniferae
  - D. Theaceae
  - E. Apiaceae
  
- 4) Metode memperoleh minyak atsiri dengan memanfaatkan perbedaan titik didih adalah metode...
  - A. destilasi
  - B. penyarian
  - C. pengepresan
  - D. pemerasan
  - E. enfleurage
  
- 5) Metode yang paling banyak dilakukan dalam industri parfum adalah metode...
  - A. destilasi
  - B. penyarian
  - C. pengepresan
  - D. pemerasan
  - E. enfleurage



## Topik 2

### Simplisia Yang Mengandung Minyak Atsiri

#### A. KULIT KAYU CINNAMOMI (*CINNAMOMI*/CORTEX)

*Cinnamomi* Cortex adalah bagian kulit kayu yang dikeringkan dari tanaman *Cinnamomum* sp., misalnya *Cinnamomum loureirii* Nees, *Cinnamomum zeylanicum*, Nees, suku Lauraceae. Penanaman pohon kayu manis ini sudah dilakukan di Srilangka sejak tahun 1200 sesudah Masehi. Sekarang semua kayu manis yang diperdagangkan berasal dari pohon-pohon yang ditanam khusus di hutan-hutan di Srilangka, Madagaskar, Cina, Vietnam, Laos, Indonesia dan daerah-daerah sekitar. Kayu manis yang berasal dari Asia bagian timur laut dan pulau disekitarnya memang diketahui mempunyai kualitas yang baik. Kulit kayu manis dikumpulkan dari pohon muda yang berusia 6 tahun, sedangkan yang dari Srilangka kebanyakan diperoleh dari tunas yang tumbuh di semak-semak berusia 18 sampai 36 bulan. Daun, cabang, pucuk batang dikumpulkan dan di destilasi uap untuk memperoleh minyak atsiri. Kulit kayu dipotong melintang dan memanjang, lalu dikupas. Di Indonesia dan Srilangka, kulit kayu di bersihkan dari sisa epidermis dan gabus ketika masih dalam keadaan segar. Beberapa cara yang berbeda dilakukan untuk menyimpan kulit yang sudah dibersihkan; di Indonesia beberapa lapisan kulit digulung bersama-sama. Di Cina dan Srilangka tiap lapisan digulung sendiri-sendiri, dan hanya beberapa di antaranya digulung dalam 2 – 3 lapis secara bersamaan. Saigon cinnamon mengandung 2 – 6% minyak atsiri, Cassia cinnamon 0,5 – 1,5%, Ceylon cinnamon 0,5 – 1%. Kandungan lain adalah manitol yang menimbulkan rasa manis dan tanin.

Oleum Cinnamomi (Cinnamon Oil) diperoleh dari destilasi uap daun dan ranting *Cinnamomum cassia* (Nees) Nees ex Blume ( Familia Lauraceae ). Minyak ini rasanya tajam menyengat, mempunyai bau spesifik, berwarna kekuningan sampai kecoklatan dan akan berubah warna menjadi makin gelap karena pengaruh waktu penyimpanan atau udara luar. Kandungan utamanya adalah cinnamic aldehyde 80 – 95%, dan sisanya adalah terpen ( limonen, p-simen, (-) linalool dan  $\beta$ - caryophyllene, eugenol. Khasiatnya adalah sebagai karminativa dan antiseptik.

#### B. BUNGA CENGKEH (*CARYOPHYLLI*/FLOS)

Bahan ini adalah bunga cengkeh yang dikeringkan dari tanaman *Eugenia caryophyllata*, suku Myrtaceae (gambar 5). Pohon cengkeh tingginya dapat mencapai 15 meter dimana daerah asalnya adalah kepulauan Maluku, dan pada saat ini sudah ditanam di daerah lain seperti Sumatera, Madagaskar, Zanzibar. Kuncup bunga cengkeh mulai dipanen pada saat terjadi perubahan warna, yaitu dari warna hijau menjadi merah, dan selanjutnya dikeringkan di bawah cahaya matahari. Cengkeh yang terbaik mutunya berasal dari Zanzibar, dan saat ini mensuplai 4/5 kebutuhan dunia akan cengkeh. Monopoli pemilikan cengkeh di Indonesia

terjadi pada zaman penjajahan Belanda, yang pernah memusnahkan seluruh tanaman yang tumbuh kecuali di Pulau Ambon dan Ternate. Kandungan cengkeh adalah minyak atsiri 14 – 20%, asam galotanat 10 – 13%, asam oleanat dan vanillin. Pemakaiannya adalah sebagai karminativa dan flavor. Minyak cengkeh diperoleh melalui distilasi uap kuncup bunga cengkeh kering tanaman *Syzigium aromaticum* (L.) Merr.

Kandungan utamanya adalah senyawa golongan fenol, yaitu eugenol sebanyak 85%, eugenol asetat, 5-8%  $\beta$ - caryophyllene. Namun senyawa-senyawa tersebut ternyata bukan senyawa yang menimbulkan bau spesifik pada cengkeh. Bau tersebut ditimbulkan oleh suatu senyawa yang jumlahnya sangat kecil, terutama metil – n-amil keton. Khasiat minyak adalah sebagai analgesik gigi pada keadaan sakit gigi. Caranya mudah, yaitu dengan cara memasukkan minyak tersebut ke dalam rongga gigi yang sakit. Minyak cengkeh juga bersifat antiseptik dan karminativa.

### C. BIJI PALA (*NUTMEG*)

Dari tanaman *Myristica fragrans*( Suku Myristicaceae ) diperoleh biji pala yang dikeringkan, dimana arilusnya dipisahkan dan dikeringkan tersendiri (gambar 6). Daerah asalnya adalah kepulauan Maluku, namun kini sudah dibudidayakan di banyak kepulauan. Pada saat ini pemasok biji pala utama dunia adalah Malaysia.

Sebelum dikeringkan, kulit biji dikelupas dan diambil arilusnya. Setelah proses pengeringan berlangsung selama 3 sampai 6 minggu, barulah bagian testa yang memang sudah rapuh dilepas. Arilus (selaput) biji pala yang terdapat di daerah hillum (pusat biji) berwarna merah dan berubah menjadi kuning coklat pada pengeringan. Dalam perdagangan dikenal dengan namamace. Kandungan selaput adalah minyak atsiri 4-7% dan berkhasiat sebagai karminatif.

Tanaman pala juga sempat menjadi monopoli Belanda pada masa penjajahan. Kandungan utamanya adalah minyak lemak 25 – 40 %, minyak atsiri 8-15% yang mengandung miristisin. Biji pala terutama dipakai sebagai rempah.

Popularitas biji pala meningkat sejak diketahui khasiatnya sebagai *hallucinogenic agent*. Efek ini baru timbul pada pemakaian dalam jumlah besar ( sampai 15 gram ), disertai rasa panas pada kulit, takikardia, dan efek samping lain yang tidak menyenangkan. Sampai sekarang belum diketahui secara pasti senyawa yang menyebabkan gangguan pada sistem saraf pusat, namun ada dugaan bahwa itu adalah merupakan kerja miristisin dan elemisin.

Minyak pala adalah minyak atsiri yang diperoleh dengan cara distilasi uap biji yang masak dari *Myristica fragrans*. Kandungan minyak adalah 10- 30%  $\alpha$  -pinen, 10 – 20%  $\beta$ - pinen, 15 – 30% sabinen, 5 – 12% miristisin, 2 – 7% limonen, 3 – 6%  $\gamma$ - terpinen dan 1 – 2% safrol. Minyak cengkeh dipakai sebagai *flavoring agent* dan karminativa.

#### D. HERBA MENTHAE PIPERITAE

Herba ini terdiri atas daun dan pucuk tanaman di atas tanah dari tanaman *Mentha piperita* Linne (Familia Lamiaceae). Tanaman menahun ini berasal dari daratan Eropa dan sekarang sudah ditanam di Amerika Serikat bagian Utara serta Kanada. Kondisi yang diperlukan bagi pertumbuhan tanaman ini adalah tanah yang dapat menyimpan air dan sinar matahari yang cukup. Pemotongan untuk pemakaian sebagai obat harus diikuti dengan pengeringan secukupnya dan penyimpanan yang baik. Kebanyakan varietas tanaman yang tumbuh di beberapa negara berasal dari *Mentha piperita*, sedangkan yang tumbuh di Jepang adalah *Mentha arvensis* Linne. Kandungan herba ini adalah minyak atsiri lebih kurang 1%. Herba yang terdapat dalam perdagangan seharusnya hanya mengandung maksimum 2% bagian batang yang bergaris tengah lebih dari 3 mm. Pada proses pengeringan dan penyimpanan akan terjadi kehilangan minyak atsiri, sehingga pada destilasi uap hanya diperoleh air wangi saja.

Oleum *Mentha piperita* (Peppermint oil) diperoleh melalui distilasi uap bagian tanaman di atas tanah. Minyak mengandung tidak kurang dari 5% ester yang dihitung sebagai mentil asetat dan tidak kurang dari 50% mentol, baik bentuk bebas maupun bentuk ester. Minyak permen tidak berwarna atau berwarna kuning pucat, bau permen sangat kuat dan rasa menggigit yang akan menimbulkan rasa dingin apabila ada aliran udara masuk ke mulut.

Pentingnya peran minyak ini menyebabkan penelitian terhadap terpen kandungannya dilakukan secara intensif. Pemakaiannya adalah sebagai *flavouring agent*, karminativa, stimulant, *counterirritant*. Dalam dunia perdagangan dipakai untuk pembuatan permen karet.

#### E. BUAH KARDAMOMI (*CARDAMOMI FRUCTUS*)

Buah yang digunakan adalah yang hampir masak dan dikeringkan, yang berasal dari tanaman *Elettaria cardamomum*, suku Zingiberaceae. Didalam buah terkandung biji yang baru akan dikeluarkan pada saat akan digunakan untuk mencegah hilangnya minyak atsiri yang terkandung di dalamnya. Buah berbentuk ovoid dengan panjang 1 – 2 cm. Biji berwarna antara merah gelap – coklat dengan ukuran lebih kurang 3 x 4 mm. Kandungan minyak atsiri menyebabkan biji berbau spesifik dan berasa pedas. Biji mengandung 2.6 – 6.2% minyak atsiri, amilum sampai 50% dan kristal kalsium oksalat.

Minyak kardamon (cardamon oil) yang diperoleh melalui distilasi mengandung terpinil asetat, sineol dan sejumlah senyawa golongan monoterpen lainnya, termasuk alkohol dan ester. Lebih kurang terdapat 40 komponen yang terkandung di dalam minyak atsiri tanaman *Elettaria* spesies. Biji yang masih terlindung di dalam kulit buah tidak akan kehilangan minyak atsiri terlalu banyak, namun kehilangan dapat mencapai 30% pada biji yang sudah dikeluarkan dari buah. Pemeriksaan minyak atsiri kardamomi dari berbagai varietas tanaman menunjukkan komposisi yang sama secara kualitatif, namun proporsi masing-masing

komponen yang berbeda. Yang terbanyak adalah pemakaian sebagai *flavouring agent* masakan kare dan kue.

## F. MINYAK LEMON

Lemon tumbuh dan ditanam di berbagai daerah, yaitu kawasan Mediterania, Amerika Utara, Amerika Selatan, Australia dan Afrika. Minyak lemon diperoleh dengan cara ekspresi, yaitu memeras kulit buah. Proses pengambilan dengan cara distilasi akan menghasilkan minyak lemon yang bermutu rendah karena kerusakan yang dapat terjadi akibat pengaruh suhu yang digunakan selama proses distilasi. Minyak yang dihasilkan melalui proses ekspresi itu selanjutnya dapat dimurnikan dengan metode distilasi, misalnya untuk memisahkan senyawa terpen, agar dihasilkan *terpeneless oil*. Proses distilasi itu tidak akan merusak atau menurunkan kualitas minyak. Minyak lemon terdiri atas senyawa terpen lebih kurang 94%, dan utamanya adalah (+) limonen, seskuiterpen, aldehida ( sitral lebih kurang 3.4 – 3.6% dan sitronelal), dan ester ( lebih kurang 1% geranil asetat ). Limonen adalah cairan dengan titik didih 175°C. Sitral atau geranial adalah cairan dengan titik didih 230°C, dan termasuk golongan aldehida. Minyak lemon mudah mengalami resinifikasi karena pengaruh suhu dan cuaca, dan oleh karena itu harus disimpan pada tempat yang terlindung. Perubahan itu merupakan akibat dari reaksi oksidasi monoterpen, aldehida dan ester, pembentukan peroksida, polimerisasi dan isomerisasi. Contoh: limonen -  $\alpha$ -terpinen. Minyak lemon dipalsukan dengan minyak turpentin. Kualitas minyak lemon biasanya ditentukan oleh kadar sitral, namun pemalsuan juga dilakukan dengan menambahkan sitral yang didapat dari minyak sereh ke dalam minyak lemon. Minyak lemon digunakan untuk flavor dan parfum.

## G. BUAH ADAS (ADAS MANIS DAN ADAS PAHIT)

Adas pahit, atau yang dikenal dengan adas saja, adalah buah masak yang dikeringkan dari tanaman *Foeniculum vulgare*, suku Umbelliferae. Buah mengandung jenis minyak yang sama dengan adas pahit, namun dengan kadar yang lebih rendah. Tidak kurang dari 80% senyawa kandungan minyak adalah anetol, dan tidak lebih dari 7.5% fenkon. Budidaya tanaman ini dilakukan di beberapa kawasan Benua Eropah, dan seakrang sudah didatangkan dari negara Cina, India, Mesir. Di dalam buah terdapat 1-4% minyak atsiri yang bagian terbesar terdiri atas senyawa eter fenol, yaitu trans-anetol 60% dan keton fenkon 10 – 30%. Senyawa monoterpen dan hidrokarbon terdapat dalam jumlah kecil, seperti limonen, anisaldehida dan estragol. Anetol dibuat melalui jalur sintesis asam shikimat dan fenkon dari fenkol yang mengalami dehidrogenasi. Komponen flavonoid, kumarin dan glikosida juga terdapat didalam minyak. Minyak adas digunakan untuk aromatik dan karminatif.

## H. MINYAK EUCALYPTUS (*EUCALYPTUS OIL*)

Minyak eucalyptus didapat melalui distilasi uap daun segar berbagai jenis tanaman *Eucalyptus* (Myrtaceae). Produksi minyak ini dilakukan di berbagai negara, termasuk Australia, India dan Cina. Hanya sejumlah spesies tanaman saja yang mengandung minyak yang memenuhi syarat untuk pengobatan. Persyaratan utama minyak adalah kadar sineol tidak kurang dari 70 (gambar 9). Uji kualitas minyak juga dilakukan untuk mendeteksi dan membatasi kandungan aldehyd dan felandren. Minyak eucalyptus berwarna kuning pucat atau tidak berwarna, berbau aromatik dan seperti bau kamfer. Kegunaan minyak adalah untuk mengatasi gejala infeksi saluran nafas, mengobati batuk dan sebagai dekongestan, dalam bentuk preparat inhalasi, *lozenges* dan *pastiles*. Pemakaian secara eksternal adalah sebagai salap dan linimen.

## I. LADA

Lada adalah buah kering yang sudah tumbuh sempurna namun belum matang dari tanaman *Piper nigrum* (Piperaceae). Daerah asal tanaman adalah Vietnam dan budidaya sudah dilakukan pada berbagai negara tropik.

Rasa tajam buah ditimbulkan oleh senyawa kandungan chavicine, yaitu golongan amida, yang terdapat dalam jumlah lebih kurang 1%. Aroma buah ditimbulkan oleh 1 – 2% minyak atsiri, terdiri atas  $\alpha$ -pinen dan  $\beta$ -pinen, l-  $\alpha$ -felandren, dl-limonen, piperonal, dihidrokarveol dan  $\beta$ -kariofilen.

Dalam perdagangan terdapat lada hitam dan lada putih. Lada putih dibuat dari buah lada hitam matang yang dikupas kulit luarnya, dan selanjutnya direndam air garam atau air kapur.

## J. MINYAK LAVENDER (*LAVENDER OIL*)

Minyak Lavender didapat dengan distilasi bunga *Lavandula angustifolia* Miller (L. officinalis Chaix) dari suku Labiatae. Produksi buatan Negara Perancis yang mulanya terbaik di dunia, sekarang sudah diungguli oleh negara lain, termasuk Bulgaria. Pada saat ini kita dapat memperoleh berbagai tipe minyak lavender, dimana satu sama lainnya memiliki perbedaan karena dipengaruhi oleh faktor spesies, variasi dan hibrid.

Tanaman lavender berbunga pada bulan Juli sampai September, dimana bunga segar menghasilkan lebih kurang 0.5% minyak atsiri. Variasi jumlah itu ditentukan oleh berbagai faktor, termasuk metode distilasi. Distilasi air – uap air akan menghasilkan minyak lebih banyak daripada distilasi air. Minyak lavender yang asli mengandung 35% lebih ester dan alkohol. Senyawa golongan alkohol adalah linalool dan geraniol. Pada minyak lavender dari Spanyol teridentifikasi 50 senyawa, dengan 1:8 sineol, linalool dan kamfer. Minyak Lavender digunakan sebagai parfum dan produk untuk keperluan kamar mandi. Pemakaian bunga lavender adalah untuk pengobatan perut kembung, dispepsia dan pemakaian luar untuk

sakit rematik. Selain itu, tanaman lavender mempunyai aktivitas sebagai pengusir nyamuk. Pemakaian untuk aromaterapi sangat luas.

## **K. JAHE (*GINGER*)**

Jahe adalah rhizoma tanaman *Zingiber officinale* (Zingiberaceae).

Sejarah mencatat tentang budidaya tanaman jahe di India pada waktu silam, dimana rempah yang berasal dari rhizome telah digunakan oleh bangsa Yunani, Romawi dan Eropa. Tanaman jahe tumbuh subur pada daerah subtropik dengan curah hujan tertentu.

Secara makroskopis, rhizoma yang dikeringkan tampak berbeda dari yang segar karena hilangnya air dan terjadi pengerutan. Secara mikroskopis, pada jahe yang belum dikupas terdapat lapisan jaringan gabus. Jaringan korteks terdapat di bawah gabus, dan terdiri atas sel parenkim yang kaya akan butir pati. Sel minyak tersebar dalam jumlah banyak pada korteks. Jahe mengandung 1-2% minyak atsiri, 5-8% resin, pati dan musilago. Minyak jahe tersusun atas lebih kurang 50 senyawa, yaitu yang merupakan monoterpen seperti  $\beta$ -felandren, (+)- camphene, sineol, sitral dan borneol. Senyawa hidrokarbon seskuiterpen kandungan minyak adalah zingiberen,  $\beta$ -bisabolen, (E,E)- $\alpha$ -farnesen,  $\beta$ -seskuifelandren dan kurkumen, sementara alkohol seskuiterpen adalah zingiberol.

Rasa pedas jahe ditimbulkan oleh senyawa gingerol, yaitu cairan yang mengandung homolog fenol. Gingerol disintesis dari fenilalanin, malonat dan heksanoat. Rasa pedas gingerol akan rusak apabila jahe dididihkan dalam larutan KOH 2%. Mendidihkan jahe dalam air barit akan menyebabkan dekomposisi, yaitu karena terbentuknya senyawa keton fenolik bernama zingerone, dan senyawa aldehida alifatik. Zingerone sebenarnya juga terkandung di dalam rhizoma, dan mempunyai rasa pedas seperti gingerol serta bau yang manis. Rasa pedas itu dapat dirusak akibat kontak dalam waktu lama dengan NaOH 5%. Pada proses pengeringan, gingerol akan kehilangan air dan terbentuk senyawa shogaol. Shogaol tidak dijumpai pada rhizoma segar. Jahe berkhasiat sebagai karminativa dan stimulant. Hasil penelitian menunjukkan bahwa jahe dapat bekerja sebagai anti muntah yang lebih efektif dibandingkan obat Dramamin. Sebuah hasil studi membuktikan kemampuan jahe untuk mencegah muntah yang dialami wanita hamil pada trimester pertama. Beberapa zat kandungan jahe menunjukkan khasiat antibakteri dan anti jamur.

## **LATIHAN**

Untuk memperdalam pemahaman Anda mengenai materi pembelajaran di atas, kerjakanlah latihan berikut!

- 1) Apa manfaat minyak lavender yang dapat dimanfaatkan dalam bidang kefarmasian?
- 2) Jelaskan proses mendapatkan minyak eucalyptus!
- 3) Bagaimana cara pemalsuan minyak lemon?
- 4) Apa manfaat minyak adas dalam bidang kefarmasian?
- 5) Apa ciri mikroskopik dari simplisia rimpang jahe yang spesifik?

*Petunjuk Jawaban Latihan*

- 1) Parfum, produk untuk keperluan kamar mandi, aromaterapi. Pemakaian bunga lavender adalah untuk pengobatan perut kembung, dispepsia dan pemakaian luar untuk sakit rematik. Selain itu, tanaman lavender mempunyai aktivitas sebagai pengusir nyamuk.
- 2) distilasi uap daun segar berbagai jenis tanaman Eucalyptus (Myrtaceae).
- 3) dengan menambahkan sitral yang didapat dari minyak sereh ke dalam minyak lemon
- 4) Minyak adas digunakan untuk aromatik dan karminatif
- 5) pada jahe yang belum dikupas terdapat lapisan jaringan gabus. Jaringan korteks terdapat di bawah gabus, dan terdiri atas sel parenkim yang kaya akan butir pati. Sel minyak tersebar dalam jumlah banyak pada korteks.

## **RINGKASAN**

Berbagai macam tanaman mempunyai kandungan minyak atsiri yang mempunyai efek farmakologi bagi tubuh manusia. Antara lain, rimpang jahe mempunyai kemampuan untuk mencegah muntah pada wanita hamil trisemester pertama, daun eucalyptus yang digunakan sebagai bahan salep, dan lada yang dapat menyembuhkan peradangan.

## **TES 2**

Pilihlah satu jawaban yang paling tepat!

- 1) Kandungan senyawa kimia pada jahe yang menyebabkan rasa pedas adalah...
  - A. gingerol
  - B. zingiberone
  - C. fanerol
  - D. sineol
  - E. anetol
- 2) Rasa tajam pada lada disebabkan oleh...
  - A. vindifenerol
  - B. anetol
  - C. chavicine
  - D. safrol
  - E. sabinen
- 3) Uji kualitas minyak eucalyptus dilakukan dengan membatasi kandungan...
  - A. felandren
  - B. sineol
  - C. ester

- D. eter
  - E. zingiberol
- 4) Tanaman penghasil minyak atsiri yang berperan sebagai pengusir nyamuk adalah...
- A. *Rosa sp.*
  - B. *Foeniculum vulgare*
  - C. *Eugenia caryophyllata*
  - D. *Chenopodium ambrosioides*
  - E. *Eucalyptus globules*
- 5) Tanaman penghasil minyak atsiri yang berperan sebagai karminatif dan bumbu pembuat kare adalah...
- A. *Menthae piperitae*
  - B. *Coriandrum sativum*
  - C. *Andrographis paniculata*
  - D. *Syzigium aromaticum*
  - E. *Eucalyptus globules*



## Kunci Jawaban Tes

### *Tes 1*

- 1) C
- 2) A
- 3) E
- 4) A
- 5) B

### *Tes 2*

- 1) A
- 2) C
- 3) A
- 4) E
- 5) B

## Daftar Pustaka

- Agoes, G., 2009. Teknologi Bahan Alam. Penerbit ITB, Bandung.
- Anonim, 1979 Farmakope Indonesia edisi III, Departemen Kesehatan Republik Indonesia.
- Anonim, 1989. Materia Medika Indonesia Jilid I-V, Departemen Kesehatan Republik Indonesia.
- Anonim, 2008, Farmakope Herbal Indonesia I, Departemen Kesehatan Republik Indonesia.
- Gunawan, D dan Mulyani, S. 2002. Ilmu Obat Alam. (Farmakognosi) Jilid 1. Penebar Swadaya, Jakarta.
- Heinrich, *et al.* 2009. Farmakognosi dan fitoterapi; alih bahasa: Winny R. Syarief *et al*; editor bahasa Indonesia, Amalia H. Hadinata. EGC, Jakarta.
- Kar, Autosh, 2013. Farmakognosi dan farmakobioteknologi; alih bahasa, July Manurung, Winny Rivany Syarief, Jojo Simanjuntak; editor edisi bahasa Indonesia, Sintha Rachmawati, Ryeska Fajar Respaty Ed 1-3. EGC, Jakarta.
- Parameter Standar Simplisia dan Ekstrak. BPOM RI.
- Saifudin, A., Rahayu V., Taruna H.Y., 2011. Standardisasi Bahan Obat Alam. Graha Ilmu, Yogyakarta.
- Soediro, I dan Soetarno, S. 1991. Farmakognosi. Penulisan buku/monografi. Pusat Antar Universitas Bidang Ilmu Hayati- ITB.
- Sukardiman, et al, 2014. Buku ajar Farmakognosi. Airlangga University Press, Surabaya.
- World Health Organization, 1999-2004. WHO Monograph on Selected medicinal Plants Volume 1, Volume 2 WHO, Geneva.

## **BAB VI ALKALOIDA**

*Lully Hanni Endarini, M.Farm, Apt*

### **PENDAHULUAN**

Bab ke enam dari bahan ajar ctak ini akan memberikan penjelasan kepada Anda tentang pengertian, sifat, penggolongan, dan contoh aimpliaia yang mengandung alkaloida dalam bidang kefarmasian

Simplisia-simplisia dengan kandungan utama senyawa golongan alkaloida banyak memiliki aktivitas farmakologi dan digunakan sebagai bahan awal pembuatan obat herbal. Pembahasan akan mencakup pengertian, sifat dan penggolongan senyawa golongan alkaloida, deskripsi tanaman penghasil dan bagian tanaman yang dimanfaatkan. Selain itu akan diuraikan pula monografi dari simplisia-simplisia yang paling banyak digunakan dewasa ini yang meliputi khasiat, pemanfaatan dalam bidang kefarmasian.

Agar kegiatan pembelajaran Anda berjalan lancar, pelajari materi bab 6 dari bahan ajar cetak ini dengan sungguh-sungguh.

Setelah selesai mempelajari materi pembelajaran dengan baik, pada akhirnya Anda diharapkan dapat:

1. Menjelaskan pengertian, sifat, penggolongan senyawa alkaloida
2. Menjelaskan tentang contoh simplisia yang mempunyai kandungan kimia alkaloida dalam bidang kefarmasian.

Agar kompetensi di atas dapat Anda capai dengan baik, materi dalam pada bab 6 dikemas dalam 2 topik, yakni:

- Topik 1. Tinjauan Umum Senyawa Alkaloida
- Topik 2. Simplisia Yang Mengandung Alkaloida.

# Topik 1

## Tinjauan Umum Senyawa Alkaloida

### PENGERTIAN

Alkaloid adalah senyawa organik berbobot molekul kecil mengandung nitrogen dan memiliki efek farmakologi pada manusia dan hewan. Secara alamiah alkaloid disimpan didalam biji, buah, batang, akar, daun dan organ lain. Penamaan alkaloid berasal dari kata alkalin, terminologi ini menjelaskan adanya atom basa nitrogen. Alkaloid ditemukan di dalam tanaman (contoh vinca dan datura), hewan (kerang) dan fungi. Alkaloid biasanya diturunkan dari asam amino serta banyak alkaloid yang bersifat racun. alkaloid juga banyak ditemukan untuk pengobatan. Dan hampir semua alkaloid memiliki rasa yang pahit. sifat umum alkaloid antara lain:

Alkaloid merupakan golongan senyawa yang tidak homogen, dipandang dari sudut kimia, biokimia, ataupun fisiologi, tetapi mempunyai ciri dan sifat umum yang khas antara lain:

1. Alkaloid merupakan senyawa yang lebih kurang kompleks, dihasilkan oleh tanaman, jarang oleh hewan. Sekarang kebanyakan telah disintesis
2. Dalam molekulnya mengandung atom molekul N. Biasanya hanya satu molekul N, tetapi karena beberapa alkaloid mengandung lebih dari satu, bahkan sampai lima, misalnya alkaloid turunan imidazol (2), turunan purin (4), ergotamin (5). N ini dapat dalam bentuk amina primer, sekunder ataupun tersier
3. Kebanyakan alkaloid dalam biosintesisnya berasal dari asam amino
4. Alkaloid bereaksi basa, karena atom nitrogen memberikan pasangan elektron bebas. Kebasaannya tergantung dari struktur molekulnya, adanya gugus fungsi lain dan letak dari gugus fungsi tersebut
5. Pada umumnya alkaloid basa larut dalam pelarut organik relatif non polar dan susah larut dalam air
6. Kebanyakan alkaloid akan mengendap dengan beberapa pereaksi, misalnya garam air raksa (Mayer), platina perak dan lain-lain
7. Dapat memberikan warna dengan beberapa pereaksi tertentu, misalnya dengan asam nitrat pekat, pereaksi dragendorf dan lain-lain
8. Banyak alkaloid mempunyai aktivitas biologi, misalnya kuinina (anti malaria), hiosiamin (antikolinergik)
9. Pada umumnya, alkaloid berasa pahit.

Dipandang dari sudut farmasi, alkaloid dapat didefinisikan sebagai senyawa bahan alam (*natural product*) seperti tanaman, hewan, bakteri maupun jamur. Meskipun begitu, kandungan dan distribusi terbesarnya terdapat didalam tanaman. Pada umumnya dalam

dosis kecil, alkaloid dapat memberikan aktivitas biologi yang cukup kuat. Berbeda dengan protein, senyawa alkaloida adalah senyawa metabolit sekunder, sedangkan protein adalah metabolit primer.

Senyawa alkaloid terdapat dalam 2 bentuk, yaitu bentuk bebas/bentuk basa dan dalam bentuk garamnya. Alkaloid dalam bentuk basa akan mudah larut dalam pelarut organik seperti eter, kloroform, sedangkan senyawa alkaloid dalam bentuk garam lebih mudah larut dalam air. Alkaloid biasanya berasa pahit dan memiliki aktivitas farmakologis tertentu.

Sifat alkaloid hampir mirip dengan beberapa senyawa amina maka dapat bereaksi dengan garam-garam valensi dua dari merkuri ( $Hg^{2+}$ ), gold ( $Au^{2+}$ ) dan platinum ( $Pt^{2+}$ ) dan dapat membentuk kristal-kristal yang spesifik dan dapat digunakan untuk identifikasi secara kualitatif. Senyawa alkaloid akan bereaksi dengan pereaksi Wagner (iodine dalam KI) dan Dragendorff's (Bismuth KI).

Alkaloid selalu memiliki unsur nitrogen dalam struktur kimianya (biasanya dalam struktur yang hetero-siklik). Ekstraksi alkaloid untuk pertama kalinya dilakukan oleh Derosne pada tahun 1803 dari opium.

Alkaloid dalam tanaman tersebar luas, tetapi sedikit dalam jamur-jamur (kecuali ergot). *Claviceps purpurea* dalam Pteridophyta (hanya beberapa jenis *Lycopodium*) dan dalam Gymnospermae (hanya jenis *Ephedra*).

Dalam monokotiledon beberapa suku mengandung alkaloid seperti Liliaceae (paling banyak) dan Amaryllidaceae. Paling banyak terdapat alkaloid dalam suiku dari dikotiledon terutama suku Papaveraceae, Rutaceae, Leguminosae, Loganiaceae, Aponcynaceae, Solanaceae, Rubiaceae. Terutama dalam tanaman dari daerah iklim panas. Labiatae dan Rosaceae hampir bebas dari alkaloid.

Kegunaan alkaloid bagi tanaman adalah (1) sebagai zat racun untuk melawan serangga maupun hewan herbivora; (2) merupakan produk akhir reaksi detoksifikasi dalam metabolisme tanaman; (3) regulasi faktor pertanaman; dan (4) sebagai cadangan unsur nitrogen.

Kadar senyawa alkaloid dalam tanaman sangat bervariasi. Suatu tanaman dapat dikatakan mengandung alkaloid bila kadarnya lebih dari 0,01%. Kebanyakan 0,1%-3% dari bobot kering, kecuali kadar kuinina dapat sampai 1%.

Kandungan alkaloid dalam tanaman, biasanya berbentuk cairan sel, jarang dalam bentuk bebas. Pada umumnya, dalam bentuk garam (malat, sitrat, tartrat, dll) atau dalam bentuk kombinasi dengan tanin. Jaringan hidup dan aktif membentuk alkaloid, tetapi berbagai organ tertentu dari tumbuhan dapat membentuk alkaloid dalam jumlah besar, misalnya: (1) Akar: *Aconitum*, *Belladonna*, *Hydrastis*, *Ipeca*, *Rauwolfia*, dll; (2) Kulit: *Cinchona*, *Yohimbe*, dll; (3) Daun: *Belladonna*, *Coca*, *Datura*, *Nicotiana*, dll; (4) Buah : *Papaver*; (5) Biji: *Cacao*, *Kopi*, *Cola*, dll.

Asam amino yang paling banyak ditemukan dalam tanaman adalah fenilalanin, tirosin, lisin, ornitin, histidin, triptofan, dan asam antranilat.

## 1. Sifat Fisika Kimia

Alkaloid yang mengandung atom oksigen pada umumnya berbentuk padat dan dapat dikristalkan kecuali pilokarpin, arekolin, nikotin dan koniin cair dalam suhu biasa. Banyak diantaranya berasa pahit, kadang-kadang berwarna, misalnya berberin, sanguinarin, kheleritrin. Kebanyakan alkaloid dapat memutar bidang polarisasi, tetapan ini digunakan untuk penentuan kemurnian. Bila terdapat bentuk dextra dan levo maka bentuk levo mempunyai aktivitas biologi lebih kuat. Untuk determinasi struktur, maka diperlukan adanya spektrum UV, IM, RMI dan Massa.

Alkaloid yang tidak mengandung atom oksigen pada umumnya berupa cairan, mudah menguap, dapat diuapkan dengan uap air, misalnya koniin, nikotin, spartein. Mereka mempunyai bau yang kuat.

Umumnya, alkaloid basa kurang larut dalam air dan larut dalam pelarut organik, meskipun beberapa pseudoalkaloid dan protoalkaloid mudah larut dalam air.

Bersifat alkali, sifat basa tergantung dari adanya pasangan elektron bebas pada nitrogen. Bila gugus fungsi yang bergandengan dengan nitrogen melepas elektron, misalnya gugus alkil, maka bertambahnya elektron pada nitrogen senyawa itu menyebabkan lebih basa. Jadi, trietilamin lebih basa dari dietilamina. Sebaliknya, bila gugus fungsinya menarik elektron seperti gugus karbonil, berkurangnya pasangan elektron bebas efeknya adalah menjadikan alkaloid itu netral, bahkan asam lemah. Contoh yang khas adalah gugus amida dari senyawa. Kadang-kadang atom N dalam bentuk amino sekunder, tersier atau kuartener. Di samping fungsi N, kadang-kadang terdapat juga fungsi alkohol, ester atau fenol.

Dengan asam membentuk garam (sulfat, klorida, dll), terkristal baik, umumnya larut dalam air, tidak larut dalam pelarut organik. Untuk karakterisasi alkaloid dapat dilakukan reaksi pengendapan dan reaksi warna.

## 2. Tata Nama

Selain mengikuti tata nama kimia, alkaloid biasanya diberi nama menurut beberapa ketentuan berikut: (1) Nama genus dari tanaman penghasil alkaloid, contoh hidrastina diperoleh dari tanaman *Hydrastina canadensis*, atropina didapat dari *Atropa belladonna*. (2) Nama spesies dari tanaman penghasil alkaloid, contoh kokaina dari *Erytroxylum coca*, belladonina dari *Atropa belladonna*. (3) Nama bahan/bagian dari simplisia penghasil alkaloida seperti ergotamin dihasilkan dari ergot. (4) Sesuai dengan aktivitas farmakologis seperti morfin dan emetine. (5) Sesuai dengan nama penemunya, seperti peletierina.

## 3. Penggolongan

Alkaloid memiliki struktur yang kompleks maka ada beberapa penggolongan antara lain sebagai berikut:

a. *Penggolongan alkaloida berdasarkan biosintesis asam amino.*

Ada tiga kelompok alkaloid:

1) *True alkaloid* (alkaloida sejati)

- 2) Toksik, menunjukkan aktivitas biologi secara luas, hampir bersifat basa, umumnya mengandung nitrogen dalam cincin heterosiklik, berasal dari asam amino, terdistribusi secara taksonomi terbatas, biasanya dalam tumbuhan sebagai garam dari suatu asam organik. Beberapa perkecualian dari kaidah ini adalah kolkisin dan asam aristolokat, yang tidak basa dan tidak mempunyai cincin heterosiklik dan alkaloid kuartener yang bersifat asam bukan basa
- 3) *Pseudo alkaloid*:
- 4) Tidak berasal dari asam amino. Biasanya bersifat basa. Terdapat dua jenis alkaloid dari golongan ini, yaitu alkaloid steroid dan alkaloid purin, misalnya alkaloid steroid konesin, alkaloid purin kafein, teobromin, teofilin.
- 5) *Proto alkaloid*
- 6) Merupakan amina sederhana dengan nitrogen asam aminonya tidak dalam cincin heterosiklik. Dibiosintesis dari asam amino dan bersifat basa. Untuk golongan senyawa ini sering digunakan istilah amina biologi. Sebagai contoh: meskalin, efedrin, dan N,N-dimetiltriptamin

*b. Penggolongan alkaloida berdasarkan ikatan nitrogen.*

Ada empat kelompok alkaloida:

- 1) Ikatan primer ( $RNH_2$ )
- 2) Ikatan sekunder ( $R_2NH$ )
- 3) Ikatan tertier ( $R_3N$ )
- 4) Ikatan kuartener ( $R_4N^+X^-$ ): seperti tubokurarina klorida dan beberina klorida.

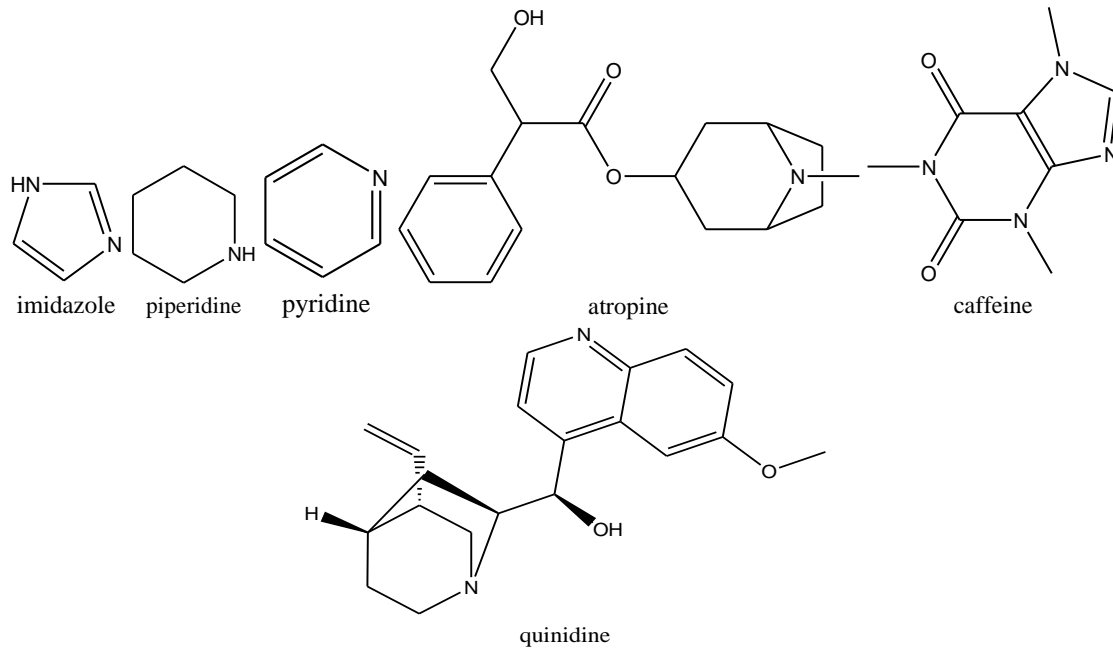
*c. Penggolongan alkaloida berdasarkan struktur siklik dan a-siklik*

Ada dua kelompok alkaloida:

- 1) Alkaloida a-siklik, contoh epedrina dan meskalina
- 2) Alkaloida siklik.

*d. Penggolongan alkaloida berdasarkan struktur kimia inti alkaloida. Paling tidak ada 9 kelompok alkaloida (struktur kimia disajikan pada Gambar. 1):*

- 1) Alkaloida dengan struktur inti piridina dan piperidina, contoh : arekolina, lobelina dan nikotina.
- 2) Alkaloida dengan struktur inti tropan (hasil kondensasi pirolidina dan piperidina), contoh atropina, hiosiamina, hiosina dll.
- 3) Alkaloida dengan struktur inti kuionolina, seperti kinina, kuinidina, kinkonina, kinkonidina.
- 4) Alkaloida dengan struktur inti isokuinolina, seperti hidrastina, tubokurarina, emetina dan alkaloida opium.
- 5) Alkaloida dengan struktur inti indol, seperti ergonovina, reserpenina, striknina.
- 6) Alkaloida dengan struktur inti imidazol, seperti imidazol.
- 7) Alkaloida dengan struktur inti purina, seperti kafeina dan teofilina.
- 8) Alkaloida dengan struktur inti steroida, seperti protoveratrina.



Gambar 1. Struktur inti alkaloida

### 3. Pereaksi Untuk Reaksi Pengendapan

- Iodium-iodida (Bourchardat): endapan coklat
- Kalium raksa (II)- iodida (Valser-Mayer): endapan putih kekuningan
- Garam Bi dengan KI (pereaksi Dragendorff): endapan jingga
- Fosfotungstat atau silicotungstat (Bertrand-Scheibler): endapan putih kekuningan.

### 4. Pereaksi Untuk Reaksi Warna

- Asam nitrat pekat: brusin berwarna merah: kolkhisin berwarna violet
- Sulfonitrat (pereaksi Erdmann): konesin berwarna kuning kemudian hijau biru
- Sulfomolibdat (pereaksi Frochde): morfin berwarna violet
- Sulfovanadat (Mandelin): strikxin berwarna violet
- Sulfoformalin (Marquis): morfin berwarna merah kemudian biru
- $H_2SO_4$  + p-dimetilamino benzaldehid (Wasicky): alkaloid indol berwarna biru violet atau merah
- Reaksi ini hanya dapat digunakan setelah alkaloidnya diisolasi dan dimurnikan.

### 5. Ekstraksi Dan Pemurnian

Ekstraksi didasarkan atas sifat umum sebagai berikut:

- Dalam tumbuhan alkaloid umumnya terdapat dalam bentuk garam dengan asam hidroklorida atau asam organik, kadang-kadang dalam bentuk kombinasi terutama dengan tanin. Bahan harus diserbuk untuk memudahkan pelarut pengestral menembus ke dalam sel dan untuk mengubah alkaloid dari garamnya dengan memberikan larutan alkali.



- b. Alkaloid basa pada umumnya tidak larut dalam air, tetapi larut dalam pelarut organik kurang polar seperti kloroform, eter dan sejenisnya.
- c. Garam alkaloid sebaliknya, pada umumnya larut dalam air, alkohol-alkohol dan tidak larut dalam pelaur kurang polar.

## LATIHAN

Untuk memperdalam pemahaman Anda mengenai materi pembelajaran di atas, kerjakanlah latihan berikut!

- 1) Mengapa sifat alkaloid hampir mirip dengan senyawa amina?
- 2) Sebutkan kegunaan alkaloid bagi tanaman!
- 3) Sebutkan sifat fisika kimia alkaloid!
- 4) Sebutkan penggolongan alkaloid berdasarkan biosintesis asam amino!
- 5) Apa saja pereaksi yang digunakan untuk pengendapan alkaloid?

## RINGKASAN

Alkaloid adalah senyawa metabolit sekunder yang mengandung atom N heterosiklik, biosintesa berasal dari asam amino dan ada juga yang berasal bukan asam amino. Pada umumnya dalam dosis kecil, alkaloid dapat memberikan aktivitas biologi yang cukup kuat. Kegunaan alkaloid bagi tanaman adalah (1) sebagai zat racun untuk melawan serangga maupun hewan herbivora; (2) merupakan produk akhir reaksi detoksifikasi dalam metabolisme tanaman; (3) regulasi faktor pertanaman; dan (4) sebagai cadangan unsur nitrogen. Untuk mengidentifikasi alkaloid dapat dilakukan dengan dua cara yaitu melalui reaksi pengendapan dan reaksi warna.

## TES 1

Pilihlah satu jawaban yang paling tepat!

- 1) Ciri khas alkaloid adalah...
  - A. Kebanyakan alkaloid dalam biosintesisnya berasal dari karbohidrat
  - B. Alkaloid bereaksi asam
  - C. Pada umumnya alkaloid basa larut dalam pelarut non organik
  - D. Tidak dapat memberikan warna dengan beberapa pereaksi tertentu
  - E. Pada umumnya, alkaloid berasa pahit
- 2) Cara identifikasi pengendapan alkaloid dapat dilakukan dengan cara ...
  - A. Asam nitrat pekat
  - B. Sulfonitrar (pereaksi Erdmann)
  - C. Iodium-iodida (Bourchardat)

- D. Sulfovanadat
  - E. Sulfoformalin
- 3) Berikut ini cara identifikasi warna pada alkaloid, *kecuali...*
- A. Asam nitrat pekat
  - B. Sulfonitrar (pereaksi Erdmann)
  - C. Iodium-iodida (Bourchardat)
  - D. Sulfovanadat
  - E. Sulfoformalin
- 4) Berikut ini adalah dasar ekstraksi dan pemurnian alkaloid, *kecuali....*
- A. Bentuk garam dengan asam hidroklorida
  - B. Reaksi oksidasi
  - C. Kadang-kadang dalam bentuk kombinasi terutama dengan tanin
  - D. Alkaloid basa pada umumnya tidak larut dalam air
  - E. Garam alkaloid pada umumnya larut dalam air
- 5) Alkaloid yang mengandung atom oksigen pada umumnya berbentuk padat dan dapat dikristalkan kecuali pilokarpin, arekolin, nikotin dan koniin cair dalam suhu biasa....
- A. berberina
  - B. serpentina
  - C. pilokarpin
  - D. kafein
  - E. teobromin

## Topik 2

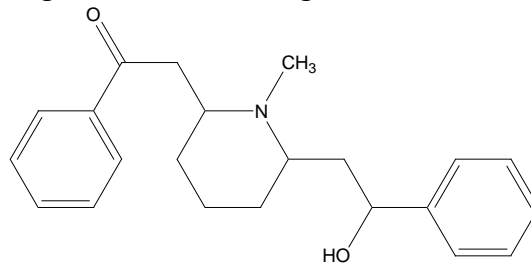
### Simplisia Yang Mengandung Alkaloida

#### 1. Golongan Piridin, Piperidin

Dapat dibagi menjadi tiga golongan, yaitu:

##### a. Turunan piridin

Contohnya adalah lobelina dari *Lobeliae Folium* (*Lobelia inflata*). Daun *Lobelia* dikenal dengan nama Indian tobacco, digunakan daun kering dari tanaman *Lobelia inflata* Linne (familia Lobeliaceae). *Lobelia* berasal dari nama botanis Mathias de l'Obel dan *inflata* adalah nama buah, tanaman ini banyak terdapat di Amerika Serikat dan Canada. Kandungan utama adalah lobelina, dengan efek farmakologis adalah mirip dengan nikotina dengan efek yang lebih ringan, dan biasanya digunakan untuk mengentikan kecanduan pada rokok.



Gambar 2. Struktur kimia Lobelina

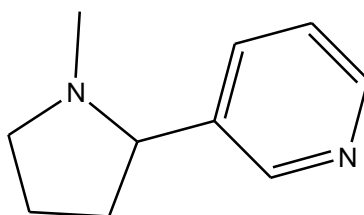
##### b. Turunan Asam Nikotinat

Contohnya adalah *Arecae Semen*. Merupakan biji buah pinang yang telah masak. Tanaman penghasilnya adalah *Areca cathecu* familia *Palmae*, *areca* adalah bahasa Spanyol dan Portugis yang artinya *betel nut* (buah pinang), sedangkan *cathecu* menurut Indian Timur sebagai ekstrak astingent atau juice. Tanaman ini dibudidayakan di Asia Tenggara, India Timur dan beberapa kawasan Afrika Timur. India adalah negara penghasil buah pinang terbesar, dan sebagian besar dikonsumsi untuk kebutuhan domestik. Negara pengimpor terbesar adalah Amerika Serikat yang mengimpor buah pinang dari Sri Lanka. Buah pinang sering diracik dengan kapur dan sirih (*Piper betle*) dan juga gambir, campuran ini digunakan sebagai *masticatory stimulat* bagi masyarakat India maupun Indonesia.

Kandungan utamanya adalah alkaloida piridina, antara lain arekolina, arekaidina, guvasina dan guvakolina. Kandungan alkaloida total 0,45%, dengan aktivitas farmakologis yang menonjol dari arekolina adalah sebagai antelmetik untuk vermisisidal maupun cacing pita.

##### c. Turunan Piridin Dan Pirolidin

Contohnya adalah *Nicotinae Folium*. Tanaman penghasil adalah *Nicotiana tabacum* familia *Solanaceae*, dengan kandungan utamanya adalah nikotina. Kegunaan nikotina digunakan untuk pembuatan permen karet untuk pencadu rokok.



Gambar 3. Struktur Kimia Nikotina

## 2. Golongan Alkaloida Tropan

Tropan adalah disiklik, terbentuk dari hasil kondensasi ornitin (prazat pirolidin) dengan piperidina (dari 3-asetat). Sumber alkaloid tropan adalah beberapa jenis tumbuhan dari suku Solanaceae dan jenis tumbuhan penghasil kokain.

## 3. Alkaloid Solanaceae

Penamaan alkaloid Solanaceae ini kurang tepat, karena tidak semua alkaloid dari suku Solanaceae termasuk ke dalam golongan ini, misal nikotin termasuk golongan piridina-piperidina, tomatidin termasuk golongan steroid alkaloid. Yang termasuk ke dalam alkaloid Solanaceae ini adalah alkaloid turunan tropin dari suku Solanaceae, yaitu hiosiamin, atropin, skopolamin dan atropatropin dengan stereoisomernya beladonin. Atropin kadang-kadang dapat dihasilkan sebagai artefak. Hiosiamin, atropin dan skopolamin, bersifat antikolinergik dan sangat beracun (makan daun tumbuhan ini dapat menyebabkan keracunan). Contoh simplisia dari Solanaceae adalah:

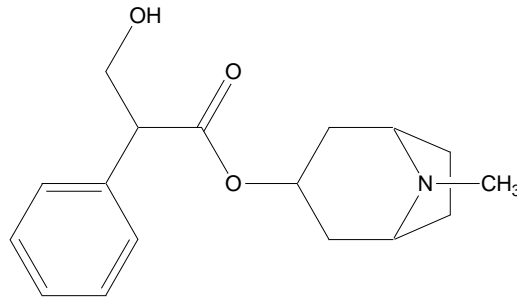
### a. *Belladonae Folium, Belladonae Herba, Belladonae Radix*

Simplisia ini diperoleh dari tanaman *Atropa belladonna* (familia Solanaceae), dengan kandungan alkloida total tidak kurang dari 0,35%. *Atropa* berasal dari kata *Atropos* (bahasa Latin) yang berarti *who cut the thread of life*, sifat racun dari obat; sedangkan *bella* artinya *beautiful* dan *dona* artinya *lady*. (Jus dari buah jika diberikan pada mata akan terjadi dilatasi dari pupil, dan akhirnya akan diperoleh *striking appearance* "penglihatan indah"). Tanaman ini tumbuh di Eropa seperti Inggris, Jerman dan di Asia. Perbandingan kandungan alkaloid setiap bagian tanaman adalah: akar (0,6%); kayu (0,05%), daun (0,4%); buah belum masak (0,19%), buah masak (0,21%) dan biji (0,33%).

Kandungan utama alkaloida adalah atropina dan beladonina. Kegunaannya adalah untuk spasmolitikum, antara lain untuk tukak lambung, anti kejang, obat diare. Sediaan farmasi yang ada antara lain:

- 1) Tincture Belladonna dengan kandungan alkaloida 30 mg/100 ml.
- 2) Ekstrak Belladonna dengan kandungan alkaloida 1,25 g/100g.

Dosis lazim yang digunakan adalah 0,6-1,0 ml untuk tincture dan 15 mg untuk ekstrak dengan penggunaan 3-4 kali sehari.



Gambar 4. Atropina

b. *Hyoscyamus Folium*

Simplisia ini diperoleh dari tanaman *Hyoscyamus niger* (Familia Solanaceae), dengan kandungan alkaloida tidak lebih dari 0,04%. Tanaman ini tumbuh di Eropa, Asia, Afrika dan Rusia. Kandungan alkaloida terdiri atas hiosiamina dan skopolamina. Dengan kegunaan atau khasiatnya sebagai parasimpatolitik.

c. *Tanaman Famili Solanaceae yang mengandung alkaloida tropan di Indonesia*

Beberapa tanaman Indonesia yang mengandung alkaloida tropan adalah *Brugmansia suaveolens* (Kecubung gunung). Kandungan utamanya adalah skopolamin (hiosin). Daunnya oleh penduduk digunakan sebagai obat asma dalam bentuk rokok. *Datura stramonium* disebut juga kecubung, tumbuh di kebun-kebun bersama dengan kentang dan palawija lain (di daerah Lembang, Bandung, Jawa Barat). Biji dari kecubung digunakan oleh pencuri untuk membius dengan membakarnya

d. *Cocae Folium*

Tanaman penghasilnya adalah *Erythroxylum coca* Lamarck (Famili Erythroxylaceae), dan digunakan simplisia daun. Tanaman dengan tinggi hampir 2 meter, dengan daerah tumbuh sangat yang sangat baik di daerah Amerika Selatan atau Amerika Latin seperti di Colombia, Peru, Bolivia dengan ketinggian sekitar 500- 2000 dpl (diatas permukaan laut); dahulu juga pernah dibudidayakan di pulau Jawa dan di Sri Lanka. Produksi daun koka di Peru dan Bolivia mencapai 50.000 metrik ton. Daun koka mempunyai tiga kandungan utama, yaitu: (1) Turunan ekgonin (kokaina, sinamilkokain dan truxillena); (2) Turunan tropin (tropokain, valerine) dan (3) Turunan higrin (higrolin dan kuskohigrin). Yang penting dalam perdagangan hanya turunan ekgonin. Komposisi alkaloid dalam daun berbeda-beda secara kualitatif dan kuantitatif, berdasarkan keadaan umur daun pada waktu di panen.

Alkaloida kokain pertama kali di isolasi pada tahun 1860. Proses produksi kokain dari daun koka dengan cara pembuatan pasta daun, untuk mempermudah transportasi dari ladang ke tempat pengolahan lebih lanjut. Diperlukan lebih dari 100 kg daun kering untuk memperoleh 1 kg pasta. Cara pembuatan pasta daun adalah daun kering diserbuk dan campur dengan air yang mengandung kalsium karbonat atau air kapur untuk membuat suasana basa dan kemudian dicampur dengan minyak tanah atau bensin dan di-stirer. Kemudian fase minyak dipisahkan, dan ditambah air (suasana asam) kemudian dipisah fase air yang mengandung alkaloida dalam bentuk garamnya. Selanjutnya fase air ditambahkan

ammonia sehingga alkaloida akan mengendap dan diperoleh pasta kokain. Pasta kokain ini masih mengandung beberapa jenis alkaloida.

Kokain ini berbentuk serbuk atau kristal putih. Kokaina adalah metil ester dari benzoil-ekgonina. Jika dihidrolisis maka akan dihasilkan ekgonin dan asam benzoat. Sinamilkokain jika dihidrolisis akan menjadi ekgonin dan metil alkohol dan asam sinamat dan truxillena jika dihidrolisis akan menjadi ekgonin, metil alkohol dan asam asam truxillik. Kokain memiliki aktivitas lokal anastesi, *CNS stimulant* dan analgesik.

#### 4. Golongan Alkaloid Kuinolina

Yang termasuk ke dalam golongan alkaloid kuinolina ini adalah alkaloid cinchona dan alkaloid acronychia.

##### a. *Cinchonae Cortex*

Tanaman penghasil adalah *Cinchona succirubra*, dan spesies lain adalah *Cinchona ledgeriana* dan *Cinchona calisaya* (Famili Rubiaceae). Simplisia yang digunakan adalah korteks batang.

Tanaman ini tumbuh di daerah dengan ketinggian 1000-3000 meter dpl. Daerah asal adalah Peru, Ekuador, India dan sebelum perang dunia II pulau Jawa (Indonesia) sebagai pemasok terbesar di dunia sekitar 90%. Perkebunan kina biasanya melakukan penyilangan antara *Cinchona ledgeriana* dan *Cinchona calisaya*. Kandungan alkaloida dalam korteks kina hampir terdapat lebih kurang 25 jenis alkaloida, tetapi kadar yang terbesar adalah kinina, kinidina, sinkonina, dan sinkonidina dengan kadar 6 – 7%.

Khasiat kinina dapat digunakan untuk antimalaria, sedangkan kuinidina yang merupakan stereoisomer dari kinina digunakan untuk obat jantung–antiaritmia dan kinidina biasanya tersedia dalam bentuk kinidin sulfat dengan dosis 20mg/kg/4- 6 dosis terbagi. Tanaman lain penghasil alkaloida kinolina adalah *Remijia purdieana* Triana dan *Remijia pedunculata* Fluckiger (Famili Rubiaceae).

##### b. *Acronychia*

Terdiri dari kulit *Acronychia baueri* Schott (Rutaceae). Pohon 15-20 m, berasal dari New South Wales dan Queensland. Kulit mengandung berbagai macam alkaloid kuinolin, antara lain akronisin yang terhadap hewan telah diketahui sebagai antitumor spektrum luas. Sebenarnya akronisin ini tidak mempunyai struktur yang berhubungan dengan senyawa antitumor lain. Akronisin merupakan N-metilakridon.

#### 5. Golongan Alkaloid Isokuinolin

Alkaloid turunan isokuinolin ini mencakup sejumlah besar alkaloid dan tersebar di berbagai suku tumbuhan. Meskipun alkaloid opium (tebain, kodein, morfin) mempunyai inti fenantren, tetapi sebagian besar alkaloid opium tersebut adalah turunan isokuinolin. Di samping itu, alkaloid fenatren secara biosintesis berasal dari hasil antara benzilisokuinolin, sehingga alkaloid opium ini dapat dimasukkan ke dalam golongan isokuinolin. Contoh simplisia golongan alkaloid isokuinolin adalah:

a. *Hydrastis Rhizoma dan Radix*

Simplisia tersebut berasal dari rhizoma dan akar dari tanaman *Hydrastis canadensis* Linne (Famili Ranunculaceae). Tanaman ini tumbuh di daerah Amerika Serikat dan Kanada. Kandungan utamanya adalah alkaloida hidrastina, berberina dan kanadina – dengan kadar tertinggi adalah kandungan hidrastina dengan kadar 1,5-4,5%. Kegunaannya adalah untuk astringensia pada inflamasi dari membran mukosa. Pada umumnya kristal alkaloidanya berwarna putih, namun berberina berwarna kuning.

b. *Sanguinariae Rhizoma*

Simplisia ini sering disebut dengan *bloodroot* dari rhizoma tanaman *Sanguinaria canadensis* Linne (Famili Papaveraceae), disebut akar darah karena dari akar tersebut mengandung lateks berwarna orange kemerahan. Kandungan utamanya adalah sanguinaria (1%). Kegunaannya adalah untuk ekspektoran dan emetikum.

c. *Curare atau Racun Panah dari Amerika Selatan*

Racun panah ini berasal dari batang atau kayu tanaman *Strychnos castelnaeni*, *Strychnos toxifera* dan *Strychnos crevauxii* (Famili Loganiaceae) dan *Chondodendrone tomentosum* (Famili Menispermaceae). Kandungan utama alkaloidanya adalah tubocurarina, yang merupakan alkaloida tipe kuartener – sehingga sediaan farmasinya biasanya dalam bentuk garam klorida atau bromida. Kegunaannya adalah sebagai *muscle relaxant*.

d. *Opium*

Opium adalah simplisia yang berasal dari eksudat atau getah dari buah yang belum masak dari *Papaver somniferum* (Famili Papaveraceae). Kata opium berasal dari bahasa Yunani opion, artinya *poppy juice* (jus buah untuk madat/memabukkan). Kata *papaver* berasal dari bahasa Latin yang berarti *poppy* (buah untuk madat) dan *somniferum* berarti menyebabkan tidur. Tanaman *Papaver somniferum* herba tahunan yang sangat indah dan menarik, dengan bunga yang soliter berwarna pink dan ungu. Memiliki buah jenis kapsul yang mengandung banyak getah pada saat masih muda. Tanaman ini pertama kali dibudidayakan di India pada abad ke-15, kemudian pada abad ke-15 dibudidayakan di Iran. Daerah penghasil opium terbesar adalah daerah "*Golden Triangle*" Burma, Laos (Myanmar) dan Thailand; kemudian Pakistan, Afganistan, dan Meksiko. Produksi opium di India pada tahun 1985 mencapai 750 metrik ton (750.000kg). Tanaman *Papaver somniferum* sering disebut dengan buah *poppy*, biasanya berbunga pada bulan April-Mei dan buahnya akan masak pada bulan Mei–Juni, dan biasanya satu tanaman akan berbuah 5-8 buah kapsula, dengan diameter 4 cm dengan warna hijau kekuningan.

Berikut ini adalah cara pengambilan opium: Buah kapsula yang belum masak ditoreh dengan pisau, biasanya 2-3 torehan dengan posisi melingkar atau vertikal. Pada saat menoreh diharapkan tidak sampai menyayat bagian endocarpiumnya sehingga aliran latek atau getah akan menjadi lambat dan bisa tidak keluar. Getah yang keluar pertama berwarna putih selanjutnya terjadi koagulasi sehingga berubah warna menjadi coklat kehitaman. Setelah dibiarkan satu hari, kemudian getah yang sudah menggumpal pada buah tersebut

dikumpulkan dengan menggunakan spatel dari besidan akhirnya diperoleh opium yang dibuat dalam bentuk persegi atau silinder. Kandungan dari opium adalah lebih dari 30 jenis alkaloida, tetapi kandungan utamanya adalah morfina (4- 21%); kodeina (0,8- 2,5%); papaverina (0,5- 2,5%); noskapina (4-8%) dan tebaina (0,5-2%). Disamping itu, opium juga mengandung asam mekonat (3-5%), dan akan memberikan warna merah dengan feri kloridasehingga dapat digunakan untuk identifikasi secara kualitatif dari opium. Kegunaan atau khasiat morfina adalah sebagai sedatif-hipnotik dan analgesik yang sangat kuat, kodeina sebagai obat batuk, papaverina sebagai spasmolitikum, sedangkan noskapina dan tebaina sebagai obat batuk.

Untuk meningkatkan aktivitas morfina, maka dibuat beberapa turunan atau derivatnya antara lain adalah heroin (diasetil morfina), dengan cara mereaksikan morfin dengan asam asetat anhidrat. Morfin dan turunannya, serta kodein termasuk dalam obat golongan narkotik karena disamping memiliki aktivitas terhadap CNS stimulan juga dapat menyebabkan *habituation* atau ketagihan. Untuk papaverina, noskapina, dan tebaina tidak termasuk dalam obat golongan narkotika. Sediaan farmasi dari simplisia opium adalah antara lain Pulvis Doveri yang terdiri atas serbuk opium dengan kandungan morfina minimal 10%, ekstrak ipeka dan K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

e. *Ipechae Radix*

Simplisia ini dihasilkan dari akar atau rhizoma *Cephaelis ipechacuanha* atau *Chephaelis acuminata* (Rubiaceae). Tanaman berasal dari Nikaragua dan Panama. Kandungan utama adalah alkaloida emetine dengan kadar 2 - 2,5%. Kegunaan dari ekstrak ipeka adalah untuk emetikum, ekspektoran bersama-sama dengan opium, yaitu pada sediaan Pulvis Doveri dan untuk antiamuba.

## 6. Golongan Alkaloida Indol

Alkaloid indol yang berguna dalam pengobatan, pada umumnya merupakan molekul multisiklik yang agak kompleks. Biosintesis dari alkaloid indol ini berasal dari prazat monoterpenoid, yang memberikan tiga macam alkaloid indol kompleks, yaitu Aspidosperma, Corynathe dan Iboga. Berikut ini merupakan contoh dari berapa obat-obatan penting yang dihasilkan dari alkaloida indol, antara lain adalah:

a. *Rauwolfiae Radix*

Simplisia ini adalah akar kering dari tanaman *Rauwolfia serpentina* Linne (famili Apocynaceae). Selain akarnya, batangnya juga mempunyai aktivitas penting untuk kesehatan. Tanaman ini berasal dari India, Burma, Sri Lanka, Vietnam, Malaysia, dan Indonesia. Tanaman ini tumbuh tegak, dengan tinggi sekitar 1 meter dengan bentuk silindris—dan bergetah. Di Indonesia, tanaman ini disebut dengan Pule pandak (biasanya tumbuh di Gunung Kidul, Jawa Tengah). Kandungan alkaloida total tidak kurang dari 0,15% dengan kandungan utamanya reserpina dan resinamina. Khasiatnya adalah sebagai antihipertensi.



b. *Cantharanthi Herba*

Simplisia ini terdiri dari seluruh tumbuhan *Catharanthus roseus* atau *Vinca rosea* dari Famili Apocynaceae. Tanaman ini tumbuh tegak dan merupakan tanaman yang mudah berbunga, dengan bunga warna putih atau violet. Di Indonesia, tanaman ini dikenal dengan nama tapak doru. Kandungan utamanya adalah vinblastina dan viskristina dengan kegunaannya sebagai antidiabetes dan antikanker (leukemia)

c. *Ergot*

Ergot atau *Secale cornutum* adalah simplisia dari sklerosium kering dari jamur *Claviceps purpurea* (Famili Clavicipitaceae) yang tumbuh pada tumbuhan *Secale cereale* (Famili Gramineae) secara parasitik atau saprofitik. Ergot ini banyak dibudidayakan di Eropa dan Amerika. Penyebaran sporanya dilakukan oleh angin atau serangga sehingga dapat menempel langsung kepada kepala putik dari bunga gandum. Selanjutnya spora mengeluarkan miselium yang akan menembus putik, kemudian membentuk jaringan padat berwarna ungu dan menjadi keras yang disebut dengan sklerosium, dan sklerosium inilah sebagai sumber alkaloida ergot.

Sejarah keracunan ergot sudah dikenal sejak 600 tahun sebelum Masehi, ketika orang Assyria makan gandum yang terkontaminasi dan mengakibatkan keguguran. Setelah itu, banyak dilaporkan kejadian serupa akibat makan gandum. Baru pada tahun 1670 ditemukan, penyebab keracunannya adalah ergot. Walaupun secara etiologi dan pencegahan keracunan telah diketahui, epidemi keracunan ergot masih sering terjadi di beberapa negara seperti di Rusia, Irlandia dan Perancis. Sekarang ini ada peraturan bahwa kandungan ergot adalah tidak kurang dari 0,15% alkaloid dihitung sebagai ergotoksin dan alkaloid larut air 0,01% dihitung sebagai ergonovin. Kandungan alkaloid ergot utama, antara lain adalah ergonovin, ergotamin, dan campuran ergokristin, ergokriptin, ergokornin yang dalam perdagangan telah lama dikenal sebagai ergotoksin. Kegunaan dari alkaloid ergot seperti ergotoksina dan ergometrina (ergonovina) adalah sebagai uterotonik (meningkatkan kontraksi uterus).

Berdasarkan biogenesis alkaloid ergot dapat dibagi menjadi tiga golongan, yang strukturnya menunjukkan bahwa secara biogenensis alkaloid ergot dapat dibagi menjadi tiga golongan, yang strukturnya menunjukkan bahwa secara biogenensis ketiga sekerabat. Ketiga golongan itu adalah: (1) Tipe klavin (misalnya elimoklavin, agroklaavin, khanoklavin); (2) Turunan asam lisergat larut air (misalnya ergonovin); (3) Turunan asam lisergat tak larut air (misalnya ergotamin, ergokornin, ergokriptin).

Selain alkaloida ergot alam ada juga hasil semisintesa dari asam lisergat dengan dietil amina sehingga terbentuk senyawa LSD (*Lisergic (Sauure) Acid Diethylamine*). LSD adalah senyawa semisintetik yang aktivitasnya dua kali lebih kuat yaitu stimulasi simpatetik pusat yang sekaligus menimbulkan depresi ringan. Baik digunakan dalam psikiatri. Obat ini masuk golongan obat psikotropika kelas 1, yang tidak boleh digunakan untuk pengobatan tetapi hanya boleh digunakan untuk tujuan riset atau penelitian.

## 7. Golongan Alkaloida Imidazol

Contoh sumber dari alkaloid dengan cincin imidazol (glioksalin) adalah *Pilocarpus Folium*. Berasal dari simplisia dari daun *Pilocarpus jaborandi* (Rutaceae), dan ada beberapa spesies lain yaitu *Pilocarpus microphyllus*, *Pilocarpus pinatifolius* dan tanaman berasal dari Brazil. Daun kering mengandung alkaloida sebesar 0,5 -1% dengan kandungan utama pilokarpina. Dan kegunaannya adalah sebagai kolinergik pada oftalmologi yaitu anti-glaukoma (obat mata).

## 8. Golongan Alkaloida Steroid

Alkaloida steroid mempunyai inti siklopentanofenantren, dan dapat berasal dari kolesterol atau mempunyai prazat yang sama dengan kolesterol. Sumber alkaloid steroid adalah:

### a. *Veratri Rhizoma*

Simplisia yang digunakan adalah rhizoma atau akar dari tanaman *Veratrum viride* (Famili Liliaceae), tanaman ini banyak tumbuh di daerah Inggris, Amerika dan Kanada. Kandungan utama dari adalah protoveratrine A dengan kegunaannya sebagai antihipertensi, obat jantung dan sedatif.

### b. *Solanum mammosum Fructus*

Simplisia ini berasal dari buah terong susu (*Solanum mammosum*) dari famili Solanaceae. Dari buah terong susu ini dihasilkan solasodina. Pada beberapa pustaka dimasukkan dalam klasifikasi senyawa steroid. Solasodina digunakan sebagai bahan baku pembuatan obat kontrasepsi oral.

## 9. Golongan Alkaloida Amina

Alkaloida golongan amina tidak memiliki struktur nitrogen yang heterosiklik. Berasal dari fenilalanin atau tirosin. Contoh sumber alkaloid amina adalah:

### a. *Ephedra Herba atau Ma Huang*

Simplisia ini diperoleh dari herba *Ephedra sinica* famili Gnetaceae. Tanaman ini berasal dari Cina dan sudah berabad-abad digunakan sebagai pengobatan. Kandungan utama herba ini adalah efedrina dengan kegunaannya adalah sebagai vasokonstriktor dan stimulan jantung.

### b. *Colchii Semen*

Simplisia ini diperoleh dari biji *Colchicum autumnale* (Famili Liliaceae), tanaman ini tumbuh didaerah Eropa dan Afrika. Biji ini mengandung alkaloida kolkisina sebanyak 0,8. Serbuk kolkisina berwarna agak kekuningan dan akan berwarna kecoklatan jika terkena cahaya. Kegunaan kolkisina adalah sebagai supresan gout.

c. *Khat atau Abyssiana tea*

Simplisia ini berasal dari daun *Catha edulis* (familia Chelastaceae). Tanaman ini ukurannya kecil dan banyak tumbuh di Afrika Timur dan dibudidayakan di Etiopia. Tanaman ini dapat menyebabkan habituasi dan adiksi karena mengandung alkaloida kationina karena memiliki aktivitas farmakologis yang hampir sama dengan amfetamina.

d. *Peyote atau mescal button*

Simplisia ini diambil bunga paling atas dari *Lophophora williamsi* (famili Cactaceae), tanaman ini tumbuh di daerah Amerika Serikat dan Meksiko. Kandungan utama adalah meskalina sebagai halusionogen, sama seperti psilosibina dari *Psilocybe mexicana* atau LSD sehingga hanya dapat digunakan untuk penelitian.

## 10. Golongan Alkaloida Basa Purin

Purin sendiri tidak terdapat dalam alam, tetapi banyak turunannya mempunyai aktivitas biologi berarti. Contoh sumber alkaloid golongan ini adalah:

a. *Kola, Colae Semen atau kolanuts*

Simplisia yang diambil adalah kotiledon dari biji *Cola nitida* (famili Sterculiaceae), dengan kandungan tidak kurang dari 1% kafeina anhidrus. Kola sangat penting karena selain mengandung kafeina juga mengandung flavor yang sangat khas sehingga di Amerika Serikat digunakan sebagai bahan dasar pembuatan minuman. Di daerah tropis juga tumbuh jenis kola tersebut seperti Afrika, Sri Lanka, Indonesia, dan Brazil. Kandungan biji kola adalah kafeina (3,5%) dan teobromina (1%). Kegunaan sebagai *CNS stimulant*.

b. *Coffeae Semen*

Simplisia yang diambil adalah dari biji kopi (*Coffea arabica*) atau (*Coffea liberia*) dari famili Rubiaceae. *Coffea* berasal dari bahasa Arab qahwah yang berarti minuman. Tanaman kopi tumbuh baik di Etiopia, Afrika, Indonesia, Sri Lanka, Amerika Selatan. Biji kopi mengandung 1- 2% kafeina, 3- 5% tanin, 15% glukosa dan dextrina, 13 minyak lemak. Kegunaan sebagai CNS stimulan dan diuretik.

Sediaan kopi adalah kopi dengan kafeina dan kopi yang dekafeinasi (kopi tanpa kafeina).

c. *Tea Folium*

Simplisia berasal dari daun teh (*Camelia sinensis*) famili Theaceae. Teh tumbuh dengan baik di Cina, Jepang, India, dan Indonesia. Ada dua sediaan teh yang beredar di masyarakat, yaitu teh hijau yang dibuat tanpa proses fermentasi dan teh hitam yang dibuat dengan proses fermentasi lebih dahulu. Teh hijau diproduksi di Cina dan Jepang, sedang teh hitam diproduksi di Sri Lanka, India, dan Indonesia. Kandungan kafeina daun teh adalah sebesar 4%, selain itu juga mengandung teofilina, teobromina, tanin atau polifenol. Kegunaan teofilina adalah sebagai *muscle relaxant* untuk kasus asma, sedangkan kafeina sebagai CNS stimulan dan diuretik.

d. *Theobromae Semen*

Simplisia berasal dari biji coklat (*Theobroma cacao*) famili Sterculiaceae. Kandungan utamanya adalah teobromina, dengan kegunaan sebagai *muscle relaxant*.

### 11. Golongan Alkaloida Prolizidin

Senyawa alkaloida prolizidin ini memiliki sifat toksik pada jaringan hewan dan manusia, sehingga Badan Kesehatan Dunia (WHO) memberikan peringatan dalam sebuah buku yang khusus memuat tentang tanaman-tanaman yang mengandung alkaloida, yang biasanya tersebar hampir seluruh dunia dan pada umumnya digunakan sebagai obat tradisional maupun sebagai sayuran. Berikut merupakan contoh sumber tanaman yang merupakan golongan alkaloida prolizidin.

Beberapa tanaman yang mengandung alkaloida prolizidina:

Nama Alkaloida	Nama Tanaman Penghasil
Ekimidina	<i>Echium platagineum</i> (Fam. Boraginaceae)
Simfitina	<i>Symphytum officinale</i> (Fam. Boraginaceae)
Senesionina	<i>Gynura segetum</i> (Fam. Asteraceae) <i>Gynura procumbens</i> (sambung nyawa) <i>Gynura pseudochina</i> (daun dewa)

Alkaloida prolizidina bersifat toksik karena prolizidina jika masuk dalam tubuh akan teroksidasi di dalam mitokondria menjadi senyawa metabolit yang reaktif, yaitu 1-dihidroksimetil-1:2 dehidroprolizidina dan senyawa tersebut yang bersifat toksik pada jaringan.

### LATIHAN

Untuk memperdalam pemahaman Anda mengenai materi pembelajaran di atas, kerjakanlah latihan berikut!

- 1) Apa kandungan utama Atropa Belladonna?
- 2) Apa kegunaan kokain?
- 3) Mengapa alkaloid prolizidina bersifat toksik?
- 4) Sebutkan penggolongan alkaloid ergot berdasarkan biogenesisnya!
- 5) Mengapa rhizoma dari tanaman *Sanguinaria canadensis* disebut *bloodroot*?

## RINGKASAN

Alkaloid dapat didefinisikan sebagai senyawa bahan alam (*natural product*) seperti tanaman, hewan, bakteri maupun jamur. Meskipun begitu, kandungan dan distribusi terbesarnya terdapat didalam tanaman. Pada umumnya dalam dosis kecil, alkaloid dapat memberikan aktivitas biologi yang cukup kuat. Berbeda dengan protein, senyawa alkaloida adalah senyawa metabolit sekunder, sedangkan protein adalah metabolit primer.

Kegunaan alkaloid bagi tanaman adalah (1) sebagai zat racun untuk melawan serangga maupun hewan herbivora; (2) merupakan produk akhir reaksi detoksifikasi dalam metabolisme tanaman; (3) regulasi faktor pertanaman; dan (4) sebagai cadangan unsur nitrogen.

## TES 2

Pilihlah satu jawaban yang paling tepat!

- 1) Tanaman yang banyak mengandung piridin dan dapat digunakan untuk terapi penghentian rokok adalah...
  - A. *Lobelia inflata*
  - B. *Ephedra sinica*
  - C. *Cephaelis ipechacuanha*
  - D. *Rauwolfia serpentina*
  - E. *Pilocarpus pinatifolius*
  
- 2) Tanaman yang mempunyai efek vasokonstriktor adalah...
  - A. *Lobelia inflata*
  - B. *Ephedra sinica*
  - C. *Cephaelis ipechacuanha*
  - D. *Rauwolfia serpentina*
  - E. *Pilocarpus pinatifolius*
  
- 3) Salah satu penyalahgunaan simplisia tanaman yang digunakan untuk membius orang adalah...
  - A. *Mandragora officinarum* Linne
  - B. *Withania somnifera*
  - C. *Hyosyamus niger*
  - D. *Erythroxylum coca*
  - E. *Datura stramonium*
  
- 4) Tanaman yang banyak mengandung alkaloid kuinolina adalah....
  - A. *Cinchonae Cortex*

- B. *Atropa belladonna*
  - C. *Cephaelis ipechacuanha*
  - D. *Rauwolfia serpentina*
  - E. *Pilocarpus pinatifolius*
- 5) Tanaman yang banyak mengandung alkaloid imidazol adalah....
- A. *Cinchonae Cortex*
  - B. *Atropa belladonna*
  - C. *Cephaelis ipechacuanha*
  - D. *Rauwolfia serpentina*
  - E. *Pilocarpus pinatifolius*

## Kunci Jawaban Tes

### *Tes 1*

- 1) E
- 2) C
- 3) C
- 4) B
- 5) C

### *Tes 2*

- 1) A
- 2) B
- 3) E
- 4) A
- 5) E

## Daftar Pustaka

- Agoes, G., 2009. Teknologi Bahan Alam. Penerbit ITB, Bandung.
- Anonim, 1979 Farmakope Indonesia edisi III, Departemen Kesehatan Republik Indonesia.
- Anonim, 1989. Materia Medika Indonesia Jilid I-V, Departemen Kesehatan Republik Indonesia.
- Anonim, 2008, Farmakope Herbal Indonesia I, Departemen Kesehatan Republik Indonesia.
- Gunawan, D dan Mulyani, S. 2002. Ilmu Obat Alam. (Farmakognosi) Jilid 1. Penebar Swadaya, Jakarta.
- Heinrich, *et al.* 2009. Farmakognosi dan fitoterapi; alih bahasa: Winny R. Syarief *et al*; editor bahasa Indonesia, Amalia H. Hadinata. EGC, Jakarta.
- Kar, Autosh, 2013. Farmakognosi dan farmakobioteknologi; alih bahasa, July Manurung, Winny Rivany Syarief, Jojo Simanjuntak; editor edisi bahasa Indonesia, Sintha Rachmawati, Ryeska Fajar Respaty Ed 1-3. EGC, Jakarta.
- Parameter Standar Simplisia dan Ekstrak. BPOM RI.
- Saifudin, A., Rahayu V., Taruna H.Y., 2011. Standardisasi Bahan Obat Alam. Graha Ilmu, Yogyakarta.
- Soediro, I dan Soetarno, S. 1991. Farmakognosi. Penulisan buku/monografi. Pusat Antar Universitas Bidang Ilmu Hayati- ITB.
- Sukardiman, et al, 2014. Buku ajar Farmakognosi. Airlangga University Press, Surabaya.
- World Health Organization, 1999-2004. WHO Monograph on Selected medicinal Plants Volume 1, Volume 2 WHO, Geneva.



## **TOPIK VII PENGANTAR FITOKIMIA**

*Lully Hanni Endarini, M.Farm, Apt*

### **PENDAHULUAN**

Modul bahan ajar cetak bab ketujuh ini akan memandu Anda untuk mempelajari tentang ilmu fitokimia. Pembahasan pada bab ini akan mencakup pengertian, keanekaragaman dan jalur biosintesis berbagai senyawa metabolit sekunder.

Fitokimia lebih diarahkan untuk mengetahui zat kimia metabolit sekunder dari tiap tanaman. Dalam perkembangannya dengan pengetahuan fitokimia banyak zat kimia yang didapat, yang bisa menjelaskan hubungan filogenetika dari marga-marga dalam dunia tumbuhan. Sejalan dengan itu, berkembang pula kemotaksonomi yang dapat dikatakan sebagai sosiologi tumbuhan yang menjelaskan hubungan antarmarga tumbuhan.

Agar kegiatan pembelajaran berjalan lancar, pelajari materi pada bab ini dengan sungguh-sungguh. Setelah selesai mempelajarinya dengan seksama, Anda diharapkan dapat:

1. Menjelaskan tentang metabolit sekunder
2. Menjelaskan tentang bahan tumbuhan

Agar kompetensi di atas dapat dicapai dengan baik, maka materi dalam modul bahan ajar cetak bab ketujuh ini dikemas dalam 2 topik sebagai berikut:

- Topik 1. Metabolit Sekunder
- Topik 2. Bahan Tumbuhan

## Topik 1

### Metabolit Sekunder

Polisakarida, protein, lemak dan asam nukleat merupakan penyusun utama makhluk hidup, karena itu disebut metabolit primer. Keseluruhan proses sintesis dan perombakan zat-zat yang dilakukan oleh organisme untuk kelangsungan hidupnya disebut proses metabolisme primer. Metabolisme primer semua organisme sama meskipun sangat berbeda genetiknya.

Proses kimia jenis lain terjadi hanya pada spesiesnya tertentu sehingga memberikan produk yang berlainan sesuai dengan spesiesnya. Reaksi yang demikian nampaknya tidak merupakan proses yang terpenting bagi eksistensi suatu organisme, karena itu disebut proses metabolisme sekunder. Produk-produk metabolisme sekunder ini disebut metabolit sekunder, misalnya senyawa terpen, alkaloid, senyawa fenolik dan lain-lain. Meskipun tidak sangat penting bagi eksistensi suatu individu, metabolit sekunder sering berperan pada kelangsungan hidup suatu spesies dalam perjuangan menghadapi spesies-spesies lain, misalnya sebagai zat pertahanan dan zat penarik bagi lawan jenisnya.

Tujuan pembentukan metabolit sekunder tetap merupakan misteri. Beberapa ahli percaya bahwa senyawa metabolit sekunder adalah produk detoksifikasi dari timbunan metabolit beracun yang tidak dapat dibuang oleh organisme tersebut. Pendapat ini, sesuai dengan kenyataan bahwa tumbuhan lebih banyak memproduksi metabolit sekunder daripada binatang karena binatang mempunyai system yang canggih untuk proses pembuangan metabolit beracun mereka, misalnya melalui liver dan ginjal. Tumbuhan terpaksa melakukan perubahan atau perombakan agar menjadi senyawa lain yang dapat disimpan dalam ruang-ruang dalam sel. Beberapa ahli yang lain berpendapat bahwa metabolit sekunder merupakan timbunan energi dan makanan dalam tumbuhan dan dapat digunakan bila dibutuhkan. Jadi, yang telah banyak diketahui saat ini mengenai senyawa metabolit sekunder adalah jenis-jenis senyawanya dan proses pembentukannya/biogenesisnya, sedangkan mengenai tujuan pembentukan dan manfaat senyawa tersebut bagi tumbuhan masih tetap merupakan misteri.

Selanjutnya, akan ditinjau masing-masing senyawa metabolit sekunder yang dikelompokkan berdasarkan struktur dan jalur biosintesisnya. Istilah biosintesis dan biogenesis mempunyai arti yang sama, yaitu pembentukan senyawa alami oleh organisme hidup. Meskipun keduanya sering digunakan sebagai sinonim, sebetulnya ada sedikit perbedaan arti. Biosintesis mempunyai hubungan dengan data uji dan kaji sedangkan biogenesis lebih ditekankan pada aspek spekulatif. Akhir-akhir ini istilah biosintesis diartikan sebagai pembentukan molekul alami dari molekul lain yang kurang rumit strukturnya melalui reaksi-reaksi tertentu dalam proses metabolisme.

Struktur suatu senyawa metabolit sekunder sering kali menunjukkan adanya modifikasi dibandingkan dengan kerangka utamanya. Hal ini disebabkan karena terjadinya reaksi sekunder pada hidrokarbon utamanya, seperti oksidasi, reduksi, alkilasi atau penataan ulang.

## 1. Terpenoid

Terpenoid adalah kelompok senyawa metabolit sekunder yang terbesar, dilihat dari jumlah senyawa maupun variasi kerangka dasar strukturnya. Terpenoid ditemukan berlimpah dalam tanaman tingkat tinggi, meskipun demikian, dari penelitian diketahui bahwa jamur, organisme laut dan serangga juga menghasilkan terpenoid. Selain dalam bentuk bebasnya, terpenoid di alam juga dijumpai dalam bentuk glikosida, glikosil ester dan iridoid. Terpenoid juga merupakan komponen utama penyusun minyak atsiri. Senyawa-senyawa yang termasuk dalam kelompok terpenoid diklasifikasikan berdasarkan jumlah atom karbon penyusunnya.

Klasifikasi Terpenoid

Kelompok Terpenoid	Jumlah Atom C
Monoterpen	10
Seskuiterpen	15
Diterpen	20
Triterpen	30
Tetraterpen	40
Politerpen	>40

Sebagaimana penjelasan di atas, senyawa terpenoid tersusun atas karbon-karbon dengan jumlah kelipatan lima. Diketahui juga bahwa sebagian besar terpenoid mempunyai kerangka karbon yang dibangun oleh dua atau lebih unit C-5 yang disebut unit isoprene. Disebut unit isopren karena kerangka karbon C-5 ini sama seperti senyawa isopren.

Monoterpenoid, terbentuk dari dua satuan isoprene dan membentuk struktur siklik dan rantai terbuka, merupakan komponen utama minyak atsiri. Berbentuk cair, tidak berwarna, tidak larut dalam air, berbau harum dan beberapa bersifat optis aktif. Segolongan monoterpenoid dengan struktur yang agak berbeda dikenal sebagai iridoid. Senyawa ini sering dijumpai dalam bentuk glikosidanya. Seskuiterpen, berasal dari tiga satuan isoprene dan seperti monoterpenoid, terdapat sebagai komponen minyak atsiri. Di samping struktur asiklik, dikenal beberapa kerangka untuk senyawa monosiklik, bisiklik dan trisiklik. Berdasarkan strukturnya, kebanyakan seskuiterpen bisiklik dapat dipilah menjadi yang memiliki kerangka naftalen dan kerangka azulen. Diterpenoid, berasal dari empat satuan isopren. Senyawa ini ditemukan dalam damar dan getah berupa gom. Kerumitan dan kesulitan dalam pemisahan menyebabkan hanya sedikit senyawa golongan diterpenoid yang telah diketahui strukturnya, dibandingkan dengan senyawa terpenoid yang lain. Strukturnya bervariasi dari mulai yang asiklik hingga tetrasiklik. Triterpenoid dalam jaringan tumbuhan dapat dijumpai dalam bentuk bebasnya, tetapi juga banyak dijumpai dalam bentuk glikosidanya. Triterpenoid asiklik yang penting hanya skualen yang dianggap sebagai senyawa antara dalam biosintesis steroid. Sejauh ini tidak ditemukan senyawa triterpenoid dengan struktur monosiklik dan bisiklik. Triterpenoid trisiklik jarang dijumpai, tetapi yang

tetrasiklik cukup dikenal. Triterpenoid yang paling tersebar luas adalah triterpenoid pentasiklik. Tetraterpen, tidak pernah mempunyai sistem cincin kondensasi yang besar. Senyawa golongan ini dapat berupa senyawa asiklik, monosiklik atau bisiklik. Yang paling dikenal dari golongan ini adalah karotenoid, suatu pigmen berwarna kuning sampai merah yang terdapat pada semua tumbuhan dan berbagai jaringan. Karotenoid yang paling tersebar luas adalah beta karoten. Turunan teroksidasi dari hidrokarbon karoten adalah xantofil. Dikenal juga tetraterpenoid yang tidak berwarna. Perbedaan ini disebabkan oleh ada atau tidaknya ikatan rangkap dua terkonjugasi. Politerpen, yang terpenting dalam golongan ini adalah karet, yang diduga berfungsi sebagai zat pembawa dalam biosintesis polisakarida tertentu dalam jaringan tanaman. Stereokimia pada semua ikatan rangkap dua ditunjukkan sebagai cis. Guta dan balata adalah poliisopren juga tetapi strukturnya semua trans. Berat molekul guta kebanyakan lebih rendah daripada karet. Karet dapat dibedakan dari guta berdasarkan kekenyalannya dan kelarutannya yang tidak sempurna dalam hidrokarbon aromatik.

## 2. Steroid

Steroid adalah kelompok senyawa bahan alam yang kebanyakan strukturnya terdiri atas 17 karbon dengan membentuk struktur 1,2-siklopentenoperhidrofenantren. Steroid terdiri atas beberapa kelompok senyawa yang pengelompokannya didasarkan pada efek fisiologis yang dapat ditimbulkan. Ditinjau dari segi struktur, perbedaan antara berbagai kelompok ini ditentukan oleh jenis substituent  $R_1$ ,  $R_2$ , dan  $R_3$  yang terikat pada kerangka dasar sedangkan perbedaan antara senyawa yang satu dengan senyawa yang lain dari satu kelompok ditentukan oleh panjangnya rantai karbon substituent, gugus fungsi yang terdapat pada substituent, jumlah dan posisi gugus fungsi oksigen dan ikatan rangkap pada kerangka dasar serta konfigurasi pusat asimetris pada kerangka dasar. Kelompok-kelompok tersebut antara lain adalah:

Sterol. Sebenarnya nama sterol dipakai khusus untuk steroid yang memiliki gugus hidroksi, tetapi karena praktis semua steroid tumbuhan berupa alkohol dengan gugus hidroksi, tetapi karena praktis semua steroid tumbuhan berupa alkohol dengan gugus hidroksi pada posisi C-3, maka semuanya disebut sterol. Selain dalam bentuk bebasnya, sterol juga sering dijumpai sebagai glikosida atau sebagai ester dengan asam lemak. Glikosida sterol sering disebut sterolin.

Aglikon kardiak dan bentuk glikosidanya yang lebih dikenal dengan glikosida jantung atau kardenolida. Tumbuhan yang mengandung senyawa ini telah digunakan sejak zaman prasejarah sebagai racun. Glikosida ini mempunyai efek kardiotonik yang khas. Keberadaan senyawa ini dalam tumbuhan mungkin memberi perlindungan kepada tumbuhan dari gangguan beberapa serangga tertentu.

Sapogenin dan bentuk glikosidanya yang dikenal sebagai saponin. Glikosilasi biasanya terjadi pada posisi C-3. Saponin adalah senyawa yang dapat menimbulkan busa jika dikocok dalam air (karena sifatnya yang menyerupai sabun, maka dinamakan saponin). Pada

konsentrasi yang rendah, saponin dapat menyebabkan hemolisis sel darah merah. Dalam bentuk larutan yang sangat encer, saponin sangat beracun untuk ikan.

Secara biogenetik, steroid yang terdapat di alam berasal dari triterpen. Steroid yang terdapat dalam jaringan hewan, berasal dari lanosterol, sedangkan yang terdapat dalam jaringan tumbuhan berasal dari sikloartenol, setelah kedua triterpen ini mengalami serangkaian perubahan.

### 3. Fenil propanoid

Sebagian besar senyawa organik bahan alam adalah senyawa aromatik. Sebagian besar dari senyawa aromatik ini mengandung cincin karboaromatik, yaitu cincin aromatik yang hanya terdiri atas atom karbon dan hidrogen. Cincin karboaromatik ini lazimnya tersubstitusi oleh satu atau lebih gugus hidroksil atau gugus lain yang ekuivalen ditinjau dari segi biogenetik. Oleh karena itu, senyawa bahan alam aromatik ini sering disebut fenol.

Dari segi biogenetik, senyawa fenol pada dasarnya dapat dibedakan atas dua jenis utama. Yang pertama adalah senyawa fenol yang berasal dari jalur asetat malonat. Ditemukan juga golongan senyawa fenol lain yang berasal dari kombinasi antara kedua jalur biosintesis ini, yaitu senyawa flavonoid.

Kelompok senyawa fenol yang berasal dari jalur sikhimat yang utama adalah fenilpropanoid. Senyawa fenol ini mempunyai kerangka dasar karbon yang terdiri atas cincin benzena (C<sub>6</sub>) yang terikat pada ujung rantai karbon propana (C<sub>3</sub>). Kelompok senyawa fenol ini banyak ditemukan dalam tumbuhan tingkat tinggi. Beberapa jenis senyawa yang termasuk fenilpropanoid adalah turunan asam sinamat, turunan alifenol, turunan propenilfenol, turunan kumarin. Senyawa-senyawa turunan asam sinamat biasanya mempunyai konfigurasi trans. Pengaruh sinar UV dapat menyebabkan terjadinya isomerisasi membentuk konfigurasi cis.

Senyawa golongan kumarin mempunyai suatu ciri yang khas (dengan sedikit perkecualian) yaitu adanya atom oksigen pada posisi C-7. Sebagian besar senyawa kumarin juga mengikat gugus/unit isopren. Selanjutnya, unit isopren ini terlibat dalam pembentukan cincin furan pada kumarin. Senyawa yang terbentuk dari proses ini termasuk dalam senyawa benzofuran atau furanokumarin.

Kumarin mempunyai berbagai efek fisiologis terhadap tumbuhan dan hewan. Kumarin sederhana dapat mempunyai efek toksik terhadap mikroorganisme. Beberapa kumarin dapat membunuh atau menolak serangga. Beberapa furanokumarin menunjukkan juga efek toksik dan penolakan terhadap serangga.

Turunan kumarin yang mengandung gugus aril pada posisi C-3 secara biogenetik termasuk jenis isoflavonoid sedangkan turunan kumarin yang mengandung gugus aril pada posisi C-4 termasuk jenis neoflavonoid.

### 4. Poliketida

Senyawa fenol yang berasal dari jalur asetat malonat disebut senyawa poliketida. Senyawa poliketida dapat diklasifikasikan berdasarkan pola struktur tertentu yang berkaitan

dengan jalur biogenetiknya, yaitu turunan asilfloroglusinol, turunan kromon, turunan benzokuinon, turunan naftakuinon, dan antrakuinon. Senyawa poliketida mempunyai kerangka dasar aromatik yang disusun oleh beberapa unit dua atom karbon (karena asam asetat merupakan sumber atom karbon yang utama untuk pembentukan poliketida) dan membentuk suatu rantai karbon yang linier yakni asam poli beta ketokarboksilat yang disebut rantai poliasetil.

## 5. Flavonoid

Flavonoid adalah suatu kelompok senyawa fenol yang terbesar yang ditemukan di alam. Banyaknya senyawa flavonoid ini bukan disebabkan karena banyaknya variasi struktur, akan tetapi lebih disebabkan oleh berbagai tingkat hidrosilasi, alkoksilasi atau glikosilasi pada struktur tersebut. Flavonoid di alam juga sering dijumpai dalam bentuk glikosidanya.

Senyawa-senyawa ini merupakan zat warna merah, ungu, biru dan sebagian zat warna kuning yang terdapat dalam tanaman. Sebagai pigmen bunga, flavonoid jelas berperan dalam menarik serangga untuk membantu proses penyerbukan. Beberapa kemungkinan fungsi flavonoid yang lain bagi tumbuhan adalah sebagai zat pengatur tumbuh, pengatur proses fotosintesis, zat antimikroba, antivirus dan antiinsektisida. Beberapa flavonoid sengaja dihasilkan oleh jaringan tumbuhan sebagai respon terhadap infeksi atau luka yang kemudian berfungsi menghambat fungsi penyerangnya.

Telah banyak flavonoid yang diketahui memberikan efek fisiologis tertentu. Oleh karena itu, tumbuhan yang mengandung flavonoid banyak dipakai dalam pengobatan tradisional. Penelitian masih terus dilakukan untuk mengetahui berbagai manfaat yang bisa diperoleh dari senyawa flavonoid.

Berdasarkan strukturnya, terdapat beberapa jenis flavonoid yang bergantung pada tingkat oksidasi rantai propan, yaitu kalkon, flavan, flavanol (katekin), flavanon, flavanonol, flavon, flavanon, antosianidin, auron.

Katekin merupakan senyawa yang mempunyaibanyak kesamaan dengan proantosianidin. Katekin mempunyai aktivitas antioksidan yang tinggi.

Proantosianidin, menurut definisi adalah senyawa yang membentuk antosianidin (jika dipanaskan dengan asam). Jika proantosianidin diperlakukan dengan asam dingin akan menghasilkan polimer yang menyerupai tanin.

Flavanon (dihydroflavon) dan flavanol (dihydroflavonol) tersebar di alam dalam jumlah yang terbatas. Keduanya merupakan senyawa yang berwarna atau sedikit kuning. Flavon dan flavanol merupakan flavonoid utama karena termasuk jenis flavonoid yang banyak dijumpai di alam.

Antosianidin merupakan flavonoid utama karena termasuk jenis flavonoid yang banyak dijumpai di alam, terutama dalam bentuk glikosidanya, yang dinamakan antisianin. Antosianin adalah pigmen daun dan bunga dari yang berwarna merah hingga biru. Pada  $pH < 2$ , antosianin berada dalam bentuk kation (ion flavilium), tetapi pada pH yang sedikit asam, bentuk kuinonoid yang terbentuk. Bentuk ini dioksidasi dengan cepat oleh udara dan

rusak, oleh karena itu pengerjaan terhadap antosianin aman dilakukan dalam larutan yang asam.

Calkon dan dihidrocalkon tersebar di alam dalam jumlah yang terbatas.

Auron, tersebar di alam dalam jumlah yang terbatas. Auron memiliki kerangka benzalkumaranon. Auron mempunyai pigmen kuning emas yang terdapat dalam bunga tertentu dan bryophita. Banyak dijumpai dalam bentuk glikosida atau eter metil. Senyawa-senyawa isoflavonoid dan neoflavonoid hanya ditemukan dalam beberapa jenis tumbuhan. Isoflavonoid penting sebagai fitoaleksin. Yang termasuk isoflavonoid adalah isoflavon, rotenoid, pterokarpan dan kumestan sedangkan neoflavonoid meliputi 4-arilkumarin dan dalbergion

## 6. Alkaloid

Alkaloid adalah suatu golongan senyawa organik yang terbanyak ditemukan di alam. Hampir seluruh alkaloid berasal dari tumbuh-tumbuhan dan tersebar luas dalam berbagai jenis tumbuhan. Ciri khas alkaloid adalah bahwa semua alkaloid mengandung paling sedikit satu atom N yang bersifat basa dan pada umumnya merupakan bagian dari cincin heterosiklik (batasan ini tidak terlalu tepat karena banyak senyawa heterosiklik nitrogen lain yang ditemukan di alam yang bukan tergolong alkaloid).

Sampai saat ini lebih dari 5000 alkaloid yang telah ditemukan dan hampir semua alkaloid yang ditemukan di alam mempunyai keaktifan fisiologis tertentu. Alkaloid dapat ditemukan dalam berbagai bagian tumbuhan tetapi sering kali kadar alkaloid dalam jaringan tumbuhan ini kurang dari 1%. Penetapan struktur alkaloid juga memakan banyak waktu karena kerumitannya, di samping mudahnya molekul mengalami reaksi penataan ulang.

Alkaloid dapat dipisahkan dari sebagian besar komponen tumbuhan yang lain berdasarkan sifat basanya. Oleh karena itu, senyawa golongan ini sering diisolasi dalam bentuk garamnya dengan asam klorida atau asam sulfat. Garam ini atau alkaloid bebasnya berbentuk padat membentuk kristal yang tidak berwarna. Banyak alkaloid yang bersifat optis aktif dan biasanya hanya satu isomer optik yang dijumpai di alam, meskipun dikenal juga campuran rasemat alkaloid.

Senyawa golongan alkaloid diklasifikasikan menurut jenis cincin heterosiklik nitrogen yang merupakan bagian dari struktur molekul. Menurut klasifikasi tersebut, maka alkaloid dapat dibedakan atas beberapa jenis yaitu alkaloid pirolidin, alkaloid piperidin, alkaloid isokuinolin, alkaloid indol, alkaloid piridin dan alkaloid tropana.

Cara lain untuk mengklasifikasikan alkaloid adalah klasifikasi yang didasarkan pada jenis tumbuhan dari mana alkaloid ditemukan. Hanya saja kelemahannya adalah bahwa suatu alkaloid tertentu tidak hanya ditemukan pada satu keluarga tumbuhan tertentu itu saja. Di samping itu, beberapa alkaloid yang berasal dari suatu tumbuhan tertentu dapat memiliki struktur yang berbeda.

Alkaloid dapat diklasifikasikan berdasarkan asal-usul biogenetik. Cara ini merupakan perluasan dari klasifikasi yang didasarkan pada jenis cincin heterosiklik dan sekaligus mengaitkannya dengan konsep biogenesis. Penelitian-penelitian tentang biosintesis alkaloid

menunjukkan bahwa alkaloid berasal dari hanya beberapa asam amino saja. Berdasarkan hal tersebut maka alkaloid dibedakan menjadi 3, yaitu:

- a. Alkaloid alisiklik, yang berasal dari asam amino ornitin dan lisin
- b. Alkaloid aromatik, jenis fenilalanin yang berasal dari fenilalanin, tirosin dan 3,4-dihidroksifenilalanin
- c. Alkaloid aromatik, jenis indol yang berasal dari triptofan

Seperti golongan senyawa organik bahan alam yang lain, teori biosintesis alkaloid mula-mula hanya didasarkan pada hasil analisis terhadap ciri struktur tertentu yang sama-sama terdapat dalam berbagai molekul alkaloid.

Banyak percobaan yang telah dilakukan menunjukkan bahwa asam amino ornitin dan lisin adalah senyawa asal (prekursor) dalam biosintesis alkaloid alisiklik, yaitu alkaloid yang mempunyai cincin pirolidin dan piperidin dalam strukturnya.

Alkaloid aromatik memiliki suatu unit struktur beta ariletilamin. Alkaloid dari jenis benzisokuinolin mengandung dua unit beta ariletilamin yang saling berkondensasi. Kondensasi tersebut terjadi melalui reaksi kondensasi Mannich. Selanjutnya, asal-usul unit beta ariletilamin yang diperlukan untuk kondensasi tersebut diketahui berasal dari asam amino fenilalanin dan tirosin.

Hampir semua alkaloid indol berasal dari asam amino triptofan. Alkaloid indol yang sederhana terbentuk dari hasil dekarboksilasi senyawa turunan triptofan sedangkan alkaloid indol yang lebih kompleks berasal dari penggabungan turunan asam mevalonat dan triptofan.

## LATIHAN

Untuk memperdalam pemahaman Anda mengenai materi pembelajaran di atas, kerjakanlah latihan berikut!

- 1) Apa perbedaan antara metabolit primer dengan sekunder?
- 2) Apa yang dimaksud dengan isopren?
- 3) Sebutkan klasifikasi terpenoid!
- 4) Bagaimana cara saponin dapat membunuh ikan?
- 5) Jelaskan penggolongan alkaloid berdasarkan biogenetiknya!

## RINGKASAN

Keaneka ragaman dan jumlah struktur molekul yang dihasilkan oleh tumbuhan banyak sekali, demikian juga laju kemajuan pengetahuan kita tentang hal tersebut pada saat ini. Dengan demikian masalah utama dalam penelitian fitokimia adalah menyusun data yang ada mengenai setiap golongan senyawa khusus. Senyawa ini mempunyai penyebaran terbatas di dalam tanaman dan disebut sebagai metabolit sekunder. Adapun penggolongan metabolit



sekunder berdasarkan biogenetiknya terdiri dari terpenoid, steroid, fenilpropanoid, polketida, flavonoid dan alkaloida.

### TES 1

Pilihlah satu jawaban yang paling tepat!

- 1) Senyawa-senyawa yang tergolong terpenoid adalah senyawa yang...
  - A. mengandung atom karbon dan hidrogen
  - B. mengandung atom karbon, hidrogen, dan oksigen
  - C. berasal dari minyak atsiri
  - D. strukturnya dibangun oleh isopentenil pirofosfat
  - E. berbau harum
  
- 2) Unit isopren alam yang sesungguhnya adalah....
  - A. Isopren
  - B. Isopren pirofosfat
  - C. Dimetilalil pirofosfat
  - D. Isopentenil pirofosfat
  - E. Isopentenil pirofosfat dan dimetilalil pirofosfat
  
- 3) Berdasarkan biogenetiknya, senyawa flavonoid terbentuk dari....
  - A. Jalur asetat-malonat
  - B. Jalur sikimat
  - C. Jalur mevalonat
  - D. Jalur asetat-malonat dan jalur sikimat
  - E. Jalur sikimat dan jalur mevalonat
  
- 4) Berdasarkan biogenetiknya, alkaloid jenis indol terbentuk dari asam amino....
  - A. Ornitin
  - B. Lisin
  - C. Fenilalanin
  - D. Tirosin
  - E. triptofan
  
- 5) Reaksi pokok yang melandasi biosintesis sebagian besar alkaloid adalah reaksi...
  - A. Mannich
  - B. Cannizaro
  - C. Hoffman
  - D. Birch
  - E. Aldol

## Topik 2

### Bahan Tumbuhan

Pada tahun-tahun terakhir ini, fitokimia atau kimia tumbuhan telah berkembang menjadi satu disiplin ilmu tersendiri, berada di antara kimia organik dan biokimia tumbuhan. Bidang perhatiannya adalah keanekaragaman struktur senyawa metabolit sekunder yang dibentuk dan ditimbun oleh tumbuhan dan bagaimana cara mengisolasi, mengidentifikasi serta mengetahui aktivitas biologis seperti toksisitasnya.

Pada semua pekerjaan tersebut, diperlukan pemahaman bagaimana menyediakan sampel tumbuhan dengan benar. Artinya, benar dalam hal proses penyiapannya maupun benar dalam hal menentukan bagian mana dari tumbuhan yang akan dikerjakan (daun, akar, biji, buah, kulit batang atau batang secara keseluruhan).

Unsur utama dalam sistematika atau taksonomi tumbuhan adalah klasifikasi, tata nama, dan identifikasi atau determinasi.

#### 1. Klasifikasi

Tanaman sebagai obyek suatu studi, sangat besar jumlah dan keanekaragamannya, sehingga perlu dipilah-pilah dan dikelompokkan menjadi unit-unit tertentu. Unit inilah yang sekarang disebut dengan istilah takson. Pembentukan takson-takson ini disebut klasifikasi. Klasifikasi dilakukan dengan tujuan untuk menyederhanakan obyek studi, yang pada hakekatnya adalah upaya mencari keseragaman dalam keanekaragaman.

Dari seluruh tanaman yang ada di bumi, dapat disusun takson-takson yang di tata mengikuti hierarki. Terdapat 7 tingkatan takson utama, berturut-turut dari atas ke bawah adalah: dunia (regnum), divisi (divisio), kelas (classis), bangsa (ordo), suku (familia), marga (genus), jenis (species). Dan ketujuh takson ini masih bisa dikembangkan menjadi 25 takson yang lain.

Dari ciri-ciri yang mudah dilihat dan mudah diamati, tumbuhan dapat dibedakan berdasarkan habitus tumbuhan. Tumbuhan yang tinggi besar dan berumur panjang dikelompokkan menjadi suatu golongan yang disebut pohon (arbor), yang lebih kecil disebut semak (frutex) dan yang kecil berumur pendek disebut terna (herba).

Perbedaan dasar yang digunakan dalam melakukan klasifikasi menyebabkan lahirnya sistem klasifikasi yang berlainan. Dalam dunia taksonomi tumbuhan dikenal berbagai sistem klasifikasi yang masing-masing diberi nama menurut tujuan yang ingin dicapai atau dasar utama menjadi landasan dilakukannya klasifikasi. Sistem klasifikasi yang bertujuan untuk menyederhanakan obyek studi dalam bentuk suatu ikhtisar seluruh tumbuhan secara ringkas disebut sistem buatan atau artifisial. Sistem klasifikasi yang bertujuan tidak hanya menyederhanakan obyek, akan tetapi juga mencerminkan apa yang sebenarnya dikehendaki oleh alam disebut sistem alam atau natural. Sistem klasifikasi yang mencerminkan jauh dekatnya golongan kekerabatan antar golongan tumbuhan berdasarkan urutannya dalam sejarah perkembangan filogenetik tumbuhan disebut sistem filogenetik.

Kemajuan dalam ilmu kimia membawa dampak semakin banyaknya zat yang terkandung dalam tumbuhan dapat diungkap. Hal ini menyebabkan timbulnya klasifikasi tumbuhan yang didasarkan atas kesamaan atau kekerabatan zat kimia yang terkandung di dalamnya. Ini yang merupakan landasan terciptanya cabang dalam taksonomi tumbuhan yang disebut dengan kemotaksonomi.

Pada dasarnya kemotaksonomi adalah telaahan kimia dalam suatu kelompok tumbuhan yang terbatas dan terutama mengenai kandungan metabolit sekundernya, kemudian menggunakan data tentang kandungan tersebut untuk menggolongkan tumbuhan yang tidak dikenal. Tumbuhan dari takson yang sama mempunyai hubungan kekerabatan yang sangat erat, terutama pada takson tingkat familia, genus dan spesies. Adanya hubungan yang erat itu memungkinkan adanya persamaan zat-zat yang terkandung di dalam tumbuhan tersebut. Contohnya adalah *Digitalis purpurea* dan *Digitalis lanata*. Keduanya mengandung glikosida (digitoksin) karena adanya persamaan pada tingkat genus. *Datura stramonium*, *Atropa belladonna*, *Hyoscyamus niger*. Ketiganya mengandung alkaloid (atropin) karena adanya persamaan pada tingkat familia Scropulariaceae (Solanaceae) meskipun berbeda genus.

## 2. Tata Nama Tumbuhan

Pada mulanya, nama yang diberikan kepada tumbuhan itu adalah nama dalam bahasa induk orang yang memberi nama. Dengan demikian, satu jenis tumbuhan dapat mempunyai nama yang berbeda-beda sesuai dengan bahasa orang yang memberi nama, misalnya pisang dalam bahasa Inggris adalah banana, dalam bahasa Jawa adalah gedang dan dalam bahasa Sunda disebut dengan cauk. Nama yang berbeda-beda menurut bahasa daerah tersebut dalam taksonomi tumbuhan disebut dengan nama biasa/nama daerah/nama lokal. Dengan semakin berkembangnya ilmu taksonomi tumbuhan, maka kemudian dikenal nama ilmiah (Scientific name). lahirnya nama ilmiah disebabkan oleh berbagai faktor, antara lain beraneka ragamnya nama biasa yang tidak mungkin diberlakukan secara umum untuk dunia internasional, banyaknya sinonim untuk satu macam tumbuhan dan sukar diterima oleh dunia internasional bila salah satu bahasa dipilih sebagai bahasa untuk nama ilmiah.

Ketidakteraturan mengenai tata nama tumbuhan berakhir dengan terciptanya seperangkat ketentuan yang mengatur pemberian nama kepada tumbuhan. Untuk dapat menerapkan nama ilmiah secara tepat, maka ketentuan yang termuat dalam Kode Internasional Tatanama Tumbuhan (KITT) harus dikuasai.

Untuk nama divisi, digunakan kata majemuk berbentuk jamak yang diambilkan dari ciri khas yang berlaku untuk semua warga divisi dengan ditambah akhiran –phyta, kecuali pada jamur yang diberi akhiran –mycota. Untuk nama kelas, diberi akhiran –phyceae pada algae, -mycetes pada fungi dan –opsida pada cormophyta. Meskipun demikian ada nama-nama yang tidak mengikuti aturan tersebut. Pada cormophyta ditemukan nama yang berakhiran –inae.

Nama bangsa merupakan kata benda berbentuk jamak yang diambil dari satu ciri khas yang dimiliki seluruh warga bangsa yang bersangkutan atau dari satu ciri khas yang dimiliki

seluruh warga bangsa yang bersangkutan atau dibentuk dari salah satu nama suku (familia) yang dibawah dengan mengganti akhiran –aceae dengan –ales atau ada juga yang –ineae.

Nama suku (familia) merupakan satu kata sifat yang diperlakukan sebagai kata benda yang berbentuk jamak, biasanya diambil dari nama marga (genus) ditambah dengan akhiran –aceae. Seperti halnya, Papilionaceae, Caesalpiniaceae dan Mimosaceae.

Nama marga (genus) tidak dibenarkan berupa istilah yang lazim digunakan dalam morfologi tumbuhan. Nama marga (genus) tidak boleh terdiri atas dua kata atau jika terdiri dari dua kata harus disatukan dengan tanda penghubung. Nama marga bukan sebuah kata sifat yang dibendakan.

Nama jenis (spesies) adalah suatu kombinasi biner atau binomial yang terdiri dari nama marga (genus) dan sebutan jenis (epitheton specifium) yang dalam penulisannya hanya huruf pertamanya saja yang ditulis dengan huruf besar. Sebutan jenis tidak boleh berupa kata yang sama atau hampir sama dengan nama marga (genus). Nama demikian disebut tautonima yang dalam taksonomi tumbuhan tidak boleh dipakai. Contohnya Boldu boldus, Linaria linaria. Sebutan jenis yang merupakan kata sifat harus dibentuk sesuai dengan gender nama marganya. Contohnya: *Aspergillus niger*, *Sambucus nigra*, *Piper nigrum*, *Oryza sativa*. Pada penulisan nama jenis (species) harus diikuti dengan nama penemu, misalnya: *Mentha piperitae* L., *Guazuma ulmifolia* Lamk., *Mertensia virginiana* (L) DC., *Murraya paniculata* (L.) Jack.

Diantara nama spesies yang telah dikenal, sering terjadi ada sinonim atau homonim. Disebut sinonim jika satu jenis mempunyai lebih dari satu nama binomial. Contoh sinonim: *Catharanthus roseus* G. Don., *Vinca rosea* L., *Lochnera rosea* Rech, yang menunjuk pada satu jenis tumbuhan tapak dara. Disebut homonim jika dua jenis yang berbeda diberi nama binomial yang sama.

### 3. Identifikasi Tumbuhan

Melakukan identifikasi tumbuhan berarti menetapkan identitas suatu tumbuhan, yaitu menentukan namanya yang benar dan tempatnya yang tepat dalam sistem klasifikasi. Istilah identifikasi sering disamakan dengan determinasi.

Pada analisis fitokimia, identitas botani tumbuhan harus dibuktikan dan harus dilakukan oleh ahli yang diakui. Penentuan identitas tumbuhan perlu dilakukan bila ingin melaporkan adanya senyawa yang sudah dikenal tetapi dari sumber tumbuhan baru. Identitas bahan harus tidak dapat diragukan lagi atau dengan kata lain harus ada seorang ahli taksonomi yang dapat menentukan identitas taksonominya. Karena alasan tersebut, sekarang sudah menjadi kebiasaan umum pada penelitian fitokimia untuk menyimpan contoh tumbuhan sebagai herbarium sehingga bila diperlukan dapat dilihat kembali. Mengetahui dengan tepat kedudukan suatu tumbuhan dalam taksonomi sangat penting kaitannya dalam meramalkan kandungan yang berkhasiat di dalamnya.

Pada dasarnya, determinasi dan identifikasi terutama ditujukan untuk mengetahui takson pada tingkat familia, genus, spesies dan varietas. Cara determinasi suatu tumbuhan yang belum dikenal taksonnya biasanya dilakukan dengan menggunakan kata kunci

determinasi dalam buku tentang Flora. Untuk dapat melakukan determinasi dengan kata kunci determinasi, maka perlu diambil sampel yang lengkap dari tumbuhan yang akan dideterminasi. Perlu juga diperhatikan lingkungan hidup dari tumbuhan tersebut. Kunci determinasi yang umum dipakai adalah kunci determinasi dikotomi, yang terdiri atas kunci untuk mencari familia, genus serta spesies dan varietas. Dasar determinasi adalah struktur dan ciri morfologis, anatomis, kandungan kimia dan kombinasi cara-cara tersebut. Selain dengan kunci determinasi, dapat dilakukan juga dengan cara membandingkan sampel tumbuhan yang belum dikenal itu dengan contoh tumbuhan yang sudah dikenal identitasnya. Jika pembandingnya tidak tersedia, maka sampel dapat dikirim ke Herbarium Bogoriense. Determinasi juga dapat dilakukan dengan cara membandingkan contoh tumbuhan dengan cara membandingkan sampel dengan foto dari tumbuhan pembanding yang dilengkapi dengan deskripsi yang jelas. Cara lainnya adalah dengan analisis komputer dan analisis kromatografi.

#### **4. Penyiapan sampel tumbuhan**

Idealnya, untuk analisis fitokimia, harus digunakan jaringan tumbuhan yang segar tetapi kadang-kadang tumbuhan yang diteliti tidak tersedia dan berada pada tempat yang jauh dari tempat kita. Dalam hal demikian, jaringan segar yang diambil harus disimpan dalam kantong plastik dalam keadaan kering. Dengan demikian, jaringan tersebut dalam keadaan baik untuk dianalisis setelah beberapa hari dalam perjalanan. Beberapa menit setelah dikumpulkan, bahan tumbuhan tersebut dimasukkan ke dalam alkohol mendidih atau dibasahi saja dengan alkohol kemudian dibiarkan kering dan disimpan.

Untuk analisis, dapat juga digunakan jaringan tumbuhan yang telah kering (tergantung komponen yang akan diisolasi). Bila ini dilakukan, pengeringan tersebut harus berada dalam pengawasan untuk mencegah terjadinya perubahan kimia yang terlalu banyak. Bahan harus dikeringkan secepatnya, tanpa menggunakan suhu tinggi, lebih baik dengan aliran udara yang baik. Setelah kering, dapat disimpan dalam jangka waktu yang lama sebelum digunakan untuk analisis. Selain itu, kemungkinan pencemaran terhadap tumbuhan yang ditelaah oleh tumbuhan lain juga harus diperhatikan. Satu hal yang penting, tumbuhan yang digunakan adalah yang tidak berpenyakit, artinya yang tidak terinfeksi oleh virus, bakteri dan jamur agar metabolit di dalam tumbuhan tersebut tidak berubah.

### **LATIHAN**

Untuk memperdalam pemahaman Anda mengenai materi kuliah di atas, kerjakanlah latihan berikut!

- 1) Apa alasannya bahwa penyediaan sampel harus dilakukan dengan benar sebelum melakukan analisis kandungan senyawa kimia berkhasiat dalam suatu tumbuhan?
- 2) Apa tujuan sistem klasifikasi tanaman dalam kaitannya dengan penemuan obat baru?
- 3) Apa tujuan adanya nama ilmiah pada suatu tumbuhan?
- 4) Apa tujuan dari determinasi tumbuhan?
- 5) Bagaimana cara determinasi suatu tumbuhan yang belum diketahui taksonnya?

## RINGKASAN

Pada analisis fitokimia, identitas botani tumbuhan harus dibuktikan dan harus dilakukan oleh ahli yang diakui. Penentuan identitas tumbuhan merupakan hal yang penting bila ingin melaporkan adanya senyawa baru dalam tumbuhan tersebut atau adanya senyawa yang sudah dikenal tetapi dari sumber tumbuhan yang baru. Oleh itu, perlu dilakukan adanya determinasi untuk menentukan identitas tanaman.

## TES 2

Pilihlah satu jawaban yang paling tepat!

- 1) Pengenal takson divisi adalah....
  - A. -phyta
  - B. -phyceae
  - C. -ales
  - D. -aceae
  - E. -us
  
- 2) Pengenal takson kelas adalah....
  - A. -phyta
  - B. -phyceae
  - C. -ales
  - D. -aceae
  - E. -us
  
- 3) Tapak dara mempunyai nama ilmiah *Catharanthus roseus*G.Don.,*Vinca rosea* L, dan *Lochnera rosea* Reht. Hal itu disebut....
  - A. homograf
  - B. homofon
  - C. homonim
  - D. sinonim
  - E. antonim
  
- 4) Pada tanaman *Digitalis purpurea* dengan *Digitalis lanata* mempunyai kesamaan pada....
  - A. Genus
  - B. Spesies
  - C. Kelas
  - D. Famili
  - E. Tribun

- 5) Klasifikasi tumbuhan berdasarkan kesamaan dan kekerabatan zat kimia yang terkandung di dalamnya disebut....
- A. Sistem klasifikasi
  - B. Sistem alam
  - C. Sistem filogenetik
  - D. Sistem artifisial
  - E. kemotaksonomi

## Kunci Jawaban Tes

### *Tes 1*

- 1) D
- 2) E
- 3) D
- 4) E
- 5) A

### *Tes 2*

- 1) A
- 2) B
- 3) D
- 4) A
- 5) E



## Daftar Pustaka

Kristanti, dkk, 2008. Buku Ajar Fitokimia. Airlangga University Press, Surabaya.

Sirait, M, 2007. Penuntun fitokimia dalam farmasi. Penerbit ITB, Bandung.

Harborne, J.B. Metode Fitokimia: Penuntun cara modern menganalisis tumbuhan, diterjemahkan oleh Kosasih Padmawinata dan Iwang Soediro. Penerbit ITB, Bandung.

## **BAB VIII SKRINING FITOKIMIA**

*Lully Hanni Endarini, M.Farm, Apt*

### **PENDAHULUAN**

Modul bahan ajar cetak bab ke delapan ini akan memandu Anda untuk mempelajari tentang ilmu fitokimia. Pembahasan pada bab 8 ini akan mencakup mengenai skrining fitokimia senyawa dalam tanaman.

Penelitian senyawa organik bahan alam telah berkembang pesat dengan pengkajian yang lebih luas. Skrining fitokimia merupakan tahap pendahuluan dalam penelitian tentang tanaman obat. Secara umum dapat dikatakan bahwa metodenya sebagian besar merupakan reaksi pengujian warna dengan suatu pereaksi warna.

Agar kegiatan pembelajaran berjalan lancar, pelajari materi dalam bab 8 ini dengan sungguh-sungguh. Setelah selesai melakukan pembelajaran dengan seksama maka Anda diharapkan dapat:

1. Menjelaskan tentang skrining fitokimia alkaloid, flavonoid dan tanin
2. Menjelaskan tentang skrining fitokimia terpenoid dan antrakuinon

Untuk mencapai kompetensi di atas, materi bab 8 ini dikemas dalam 2 topik sebagai berikut:

- Topik 2. Skrining fitokimia alkaloid, flavonoid dan tanin
- Topik 1. Skrining fitokimia terpenoid dan antrakuinon.

## **Topik 1**

### **Skrining Fitokimia Alkaloid, Flavonoid, Dan Tanin**

Pada tahun-tahun terakhir ini fitokimia tumbuhan telah berkembang menjadi satu disiplin ilmu tersendiri, berada diantara kimia organik bahan alam dan biokimia tumbuhan, dan antar keduanya berkaitan erat. Fokus bahasannya terletak pada aneka ragam senyawa organik yang dibentuk dan ditimbun oleh tumbuhan, yaitu mengenai struktur kimianya, biosintesisnya, perubahan serta metabolismenya, penyebaran secara alamiah dan fungsi biologinya.

Untuk melakukan semua kegiatan di atas diperlukan metode skrining yang tepat untuk identifikasi kandungan yang terdapat dalam tumbuhan yang sifatnya berbeda-beda dan yang jumlahnya banyak itu. Jadi, kemajuan pengetahuan kita mengenai fitokimia berkaitan langsung dengan keberhasilan memanfaatkan teknik yang sudah dikenal dan meneruskan pengembangannya untuk memecahkan masalah yang telah timbul. Salah satu tantangan fitokimia ialah melaksanakan semua pekerjaan di atas itu dengan menggunakan bahan yang makin lama makin sedikit

Dalam penelitian-penelitian internasional terbaru tentang kimia bahan alam, skrining fitokimia sudah ditinggalkan, tetapi cara ini tetap merupakan langkah awal yang dapat membantu untuk memberikan gambaran tentang golongan senyawa yang terkandung dalam tanaman yang sedang diteliti.

Metode yang digunakan pada skrining fitokimia seharusnya memenuhi beberapa kriteria berikut, antara lain adalah sederhana, cepat, hanya membutuhkan peralatan sederhana, khas untuk satu golongan senyawa, memiliki batas limit deteksi yang cukup lebar (dapat mendeteksi keberadaan senyawa meski dalam konsentrasi yang cukup kecil).

Salah satu hal penting yang berperan dalam prosedur skrining fitokimia adalah pelarut untuk ekstraksi. Sering muncul kesulitan jika pemilihan pelarut hanya didasarkan pada ketentuanderajat kelarutan suatu senyawa yang diteliti secara umum. Hal itu disebabkan karena hadirnya senyawa-senyawa dari golongan lain dalam tanaman tersebut yang akan berpengaruh terhadap proses kelarutan senyawa yang diinginkan. Setiap tanaman tentunya memiliki komposisi kandungan yang berbeda-beda sehingga kelarutan suatu senyawa juga tidak bisa ditentukan secara pasti.

Kesulitan lain pada proses skrining fitokimia adalah adanya hasil positif yang palsu. Jadi komposisi campuran senyawa yang terkandung dalam tanaman dapat memberikan hasil positif meskipun senyawa yang diuji tidak terkandung dalam tanaman tersebut. Atau kemungkinan yang lain, karena campuran beberapa warna hasil reaksi dari golongan senyawa-senyawa lain dengan pereaksi yang digunakan yang pada akhirnya akan memberikan hasil positif.

Hasil negatif juga harus diwaspadai, apakah benar-benar senyawa yang diteliti tidak ada dalam sampel atau hasil yang negatif itu disebabkan karena prosedur skrining yang digunakan tidak sesuai atau tidak tepat. Karena alasan-alasan yang demikian inilah maka skrining fitokimia sudah ditinggalkan dalam penelitian-penelitian bahan alam yang modern, sebagai gantinya penggalan referensilah yang lebih diutamakan.

Skrining fitokimia merupakan tahap pendahuluan dalam penelitian fitokimia. Secara umum dapat dikatakan bahwa metodenya sebagian besar merupakan reaksi pengujian warna dengan suatu pereaksi warna. Skrining fitokimia merupakan langkah awal yang dapat membantu.

### **1. Skrining fitokimia alkaloid**

Uji skrining fitokimia senyawa golongan alkaloid dilakukan dengan menggunakan metode Culvenor dan Fitzgerald.

Bahan tanaman segar sebanyak 5-10 gram diekstraksi dengan kloroform beramonia lalu disaring. Selanjutnya ke dalam filtrat ditambahkan 0,5-1 ml asam sulfat 2N dan dikocok sampai terbentuk dua lapisan. Lapisan asam (atas) dipipet dan dimasukkan ke dalam tiga buah tabung reaksi. Ke dalam tabung reaksi yang pertama ditambahkan dua tetes pereaksi Mayer. Ke dalam tabung reaksi kedua ditambahkan dua tetes pereaksi Dragendorf dan ke dalam tabung reaksi yang ketiga dimasukkan dua tetes pereaksi Wagener. Adanya senyawa alkaloid ditandai dengan terbentuknya endapan putih pada tabung reaksi yang pertama dan timbulnya endapan berwarna coklat kemerahan pada tabung reaksi kedua dan ketiga.

Pembuatan larutan kloroform beramonia, dapat dilakukan dengan cara mengambil sebanyak 1 ml amonia pekat 28% ditambahkan ke dalam 250 ml kloroform. Kemudian dikeringkan dengan penambahan 2,5 gram Natrium sulfat anhidrat dan disaring.

Pembuatan larutan Mayer dilakukan dengan cara mengambil  $\text{HgCl}_2$  sebanyak 1,5 gram dilarutkan dengan 60 ml akuades. Di tempat lain dilarutkan KI sebanyak 5 gram dalam 10 ml akuades. Kedua larutan yang telah dibuat tersebut kemudian dicampur dan diencerkan dengan akuades sampai volume 100 ml. pereaksi Mayer yang diperoleh selanjutnya disimpan dalam botol gelap.

Pembuatan pereaksi Dragendorf dilakukan dengan mencampur Bismuth subnitrat sebanyak 1 gram dilarutkan dalam campuran 10 ml asam asetat glasial dan 40 ml akuades. Di tempat lain 8 gram KI dilarutkan dalam 20 ml akuades. Kedua larutan yang telah dibuat dicampur kemudian diencerkan dengan akuades sampai volumenya 100 ml. pereaksi Dragendorf ini harus disimpan dalam botol yang berwarna gelap dan hanya dapat digunakan selama periode beberapa minggu setelah dibuat.

Pembuatan pereaksi Wagner, dilakukan dengan cara mengambil senyawa KI sebanyak 2 gram dan iodine sebanyak 1,3 gram kemudia dilarutkan dengan akuades sampai volumenya 100 ml kemudian disaring. Pereaksi Wagner ini juga harus disimpan dalam botol yang gelap.

## 2. Skrining fitokimia *flavonoid*

Uji skrining senyawa ini dilakukan dengan cara menggunakan pereaksi Wilstater/Sianidin.

Bahan sampel tanaman sebanyak 5 gram diekstraksi dengan pelarut n-heksana atau petroleum eter sebanyak 15 ml kemudian disaring. Ekstrak yang diperoleh selanjutnya diekstraksi lebih lanjut menggunakan metanol atau etanol sebanyak 30 ml. Selanjutnya, 2 ml ekstrak metanol atau etanol yang diperoleh kemudian dimasukkan ke dalam tabung reaksi dan ditambah dengan 0,5 ml asam klorida pekat (HCl pekat) dan 3-4 pita logam Mg. Adanya flavonoid ditandai dengan warna merah, oranye dan hijau tergantung struktur flavonoid yang terkandung dalam sampel tersebut.

## 3. Skrining fitokimia tanin

Tanin terdapat luas dalam tumbuhan berpembuluh, dalam angiospermae terdapat khusus dalam jaringan kayu. Menurut batasannya, tanin dapat bereaksi dengan proteina membentuk kopolimer mantap yang tak larut dalam air. Dalam industri, tanin adalah senyawa yang berasal dari tanaman, yang mampu mengubah kulit hewan yang mentah menjadi kulit siap pakai karena kemampuannya menyambung silang proteina.

Di dalam tanaman, letak tanin terpisah dari protein dan enzim sitoplasma, tetapi bila jaringan rusak, misalnya bila hewan memakannya, maka reaksi penyamakan dapat terjadi. Reaksi ini menyebabkan protein lebih sukar dicapai oleh cairan pencernaan hewan. Pada kenyataannya, sebagian besar tanaman yang banyak bertanin dihindari oleh hewan pemakan tanaman karena rasanya yang sepat. Kita menganggap salah satu fungsi utama tanin dalam tanaman adalah penolak hewan pemakan tanaman.

Secara kimia terdapat dua jenis tanin yang tersebar merata dalam dunia tumbuhan. Tanin-terkondensasi hampir terdapat semesta di dalam paku-pakuan dan gymnospermae, serta tersebar luas dalam angiospermae, terutama pada jenis tanaman berkayu. Sebaliknya, tanin yang terhidrolisiskan penyebarannya terbatas pada tanaman berkeping dua; di Inggris hanya terdapat dalam suku yang nisbi sedikit. Tetapi, kedua jenis tanin itu dijumpai bersamaan dalam tumbuhan yang sama seperti yang terjadi pada kulit daun ek, *Quercus*.

Tanin terkondensasi atau flavolan secara biosintesis dapat dianggap terbentuk dengan cara kondensasi katekin tunggal (atau galokatekin) yang membentuk senyawa dimer dan kemudian oligomer yang lebih tinggi. Ikatan karbon menghubungkan satu satuan flavon dengan satuan berikutnya melalui ikatan 4-8 atau 6-8. Kebanyakan flavolan mempunyai 2 sampai 20 satuan flavon. Nama lain untuk tanin terkondensasi adalah proantosianidin karena bila direaksikan dengan asam panas, beberapa ikatan karbon-karbon penghubung satuan terputus dan dibebaskanlah monomer antosianidin. Kebanyakan proantosianidin adalah prosianidin, ini berarti bila direaksikan dengan asam akan menghasilkan sianidin. Dikenal juga dengan prodelfinidin dan properlargonidin, demikian juga campuran polimer yang menghasilkan sianidin dan delfinidin pada penguraian oleh asam.

Tanin terhidrolisiskan terutama terdiri dari dua kelas yang sederhana yaitu depsida galoilglukosa. Pada senyawa ini, inti yang berupa glukosa dikelilingi oleh lima gugus ester

galoil atau lebih. Pada jenis kedua, inti molekul berupa senyawa dimer asam galat, yaitu asam heksahidroksidifenat, disini pun berikatan dengan glukosa. Bila dihidrolisis elagitanin ini menghasilkan asam elagat. Senyawa dalam kedua golongan ini dapat dipilah lebih lanjut berdasarkan biogenesisnya.

Uji skrining tanin dapat dilakukan dengan 2 metode yaitu uji gelatin  $\text{FeCl}_3$ . Untuk uji  $\text{FeCl}_3$ , maka sebanyak 2 ml ekstrak air dari suatu bagian tanaman ditambahkan ke dalam 2 ml air suling. Selanjutnya, larutan ekstrak tersebut ditetesi dengan satu atau dua tetes larutan  $\text{FeCl}_3$  1%. Adanya kandungan tanin ditandai dengan timbulnya warna hijau gelap atau hijau kebiruan.

Suatu ekstrak bagian tanaman mengandung tanin jika terbentuk endapan putih, setelah diberi larutan gelatin 1% yang mengandung NaCl 10%.

## LATIHAN

Untuk memperdalam pemahaman Anda mengenai materi pembelajaran di atas, kerjakanlah latihan berikut!

- 1) Apayang dimaksud dengan skrining fitokimia?
- 2) Apa kriteria metode yang dapat digunakan dalam skrining fitokimia?
- 3) Apa saja pereaksi yang digunakan untuk skrining senyawa alkaloid?
- 4) Bagaimana cara skrining senyawa flavonoid?
- 5) Bagaimana cara skrining senyawa tanin?

### *Petunjuk Jawaban Latihan*

- 1) Langkah awal yang dapat membantu untuk memberikan gambaran tentang golongan senyawa yang terkandung dalam tanaman yang sedang diteliti
- 2) Metode yang digunakan pada skrining fitokimia seharusnya memenuhi beberapa kriteria berikut, antara lain adalah sederhana, cepat, hanya membutuhkan peralatan sederhana, khas untuk satu golongan senyawa, memiliki batas limit deteksi yang cukup lebar (dapat mendeteksi keberadaan senyawa meski dalam konsentrasi yang cukup kecil).
- 3) Pereaksi Mayer dan Wagner
- 4) Uji skrining senyawa ini dilakukan dengan cara menggunakan pereaksi Wilstater/Sianidin. Bahan sampel tanaman sebanyak 5 gram diekstraksi dengan pelarut n-heksana atau petroleum eter sebanyak 15 ml kemudian disaring. Ekstrak yang diperoleh selanjutnya diekstraksi lebih lanjut menggunakan metanol atau etanol sebanyak 30 ml. Selanjutnya, 2 ml ekstrak metanol atau etanol yang diperoleh kemudian dimasukkan ke dalam tabung reaksi dan ditambah dengan 0,5 ml asam klorida pekat (HCl pekat) dan 3-4 pita logam Mg. Adanya flavonoid ditandai dengan warna merah, oranye dan hijau tergantung struktur flavonoid yang terkandung dalam sampel tersebut.

- 5) Uji skrining tanin dapat dilakukan dengan 2 metode yaitu uji gelatin  $\text{FeCl}_3$ . Untuk uji  $\text{FeCl}_3$ , maka sebanyak 2 ml ekstrak air dari suatu bagian tanaman ditambahkan ke dalam 2 ml air suling. Selanjutnya, larutan ekstrak tersebut ditetesi dengan satu atau dua tetes larutan  $\text{FeCl}_3$  1%. Adanya kandungan tanin ditandai dengan timbulnya warna hijau gelap atau hijau kebiruan. Suatu ekstrak bagian tanaman mengandung tanin jika terbentuk endapan putih, setelah diberi larutan gelatin 1% yang mengandung NaCl 10%.

## RINGKASAN

Dalam penelitian-penelitian internasional terbaru tentang kimia bahan alam, skrining fitokimia sudah ditinggalkan, tetapi cara ini tetap merupakan langkah awal yang dapat membantu untuk memberikan gambaran tentang golongan senyawa yang terkandung dalam tanaman yang sedang diteliti.

Metode yang digunakan pada skrining fitokimia seharusnya memenuhi beberapa kriteria berikut, antara lain adalah sederhana, cepat, hanya membutuhkan peralatan sederhana, khas untuk satu golongan senyawa, memiliki batas limit deteksi yang cukup lebar (dapat mendeteksi keberadaan senyawa meski dalam konsentrasi yang cukup kecil).

## TES 1

Pilihlah satu jawaban yang paling tepat!

- 1) Berikut ini merupakan faktor-faktor yang harus diperhatikan dalam proses ekstraksi, *kecuali...*
- A. Matriks
  - B. Kepolaran pelarut
  - C. Kelarutan pelarut
  - D. Kecepatan rotavapor
  - E. Suhu
- 2) Berikut ini merupakan syarat metode yang diperlukan dalam skrining fitokimia, *kecuali...*
- A. Sederhana
  - B. Cepat
  - C. Universal
  - D. Memiliki batas limit deteksi yang cukup lebar
  - E. Membutuhkan peralatan yang sederhana.
- 3) Bila senyawa uji merupakan positif flavonoid, maka ditunjukkan dengan adanya....
- A. Endapan warna kuning
  - B. Cincin berwarna merah

- C. Endapan putih
  - D. Endapan berwarna hitam
  - E. Adanya buih
- 4) Pereaksi yang dipakai dalam reaksi pengendapan senyawa alkaloid adalah pereaksi ...
- A. Wagner dan Mayer
  - B. Dragendorf dan pereaksi Mayer
  - C. Schiff dan pereaksi Lieberman-burchard
  - D. Alkaline dan pereaksi Pb-asetat
  - E. Steasy dan pereaksi Molish
- 5) Pada identifikasi suatu senyawa tanaman apabila senyawa tersebut adalah positif alkaloid akan ditunjukkan dengan adanya....
- A. Endapan kuning dan endapan putih
  - B. Endapan jingga dan cincin merah
  - C. Cincin merah dan ada buih
  - D. Ada buih dan endapan kuning
  - E. Endapan jingga dan endapan putih



## **Topik 2**

# **Skrining Fitokimia Terpenoid dan Antrakuinon**

Terpenoid adalah suatu senyawa alam yang terbentuk dengan proses biosintesis, terdistribusi luas dalam dunia tumbuhan dan hewan. Terpenoid ditemui tidak saja pada tumbuhan tingkat tinggi, namun juga pada terumbu karang dan mikroba. Struktur terpenoid dibangun oleh molekul isoprena, kerangka terpenoid terbentuk dari dua atau lebih banyak satuan unit isoprena. Terpenoid terdiri atas beberapa macam senyawa, mulai dari komponen minyak atsiri, yaitu monoterpen dan seskuiterpen yang mudah menguap, diterpen yang lebih sukar menguap, sampai ke senyawa yang tidak menguap, triterpenoid dan sterol serta pigmen karotenoid. Masing-masing golongan terpenoid itu penting, baik pada pertumbuhan dan metabolisme maupun pada ekologi tumbuhan.

Secara kimia, terpenoid umumnya larut dalam lemak dan terdapat di dalam sitoplasma sel tumbuhan. Kadang-kadang minyak atsiri terdapat di dalam sel kelenjar khusus pada permukaan daun, sedangkan karotenoid terutama berhubungan dengan kloroplas di dalam daun dan dengan kromoplas di dalam daun bunga. Biasanya terpenoid diekstraksi dari jaringan tanaman dengan memakai eter minyak bumi, eter atau kloroform dan dapat dipisahkan secara kromatografi pada silika gel atau alumina memakai pelarut di atas. Tetapi, sering kali ada kesukaran sewaktu mendeteksi dalam skala mikro karena semuanya (kecuali karotenoid) tidak berwarna dan tidak ada pereaksi kromogenik semesta yang peka. Sering kali kita harus mengandalkan cara deteksi yang nisbi tidak khas pada plat KLT, yaitu penyemprotan dengan asam sulfat pekat, diteruskan dengan pemanasan.

Senyawa terpenoid berkisar dari senyawa volatil, yakni komponen minyak atsiri, yang merupakan mono dan seskuiterpen, senyawa yang kurang volatil, yakni diterpen, sampai senyawa nonvolatil seperti triterpenoid dan sterol serta pigmen karotenoid.

Baik pada tumbuhan ataupun hewan yang menjadi senyawa dasar untuk biosintesis terpenoid adalah isopentenil pirofosfat.

Sesuai dengan strukturnya, terpenoid pada umumnya merupakan senyawa yang larut dalam lipid, senyawa ini berada pada sitoplasma sel tumbuhan. Minyak atsiri adakalanya terdapat pada sel kelenjar khusus yang berada pada permukaan, sedangkan karotenoid berasosiasi dengan kloroplas pada daun dan dengan kromoplas pada tajuk bunga.

Berdasarkan tingkat kepolarannya, terpenoid pada umumnya diekstraksi dari jaringan tumbuhan dengan petroleum eter, eter dan kloroform, selanjutnya dipisahkan dengan metode kromatografi dengan fase diam silika gel atau alumina dengan fase gerak yang sesuai. Pada umumnya, terpenoid sulit dideteksi dalam skala mikro, karena kebanyakan terpenoid berupa senyawa yang tidak berwarna (kecuali karotenoid). Tidak ada pereaksi kromogenik umum yang dapat mendeteksi semua golongan terpenoid.

Sudah banyak dan bermacam-macam peran terpenoid dalam tanaman yang diketahui. Sifatnya yang dapat mengatur pertumbuhan sudah terbukti, dua dari golongan utama pengatur tumbuh ialah seskuiterpenoid absisin dan giberelin yang mempunyai kerangka dasar diterpenoid. Karotenoid berperan dalam pemberi warna tanaman dan terlibat dalam pigmen pembantu fotosintesis. Mono dan seskuiterpena berperan dalam memberi bau yang khas. Umumnya masih belum banyak yang diketahui mengenai peranan terpenoid pada antaraksi tanaman dengan hewan, misalnya sebagai alat komunikasi dan pertahanan pada serangga. Namun, bidang ini sekarang sudah bisa menjadi lapangan penelitian yang aktif. Akhirnya, patut disebutkan terpenoid tertentu yang tidak menguap telah diimplikasikan sebagai hormon kelamin pada fungus.

Pada minyak atsiri yang bagian utamanya terpenoid, biasanya terpenoid itu terdapat pada fraksi atsiri yang tersuling-uap. Zat inilah yang menyebabkan bau yang khas pada banyak tanaman. Secara ekonomi, senyawa tersebut penting sebagai dasar wewangian alam dan juga untuk rempah-rempah serta sebagai senyawa cita-rasa dalam industri makanan.

Secara kimia, terpena minyak atsiri dapat dipilah menjadi dua golongan, yaitu monoterpena dan seskuiterpena, berupa isoprenoid yang titik didihnya berbeda. Untuk mengisolasi dari jaringan tanaman, dilakukan teknik ekstraksi memakai eter, eter minyak bumi atau aseton. Cara klasik untuk mengisolasi minyak atsiri adalah memisahkannya dari jaringan segar dengan penyulingan-uap. Sekarang langkah ini jarang dilakukan karena ada bahaya terbentuknya senyawa jadian pada suhu yang dinaikkan. Terpena dapat mengalami tata susun-ulang (misalnya dehidrasi pada alkohol tersier) atau polimerisasi. Keatsirian terpena sederhana mempunyai arti bahwa terpena itu merupakan bahan yang ideal untuk pemisahan dengan kromatografi gas. Banyak terpena yang berbau harum dan dengan demikian sering kali dapat dikenali langsung dalam sulingan tanaman bila terdapat sebagai kandungan utama.

Sebagian minyak atsiri merupakan fraksi menguap pada destilasi, senyawa ini bertanggung jawab terhadap rasa dan bau atau aroma berbagai tumbuhan. Minyak atsiri mempunyai manfaat komersial sebagai basis parfum alami, rempah-rempah dan flavor dalam industri makanan.

## **1. Skrining fitokimia terpenoid dan steroid tak jenuh**

Uji skrining senyawa golongan terpenoid dan steroid tak jenuh dilakukan dengan menggunakan pereaksi Lieberman-Burchard.

Bahan sampel tanaman sebanyak 5 gram diekstraksi dengan pelarut n-heksana atau petroleum eter sebanyak 10 ml kemudian disaring. Ekstrak yang diperoleh diambil sedikit dan dikeringkan di atas papan spot test, ditambahkan tiga tetes anhidrida asetat dan kemudian satu tetes asam sulfat pekat. Adanya senyawa golongan terpenoid akan ditandai dengan timbulnya warna merah sedangkan adanya senyawa golongan steroid ditandai dengan munculnya warna biru.

## 2. Skrining fitokimia antrakuinon

Modifikasi uji Borntrager dapat digunakan untuk menguji adanya senyawa golongan antrakuinon. Bahan tanaman sebanyak 5 gram diuapkan di atas penangas air sampai kering. Bahan kering yang sudah dingin tersebut kemudian dimasukkan ke dalam campuran larutan 10 ml KOH 5N dan 1 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3% dan dipanaskan di atas penangas air selama 10 menit, kemudian disaring. Ke dalam filtrat yang diperoleh setelah penyaringan ditambahkan asam asetat glasial sampai larutan bersifat asam, kemudian diekstraksi dengan benzena. Ekstrak benzena yang diperoleh kemudian diambil 5 ml dan ditambah dengan 5 ml amonia, lalu dikocok. Jika terbentuk warna merah pada lapisan amonia, maka bahan tanaman tersebut mengandung senyawa golongan antrakuinon.

### LATIHAN

Untuk memperdalam pemahaman Anda mengenai materi pembelajaran di atas, kerjakanlah latihan berikut!

- 1) Apa yang dimaksud dengan terpenoid?
- 2) Bagaimana cara skrining senyawa yang mengandung terpenoid?
- 3) Apamaksud dari senyawa terpenoid berkisar dengan senyawa volatil?
- 4) Apa saja pelarut yang umum digunakan untuk mengekstraksi terpenoid?
- 5) Bagaimana cara melakukan skrining antrakuinon dengan metode borntrager?

#### *Jawaban Latihan Latihan*

- 1) Terpenoid adalah suatu senyawa alam yang terbentuk dengan proses biosintesis, terdistribusi luas dalam dunia tumbuhan dan hewan.
- 2) Uji skrining senyawa golongan terpenoid dan steroid tak jenuh dilakukan dengan menggunakan pereaksi Lieberman-Burchard. Bahan sampel tanaman sebanyak 5 gram diekstraksi dengan pelarut n-heksana atau petroleum eter sebanyak 10 ml kemudian disaring. Ekstrak yang diperoleh diambil sedikit dan dikeringkan di atas papan spot test, ditambahkan tiga tetes anhidrida asetat dan kemudian satu tetes asam sulfat pekat. Adanya senyawa golongan terpenoid akan ditandai dengan timbulnya warna merah sedangkan adanya senyawa golongan steroid ditandai dengan munculnya warna biru.
- 3) Senyawa terpenoid berkisar dari senyawa volatil, yakni komponen minyak atsiri.
- 4) Terpenoid pada umumnya diekstraksi dari jaringan tumbuhan dengan petroleum eter, eter dan kloroform, selanjutnya dipisahkan dengan metode kromatografi dengan fase diam silika gel atau alumina dengan fase gerak yang sesuai.
- 5) Modifikasi uji Borntrager dapat digunakan untuk menguji adanya senyawa golongan antrakuinon. Bahan tanaman sebanyak 5 gram diuapkan di atas penangas air sampai kering. Bahan kering yang sudah dingin tersebut kemudian dimasukkan ke dalam campuran larutan 10 ml KOH 5N dan 1 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3% dan dipanaskan di atas penangas air selama 10 menit, kemudian disaring. Ke dalam filtrat yang diperoleh setelah

penyaringan ditambahkan asam asetat glasial sampai larutan bersifat asam, kemudian diekstraksi dengan benzena. Ekstrak benzena yang diperoleh kemudian diambil 5 ml dan ditambah dengan 5 ml amonia, lalu dikocok. Jika terbentuk warna merah pada lapisan amonia, maka bahan tanaman tersebut mengandung senyawa golongan antrakuinon.

## RINGKASAN

Terpenoid adalah suatu senyawa alam yang terbentuk dengan proses biosintesis, terdistribusi luas dalam dunia tumbuhan dan hewan. Terpenoid ditemui tidak saja pada tumbuhan tingkat tinggi, namun juga pada terumbu karang dan mikroba. Struktur terpenoid dibangun oleh molekul isoprena, kerangka terpenoid terbentuk dari dua atau lebih banyak satuan unit isoprena.

Senyawa terpenoid berkisar dari senyawa volatil, yakni komponen minyak atsiri, yang merupakan mono dan seskuiterpen, senyawa yang kurang volatil, yakni diterpen, sampai senyawa nonvolatil seperti triterpenoid dan sterol serta pigmen karotenoid. Baik pada tumbuhan ataupun hewan yang menjadi senyawa dasar untuk biosintesis terpenoid adalah isopentenil pirofosfat.

## TES 2

Pilihlah satu jawaban yang paling tepat!

- 1) Untuk mengidentifikasi adanya steroid tak jenuh dilakukan pengujian....
  - A. Steasny
  - B. Lieberman-burchard
  - C. Pb-asetat
  - D. Mayer
  - E. Wagner
  
- 2) Pengujian yang digunakan untuk membedakan saponin steroid dengan saponin triterpenoid adalah uji....
  - A. Buih
  - B. Lieberman-Burchard
  - C. Salkowski
  - D. Steasny
  - E. Pb-asetat
  
- 3) Pada pengujian suatu tanaman yang mengandung senyawa golongan saponin steroid ditunjukkan dengan adanya warna....
  - A. Hijau biru
  - B. Merah ungu

- C. Kuning muda
  - D. Endapan putih
  - E. Endapan kuning
- 4) Pada pengujian suatu tanaman yang mengandung senyawa golongan saponin triterpenoid ditunjukkan dengan adanya warna....
- A. Hijau biru
  - B. Merah ungu
  - C. Kuning muda
  - D. Endapan putih
  - E. Endapan kuning
- 5) Pada pengujian suatu tanaman yang mengandung senyawa golongan sapogenin jenuh ditunjukkan dengan adanya warna....
- A. Hijau biru
  - B. Merah ungu
  - C. Kuning muda
  - D. Endapan putih
  - E. Endapan kuning

## Kunci Jawaban Tes

### *Tes 1*

- 1) D
- 2) C
- 3) A
- 4) B
- 5) C

### *Tes 2*

- 1) B
- 2) B
- 3) A
- 4) B
- 5) C

## Daftar Pustaka

Kristanti, dkk, 2008. Buku Ajar Fitokimia. Airlangga University Press, Surabaya.

Sirait, M, 2007. Penuntun fitokimia dalam farmasi. Penerbit ITB, Bandung.

Harborne, J.B. Metode Fitokimia: Penuntun cara modern menganalisis tumbuhan, diterjemahkan oleh Kosasih Padmawinata dan Iwang Soediro. Penerbit ITB, Bandung.

## **BAB IX EKSTRAKSI**

*Lully Hanni Endarini, M.Farm, Apt*

### **PENDAHULUAN**

Modul bahan ajar cetak bab ke sembilan ini akan memandu Anda untuk mempelajari tentang ekstraksi. Pembahasan akan ditekankan pada pengertian dan metode ekstraksi pada senyawa dalam tanaman.

Secara alamiah, bahan aktif selalu berada bersama-sama dengan senyawa yang lain di dalam jaringan dan sel tanaman. Cara untuk mendapatkan senyawa tersebut adalah dengan teknik ekstraksi. Produk ekstraksi yang dihasilkan dari proses ekstraksi jaringan tanaman dapat berupa cairan yang tidak murni, semisolid atau serbuk yang diperuntukkan bagi pemakaian luar ataupun oral.

Agar kegiatan pembelajaran Anda berjalan lancar, pelajari materi bab 9 ini dengan sungguh-sungguh. Setelah selesai melakukan pembelajaran dengan seksama, Anda diharapkan dapat:

1. Menjelaskan tentang teknik ekstraksi konvensional
2. Menjelaskan tentang teknik ekstraksi non-konvensional

Untuk membantu Anda mencapai kompetensi di atas, materi dalam bab 9 ini dikemas dalam 2 topik sebagai berikut:

- Topik 1. Teknik Ekstraksi Konvensional
- Topik 2. Teknik Ekstraksi Non-Konvensional.



## Topik 1

# Teknik Ekstraksi Konvensional

Pemilihan teknik ekstraksi bergantung pada bagian tanaman yang akan diekstraksi dan bahan aktif yang diinginkan. Oleh karena itu, sebelum ekstraksi dilakukan perlu diperhatikan keseluruhan tujuan melakukan ekstraksi. Tujuan dari suatu proses ekstraksi adalah untuk memperoleh suatu bahan aktif yang tidak diketahui, memperoleh suatu bahan aktif yang sudah diketahui, memperoleh sekelompok senyawa yang struktur sejenis, memperoleh semua metabolit sekunder dari suatu bagian tanaman dengan spesies tertentu, mengidentifikasi semua metabolit sekunder yang terdapat dalam suatu makhluk hidup sebagai penanda kimia atau kajian metabolisme. Sebaiknya untuk analisis fitokimia, harus digunakan jaringan tanaman yang segar. Beberapa menit setelah dikumpulkan, bahan tanaman itu harus dicemplungkan ke dalam alkohol mendidih. Kadang-kadang, tanaman yang ditelaah tidak tersedia dan bahan mungkin harus disediakan oleh seruang pengumpul di benua lain. Dalam hal demikian, jaringan yang diambil segar harus disimpan kering di dalam kantong plastik dan biasanya akan tetap dalam keadaan baik untuk dianalisis setelah beberapa hari dalam perjalanan dengan pos udara.

Teknik ekstraksi yang ideal adalah teknik ekstraksi yang mampu mengekstraksi bahan aktif yang diinginkan sebanyak mungkin, cepat, mudah dilakukan, murah, ramah lingkungan dan hasil yang diperoleh selalu konsisten jika dilakukan berulang-ulang. Adapun teknik ekstraksi konvensional antara lain, adalah:

### 1. Maserasi

Maserasi dilakukan dengan melakukan perendaman bagian tanaman secara utuh atau yang sudah digiling kasar dengan pelarut dalam bejana tertutup pada suhu kamar selama sekurang-kurangnya 3 hari dengan pengadukan berkali-kali sampai semua bagian tanaman yang dapat larut melarut dalam cairan pelarut. Pelarut yang digunakan adalah alkohol atau kadang-kadang juga air. Campuran ini kemudian disaring dan ampas yang diperoleh dipress untuk memperoleh bagian cairnya saja. Cairan yang diperoleh kemudian dijernihkan dengan penyaringan atau dekantasi setelah dibiarkan selama waktu tertentu. Keuntungan proses maserasi diantaranya adalah bahwa bagian tanaman yang akan diekstraksi tidak harus dalam wujud serbuk yang halus, tidak diperlukan keahlian khusus dan lebih sedikit kehilangan alkohol sebagai pelarut seperti pada proses perkolasi atau sokhletasi. Sedangkan kerugian proses maserasi adalah perlunya dilakukan penggojogan/pengadukan, pengepresan dan penyaringan, terjadinya residu pelarut di dalam ampas, serta mutu produk akhir yang tidak konsisten.

### 2. Infusi

Infusi dibuat dengan maserasi bagian tanaman dengan air dingin atau air mendidih dalam jangka waktu yang pendek. Pemilihan suhu infus tergantung pada ketahanan senyawa

bahan aktif yang selanjutnya segera digunakan sebagai obat cair. Hasil infus tidak bisa digunakan dalam jangka waktu yang lama karena tidak menggunakan bahan pengawet. Namun pada beberapa kasus, hasil infusi (larutan infus) dipekatkan lagi dengan pendidihan untuk mengurangi kadar airnya dan ditambah sedikit alkohol sebagai pengawet.

### **3. Pemasakan**

Proses pemasakan merupakan proses maserasi yang dilakukan dengan pemanasan secara perlahan-lahan selama proses dekantasi. Proses ini dilakukan jika bahan aktif dalam bagian tanaman tidak mengalami kerusakan oleh pemanasan hingga mencapai suhu di atas suhu kamar. Dengan penggunaan sedikit panas, maka efisiensi pelarut dalam mengekstrak bahan aktif dapat meningkat.

### **4. Dekoksi**

Pada proses dekoksi, bagian tanaman yang berupa batang, kulit kayu, cabang, ranting, rimpang atau akar direbus dalam air mendidih dengan volume dan selama waktu tertentu kemudian didinginkan dan ditekan atau disaring untuk memisahkan cairan ekstrak dari ampasnya. Proses ini sesuai untuk mengekstrak bahan bioaktif yang dapat larut dalam air dan tahan terhadap panas. Ekstrak Ayurveda yang disebut quath atau kawath diperoleh melalui proses dekoksi. Rasio antara massa bagian tanaman dengan volume air biasanya 1:4 atau 1:16. Selama proses perebusan terjadi penguapan air perebus secara terus-menerus, sehingga volume cairan ekstrak yang diperoleh biasanya hanya seperempat dari volume semula. Ekstrak yang pekat ini selanjutnya disaring dan segera digunakan atau diproses lebih lanjut.

### **5. Perkolasi**

Perkolasi merupakan teknik yang paling sering digunakan untuk mengekstrak bahan aktif dari bagian tanaman dalam penyediaan tinktur dan ekstrak cair. Sebuah perkolator, biasanya berupa silinder yang sempit dan panjang dengan kedua ujungnya berbentuk kerucut yang terbuka. Bagian tanaman yang akan diekstrak dibasahi dengan sejumlah pelarut yang sesuai dan dibiarkan selama kurang lebih 4 jam dalam tangki tertutup. Selanjutnya, bagian tanaman ini dimasukkan ke dalam perkolator dan bagian atas perkolator ditutup. Sejumlah pelarut biasanya ditambahkan hingga membentuk lapisan tipis di bagian tanaman yang akan diekstrak. Bagian tanaman ini dibiarkan mengalami maserasi selama 24 jam dalam perkolator tertutup. Setelah itu, cairan hasil perkolasi dibiarkan keluar dari perkolator dengan membuka bagian pengeluaran (tutup bawah) perkolator. Sejumlah pelarut ditambahkan lagi (seperti membilas) sesuai dengan kebutuhan hingga cairan ekstrak yang diperoleh menjadi kurang lebih tiga per empat dari volume yang diinginkan dalam produk akhir. Ampas ditekan/dipress, dan cairan yang diperoleh ditambahkan ke dalam cairan ekstrak. Selanjutnya, sejumlah pelarut ditambahkan lagi ke dalam cairan ekstrak untuk memperoleh ekstrak dengan volume yang diinginkan. Campuran ekstrak yang diperoleh dijernihkan dengan penyaringan atau sedimentasi dengan dilanjutkan dengan dekantasi.

## **6. Ekstraksi kontinyu dengan pemanasan (sokhletasi)**

Pada teknik ekstraksi ini, bagian tanaman yang sudah digiling halus dimasukkan ke dalam kantong berpori (thimble) yang terbuat dari kertas saring yang kuat dan dimasukkan ke dalam alat sokhlet untuk dilakukan ekstraksi. Pelarut yang ada dalam labu akan dipanaskan dan uapnya akan mengembun pada kondenser.

Embunan pelarut ini akan merayap turun menuju kantong berpori yang berisi bagian tanaman yang akan diekstrak. Kontak antara embunan pelarut dan bagian tanaman ini menyebabkan bahan aktif terekstraksi. Ketika ketinggian cairan dalam tempat ekstraksi meningkat hingga mencaapai puncak kapiler maka cairan dalam tempat ekstraksi akan tersedot mengalir ke labu selanjutnya.

Proses ini berlangsung secara terus-menerus (kontinyu) dan dijalankan sampai tetesan pelarut dari pipa kapiler tidak lagi meninggalkan residu ketika diuapkan. Keuntungan dari proses ini jika dibandingkan dengan proses-proses yang telah dijelaskan sebelumnya adalah dapat mengekstrak bahan aktif dengan lebih banyak walaupun menggunakan pelarut yang lebih sedikit. Hal ini sangat menguntungkan jika ditinjau dari segi kebutuhan energi, waktu dan ekonomi. Pada skala kecil, proses ini hanya dijalankan secara batch. Namun, proses ini akan lebih ekonomis jika dioperasikan secara kontinyu dengan skala menengah atau besar.

Beberapa keuntungan ekstraksi sokhletasi adalah sampel bagian tanaman terus-menerus berkontak dengan embunan pelarut segar yang turun dari kondenser sehingga selalu mengubah kesetimbangan dan mempercepat perpindahan massa bahan aktif, suhu ekstraksi cenderung tinggi karena panas yang diberikan pada labu destilasi akan mencapai sebagian ruang ekstraksi, tidak memerlukan penyaringan setelah tahap leaching, kapasitas alat ekstraksi dapat ditingkatkan dengan melakukan ekstraksi secara kontinyu atau paralel karena harga peralatannya cukup murah, dan bahkan mampu mengekstraksi sampel yang jauh lebih banyak jika dibandingkan dengan teknik ekstraksi yang baru, peralatan dan pengoperasian alatnya sederhana sehingga hanya memerlukan sedikit latihan untuk mengoperasikan alat ekstraksi dengan baik, ekstraksi sokhlet tidak bergantung pada bagian tanaman yang akan diekstrak. Kelemahan ekstraksi dengan sokhlet ini adalah jika dibandingkan dengan teknik ekstraksi yang lain maka teknik ekstraksi ini memerlukan ekstraksi yang panjang dan pelarut yang banyak. Hal ini menyebabkan timbulnya biaya tambahan untuk membuang/mengolah sisa pelarut dan kemungkinan terjadinya pencemaran lingkungan. Karena sampel diekstraksi pada titik didih pelarut dalam jangka waktu yang cukup lama, maka bahan aktif yang tidak tahan panas dapat mengalami dekomposisi. Alat ekstraksi sokhlet tidak mempunyai pengaduk untuk mempercepat proses ekstraksi. Penguapan/pemekatan ekstrak perlu dilakukan karena ekstraksi dengan sokhlet menggunakan pelarut dalam jumlah besar. Teknik ekstraksi ini juga dibatasi oleh selektivitas pelarut dan susah dioperasikan secara otomatis.

## **7. Ekstraksi dengan alkohol teknis secara fermentasi**

Beberapa bahan obat Aryurveda, seperti asava dan arista dibuat dengan teknik fermentasi dalam mengekstrak bahan aktifnya. Ekstraksi dilakukan dengan merendam

bagian tanaman baik dalam bentuk serbuk atau dekoksi selama waktu tertentu sehingga terjadi fermentasi dan pembentukan alkohol secara insitu. Pada saat bersamaan, juga terjadi ekstraksi bahan aktif dari bagian tanaman tersebut. Alkohol yang terbentuk juga berfungsi sebagai pengawet. Jika fermentasi dilakukan dalam bejana dari tanah liat, maka bejana tersebut sebaiknya bukan yang baru atau bejana tersebut harus pernah digunakan terlebih dahulu untuk merebus air. Dalam skala besar, tong kayu, ceret porselin atau tangki dari logam digunakan sebagai pengganti bejana dari tanah liat. Dalam Aryurveda, teknik ekstraksi ini belum dibakukan. Namun dengan perkembangan teknologi fermentasi yang semakin mutakhir, teknik ekstraksi ini dapat dibakukan dalam produksi bahan aktif dari tanaman obat.

### **8. Ekstraksi kontinyu secara lawan arah**

Dalam ekstraksi secara lawan arah, maka bagian tanaman yang akan diekstrak dan masih segar dihancurkan dengan mesin pencabik bergigi untuk membentuk luluhan (slurry). Bahan dalam bentuk slurry ini kemudian digerakkan ke satu arah dalam suatu ekstraktor berbentuk silinder sehingga berkontak dengan pelarut. Semakin jauh bahan ini bergerak, maka semakin pekat ekstrak yang diperoleh. Ekstrak dengan kepekatan tertentu akan keluar dari salah satu ujung ekstraktor, sedangkan ampas akan keluar pada ujung yang lainnya. Ekstraksi total dapat terjadi jika jumlah bahan, pelarut dan laju alir pelarutnya dioptimalkan. Proses ini sangat efisien, hanya memerlukan waktu yang singkat dan tidak beresiko terhadap suhu tinggi. Beberapa keuntungan dari ekstraksi ini adalah setiap unit massa bagian tanaman dapat diekstrak dengan pelarut yang lebih sedikit jika dibandingkan dengan teknik ekstraksi maserasi, dekoksi dan perkolasi; teknik ini pada umumnya dilakukan pada suhu kamar sehingga meminimalkan bahan aktif yang rentan terhadap panas terpapar secara langsung dengan panas; penggilingan bahan tanaman dilakukan dalam keadaan basah, sehingga panas yang timbul selama penumbukan/pemecahan diambil oleh air yang terkandung di dalamnya. Hal ini juga meminimalkan bahan aktif yang rentan terhadap panas terpapar oleh panas secara langsung; teknik ekstraksi ini dipandang lebih efisien jika dibandingkan dengan ekstraksi dengan perlakuan panas secara kontinyu.

### **LATIHAN**

Untuk memperdalam pemahaman Anda mengenai materi pembelajaran di atas, kerjakanlah latihan berikut!

- 1) Apayang dimaksud dengan ekstraksi?
- 2) Apa yang dimaksud dengan teknik ekstraksi konvensional?
- 3) Sebutkan teknik ekstraksi konvensional!
- 4) Apa yang dimaksud dengan maserasi?
- 5) Apa keuntungan teknik maserasi?

## RINGKASAN

Pemilihan teknik ekstraksi bergantung pada bagian tanaman yang akan diekstraksi dan bahan aktif yang diinginkan. Oleh karena itu, sebelum ekstraksi dilakukan perlu diperhatikan keseluruhan tujuan melakukan ekstraksi. Tujuan dari suatu proses ekstraksi adalah untuk memperoleh suatu bahan aktif yang tidak diketahui, memperoleh suatu bahan aktif yang sudah diketahui, memperoleh sekelompok senyawa yang struktur sejenis, memperoleh semua metabolit sekunder dari suatu bagian tanaman dengan spesies tertentu, mengidentifikasi semua metabolit sekunder yang terdapat dalam suatu makhluk hidup sebagai penanda kimia atau kajian metabolisme.

## TES 1

Pilihlah satu jawaban yang paling tepat!

- 1) Penyarian zat aktif yang dilakukan dengan cara merendam serbuk simplisia dalam cairan penyari yang sesuai selama tiga hari pada temperatur kamar terlindung dari cahaya, cairan penyari akan masuk ke dalam sel melewati dinding sel merupakan prinsip dari metode...
  - A. maserasi
  - B. perkolasi
  - C. refluks
  - D. sokhletasi
  - E. destilasi uap
  
- 2) Berikut ini adalah termasuk metode maserasi dengan modifikasi, *kecuali* modifikasi maserasi...
  - A. melingkar
  - B. digesti
  - C. kotak
  - D. Melingkar Bertingkat
  - E. segitiga
  
- 3) Yang termasuk keuntungan metode maserasi adalah ...
  - A. terjadi reaksi penguraian
  - B. pemanasannya dapat di atur
  - C. terlampaunya kelarutan zat dalam pelarut
  - D. dapat di lakukan dalam skala besar
  - E. cepat
  
- 4) Cara penyarian dengan mengalirkan penyari melalui serbuk simplisia yang telah dibasahi merupakan pengertian metode...

- A. maserasi
  - B. perkolasi
  - C. refluks
  - D. sokhletasi
  - E. destilasi uap
- 5) Membutuhkan volume total pelarut yang besar dan sejumlah manipulasi dari operator. merupakan kerugian dari metode.....
- A. maserasi
  - B. perkolasi
  - C. refluks
  - D. sokhletasi
  - E. destilasi uap

## Topik 2

### Teknik Ekstraksi Non-Konvensional

#### 1. Ekstraksi berbantu gelombang ultrasonik (*ultrasound assisted extraction/USE*)

Teknik ekstraksi ini dilakukan dengan bantuan gelombang ultrasonik dengan frekuensi 20-2000 kHz untuk meningkatkan permeabilitas sel tanaman dan membangkitkan kavitasi. Seperti gelombang pada umumnya, gelombang ultrasonik bergerak melalui suatu media dengan mekanisme kompresi dan ekspansi. Langkah ekspansi menarik molekul-molekul pelarut untuk bergerak menjauh. Langkah ekspansi menghasilkan gelembung-gelembung dalam cairan pelarut sehingga menyebabkan penurunan tekanan. Proses ini menghasilkan sebuah fenomena yang disebut dengan kavitasi, yang berarti pembentukan, pertumbuhan, dan pemecahan gelembung. Pada tempat-tempat yang dekat dengan batas partikel padatan, celah antar gelembung pecah secara asimetrik dan menghasilkan gerakan cairan pelarut seperti jet yang sangat cepat. Lucutan jet pelarut inilah yang sangat berperan dalam penetrasi pelarut pada permukaan partikel bagian tanaman yang diekstraksi. Energi yang dihasilkan dari pengubahan energi kinetik yang dimiliki oleh gerakan gelembung menjadi energi kalor/panas sangatlah besar. Atas dasar prinsip inilah, ekstraksi berbantu gelombang ultrasonik dikembangkan. Tetapi, hanya cairan dan cairan yang mengandung padatan saja yang dapat mengalami efek kavitasi. Peralatan ekstraksi dengan gelombang ultrasonik terdiri dari sebuah bejana ekstraksi yang dilengkapi dengan pembangkit gelombang ultrasonik dan waterbath yang mempunyai pengatur suhu. Dengan adanya energi ultrasonik, maka ekstraksi berbantu gelombang ultrasonik mempunyai kelebihan dalam mengeluarkan senyawa organik dan anorganik dari matriks bagian tanaman. Mekanismenya diperkirakan melalui terjadinya intensifikasi perpindahan massa dan percepatan pelarut dalam mengakses senyawa bahan aktif yang terkandung dalam sel-sel bagian tanaman. Mekanisme ekstraksi dengan model ini melibatkan dua fenomena fisik, yaitu difusi melalui dinding sel bagian tanaman dan pengeluaran isi sel oleh pelarut setelah dinding sel pecah. Kelebihan ekstraksi dengan model ini adalah waktu ekstraksi singkat, rendahnya energi yang digunakan dan sedikitnya pelarut yang diperlukan. Energi ultrasonik berperan besar dalam menciptakan pencampuran yang efektif, perpindahan energi yang cepat, menurunkan gradien termal dan suhu ekstraksi, sangat selektif dalam mengekstraksi bahan aktif, ukuran peralatan yang kompak/kecil, respon yang lebih cepat pada sistem kendali, start-up yang cepat, kapasitas ekstraksi yang bisa diperbesar dan dapat dihilangkannya beberapa tahapan yang tidak perlu. Salah satu kelemahan ekstraksi ini selain biayanya yang besar juga menurunnya bahan aktif sebagai akibat dari terbentuknya radikal bebas dan perubahan molekul bahan obat yang diekstrak karena paparan energi ultrasonik dengan frekuensi lebih dari 20 kHz.

## **2. Ekstraksi berbantu medan listrik berdenyut (*pulsed-electric field extraction/PEF*)**

Pada satu dasawarsa terakhir, teknik ekstraksi ini telah banyak digunakan dalam proses pengepresan, pengeringan, dan ekstraksi. Prinsipnya adalah bahwa denyutan medan listrik akan merak struktur membran sel untuk mempermudah keluarnya bahan aktif dan matriks bagian tanaman. Ketika sel hidup berada dalam lingkungan medan listrik, maka sebuah muatan listrik akan bergerak melintasi membran sel. Berdasarkan karakteristik dipol pada molekul membran, maka potensial listrik akan memisahkan molekul senyawa bahan aktif atas dasar muatan mereka dalam membran sel. Setelah muatan listrik dalam membran melampaui nilai muatan listrik kritis sekitar 1 volt, terjadi tolak-menolak antara molekul yang membawa muatan sehingga membentuk pori-pori pada bagian membran yang lemah dan menyebabkan kenaikan permeabilitas yang sangat drastis. Efektivitas teknik ekstraksi ini sangat tergantung pada kekuatan medan listrik, energi listrik yang digunakan, jumlah denyutan, suhu dan karakteristik bagian tanaman yang diekstraksi. Teknik ini mampu untuk mengurangi terjadinya degradasi pada senyawa yang tidak tahan panas, meningkatkan rendemen ekstraksi dan mengurangi waktu ekstraksi.

## **3. Ekstraksi berbantu enzim (*enzyme assisted extraction/EAE*)**

Senyawa-senyawa yang tidak dapat terjangkau dengan pelarut selama ekstraksi dengan teknik konvensional, dapat dilakukan hidrolisis dengan bantuan enzim sebagai perlakuan awal untuk membantu melepaskan senyawa bahan aktif yang terikat oleh ikatan hidrogen dan ikatan hidrofobik, sehingga dapat meningkatkan rendemen ekstraksi. Penambahan enzim tertentu, seperti selulase,  $\beta$ -glukosidase,  $\beta$ -glukonase,  $\alpha$ -amilase dan pektinase selama proses ekstraksi dapat meningkatkan rendemen ekstraksi. Beberapa enzim dapat menghidrolisis dan mendegradasi dinding sel sehingga membantu mempercepat keluarnya senyawa bahan aktif dari dalam sel. Selulosa, hemiselulosa dan pektin dapat dihidrolisis menggunakan enzim selulose,  $\beta$ -glukosidase dan pektinase. Hal ini disebabkan oleh aktivitas enzim-enzim tersebut yang mampu merusak dinding sel dan menghidrolisis bantalan polisakarida dan lemak.

Teknik ekstraksi ini pada umumnya digunakan untuk mengekstraksi minyak yang terdapat di dalam berbagai jenis biji-bijian. Faktor-faktor yang memengaruhi keberhasilan ekstraksi dengan teknik ini adalah komposisi dan konsentrasi enzim, ukuran partikel bagian tanaman yang akan diekstraksi, rasio padatan dengan air, waktu hidrolisis, dan kadar air dalam partikel. Teknik ini merupakan teknik yang ramah lingkungan karena untuk mengekstraksi senyawa bahan aktif dan minyak menggunakan air sebagai pelarut bukan pelarut organik. Selain itu, teknik ini menggunakan pelarut yang tidak mudah terbakar dan tidak beracun.



#### **4. Ekstraksi berbantu gelombang mikro (*microwave assisted extraction/MAE*)**

Ekstraksi ini merupakan teknik ekstraksi untuk mengekstraksi bahan aktif dari berbagai jenis bahan baku menggunakan pelarut cair yang sesuai dengan bantuan gelombang mikro. Gelombang mikro merupakan medan elektromagnet dengan rentang frekuensi 300 MHz hingga 300 GHz. Gelombang mikro terdiri dari dua medan yang beresilasi saling tegak lurus, yaitu medan listrik dan medan magnet.

Prinsip pemanasan menggunakan gelombang mikro adalah didasarkan pada tumbukan secara langsung pada bahan-bahan polar. Beberapa keuntungan mengekstraksi dengan teknik ini adalah laju pemanasan yang lebih cepat, gradien suhu yang rendah, ukuran peralatan lebih kecil dan rendemen ekstraksi yang tinggi. Teknik ekstraksi ini lebih selektif dalam mengekstraksi bahan organik dan organometalik yang berikatan sangat kuat dengan matriks induknya. Teknik ekstraksi ini juga ramah lingkungan karena menggunakan pelarut dalam jumlah sedikit. Optimasi ekstraksi dengan metode ini didasarkan pada jenis pelarut, konsentrasi pelarut, ukuran partikel matriks bagian tanaman, waktu dan daya pembangkit gelombang mikro untuk meningkatkan kemampuan ekstrak bahan aktif dalam menyumbangkan elektron.

#### **5. Ekstraksi dengan cairan pelarut bertekanan (*pressurized liquid extraction/PLE*)**

Pada prinsipnya, teknik ekstraksi ini menggunakan tekanan tinggi untuk menjaga agar pelarut tetap berupa cairan meskipun berada pada suhu yang lebih tinggi daripada titik didihnya. Teknik ekstraksi ini membutuhkan sedikit pelarut karena pengoperasiannya pada suhu dan tekanan yang tinggi sehingga mempercepat proses ekstraksi. Suhu yang tinggi meningkatkan kelarutan bahan aktif dalam pelarut, laju perpindahan massa, menurunkan viskositas dan tegangan permukaan pelarut. Hal inilah yang menyebabkan tingginya laju ekstraksi pada teknik ekstraksi dengan cairan pelarut bertekanan. Penggunaan pelarut yang hanya sedikit menjadikan teknik ekstraksi ini digolongkan sebagai teknik ekstraksi yang ramah lingkungan.

#### **6. Ekstraksi dengan *fluida superkritik***

Pada dasarnya, setiap bahan dapat berada dalam wujud padat, cair dan gas. Keadaan superkritik merupakan suatu keadaan yang khas dan hanya dapat dicapai oleh suatu bahan pada suhu dan tekanan di atas titik kritiknya. Titik kritik didefinisikan sebagai suatu suhu dan tekanan yang pada keadaan tersebut suatu bahan tidak dapat dibedakan antara fase cair dan gas. Pada keadaan superkritik, sifat fisik yang dimiliki oleh suatu bahan dalam fase gas dan fase cair tidak ada lagi, sehingga bahan tersebut juga tidak dapat dicirikan dengan mengubah nilai suhu dan tekanannya. Fluida superkritik mempunyai nilai tetapan difusi, viskositas dan tegangan permukaan seperti gas, tetapi densitas dan daya ekstraksi senyawa dari sumbernya dalam waktu yang singkat dan rendemennya yang tinggi. Ekstraksi dengan metode ini dapat mengurangi penggunaan pelarut organik dan menaikkan kapasitas

produksi. Keuntungan dengan menggunakan metode ini adalah fluida superkritik mempunyai tetapan difusi yang lebih tinggi, tetapi viskositas dan tegangan permukaannya lebih rendah daripada pelarut organik yang berwujud cair. Hal ini mempermudah penetrasinya ke dalam tanaman dan meningkatkan laju perpindahan massa. Oleh karena itu, waktu ekstraksi dengan fluida superkritik lebih pendek jika dibandingkan dengan ekstraksi konvensional; kontak antara fluida superkritik dengan bagian tanaman yang diekstraksi secara terus-menerus dapat menyebabkan ekstraksi berlangsung sempurna; karena daya larutnya dapat diatur dengan mengubah nilai suhu dan tekanan sistemnya, maka selektivitas fluida superkritik lebih tinggi daripada pelarut organik cair biasa; pemisahan solut bahan aktif dari pelarut dapat dilakukan dengan menurunkan tekanan fluida superkritik, sehingga proses ini mudah dan hemat waktu ekstraksi; ekstraksi dapat dilakukan pada suhu rendah, sehingga mengurangi resiko kerusakan senyawa bahan aktif oleh panas dan pelarut organik; ekstraksi dengan fluida superkritik dapat dilakukan baik untuk matriks bagian tanaman dalam jumlah besar maupun kecil; penggabungan teknologi ekstraksi dengan fluida superkritik dengan sistem kromatografi dapat dilakukan secara online, sehingga sistem ini sangat sesuai untuk senyawa bahan aktif yang sangat mudah menguap; ekstraksi ini hanya menggunakan sedikit pelarut organik; dapat direcycle dan digunakan kembali sehingga mengurangi pembentukan limbah; ekstraksi ini dapat dirangkai untuk keperluan tertentu, mulai dari skala miligram untuk proses laboratorium hingga berskala ton dalam industri. Parameter yang harus dikendalikan dalam teknik ini adalah suhu, tekanan, ukuran partikel matriks bagian tanaman, kadar air tanaman yang akan diekstraksi, waktu, laju alir volumetrik karbondioksida dan rasio massa pelarut terhadap bagian tanaman yang diekstraksi. Selain itu, teknik pengumpulan analit, penggunaan pelarut, laju alir pelarut, pengendalian laju pelarut dan tekanan serta pembatas kolom ekstraksi juga turut berperan dalam meningkatkan efisiensi ekstraksi. Recovery bahan aktif biasanya meningkat seiring dengan meningkatnya suhu dan tekanan ekstraksi.

## **7. Proses fitonik**

Proses fitonik merupakan proses ekstraksi yang baru dan menggunakan pelarut hidrofluorokarbon. Teknik ekstraksi ini menawarkan beberapa keuntungan dari segi kelestarian lingkungan, kesehatan dan keamanan jika dibandingkan dengan teknik ekstraksi konvensional untuk menghasilkan minyak atsiri, perisa dan ekstrak tanaman. Bahan aktif yang diekstrak dari bagian tanaman dengan teknik ini, umumnya adalah bahan pengharum dalam minyak atsiri, bahan aktif antara, ekstrak antibiotik, oleoresin, pewarna alami, perisa dan ekstrak fitofarmaka yang bisa langsung digunakan tanpa perlakuan lanjutan baik secara fisik maupun kimia. Selain untuk mengekstraksi, teknik ini juga digunakan untuk memurnikan ekstrak kasar dari proses ekstraksi yang lain dari lilin, pengotor dan biosida. Proses ekstraksi dengan metode ini sangat menguntungkan karena pelarut dapat diatur sesuai dengan keperluannya. Pelarut lain yang sudah dimodifikasi kepolarannya juga dapat digunakan untuk mengekstrak berbagai jenis bahan aktif dengan selektivitas yang tinggi. Pada umumnya, bahan aktif yang diekstrak dengan teknik ini hanya mengandung residu pelarut

yang sangat rendah (kurang dari 20 ppb) sehingga sering tidak terdeteksi. Pelarut yang digunakan dalam teknik ini tidak bersifat asam atau basa, sehingga hampir tidak ada potensi terjadi reaksi kimia antara pelarut dengan bahan aktif yang diekstrak. Alat ekstraksi fitonik ditutup dengan sangat rapat sehingga dapat didaur ulang dan dipungut kembali seluruhnya pada akhir proses ekstraksi tanpa terjadi kebocoran yang dapat menyebabkan lepasnya pelarut ke lingkungan. Jika terjadi kebocoran sekalipun, pelarut tidak mengandung klorin sehingga tidak membahayakan lapisan ozon. Satu-satunya peralatan yang disediakan adalah energi listrik. Sisa bagian tanaman yang tidak terekstrak biasanya kering dan ramah lingkungan. Keunggulan teknik ini adalah produk bahan aktif yang dihasilkan tidak rusak karena tidak terpapar dengan suhu tinggi; tidak memerlukan penghampaan sehingga tidak terjadi kehilangan bahan volatil yang berharga; proses berlangsung pada pH netral dan tanpa oksigen sehingga produk bahan aktif tidak mengalami kerusakan akibat reaksi hidrolisis atau oksidasi; mempunyai selektifitas yang tinggi, kondisi operasi mudah diatur sehingga produk bahan aktif yang diinginkan juga bisa diperkirakan dengan baik; ramah lingkungan karena pelarut yang digunakan tidak mudah terbakar, tidak beracun, tidak menyebabkan emisi gas-gas berbahaya ke atmosfer dan bahan sisa tanaman bersifat tidak berbahaya dan tidak menimbulkan masalah pada lingkungan; murah karena tidak memerlukan banyak energi listrik dan keseluruhan pelarut yang digunakan dapat didaur ulang dan dipungut kembali. Teknik ini biasanya diterapkan pada bidang bioteknologi (produksi antibiotik), industri obat herbal, makanan, minyak atsiri dan perisa serta pada produksi bahan aktif lain. Teknik ekstraksi ini juga digunakan pada pemurnian ekstrak kasar bahan aktif dari proses ekstraksi lainnya serta dalam penghilangan biosida dan pestisida dari biomassa.

## **LATIHAN**

Untuk memperdalam pemahaman Anda mengenai materi pembelajaran di atas, kerjakanlah latihan berikut!

- 1) Bagaimana prinsip kerja ekstraksi gelombang ultrasonik?
- 2) Apa itu kavitasi?
- 3) Bagaimana prinsip kerja ekstraksi dengan medan listrik berdenyut?
- 4) Sebutkan contoh enzim pada ekstraksi berbantu enzim!
- 5) Bagaimana prinsip kerja ekstraksi dengan gelombang mikro?

## **RINGKASAN**

Adanya perkembangan jaman yang disertai dengan perkembangan teknologi mengakibatkan terjadi perubahan pada teknik ekstraksi. Ekstraksi yang semula membutuhkan waktu yang cukup lama dan alat yang banyak, sekarang dapat lebih cepat dengan berbagai macam teknik modern yang memudahkan proses ekstraksi.

## TES 2

Pilihlah satu jawaban yang paling tepat!

- 1) Bahan tanaman yang dapat diekstraksi dengan proses fitonik adalah yang mengandung residu pelarut yang....
  - A. kurang dari 20 ppb
  - B. kurang dari 200 ppb
  - C. lebih dari 20 ppb
  - D. lebih dari 200 ppb
  - E. sama dengan 20 ppb
  
- 2) Yang dimaksud dengan titik kritik pada ekstraksi dengan fluida kritik adalah suatu suhu dan tekanan yang pada keadaan tersebut suatu bahan tidak dapat dibedakan antara fase ...
  - A. cair dan padat
  - B. cair dan minyak
  - C. cair dan gas
  - D. cair dan cair
  - E. padat dan gas
  
- 3) Proses fitonik merupakan proses ekstraksi yang baru dan menggunakan pelarut yaitu...
  - A. Metanol
  - B. Hidrofluorokarbon
  - C. Etanol
  - D. Kloroform
  - E. Etil asetat
  
- 4) Prinsip kerja ekstraksi dengan tekanan tinggi adalah suhu yang tinggi...
  - A. meningkatkan kelarutan bahan aktif dalam pelarut, laju perpindahan massa, menurunkan viskositas dan tegangan permukaan pelarut
  - B. menurunkan kelarutan bahan aktif dalam pelarut, laju perpindahan massa, menurunkan viskositas dan tegangan permukaan pelarut
  - C. menurunkan kelarutan bahan aktif dalam pelarut, laju perpindahan massa, menurunkan viskositas dan tegangan permukaan pelarut
  - D. meningkatkan kelarutan bahan aktif dalam pelarut, laju perpindahan massa, menaikkan viskositas dan tegangan permukaan pelarut
  - E. meningkatkan kelarutan bahan aktif dalam pelarut, menurunkan laju perpindahan massa, menurunkan viskositas dan tegangan permukaan pelarut
  
- 5) Berikut adalah keuntungan ekstraksi dengan gelombang mikro, *kecuali*...
  - A. laju pemanasan yang lebih cepat

- B. gradien suhu yang rendah
- C. ukuran peralatan lebih kecil
- D. rendemen ekstraksi yang tinggi
- E. ekstrak yang dihasilkan lebih pekat

## Kunci Jawaban Tes

### *Tes 1*

- 1) A
- 2) C
- 3) B
- 4) C
- 5) C

### *Tes 2*

- 1) A
- 2) C
- 3) B
- 4) A
- 5) E

## Daftar Pustaka

Cahyo, A, 2015. Teknologi Ekstraksi Senyawa Bahan Aktif dari Tanaman Obat. Plantaxia, Yogyakarta.

Harborne, J.B. Metode Fitokimia: Penuntun cara modern menganalisis tumbuhan, diterjemahkan oleh Kosasih Padmawinata dan Iwang Soediro. Penerbit ITB, Bandung.

Kristanti, dkk, 2008. Buku Ajar Fitokimia. Airlangga University Press, Surabaya.

Sirait, M, 2007. Penuntun fitokimia dalam farmasi. Penerbit ITB, Bandung.

## **BAB X PEMISAHAN**

*Lully Hanni Endarini, M.Farm, Apt*

### **PENDAHULUAN**

Modul bahan ajar cetak bab ke sepuluh ini akan memandu Anda untuk mempelajari tentang ilmu fitokimia. Pembahasan materi mencakup teknik pemisahan senyawa dalam tanaman.

Untuk memisahkan golongan utama kandungan dalam suatu tanaman, maka dibutuhkan teknik pemisahan. Dimana pemisahan tersebut merupakan suatu prosedur yang berdasarkan perbedaan kepolaran yang dapat digunakan. Umumnya pemisahan kandungan tanaman dilakukan dengan menggunakan salah satu dari teknik kromatografi atau gabungan keduanya. Pemilihan teknik tersebut sebagian bergantung pada sifat kelarutan dan keatsirian senyawa yang akan dipisah.

Agar kegiatan pembelajaran berjalan lancar, pelajari materi pada bab 10 ini dengan sungguh-sungguh. Setelah Anda melakukannya, Anda diharapkan dapat:

1. Menjelaskan tentang teknik pemisahan
2. Menjelaskan tentang pemisahan golongan senyawa

Untuk mencapai kompetensi di atas, pembahasan materi dibagi dalam 2 topik, yaitu:

- Topik 1. Teknik Pemisahan
- Topik 2. Pemisahan Golongan Senyawa



## Topik 1

### Teknik Pemisahan

Pemisahan hasil ekstraksi tumbuhan terutama dilakukan dengan salah satu atau gabungan dari beberapa teknik kromatografi. Pemilihan teknik kromatografi sebagian besar bergantung pada sifat kelarutan dan keatsirian senyawa-senyawa yang akan dipisahkan.

Kromatografi adalah suatu metode fisik untuk pemisahan yang didasarkan atas perbedaan afinitas senyawa-senyawa yang sedang dianalisis terhadap dua fasa yaitu fasa stasioner/fasa diam dan fasa mobil/fasa gerak. Jadi, campuran senyawa-senyawa dapat mengalami adsorpsi dan desorpsi oleh fasa dalam secara berturut-turut sehingga secara berurutan fasa gerak juga akan melarutkan senyawa-senyawa tersebut dan proses pemisahan dapat terjadi karena campuran senyawa memiliki kelarutan yang berbeda di antara dua fasa tersebut.

Fasa diam yang digunakan dalam kromatografi dapat berupa zat padat juga berupa zat cair. Silika dan alumina merupakan contoh zat padat yang sering digunakan sebagai fasa diam berkat kemampuannya dalam mengadsorpsi bahan-bahan yang akan dipisahkan (sebagai adsorben).

Keduanya dapat digunakan sebagai bahan pengisi kolom pada kromatografi kolom gravitasi, kromatografi tekanan tinggi dan juga sebagai bahab pembuat lapis tipis untuk KLT. Fasa diam dapat juga berupa zat cair dengan fasa pendukung yang berupa zat padat. Salah satu contoh adalah pada kromatografi kertas dimana fasa diamnya berupa air yang diadsorpsi oleh molekul-molekul selulosa pada kertas (kertas adalah fasa pendukung), sedangkan pada kromatografi gas fasa diam berupa zat padat yang dilekatkan pada kapiler yang stabil terhadap suhu dan fasa diam ini mempunyai pori dan ukuran yang sama.

Fasa gerak dapat berupa gas pada kromatografi gas, dapat juga berupa zat cair seperti pada kromatografi kertas, kromatografi lapis tipis atau kromatografi kolom. Jika fasa mobil berupa gas, maka dinamakan gas vektor/gas pembawa, sedangkan jika berupa zat cair dinamakan eluen/pelarut.

Berdasarkan keadaan/sifat fasa-fasa yang digunakan, dapat dibedakan beberapa jenis kromatografi, antara lain;

- a. Kromatografi cair-padat, dengan fasa gerak cair dan fasa diam padat
- b. Kromatografi gas-padat, dengan fasa gerak gas dan fasa diam padat
- c. Kromatografi cair-cair, dengan fasa gerak cair dan fasa diam cair
- d. Kromatografi gas-cair, dengan fasa gerak gas dan fasa diam cair

Kromatografi gas-padat dan kromatografi gas-cair sering disebut kromatografi gas (GC). Berdasarkan sifat fenomena yang terjadi pada pemisahan, dapat dibedakan dengan kromatografi adsorpsi, kromatografi partisi, kromatografi lapis penukar ion, kromatografi afinitas/filtrasi gel. Berdasarkan teknik pemisahan, dibedakan menjadi kromatografi lapis

tipis (KLT), kromatografi kertas, kromatografi kolom (KK), kromatografi gas, kromatografi cair bertekanan tinggi. Metode pemisahan yang sering digunakan adalah KLT dan KK.

### 1. Kromatografi Lapis Tipis (KLT)

Fenomena yang terjadi pada KLT adalah berdasar pada prinsip adsorpsi. Setelah sampel ditotolkan di atas fasa diam, senyawa-senyawa dalam sampel akan terelusi dengan kecepatan yang sangat bergantung pada sifat senyawa-senyawa tersebut (kemampuan terikat pada fasa diam dan kemampuan larut dalam fasa gerak), sifat fasa diam (kekuatan elektrostatis yang menarik senyawa di atas fasa diam) dan sifat fasa gerak (kemampuan melarutkan senyawa). Pada KLT, secara umum senyawa-senyawa yang memiliki kepolaran rendah akan terelusi lebih cepat daripada senyawa-senyawa yang memiliki kepolaran rendah akan terelusi lebih cepat daripada senyawa-senyawa polar karena senyawa polar terikat lebih kuat pada bahan silika yang mengandung silanol ( $\text{SiOH}_2$ ) yang pada dasarnya memiliki afinitas yang kuat terhadap senyawa polar.

Karena prosesnya yang mudah dan cepat, KLT banyak digunakan untuk melihat kemurnian suatu senyawa organik. Jika analisis dilakukan dengan mengubah pelarut beberapa kali (minimum 3 macam) dan hasil elusi tetap menampilkan satu noda maka dapat dikatakan bahwa sampel yang ditotolkan adalah murni. Selain itu, karena KLT juga dapat menampilkan jumlah senyawa-senyawa dalam campuran sampel (menurut noda yang muncul), maka KLT dapat digunakan untuk mengikuti atau mengontrol jalannya reaksi organik maupun untuk mengontrol proses pemisahan campuran yang dilakukan menggunakan kromatografi kolom. KLT juga merupakan suatu cara yang umum dilakukan untuk memilih pelarut yang sesuai sebelum dilakukan pemisahan menggunakan kromatografi kolom. Jadi, secara ringkas KLT terutama berguna untuk tujuan mencari pelarut yang sesuai untuk kromatografi kolom, analisis fraksi-fraksi yang diperoleh dari kromatografi kolom, memonitor jalannya suatu reaksi kimia, identifikasi senyawa (uji kemurnian).

Beberapa kelengkapan KLT adalah bejana kromatografi yang biasanya terbuat dari kaca dengan bentuk yang bervariasi dan harus dilengkapi dengan penutup yang rapat, fasa diam yang berupa selapis tipis (0,25 mm) silika gel atau adsorben yang lain (alumina, selulosa, kieselguhr) yang dilapiskan di atas sepotong kaca, plastik atau aluminium dengan bantuan sebuah penghubung seperti  $\text{CaSO}_4$  anhidrat, tepung kanji atau suatu polimer organik, sampel sebanyak 1  $\mu\text{l}$  dari larutan encer (2-5%) suatu campuran yang ditotolkan pada satu titik di atas fasa diam (dengan bantuan suatu pipa kapiler) dan titik tersebut letaknya juga di atas batas pelarut. Jika konsentrasi sampel yang ditotolkan terlalu tinggi akan menyebabkan terjadinya tailing. Oleh karena itu, konsentrasi zat yang ditotolkan harus tepat untuk menghasilkan noda yang baik, solven/pelarut/eluen murni atau campuran yang akan mengelusi senyawa-senyawa dalam sampel sepanjang fasa diam. Beberapa hal yang harus diperhatikan dalam pemilihan eluen adalah eluen yang terlalu polar akan mengelusi semua senyawa dalam sampel artinya faktor yang menghambat elusi tidak cukup kuat dan kepolaran senyawa-senyawa dalam sampel berpengaruh terhadap pemilihan eluen (berhubungan dengan sifat kepolarannya) dimana bagian dalam bejana harus dijenuhkan

terlebih dahulu dengan eluen. Selanjutnya adanya penampak noda, terutama digunakan jika yang dipisahkan bukan senyawa-senyawa yang berwarna. Beberapa metode yang biasa digunakan adalah.

- a. Sinar UV dimana beberapa senyawa akan nampak sebagai noda yang berpendar;
- b. Indikator fluoresensi yang sudah terdapat dalam plat lapis tipis yang digunakan (ada tanda GF untuk silika gel) amka plat tersebut akan menjadi berfluoresensi jika diletakkan di bawah lampu UV dan senyawa-senyawa akan muncul sebagai noda gelap;
- c. Iod bereaksi dengan sebagian besar senyawa organik membentuk senyawa kompleks berwarna kuning atau coklat. Noda akan dapat terdeteksi dengan jalan meletakkan plat kering dalam sebuah bejana yang telah berisi kristal iod dan tertutup rapat sehingga bejana jenuh dengan uap iod. Penampak noda ini bersifat umum, dapat digunakan untuk mendeteksi adanya ikatan tunggal. Ikatan rangkap dan aromatis
- d. Atomisasi dilakukan dengan meletakkan suatu pereaksi di atas plat yang akan dapat menyebabkan terjadinya reaksi antara senyawa dengan pereaksi tersebut.

Beberapa pereaksi semprot untuk penampak noda (penyemprotan sebaiknya dilakukan di dalam lemari asam karena beberapa pereaksi bersifat toksik), antara lain:

- a. Anhidrida asam asetat-asam sulfat pekat (pereaksi Lieberman-Burchard) untuk steroid dan triterpenoid, dimana pembuatan 5 ml anhidrida asam asetat dicampur secara hati-hati dengan 5 ml asam sulfat pekat, kemudian campuran ini ditambahkan juga secara hati-hati ke dalam 50 ml etanol absolut. Setiap pencampuran zat dilakukan dengan pendinginan. Dianjurkan untuk emnggunakan pereaksi yang baru setiap pemakaian. Perlakuan setelah penyemprotan adalah dipanaskan selama 10 menit pada 100°C. adanya terpenoid akan ditandai dengan munculnya warna merah sedangkan warna biru untuk steroid
- b. Anisaldehida-asam sulfat untuk gula, steroid dan terpenoid. Dimana pembuatannya adalah dengan menambahkan 1 ml asam sulfat pekat ke dalam 0,5 ml anisaldehida dalam 50 ml asam asetat. Dianjurkan untuk menggunakan pereaksi yang baru setiap pemakaian. Perlakuan setelah penyemprotan adalah dipanaskan pada 100-105°C sampai noda muncul dengan intensitas warna yang maksimum. Latar belakang yang berwarna merah muda dapat dihilangkan dengan membiarkannya terkena uap dari penangas air
- c. Aluminium klorida untuk flavonoid. Dibuat dengan melarutkan 1% aluminium klorida ke dalam etanol. Perlakuan setelah penyemprotan adalah dengan menganalisis noda berfluoresensi kekuningan dengan lampu UV
- d. Antimonklorida untuk flavonoid. Dibuat dengan melarutkan 10% antimon (III) klorida dalam kloroform. Perlakuan setelah penyemprotan adalah dengan menganalisis noda berfluoresensi kekuningan dengan lampu UV
- e. Cerium sulfat-asam sulfat bersifat umum, dapat digunakan untuk semua senyawa organik. Pembuatannya dilakukan dengan mencampurkan cerie sulfat dengan larutan asam sulfat 65%. Perlakuan setelah penyemprotan adalah melakukan pemanasan

selama 15 menit pada 120°C. Untuk pereaksi ini tidak dapat digunakan untuk KLT dengan adsorben alumina

- f. Pereaksi dragendorf (menurut Munier) untuk alkaloid (uji positif ditandai dengan munculnya warna coklat kemerahan) dan senyawa lain yang mengandung nitrogen. Pembuatannya larutan a adalah dengan melarutkan 1,7 gram bismut nitrat basa dengan 20 gram asam tartrat yang dilarutkan dalam 80 ml air. Larutan b adalah dengan melarutkan 16 gram kalium iodida ke dalam 40 ml air. Larutan stok adalah dengan mencampur larutan stok a dan b dengan jumlah yang sama kemudian dicampur dan dapat disimpan selama beberapa bulan dalam lemari pendingin. Pereaksi semprot dibuat dengan 5 ml larutan stok ditambahkan ke dalam larutan 10 gram asam tartrat dalam 50 ml air
- g. Magnesium asetat untuk antrakuinon. Pembuatannya adalah dengan melarutkan 0,5% magnesium asetat dalam metanol. Kemudian perlakuan setelah penyemprotan adalah dengan memansakannya selama 5 menit pada suhu 90°C. noda berwarna oranye-ungu
- h. Potasium hidroksida metanolik untuk kumarin dan antrakuinon. Pembuatannya adalah dengan melarutkan 5% KOH dalam metanol (pereaksi borntreger). Uji positif ditandai dengan munculnya warna merah. Perlakuan setelah penyemprotan adalah dengan menunggu plat hingga kering dan dianalisis menggunakan sinar UV.

Selain kromatografi lapis tipis, biasanya yang sering digunakan seperti uraian di atas, pada penelitian-penelitian fitokimia juga sering digunakan kromatografi lapis tipis preparatif (KLTP) dan kromatografi lapis tipis sentrifugal.

## **2. Kromatografi Lapis Tipis Preparatif (KLTP)**

KLTP merupakan salah satu metode pemisahan yang memerlukan pembiayaan paling murah dan memakai peralatan paling dasar. Walaupun KLTP dapat memisahkan bahan dalam jumlah gram, sebagian besar pemakaian hanya dalam jumlah miligram. Berbagai penelitian telah dilakukan untuk mengetahui pengaruh ketebalan plat yang sering dipakai adalah 0,5-2 mm. ukuran plat biasanya 20 x 20 cm atau 20 x 40 cm. Untuk jumlah sampel 10-100 mg, dapat dipisahkan menggunakan KLTP dengan adsorben silika gel atau aluminium oksida dengan ukuran 20 x 20 cm dan tebal 1 mm. jika tebalnya diduakalikan, maka banyaknya sampel yang dapat dipisahkan bertambah 50%. Seperti halnya KLT biasa, adsorben yang paling umum pada KLTP adalah silika gel.

Plat KLT dapat dibuat sendiri atau dibeli dengan plat sudah terlapis adsorben. Keuntungan membuat plat sendiri adalah bahwa ketebalan dan susunan lapisan dapat diatur sesuai kebutuhan (misalnya dengan menambahkan  $\text{AgNO}_3$  atau buffer). Petunjuk untuk pembuatan plat KLTP biasanya terdapat pada kemasan adsorben yang akan dipakai.

Sebelum ditotolkan pada plat KLTP, sampel dilarutkan terlebih dahulu dalam sedikit pelarut. Pelarut yang baik adalah pelarut yang mudah menguap (n-heksana, diklorometana atau etil asetat) karena jika pelarut yang digunakan tidak mudah menguap, maka akan terjadi pelebaran pita. Konsentrasi sampel juga sebaiknya hanya 5-10%. Sampel yang

ditotolkan harus berbentuk pita yang sesempit mungkin karena baik tidaknya pemisahan juga bergantung pada lebarnya pita. Penotolan dapat dilakukan dengan tangan menggunakan pipa kapiler, dapat juga menggunakan alat penotol otomatis. Untuk pita yang terlanjur terbentuk terlalu lebar dapat dilakukan perbaikan dengan mengelusi plat menggunakan eluen/larutan polar sampai kira-kira 2 cm di atas tempat penotolan, dikeringkan, kemudian elusi dilanjutkan dengan menggunakan pelarut yang diinginkan.

Pilihan pelarut ditentukan berdasarkan pemisahan terbaik pada KLT. Jadi, pelarut yang digunakan pada KLT dapat digunakan langsung pada KLTP jika adsorben yang digunakan juga sama. Fase gerak biner yang sering digunakan pada pemisahan menggunakan KLTP adalah n-heksana-etil asetat, n-heksana-aseton dan kloroform-metanol. Keefisienan pemisahan dapat ditingkatkan dengan cara elusi berulang. Jika elusi pertama telah selesai, pelat dikeringkan kemudian dimasukkan lagi ke dalam bejana. Proses elusi ini dapat diulang beberapa kali.

Kebanyakan adsorben KLTP mengandung fluorescen yang membantu mendeteksi kedudukan pita yang terpisah sepanjang senyawa yang dipisahkan menyerap sinar UV. Untuk senyawa yang tidak menyerap sinar UV dapat dilakukan dengan menutup plat dengan sepotong kaca dan menyemprot salah satu sisi dengan pereaksi penampak noda dan juga menambahkan senyawa pembanding. Pita yang kedudukannya telah diketahui, dikerok dari plat. Selanjutnya senyawa harus diekstraksi dari adsorben dengan pelarut yang sesuai (5ml pelarut untuk 1 gram adsorben). Diupayakan untuk menggunakan pelarut yang paling nonpolar yang mungkin. Harus diperhatikan bahwa makin lama senyawa kontak dengan adsorben, maka makin besar kemungkinan senyawa tersebut mengalami peruraian. Selanjutnya ekstrak yang diperoleh disaring menggunakan corong berkaca masir atau menggunakan membran.

Plat KLT siap pakai yang dibeli biasanya mengandung zat pengikat dan indikator yang susunan kimianya tidak diketahui. Ketika senyawa yang dipisahkan dengan KLTP diekstraksi, zat pengikat dan indikator serta pencemar lainnya kemungkinan besar akan terekstraksi juga. Makin polar pelarut yang digunakan untuk ekstraksi maka makin banyak zat yang tidak diinginkan yang akan ikut terekstraksi. Di samping itu, pelarut yang terlalu polar akan dapat melarutkan adsorben. Beberapa penelitian yang telah dilakukan menyatakan bahwa pencemar yang sering ikut terekstraksi adalah golongan ftalat dan poliester. Untuk menghilangkan pencemar ini, dianjurkan untuk melakukan pemurnian tahap akhir dengan filtrasi gel menggunakan sephadex LH-20.

KLTP klasik mempunyai beberapa kekurangan. Kekurangan yang utama adalah pengambilan senyawa dari plat yang dilakukan melalui proses ekstraksi dari adsorben. Jika yang dikerok dari plat adalah senyawa beracun, maka dapat timbul masalah. Kekurangan yang lain adalah waktu yang diperlukan dalam proses pemisahan yang cukup panjang, adanya pencemar setelah proses ekstraksi senyawa dari adsorben dan biasanya rendemen yang diperoleh berkurang 40-50% dari bahan awal. Untuk mengatasi beberapa masalah tersebut, beberapa pendekatan yang melibatkan kromatografi sentrifugal dapat dicoba.

### 3. Kromatografi sentrifugal

Pada prinsipnya kromatografi sentrifugal adalah kromatografi klasik dengan aliran fasa gerak yang dipercepat oleh gaya sentrifugal. Contoh alat kromatografi ini yang sering dipakai adalah kromatotron. Perbedaan besar antara kromatotron dengan KLT sentrifugal lainnya adalah bahwa pada rotornya tidak mendatar tetapi miring. Bagian utama dari alat ini adalah plat kaca bundar bergaris tengah 24 cm yang dilapisi dengan adsorben yang cocok sehingga terbentuk lapisan tipis untuk pemisahan preparatif.

### 4. Kromatografi kolom

Kromatografi kolom juga merupakan suatu metode pemisahan preparatif. Metode ini memungkinkan untuk melakukan pemisahan suatu sampel yang berupa campuran dengan berat beberapa gram. Kelemahan metode ini adalah diperlukan eluen yang cukup besar, waktu elusi untuk dapat menyelesaikan pemisahan sangat lama, deteksi hasil pemisahan tidak dapat langsung dilakukan (masih memerlukan KLT). Pada prinsipnya kromatografi kolom adalah suatu teknik pemisahan yang didasarkan pada peristiwa adsorpsi. Sampel yang biasanya berupa larutan pekat diletakkan pada ujung atas kolom. Eluen atau pelarut dialirkan secara kontinu ke dalam kolom. Dengan adanya gravitasi atau karena bantuan tekanan, maka eluen/pelarut akan melewati kolom dan proses pemisahan akan terjadi. Seperti pada umumnya, eluen/pelarut akan digunakan dimulai dari yang paling non polar dan dinaikkan secara gradien kepolarannya hingga pemisahan dapat terjadi. Sama halnya pada KLT, pemisahan dapat terjadi karena adanya perbedaan afinitas senyawa pada adsorben dan perbedaan kelarutan senyawa pada eluen/pelarut.

Ketika sampel diletakkan di ujung kolom, seketika itu juga sudah terjadi peristiwa adsorpsi oleh permukaan adsorben yang berbatasan dengan sampel. Eluen yang dialirkan secara kontinu ke dalam kolom akan menyebabkan adanya peristiwa adsorpsi dan desorpsi senyawa-senyawa pada sampel. Molekul-molekul senyawa akan dibawa ke bagian bawah kolom dengan kecepatan yang bervariasi bergantung pada besarnya afinitas molekul tersebut pada adsorben dan juga pada besarnya kelarutan molekul tersebut dalam eluen/pelarut. Cairan yang keluar dari kolom ditampung dan dilakukan analisis menggunakan KLT untuk melihat hasil pemisahannya.

Pada kromatografi kolom, hal-hal yang paling berperan dalam kesuksesan pemisahan adalah pemilihan adsorben dan eluen/pelarut, dimensi kolom yang digunakan serta kecepatan elusi yang dilakukan.

Adsorben yang umum digunakan selain  $\text{SiO}_2$  dan selulosa adalah alumina, yang tersedia dalam bentuk asam, basa atau netral. Adsorben ini dianjurkan hanya dipakai untuk senyawa-senyawa organik yang stabil. Pemilihan adsorben dan bentuknya (asam, basa atau netral) sangat penting untuk menghindari reaksi yang dapat terjadi di dalam kolom yang tidak diinginkan selama proses elusi berlangsung, misalnya alumina asam dapat menimbulkan reaksi dehidrasi alkohol tersier dan bentuk basanya dapat mengakibatkan reaksi hidrolisis ester atau reaksi kondensasi aldol pada aldehida. Adsorben lain yang umum

dipakai adalah silika gel, yang terutama digunakan untuk memisahkan senyawa organik yang tidak memiliki kestabilan yang memadai untuk dipisahkan menggunakan alumina.

Besarnya butir/granul adsorben yang digunakan pada kromatografi kolom harus lebih besar dibandingkan dengan yang digunakan pada KLT, yaitu antara 50-200  $\mu\text{m}$ . dengan ukuran tersebut, pengisian kolom secara homogen dapat terlaksana, kecepatan elusi juga berjalan sebagaimana seharusnya serta pergantian senyawa yang teradsorpsi pada dsorben dan kelarutannya pada eluen/pwlarut terjadi cukup cepat.

Jumlah adsorben yang digunakan bergantung pada tingkat kesulitan pemisahan dan pada jumlah sampel yang akan dipisahkan. Secara umum diperlukan 30-50 gram adsorben untuk tiap gram sampel yang akan dipisahkan. Jumlah tersebut bisa mencapai 200 gram adsorben jika pemisahan yang dilakukan cukup sulit. Dibutuhkan jumlah adsorben yang lebih sedikit untuk memisahkan senyawa-senyawa yang perbedaan polaritasnya sangat besar.

Eluen/pelarut yang digunakan, umumnya adalah campuran dua macam pelarut. Pada awal elusi dimulai dengan eluen yang paling nonpolar yang akan membawa senyawa-senyawa yang kurang terikat pada adsorben (yang paling nonpolar). Sepanjang proses elusi, komposisi eluen dapat divariasikan dengan jalan menambahkan secara gradien pelarut yang lebih polar. Dengan demikian, senyawa-senyawa juga hanya akan terelusi ke arah bawah kolom secara berurutan berdasarkan kepolarannya. Adalah komposisi yang pertama dari eluen yang memiliki kemampuan elusi terkuat. Oleh karena itu sepanjang elusi proporsi pelarut yang lebih polar dinaikkan dengan jalan menambahkan pelarut yang lebih polar ke dalam pelarut yang kurang polar secara eksponensial.

Penggunaan beberapa eluen harus dihindari tatkala yang digunakan sebagai adsorben adalah alumina atau silika gel dalam bentuk asam atau basanya. Pelarut sangat polar seperti metanol, air dan asam asetat juga harus dipergunakan secara hati-hati karena akan melarutkan adsorben dalam jumlah kecil.

Kolom yang digunakan untuk keperluan pemisahan ini, pada bagian bawahnya biasanya dilengkapi dengan plat kaca masir (bisa juga digunakan gelas wool atau kapas bebas lemak) baik dalam bentuk fix ataupun mobile yang berguna untuk melewatkan eluen secara bebas tetapi yang juga dapat menghambat keluarnya adsorben dari kolom. Buret dapat juga digunakan untuk keperluan ini, dengan menambahkan kaca masir atau glass wool di bagian bawah buret. Jumlah adsorben yang dimasukkan ke dalam kolom sedemikian rupa sehingga memenuhi tinggi kolom 10 kali diameter kolom, biasanya juga disisakan ruang kosong di atas adsorben tersebut kira-kira 10 cm untuk sampel dan pelarut.

Kecepatan elusi sebaiknya dibuat konstan. Kecepatan tersebut harus cukup lambat sehingga senyawa berada dalam keseimbangan antara fasa diam dan fasa gerak, sebaliknya jika kecepatan elusi ini terlalu kecil, maka senyawa-senyawa akan terdifusi ke dalam eluen dan akan menyebabkan pita makin lama makin lebar yang akibatnya pemisahan tidak dapat berlangsung dengan baik. Kecepatan elusi yang besar dapat dilakukan jika yang akan dipisahkan adalah campuran senyawa yang memiliki kepolaran yang sangat berbeda.

Sebelum melakukan pemisahan menggunakan kromatografi kolom, sangat dianjurkan untuk mencobanya terlebih dahulu dengan KLT. Hal ini dilakukan untuk mengetahui

kompleksitas campuran yang akan dipisahkan dan sekaligus untuk menemukan sistem eluen yang akan digunakan untuk proses pemisahan menggunakan kromatografi kolom. Beberapa hal yang perlu diperhatikan adalah mencari campuran dua pelarut dengan perbedaan polaritas cukup besar yang paling mungkin (misal: petroleum eter dengan diklorometana) dan  $R_f$  sebagian besar senyawa sebaiknya lebih rendah dari 0,4. Dari beberapa pengamatan diketahui bahwa semakin kecil harga  $R_f$  suatu senyawa, maka makin besar jumlah eluen yang diperlukan untuk mengelusi senyawa tersebut dari kolom. Dengan demikian, senyawa-senyawa yang memiliki harga  $R_f$  0,8 dan 0,9 akan sulit untuk dipisahkan karena keduanya akan terelusi oleh eluen hanya dalam jumlah kecil sehingga tidak ada waktu untuk terpisah.

Tahap yang paling sulit dalam kromatografi kolom adalah pengisian kolom dengan adsorben. Pengisian tersebut harus sehomogen mungkin dan harus benar-benar bebas dari gelembung udara. Permukaan adsorben juga harus benar-benar horisontal untuk menghindari terjadinya cacat yang dapat terjadi selama proses elusi berjalan. Untuk itu yang pertama harus diperhatikan adalah menempatkan kolom pada posisi yang benar-benar vertikal.

## LATIHAN

Untuk memperdalam pemahaman Anda mengenai materi pembelajaran di atas, kerjakanlah latihan berikut!

- 1) Apa itu kromatografi?
- 2) Sebutkan jenis kromatografi berdasarkan perbedaan fasenya!
- 3) Sebutkan prinsip eluen yang digunakan dalam kromatografi!
- 4) Bagaimana prinsip kromatografi sentrifugal?
- 5) Apa syarat eluen yang digunakan dalam kromatografi kolom?

## RINGKASAN

Pemisahan hasil ekstraksi tumbuhan terutama dilakukan dengan salah satu atau gabungan dari beberapa teknik kromatografi. Pemilihan teknik kromatografi sebagian besar bergantung pada sifat kelarutan dan keatsirian senyawa-senyawa yang akan dipisahkan.

## TES 1

Pilihlah satu jawaban yang paling tepat!

- 1) Contoh fase diam dalam kromatografi adalah...
  - A. Silika
  - B. Silikon
  - C. Magnesium
  - D. Seng
  - E. Asbes



- 2) Berikut pernyataan yang paling benar pada tahapan pengisian kolom yaitu...
- A. Terbebas dari udara
  - B. Bersifat hidrofil
  - C. Bersifat heterogen
  - D. Bersifat polar
  - E. Menggunakan pelarut air untuk membasahi dinding kolom
- 3) Beberapa hal yang perlu diperhatikan adalah mencari campuran dua pelarut....
- A. Saling campur
  - B. Bersifat polar
  - C. Bersifat non polar
  - D. Mempunyai kesamaan sifat
  - E. Perbedaan polaritas yang cukup besar
- 4) Kecepatan elusi yang terlalu kecil akan mengakibatkan....
- A. Senyawa menjadi saling campur
  - B. Terjadinya pemisahan yang sempurna
  - C. Pita menjadi lebar
  - D. Waktu pengerjaan lama
  - E. Elusidasi lama
- 5) Hal-hal yang paling berperan dalam kesuksesan pemisahan adalah ....
- A. pemilihan adsorben
  - B. pemilihan eluen/pelarut
  - C. pemilihan kolom
  - D. kecepatan elusi
  - E. suhu kolom

## Topik 2

# Pemisahan Golongan Senyawa

### PEMISAHAN TERPENOID

Sebagian besar monoterpenoid dan seskuiterpenoid merupakan penyusun minyak atsiri. Untuk memisahkan komponen-komponen penyusun minyak atsiri dapat digunakan kromatografi gas preparatif atau kromatografi cair kinerja tinggi.

Beberapa diterpenoid dapat dipisahkan dengan kromatografi kolom menggunakan silika gel dan alumina sebagai fasa diam. Analisa kualitatif dengan KLT juga menggunakan plat silika gel dengan eluen n-heksan dan etil asetat. Sering juga digunakan KLT dengan plat terbuat silika gel-AgNO<sub>3</sub> (10:1) dengan eluen petroleum eter. Untuk pereaksi penampak noda digunakan asam sulfat pekat, pereaksi antimon klorida dan KMnO<sub>4</sub> 0,2%.

Untuk triterpenoid, KLT juga dilakukan dengan plat silika gel. KLT silika gel AgNO<sub>3</sub> digunakan untuk memisahkan triterpenoid tak jenuh berdasarkan jumlah ikatan rangkap terisolasi yang terdapat dalam suatu molekul. Beberapa pereaksi penampak noda yang biasa dipakai adalah pereaksi Carr-Price (larutan antimon klorida 20% dalam kloroform, dengan pemanasan pada 100°C selama 10 menit), pereaksi Lieberman Burchard (campuran asam sulfat 1 ml, anhidrida asam asetat 20 ml dan kloroform 50 ml, kemudian disemprot ke plat dan dipanaskan pada suhu 85-95°C selama 15 menit) dan pereaksi asam sulfat yang diencerkan dengan air dan alkohol.

KLT triterpenoid dengan plat silika gel, biasanya menggunakan eluen campuran n-heksana-etil asetat atau campuran kloroform-metanol. Beberapa campuran terpenoid yang sulit dipisahkan, membutuhkan eluen lain misalnya campuran n-butanol-NH<sub>4</sub>OH 2M, campuran petroleum eter-dikloroetilena-asam asetat atau campuran petroleum eter-etil format-asam format. Hal ini terutama berguna untuk terpenoid yang mempunyai gugus karboksil atau gugus gula.

Untuk karotenoid, pemisahan dapat dilakukan dengan kromatografi kolom menggunakan adsorben sukrosa dan eluen n-propanol 0,5% dalam petroleum eter. Beberapa adsorben yang lain adalah Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dan MgO (yang diaktifkan), silika gel, silika gel-Ca(OH)<sub>2</sub>, magnesium fosfat dan kieselguhr G-larutan trigliserida. Campuran eluen yang lain adalah campuran petroleum eter-benzena, campuran dikorometana-etil asetat dan campuran aseton-metanol-air. Mengenai penampak noda pada KLT untuk karotenoid tidak perlu diperlukan karena senyawanya yang sebagian besar berwarna, tetapi harus diingat bahwa warna tersebut akan memudar dengan berjalannya waktu terutama bila yang digunakan sebagai adsorben adalah silika gel. Jika senyawanya tidak berwarna maka dapat digunakan lampu UV untuk mendeteksinya. Untuk KLT, eluen yang banyak dipakai adalah eter.

### 1. Pemisahan Kapsantin

Pemisahan kapsantin dari karotenoid yang lain dilakukan dengan kromatografi pada  $\text{CaCO}_3$  atau  $\text{ZnCO}_3$ ,  $\text{CS}_2$  atau campuran benzena-eter (1:1) digunakan sebagai eluen untuk proses elusi.

### 2. Pemisahan Steroid

Cara KLT steroid menyerupai KLT triterpenoid. Kadang-kadang dijumpai campuran rumit beberapa steroid dalam jaringan tumbuhan tertentu dan diperlukan cara yang lebih rumit untuk memisahkannya. Misalnya sitosterol, kolesterol dan stigmasterol tidak mudah dipisahkan bila berada bersama-sama dalam sampel, tetapi ketiganya akan terpisah dengan mudah jika diubah menjadi bentuk asetatnya. Cara lain adalah melakukan pemisahan dengan menggunakan HPLC preparatif. Untuk memisahkan sterol umum dari turunan dihidronya (misalnya sitosterol dari sitostanol) diperlukan KLT  $\text{AgNO}_3$ . Eluen yang dipakai adalah kloroform dengan penampak noda asam sulfat-air (1:1).

Beberapa steroid dapat dipisahkan menggunakan kromatografi kolom atau KLTP dengan adsorben alumina dan eluen berupa campuran sikloheksana-etil asetat dan campuran metilen diklorida-aseton.

Jika dalam sampel dipastikan terdapat saponin, maka sebelum dilakukan pemisahan, ekstrak yang diperoleh direaksikan terlebih dahulu dengan HCl 1M untuk menghidrolisis saponin tersebut hingga diperoleh aglikon sapogenin. Pemisahan campuran sapogenin dilakukan dengan KLTP dengan menggunakan eluen campuran aseton-n-heksana atau campuran kloroform- $\text{CCl}_4$ -aseton. Sapogenin akan muncul sebagai noda yang berwarna kemerahan setelah plat disemprot dengan antimon klorida dalam HCl pekat dan dipanaskan pada suhu  $110^\circ\text{C}$  selama 10 menit.

Jika pemisahan dilakukan terhadap saponin, maka adsorben yang dipakai adalah selulosa. KLT dengan silika gel berhasil juga tetapi dengan memakai eluen seperti n-butanol yang dijenuhkan dengan air atau campuran kloroform-metanol-air.

Beberapa glikosida jantung dapat dipisahkan dengan KLTP satu arah pada silika gel dengan menggunakan eluen berupa lapisan atas dari campuran etil asetat-piridin-air atau menggunakan KLTP dua arah memakai eluen campuran etil asetat-piridin-air dan campuran kloroform-piridin (satu arah yang lain). Beberapa campuran senyawa yang lain dapat dipisahkan menggunakan elusi berulang pada plat silika gel dengan eluen campuran etil asetat-metanol (elusi dua kali) atau dengan eluen campuran kloroform-metanol-formamida (elusi empat kali)

### 3. Pemisahan Stigmasterol

Stigmasterol tidak mudah dipisahkan bila berada bersama-sama fitosterol yang lain dalam sampel, tetapi akan terpisah dengan mudah jika diubah menjadi bentuk asetatnya. Caranya, sampel yang mengandung stigmasterol diasetilasi dengan 20 ml anhidrida asam asetat dengan merefluksnya selama 1,5 jam. Campuran reaksi kemudian didinginkan pada  $20^\circ$  selama 1 jam, kemudian disaring. Filtrat yang diperoleh diuapkan hingga pekat dan

dipisahkan menggunakan kromatografi kolom dengan eluen mula-mula n-heksana yang selanjutnya dinaikkan secara gradien kepolarannya dengan menambahkan etil asetat. Untuk penampak noda dapat digunakan pereaksi Lieberman Burchard.

#### **4. Pemisahan Flavonoid**

Pemisahan banyak dilakukan menggunakan kromatografi kolom. Jumlah adsorben yang dipakai tergantung pada tingkat kerumitan campuran senyawa yang akan dipisahkan yang berarti panjang dan diameter kolom yang dipakai juga bergantung pada hal tersebut. Untuk campuran yang rumit dipisahkan diperlukan 500 gram adsorben tiap gram sampel. Besar partikel adsorben untuk kolom biasanya memiliki rentang 100-300 mesh. Beberapa adsorben yang dapat dipakai untuk pemisahan flavonoid adalah selulosa, silika, poliamida, gel sephadex (G), gel sephadex (LH-20). Pada umumnya, kolom harus dielus dengan pelarut atau campuran pelarut yang berurutan, dimulai dengan pelarut yang paling kurang polar dan sedikit demi sedikit meningkat sampai ke yang paling polar.

Jika diperlukan pemisahan flavonoid yang baik, proses elusinya harus dilakukan perlahan-lahan. Pita yang memisah dalam kolom mungkin tampak kuning atau dapat dideteksi dengan sinar UV (366 nm). Dalam hal ini, cara yang sederhana adalah dengan mengumpulkan setiap pita dalam tempat yang terpisah. Tetapi jika pita tidak nampak, fraksi-fraksi harus ditampung pada selang waktu atau jumlah volume yang teratur. Kemudian setiap fraksi dianalisis dengan KLT untuk menentukan fraksi-fraksi mana saja yang dapat digabung.

Kromatografi lain yang berperan dalam analisis flavonoid adalah KLT umumnya sama dengan adsorben dan eluen yang digunakan pada kromatografi kolom sedangkan pereaksi penampak noda yang banyak dipakai dalam analisis flavonoid adalah  $AlCl_3$ , kompleks difenil asam borat etanolamin, asam sulfanilat terdiazotasi, vanilin-HCl.

#### **5. Pemisahan Alkaloid**

Untuk alkaloid yang banyak dipakai adalah KLT pada silika gel dengan eluen campuran MeOH-NH<sub>4</sub>OH pekat (200:3). Beberapa eluen lain yang juga biasa dipakai adalah campuran MeOH-CHCl<sub>3</sub> dan campuran CHCl<sub>3</sub>-dietilamin. Kadang-kadang digunakan juga plat yang terbuat dari silika gel yang telah dicampur dengan KOH 0,5M. dengan plat jenis ini, eluen yang digunakan berupa campuran etanol 70%-NH<sub>4</sub>OH 25% atau campuran CHCl<sub>3</sub>-Etanol. Untuk plat yang terbuat dari campuran silika gel dan formamida 15% digunakan eluen campuran EtOAc-n-heptana-dietilamin. Untuk deteksi mula-mula digunakan sinar UV dimana noda alkaloid akan berfluoresensi. Beberapa pereaksi penampak noda yang biasa dipakai untuk mendeteksi alkaloid adalah pereaksi Dragendorf yang akan memberikan noda berwarna coklat jingga dengan latar belakang kekuningan bagi alkaloid, iodoplatinat yang akan menimbulkan noda dengan banyak warna tergantung struktur alkaloid yang dianalisis dan Marquis yang akan memberikan warna kuning sampai merah untuk noda alkaloid.

Kromatografi kolom pada silika gel biasa dilakukan, tetapi eluen yang dipakai tergantung pada jenis alkaloid yang dianalisis.

## 6. Pemisahan Antrakuinon

KLT untuk analisis senyawa golongan antrakuinon dilakukan dengan menggunakan plat silika gel yang dengan NaOH 0,01M (50 ml per 25 gram silika gel). Eluen yang dipakai adalah campuran benzena-etil asetat-asam asetat. Plat lain yang dapat digunakan adalah plat poliamida dengan eluen campuran metanol-benzena. Sukar untuk memisahkan campuran antrakuinon dalam suatu jaringan tanaman dan sering digunakan cara khas untuk tiap tanaman tertentu. Jika berada dalam bentuk glikosidanya, KLT yang digunakan tetap silika gel tetapi eluennya adalah campuran etil asetat-metanol-air (100:16,5:13,5) dengan waktu elusi 75-90 menit. Dalam sistem ini glikosida dapat naik sedangkan dalam kebanyakan sistem lain glikosida tetap pada garis awal penotolan. Jika berada dalam bentuk aglikon, maka adsorben yang dipakai adalah silika gel yang dicampur dengan Kieselguhr G (1:6). Eluen untuk pemisahan tersebut adalah campuran petroleum eter-etil format-HCl pekat atau campuran petroleum eter-etil format-HCl pekat. Pemisahan antrakuinon yang baik dapat dicapai jika digunakan silika gel-asam tartrat memakai eluen campuran kloroform-metanol. Plat disiapkan dari bubuk silika gel yang dibuat dengan menggunakan larutan asam tartrat 3,75% dalam air.

Antrakuinon dapat dideteksi pada plat KLT dengan sinar tampak maupun sinar UV karena berupa noda yang berwarna. Dengan menyemprot plat memakai larutan KOH 10% dalam metanol, warna yang semula kuning dan coklat kuning berubah menjadi merah, ungu, hijau dan lembayung.

## LATIHAN

Untuk memperdalam pemahaman Anda mengenai materi kuliah di atas, kerjakanlah latihan berikut!

- 1) Jelaskan secara singkat bagaimana alur pemisahan terpenoid!
- 2) Apa indikator yang dapat menjelaskan bahwa ada kandungan antrakuinon dalam suatu tanaman?
- 3) Apa fungsi dragendorf pada identifikasi senyawa alkaloid?
- 4) Jelaskan secara singkat bagaimana alur pemisahan flavonoid!
- 5) Jelaskan secara singkat bagaimana alur pemisahan alkaloid!

## RINGKASAN

Untuk memisahkan golongan utama kandungan dalam suatu tanaman, maka dibutuhkan teknik pemisahan. Dimana pemisahan tersebut merupakan suatu prosedur yang berdasarkan perbedaan kepolaran yang dapat digunakan. Pada buku ini dijelaskan mengenai pemisahan senyawa kandungan tanaman seperti terpenoid, alkaloid, stigmasterol, kapsantin, antrakuinon dan lain-lain.

## TES 2

Pilihlah satu jawaban yang paling tepat!

- 1) Pereaksi penampak noda diterpenoid adalah...
  - A. Lieberman Burchard
  - B. Wagner
  - C. Mayer
  - D. Antimonklorida
  - E. KOH
  
- 2) Sifat karotenoid yang khas adalah...
  - A. Bau yang menyengat
  - B. Tampak berwarna
  - C. Menghasilkan gatal
  - D. Larut dalam air
  - E. Larut dalam eter
  
- 3) Fungsi HCl pada pemisahan ekstrak dengan kandungan saponin adalah...
  - A. oksidator
  - B. hidrolisis
  - C. pemisahan campuran
  - D. homogenizer
  - E. membuat suasana asam
  
- 4) Suatu ekstrak tanaman akan positif mengandung sapogenin apabila menghasilkan warna...
  - A. merah setelah disemprot dragendorf
  - B. biru setelah disemprot dragendorf
  - C. merah setelah disemprot antimonklorida
  - D. biru setelah disemprot antimonklorida
  - E. biru setelah disemprot KOH
  
- 5) Penampak noda untuk pemisahan stigmasterol adalah...
  - A. Lieberman Burchard
  - B. Wagner
  - C. Mayer
  - D. Antimonklorida
  - E. KOH

## Kunci Jawaban Tes

### *Tes 1*

- 1) A
- 2) E
- 3) C
- 4) E
- 5) C

### *Tes 2*

- 1) C
- 2) B
- 3) B
- 4) C
- 5) A

## Daftar Pustaka

Harborne, J.B. Metode Fitokimia: Penuntun cara modern menganalisis tumbuhan, diterjemahkan oleh Kosasih Padmawinata dan Iwang Soediro. Penerbit ITB, Bandung.

Kristanti, dkk, 2008. Buku Ajar Fitokimia. Airlangga University Press, Surabaya.

Sirait, M, 2007. Penuntun fitokimia dalam farmasi. Penerbit ITB, Bandung.



## **BAB XI PEMURNIAN**

*Lully Hanni Endarini, M.Farm, Apt*

### **PENDAHULUAN**

Modul bahan ajar cetak bab ke sebelas ini akan memandu Anda dalam mempelajari teknik pemurnian dalam senyawa metabolit sekunder.

Senyawa bahan alam yang terbentuk padat hasil isolasi dari suatu tanaman sering terkontaminasi oleh pengotor meski kadang-kadang hanya dalam jumlah yang relatif kecil. Teknik umum yang sering digunakan untuk pemurnian senyawa tersebut adalah rekristalisasi.

Agar kegiatan pembelajaran berjalan lancar, pelajari materi pada bab 11 ini dengan sungguh-sungguh. Setelah Anda mempelajarinya secara seksama, Anda diharapkan dapat:

1. Menjelaskan tentang teknik pemurnian senyawa dengan rekristalisasi
2. Menjelaskan tentang rekristalisasi beberapa golongan senyawa

Materi bab 11 dikemas dalam 2 topik, yaitu:

- Topik 1. Teknik Pemurnian Senyawa Dengan Rekristalisasi
- Topik 2. Rekristalisasi Beberapa Golongan Senyawa.

## Topik 1

### Teknik Pemurnian

#### REKRISTALISASI

Senyawa bahan alam yang terbentuk padat hasil isolasi dari suatu tanaman sering terkontaminasi oleh pengotor meski kadang-kadang hanya dalam jumlah yang relatif lebih kecil. Teknik umum yang sering digunakan untuk pemurnian senyawa tersebut adalah rekristalisasi yang di dasarkan pada perbedaan kelarutannya dalam keadaan panas atau dingin dalam suatu pelarut. Kelarutan suatu senyawa dalam suatu pelarut biasanya naik seiring dengan baiknya temperatur, yang berarti bahwa kelarutan tersebut juga tinggi di dalam pelarut panas. Kemudian pembentukan kristal kembali dilakukan dengan pendinginan larutan hingga tercapai keadaan di atas jenuh. Jadi rekristalisasi meliputi tahap awal yaitu melarutkan senyawa yang akan dimurnikan dalam sesedikit mungkin pelarut atau campuran pelarut dalam keadaan panas atau bahkan sampai suhu pendidihan sehingga di peroleh larutan jernih dan tahap selanjutnya adalah mendinginkan larutan yang akan dapat menyebabkan terbentuknya kristal yang kemudian dipisahkan melalui penyaringan.

Pemurnian padatan dengan kristalisasi didasarkan pada perbedaan dalam kelarutannya dalam pelarut tertentu atau campuran pelarut. Dalam bentuknya yang sederhana, proses kristalisasi meliputi:

1. Melarutkan zat tak murni dalam pelarut tertentu pada atau dekat titik leleh
2. Menyaring larutan panas dari partikel bahan tak terlarut
3. Menyaring larutan panas dari partikel bahan tak terlarut
4. Memisahkan kristal dari larutan supernatan.

Pada hasil sesudah pengeringan ditentukan kemurniannya (biasanya dengan penentuan titik leleh, mungkin juga dengan metode spektroskopi atau kromatografi lapis tipis) dan bila masih belum murni, dilakukan rekristalisasi dengan pelarut segar. Proses diulang hingga senyawa murni diperoleh, maksudnya senyawa memperoleh titik leleh yang tetap.

Adapun beberapa jenis pengotor yang sebelumnya bercampur dengan padatan sebelum rekristalisasi adalah sebagai berikut :

1. Pengotor yang tidak larut dalam panas yang digunakan pada rekristalisasi, dapat dihilangkan dengan cara melakukan penyaringan larutan dalam keadaan panas tersebut.
2. Pengotor yang larut dalam pelarut panas dan tetap tinggal sebagian dalam pelarut yang sudah dingin, dapat di hilangkan dengan penyaringan akhir saat kristal telah terbentuk karena sebagian besar dari pengotor jenis ini akan tetap terlarut dalam

pelarut saat proses pembentukan kristal sehingga akan terikut dalam filtrat saat penyaringan

3. Pengotor yang sangat larut dalam pelarut panas dan sedikit larut dalam pelarut dingin. Jenis ini akan menyebabkan proses rekristalisasi tidak efektif oleh karena itu kristal yang terbentuk juga tidak murni benar.

Pemilihan pelarut untuk rekristalisasi pada umumnya didasarkan pada kemiripan sifat fisikokimia antara pelarut dan zat yang akan dimurnikan, di antaranya adalah sifat kepolaran dimana antara keduanya haruslah berdekatan beberapa kriteria yang harus dipenuhi untuk dapat menjadi pelarut rekristalisasi adalah :

1. Pelarut tidak mengadakan reaksi kimia dengan padatan yang akan dimurnikan melalui rekristalisasi
2. Kelarutan padatan harus tinggi dalam pelarut pada keadaan panas dan harus rendah pada keadaan dingin
3. Pengotor organik harus dapat larut dalam pelarut dalam keadaan dingin sehingga pengotor akan tetap tinggal dalam larutan pada saat pembentukan kristal
4. Pengotor anorganik tidak larut dalam pelarut meskipun dalam keadaan panas sehingga dapat dipisahkan dengan jalan menyaring larutan dalam keadaan panas
5. Titik didih larutan harus lebih rendah dari titik didih padatan
6. Sebaiknya dipilih pelarut yang tidak toksik dan tidak mudah terbakar.

Bila dua atau lebih pelarut nampak sama untuk rekristalisasi, pemilihan akhir akan tergantung pada faktor-faktor seperti: mudah dimanipulasi, toksisitas rendah, tak mudah terbakar dan harga murah. Penggunaan eter sebagai pelarut untuk rekristalisasi sebaiknya dihindari, karena mudah terbakar dan memiliki kecenderungan menempel pada dinding gelas, dan terjadi pengendapan padatan pada saat penguapan. Karbon disulfid dengan titik didih 46°C tidak pernah digunakan bila pelarut alternatif dapat ditemukan. CS<sub>2</sub> mempunyai titik bersinar rendah yang berbahaya dan membentuk campuran yang sangat eksplosif dengan air. Benzena lebih baik dihindari karena toksistasnya tinggi dan bersifat karsinogenik. Jika memungkinkan bisa diganti dengan toluena atau sikloheksana. Jika menggunakan pelarut yang mengandung pelarut yang mengandung klor, pekerjaan harus dilakukan di dalam lemari asam.

Pelarut untuk rekristalisasi

Nama Pelarut	Titik Didih (°C)	Sifat
Air	100	Sedikit mudah terbakar; uap menyengat
Asam asetat	118	Mudah terbakar
Metanol	65	Mudah terbakar
Etanol	78	Mudah terbakar
2-Propanol	83	Mudah terbakar
Aseton	56	Mudah terbakar

Nama Pelarut	Titik Didih (°C)	Sifat
Etil asetat	77	Mudah terbakar
Diklorometana	40	Uap toksik
Kloroform	61	Uap toksik
Benzena	80	Sangat mudah terbakar; sangat toksik
CCl <sub>4</sub>	77	Uap toksik
Toluena	111	Mudah terbakar
Sikloheksana	81	Mudah terbakar
Petroleum eter	35-60	Sangat mudah terbakar
n-heksana	68	Mudah terbakar

Jika kelarutan zat padat yang akan direkristalisasi tidak diketahui, maka pemilihan pelarut dapat dilakukan dengan cara berikut:

1. Kira-kira 10 gram sampel padat yang akan direkristalisasi diletakkan dalam sebuah tabung reaksi atau dalam sebuah erlenmeyer kecil, kemudian ditambahkan 3 ml pelarut. Jika padatan dapat larut dengan mudah dalam pelarut tersebut pada suhu kamar atau dengan sedikit pemanasan, maka pelarut tersebut tidak dapat dipakai untuk rekristalisasi sampel.
2. Jika pelarut yang digunakan tidak melarutkan padatan, campuran di panaskan sampai hampir mendekati titik didih pelarut dengan pengocokan atau pengadukan kemudian di tambahkan lagi beberapa ml pelarut sedikit demi sedikit hingga semua padatan larut (Hati-hati jangan sampai terlalu banyak menambahkan pelarut karena jika melewati keadaan jenuh, kristal tidak akan dapat terbentuk!)
  - a. Jika padatan hanya larut sedikit maka pelarut tidak sesuai dipakai untuk rekristalisasi
  - b. Jika padatan dapat larut sempurna, segera campuran didinginkan pada temperatur kamar agar dapat segera terbentuk kristal. Jika kristal yang terbentuk sesuai dengan jumlah sampel yang digunakan, maka dapat dikatakan bahwa pelarut tersebut sesuai untuk proses rekristalisasi.
3. Adakalanya diperlukan dua pelarut untuk proses rekristalisasi suatu padatan. Dua pelarut tersebut harus saling larut satu dengan yang lain, di mana yang satu adalah pelarut yang baik untuk padatan tersebut sedangkan yang sama sekali tidak melarutkan. Adapun caranya adalah sebagai berikut:
  - a. Padatan dilarutkan dalam pelarut yang dapat melarutkan pada keadaan panas
  - b. Sedikit demi sedikit pelarut yang lain yang tidak melarutkan ditambahkan hingga timbul kekeruhan
  - c. Kekeruhan dihilangkan dengan menambahkan lagi pelarut yang pertama tetes demi tetes
  - d. Kristal akan terbentuk

Pasangan pelarut yang sering dipakai dalam rekristalisasi adalah: Metanol-air, Etanol-air, Asam asetat-air, Aseton-air, Etanol-aseton, Etil asetat-sikloheksana, Benzena-protelem eter, pelarut yang mengandung klor-protelem eter.

Bila suatu kristal sangat larut dalam satu pelarut dan sangat tak larut dalam pelarut lain, maka akan memberikan rekristalisasi yang memuaskan. Campuran pelarut atau pasangan pelarut bisa digunakan dengan hasil yang bagus. Tentu saja dua pelarut tersebut harus bercampur dengan sempurna. Rekristalisasi dengan pelarut campuran dapat terjadi dekat titik didih campuran. Senyawa dilarutkan dalam pelarut yang sangat melarutkan dalam keadaan panas, dimana zat hanya larut sedikit, ditambahkan terus-menerus hingga kejenuhan terjadi. Kejenuhan dihilangkan dengan penambahan sedikit pelarut pertama dan campuran dibiarkan dingin pada temperatur kamar, kemudian kristal akan terpusah.

Bila pelarut campuran telah ditemukan perbandingan antara zat terlarut dan pelarutnya, maka zat padat tersebut ditempatkan pada labu alas bulat yang dilengkapi dengan pendingin refluks dan ditambahkan pelarut dan sedikit porselin untuk menghindari bumping. Campuran dipanaskan hingga mendidih pada penangas air (bila pelarut mendidih di bawah 80°C) atau dengan mantel pemanas listrik, dan pelarut ditambahkan hingga larutan jernih. Setelah penyaringan panas, kristal akan diperoleh setelah filtrat didinginkan. Bila pelarut tidak mudah terbakar, tidak beracun dan murah maka rekristalisasi dilakukan pada gelas piala.

Kualitas kristal yang di peroleh sangat bergantung pada kecepatan proses pendinginan larutan. Jika pendingin terlalu cepat, kristal akan terbentuk kecil-kecil dan tidak murni. Sebaliknya jika pendinginan terlalu lambat, kristal yang terbentuk besar-besar dan dapat menjebak pengotor serta pelarut pada kisi-kisi dalam kristal. Harus juga di perhatikan jika diperlukan penangas es pada proses pendinginan haruslah di jaga agar suhu penangas tidak lebih rendah dari titik beku pelarut.

Pembentukan kristal kembali biasanya mulai terjadi setelah suhu melalui menurun yang berlangsung antara 15-30 menit, tetapi sering terjadi bahwa kristal tidak kunjung terbentuk. Jika hal ini terjadi, maka dapat dilakukan dengan menggesek kuat-kuat dinding bejana yang dipakai di bawah permukaan larutan dengan sebuah pengaduk kaca. Cara lain yang dapat dilakukan adalah dengan cara memancing pembentukan kristal dengan menggunakan kristal murni senyawa yang sama. Kristal dengan menggunakan senyawa kristal murni yang sama. Kristal dimasukkan ke dalam larutan yang berada dalam keadaan dingin, diaduk dengan kuat dan dibiarkan 2-3 hari. Kadang-kadang diperlukan juga perlakuan untuk lebih menurunkan suhu dengan jalan memasukka sepotong *dry-ice* ke dalam larutan.

Dimungkinkan juga terbentuknya suatu fasa minyak pada saat pendinginan. Fasa ini amat sulit menjadi padat dan bahkan dapat menyebabkan terbentuknya kristal yang mengikat banyak pengotor. Sebaiknya diamati, begitu fasa ini terbentuk, larutan dipanaskan lagi sampai semua kembali larut, kemudian didinginkan perlahan dengan pengadukan yang konstan hingga terlihat kristal mulai terbentuk. Untuk membantu, dapat ditambahkan

kristal senyawa yang sama untuk memancing terbentuknya kristal jika terlihat larutan mulai keruh pertanda fasa minyak mulai terbentuk.

Hasil suatu reaksi organik dapat mengandung pengotor berwarna. Pada rekristalisasi, pengotor ini bisa larut dalam pelarut mendidih dan sebagian diserap oleh kristal dan sebagian yang lain memisah pada pendinginan. Akibatnya dihasilkan produk berwarna yang tidak dapat dipisahkan dengan penyaringan sederhana. Pengotor ini, dapat dipisahkan dengan mendidihkan zat dalam larutan dengan sedikit arang aktif selama 5-10 menit dan kemudian larutan disaring dalam keadaan panas. Arang aktif atau karbon aktif untuk mengadsorpsi pengotor berwarna tersebut, akan membuat terjadinya kristal murni karena arang aktif akan menyerap pengotor berwarna dan filtrat biasanya bebas dari zat warna tersebut. Penghilangan warna terjadi cepat dalam larutan berair dan dapat juga dilakukan dalam hampir semua pelarut organik. Proses terjadi kurang efektif pada pelarut hidrokarbon.

Dengan menambahkan karbon aktif pada larutan yang mendidih tidak selalu merupakan metoda yang efektif untuk pemisahan warna. Namun demikian, maka bisa dilakukan dengan melewati larutan pada kolom yang diisi dengan karbon aktif.

Sebelum ditambahkan karbon aktif, larutan didinginkan sebentar. Jumlah karbon aktif yang dipakai biasanya adalah 0,2 gram untuk 100 ml larutan. Penambahan karbon aktif tidak boleh dilakukan saat larutan berada pada suhu mendekati titik didih pelarut karena sejumlah besar udara yang teradsorpsi oleh karbon aktif akan dibebaskan secara tiba-tiba. Hal ini dapat menyebabkan terbentuknya busa yang melimpah dan larutan akan meluap keluar dari bejana yang dipakai. Setelah karbon aktif dapat masuk dengan "aman" ke dalam larutan, campuran dipanaskan lagi pada suhu titik didih pelarut selama 5-10 menit. Untuk memisahkan karbon aktif, campuran disaring dalam keadaan panas.

Kondisi pengeringan bahan yang direkristalisasi tergantung pada jumlah produk, sifat pelarut yang dipindah dan sensitivitas produk terhadap panas dan atmosfer. Dengan preparasi skala besar untuk senyawa stabil, dengan pelarut non-teknik yang volatil pada temperatur kamar (misal: air, etanol, etil asetat, aseton). Corong buchner ditutup dengan dua atau tiga kertas saring dan beberapa lembar kertas saring ditempatkan di atas kristal dan kristal ditekan pelan-pelan. Bila kertas menjadi basah oleh pelarut, kristal dipindahkan ke kertas yang segar. Kemudian kristal ditutup dengan sehelai kertas saring atau dengan gelas arloji yang besar. Udara kering dialirkan hingga hanya sedikit pelarut yang tinggal (dideteksi dari bau atau kenampakan) dan pengeringan terakhir dilakukan dengan menempatkan padatan dalam oven yang dikontrol suhunya. Pengeringan yang lebih cepat dilakukan pada desikator vakum.

Pemisahan cairan yang kedua secara umum dikenal sebagai oil, kecuali padatan kristal yang diharapkan kadang-kadang terjadi selama rekristalisasi. Minyak sering memadat walaupun pada periode tertentu dapat mengkristal sebelum rekristalisasi terjadi. Kristal hasil akan membentuk lapisan dan oleh sebab itu, kemurnian tidak akan tinggi. Pemisahan minyak dapat dihindari dengan pengenceran larutan, tetapi ini akan menimbulkan kehilangan senyawa yang akan direkristalisasi dalam jumlah besar. Kemungkinan terbaik dilakukan

dengan mencairkan kembali campuran hingga larutan jernih diperoleh dan didinginkan secara spontan, minyak mulai memisah, campuran diaduk kuat sehingga lapisan kristal dikurangi. Bila semua minyak hilang, pengadukan bisa dihentikan dan kristal terbentuk. Kadangkala zat membentuk larutan sangat jenuh dimana kristal pertama terpisah dengan sukar, ini kadang-kadang disebabkan oleh adanya sedikit pengotor atau kelakuan zat kental seperti koloid pelindung.

## LATIHAN

Untuk memperdalam pemahaman Anda mengenai materi pembelajaran di atas, kerjakanlah latihan berikut!

- 1) Apa yang dimaksud dengan rekristalisasi?
- 2) Jelaskan bagaimana prinsip rekristalisasi!
- 3) Jelaskan bagaimana kriteria pelarut untuk rekristalisasi!
- 4) Jelaskan apa maksud pernyataan bahwa kualitas kristal bergantung pada kecepatan proses pendinginan larutan
- 5) Apa yang harus dilakukan apabila di dalam suatu sediaan bahan alam yang diuji mengandung pengotor yang berwarna?

### *Jawaban Soal Latihan*

- 1) Rekristalisasi adalah teknik pemurnian yang didasarkan pada perbedaan kelarutannya dalam keadaan panas atau dingin dalam suatu pelarut
- 2) Adanya pembentukan kristal kembali dilakukan dengan pendinginan larutan hingga tercapai keadaan di atas jenuh. Jadi rekristalisasi meliputi tahap awal yaitu melarutkan senyawa yang akan dimurnikan dalam sesedikit mungkin pelarut atau campuran pelarut dalam keadaan panas atau bahkan sampai suhu pendidihan sehingga di peroleh larutan jernih dan tahap selanjutnya adalah mendinginkan larutan yang akan dapat menyebabkan terbentuknya kristal yang kemudian dipisahkan melalui penyaringan.
- 3) Kriteria yang harus di penuhi untuk dapat menjadi pelarut rekristalisasi adalah :
  - a) Pelarut tidak mengadakan reaksi kimia dengan padatan yang akan dimurnikan melalui rekristalisasi
  - b) Kelarutan padatan harus tinggi dalam pelarut pada keadaan panas dan harus rendah pada keadaan dingin
  - c) Pengotor organik harus dapat larut dalam pelarut dalam keadaan dingin sehingga pengotor akan tetap tinggal dalam larutan pada saat pembentukan kristal
  - d) Pengotor anorganik tidak larut dalam pelarut meskipun dalam keadaan panas sehingga dapat dipisahkan dengan jalan menyaring larutan dalam keadaan panas
  - e) Titik didih larutan harus lebih rendah dari titik didih padatan
  - f) Sebaiknya dipilih pelarut yang tidak toksik dan tidak mudah terbakar

- 4) Kualitas kristal yang di peroleh sangat bergantung pada kecepatan proses pendinginan larutan. Jika pendingin terlalu cepat, kristal akan terbentuk kecil-kecil dan tidak murni. Sebaliknya jika pendinginan terlalu lambat, kristal yang terbentuk besar-besar dan dapat menjebak pengotor serta pelarut pada kisi-kisi dalam kristal. Harus juga di perhatikan jika diperlukan penangas es pada proses pendinginan haruslah di jaga agar suhu penangas tidak lebih rendah dari titik beku pelarut.
- 5) Untuk campuran yang mengandung pengotor yang berwarna atau jika larutan dikeruhkan oleh suspensi dari senyawa-senyawa yang tidak larut, maka dapat digunakan karbon aktif karena karbon aktif akan mengadsorpsi pengotor berwarna tersebut.

## RINGKASAN

Senyawa bahan alam yang terbentuk padat hasil isolasi dari suatu tanaman sering terkontaminasi oleh pengotor meski kadang-kadang hanya dalam jumlah yang relatif lebih kecil. Teknik umum yang sering digunakan untuk pemurnian senyawa tersebut adalah rekristalisasi yang di dasarkan pada perbedaan kelarutannya dalam keadaan panas atau dingin dalam suatu pelarut

## TES 1

Pilihlah satu jawaban yang paling tepat!

- 1) Yang mempengaruhi terbentuknya kristal adalah adanya perbedaan ...
  - A. kepolaran
  - B. sifat fisika kimia
  - C. suhu
  - D. lingkungan
  - E. teknik ekstraksi
- 2) Kriteria yang harus dipenuhi untuk jadi pelarut rekristalisasi adalah...
  - A. Kelarutan padatan harus lebih rendah dari pelarut
  - B. Pengotor organik harus tidak larut dalam pelarut
  - C. Titik didih pelarut harus lebih rendah dari titik didih padatan
  - D. Ada interaksi dengan padatan
  - E. Pengotor anorganik harus larut dalam dalam pelarut
- 3) Eter tidak dianjurkan untuk dipakai sebagai pelarut rekristalisasi karena...
  - A. Bersifat polar
  - B. Tidak larut air
  - C. Larut minyak



- D. Mudah terbakar
  - E. Karsinogenik
- 4) Benzena tidak dianjurkan untuk dipakai sebagai pelarut rekristalisasi karena...
- A. Bersifat polar
  - B. Tidak larut air
  - C. Larut minyak
  - D. Mudah terbakar
  - E. Karsinogenik
- 5) Pasangan pelarut yang sering dipakai dalam rekristalisasi adalah...
- A. Metanol-air
  - B. Etanol- asam asetat
  - C. Asam asetat-metanol
  - D. Etanol-asam asetat
  - E. Etil asetat-eter

## Topik 2

### Rekristalisasi Beberapa Golongan Senyawa

#### 1. Rekristalisasi kapsantin

Padatan merah yang diperoleh kemudian direkristalisasi menggunakan CS<sub>2</sub> hingga diperoleh kapsantin yang berbentuk bulatan dengan warna merah karmin, titik leleh 176 . Jika digunakan petroleum eter sebagai pelarut, maka kristal yang diperoleh berbentuk jarum sedangkan jika digunakan metanol, kristal akan berbentuk prisma.

#### 2. Rekristalisasi stigmasterol

Ekstrak pekat yang diperoleh dilarutkan dalam 100 ml petroleum eter kemudian campuran diuapkan sampai sampai dicapai titik jenuhnya dan dibiarkan semalam hingga terbentuk kristal tak berwarna yang mengendap dengan titik leleh 138-144.

#### 3. Rekristalisasi hesperidin

Rekristalisasi dilakukan menggunakan asam asetat encer dan diperoleh kristal jarum putih dengan titik leleh 252-254. Rekristalisasi dengan cara lain dapat dilakukan dengan menggunakan formamida berair. Larutan 10% hesperidin dalam formamida yang disiapkan dengan pemanasan pada suhu 60, diperlakukan selama 30 menit dengan karbon aktif yang sebelumnya telah dididihkan dengan HCl encer, Formamida yang digunakan harus sedikit asam (di uji dengan lakmus 50% formamida dalam air). Jika tidak asam, maka perlu ditambahkan sedikit asam asetat glasial atau sedikit asam format. Larutan kemudian disaring dengan celite, diencerkan dengan air dengan volume yang sama dengan volume larutan dan dibiarkan beberapa menit untuk pembentukan kristal, selanjutnyadisaring dan kristal hesperidin yang diperoleh dicuci dengan air panas kemudian dengan isopropanol. Kristal yang di peroleh berwarna putih dengan titik leleh 261-263.

#### 4. Rekristalisasi kafein

Padatan yang diperoleh direkristalisasi menggunakan aseton atau air kristal kafein berbentuk jarum kecil dengan titik leleh 235.

#### 5. Rekristalisasi rein

Untuk rekristalisasi rein yang berhasil, akan lebih baik jika sebelumnya dilakukan penghilangan pigmen gelap menggunakan aseton, dilanjutkan dengan asam asetat. Senyawa yang diperoleh berupa kristal jarum berwarna kuning pucat dengan titik leleh 326-329 .

### LATIHAN

Untuk memperdalam pemahaman Anda mengenai materi pembelajaran di atas, kerjakanlah latihan berikut!

- 1) Jelaskan bagaimana cara rekristalisasi kapsantin!
- 2) Pada rekristalisasi kapsantin, apa yang terjadi apabila pelarut yang digunakan adalah petroleum eter?
- 3) Pada rekristalisasi kapsantin, apa yang terjadi apabila pelarut yang digunakan adalah metanol?
- 4) Jelaskan bagaimana cara rekristalisasi stigmasterol!
- 5) Jelaskan bagaimana cara rekristalisasi rein!

*Jawaban Soal Latihan*

- 1) Padatan merah yang diperoleh kemudian direkristalisasi menggunakan CS<sub>2</sub> hingga diperoleh kapsantin yang berbentuk bulatan dengan warna merah karmin, titik leleh 176.
- 2) Jika digunakan petroleum eter sebagai pelarut, maka kristal yang diperoleh berbentuk jarum
- 3) jika digunakan pelarut metanol, maka kristal akan berbentuk prisma.
- 4) Ekstrak pekat yang diperoleh dilarutkan dalam 100 ml petroleum eter kemudian campuran diuapkan sampai sampai dicapai titik jenuhnya dan dibiarkan semalam hingga terbentuk kristal tak berwarna yang mengendap dengan titik leleh 138-144.
- 5) Untuk rekristalisasi rein yang berhasil, akan lebih baik jika sebelumnya dilakukan penghilangan pigmen gelap menggunakan aseton, dilanjutkan dengan asam asetat. Senyawa yang diperoleh berupa kristal jarum berwarna kuning pucat dengan titik leleh 326-329.

## **RINGKASAN**

Senyawa bahan alam yang terbentuk padat hasil isolasi dari suatu tanaman sering terkontaminasi oleh pengotor meski kadang-kadang hanya dalam jumlah yang relatif lebih kecil. Teknik umum yang sering digunakan untuk pemurnian senyawa tersebut adalah rekristalisasi yang di dasarkan pada perbedaan kelarutannya dalam keadaan panas atau dingin dalam suatu pelarut. Contoh proses rekristalisasi adalah rekristalisasi kapsantin, stigmasterol, hesperidin, kafein dan rein.

## **TES 2**

Pilihlah satu jawaban yang paling tepat!

- 1) Untuk mendapatkan kristal kapsantin padatan merah harus direkristalisasi dengan...
  - A. CS<sub>2</sub>
  - B. eter
  - C. aseton

- D. metanol
  - E. etil asetat
- 2) Rekristalisasi stigmasterol membutuhkan pelarut...
- A. CS<sub>2</sub>
  - B. eter
  - C. aseton
  - D. metanol
  - E. etil asetat
- 3) Fungsi formamida dalam rekristalisasi hesperidin adalah...
- A. menambah keasaman
  - B. menambah sifat basa
  - C. memberikan sifat netral
  - D. memberi sifat polar
  - E. memberi sifat nonpolar
- 4) Kristal kafein mempunyai sifat...
- A. Mempunyai bentuk jarum berwarna merah
  - B. Mempunyai bentuk hablur serbuk
  - C. Titik lebur 235°C
  - D. Titik didih 100 °C
  - E. Mempunyai kelarutan dalam air 1:2
- 5) Penghilangan pigmen gelap pada rekristalisasi rein membutuhkan pelaru...
- A. CS<sub>2</sub>
  - B. eter
  - C. aseton
  - D. metanol
  - E. etil asetat

## Kunci Jawaban Tes

### *Tes 1*

- 1) C
- 2) D
- 3) D
- 4) D
- 5) A

### *Tes 2*

- 1) A
- 2) B
- 3) A
- 4) C

## Daftar Pustaka

Anwar, C, 1994. Pengantar Praktikum Kimia Organik. Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Gajah Mada, Yogyakarta.

Harborne, J.B. Metode Fitokimia: Penuntun cara modern menganalisis tumbuhan, diterjemahkan oleh Kosasih Padmawinata dan Iwang Soediro. Penerbit ITB, Bandung.

Kristanti, dkk, 2008. Buku Ajar Fitokimia. Airlangga University Press, Surabaya.

Sirait, M, 2007. Penuntun fitokimia dalam farmasi. Penerbit ITB, Bandung.

## **BAB XII IDENTIFIKASI SENYAWA**

*Lully Hanni Endarini, M.Farm, Apt*

### **PENDAHULUAN**

Modul bahan ajar cetak bab ke dua belas ini akan memandu Anda untuk mempelajari identifikasi senyawa pada berbagai metabolit sekunder.

Pada identifikasi suatu kandungan tumbuhan, setelah kandungan itu diisolasi dan dimurnikan, pertama-tama harus kita tentukan dahulu golongannya, kemudian barulah ditentukan jenis senyawa dalam golongan tersebut.

Agar kegiatan pembelajaran berjalan lancar, silakan Anda pelajari materi pada bab 12 ini dengan sungguh-sungguh. Setelah Anda selesai mempelajarinya, Anda diharapkan dapat:

1. Menjelaskan tentang metode identifikasi senyawa
2. Menjelaskan tentang contoh identifikasi senyawa pada metabolit sekunder

Untuk memfasilitasi Anda dalam mencapai kompetensi di atas, materi pada bab 12 disusun menjadi 2 topik, yaitu:

- Topik 1. Metode Identifikasi Senyawa
- Topik 2. Contoh Identifikasi Senyawa Pada Metabolit Sekunder.

## Topik 1

### Metode Identifikasi Senyawa

Pada identifikasi suatu kandungan tumbuhan, setelah kandungan itu diisolasi dan dimurnikan, pertama-tama harus kita tentukan dahulu golongannya, kemudian barulah ditentukan jenis senyawa dalam golongan tersebut. Sebelum itu, keserbasamaan senyawa tersebut harus diperiksa dengan cermat, artinya senyawa harus membentuk bercak tunggal dalam beberapa sistem KLT dan atau KKT.

Golongan senyawa biasanya dapat ditentukan dengan uji warna, penentuan kelarutan, bilangan  $R_F$ , dan ciri spektrum UV. Uji biokimia dapat bermanfaat juga : adanya glukosida dapat dipastikan dengan hidrolisis yang menggunakan  $\beta$ -glukosidase; adanya glukosida minyak amandel dengan hidrolisis yang menggunakan mirosinase, dan sebagainya. Untuk senyawa pengatur tumbuh, uji biologi merupakan bagian identifikasi yang penting.

Identifikasi lengkap dalam golongan senyawa bergantung pada pengukuran sifat atau ciri lain, yang kemudian dibandingkan dengan data dalam pustaka. Sifat yang diukur termasuk titik leleh (untuk senyawa padat), titik didih (untuk cairan), putaran optik (untuk senyawa aktif optik), dan  $R_F$  atau  $R_{Rt}$  (pada kondisi baku). Tetapi, data mengenai senyawa tumbuhan yang sama ialah ciri spektrumnya, termasuk pengukuran spektrum UV, inframerah (IM), resonansi magnet inti (RMI), dan spektrum massa (SM). Biasanya senyawa yang pernah diketahui dapat diidentifikasi berdasarkan data diatas. Untuk pemastian akhir harus dilakukan perbandingan langsung dengan senyawa autentik (bila ada). Bila senyawa autentik tidak ada, perbandingan saksama dengan data pustaka sudah cukup untuk identifikasi. Bila menjumpai senyawa baru, semua data diatas sudah cukup untuk menentukan cirinya. Tetapi, untuk senyawa baru, pemastian identitas sebaiknya dengan penguraian kimia atau dengan mensintesis senyawa tersebut.

Identifikasi senyawa tumbuhan baru dengan kristalografi sinar-X sekarang sudah menjadi rutin dan dapat dilakukan bila senyawa itu cukup jumlahnya dan berbentuk kristal. Cara ini terutama sangat bermanfaat pada kasus terpenoid rumit karena dengan cara ini dalam sekali kerja saja kita dapat menentukan sekaligus struktur kimia dan stereokimia.

Sekarang akan dikemukakan ulasan singkat mengenai berbagai cara spektrofotometri itu dan perbandingan peranan masing-masing pada identifikasi fitokimia.

#### 1. Spektroskopi UV dan spektrum tampak

Spektrum serapan kandungan tumbuhan dapat diukur dengan larutan yang sangat encer dengan pembanding blanko pelarut serta menggunakan spektrofotometer yang merekam otomatis. Senyawa berwarna diukur pada jangka 200 sampai 700 nm. Panjang gelombang serapan maksimum dan minimum pada spektrum serapan yang diperoleh direkam (dalam nm), demikian juga kekuatan absorbansi (keterserapan) (atau kerapatan optik) pada maksimal dan minimal yang khas. Bahan yang diperlukan hanya sesepora saja karena sel spektrofotometri baku (1 x 1 cm) hanya dapat diisi 3 ml larutan. Dengan

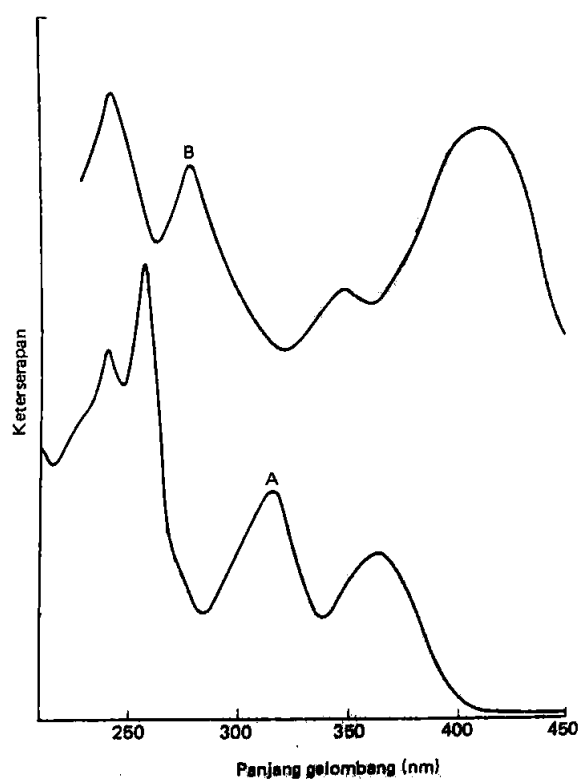


menggunakan sel khusus hanya diperlukan sepersepuluh volume tersebut. Pengukuran spektrum yang demikian itu penting pada identifikasi kandungan tumbuhan, yaitu untuk memantau eluat dari kolom kromatografi sewaktu pemurnian dan untuk mendeteksi golongan senyawa tertentu, misalnya poliasetilena, pada waktu penjaringan ekstrak kasar tumbuhan.

Pelarut yang banyak digunakan untuk spektroskopi UV ialah etanol 95% karena kebanyakan golongan senyawa larut dalam pelarut tersebut. Alkohol mutlak niaga harus dihindari karena mengandung benzena yang menyerap di daerah UV pendek. Pelarut lain yang sering digunakan ialah air, metanol, heksana, eter minyak bumi dan eter. Pelarut seperti kloroform dan piridina umumnya harus dihindari karena menyerap kuat di daerah 200 – 260 nm; tetapi sangat cocok untuk mengukur spektrum pigmen tumbuhan, seperti karotenoid, di daerah spektrum tampak.

Bila zat diisolasi sebagai senyawa berbentuk kristal dan bobot molekulnya diketahui atau dapat ditentukan, maka intensitas serapan pada panjang gelombang maksimal ( $\lambda_{maks}$ ) dinyatakan sebagai  $\log \epsilon$ , dengan  $\epsilon = A/Cl$  ( $A$ =absorbansi,  $C$ =konsentrasi dalam  $g \text{ mol/l}$ ,  $l$ =panjang alur sel dalam  $cm$ , biasanya 1). Untuk senyawa yang baik konsentrasi maupun bobot molekulnya tidak diketahui, kita harus menggunakan bilangan absorbansi. Dalam hal demikian, tinggi berbagai maksima dapat dibandingkan dengan memperhatikan absorbansi sebagai persentase puncak yang paling kuat intensitasnya.

Pemurnian merupakan suatu keharusan sebelum kita melakukan telaah spektrum, dan kandungan tumbuhan yang menunjukkan ciri serapan yang khas harus diulangi pemurniannya sampai ciri khas tersebut tidak berubah lagi. Pada pemurnian dengan cara kromatografi kertas, untuk mengkompensasi cemaran yang berasal dari kertas saring dan menyerap di daerah UV, maka sebagai pelarut blanko pada pengukuran spektrum dapat digunakan eluat kertas saring blanko yang disiapkan bersamaan waktunya dengan penyiapan cuplikan. Prosedur yang serupa harus diikuti juga bila pemurnian dilakukan dengan plat KLT.



**Gambar** Spektrum serapan ultraviolet xanton, mangiferin. Kurva A : pelarut EtOH 95%. Panjang gelombang maksimum 240, 258, 316, dan 364 nm; panjang gelombang minimum 215, 248, 285, dan 338 nm. Intensitas serapan nisbi pada maksimum ialah, berturut-turut 82, 100, 50, dan 37%. Kurva B : Pelarut EtOH 95% + 2 tetes NaOH 2 N.

Kegunaan pengukuran spektrum untuk tujuan identifikasi dapat ditingkatkan dengan pengukuran berulang dalam larutan netral, pada jangka pH yang berbeda-beda atau dengan menambahkan garam anorganik tertentu. Misalnya, bila larutan senyawa fenol dalam alkohol ditambah alkali, secara khas spektrum bergeser ke arah panjang gelombang yang lebih besar (mengalami geser batokrom) dengan absorbansi yang meningkat. Sebaliknya, bila alkali ditambahkan ke dalam larutan netral asam karboksilat, geseran terjadi ke arah berlawanan, yaitu ke panjang gelombang yang lebih kecil (geser hipsokrom). Reaksi kimia, seperti reduksi (dengan natrium borohidrida) atau hidrolisis enzim, dapat diamati dengan baik dalam kuvet sel suatu spektrofotometer rekam. Pengukuran serapan yang dilakukan pada jangka waktu tertentu akan menunjukkan apakah nilai reduksi atau hidrolisis telah berlangsung.

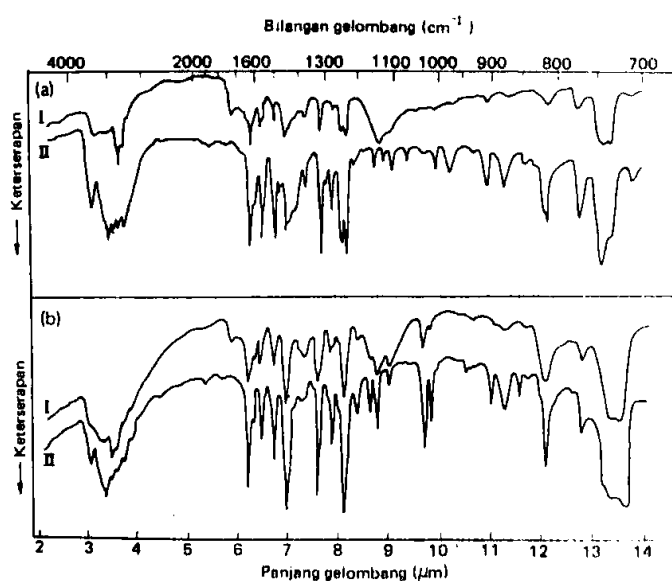
Nilai spektrum UV dan spektrum tampak pada identifikasi kandungan yang tidak dikenal sudah jelas berkaitan dengan kerumitan nisbi spektrum dan letak umum panjang gelombang maksimal. Bila suatu senyawa menunjukkan pita serapan tunggal antara 250 dan 260 nm, senyawa itu mungkin salah satu dari sejumlah senyawa (misalnya fenol sederhana, suatu purina atau pirimidina, suatu asam amino aromatik dan seterusnya). Tetapi, bila

senyawa itu menunjukkan tiga puncak yang jelas di daerah 400 – 500 nm dengan sedikit serapan di daerah lain, sudah hampir dapat dipastikan senyawa tersebut karotenoid. Di samping itu, pengukuran spektrum dalam dua atau tiga pelarut lain, dan membandingkannya dengan data pustaka, dapat menunjukkan identitas karotenoid tersebut.

Pernyataan diatas menunjukkan bahwa spektrum serapan mempunyai nilai khusus pada telaah pigmen tumbuhan dan demikianlah halnya, baik untuk bahan pewarna tumbuhan yang larut dalam air maupun yang larut dalam lipid Golongan lain yang menunjukkan ciri serapan khasnya ialah senyawa tak jenuh (terutama golongan poliasetilena), senyawa aromatik umumnya (misalnya asam hidroksi sinamat), dan keton. Tidak adanya penyerapan UV juga memberi informasi yang bermanfaat mengenai struktur. Hal itu menunjukkan adanya lipid atau alkana dalam fraksi lipid ekstrak tumbuhan, atau petunjuk adanya sam organik, asam amino alifatik, atau gula dalam fraksi yang larut dalam air. Karena keterbatasan ruang, dalam buku ini hanya dapat diberikan ciri spektrum kandungan tumbuhan dalam jumlah yang terbatas. Ini terutama disajikan dalam bentuk tabel panjang gelombang maksimal, tetapi beberapa contoh spektrum juga diberikan.

## 2. Spektroskopi inframerah (IM)

Spektrum inframerah senyawa tumbuhan dapat diukur dengan spektrofotometri inframerah yang merekam secara otomatis dalam bentuk larutan (dalam kloroform, karbontetraklorida, 1-5 %), bentuk ge rusan dalam minyak nuyol, atau bentuk padat yang dicampur dengan kalium bromida. Pada cara terakhir, tablet atau cakram tipis dibuat dari serbuk yang mengandung kira-kira 1 mg bahan dan 10-100 mg kalium bromida dalam kondisi tanpa air, dibuat dengan menggunakan cetakan atau pengempa. Jangka pengukuran mulai dari 4000 sampai 667  $\text{cm}^{-1}$  (atau 2,5 sampai 15  $\mu\text{m}$ ), dan perekaman spektrum memakan waktu kira-kira 3 menit. Contoh spektrum IM yang dibuat dengan cara tersebut terlihat pada gambar.



**Gambar** Spektrum inframerah dua alkaloid dari asap tembakau. Keterangan: (a) harmana, alam (I) dan sintetik (II) ; (b) norharmana, alam (I) dan sintetik (II). Perhatikan spektrum inframerah menurut tradisi direkam terbalik bila dibandingkan dengan spektrum UV dan spektrum tampak (gambar 1.4). Jadi, pita serapan disini mengarah kebawah.

Daerah pada spektrum inframerah diatas  $1200\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan pita spektrum atau puncak yang disebabkan oleh getaran ikatan kimia atau gugus fungsi dalam molekul yang di telaah daerah dibawah  $1200\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan pita yang disebabkan oleh getaran seluruh molekul, dan karena kerumitannya dikenal sebagai daerah 'sidik jari'. Intensitas berbagai pita direkam secara subjektif pada skala sederhana : kuat (K), menengah (M), atau lemah (L).

Kenyataan yang menunjukkan bahwa banyak gugus fungsi dapat diidentifikasi dengan menggunakan frekuensi getaran khasnya mengakibatkan spektrofotometri inframerah merupakan cara paling sederhana dan sering paling terandalkan dalam menentukan golongan senyawa. Walau pun demikian, dalam fitokimia, spektroskopi IM paling sering digunakan sebagai alat 'pembuat sidik jari' untuk membandingkan cuplikan alam dengan cuplikan sintesis. Kerumitan spektrum IM memang sangat cocok untuk tujuan tersebut, dan perbandingan yang demikian itu sangat penting pada identifikasi lengkap berbagai jenis kandungan tumbuhan. Misalnya, spektrum IM telah digunakan secara luas untuk mengidentifikasi komponen minyak atsiri yang sudah dikenal ketika senyawa itu dipisahkan dengan KGC pada skala preparatif.

Dua spektrum komponen asam tembakau diidentifikasi sebagai basa harmana dan nonharmana dengan menggunakan cairan tablet KBr. Perlu dicatat bahwa beberapa bagian terinci di daerah sidik jari kedua alkaloid pada cuplikan alam tidak ada, mungkin disebabkan oleh adanya sesepora cemar. Dapat juga dilihat bahwa walau pun struktur kedua alkaloid itu sangat serupa (perbedaannya hanya pada  $\text{CH}_3$ , yaitu harmana merupakan turunan C-metil nonharmana), keduanya apat segera dibedakan dengan menggunakan spektrum IM-nya.

### 3. Spektroskopi Massa (SM)

SM, sejak penampilannya yang nisbi baru (kira-kira 1960), telah merevolusikan penelitian biokimia mengenai bahan alam dan telah meringankan fitokimiawan dalam banyak hal. Nilai cara ini terletak pada kecilnya jumlah bahan yang diperlukan (skala mikrogram), kemampuannya menentukan bobot molekul dengan tepat, kemampuannya menghasilkan pola fragmentasi rumit yang sering khas bagi senyawa yang bersangkutan sehingga dapat diidentifikasi.

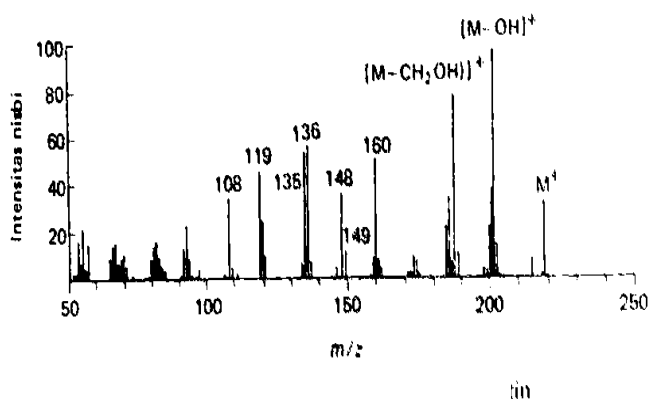
Pada dasarnya SM adalah penguraian sesepora senyawa organik dan perekaman pola fragmentasi menurut massanya. Uap cuplikan berdifusi ke dalam sistem spektrometer massa yang bertekanan rendah, lalu diionkan dengan energi yang cukup untuk memutus ikatan kimia. Ion bermuatan positif yang terbentuk dipercepat dalam medan magnet yang menyebarkan ion tersebut dan memungkinkan pengukuran kelimpahan nisbi ion yang mempunyai nisbah massa terhadap muatan tertentu. Rekaman kelimpahan ion terhadap

massa merupakan grafik spektrum massa yang terdiri atas sederetan garis yang intensitasnya berbeda-beda pada satuan massa yang berlainan.

Pada kebanyakan senyawa, sebagian kecil dari senyawa induk tahan terhadap proses penguapan dan akan direkam sebagai puncak ion molekul atau ion induk. Lalu, massa ion induk dan ion lainnya dapat diukur dengan sangat tepat. Ketepatannya sedemikian rupa sehingga dapat menunjukkan rumus molekul senyawa secara tepat dan dengan demikian analisis unsur yang lazim (yang biasanya memerlukan beberapa mg senyawa) tidak diperlukan lagi.

Beberapa dengan spektrofotometer UV dan IM, yang biasanya dijalankan oleh fitokimiawan sendiri, alat untuk menentukan spektrum massa dan RMI lebih mahal dan jauh lebih canggih sehingga biasanya dijalankan oleh tenaga terlatih. Karena itu, fitokimiawan menyerahkan cuplikannya untuk dianalisis dan menerima kembali hasilnya dalam bentuk grafik yang terlihat pada gambar 1.6. Spektrometri massa berhasil baik hampir untuk semua jenis kandungan tumbuhan yang berbobot molekul rendah, bahkan alat tersebut telah digunakan untuk menganalisis peptida. Dalam alat SM, senyawa yang terlalu sukar diuapkan diubah menjadi eter trimetilsilil, SM seringkali digabung dengan KGC sehingga dengan sekali kerja kita memperoleh hasil identifikasi kualitatif dan kuantitatif dari sejumlah komponen yang strukturnya rumit, yang mungkin terdapat bersama-sama dalam ekstrak tumbuhan.

Perkembangan cara baru senantiasa muncul pada spektroskopi massa, dan spektrometer modern dapat dilengkapi dengan sumber *pemboman atom cepat* (BAC). Dengan demikian ia mampu menganalisis senyawa yang mudah terurai atau senyawa takatsiri, termasuk garam dan bahan berbobot molekul tinggi. Dulu, bila kita menggunakan SM pada analisis glikosida tumbuhan, gula O-glikosida hilang dalam proses sehingga tidak terdeteksi. Tetapi sekarang, mungkin saja kita memperoleh ion molekul senyawa glikosida induk dengan SM-BAC.



Gambar Spektrum massa senyawa pengatur zeatin

#### 4. Spektroskopi resonansi magnet inti (RMI)

Spektroskopi RMI proton pada hakikatnya merupakan sarana untuk menentukan struktur senyawa organik dengan mengukur momen magnet atom hidrogennya. Pada kebanyakan senyawa, atom hidrogen terikat pada gugus yang berlainan (seperti  $-CH_2-$ ,  $-CH_3$ ,

-CHO, -NH<sub>2</sub>, -CHOH-, dan sebagainya) dan spektrum RMI proton merupakan rekaman sejumlah atom hidrogen yang berada dalam keadaan lingkungan yang berlainan tersebut. Tetapi, spektrum itu tidak dapat memberikan keterangan langsung mengenai sifat kerangka karbon molekul tersebut ; ini hanya dapat diperoleh dengan spektroskopi RMI karbon-13 yang akan diterangkan kemudian.

Dalam praktek, larutan cuplikan dalam pelarut lembam ditempatkan di antara kutub magnet yang kuat, dan proton mengalami geser kimia yang berlainan sesuai dengan lingkungan molekulnya di dalam molekul. Ini diukur dalam radas RMI, nisbi terhadap baku, biasanya tertametilsilan (TMS), yaitu senyawa lembam yang dapat ditambahkan ke dalam larutan cuplikan tanpa ada kemungkinan terjadinya reaksi kimia.

Geser kimia diukur dengan satuan  $\delta$  (delta) atau  $\tau$  (tau); dengan  $\tau = -10\delta$  dan  $\delta = \Delta\nu \times 10^6 / \text{frekuensi radio}$ ,  $\Delta\nu$  adalah selisih antara frekuensi penyerapan cuplikan dan frekuensi penyerapan senyawa pembanding TMS dalam satuan Hertz. Karena frekuensi radio total biasanya 60 Mega Hertz (60 juta Hertz) dan geser diukur dalam satuan Hertz, maka satuan ini sering disebut bagian per juta, bpj (ppm). Juga intensitas sinyal dapat diintegrasikan untuk menunjukkan jumlah proton yang beresonansi pada frekuensi tertentu.

Pelarut untuk pengukuran RMI harus lembam dan tanpa proton. Karena itu kita hanya menggunakan kloroform deuterium, deuterium oksida (D<sub>2</sub>O), deuterioaseton (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>), atau dimetilsulfoksida terdeuterasi. Senyawa polar seringkali hanya larut sedikit atau tidak larut dalam pelarut yang ada, dan untuk pengukuran harus diubah dulu menjadi eter trimetilsilil. Paling sedikit diperlukan 5-10 mg cuplikan, dan ini membatasi penggunaan spektroskopi RMI dalam banyak percobaan fitokimia. Tetapi, spektrometer yang hanya memerlukan cuplikan 1 mg akan tersedia dalam waktu dekat. Satu kelebihan spektroskopi RMI bila dibandingkan dengan SM ialah cuplikan dapat diperoleh kembali, tidak berubah setelah pengukuran, dan dapat digunakan lagi untuk pengukuran lain.

Sama halnya dengan cara spektroskopi lain, spektroskopi RMI proton dapat digunakan oleh fitokimiawan sebagai alat sidik jari. Tetapi harus diingat, kerumitan spektrum berkaitan langsung dengan jumlah jenis proton yang berbeda yang ada sehingga sesungguhnya alkaloid rumit yang banyak tersubstitusi akan menghasilkan sinyal lebih sedikit ketimbang hidrokarbon alifatik sederhana. Penggunaan utama RMI proton ialah untuk menentukan struktur dengan cara digabung dengan cara spektroskopi lainnya. Penggunaannya dalam menentukan golongan senyawa sangat banyak ; beberapa contoh geser kimia yang khas bagi golongan senyawa alam tertentu terdapat Dalam tabel 1.4. Proton aromatik (pada turunan benzena atau senyawa heterosiklik) jelas berbeda dari proton alifatik. Demikian juga dalam suatu golongan senyawa pengukuran RMI sering kali memberikan jalan untuk mengidentifikasi struktur senyawa tersebut.

Tabel 1.

Ciri geser kimia resonansi magnet inti proton berbagai golongan senyawa tumbuhan

Golongan	Jenis proton	Jangka geseran, $\delta$ (bpj).
Alkana dan	$\text{CH}_3 - \text{R}$	0,85 – 0,95
Asam lemak	$\text{R} - \text{CH}_2 - \text{R}$	1,20 – 1,35
Alkena	$\text{CH}_3 - \text{C} = \text{C}$	1,60 – 1,69
	$-\text{CH} = \text{C}$	5,20 – 5,70
Asetilena	$\text{HC} \equiv \text{C}$	2,45 – 2,65
Senyawa aromatik	$\text{Ar} - \text{H}$	6,60 – 8,00
	$\text{Ar} - \text{CH}_3$	2,25 – 2,50
	$\text{Ar} - \text{CHO}$	9,70 – 10,00
Senyawa nitrogen	$\text{N} - \text{CH}_3$	2,10 – 3,00
	$\text{N} - \text{CHO}$	7,90 – 8,10
	$\text{N} - \text{H}$	(berubah-ubah)

## 5. Kriteria untuk identifikasi fitokimia

Seperti telah disebutkan diatas, suatu senyawa yang telah dikenal dan diketemukan lagi di dalam tumbuhan baru, dapat diidentifikasi berdasarkan perbandingan kromatografi dan spektrum dengan senyawa asli. Cuplikan asli dapat diperoleh dari perusahaan niaga kimia, dengan cara isolasi ulang dari sumber yang telah diketahui, atau, sebagai usaha terakhir, dengan meminta kepada peneliti yang pertama kali mengisolasi dan memaparkannya. Sampai seberapa jauh kita harus melakukan perbandingan bergantung pada golongan senyawa yang ditelaah. Tetapi, sebagai pedoman umum, dapat dikatakan kita harus menggunakan sebanyak mungkin kriteria untuk meyakinkan kebenaran identifikasi.

Pembandingan kromatografi harus didasarkan kepada ko-kromatografi senyawa dengan senyawa asli, tanpa pemisahan, paling sedikit dalam empat sistem. Bila KLT merupakan dasar utama pembandingan, jelas ada keuntungannya bila digunakan penjerap yang berlainan (misalnya selulosa dan silika gel disamping pengembangan yang berlainan pada satu jenis penjerap. bila mungkin, kita harus membandingkan senyawa tak dikenal itu dengan senyawa pembandingan dengan menggunakan tiga kriteria kromatografi yang jelas. Kriteria itu misalnya waktu retensi pada KGC, KCKT dan  $R_F$  pada KLT; atau  $R_F$  pada KKT, KLT dan pergerakan nisipada elektroforesis, demikian juga untuk pembandingan spektrum harus digunakan dua cara atau lebih. Idealnya, semua spektrum UV, IM, dan RMI-  $^1\text{H}$  harus dibandingkan.

Pada senyawa tumbuhan baru biasanya kita dapat saja menentukan strukturnya berdasarkan pengukuran spektrum dan kromatografi, terutama yang bertalian dengan spektrum dan kromatografi senyawa yang sudah dikenal dalam deret yang sama. Penetapan struktur dapat dilakukan dengan perubahan kimia dan menjadikannya senyawa yang sudah dikenal.

Tabel 2.

Jenis kriteria yang diperlukan untuk mengidentifikasi kandungan kimia tumbuhan yang telah dikenal. Identifikasi eter 7-metil 6-hidroksiluteolin dalam daun *Crocus minimus*

Kriteria	Sifat yang tercatat
1. Sifat fisika	Serbuk kuning, t l 245-6°C
2. Rumus molekul dengan SM	Ion molekul yang ditemukan pada 316, 0574 C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>7</sub> seharusnya 316, 0582.
3. Pola pemecahan	Ion pecahan karena demitilasi pada 301, 0344
4. Sifat spektrum UV (dan pergeseran karena penambaha basa dsb)	(C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> O <sub>7</sub> seharusnya 301, 0345), dsb.
5. Warna pada pelat KLT	Maksimal pada 254, 273, 346 nm dsb.
6. KLT pada selulosa	Kuning dengan cahaya matahari coklat tua dengan sinar UV kurang lebih NH <sub>3</sub>
7. KLT pada poliamida	R <sub>F</sub> 0,73 dengan n-BuOH-HOAc-H <sub>2</sub> O (4:1:5) R <sub>F</sub> 0,59 dengan 50% HOAc R <sub>F</sub> 0,67 dengan CHC <sub>13</sub> -HOAc-H <sub>2</sub> O (90:45:6)
8. Perubahan kimia	R <sub>F</sub> 0,36 dengan C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> -MeCOEt-MeOH (4:3:3) Demitilasi dengan piridinium klorida menjadi 6-hidroksiluteolin

Pada waktu lampau, tahap penting dalam identifikasi struktur ialah menentukan rumus molekul dengan cara mikro analisis sekurang-kurangnya dengan menentukan karbon hidrogen. Mikroanalisis yang demikian masih tetap diperlukan, tetapi bila kita hanya mempunyai beberapa mikrogram senyawa, sekarang dapat saja kita mengukur massa ion molekul dengan tepat, yaitu dengan spektrometer. pada senyawa baru, membuat turunannya bermanfaat pula, misalnya membuat asetat, eter metil, dan sebagainya, karena analisis senyawa turunannya itu akan menambah keyakinan mengenai rumus molekul senyawa asalnya.

## LATIHAN

Untuk memperdalam pemahaman Anda mengenai materi kuliah di atas, kerjakanlah latihan berikut!

- 1) Apa saja tahapan proses identifikasi senyawa?
- 2) Bagaimana cara penetapan golongan senyawa?
- 3) Apa yang dimaksud dengan identifikasi senyawa lengkap?



- 4) Apa saja parameter pemastian akhir pada suatu proses identifikasi senyawa?
- 5) Mengapa kebanyakan pelarut yang digunakan dalam spektrofotometer adalah alkohol 95% ?.

## RINGKASAN

Pada identifikasi suatu kandungan tumbuhan, setelah kandungan itu diisolasi dan dimurnikan, pertama-tama harus kita tentukan dahulu golongannya, kemudian barulah ditentukan jenis senyawa dalam golongan tersebut. Golongan senyawa biasanya dapat ditentukan dengan uji warna, penentuan kelarutan, bilangan  $R_F$ , dan ciri spektrum UV. Uji biokimia dapat bermanfaat juga: adanya glukosida dapat dipastikan dengan hidrolisis yang menggunakan  $\beta$ -glukosidase; adanya glukosida minyak amandel dengan hidrolisis yang menggunakan mirosinase, dan sebagainya. Untuk senyawa pengatur tumbuh, uji biologi merupakan bagian identifikasi yang penting.

## TES 2

Pilihlah satu jawaban yang paling tepat!

- 1) Tahap penting dalam identifikasi struktur suatu senyawa tanaman adalah menentukan...
  - A. rumus molekul
  - B. suhu
  - C. asal tanaman tumbuh
  - D. bentuk kristal amorf
  - E. bentuk ekstraksinya
- 2) Penentuan struktur pada senyawa tumbuhan baru adalah berdasarkan...
  - A. Pengukuran spektrum
  - B. Penentuan kristal amorf
  - C. Penentuan rumus molekul
  - D. Penentuan bentuk ekstraksinya
  - E. Penentuan suhu
- 3) Pembandingan kromatografi harus didasarkan pada...
  - A. Senyawa asli
  - B. Proses pemisahan
  - C. Dengan tiga sistem
  - D. Asli tanaman
  - E. Pustaka

- 4) Luaran yang dihasilkan dari spektroskopi massa adalah...
- A. Frekuensi getaran yang khas
  - B. Spektrum massa
  - C. Absorbansi
  - D. Nilai Rf
  - E. Panjang gelombang maksimal
- 5) Gugus fungsi pada spektroskopi infra merah didapatkan dari...
- A. Panjang gelombang maksimal
  - B. Frekuensi getaran yang khas
  - C. Spektrum massa
  - D. Nilai Rf
  - E. Panjang gelombang maksimal

## Topik 2

### Contoh Identifikasi Senyawa Pada Metabolit Sekunder

#### A. ANALISIS HASIL

##### 1. Analisis Kualitatif

Banyak analisis tumbuhan yang dicurahkan pada isolasi dan identifikasi kandungan sekunder dalam jenis tumbuhan khusus atau jenis kelompok tumbuhan, dengan harapan dengan ditemukannya berapa kandungan dan strukturnya baru atau tidak biasa. Tetapi perlu kita ketahui bahwa banyak dari komponen yang mudah diisolasi itu merupakan senyawa yang biasa dijumpai atau terdapat umum dalam tumbuhan. Sukrosa mungkin mengkristal dari pekatan ekstrak air tumbuhan dan sitosterol dari fraksi fitosterol. Komponen yang lebih menarik sering kali berupa komponen yang kadarnya lebih rendah.

Bila diperoleh senyawa yang strukturnya jelas-jelas baru, haruslah diperiksa dengan teliti apakah senyawa tersebut memang belum pernah dilaporkan. Harus pula diteliti dalam berbagai pustaka yang ada, tetapi disamping itu, diperlukan juga penelusuran *Chemical abstract* secara tuntas.

Alasan lain melakukan analisis fitokimia ialah untuk menentukan ciri senyawa aktif penyebab efek racun atau efek yang bermanfaat, yang ditunjukkan oleh ekstrak tumbuhan kasar bila diuji dengan sistem biologi. Dalam hal ini kita harus memantau cara ekstraksi dan pemisahan pada setiap tahap, yaitu untuk melacak senyawa aktif tersebut sewaktu dimurnikan. Kadang-kadang keaktifan hilang selama proses fraksinasi akibat ketidakmampuan senyawa itu, dan akhirnya mungkin saja diperoleh senyawa berupa kristal tetapi tanpa keaktifan yang ditunjukkan oleh ekstrak asal. Kemungkinan terjadinya kerusakan pada senyawa aktif selama proses isolasi dan pencirian harus selalu tertanam dalam ingatan.

Demikian juga, haruslah disadari bahwa pembentukan senyawa jadi-jadian merupakan hal yang biasa dalam analisis tumbuhan. Banyak senyawa yang terdapat dalam jaringan tumbuhan sangatlah labil dan hampir tak terelakkan, mungkin berubah selama ekstraksi. Pigmen plastid, yaitu klorofil dan karotenoid, mudah berubah selama kromatografi. Semua glikosida tumbuhan mungkin terhidrolisis sedikit, baik secara enzimatis maupun secara tak enzimatis selama proses isolasi, sementara ester mungkin mengalami transesterifikasi dengan adanya pelarut alkohol. Terpena atsiri mudah mengalami tata ulang molekul selama penyulingan uap dan mungkin terjadi perasenan (rasemisasi) kandungan yang aktif optik bila tidak dilakukan tindakan pencegahan. Protein pun mungkin terjadi sasaran protease selama isolasi.

Selanjutnya, senyawa jadi-jadian mungkin masuk tanpa disengaja dari perlengkapan laboratorium selama pemurnian. Senyawa yang paling umum ialah butil isoftalat, yaitu

pemplastik atau plat yang hampir selalu mencemari ekstrak tumbuhan. Senyawa tersebut memang benar-benar pernah dilaporkan sebagai kandungan tumbuhan walaupun sumbernya jelas, yaitu dari botol cuci plastik yang digunakan oleh petugas selama isolasi. Untuk menghindari senyawa jadian, ekstrak tumbuhan kasar harus diperiksa untuk mengetahui apakah senyawa yang dapat diisolasi setelah pemurnian yang meluas itu betul-betul terdapat dalam ekstrak asal.

## 2. Analisis Kuantitatif

Penentuan kuantitas komponen yang ada dalam ekstrak tumbuhan sama pentingnya dengan penentuan kualitatif ekstrak tumbuhan tersebut. Pada pendekatan yang paling sederhana data kuantitatif dapat diperoleh dengan menimbang banyaknya bahan tumbuhan yang digunakan semula (seandainya jaringan kering) dan banyaknya hasil yang diperoleh. Hasil demikian, yang berupa persentase dari keseluruhan, merupakan angka minimum karena adanya bahan yang hilang selama pemurnian tidak terelakkan. Besarnya kehilangan dapat diperkirakan dengan menambahkan senyawa murni yang diketahui bobotnya ke dalam ekstrak kasar, lalu pemurnian diulangi dan banyaknya senyawa yang diperoleh kembali ditentukan. Bila kita mengekstraksi senyawa segar, diperlukan faktor konversi (kebanyakan daun tumbuhan mengandung air 90%) untuk menyatakan hasil sebagai persentase bobot kering.

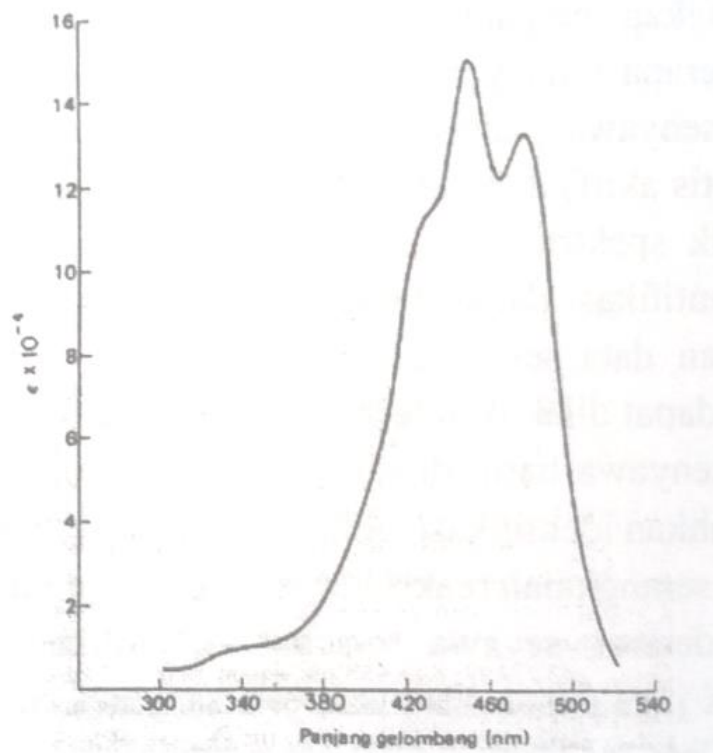
Pengukuran kuantitatif dapat juga dilakukan pada serbuk kering bahan tumbuhan untuk menentukan kadar total gula, nitrogen, protein, fenol, tannin dan sebagainya. Beberapa cara yang dapat digunakan akan dibicarakan dalam bab-bab berikut. Cara tersebut mungkin saja tidak terlepas dari kesalahan karena gangguan dari komponen lain. Apakah penentuan kuantitatif yang demikian itu mempunyai nilai dari segi misalnya saja banyak 'pemangsaan' yang diderita organ tumbuhan tertentu, masih memerlukan penilaian.

Secara ideal, dalam pengukuran kuantitatif, kuantitas masing-masing komponen dalam golongan senyawa tertentu perlu ditetapkan dan ini sekarang dapat dilakukan dengan mudah secara KGC atau KCKT. Misalnya, banyaknya asam lemak yang terikat di lipid netral dapat ditentukan dengan cara yang betul-betul terulang. Ini dapat dilakukan dengan penyabunan, lalu pembentukan ester metil dan kemudian pengukuran kuantitatif secara KGC. Demikian juga pengukuran KCKT dapat digunakan untuk menentukan banyaknya pigmen flavonoid dalam berbagai varietas dan genotipe bunga kebun. Sudah jelas bahwa mengulang pengukuran merupakan hal yang penting agar pengukuran tersebut dapat dinilai secara statistik, tetapi hal ini kadang-kadang tidak diperhatikan. Perbedaan kuantitas yang disebabkan oleh parameter lingkungan harus dihilangkan dan pencuplikan harus memperhatikan umur dan tempat-tumbuh tumbuhan.

## B. GOLONGAN TERPENOID

### 1. Spektroskopi UV-VIS

Senyawa golongan terpenoid jarang yang dianalisis menggunakan spektrofotometer UV-VIS disebabkan karena strukturnya yang tidak menyerap sinar UV-VIS tetapi spektrum karotenoid sangat khas. Terdapat dua puncak yang muncul di sekitar 450 nm dan biasanya ada dua puncak tambahan pada kedua sisi puncak utama. Letak ketiga panjang gelombang maksimum sangat beragam dan cukup berbeda bergantung jenis karotenoidnya sehingga dapat digunakan untuk identifikasi. Juga terjadi pergeseran spektrum bergantung pada pelarut yang digunakan dan karena itu dianjurkan mengukur spektrum dalam lebih dari satu pelarut.



Gambar Spektrum UV-VIS Karotenoid

### 2. Spektroskopi IR

Identifikasi menggunakan IR hanya dapat memberikan sedikit informasi tentang gugus fungsi yang terdapat dalam struktur terpenoid karena senyawa golongan terpenoid juga dikenal tidak terlalu banyak mengandung gugus fungsi, bahkan banyak yang hanya merupakan senyawa hidrokarbon.

### 3. Spektroskopi Massa

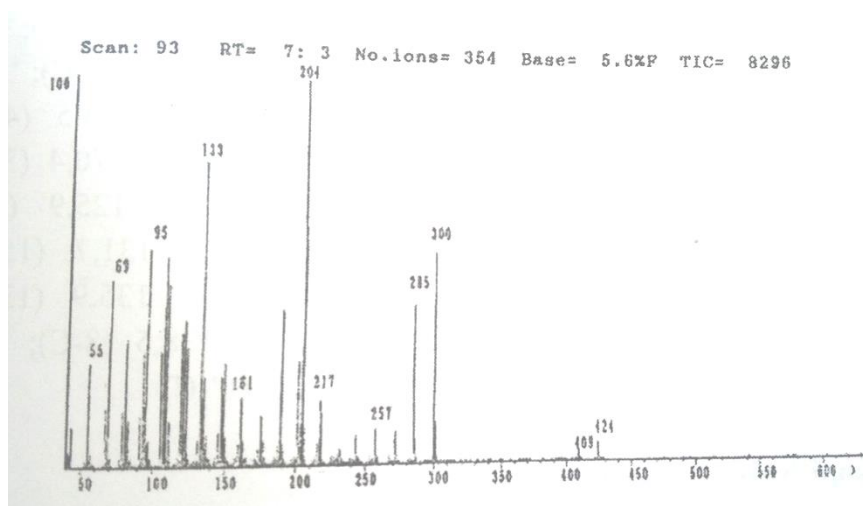
#### a. Spektroskopi Massa kapsantin

$C_{40}H_{56}O_3$ , M=584

$m/z$  584 (75%); 478 (62%); 429 (6%); 145 (51%); 127 (36%);

109 (100%); 106 (31%); 105 (44%); 91 (65%); 83 (56%)

#### b. Spektroskopi Massa tarakseron



### 4. Spektroskopi NMR

#### a. Spektroskopi NMR kapsantin

$^1H$  NMR MHz

$\delta$  (ppm) : 0,84 (s, 3H, 16'-CH<sub>3</sub>); 1,08 (s, 6H, 16 & 17 CH<sub>3</sub>); 1,21 (s, 3H, 17'-CH<sub>3</sub>); 1,37 (s, 3H, 18'-CH<sub>3</sub>); 1,74 (s, 3H, 18'-CH<sub>3</sub>); 1,96 (s, 3H, 19'-CH<sub>3</sub>); 1,97 (s, 6H, 19 & 20-CH<sub>3</sub>); 1,99 (s, 3H, 20'-CH<sub>3</sub>); 2,39 (dd, J=17,6 dan 1.5 Hz, 1H, 4'-CH<sub>α</sub>); 2,96 (dd, J=15,5 dan 9 Hz, 1H, 4'-CH<sub>α</sub>); 4,00 (br m, 1H, 3-CH<sub>α</sub>); 4,52 (m, 1H, 3'-CH<sub>α</sub>); 6,13 (s, 2H, 7 dan 8 -CH); 6,16 (d, J=11,6 Hz, 1H, 10-CH); 6,26 (d, J=11 Hz, 1H, 14-CH); 6,35 (d, J=11 Hz, 1H, 14-CH); 6,36 (d, J=15,6 Hz, 1H, 12-CH); 6,45 (d, J=5 Hz, 1H, 7'-CH); 6,52 (d, J=15 Hz, 1H, 12'-CH); 6,55 (d, 11 Hz, 1H, 10'-CH); 6,6-6,8 (m, 4H, 11-CH, 11'-CH, 15-CH, 15'-CH); 7,33 (d, J=5 Hz, 1H, 8'-CH).

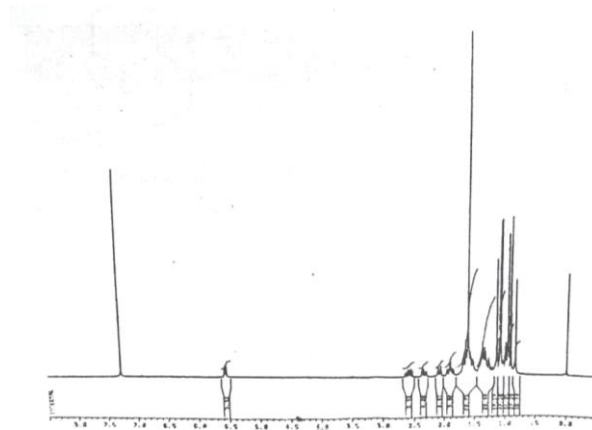
$^{13}C$  NMR

(ppm) : 12,8 (19-C); 12,8 (20-C); 12,8 (19'-C); 12,9 (20'-C); 21,4 (18'-C); 21,6 (18-C); 25,2 (17'-C); 25,9 (16'-C); 28,8 (16-C); 30,3 (17-C); 42,7 (4-C); 44,0 (1'-C); 45,5 (4'-C); 48,6 (2-C); 51,1 (2'-C); 59,0 (5'-C); 65,4 (3-C); 70,4 (3'-C); 121,0 (7'-C); 124,1 (11'-C); 125,6 (11-C); 125,9 (7-C); 126,3 (5-C); 129,7 (15'-C); 131,3 (10-C); 131,7 (15'-C); 132,4 (14-C); 133,7 (9'-C); 135,2 (14'-C); 135,9 (13'-C); 137,5 (12-C); 137,6 (13-

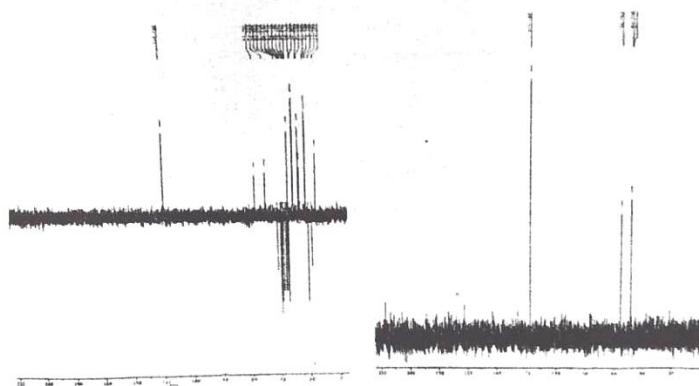
C); 137,9 (6-C); 138,5 (8-C); 140,6 (10'-C); 142,0 (12'-C); 146,9 (8'-C); 146,9 (8'-C); 202,8 (6'-C).

b. Spektroskopi NMR tarakseron

<sup>1</sup>H-NMR



Spektrum proton NMR tarakseron



Gambar Spektra DEPT 135 dan DEPT 90 tarakseron

## 5. GOLONGAN FLAVONOID

a. Spektroskopi UV-VIS

Spektrum flavonoid biasanya diukur dalam larutan dengan pelarut metanol atau etanol, meski perlu diingat bahwa spectrum yang dihasilkan dalam etanol kurang memuaskan.

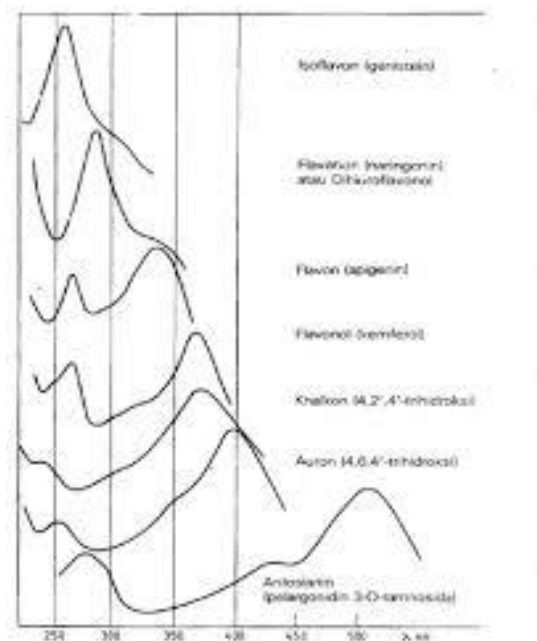
Spektrum khas flavonoid terdiri atas dua panjang gelombang maksimum yang berada pada rentang antara 240-285 nm (pita II) dan 300-550 nm (pita I). Kedudukan yang tepat dan

intensitas panjang gelombang maksimum memberikan informasi yang berharga mengenai sifat flavonoid dan pola oksigasinya.

Tabel  
Rentang panjang gelombang maksimum pada spektrum UV-VIS beberapa flavonoid

Jenis Flavonoid	Pita II (nm)	Pita I (nm)
Flavon	250-280	310-350
Flavonol (3-OH tersubstitusi)	250-280	330-360
Flavonol (3-OH bebas)	250-280	350-385
Isoflavon	245-275	310-330 sh
Isoflavon (5-deoksi-6,7-dioksigenasi)		320
Flavanon dan dihidroflavonol	275-295	300-330
Chalcon	230-270	
(intensitas rendah)	340-390	
Auron	230-270	
(intensitas rendah)	380-430	
Antosianidin dan Antosianin	270-280	465-560

Dari Gambar tersebut tampak bahwa pita I pada dihidroflavon, dihidroflavonol dan isoflavon memiliki intensitas yang rendah sedangkan pita I pada chalcon, auron, dan antosianin pada panjang gelombang yang besar.





Gambar

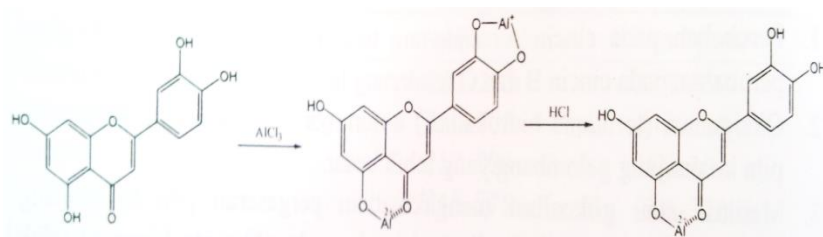
Spektrum serapan UV-VIS beberapa jenis flavonoid yang berbeda tetapi pola dihidroksilasinya sama.

Keragaman dalam rentang panjang gelombang maksimum ini bergantung pada pola hidroksilasi dan pada derajat substitusi gugus hidroksil. Beberapa ketentuannya adalah sebagai berikut:

- 1) Perubahan pada cincin A cenderung tercermin pada pita II, sedangkan perubahan pada cincin B dan C cenderung lebih jelas tercermin pada pita I.
- 2) Oksigenasi (terutama hidroksilasi) umumnya mengakibatkan pergeseran pita ke panjang gelombang yang lebih besar.
- 3) Metilasi atau glikosilasi mengakibatkan pergeseran pita ke panjang gelombang yang lebih kecil. Jenis gula pada glikosida biasanya tidak berpengaruh terhadap besarnya pergeseran.
- 4) Asetilasi cenderung menghasilkan pengaruh gugus hidroksil fenol.
- 5) Adanya sistem 3', 4'-dihidroksil pada flavon dan flavonol umumnya dapat dibuktikan dengan adanya puncak kedua pada pita II (kadang-kadang berupa bahu bukan puncak).
- 6) Adanya asam sinamat pada flavonoid dapat dideteksi berdasarkan adanya pita serapan pada 320 nm jika flavonoid sendiri tidak menunjukkan serapan yang berarti di daerah ini, misalnya antosianin.

Beberapa informasi tambahan untuk penentuan struktur flavonoid dapat diperoleh dengan menambahkan pereaksi geser. Beberapa pereaksi geser yang biasa dipakai adalah :

- 1) Larutan NaOH 2M
- 2) AlCl<sub>3</sub>. Kira-kira 5 gram AlCl<sub>3</sub> kering ditambahkan dengan hati-hati ke dalam 100 ml metanol.
- 3) HCl. Sejumlah 50 ml HCl pekat ditambahkan ke dalam 100 ml aquadest.
- 4) NaOAc. Biasanya digunakan serbuk NaOAc anhidrat.
- 5) H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. Digunakan serbuk asam borat anhidrat.
- 6) Mekanisme reaksi yang terjadi antara flavonoid + AlCl<sub>3</sub> dan flavonoid + AlCl<sub>3</sub> + HCl

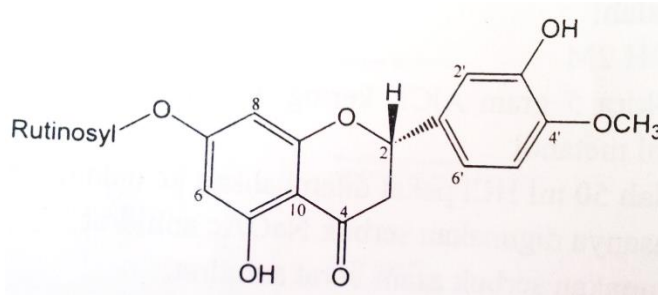


Jadi langkah pertama yang dapat dilakukan adalah menentukan jenis flavonoid dengan memperhatikan :

- 1) Bentuk umum spectrum MeOH
- 2) Panjang gelombang pita serapan

Langkah selanjutnya adalah mempertimbangkan arti perubahan spectrum yang disebabkan oleh berbagai pereaksi geser.

b. Spektroskopi UV-VIS hesperidin



Cincin C flavanon tidak memiliki ikatan rangkap terkonjugasi dengan gugus karbonil sehingga terdapat absorpsi kuat pada daerah 270-290 nm yang merupakan puncak gugus benzoil.

## LATIHAN

Untuk memperdalam pemahaman Anda mengenai materi pembelajaran di atas, kerjakanlah latihan berikut!

- 1) Apa tujuan dari analisis tumbuhan?
- 2) Mengapa perlu dilakukan pemantauan cara ekstraksi dan pemisahan pada proses identifikasi senyawa?
- 3) Bagaimana cara menghindari senyawa jadi-jadian pada proses identifikasi senyawa?
- 4) Bagaimana cara melaksanakan analisis kuantitatif pada tahap awal?
- 5) Mengapa senyawa golongan terpenoid jarang menggunakan analisis dengan spektrofotometer?

## RINGKASAN

Senyawa-senyawa metabolit sekunder yang biasanya diperoleh lewat proses isolasi, diidentifikasi strukturnya menggunakan metode spektroskopi yang meliputi spektroskopi UV-Vis, IR, massa dan NMR baik proton maupun karbon.

## TES 2

Pilihlah satu jawaban yang paling tepat!

- 1) Karotenoid tepat dianalisis dengan ...  
A. Spektrofotometer UV-Vis

- B. Spektroskopi Infra Merah
  - C. Spektroskopi massa
  - D. HPLC
  - E. GC
- 2) Langkah dalam menentukan jenis flavonoid dengan spektroskopi UV-Vis adalah ...
- A. Bentuk umum spektrum metanol
  - B. Menentukan nilai lamda max
  - C. Menentukan titik lebur
  - D. Menentukan titik leleh
  - E. Menentukan pelarut yang digunakan
- 3) Pereaksi geser yang digunakan untuk penentuan struktur flavonoid adalah...
- A. NaOH
  - B. HBr
  - C. HF
  - D. Asam asetat
  - E. Asam Nitrat
- 4) Untuk struktur terpenoid sukar diidentifikasi dengan IR karena...
- A. Mudah menguap.
  - B. Banyak yang tidak mengandung gugus fungsi
  - C. Memiliki gugus terkonjugasi
  - D. Mempunyai pendar warna
  - E. Bersifat optis aktif
- 5) Spektrum khas flavonoid adalah...
- A. dua panjang gelombang maksimum yang berada pada rentang antara 190 nm (pita II) dan 600 nm (pita I)
  - B. dua panjang gelombang maksimum yang berada pada rentang antara 250 nm (pita II) dan 400 nm (pita I)
  - C. dua panjang gelombang maksimum yang berada pada rentang antara 150 nm (pita II) dan 700nm (pita I)
  - D. dua panjang gelombang maksimum yang berada pada rentang antara 150 nm (pita II) dan 700nm (pita I)
  - E. dua panjang gelombang maksimum yang berada pada rentang antara 100 nm (pita II) dan 700nm (pita I)

## Kunci Jawaban Tes

### *Tes 1*

- 1) A
- 2) A
- 3) A
- 4) B
- 5) B

### *Tes 2*

- 1) A
- 2) A
- 3) A
- 4) B
- 5) B

## Daftar Pustaka

Harborne, J.B. Metode Fitokimia: Penuntun cara modern menganalisis tumbuhan, diterjemahkan oleh Kosasih Padmawinata dan Iwang Soediro. Penerbit ITB, Bandung.

Kristanti, dkk, 2008. Buku Ajar Fitokimia. Airlangga University Press, Surabaya.

Sirait, M, 2007. Penuntun fitokimia dalam farmasi. Penerbit ITB, Bandung.