

## **BAB II**

### **TINJAUAN PUSTAKA**

#### 2.1 *Essential Oil*

##### 2.1.1 Definisi *Essential Oil*



**Gambar 2.1** Minyak Atsiri

*Essential Oil* (EO) adalah senyawa aromatik dan bersifat volatil yang dapat diperoleh dari tanaman termasuk bunga, akar, kulit kayu, daun, biji dan buah. Ada banyak definisi minyak atsiri, yang paling akurat menurut Cohn-Riechter (2000), minyak atsiri adalah campuran produk yang terbentuk di sitoplasma berupa tetesan kecil diantara sel. Minyak atsiri juga diartikan sebagai senyawa aromatik yang terdiri dari campuran zat harum yang memiliki aroma khas [7].

Ada sekitar 3000 tanaman tingkat tinggi yang dikenal sebagai “*aromatic plan*” yang diakui sebagai sumber minyak atsiri. Penggunaan “*aromatic plan*”

secara komersial hanya sekitar 300 jenis yang digunakan sebagai bahan penyedap, minuman keras, parfum, kosmetik, agen mikroba (farmasi) dan bahan makanan [2].

### 2.1.2 Komponen Kimia Minyak Atsiri

Komponen kimia minyak atsiri terdiri dari metabolit sekunder tanaman lipofilik dan bersifat volatil. Minyak atsiri sangat diidentifikasi dengan senyawa terpen terutama monoterpen dan seskuiterpen. Senyawa-senyawa lain dalam minyak atsiri diperoleh dengan metode destilasi seperti lemak, kumarin, antrakuinon, dan alkaloid tertentu yang dapat disuling, juga beberapa senyawa berasal dari glikosida yang diubah dalam proses destilasi [7].

Komponen lain dalam kelas tertentu yang terkandung dalam EO diwakili oleh fenil propanoid dan senyawa alifatik. Komponen-komponen tersebut menjadi alasan kenapa setiap EO memiliki kekhasan tertentu (misalnya organoleptik, sifat kimia-fisika, cara kerja, dll) karena setiap EO memiliki komposisi yang berbeda, sehingga sifat tersebut diberikan langsung oleh senyawa itu sendiri. Minyak atsiri kaya akan terpen. Monoterpen pada umumnya memiliki titik didih

pada kisaran  $140^{\circ} - 180^{\circ}\text{C}$ , sedangkan seskuiaterpen berada diatas  $200^{\circ}\text{C}$  [2].

Komponen-komponen yang tergolong dalam minyak atsiri berbeda-beda, namun komponen tersebut dapat digolongkan dalam 4 kelompok besar yang dominan menentukan sifat minyak atsiri, yaitu [8]. :

1. Terpen, yang ada hubungan dengan isopren atau isopentana.
2. Persenyawaan berantai lurus, tidak mengandung rantai cabang.
3. Turunan benzena.
4. Berbagai macam persenyawaan lainnya.

### 2.1.3 Manfaat Minyak Atsiri

Minyak atsiri sering digunakan sebagai perasa, wewangian, rempah-rempah, obat, dan untuk melindungi makanan yang disimpan agar terhindar dari berbagai serangga. Komposisi EO terdiri dari ratusan konstituen kimia, dan umumnya ada beberapa komponen (biasanya 3 – 5) dalam jumlah yang signifikan sehingga dapat menentukan kualitas dari minyak atsiri tersebut [2].

Penggunaan minyak atsiri sangat beragam tergantung pada sumber, kualitas dan prosedur

ekstraksi. Minyak atsiri banyak diaplikasikan dalam industri parfum, kosmetik, sabun, shampo dan gel pembersih lantai. Aspek lain yang menarik dari minyak atsiri adalah potensialnya sebagai agen terapi dalam aromaterapi dan aktif dalam eksperimen obat-obatan. Aplikasi lainnya dari minyak atsiri adalah dalam industri agrofood baik untuk memproduksi minuman maupun penyedap makanan [7].

## 2.2 Terpenoid

### 2.2.1 Definisi Terpenoid

Terpenoid merupakan kelas produksi alami yang paling beragam dan lebih dari 40.000 jenis terpenoid yang berbeda-beda yang telah diteliti [9].

Terpenoid didefinisikan mengandung *backbones* karbon yang terdiri dari senyawa isoprena (2-metilbuta-1,3-diena). Isoprena mengandung lima atom karbon karena jumlah atom C dalam setiap terpenoid adalah kelipatan lima. Senyawa degradasi terpenoid dimana atom C telah hilang melalui proses kimia atau biokimia mengandung jumlah atom C yang berbeda, tetapi struktur keseluruhannya akan menunjukkan asal terpenoidnya dan akan tetap dianggap sebagai terpenoid [10].

**Tabel 1.** Klasifikasi Terpenoid

<b>Nama</b>	<b>No. dari Senyawa Isoprene</b>	<b>No. dari Karbon Atom</b>
Hemiterpenoid	1	5
Monoterpenoid	2	10
Seskuiterpenoid	3	15
Diterpenoid	4	20
Sesterterpenoid	5	25
Triterpenoid	6	30
Tetraterpenoid	8	40
Polyisoprenoid	8	40
Steroid triterpenoid dengan produk Diels hidrokarbon ketika dari debu seng		
Karotenoid	8	40

Sumber : Charles S Cell, 2003

Nama generik “terpene” awalnya diterapkan pada hidrokarbon yang ditemukan pada terpenin untuk akhiran “ena” menunjukkan adanya ikatan olefin. Masing-masing senyawa mengandung dua senyawa isoprena menjadi 10 atom C. Senyawa yang terkait mengandung 20 atom C disebut sebagai diterpene. Hubungan dengan isoprene ditemukan pada saat istilah

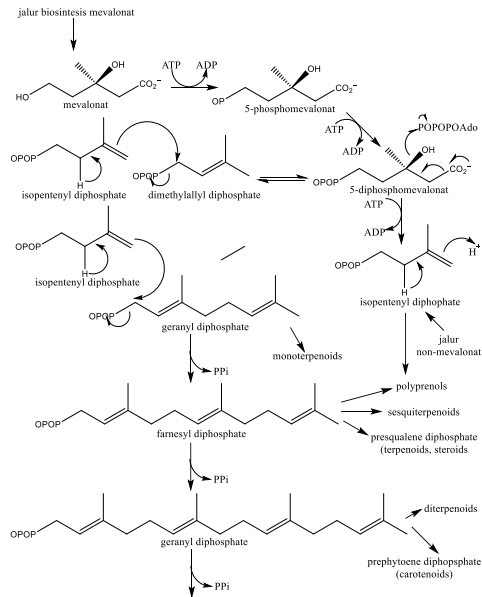
monoterpene dan diterpene ditentukan. Oleh karena itu anggota *family* terpenoid yang paling dasar yaitu yang mengandung satu senyawa isoprena, kemudian dikenal sebagai hemitepenoid. Pada tabel 1. menunjukkan berbagai sub-divisi dari keluarga terpenoid berdasarkan klasifikasi ini. Hal itu juga menunjukkan dua sub-kelompok spesifikasi senyawa terpenoid, yaitu karotenoid dan steroid. Steroid dan karotenoid masing-masing adalah sub-kelompok dari triterpenoid dan tetraterpenoid [10].

### 2.2.2 Biosintesis

Biosintesis terpenoid yang terbagi menjadi empat jalur yang pertama sintesis isopentenil pirofosfat (IPP) melalui jalur mevalonat atau 1-deoksi-D-xilosa-5-fosfat (DOXP), yang kedua isomerasi IPP menjadi dimetilalil pirofosfat (DMAPP) dengan penambahan berulang IPP dan DMAPP, yang ketiga persiapan molekul prenil pirofosfat, yang keempat adalah modifikasi turunan senyawa secara enzimatik.

Berikut adalah jalur biosintesis terpenoid yang bertanggung jawab atas perubahan geranyl pirofosfat (GPP), farnesil pirofosfat (FPP) dan geranyl geranyl pirofosfat (GGPP) menjadi unit isoprenil yang nantinya

akan memunculkan semua terpenoid melalui intervensi sintase dan siklase lain :



**Gambar 2.2** Biosintesis Terpenoid

Isopentenil pirofosfat (IPP) isomerasi mengubah isopentenil pirofosfat menjadi dimetilalil diposfat (DMAPP). Transferase prenil mengkatalis transfer isopentenil pirofosfat (IPP) ke reseptor gugus prenil dengan substitusi nukleofilik. Isomerase isopentenil pirofosfat menjadi dimetilalil diposfat membentuk ikatan rangkap alilik yang menghasilkan karbokation yang distabilkan oleh resonansi. Penambahan IPP dan

DMAPP berulang terjadi dengan reaksi *head-tail*, *head-head* atau *head-centre*.

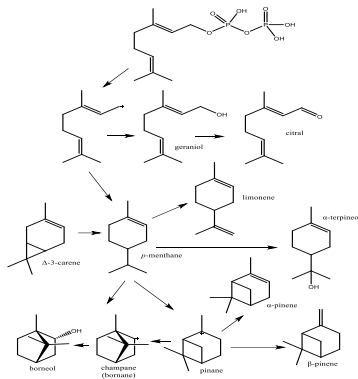
IPP ditambahkan dengan molekul isopentenil pirofosfat menghasilkan spesi sepuluh karbon. Hidrogen metilen alilik dihilangkan dari isopentenil pirofosfat oleh basa. Anion alilik yang dihasilkan melalui atom C terminalnya menyerang pirofosfat alilik dari prenil pirofosfat dalam reaksi  $S_N2$ . Reaksi tersebut menghasilkan geranil pirofosfat untuk senyawa awal monoterpenoid. Selektivitas seluruh reaksi didasarkan pada reaktivitas kimia yang melekat pada reagen dan ditingkatkan dengan kontrol enzim. O diujung dari satu unit digabungkan ke ujung lain untuk membentuk *head-tail*. Hidrolisis pada titik ini mengarah ke monoterpenoid. Seperti reaksi awal penambahan isopentenil pirofosfat karena geranil pirofosfat mengandung reaktif yang sama persis dengan prenyl pirofosfat. Penambahan tersebut menghasilkan farnesil pirofosfat sebagai prekursor untuk semua seskuiterpen. Sekali lagi, hidrolisis atau penambahan senyawa isopentenil pirofosfat dapat terjadi lebih lanjut. Yang pertama akan menghasilkan seskuiterpenoid dan yang kedua geranil geranil pirofosfat sebagai prekursor diterpenoid. Penambahan lima senyawa karbon dapat



terus berlanjut dengan cara yang sama untuk menghasilkan terpenoid yang lebih tinggi hingga mencapai poliisoprenoid [10].

### 2.2.3 Monoterpenoid

Monoterpenoid adalah suatu molekul dengan bentuk rantai terbuka yang dibentuk oleh dua unit isoprene. Berikut adalah biosintesis yang terjadi pada monoterpenoid yang menghasilkan komponen-komponen dari minyak atsiri :



**Gambar 2.3** Biosintesis Monoterpenoid

Gambar 2.3 menunjukkan bagaimana keluarga monoterpenoid yang paling umum terbentuk dari geranyl pirofosfat. Heterolisis ikatan C-O dalam geranyl pirofosfat menghasilkan karbokation geranyl. Penambahan air pada kation ini akan menghasilkan

geraniol dan alkohol terpenoid yang terdapat banyak di bagian bunga seperti mawar, dan sumber alami lainnya. Oksidasi geraniol ke aldehida yang sesuai menghasilkan citral yaitu komponen rasa khas lemon [10].

Karbokation adalah senyawa yang kekurangan elektron dan karena itu akan mencari pusat kaya elektron yang dapat digunakan untuk bereaksi. Dalam pembentukan geraniol, reagen yang kaya elektron adalah atom O dari molekul  $H_2O$ . Ikatan olefinik diujung lain dari karbokation geraniol adalah senyawa yang kaya elektron. Selanjutnya ia ditempatkan enam atom jauhnya dari karbon yang membawa muatan positif awal dan oleh karena itu ditempatkan secara ideal untuk membentuk cincin beranggota 6. Reaksi intramolekul yang membentuk cincin beranggota 5 atau 6 lebih disukai secara entropis sehingga reaksi ini sering kali sulit untuk dicegah. Dalam kasus karbokation geraniol, pembentukan cincin beranggota 6 mengarah ke kerangka mentana. Senyawa mentana sering disebut sebagai *p*-mentan untuk menunjukkan hubungan 1,4 dari 2 substituen pada cincin sikloheksana. Eliminasi proton pada karbokation ini menghasilkan limonene komponen utama minyak

jeruk. Karbokation yang terjebak oleh air menghasilkan  $\alpha$ -terpineol komponen penting dari minyak atsiri seperti pada bunga lilac [10].

Karbokation metil ditambahkan kembali melintasi cincin ke ikatan rangkap lainnya. Jika ditambahkan ke karbon olefin yang membawa gugus metil, maka senyawa yang dihasilkan adalah bisiklik dari keluarga camphane atau bornane. Jika penambahannya terjadi di ujung olefin yang lain hasilnya adalah senyawa bisiklik dari keluarga pinane. Struktur ini terlihat mengandung cincin beranggota 4 yang tegang. Untuk penambahan ada syarat dalam membentuk cincin regangan. Cincin regangan dalam senyawa pinane merupakan faktor penting dalam membentuk senyawa kimia pinane. Penghapusan proton dari kation vinil dapat terjadi di salah satu dari dua arah memberikan dua pinena isomer [10].

Regangan cincin dalam biosintesis tersebut juga dapat dihilangkan melalui penataan ulang untuk menghasilkan fenchane. Penambahan air diikuti oleh oksidasi menghasilkan keton fenchone. Demikian pula, karbokation bornil dapat bereaksi dengan air untuk menghasilkan borneol dan dapat dioksidasi menjadi

kapur barus. Senyawa isochamphane dibentuk oleh penataan ulang dari karbokation bornil [10].

## 2.3 Tanaman Bidara (*Ziziphus spina-christi* L.)

### 2.3.1 Deskripsi Tanaman Bidara



**Gambar 2.4** Daun Bidara (*Ziziphus spina-christi* L.)

Tanaman bidara yang termasuk dalam genus *Ziziphus* terdapat sekitar 40 spesies berupa semak dan pepohonan. Spesies *Z. spina-christi* merupakan spesies yang banyak terdapat di daerah Asia, *Z. lotus* dari kawasan Mediterania, *Z. mauritiana* (Ber) banyak ditemukan dari Barat Afrika sampai India, dan *Z. jaozeiro* banyak tumbuh di daerah Caatinga Brasil [1].

### 2.3.2 Klasifikasi Tanaman Bidara

Kerajaan	: Plantae
Filum	: Magnoliophyta
Kelas	: Magnoliopsida
Ordo	: Rosales

Famili : Rhamnaceae  
Genus : Ziziphus  
Spesies : *Christi*  
Nama binomial : *Ziziphus spina-christi* L.  
(Sumber :Putri, 2017).

### 2.3.3 Habitat Umum Tanaman Bidara

Genus *Ziziphus* memiliki daun yang berbentuk selang-seling, utuh, dengan tiga urat basal yang menonjol, memiliki panjang 2 – 7cm, daun bidara juga cepat tumbuh meskipun dipetik terus menerus. Beberapa spesies seperti *Z. spina-christi* (L.) dan *Z. mauritiana* Lam yang tumbuh hampir di setiap benua, memiliki buah yang bisa dimakan karena memiliki banyak gizi yang terkandung didalamnya [1].

*Ziziphus spina-christi* memiliki batang yang kadang busa mencapai tinggi 20m dengan diameter 60cm, kulitnya bewarna ke abu-abuan, cabangnya berwarna coklat keputihan, memiliki cabang yang berliku-liku dan berbulu-bulu halus saat masih muda. Spesies bidara asli Arab banyak dibudidayakan karena banyak memiliki maanfaat selain sebagai pengobatan juga memiliki manfaat bidang religious [1].

Bidara adalah jenis pohon kecil yang selalu hijau, penghasil buah yang tumbuh didaerah Afrika Utara, daerah tropis, Asia Barat dan Israel, di lembah-lembah sampai ketinggian 500m. khususnya di Indonesia tanaman ini banyak tumbuh di Sumbawa (Nusa Tenggara Barat) [12].

Tanaman ini berasal dari Timur Tengah dan telah menyebar di wilayah tropik dan sub tropik, termasuk Asia Tenggara. Tanaman ini dapat beradaptasi dengan berbagai kondisi, tetapi tumbuhan ini lebih menyukai udara yang panas dengan curah hujan berkisar 125mm dan di atas 2000mm. Suhu maksimum agar dapat tumbuh dengan baik adalah 37 – 48°C, dengan suhu minimum 7 – 13°C. Tanaman ini umumnya ditemukan pada daerah dengan ketinggian 0 – 1000m.dpl [12].

#### 2.3.4 Kandungan Tanaman Bidara

Studi mengungkapkan bahwa tanaman bidara (*Ziziphus spina-christi* L.) memiliki beragam senyawa kimia aktif termasuk alkaloid seperti : spinanin A, tannin. Sterol seperti :  $\beta$ -sitosterol. Flavonoid seperti : rutin, kuarsetin derivative, triterpenoid, saponin, dan saponin seperti asam betulitik. Kandungan kimia yang berperan sebagai pengobatan dalam tanaman bidara

antara lain alkaloid, fenol, flavonoid, kuercetin, rutin, dan terpenoid [13].

Tanaman bidara juga megandung konstituen utama dari minyak atsiri yaitu  $\alpha$ -tripenol (16,4%) dan linalool (11,5%). Hidrokarbon netral dalam bentuk  $\beta$ -sitosterol, asam oleanolik dan asam maslinik adalah aglikon utama dari glikosida terdapat dalam daun bidara [5].

Tanaman bidara (*Ziziphus spina-christi L.*) memiliki kandungan fenolat dan flavonoid. Senyawa fenolat adalah senyawa yang mempunyai sebuah cincin aromatik dengan satu atau lebih gugus hidroksi, senyawa yang berasal dari tumbuhan yang memiliki ciri sama, yaitu cincin aromatik yang mengandung satu atau lebih gugus hidroksil [12].

### 2.3.5 Manfaat Tanaman Bidara

*Ziziphus* merupakan tumbuhan yang telah banyak digunakan dalam pengobatan masyarakat untuk menyembuhkan banyak penyakit termasuk malaria, gangguan pencernaan, keluhan liver, diare, masalah kencing, diabetes, demam, radang paru-paru, sengatan kalajengking, batuk, sembelit, lemas, obesitas, infeksi kulit, insomnia serta menyembuhkan luka, koreng,

kurap, penyakit kelamin, maag, TBC, anemia, bengkak, antispasmodik, pencahar dan mampu untuk melawan gonorrhoea [5].

Bidara atau yang dikenal dengan bahasa latin *Ziziphus spina-christi* L. telah diketahui memiliki beberapa aktivitas, diantaranya adalah aktivitas hepatoprotektif, antidiabetes, imunomodulator dan antioksidan. Selain itu ekstrak etanol daun bidara memiliki aktivitas adaptogenik [14].

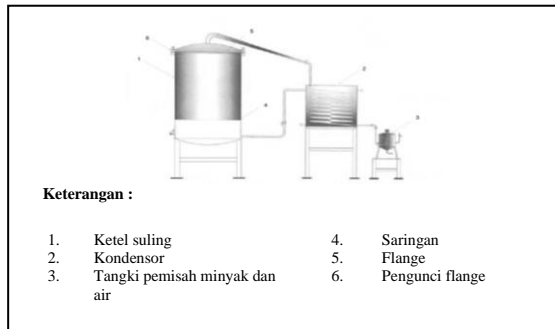
Secara tradisional tanaman bidara digunakan sebagai tonik. Biji bidara dilaporkan memiliki efek sedatif dan direkomendasikan sebagai obat tidur. Selain itu juga digunakan untuk menghentikan mual, muntah dan untuk meredakan nyeri dalam kehamilan dan untuk penyembuhan luka. Daun bidara digunakan untuk mengobati diare, penurun panas dan sebagai antiobesitas. Delokasi akar bidara digunakan untuk mengobati demam, dan serbuknya digunakan untuk mengobati luka dan tukak. Kulit batang digunakan untuk mengobati diare dan bisul. Buahnya memiliki efek laksatif ringan [15].

Daun bidara biasanya digunakan untuk gangguan pencernaan, masalah kemih, diabetes, infeksi kulit, diare, demam, bronkitis, keluhan hati, anemia,

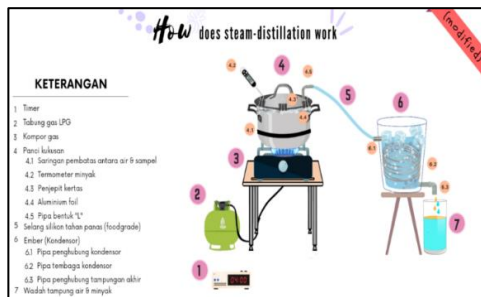


antiobesitas, dan sumber antioksidan. Dalam penelitian sebelumnya juga diketahui bagian daunnya memiliki efek antihelminik, analgesik, inflamantori dan antifungi [16].

## 2.4 Destilasi Uap



**Gambar 2.5** Contoh Kontruksi Penyulingan Minyak Atsiri dengan Sistem Kukus



**Gambar 2.6** Alat Penyulingan Minyak Atsiri Sistem Kukus yang Termodifikasi

Metode destilasi uap atau *steam-distillation* adalah metode destilasi sistem kukus (seperti menanak nasi) dengan rangkaian sesuai SNI 8028-1:2014 pada gambar 2.6 [17]. Alat penyulingan minyak atsiri yang digunakan dalam penelitian ini adalah destilasi uap termodifikasi dengan kerangka literatur dan syarat mutu alat yang disesuaikan dengan SNI 8028-1:2014 tentang alat penyulingan minyak atsiri bagian 1 : sistem kukus – syarat mutu dan metode uji seperti pada gambar 2.6.

Modifikasi alat uji destilasi uap ini dilakukan untuk mengurangi tingginya biaya penggunaan alat destilasi uap dan kurangnya ketersediaan alat destilasi uap di daerah Palembang, juga untuk mengurangi interaksi akibat lockdown karena bisa dikerjakan dirumah sehingga dapat membantu pemerintah dalam mengurangi tingkat penyebaran Covid-19 mengingat daerah Palembang adalah kawasan dengan zona merah. Modifikasi penyulingan uap minyak atsiri ini sendiri diharapkan dapat dimanfaatkan masyarakat. Kerangka penyulingan uap termodifikasi disesuaikan dengan standar yang ada dengan fungsi yang sama pada setiap bagian-bagian yang dimodifikasi seperti pada gambar 2.6.



**Gambar 2.7** Bagian-bagian Alat Penyulingan Minyak  
Atsiri Sistem Kukus Termodifikasi

Ketel suling pada standar alat dimodifikasi dengan panci kukusan, kondensor digantikan ember yang dimodifikasi dengan penambahan pipa tembaga (digunakan di AC) yang dibentuk spiral seperti layaknya kondensor. Penggunaan pipa tembaga pada modifikasi kondensor agar destilat yang dihasilkan pada kondisi uap berubah menjadi tetesan embun seperti cara kerja kondensor sungguhan, karena pipa tembaga tahan terhadap suhu panas-dingin.

Tangki pemisah minyak dan air digantikan dengan wadah untuk tampungan. Saringan pada alat penyulingan yang termodifikasi menggunakan saringan bawaan dari panci kukusan. Selang penghubung panci kukusan ke kondensor pada alat penyulingan termodifikasi menggunakan selang silikon "*foodgrade*", karena tahan terhadap suhu panas-dingin dan terjamin EO yang dihasilkan tidak terkontaminasi. Flange digantikan dengan tutup panci, sedangkan pengunci flange digantikan dengan penjepit kertas. Pada bagian tutup alat penyulingan termodifikasi pada bagian sisi-sisi pinggirnya dilapisi dengan aluminium foil atau kain yang kemudian dijepit dengan penjepit kertas, agar selama proses pengukusan tidak terjadi kebocoran. Tutup panci juga dibolongi untuk jalan masuknya termometer, saat suhu telah di cek bagian yang dibolongi di sumbat dengan aluminium foil seperti pada gambar 2.7. Termometer yang digunakan adalah termometer digital makanan (termometer BBQ) karena memiliki suhu hingga  $\pm 300^{\circ}\text{C}$ .