

Bab II Tinjauan Pustaka

II.1 Tanaman Lada

Lada termasuk tanaman herba tahunan yang tumbuh merambat. Batangnya bulat, beruas, bercabang dan berakar pelekat yang berwarna hijau. Daunnya tunggal berbentuk bulat telur dengan pangkal berbentuk jantung dan berujung runcing. Bunga majemuknya berbentuk bulir dan menggantung. Buah buni berbentuk bulat. Buahnya berwarna hijau saat muda dan berwarna merah setelah tua. Lada yang berada dipasaran berupa lada putih dan lada hitam. Lada putih lebih bagus dari lada hitam karena merupakan hasil dari buah lada masak yang diproses (warna kulit sudah merah). Sedangkan lada hitam merupakan produk dari buah yang dipetik hijau atau tidak matang serempak. Lada berbau khas aromatik dan berasa pedas (Muhlisah dan Hening, 2009).



Gambar II.1 Tanaman Lada (*Piper nigrum L*)

Tanaman ini berasal dari daerah Ghat Barat, India. Usaha pengembangan lada di Indonesia sudah sejak abad XVI dengan skala

kecil yang berpusat di pulau jawa. Terapi memasuki abad XVIII dibudidayakan secara besar-besaran yang pusatnya di Sumatra dan Kalimantan (Sarpian, 2003).

Taksonomi tanaman lada adalah :

Kingdom : Plantae

Divisi : Magnoliophyta

Class : Magnolipsida

Ordo : Piperalas

Famili : Piperaceae

Genus : *Piper*

Species : *piper nigrum* L.

Tanaman lada sekarang banyak dibudidayakan di indonesia (pulau sumatra, pulau kalimantan, pulau Sulawesi, pulau jawa) menurut statistik perkebunan Indonesia komoditas lada tahun 2017. Di luar Indonesia yaitu di India, Tiongkok, Thailand, Vietnam, Amerika Selatan, India Selatan. Tanaman lada ini menghasilkam 2 jenis lada yaitu lada putih dan lada hitam hanya terletak pada cara penanganan pasca panen saja (Tjitrosoepomo, 1994). Lada putih berguna untuk bumbu masak, sebagai penyedap dan pelezat, pengawet daging, campuran bahan obat-obatan tradisional (Sarpian, 2003).

II.2 Biji Lada

Buah merupakan produksi pokok dari hasil tanaman lada, buah lada mempunyai ciri-ciri khas yaitu buah lada berbentuk bulat, berbiji keras dan berkulit buah yang lunak. Kulit buah yang muda berwarna hijau, sedangkan yang tua berwarna kuning. Dan apabila buah sudah masak berwarna merah, berlendir dengan rasa manis. Oleh karena itu buah lada disukai burung-burung berkicau.

Kedudukan buah: buah lada merupakan buah yang melekat pada malai. Besar kulit dan bijinya 4-6 mm. Sedangkan besarnya biji 3-4 mm. berat 100 biji kurang lebih 38 gram. Kulit buah atau *pericarp* terdiri dari 3 bagian, yaitu :

- *Epicarp* = kulit luar
- *Mesocarp* = kulit tengah
- *Endocarp* = kulit dalam

Biji di dalam kulit ini terdapat biji-bijian yang merupakan produk dari lada, biji-biji ini juga mempunyai lapisan kulit yang keras. Buah lada mengandung alkohol, flavonoid dan minyak atsiri (Muhlisah dan Hening, 2009).

II.3 Minyak Atsiri

Minyak atsiri merupakan minyak merupakan minyak mudah menguap yang dihasilkan akar, daun, buah, batang maupun bunga dari berbagai macam tumbuh-tumbuhan. Pada umumnya minyak atsiri dapat diperoleh dengan cara destilasi uap air, karena prosesnya tidak rumit dan tidak mahal. Cara proses destilasi uap air ini dimana

uap air dialirkan ke dalam tumpukan bahan tumbuh-tumbuhan sehingga minyak atsiri tersuling bersama-sama dengan uap air. Setelah pengembunan minyak atsiri akan membentuk lapisan terpisah dengan air selanjutnya minyak dihasilkan kemudian dikumpulkan (Guenter, 1990).

Minyak atsiri yang dihasilkan dari proses penyulingan bukanlah suatu senyawa murni, melainkan minyak tersebut merupakan suatu campuran dengan beberapa senyawa organik lainnya. Senyawa kimia yang mudah menguap terdapat pada minyak atsiri antara lain alkohol, aldehid, keton dan ester sering terdapat didalam tumbuh-tumbuhan walau dalam jumlah sangat kecil. Menurut Achmad tahun 1986 pada buku Materi Pokok Kimia Organik Bahan Alam kimia menunjukkan bahwa sebagian besar komponen-komponen minyak atsiri merupakan senyawa yang hanya mengandung atom karbon dan atom hidrogen, atau senyawa yang mengandung atom karbon, hidrogen dan oksigen yang tidak bersifat aromatis. Senyawa-senyawa ini secara umum disebut terpenoid.

Komponen kimia yang terdapat di dalam minyak atsiri bermacam-macam tetapi komponen utama adalah senyawa terpen dan terpen yang teroksigenasi (terpenoid). Komponen minyak atsiri yang paling mudah menguap adalah senyawa yang mengandung 10 atom karbon (monoterpen) dan selanjutnya adalah seskuiterpen yang mengandung 15 atom karbon. Golongan terpen merupakan persenyawaan hidrokarbon tidak jenuh yang molekulnya tersusun dari unit isoprene (C_5H_8). Di dalam minyak atsiri bagian utamanya merupakan senyawa terpenoid. Zat inilah penyebab terjadinya bau wangi, harum atau bau yang khas terjadi pada tumbuh-tumbuhan dimana untuk pemanfaatan rempah-rempah sebagai senyawa cita rasa di dalam industri makanan maupun industri minuman (Harborne, 1987).

II.4 Penggunaan Minyak Atsiri

Penggunaan minyak atsiri sangat luas dalam berbagai bidang industri antara lain dalam industri kosmetik, dalam makanan digunakan sebagai bahan penyedap atau sebagai penambah cita rasa pada makanan sedangkan dalam industri farmasi digunakan sebagai anti nyeri, anti infeksi atau di gunakan sebagai anti bakteri. Minyak atsiri ini dapat juga digunakan sebagai bahan pengawet, maupun sebagai insektisida (Toni, 1994). Minyak atsiri dapat larut dalam lemak yang terdapat pada kulit, dapat terserap kedalam aliran darah, tidak merusak lingkungan dan dapat mengalami biodegradasi dan merupakan bagian dari keseimbangan ekosistem selama ribuan tahun (Rozak, dkk., 1996).

Minyak atsiri digunakan sebagai bahan baku dalam berbagai industri, misalnya industri farmasi kosmetik. Dalam industri farmasi minyak atsiri digunakan sebagai antibakteri, antiseptik, pengobatan lesi, antinyeri, dapat digunakan sangat luas dan spesifik, khususnya dalam berbagai bidang industri. salah satu contoh pada penelitian Ridzki Amalia (2016) terbukti bahwa minyak atsiri lada putih lebih efektif sebagai antijamur khususnya *Aspergillus niger*. Dalam industri makanan digunakan sebagai bahan penyedap atau penambah cita rasa salah satu contohnya pada sapi lada hitam. Oleh karena itu, tidak heran jika minyak atsiri banyak diburu berbagai negara . Dalam pembuatan parfum dan wangi-wangian, minyak atsiri tersebut berfungsi sebagai zat pengikat bau dalam parfum, misalnya minyak nilam, minyak akar wangi dan minyak cendana. Minyak atsiri yang berasal dari rempah-rempah misalnya minyak lada, minyak kayu manis, minyak jahe, minyak cengkeh, minyak ketumbar, umumnya digunakan sebagai bahan penyedap (*flavoring agent*) dalam bahan pangan dan minuman (Ketaren, 1985).

II.5 Cara Isolasi Minyak Atsiri

Penyulingan merupakan proses pemisahan komponen yang berupa cairan atau padatan dari dua macam campuran atau lebih berdasarkan perbedaan titik uapnya, dan proses ini dilakukan terhadap minyak atsiri yang tidak larut dalam air. Jumlah air yang menguap bersama-sama dengan uap air ditentukan oleh 3 faktor, yaitu besarnya tekanan uap yang digunakan, berat molekul dari masing-masing komponen dalam minyak dan kecepatan minyak keluar dari bahan yang mengandung minyak. Pada permulaan penyulingan, hasil sulingan sebagian besar terdiri dari komponen minyak yang bertitik didih rendah, selanjutnya disusul dengan komponen yang bertitik didih lebih tinggi dan pada saat mendekati akhir penyulingan jumlah minyak dalam hasil sulingan akan bertambah kecil (Sumitra, 2003). Dalam perkembangan pengolahan minyak atsiri telah dikenal 3 macam sistem penyulingan :

1. Penyulingan dengan air (*water distillation*)

Pada sistem penyulingan dengan air dimana bahan yang akan disuling langsung kontak dengan air mendidih. Suatu keuntungan dari penggunaan sistem penyulingan ini adalah karena baik digunakan untuk menyuling bahan yang berbentuk tepung dan bunga-bunga yang mudah membentuk gumpalan jika kena panas. Kelemahan dari cara penyulingan tersebut adalah karena tidak baik digunakan untuk bahan-bahan yang fraksi sabun, bahan yang larut dalam air dan bahan yang sedang disuling dapat hangus jika suhu tidak diawasi (Sumitra, 2003).

2. Penyulingan dengan air dan uap (*water and steam distillation*)

Pada sistem penyulingan dengan air dan uap dimana bahan diletakkan di atas piring yang berupa ayakan yang terletak beberapa sentimeter di atas permukaan air dalam ketel penyuling. Keuntungan dengan menggunakan sistem penyulingan tersebut adalah karena uap berpenetrasi secara merata kedalam jaringan bahan dan suhu dapat dipertahankan sampai 100°C. Lama penyulingan relatif lebih singkat, rendemen minyak lebih besar dan mutunya lebih baik jika dibandingkan dengan minyak hasil dari sistem penyulingan dengan air (Sumitra, 2003).

3. Penyulingan dengan uap (*steam distillation*)

Pada penyulingan dengan uap dimana air sebagai sumber uap panas terdapat dalam *boiler* yang letaknya terpisah dari ketel penyulingan. Uap yang dihasilkan mempunyai tekanan lebih tinggi dari tekanan udara luar. Penyulingan dengan uap sebaiknya dimulai dengan tekanan uap yang rendah (± 1 atmosfer), kemudian secara berangsur-angsur tekanan uap dinaikkan menjadi (± 3 atmosfer). Jika permulaan penyulingan dilakukan pada tekanan tinggi, maka komponen kimia dalam minyak akan mengalami dekomposisi. Jika minyak dalam bahan dianggap sudah habis tersuling, maka tekanan uap perlu diperbesar lagi yang bertujuan untuk menyuling komponen kimia yang bertitik didih tinggi (Sumitra, 2003). Sistem penyulingan ini baik digunakan untuk mengekstraksi minyak dari biji-bijian, akar dan kayu-kayuan pada umumnya mengandung komponen minyak

yang bertitik didih tinggi, misalnya minyak cengkeh, pala, kayu manis, akar wangi, sereh, kayu putih dan jenis minyak lainnya yang bertitik didih tinggi. Sistem penyulingan ini tidak baik dilakukan terhadap bahan yang mengandung minyak atsiri yang mudah rusak oleh pemanasan dan air. Minyak yang dihasilkan dengan cara penyulingan, baunya akan sedikit berubah dari bau asli alamiah, terutama minyak atsiri yang berasal dari bunga-bunga (Sumitra, 2003).

II.6 Komponen Kimia Minyak Atsiri

Pada minyak atsiri kandungan kimianya menunjukkan bahwa sebagian besar komponen minyak atsiri terdiri dari senyawa-senyawa yang hanya mengandung karbon dan hidrogen atau karbon, hidrogen dan oksigen yang tidak bersifat aromatik ataupun bersifat aromatik. Senyawa-senyawa yang tidak bersifat aromatik biasanya termasuk ke dalam golongan senyawa terpenoid. Senyawa terpenoid dalam minyak atsiri pada umumnya terdiri dari senyawa dengan jumlah atom C berjumlah 10 atau di sebut juga monoterpen dan atom C yang berjumlah 15 atau di sebut sesquiterpen. Senyawa golongan terpen merupakan persenyawaan hidrokarbon tidak jenuh yang molekulnya tersusun dari atom C kelipatan 5 yang dikenal dengan unit isoprene. Kelompok minyak atsiri bagian utamanya adalah terpenoid, biasanya terpenoid terdapat pada fraksi atsiri yang tersuling. Beberapa jenis minyak atsiri memiliki kandungan senyawa terpena dalam jumlah yang sangat besar. Pada minyak atsiri yang bagian utamanya terpenoid dimana zat inilah penyebab wangi,

harum atau bau yang khas pada banyak tumbuhan. Secara ekonomi senyawa tersebut penting sebagai dasar wewangian alam dan juga untuk rempah-rempah serta sebagai senyawa citra rasa dalam industri makanan (Harbone, 1987).

Monoterpen dibagi lagi menjadi tiga golongan berdasarkan pada struktur kimianya yaitu asiklik, monosiklik, dan bisiklik. Seskuiterpena dibagi lagi menjadi tiga golongan berdasarkan pada kerangka karbon dasarnya yaitu asiklik, monosiklik dan bisiklik. Senyawa seskuiterpen yang terdiri dari 3 unit isoprena. Komponen besar lainnya yang terdapat dalam minyak atsiri adalah senyawa fenil propana, senyawa yang termasuk dalam senyawa fenilpropana adalah sinamilaldehida, eugenol, anetol, metil salisilat. Komponen kelompok senyawa ini umumnya terdapat dalam bentuk senyawa fenol atau ester fenol (Agusta, 2000).

II.7 Kromatografi Gas (KG)

Analisis minyak atsiri lada putih biasanya dilakukan dengan menggunakan KG. Dimana analisis sampel dapat menunjukkan perbedaan antara kualitatif dari komponen minyak atsiri. KG merupakan metode pemisahan senyawa organik yang menghubungkan dua metode analisis senyawa yaitu Kromatografi Gas (KG) berfungsi sebagai alat pemisah berbagai komponen campuran senyawa dalam sampel (Agusta, 2000).

KG merupakan salah satu jenis kromatografi yang menggunakan gas sebagai fase geraknya. Sementara itu, fase diamnya dapat berupa zat padat atau zat cair yang diikatkan pada pendukung padat. Syarat suatu senyawa dapat dianalisis dengan KG adalah senyawa tersebut harus bersifat mudah menguap (volatil). Oleh karena itu, senyawa-senyawa yang bersifat non volatile harus diubah terlebih dahulu menjadi senyawa yang mudah menguap dengan cara derivatisasi. Peralatan kromatografi gas yang umumnya terdiri atas gas pembawa, ruang suntik sampel, kolom yang diletakkan dalam oven yang dikontrol secara termostatik, sistem deteksi dan pencatat (detektor dan rekorder, serta komputer yang dilengkapi dengan perangkat pengolahan data) (Gandjar dan Rohman, 2007).

Gas pembawa biasanya berupa gas *In ert* yang mempunyai kapasitas adsorpsi yang sangat rendah seperti helium, nitrogen, hidrogen atau campuran argon dan metana. Fungsi gas pembawa adalah membawa sampel ke dalam sistem kromatografi gas (Gandjar dan Rohman, 2007).

Beberapa jenis injektor telah dikembangkan untuk tujuan menghantarkan sampel yang telah teruapkan menuju kolom KG dengan peleburan pita awal yang sesempit mungkin. Tempat masuk sampel yang sering dirujuk dengan injektor atau lubang injeksi dapat dikelompokkan menjadi dua kelompok utama yaitu injektor penguapan (*vaporization injector*) dan injektor pada kolom (*on column injector*). Injektor penguapan menggunakan suhu yang tinggi

untuk menguapkan sampel-sampel cair dengan cepat. Biasanya digunakan *syringe* untuk menghantarkan sampel ke dalam lubang injeksi yang telah dipanaskan. Dalam kasus ini sampel akan menguap secara cepat lalu bercampur dengan gas pembawa dan sampel akan dipindahkan ke dalam kolom (Gandjar dan Rohman, 2007).

Kolom merupakan tempat terjadinya proses pemisahan karena di dalamnya terdapat fase diam. Oleh karena itu kalau merupakan komponen yang sangat penting pada KG. Terdapat dua jenis kolom pada KG yaitu kolom kemas (*packing column*) dan kolom kapiler (*capillary column*) (Gandjar dan Rohman, 2007).

Detektor merupakan perangkat yang diletakkan pada ujung kolom, tempat keluar fase gerak yang akan berinteraksi dengan molekul-molekul solut yang keluar dari kolom. Detektor pada kromatografi adalah suatu sensor elektronik yang berfungsi mengubah sinyal gas pembawa dan komponen-komponen di dalamnya menjadi sinyal elektronik. Sinyal elektronik detektor akan sangat berguna untuk analisis kualitatif maupun kuantitatif terhadap komponen-komponen yang terpisah di antara fase diam dan fase gerak (Gandjar dan Rohman, 2007).

II.8 Spektrometri Massa (SM)

Spektrometri massa merupakan suatu metode analisis instrumental yang dipakai untuk identifikasi molekul-molekul gas bermuatan berdasarkan massa atau pola fragmentasinya. Metode spektrometer massa ini didasarkan pada pengubahan komponen cuplikan menjadi ion-ion gas dan memisahkannya berdasarkan perbandingan massa terhadap muatan (m/e) (Saputera, 2012).

Spektrometri Masa (SM) berfungsi untuk mendeteksi masing-masing molekul komponen yang telah dipisahkan pada sistem kromatografi gas. Spektrometri massa merupakan suatu metode analisis instrumental yang dipakai untuk identifikasi molekul-molekul gas bermuatan berdasarkan massa atau pola fragmentasinya (Saputera, 2012).

Menurut Firman (1996) dalam Agustiani (2012), prinsip dari spektrometri massa yaitu sampel dibombardir dengan suatu berkas elektron yang menghasilkan suatu molekul ion atau fragmen ionik spesi asal. Campuran partikel bermuatan yang dihasilkan itu kemudian dipisahkan menurut massanya (m/z) yang direkam menghasilkan spektrum massa.

Spektrum massa hasil analisis sistem spektrometri massa merupakan gambaran mengenai jenis dan jumlah fragmen molekul yang terbentuk dari suatu komponen kimia. Setiap fragmen yang terbentuk dari pemecahan suatu komponen kimia memiliki berat molekul yang berbeda dan ditampilkan dalam bentuk diagram dua dimensi, m/z (m/e , massa/muatan) pada sumbu X dan intensitas pada sumbu Y yang disebut dengan spektrum massa. Pola fragmentasi molekul yang terbentuk untuk setiap komponen kimia sangat spesifik sehingga dapat dijadikan sebagai patokan untuk menentukan struktur molekul suatu komponen kimia (Andria, 2000).

Spektrum massa hasil analisis sistem spektroskopi massa merupakan gambaran mengenai jenis dan jumlah fragmen molekul yang terbentuk dari suatu komponen kimia. Setiap fragmen yang terbentuk dari pemecahan suatu komponen kimia memiliki berat molekul yang berbeda dan ditampilkan dalam bentuk diagram dua dimensi, m/z (m/e , massa/muatan) pada sumbu X dan intensitas pada sumbu Y yang disebut dengan spektrum massa. Pola fragmentasi molekul yang terbentuk untuk setiap komponen kimia sangat spesifik sehingga dapat dijadikan sebagai patokan untuk menentukan struktur molekul suatu komponen kimia. Selanjutnya, spektrum massa komponen kimia yang diperoleh dari hasil analisis diidentifikasi dengan cara membandingkan spektrum massa analit dengan spektrum massa pada data *library*, sehingga pada spektrum massa pada analisis akan terbaca oleh data *library* senyawa apa yang terdapat pada suatu analisis. Ada beberapa produk pustaka data yang

dapat digunakan untuk tujuan ini misalnya *National Institute Standard of Technology* (NIST), NBS75K da Wiley Library (Agusta, 2000).

II.9 Kromatografi Gas Spektrometri Massa (KG-SM)

Kromatografi gas merupakan metode yang dinamis untuk pemisahan senyawa senyawa organik yang mudah menguap dan senyawa-senyawa gas anorganik dalam suatu campuran dimana pada analisis dengan KG-SM tidak memerlukan pembanding. Sampel yang mudah menguap (stabil terhadap panas) akan bermigrasi melalui kolom yang mengandung fase diam dengan suatu kecepatan yang tergantung pada rasio distribusinya. Pada umumnya solut akan terelusi berdasarkan pada peningkatan titik didihnya dan affinitasnya terhadap fase diam. Fase gerak yang berupa gas akan mengelusi solut dari ujung kolom lalu menghantarkannya ke detektor (Gandjar dan Rohman, 2007).

Kromatografi gas dapat digunakan untuk analisis kualitatif dan kuantitatif. Untuk analisis kualitatif dilakukan dengan cara membandingkan waktu retensi dari komponen yang di analisis dengan waktu retensi zat baku pembanding (standar) pada kondisi analisis yang sama. Untuk analisis kuantitatif dilakukan dengan cara perhitungan dari tinggi atau luas puncak kelimpahan molekul yang dianalisis terhadap zat baku pembanding (standar) yang dianalisis (Gandjar dan Rohman, 2007).

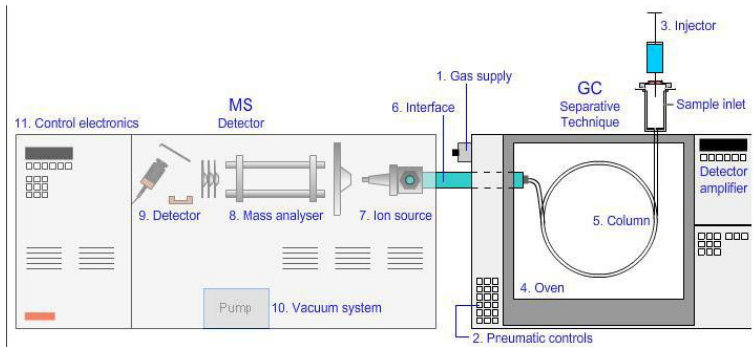
Pemisahan yang terjadi pada analisis dengan kromatografi gas dipengaruhi oleh efisiensi kolom dan efisiensi pelarut. Efisiensi

kolom menentukan pelebaran puncak kromatogram. Efisiensi kolom dapat diukur dengan menghitung jumlah lempeng teoritis (N) dan panjang kolom yang sesuai dengan plat teoritis (*Height Equivalent to a Theoretical Plate*, HETP). Yang dimaksud dengan HETP adalah panjang kolom yang diperlukan untuk mencapai kesetimbangan komponen cuplikan diantara fase gerak yang bergerak dan fase cair yang diam. Semakin banyak jumlah lempeng teoritis, semakin kecil HETP, maka efisiensi kolom meningkat dan pemisahan yang terjadi akan semakin baik (Gandjar dan Rohman, 2007).

Faktor ikutan didefinisikan sebagai perbandingan antara jarak tepi muka sampai tepi belakang puncak ($W_{0,05}$) dibagi dua kali jarak (f) dari maksimum puncak sampai tepi muka puncak, jarak-jarak tersebut diukur pada titik yang ketinggiannya 5% dari tinggi puncak di atas garis dasar. Untuk suatu puncak yang simetris, faktor ikutan (T_f) besarnya satu, dan besarnya harga T_f ini akan bertambah jika kromatogram semakin tampak berekor. Efisiensi pelarut diukur dengan menghitung retensi relatif (α). Retensi relatif adalah ratio waktu retensi yang disesuaikan dengan ratio koefisien partisi. Kelebihan pemisahan suatu campuran dengan kromatografi gas adalah bahwa senyawa yang mempunyai titik didih yang sama dapat dipisahkan secara mudah dengan memilih fase diam yang sesuai (Gandjar dan Rohman, 2007).

Analisis dengan KG-SM merupakan metode yang cepat dan akurat untuk memisahkan campuran yang rumit, mampu menganalisis cuplikan dalam jumlah yang sangat kecil dan menghasilkan data yang berguna mengenai struktur serta identitas senyawa organik (Agusta, 2000).

Hasil analisis kromatografi gas yang ditampilkan dalam bentuk kromatogram. Dari kromatogram dapat diperoleh informasi mengenai jumlah komponen kimia yang terdapat dalam campuran yang dianalisis yang ditunjuk oleh puncak yang terbentuk pada kromatogram berikut kuantitasnya masing-masing. Pembentukan kromatogram ini didasarkan pada jumlah banyaknya ion yang terbentuk dari masing-masing komponen kimia tersebut. Artinya jika suatu komponen berada dalam persentase tinggi pada campuran yang dianalisis, maka jumlah ion yang terbentuk dari molekul komponen tersebut akan tinggi juga. Sehingga puncak yang tampil pada kromatogram juga memiliki luas area yang besar. Sebaliknya, jika suatu komponen kimia dalam campuran tersebut terdapat dalam persentase kecil, maka puncak yang tampil pada kromatogram nya otomatis akan kecil (Agusta, 2000).



Gambar II.2: Bagan Alir Kromatografi Gas-Spektrometri Massa
(KG-SM)