

TUGAS AKHIR

**PENGARUH SUHU TERHADAP MUTU MINYAK
ATSIRI DARI DAUN CENGKEH PADA PROSES
DESTILASI**



Disusun Oleh:

Harisfat Arruan Pasau' (4512044004)

PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA FAKULTAS TEKNIK

UNIVERSITAS BOSOWA

MAKASSAR

2017

HALAMAN PENGESAHAN

**PENGARUH SUHU TERHADAP MUTU MINYAK ATSIRI
DARI DAUN CENGKEH PADA PROSES DESTILASI**

Disusun oleh:

Harisfat Arruan Pasau' (45 12 044 004)

Telah dipertahankan di depan Dewan Penguji

Pada tanggal 7 September 2017 dan dinyatakan telah memenuhi syarat

Pembimbing I



(Dr. Hamsina, ST., M.Si.)
NIDN :09-2406-7601

Pembimbing II



(Nur'aeny Yacob, ST., M.Si.)
NIDN : 09-1311-5908

Penguji I



(Dr. Ridwan, ST., M.Si.)
NIDN :09-1012-7101

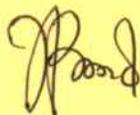
Penguji II



(Al Gasali, ST., MT.)
NIDN : 09-0505-7302

Makassar, 7 September 2017

Ketua Program Studi Teknik Kimia



(Hermawati, S.Si, M.Eng.)
NIDN : 00-2407-7101

LEMBAR PENGESAHAN

Mahasiswa Fakultas Teknik jurusan Teknik Kimia Universitas Bosowa Makassar yang tersebut di bawah ini :

Nama / Nim : **Harisfat Arruan Pasau' / (4512044004)**

Judul Tugas Akhir : **PENGARUH SUHU TERHADAP MUTU MINYAK
ATSIRI DARI DAUN CENGKH PADA PROSES
DESTILASI**

Telah diperiksa dan dinyatakan memenuhi syarat untuk mengikuti Ujian Seminar Tugas Akhir.

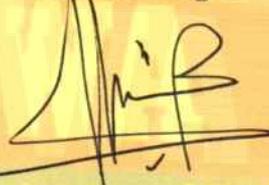
Pembimbing I



(Dr. Hamsina, S.T., M.Si.)

NIDN : 09-2406-7601

Pembimbing II

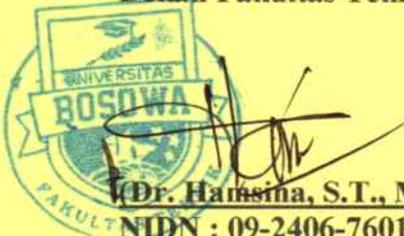


(Nur'aeny Yacob, ST., M.Si.)

NIDN : 09-1311-5908

MENGETAHUI

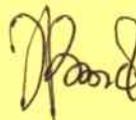
Dekan Fakultas Teknik



(Dr. Hamsina, S.T., M.Si.)

NIDN : 09-2406-7601

Ketua Jurusan Teknik Kimia



(Hermawati, S.Si., M.Eng.)

NIDN : 00-2407-7101

KATA PENGANTAR

Puji syukur kami panjatkan kehadirat Tuhan Yang Maha Esa, atas berkat dan rahmat – Nya sehingga laporan penelitian ini dapat terselesaikan. Laporan sederhana ini disusun dimaksudkan dapat memberi gambaran secara singkat bagaimana proses destilasi minyak atsiri dari daun cengkeh. Kami menyadari bahwa penulisan laporan ini masih terdapat banyak kekurangan dan ketidaksempurnaan. Oleh karena itu kritik dan saran yang menuju kearah perbaikan dan kesempurnaan laporan ini kami terima dengan hati yang terbuka.

Dalam pelaksanaan penelitian sampai penulisan laporan ini penyusun mendapat banyak bimbingan dan arahan dari berbagai pihak oleh karena itu pada kesempatan ini tak lupa penyusun mengucapkan terima kasih kepada

1. Ibu Dr. Hamsina, ST. M.Si sebagai Dekan Fakultas Teknik Universitas Bosowa sekaligus sebagai Pembimbing I yang telah membimbing dan mengarahkan sehingga penelitian dapat terselesaikan.
2. Ibu Hermawati S.Si, M.Eng sebagai Ketua Jurusan Program Studi Teknik Kimia Universitas Bosowa.
3. Ibu Nur'aeny Yacob, ST. M.Si sebagai Pembimbing II yang senantiasa mengarahkan dan membimbing sehingga penelitian ini dapat terselesaikan.
4. Kepada seluruh rekan – rekan seperjuangan mahasiswa teknik 2012 yang senantiasa memberi semangat dan motivasi kepada penulis.
5. Kepada seluruh keluarga yang tak henti-hentinya mendukung baik secara moral maupun moril.

Semoga jasa baik dari semua pihak mendapat imbalan yang setimpal dari Tuhan Yang Maha Esa, dan harapan penulis bahwa laporan ini bermanfaat bagi generasi selanjutnya. Amin

Makassar, 3 Agustus 2017

Harisfat Arruan Pasau'

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN PENGESAHAN	ii
LEMBAR PENGESAHAN.....	iii
KATA PENGANTAR.....	iv
DAFTAR ISI.....	v
DAFTAR GAMBAR.....	vii
DAFTAR GRAFIK	viii
DAFTAR TABEL.....	ix
ABSTRAK.....	x
BAB I PENDAHULUAN	
1.1. Latar Belakang	1
1.2. Rumusan Masalah	5
1.3. Tujuan Penelitian	5
1.4. Manfaat Penelitian.....	5
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	
2.1. Cengkeh (<i>Syzygium aromaticum L.</i>).....	6
2.2. Minyak Atsiri,	11
2.3. Minyak daun cengkeh	12
2.4. Mutu Cengkeh	21
2.5. Rendemen.....	22
2.6. Eugenol.....	23
2.7. Kelarutan	25
2.8. Bobot Jenis	26
2.9. Gas Chromatography-Mas Spectrometry (GS-MS).....	26

BAB III METODOLOGI PENELITIAN

3.1. Tempat dan Waktu Penelitian	32
3.2. Alat dan Bahan	32
3.3. Metode Penelitian.....	33
3.4. Prosedur Penelitian.....	33
3.5. Diagram Alir Penelitian.....	34

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1. Destilasi Minyak Daun Cengkeh.....	35
4.2. Kadar Eugenol Minyak Atsiri dari Daun Cengkeh	35
4.3. Rendemen Mutu Minyak Atsiri dari Daun Cengkeh.....	36
4.4. Volume Eugenol Hasil Destilasi	38

BAB V KESIMPULAN DAN SARAN

5.1. Kesimpulan.....	40
5.2. Saran	40

DAFTAR PUSTAKA

LAMPIRAN

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Pohon Cengkeh.....	6
Gambar 2.2 Struktur Kimia Eugenol.....	23
Gambar 2.3 Alat GS-MS.....	26



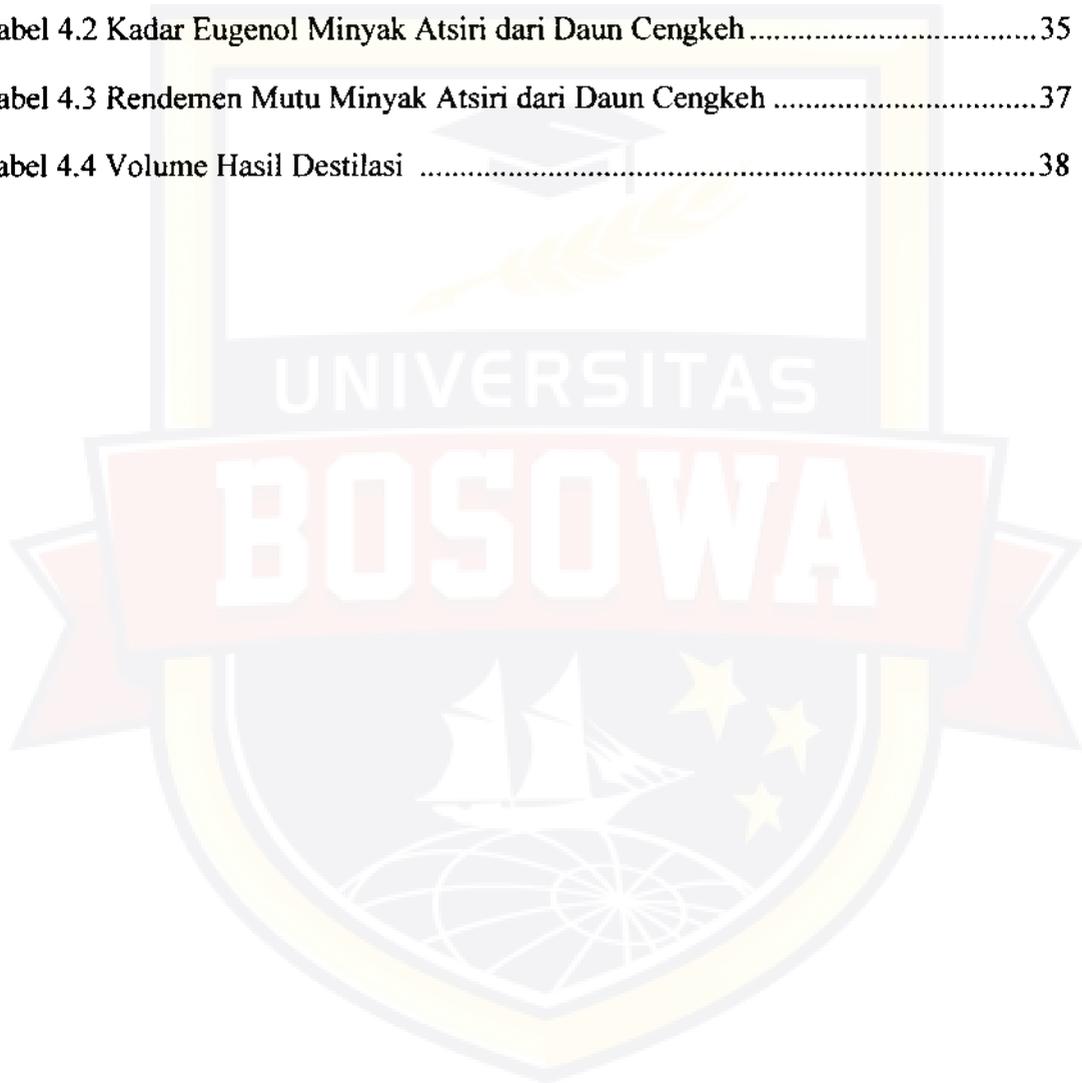
DAFTAR GRAFIK

Grafik 4.2 Kadar Eugenol Minyak Atsiri.....	36
Grafik 4.3 Rendemen Mutu Minyak Atsiri dari Daun Cengkeh.....	38
Grafik 4.4 Volume Eugenol Hasil Destilasi.....	39



DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Parameter Minyak Daun Cengkeh Badan Standarisasi Nasional (BSNI)..	22
Tabel 2.2 Istilah Kelarutan Menurut Farmakope Indonesia Edisi IV	25
Tabel 4.2 Kadar Eugenol Minyak Atsiri dari Daun Cengkeh	35
Tabel 4.3 Rendemen Mutu Minyak Atsiri dari Daun Cengkeh	37
Tabel 4.4 Volume Hasil Destilasi	38



ABSTRAK

Minyak atsiri yang dikenal sebagai minyak eterik (aetheric oil), minyak esensial (essential oil), minyak terbang (volatile oil), serta minyak aromatik (aromatic oil). Dari hasil pengembangan sintesis senyawa turunan minyak atsiri dapat digunakan sebagai feromon, aditif biodisel, antioksidan, polimer, aromaterapi, penyerap logam, sun screen block dan banyak lagi kegunaan lainnya. Minyak atsiri dari daun cengkeh (*Syzygium aromaticum* L.) mengandung eugenol dapat dibuat menjadi vanillin yang banyak digunakan sebagai pengharum dan cita rasa. Tujuan penelitian ini adalah menentukan suhu destilasi pemurnian minyak atsiri dari daun cengkeh yang optimal serta volume minyak atsiri dari daun cengkeh yang dihasilkan pada proses destilasi. Penelitian ini dilakukan dengan metode destilasi atau penyulingan dengan menggunakan rancangan percobaan nonfaktorial, dengan analisa sampel dikelompokkan menjadi lima bagian dengan suhu yang berbeda.

Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa kadar eugenol yang dihasilkan pada proses destilasi dengan berat sampel 200 gram yang tertinggi terdapat pada percobaan E suhu 120⁰C yaitu 78,82% dan kadar eugenol terendah pada percobaan A suhu 80⁰C yaitu 68,76% yang diidentifikasi dengan alat GS-MS. Rendemen mutu minyak atsiri dari daun cengkeh berdasarkan suhu destilasi dengan berat sampel sebanyak 200 gram yaitu semakin meningkat dari percobaan A suhu 80⁰C (0,84%) sampai percobaan E suhu 120⁰C (1,94 % ml). Serta volume eugenol minyak atsiri dari daun cengkeh berdasarkan suhu destilasi dengan berat sampel sebanyak 200 gram yaitu semakin meningkat dari percobaan A suhu 80⁰C (4 ml) sampai percobaan E suhu 120⁰C (10 ml). Suhu optimal proses destilasi minyak atsiri dari daun cengkeh adalah 120⁰C.

Kata kunci: Daun cengkeh, Destilasi, Minyak atsiri, Eugenol.



BAB 1

PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

Minyak atsiri atau yang disebut juga dengan essential oils, etherial oils, atau volatile oils adalah salah satu komoditi yang memiliki potensi besar di Indonesia. Minyak atsiri adalah ekstrak alami dari jenis tumbuhan tertentu, baik berasal dari daun, bunga, kayu, biji-bijian bahkan putik bunga. Setidaknya ada 70 jenis minyak atsiri yang selama ini diperdagangkan di pasar internasional dan 40 jenis di antaranya dapat diproduksi di Indonesia. Meskipun banyak jenis minyak atsiri yang biasa diproduksi di Indonesia, baru sebagian kecil jenis minyak atsiri yang telah diusahakan di Indonesia. Contohnya seperti minyak sereh, minyak daun cengkeh, minyak akar wangi, minyak nilam, minyak kenanga, minyak kayu cendana. (Lutony, Rahmayati, 2000).

Nilai ekonomis minyak atsiri di dunia tetap tinggi, namun masyarakat Indonesia belum bisa memanfaatkan secara maksimal. Para pengrajin minyak atsiri menjual minyaknya dengan kualitas yang masih rendah, sehingga harga jual minyak atsiri juga turun. Harga minyak daun cengkeh *crude* \$ 18/kg dan harga minyak daun cengkeh *purified* mencapai \$ 40/kg. Penelitian ini bertujuan untuk memperoleh parameter-parameter yang mempengaruhi proses pemurnian minyak daun cengkeh. Hasil penelitian sebelumnya diperoleh mutu minyak atsiri dari daun cengkeh dipengaruhi oleh metode destilasi dan lama waktu destilasi serta perlakuan terhadap destilasi. (Ibnusantoso G, 2000).

Peluang pasar komoditi minyak atsiri ini masih terbuka luas baik di dalam maupun luar negeri. Seperti yang telah disebutkan sebelumnya, bahwa hanya sebagian kecil jenis minyak atsiri yang telah diproduksi di Indonesia. Permintaan minyak atsiri ini pun diperkirakan terus meningkat dengan bertambahnya populasi penduduk dunia (Hidayati, 2003).

Kegunaan minyak atsiri sangat banyak, tergantung dari jenis tumbuhan yang diambil hasil sulingnya. Minyak atsiri ini digunakan sebagai bahan baku minyak wangi, komestik dan obat-obatan. Minyak atsiri juga digunakan sebagai kandungan dalam bumbu maupun pewangi (flavour and fragrance ingredients). Industri komestik dan minyak wangi menggunakan minyak atsiri sebagai bahan pembuatan sabun, pasta gigi, samphoo, lotion dan parfum. Industri makanan menggunakan minyak atsiri sebagai penyedap atau penambah cita rasa. Industri farmasi menggunakannya sebagai obat anti nyeri, anti infeksi, pembunuh bakteri. Fungsi minyak atsiri sebagai wewangian juga digunakan untuk menutupi bau tak sedap bahan-bahan lain seperti obat pembasmi serangga yang diperlukan oleh industri bahan pengawet dan bahan insektisida. (Alma *et al.*, 2007; US EPA, 2008; Bhuiyan *et al.*, 2010).

Komoditi minyak atsiri banyak dikembangkan oleh negara-negara, seperti Amerika Serikat, Perancis, Inggris, Jepang, Jerman, Swiss, Belanda, Hongkong, Irlandia dan Kanada. Berdasarkan estimasi yang dilakukan oleh Essential Oil Association of India dalam publikasinya yang berjudul Vasion 2005 India Essential Oil Industry, peringkat pertama produsen minyak atsiri dunia adalah Brasil disusul oleh Amerika Serikat dan India. Industri pengolahan minyak atsiri di Indonesia telah muncul sejak jaman penjajahan. Namun jika dilihat dari kualitas dan kuantitasnya tidak mengalami banyak perubahan. Ini disebabkan karena sebagian besar pengolahan minyak atsiri masih menggunakan tradisional atau sederhana umumnya memiliki kapasitas produksi yang terbatas (Lutony, Rahmayati, 2000).

Mutu minyak atsiri sangat ditentukan oleh sifat dan senyawa kimia yang terkandung di dalamnya. Melihat begitu pesatnya perkembangan minyak atsiri di dunia perdagangan perlu adanya perlakuan untuk memaksimalkan minyak atsiri yang dihasilkan. Banyak macam perlakuan yang dapat dilakukan untuk meningkatkan produksi minyak atsiri antara lain pengeringan, pengecilan ukuran, pelayuan, pemotongan, destilasi dan fermentasi. (Ketaren, S, 1985).

Industri ini biasanya terletak di daerah pedesaan. Ada beberapa daerah di Indonesia yang menjadi sentra industri minyak atsiri, misalnya Daerah Istimewa Aceh, Sumatera Utara, Sumatera Barat, Bengkulu, Jawa Barat, Jawa Timur, Daerah Istimewa Yogyakarta, Maluku, dan Nusa Tenggara Timur. Dari beberapa jenis minyak atsiri yang dapat diproduksi di Indonesia, dapat di ekspor ke berbagai negara. Daun cengkeh merupakan hasil dari pohon cengkeh yang belum banyak dimanfaatkan oleh petani dibandingkan dengan bunga atau tangkai cengkeh yang banyak digunakan untuk industri. Menurut Guenther tanaman cengkeh yang berumur lebih dari 20 tahun, setiap minggunya dapat terkumpul daun kering sebanyak rata-rata 0,96 kg/pohon, sedangkan tanaman yang berumur kurang dari 20 tahun dapat terkumpul sebanyak 0,46 kg/pohon Daun cengkeh yang mengandung minyak 1-4%, sehingga dapat ekstraksi menjadi minyak atsiri yang bernilai ekonomis tinggi. (Guenther, E. 2006).

Salah satu sentra minyak atsiri di Propinsi Daerah Istimewa Yogyakarta adalah Kabupaten Kulon Progo, tepatnya di Kecamatan Samigaluh. Di kecamatan tersebut terdapat kelompok usaha minyak atsiri yang terdiri dari 22 (dua puluh dua) pengusaha kecil. Sebagian besar minyak atsiri yang dihasilkan adalah minyak daun cengkeh. Tanaman cengkeh (*Eugenia caryophyllata*) dapat digunakan untuk menghasilkan minyak cengkeh (*clove oil*), minyak tangkai cengkeh (*clove stem oil*), dan minyak daun cengkeh (*clove leaf oil*) (Agusta, 2000).

Minyak cengkeh merupakan hasil penyulingan serbuk bunga cengkeh kering. Minyak atsiri jenis ini memiliki pasaran yang luas di industri farmasi, penyedap masakan dan wewangian. Kandungan minyak cengkeh adalah eugenol (90%), eugenil acetate, methyl n-heptyl alcohol, benzyl alcohol, methyl salicylate, methyl n-amyl carbinol, dan terpene caryo-phyllene. Minyak tangkai cengkeh adalah minyak atsiri hasil penyulingan tangkai kuntum cengkeh. Jenis ini jarang ditemukan di Kecamatan Samigaluh. Jenis minyak cengkeh yang terakhir, minyak daun cengkeh (*clove leaf oil*) adalah minyak atsiri hasil sulingan daun cengkeh kering (umumnya yang sudah gugur) dan banyak ditemukan di lokasi survai di Kecamatan Samigaluh. Minyak daun cengkeh mulai dikembangkan pada tahun 1960 yang digunakan untuk bahan baku obat, pewangi sabun dan deterjen. Minyak daun cengkeh juga digunakan

di industri wewangian dengan ketetapan standar mutu tentu yang lebih ketat. (Hardjono Sastrohamidjojo, 2004).

Minyak daun cengkeh berupa cairan berwarna kuning pucat sesaat setelah disuling dan mudah berubah warna menjadi coklat atau ungu bila terkena logam besi sehingga minyak ini lebih baik dikemas dalam botol kaca, drum aluminium atau drum timah putih. Dari beberapa penelitian sebelumnya Isolasi eugenol dapat dilakukan melalui beberapa jenis proses pemurnian (isolasi). Di antaranya, yaitu proses ekstraksi, distilasi fraksionasi (rektifikasi), kromatografi kolom, dan distilasi molekuler. Selama ini, telah dilakukan pengambilan eugenol hanya dengan proses ekstraksi menggunakan NaOH dan menghasilkan kadar eugenol sebesar 82,6% (Sri Suhenry, 2001). Selain itu juga telah dilakukan pengambilan dengan cara ekstraksi minyak daun cengkeh menggunakan NaOH berlebih dan dilanjutkan proses pengasaman dengan larutan HCl pekat, hanya mencapai kadar eugenol sekitar 86% . (Anny S, 2002).

Pada penelitian sebelumnya telah dilakukan destilasi minyak atsiri dari nilam dengan perlakuan suhu destilasi yang berbeda, dari hasil penelitian tersebut didapatkan rendemen minyak atsiri tertinggi pada suhu 105⁰C yaitu 0,44%). (Hamjah Dalimunthe dkk. 2015). Pengaruh suhu destilasi terhadap kandungan citronella dari minyak sereh wangi pada suhu 110⁰C yaitu 85,73%. (Yuni Eko Feriyanto dkk. 2013).

Dengan melihat penelitian sebelumnya tentang pengaruh suhu terhadap destilasi minyak atsiri, potensi minyak atsiri dari daun cengkeh yang ada di dalam negeri dan kebutuhan ekspor serta rendahnya mutu minyak atsiri dari daun cengkeh maka perlu adanya pengembangan dan penelitian untuk meningkatkan mutu dan kualitasnya agar bisa bersaing. Penelitian ini tentang pengaruh suhu terhadap mutu minyak atsiri dari daun cengkeh pada proses destilasi.

1.2. Rumusan Masalah

1. Berapa suhu yang optimal untuk meningkatkan mutu minyak atsiri dari daun cengkeh?
2. Bagaimana pengaruh suhu terhadap rendemen dan volume minyak atsiri dari daun cengkeh yang telah dihasilkan?

1.3. Tujuan Penelitian

1. Menentukan suhu destilasi pemurnian minyak atsiri dari daun cengkeh yang optimal.
2. Menentukan rendemen dan volume minyak atsiri dari daun cengkeh yang dihasilkan pada proses destilasi.

1.4. Manfaat Penelitian

1. Dapat memberikan informasi mengenai kadar eugenol, rendemen dan volume minyak atsiri yg diperoleh.
2. Dapat meningkatkan kualitas minyak atsiri dari daun cengkeh sehingga memenuhi standat SNI.
3. Meningkatkan nilai ekonomis minyak atsiri dari daun cengkeh bagi petani.



BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Cengkeh (*Syzygium aromaticum* L.)

Cengkeh (*Syzygium aromaticum*, syn. *Eugenia aromaticum*), dalam bahasa Inggris disebut *cloves*, adalah tangkai bunga kering beraroma dari keluarga pohon Myrtaceae. Cengkih adalah tanaman asli Indonesia, banyak digunakan sebagai bumbu masakan pedas di negara-negara Eropa, dan sebagai bahan utama rokok kretek khas Indonesia. Cengkeh ditanam terutama di Indonesia (Kepulauan Banda) dan Madagaskar; nokia di budidayakan di Zanzibar, India, & Sri Lanka..Cengkeh merupakan salah satu produk unggulan Indonesia yang menghasilkan komoditas besar adalah tanaman cengkeh. Perkebunan cengkeh diusahakan oleh rakyat lebih kurang 95% dalam bentuk perkebunan rakyat yang tersebar di seluruh provinsi di Indonesia dan sisanya sebesar 5% diusahakan oleh perkebunan swasta dan perkebunan negara (Nurdjannah, 2004). Tanaman cengkeh berpotensi sebagai penghasil minyak atsiri. Minyak atsiri cengkeh sangat diperlukan dalam berbagai industri seperti baku dalam perisa maupun pewangi makanan (*flavour and fragrance ingredients*), industri kosmetik, industri farmasi, industri bahan pengawet dan bahan insektisida (Gunawan, 2009).



Gambar 2.1 Pohon cengkeh

2.1.1. Deskripsi Umum

A. Klasifikasi

Kingdom	: Plantae
Divisi	: Spermatophyta
Sub-Divisi	: Angiospermae
Kelas	: Dicotyledoneae
Ordo	: Myrtales
Famili	: Myrtaceae
Genus	: Eugenia
Spesies	: <i>Eugenia aromatic</i> ; <i>Syzygium aromaticum</i> L.

B. Nama Daerah

Jawa, Sunda	: Cengkeh
Bali	: Wunga lawang
Lampung	: Cangkih
Nias	: Sake
Bugis	: Engke
Flores	: Sinke
Makassar	: Canke
Ambon	: Gemode

C. Deskripsi pohon cengkeh

Habitat	: Pohon, tegak, tinggi 20-30 m.
Batang	: Bulat, diameter \pm 20cm, cokelat kehitaman.
Daun	: Daun tunggal, bulat telur, ujung dan pangkal runcing, tepi rata, pertulangan menyirip, permukaan atas mengkilap, panjang 6-13,5 cm, lebar 2,5-5 cm, masih mudah merah setelah tua hijau.
Bunga	: Muncul pada ujung ranting daun (flos terminalis) terdiri dari tangkai (pedicellus), ibu tangkai (peduncullus), dasar bunga (repectaculum) dan bunga berjenis kelamin tunggal yang dapat di bedakan bunga

jantan dan betina. Saat masih muda berwarna keunguan kemudian berubah menjadi kuning kehijauan, dan jika sudah tua menjadi merah muda.

Buah : Bulat peluru, ujung melengkung kedalam atau romping, diameter 3-5 cm, coklat.

Biji : lonjong, terdiri atas kuli, tali pusar, dan inti biji.

Akar : Akar tunggang yang berbentuk tombak (fusiformis) (Hapsoh, 2011; Oktavia, 2010).

2.1.2. Syarat Tumbuh

Tanaman cengkeh tumbuh baik pada daerah antara 200LU-200LS. Suhu udara yang cocok untuk tanaman cengkeh adalah 21-35⁰C dengan ketinggian ideal 200-300 mdpl. Tanaman cengkeh tumbuh dan berproduksi pada dataran rendah, sedangkan pada dataran tinggi tanaman cengkeh lambat bahkan tidak akan berproduksi samasekali. Tumbuhan cengkeh akan tumbuh dengan baik apabila cukup air dan mendapat sinar matahari langsung. Lahan Indonesia, cengkeh cocok ditanam di daerah dataran rendah dekat pantai maupun di pegunungan pada ketinggian 900 meter di atas permukaan laut (Herlina, 2008; Hapsoh, 2011).

Cengkih (*Eugenia aromatica* OK atau *Syzygium aromaticum*(L)) termasuk dalam family Myrtaceae. Tanaman ini berbentuk pohon, tingginya mencapai 20-30m, dan dapat berumur lebih dari 100 tahun (Najiyati, 1991). Cengkeh termasuk jenis tumbuhan perdu yang memiliki batang pohon besar dan berkayu keras, cengkeh mampu bertahan hidup puluhan bahkan sampai ratusan tahun, tingginya dapat mencapai 20m-30m dan cabang-cabangnya cukup lebat. Cabang-cabang dari tumbuhan cengkeh tersebut pada umumnya panjang dan dipenuhi oleh ranting-ranting kecil yang mudah patah. Mahkota atau juga lazim disebut tajuk pohon cengkeh berbentuk kerucut. Daun cengkeh berwarna hijau berbentuk bulat telur memanjang dengan bagian ujung dan pangkalnya menyudut, rata-rata mempunyai ukuran lebar berkisar 2cm-3cm dan panjang daun tanpa tangkai berkisar 7,5 cm-12,5 cm (Herlina, 2008). Tanaman cengkeh menghendaki kesuburan tanah yang sedang dan struktur tanah gembur dan solum tanah serta berdrainase baik, dengan pH 5,5-

6,5. Lahan yang dipilih sebaiknya bertopografi miring, agar air tidak tergenang (Hapsoh, 2011).

2.1.3. Budidaya Tanaman Cengkeh

Cara budidaya tanaman cengkeh dengan bibit unggul akan menghasilkan cengkeh 100kg per pohon, tentunya dengan dibarengi dengan pemeliharaan dan perawatan yang baik. Bahkan pohon cengkeh dengan bibit yang berkualitas dan perawatan yang baik selain memberikan hasil yang maksimal juga dapat bertahan hidup hingga ratusan tahun dan tetap produktif. Seperti cengkeh Afo yang ada di ternate, misalnya, walaupun usianya lebih dari 350 tahun tapi pohon yang satu ini masih tetap produktif berbunga.

Hal yang perlu diperhatikan untuk budidaya tanaman cengkeh adalah sebagai berikut :

a. Kondisi Tanah

Cengkeh menghendaki tanah yang berstruktur baik, yakni gembur, tidak berpadas, berlapisan tanah liat dan tanah berpasir (tanah vulkanis muda), tanah-tanah tersebut kurang cocok untuk tanaman cengkeh, karena terlalu mudah kehilangan air. Untuk pemeliharaan tanah sebaiknya dilakukan pencangkulan agar tanah tidak mengeras, pencangkulan dilakukan dua kali dalam setahun. Dan perlakuan intensif pada tanaman cengkeh ini sebaiknya dilakukan sejak mulai dari persemaian hingga dewasa.

b. Iklim

Sifat iklim sangat menentukan keberhasilan dalam budidaya cengkeh ini. Tanaman cengkeh tidak tahan dengan kekeringan, karena kekeringan pada pohon cengkeh dapat mengakibatkan kematian (pada pohon muda 1 - 2 tahun), mati ranting (pada pohon dewasa), kurang produktif (pohon yang sudah tua). Tanaman cengkeh menghendaki curah hujan antara 2.000 – 3.500mm, tetapi yang merata sepanjang tahun. Namun walaupun banyak banyak membutuhkan air, apabila curah hujan yang terlalu tinggi yaitu di atas 4.000mm dan mengakibatkan becek yang berlebihan akan mengakibatkan kematian.

Karena hujan yang terus menerus akan mengakibatkan kerusakan pada bunga muda dan dapat menstimulir pertumbuhan lumut-lumut pada cabang dan ranting yang bisa menyebabkan putusnya ranting dan cabang tersebut. Tanaman cengkeh sangat cocok dengan temperature yang hangat dan tidak terlalu lembap, karena itu, jarak tanam pada pohon cengkeh ini harus cukup luas, antara 8 x 8 meter. Supaya sirkulasi udara sekitar pohon baik. Tanaman cengkeh pun sangat membutuhkan sinar matahari yang cukup, terutama pada masa pembungaan.

c. Teknik memproduksi biji untuk pembibitan

Untuk memperoleh pohon cengkeh yang produktif dan berkualitas, maka para petani harus bisa memproduksi biji yang berkualitas untuk keperluan pembibitan. Syarat-syarat pohon induk yang layak untuk diambil bijinya :

- Pohonnya sehat
- Percabangannya mulai dari bawah dan rapat
- Daunnya rimbun dan tidak pernah sakit
- Umurnya 10 tahun ke atas
- Sedapat mungkin yang berbunga terus menerus

Pohon-pohon yang akan diambil bijinya harus dirawat secara khusus dan diistimewakan, antara lain dengan cara diberi pupuk yang banyak. Dosis pupuknya harus lebih banyak daripada pohon cengkeh yang tidak dibijikan. Tanah di sekitar pohon yang akan diambil bijinya harus digemburkan dan bila perlu ditambah dengan pupuk kandang.

Pohon-pohon cengkeh yang telah terpilih untuk diambil bijinya guna proses pembenihan atau pembibitan, sebaiknya sebagian bunganya tidak dipetik dan ditinggalkan 5 – 10% tiap pohon. Biji-bijinya yang kualitasnya baik biasanya terletak pada bagian pucuk, karena bijinya lebih besar dan hampir tidak ada yang kosong. Biji-biji yang dipetik adalah biji yang telah berwarna hitam ungu dan sebagian ada yang gugur. Biji ini masak kira-kira bulan Oktober/November. Jadi kira-kira 4 – 5 bulan setelah panen, atau 9 – 10 bulan dari bakal bunga.

Setelah itu, setelah semua biji yang masak terkumpul, baru dikupas kulitnya. Pengupasan dilakukan secara hati-hati agar tidak luka. Setelah dikupas baru dicuci dengan air bersih, kemudian disortir untuk memisahkan biji yang kurang baik seperti

diantaranya; biji yang terlalu kecil, terdapat bercak hitam, kotilnya tinggal satu, atau satu buah cengkeh tapi berisi dua biji.

Setelah disortir dan dipilih, biji-biji cengkeh lalu direndam dalam air bersih. Jika biji-biji cengkeh berkualitas baik, maka tiap kilogram berisi 800 – 900 biji. Terakhir, pohon cengkeh yang diambil bijinya untuk keperluan pembenihan dan pembibitan biasanya kondisinya menurun, untuk itu, pemupukan sehabis pemetikan bunga atau biji sangat diperlukan. Lebih baik lagi jika ditambah dengan pupuk daun seperti Wuxal dan Bayfolan, sehingga pohon cengkeh yang diambil bijinya cepat pulih kembali.

d. Persemaian dan pembibitan

Proses budidaya cengkeh biasanya dimulai dari kerja pembibitan dan persemaian. Agar bisa memperoleh dan menghasilkan pohon cengkeh yang produktif dan berkualitas, maka kerja pembibitan dan persemaian harus dilakukan secara baik, cermat dan teliti. Dalam memilih tempat persemaian, ada beberapa factor yang diperhatikan :

- Tanah harus subur dan mudah diairi (terutama pada musim kemarau)
- Tempat persemaian harus terlindung dari angin kencang
- Tempat strategis (misalnya mudah mengangkut benih dan dekat dengan areal tanam)

2.2. Minyak Atsiri

Minyak atsiri pertama kali diisolasi pada tahun 1300 oleh Arnold de Villanova. Akan tetapi, produksi secara modern baru dilakukan oleh Lavoisier (Perancis) sekitar tahun 1760-1770 (Agusta, 2000)². Bahan yang mudah menguap juga mudah dipisahkan dari bahan-bahan lain yang terdapat dalam tumbuhan disebut minyak atsiri (Novi, 2013).

Kebanyakan minyak atsiri dapat menimbulkan iritasi pada kulit dan selaput lendir. Apabila kulit terkontaminasi oleh minyak atsiri dalam waktu yang sama, kulit akan menjadi kemerahan serta meradang akhirnya akan melepuh. Beberapa jenis minyak atsiri juga dapat digunakan untuk mengobati iritasi dan rematik, sedangkan minyak atsiri yang mengandung senyawa azulena telah digunakan secara luas untuk mengatasi radang selaput lendir. Pada konsentrasi tinggi, minyak atsiri dapat

digunakan sebagai anestetik lokal, misalnya minyak cengkeh yang digunakan untuk mengatasi sakit gigi, tetapi dapat juga merusak selaput lendir. Mayoritas dari minyak atsiri juga bersifat sebagai antibakteri dan anti jamur yang kuat. Minyak daun sirih (*Piper betle*) adalah salah satu minyak atsiri yang bersifat sebagai anti bakteri. Minyak ini dapat menghambat pertumbuhan beberapa jenis bakteri merugikan seperti *Escherchia coli*, *Salmonella sp*, *Staphylococcus aureus*, *Klebsiella*, dan *Pasturella*. Eugenol yang terkandung dalam minyak cengkeh juga menunjukkan aktivitas sebagai germisida dan fungisida. Minyak adas, lavender, dan eukaliptus dapat digunakan sebagai antiseptik. Turunan eugenol, yaitu metileugenol, memiliki aktivitas sebagai penarik lalat buah jantan seperti minyak danruk yang mengandung 98% senyawa tersebut (Agusta, 2000).

2.3. Minyak Daun Cengkeh

Cengkih merupakan salah satu komoditi pertanian yang tinggi nilai ekonominya. Komoditi ini banyak digunakan di bidang industri sebagai bahan pembuatan rokok kretek, dan di bidang farmasi sebagai bahan pembuatan minyak atsiri (Najiyati, 1991).

Minyak atsiri dari tanaman cengkeh dibagi menjadi 3 bagian berdasarkan sumbernya, yaitu minyak daun cengkeh (*clove leave oil*), minyak tangkai cengkeh (*clove stem oil*), minyak bunga cengkeh (*clove bud oil*). Minyak daun cengkeh merupakan salah satu minyak atsiri yang cukup banyak dihasilkan di Indonesia dengan cara penyulingan. Minyak daun cengkeh berupa cairan berwarna bening sampai kekuning-kuningan, mempunyai rasa yang pedas, dan berbau aroma cengkeh. Warnanya akan berubah menjadi coklat atau berwarna ungu jika terjadi kontak dengan besi atau akibat penyimpanan. Minyak cengkih diperoleh dengan cara destilasi buah atau daun. Komponen kimia utama yang dikandungnya adalah eugenol. Negara produsen utama yaitu Indonesia, Madagaskar, Filipina (Agusta, 20001; Oktavia, 2010).

Bunga, daun, dan tangkai bunga yang sudah kering dapat disuling untuk memperoleh minyaknya. Apabila bunga digunakan sebagai bahan baku maka sebaiknya yang dipakai adalah bunga hasil sortiran karena harganya lebih murah.

Minyak cengkih yang berasal dari bunga mempunyai aroma lebih lembut dan harganya lebih mahal daripada minyak yang berasal dari tangkai dan daun (Ruhnayat, 2004).

Penyulingan dengan pengukusan (*water and steam distillation*) merupakan proses umum yang dilakukan dalam produksi minyak cengkih. Rendemen minyak yang diperoleh berkisar antara 2,0-2,5%. Minyak daun cengkih berwarna kuning pucat sesaat setelah disuling, dan berubah menjadi coklat bila terjadi kontak dengan udara (Badan Penelitian dan Pengembangan Pertanian, 2008).

Minyak yang baru disuling hampir tidak berwarna sampai kekuningan, cairan yang reaktif kuat, yang semakin menggelap oleh (*aging*) atau ketuaan. Bau dan flavornya bersifat tipikal rempah, aromatis tinggi, kuat dan tahan lama (Guenther, 1990). Minyak cengkih yang berasal dari tangkai dan bunga umumnya digunakan untuk bahan baku industri kosmetika/wewangian, farmasi, makanan, minuman, dan rokok. Sementara minyak cengkih yang berasal dari daun banyak dipakai untuk bahan baku pembuatan eugenol (Ruhnayat, 2004).

Banyak hal yang telah diuraikan tentang konstituen utama minyak dari minyak gagang cengkeh dapat pula diaplikasikan pada minyak daun cengkeh. Komposisi kimia dari minyak daun cengkeh seperti juga pada minyak gagang cengkeh belumlah diteliti secara mendalam seperti pada minyak kuncup bunga cengkehnya. Minyak daun cengkeh didalamnya biasa mengandung eugenol dalam persentase lebih rendah daripada minyak cengkeh, eugenol asetat berada dalam minyak daun cengkeh dalam jumlah yang sangat sedikit. Zat-zat yang sangat sedikit umpamanya metil-*n*-amil keton yang berperan dalam menimbulkan karakteristik bau buah-buahan pada minyak cengkeh, dalam minyak daun cengkeh berada dalam jumlah yang sedikit lagi dari yang terdapat dalam minyak gagang cengkeh, jadi jelas minyak daun cengkeh dianggap lebih kasar dan “kurang” mempunyai bau atau bau khas cengkeh (Guenther, 1990).

Minyak daun cengkeh dapat dihasilkan dengan cara penyulingan dari daun tanaman cengkeh yang telah luruh. Umumnya penyulingan minyak daun cengkeh di Indonesia merupakan industri tradisional yang dikelola petani cengkeh. Para petani lebih suka menjual bunga cengkeh langsung ke pedagang daripada melakukan

penyulingan bunga cengkeh. Kabupaten Batang Propinsi Jawa Tengah merupakan salah satu kluster minyak atsiri, dimana produk usaha meliputi; minyak cengkeh dan minyak nilam. Keanggotaan kluster ini tersebar di 7 kecamatan wilayah bagian selatan/dataran tinggi yaitu: kecamatan Wonotunggal, Bandar, Blado, Reban, Pecalungan, Bawang dan Tersono (Widayat, 2012).

Penyulingan minyak cengkih yang paling sederhana dapat dilakukan dengan cara direbus, dikukus, dan uap langsung. Bahan baku yang digunakan dapat langsung digunakan dapat langsung disuling secara utuh atau dihancurkan terlebih dahulu dengan cara digiling sehingga ukurannya menjadi lebih kecil. Tujuan penghancuran tersebut adalah agar sel-sel minyak pecah dan untuk memperluas permukaan bahan agar minyak lebih mudah keluar. Lamanya waktu penyulingan berkisar 8-24 jam. Proses penyulingan menghasilkan minyak cengkih Berwarna bening atau edikit kekuningan. Apabila penyimpanan kurangbaik maka, warna minyak cengkih ini akan berubah menjadi gelap (Ruhnayat, 2004).

2.3.1. Kandungan Kimia

Komponen minyak atsiri sangat kompleks, tetapi biasanya tidak melebihi 300 senyawa, yang menentukan aroma minyak atsiri biasanya komponen yang persentasenya paling tinggi. Walaupun begitu, kehilangan satu komponen yang persentasenya kecil pun memungkinkan terjadinya perubahan aroma minyak tersebut. Berbagai jenis komponen minyak atsiri menyebabkan bau, aroma, dan berguna bagi obat, maka klasifikasi kimia minyak atsiri harus didasarkan pada komponen yang pada prinsipnya paling dominan dalam menentukan sifat minyak tersebut. Walaupun begitu, pengklasifikasian minyak atsiri sering menghadapi kesulitan karena banyaknya dan sangat beragamnya tipe komponen yang terkandung didalamnya (Agusta, 2000).

Kualitas minyak cengkih dievaluasi dari kandungan fenol, terutama eugenol. Karena minyak cengkih mengandung beberapa aseteugenol (eugenol asetat), sebagai tambahan kepada eugenol bebas, telah menjadi kebiasaan untuk menyabunkan zat tersebut terdahulu dan melaporkan kandungan fenol total sebagai eugenol (Guenther, 1990).

Kandungan utama dalam minyak atsiri daun cengkeh adalah senyawa *eugenol*, *eugenol asetat* dan *caryophyllene*. Kadar eugenol dalam minyak atsiri daun cengkeh umumnya antara 80-88%. Kandungan minyak atsiri yang terdapat dalam minyak bunga, daun dan tangkai bunga cengkih masing-masing berkisar antara 15-25%, 1-4%, dan 5-7%. Rendamen minyaknya berkisar antara 2-12%, tergantung pada jenis dan keadaan bahan baku, penanganan bahan, serta cara dan kondisi penyulingan (Ruhnayat, 2004).

Senyawa-senyawa berikut ini telah diidentifikasi dalam minyak cengkeh, salah satunya adalah eugenol. Eugenol merupakan konstituen utama minyak cengkeh, sebesar 70 persen sampai lebih dari 90 persen dalam bentuk bebas. Eugenol asetat (*Aseteugenol*, *Asetil Eugenol*). Kariofillen merupakan bagian dari seskuipteren, senyawa ini pertama kali ditemukan dalam minyak cengkeh oleh Churh, kemudian diberi nama oleh Wallach. Kandungan fenol dari minyak cengkih tergantung pada kondisi cengkih (utuh atau ditumbuk) dan metode penyulingan. Minyak dengan kadar fenol tinggi menunjukkan gravitas spesifik yang tinggi (Guenther, 1990).

Minyak mudah menguap (atsiri) yang berasal dari bunga cengkeh dengan destilasi mengandung, sebagai konstituen utama adalah eugenol bebas (70 sampai 90 %), eugenol asetat, dan kariofillen. Meskipun bahan-bahan tersebut berjumlah sampai 99% dari seluruh minyak, ia bukan merupakan bahan yang dapat member cirri bau buah seperti yang terdapat pada minyak cengkeh murni (Ruhnayat, 2004).

Bukti sifat tersebut adalah dengan membandingkan suatu campuran antara minyak cengkeh murni, eugenol asetat dan kariofillen dalam proporsi yang tepat dengan minyak cengkeh alami. Hal tersebut merupakan salah satu contoh dari sekian banyak contoh betapa penting zat yang hanya terdapat sedikit dalam minyak atsiri murni. Minyak cengkeh mengandung beberapa dari zat ini. Salah satu yang terpenting adalah metil-*n*-amil keton. Sebagai penampilan khusus perlu dinyatakan disini bahwa minyak cengkeh mengandung cukup banyak eugenol asetat sedangkan minyak gagang dan minyak daun cengkeh terdapat dalam jumlah yang sedikit (Guenther, 1990).

2.3.2. Sifat Fisika Minyak Atsiri

Seperti bahan-bahan lain yang memiliki sifat fisik, minyak atsiri juga memiliki sifat fisik yang bisa di ketahui melalui beberapa pengujian. Sifat fisik dari setiap minyak atsiri berbeda satu sama lain. Sifat fisik terpenting dari minyak atsiri adalah dapat menguap pada suhu kamar sehingga sangat berpengaruh dalam menentukan metode analisis yang dapat digunakan untuk menentukan komponen kimia dan komposisinya dalam minyak asal.

Sifat-sifat fisika minyak atsiri, yaitu : bau yang karakteristik, bobot jenis, indeks bias yang tinggi, bersifat optis aktif.

A. Bau yang karakteristik

Minyak atsiri adalah minyak yang dihasilkan dari jaringan tanaman tertentu, seperti akar, batang, kulit, bunga, daun, biji dan rimpang. Minyak ini bersifat mudah menguap pada suhu kamar (25°C) tanpa mengalami dekomposisi dan berbau wangi sesuai dengan tanaman penghasilnya, serta umumnya larut dalam pelarut organik tetapi tidak larut dalam air (Gunther, 1990).

B. Bobot Jenis

Bobot jenis adalah perbandingan bobot zat di udara pada suhu 25°C terhadap bobot air dengan volume dan suhu yang sama. Penentuan bobot jenis menggunakan alat piknometer. Berat jenis minyak atsiri umumnya berkisar antara 0,800-1,180. Bobot jenis merupakan salah satu kriteria penting dalam penentuan mutu dan kemurnian minyak atsiri (Gunther, 1987). Besar bobot jenis pada berbagai minyak atsiri sangat di pengaruhi dari ukuran bahan dan lama penyulingan yang di lakukan. berikut adalah grafik yang di peroleh dari pengujian bobot jenis pada minyak atsiri kayu manis.

Uji BNJ menunjukkan bahwa perlakuan Bo dan B1 tidak berbeda nyata terhadap bobot jenis, tapi keduanya berbeda dengan perlakuan B2. Nilai bobot jenis minyak ditentukan oleh komponen kimia yang terkandung di dalamnya. Semakin tinggi kadar fraksi berat maka bobot jenis semakin tinggi. Pada waktu penyulingan, penetrasi uap pada bahan berukuran kecil berlangsung lebih mudah karena jaringannya lebih terbuka sehingga jumlah uap air panas yang kontak dengan minyak lebih banyak. Kondisi tersebut mengakibatkan komponen fraksi berat minyaknya

lebih mudah dan cepat diuapkan. Dari segi ukuran bahan, bobot jenis tertinggi (0,9935) diperoleh dari bahan ukuran kecil, sedangkan dari segi lama penyulingan, bobot jenis tertinggi (0,9911) diperoleh pada penyulingan 4 jam. Kombinasi perlakuan yang menghasilkan bobot jenis paling tinggi (0,9979) adalah A1B1C0, yaitu susunan bahan bertingkat, ukuran bahan sedang dan lama penyulingan 4 jam. Nilai bobot jenis semua perlakuan berkisar antara 0,9722 sampai 0,9979.

C. Indeks Bias

Indeks bias suatu zat adalah perbandingan kecepatan cahaya dalam udara dengan kecepatan cahaya dalam zat tersebut. Penentuan indeks bias menggunakan alat Refraktometer. Prinsip penggunaan alat adalah penyinaran yang menembus dua macam media dengan kerapatan yang berbeda, kemudian terjadi pembiasan (perubahan arah sinar) akibat perbedaan kerapatan media. Indeks bias berguna untuk identifikasi suatu zat dan deteksi ketidakmurnian (Guenther, 1987).

Semakin banyak kandungan airnya, maka semakin kecil nilai indeks biasnya. Ini karena sifat dari air yang mudah untuk membiaskan cahaya yang datang. Jadi minyak atsiri dengan nilai indeks bias yang besar lebih bagus dibandingkan dengan minyak atsiri dengan nilai indeks bias yang kecil. Selain itu, semakin tinggi kadar *patchouli alcohol* maka semakin tinggi pula indeks bias yang dihasilkan.

Hal ini disebabkan karena penguapan minyak dari bahan berukuran kecil berlangsung lebih mudah sehingga fraksi berat minyaknya lebih banyak terkandung dalam minyak, yang mengakibatkan kerapatan molekul minyak lebih tinggi dan sinar yang menembus minyak sukar diteruskan. Semakin sukar sinar diteruskan dalam suatu medium (minyak) maka nilai indeks bias medium tersebut semakin tinggi.

Sebagian besar komponen minyak kulit kayumanis terdiri atas kelompok senyawa terpen-o yang mempunyai berat molekul dan kerapatan yang lebih tinggi dibanding kelompok senyawa terpen, tetapi relatif mudah larut dalam air. Semakin lama penyulingan, senyawa terpen-o semakin banyak terlarut dalam air panas yang mengakibatkan kerapatan minyak menurun sehingga indeks biasnya lebih rendah. Kombinasi perlakuan yang menghasilkan indeks bias paling tinggi (1,5641) adalah perlakuan A1B1C0, yaitu susunan bahan bertingkat, ukuran bahan sedang dan lama penyulingan 4 jam. Nilai indeks bias semua perlakuan berkisar antara 1,5515 sampai

1,5641; nilai ini lebih rendah dibanding standar mutu dari Essential Oil Association of USA (EOA) tahun 1970 yang mensyaratkan nilai 1,5730 – 1,5910.

D. Putaran Optik

Setiap jenis minyak atsiri memiliki kemampuan memutar bidang polarisasi cahaya ke arah kiri atau kanan. Besarnya pemutaran bidang polarisasi ditentukan oleh jenis minyak atsiri, suhu, dan panjang gelombang cahaya yang digunakan. Penentuan putaran optik menggunakan alat Polarimeter (Ketaren, 1985). Berikut ini adalah hasil pengujian minyak atsiri kayu manis, di mana hanya ukuran bahan yang berpengaruh terhadap nilai putaran optik minyak. Uji BNJ menunjukkan bahwa ukuran bahan besar menghasilkan putaran optik yang berbeda sangat nyata dengan ukuran sedang dan kecil.

Besarnya putaran optik tergantung pada jenis dan konsentrasi senyawa, panjang jalan yang ditempuh sinar melalui senyawa tersebut dan suhu pengukuran. Besar putaran optik minyak merupakan gabungan nilai putaran optik senyawa penyusunnya. Penyulingan bahan berukuran kecil akan menghasilkan minyak yang komponen senyawa penyusunnya lebih banyak (lengkap) dibanding dengan bahan ukuran besar, sehingga putaran optik yang terukur adalah putaran optik dari gabungan (interaksi) senyawa-senyawa yang biasanya lebih kecil dibanding putaran optik gabungan senyawa yang kurang lengkap (sedikit) yang dihasilkan bahan berukuran besar. Putaran optik minyak dari semua perlakuan bersifat negatif, yang berarti memutar bidang polarisasi cahaya ke kiri. Nilainya antara (-5,03) sampai (-6,75) derajat. Nilai ini lebih besar dibanding standar EOA (1970) yang nilainya (-2) sampai 0 derajat.

E. Kelarutan Dalam Alkohol

Kelarutan dalam alkohol merupakan nilai perbandingan banyaknya minyak atsiri yang larut sempurna dengan pelarut alkohol. Setiap minyak atsiri mempunyai nilai kelarutan dalam alkohol yang spesifik, sehingga sifat ini bisa digunakan untuk menentukan suatu kemurnian minyak atsiri. Minyak atsiri banyak yang mudah larut dalam etanol dan jarang yang larut dalam air, sehingga kelarutannya mudah diketahui dengan menggunakan etanol pada berbagai tingkat konsentrasi. Untuk menentukan

minyak atsiri tersebut. Kelarutan minyak juga dapat berubah karena lamanya penyimpanan. Hal ini disebabkan karena proses polimerisasi menurunkan daya kelarutan, sehingga untuk melarutkannya diperlukan konsentrasi etanol yang tinggi. Kondisi penyimpanan kurang baik dapat mempercepat polimerisasi diantaranya cahaya, udara, dan adanya air bisa menimbulkan pengaruh yang tidak baik.

Minyak atsiri mempunyai sifat yang larut dalam pelarut organik dan tidak larut dalam air. Berikut adalah hasil pengujian tingkat kelarutan minyak dalam alkohol yang dipengaruhi oleh semua faktor perlakuan dan kombinasinya.

Uji BNJ terhadap pengaruh susunan bahan menunjukkan bahwa susunan bahan bertingkat (A1) menghasilkan minyak yang secara nyata lebih mudah larut dalam alkohol, dibanding susunan tidak bertingkat (A0) (Gambar 8). Tingkat kelarutan minyak dalam alkohol dipengaruhi oleh jenis dan konsentrasi senyawa yang dikandungnya. Menurut Heath (1978), minyak atsiri yang konsentrasi senyawa terpenya tinggi, sukar larut; sedangkan yang banyak mengandung senyawa terpeno mudah larut dalam etanol. Dalam penyulingan bertingkat, uap panas lebih mudah dan cepat menembus bahan yang susunannya tidak padat dibanding susunan tidak bertingkat, sehingga senyawa terpeno yang titik didihnya lebih rendah, lebih banyak terdapat dalam minyak sehingga minyaknya mudah larut dalam alkohol. Uji BNJ pengaruh ukuran bahan menunjukkan bahwa minyak dari bahan berukuran besar (B2) secara sangat nyata lebih sukar larut dalam alkohol dibanding ukuran kecil (B0) dan sedang (B1) (Gambar 9). Bahan yang berukuran lebih besar, lebih sukar diuapkan minyak atsirinya sehingga senyawa fraksi berat dalam minyak seperti seskiterpen akan terpolimerisasi akibat pengaruh panas terus menerus dalam penyulingan dan polimer yang terbentuk tidak dapat diuapkan. Kondisi tersebut mengakibatkan komposisi terpeno dalam minyaknya lebih rendah sehingga minyaknya sukar larut dalam alkohol. Uji BNJ terhadap lama penyulingan menunjukkan bahwa minyak yang dihasilkan dari penyulingan 6 jam lebih sukar larut dibanding penyulingan 4 jam.

Semakin lama penyulingan maka senyawa fraksi-fraksi berat dalam minyak akan lebih banyak sehingga kelarutannya dalam alkohol semakin rendah. Kombinasi perlakuan yang menghasilkan minyak yang lebih mudah larut dalam alkohol dengan

nisbah volume alkohol dan minyak 1,25:1 adalah A1B1C0, yaitu perlakuan susunan bahan bertingkat, ukuran bahan sedang dan lama penyulingan 4 jam. Menurut standar EOA (1970), kelarutan minyak dalam etanol 70% adalah dalam nisbah volume alkohol dengan minyak sebesar 3:1 atau lebih.

F. Warna

Sesuai dengan SNI 06-2385-2006, minyak atsiri berwarna kuning muda hingga coklat kemerahan, namun setelah dilakukan penyimpanan minyak berubah warna menjadi kuning tua hingga coklat muda. Guenther (1990) mengatakan bahwa minyak akan berwarna gelap oleh aging, bau dan flavornya tipikal rempah, aromatik tinggi, kuat dan tahan lama.

2.3.3. Kegunaan dan Manfaat

Beberapa jenis bahan tumbuhan digunakan dalam pengobatan karena kandungan minyak atsirinya. Contohnya adalah adas, cengkeh, dan pala. Beberapa kasus, minyak atsiri digunakan sendiri sebagai obat setelah diekstraksi atau disuling dari sumbernya, misalnya minyak kayu putih, akan tetapi minyak atsiri yang telah diekstraksi atau disuling biasanya digunakan sebagai perancah dan bahan dasar parfum (Agusta, 2000)².

Mulanya, cengkih hanya dipergunakan untuk obat-obatan, namun dalam perkembangannya pemanfaatan cengkih menjadi lebih luas, yaitu sebagai rempah-rempah, bahan baku parfum dan sumber eugenol. Bagian tanaman yang paling banyak dimanfaatkan untuk berbagai keperluan adalah bunganya (Ruhnayat, 2004).

Minyak cengkih dapat memperkuat saluran pernapasan dan membunuh parasit internal. Aromanya berkhasiat untuk menyehatkan dan memperkuat ingatan, membantu mengatasi kegelisahan mental, serta menciptakan perasaan berani dan perasaan untuk melindungi. Minyak cengkih telah digunakan oleh rumah sakit di Eropa untuk mengobati infeksi gigi, virus hepatitis, bakteri, kolera, amuba disentri, infeksi jerawat, sinusitis, flu, hipertensi serta gangguan dan tidak berfungsinya kelenjar tiroid. Dalam ilmu pengobatan Cina disebutkan bahwa cengkih adalah salah satu tumbuhan yang dapat digunakan sebagai apodisiak (Agusta, 2000).

Tanaman cengkeh sejak lama digunakan dalam industri rokok kretek, makanan, minuman dan obat-obatan. Bagian tanaman yang dapat dimanfaatkan untuk keperluan diatas adalah bunga, tangkai bunga dan daun cengkeh . Orang India menggunakan cengkeh sebagai campuran bumbu khas India atau garam masala. Bunga cengkeh yang sudah kering dapat digunakan sebagai obat kolera dan menambah denyut jantung. Minyak cengkeh sering digunakan sebagai pengharum mulut, mengobati bisul, sakit gigi, memperkuat lendir usus dan lambung serta menambah jumlah sel darah putih (Oktavia, 2010).

2.4. Mutu Cengkeh

Mutu cengkeh dipengaruhi oleh berbagai faktor antara lain lingkungan tumbuh, varietas, dan cara pengolahannya. Cengkeh yang bermutu baik nilai jualnya akan lebih mahal. Sebagai komoditas perdagangan, pada masa lalu cengkih diatur tata niaganya oleh pemerintah. Sejak dibubarkan BPPC pada tahun 1998 tata niaga cengkeh di Indonesia menganut pasar bebas (Ruhnayat, 2004). Standar mutu cengkih yang berlaku di Indonesia saat ini adalah SNI No. 01-3392-1994 yang dibuat oleh Dewan Standarisasi Nasional (DSN). Standar mutu cengkeh tersebut disusun berdasarkan hasil survei ke perkebunan rakyat dan swasta, pabrik rokok kretek, wawancara dengan pihak-pihak yang berkecimpung dalam perdagangan cengkeh dari American Trade Association (ASTA) , beberapa negara importer dan negara eksportir cengkeh (Ruhnayat, 2004).

Tabel 2.1 Parameter persyaratan minyak dari daun cengkeh yang ditetapkan oleh Badan Standarisasi Nasional (BSNI).

NO.	Parameter	Zat/Ukuran
1	Warna Bau	Kuning – coklat tua Khas minyak cengkeh
2	Bobot jenis 20 °C / 20 °C	1,025 – 1,049
3	Indeks bias (ⁿ D20)	1,528 – 1,535
4	Kelarutan dalam etanol 70%	1:2 jernih
6	Eugenol total	Minimum 78% (v/v)
7	Beta caryophillene	Maksimum 17%

Produk lanjutan dari cengkih antara lain minyak cengkeh. Minyak cengkeh ini diperoleh dengan cara menyuling daun, gagang, atau bunga cengkeh. Setiap jenis minyak cengkih mempunyai standar mutu masing-masing. Standar mutu minyak cengkeh dari daun telah ditetapkan oleh DSN yang dituangkan dalam SNI No. 06-2387-1991. Sementara Indonesia belum menetapkan standar mutu minyak cengkeh dari bagian gagang dan bunga. Sebagai acuan standarisasi minyak gagang cengkeh digunakan standar dari EOA (Standard of Essential Oil Association) No.178, sedangkan untuk minyak bunga cengkih digunakan standar ISO (International Standard Organization) atau kesepakatan antara produsen dan konsumen (Ruhnayat, 2004).

2.5. Rendemen

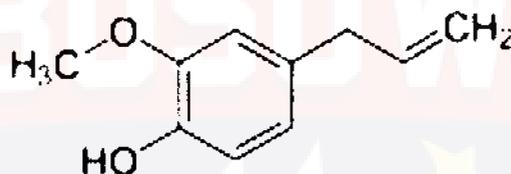
Rendemen adalah perbandingan antara minyak yang dihasilkan dengan bahan tumbuhan yang diolah. Besarnya rendemen yang dihasilkan antara jenis bahan yang satu berbeda dengan yang lainnya. Misalnya rendemen minyak sereh 0,8%, minyak kenanga 1,3%, dan nilam berkisar antara 2,5% sampai 4% untuk jenis Nilam Aceh. Jenis tumbuhan, varietas, tempat pembudidayaan, dan cara melaksanakan penyulingan sangat mempengaruhi hasil penyulingan. Penyulingan dianggap selesai bila hasil sulingan yang ditampung tidak lagi mengeluarkan minyak. Waktu yang dibutuhkan untuk menyuling sangat tergantung pada jenis bahan yang disuling. Ada

tumbuhan yang cepat melepaskan minyak, ada pula yang lambat. Contohnya, penyulingan minyak lada hanya memakan waktu satu jam, sereh selama tiga sampai empat jam, sedang minyak bunga kenanga memakan waktu lebih dari dua hari (Lutoni dan Rahmayati, 2002).

$$\text{Rendemen \%} = \frac{\text{Berat minyak yang dihasilkan (gram)}}{\text{Berat bahan (gram)}} \times 100 \%$$

2.6. Eugenol

Eugenol merupakan komponen yang sangat berguna bagi industri di Bidang makanan maupun obat-obatan. Kegunaan utama adalah sebagai penghambat perkembang biakan bakteri dan jamur. Bersamaan dengan potensi ini eugenol dan turunan dapat membantu dalam pengawetan makanan/aditif sehingga dapat menggantikan pengawet yang sintesis. Produk ini lebih bersifat alami, sehingga aman bagi manusia (Widayat, 2012).



Gambar 2.2 Struktur kimia eugenol

Rumus molekul	: C ₁₀ H ₁₂ O ₂
Rumus bangun	: CH ₂ -CH=CH ₂ -OH-OCH ₃
Berat Molekul	: 164,20 g/mol
Kelarutan	: sukar larut dalam a dengan kloroform, dengan eter dan minyak lemak. air; bercampur dengan air; bercampur dengan etanol,
Pemeriaan	: cairan tidak berwarna atau kuning pucat, bau cengkeh kuat dan menusuk; rasa pedas; tidak memutar bidang polarisasi, bila terpapar udara warna menjadi lebih kuat dan mengental (Depkes RI, 1995).

Senyawa ini memegang peranan penting sebagai bahan dasar pembuatan produk dalam industri farmasi. Proses lebih lanjut dari eugenol dapat menghasilkan isoeugenol, eugenol asetat, dan vanillin yang merupakan bahan baku industri parfum dan makanan. Industri kesehatan gigi (obat kumur, pasta dan formulasi bahan penambal gigi) menggunakan bahan baku eugenol dalam minyak cengkeh karena mempunyai daya antiseptik. Selain itu, eugenol juga banyak diproduksi sebagai zat analgetik, stimulasi, obat mulas serta menghilangkan rasa mual dan muntah. Hasil dari berbagai penelitian juga menunjukkan bahwa eugenol terbukti memiliki aktivitas biologis sebagai antioksidan, antifungi dan antiseptik (Dwi, Elsari 2010).

Senyawa ini merupakan sebuah ikatan allyl ($C_{10}H_{12}O_2$) atau nama lainnya adalah 2-methoxy-4-(2-propenyl)phenol dan merupakan anggota dari Allyl benzene. Eugenol reaktif terhadap basa kuat khususnya NaOH dan KOH. Eugenol berupa zat cair berbentuk minyak tidak berwarna atau sedikit kekuning-kuningan. Eugenol dapat larut dalam alkohol, kloroform, eter dan sedikit larut dalam air, berbau tajam minyak cengkeh, berasa membakar dan panas di kulit. Eugenol memiliki titik didih $256^{\circ}C$, titik leleh $-9^{\circ}C$, titik nyala $104^{\circ}C$, tekanan uap 10 mmHg pada $123^{\circ}C$, densitas 1,064 - 1,068 g/mL, berat molekul 164,20 gr/mol dan indeks bias 1,541 pada $200^{\circ}C$ (Widayat, 2012).

Eugenol ($C_{10}H_{12}O_2$), merupakan turunan guaiakol yang mendapat tambahan rantai alil, dikenal dengan nama IUPAC 2-metoksi-4-(2-propenil) fenol. Eugenol dapat dikelompokkan dalam keluarga alilbenzena dari senyawa-senyawa fenol. Berat molekul 164,20 dan titik didih $250 - 255^{\circ}C$. Warnanya bening hingga kuning pucat, kental seperti minyak. Eugenol sedikit larut dalam air namun mudah larut pada pelarut organik (alkohol, eter dan kloroform). Eugenol memberikan bau dan aroma yang khas pada minyak cengkeh, berbau keras, dan mempunyai rasa pedas. Eugenol mudah berubah menjadi kecoklatan apabila dibiarkan di udara terbuka (Oktavia, 2010).

Khasiat senyawa eugenol dapat digunakan untuk obat sakit gigi, penambal gigi, dan menghasilkan iso-eugenol yang digunakan untuk pembuatan parfum dan vanillin sintetis. Minyak cengkih digunakan juga untuk bahan baku pembuatan balsam cengkih dan obat kumur (Ruhnayat, 2004).

2.8. Kelarutan

Kelarutan digunakan untuk menyatakan kelarutan zat kimia. Istilah kelarutan dalam pengertian umum kadang-kadang perlu digunakan tanpa mengindahkan perubahan kimia yang mungkin terjadi pada pelarutan tersebut. Pernyataan kelarutan zat dalam bagian tertentu pelarut adalah kelarutan pada suhu 20^o, kecuali dinyatakan lain menunjukkan bahwa 1 bagian bobot zat padat atau 1 bagian volume zat cair larut dalam bagian volume tertentu pelarut. Pernyataan kelarutan yang tidak disertai angka adalah kelarutan pada suhu kamar, kecuali dinyatakan lain, zat jika dilarutkan boleh menunjukkan sedikit kotoran mekanik seperti bagian kertas saring, serat dan butiran debu (Depkes RI, 1979).

Pernyataan bagian dalam kelarutan berarti bahwa 1 g zat padat atau 1 ml zat cair dalam sejumlah ml pelarut. apabila kelarutan suatu zat tidak diketahui dengan pasti, berikut tabel yang menunjukkan beberapa istilah tentang kelarutan :

Tabel 2.2 Istilah Kelarutan Menurut Farmakope Indonesia Edisi IV

Istilah kelarutan	Jumlah bagian pelarut diperlukan untuk melarutkan 1 bagian zat
Sangat mudah larut	Kurang dari 10
Mudah larut	1 sampai 10
Larut	10 sampai 30
Agak sukar larut	30 sampai 100
Sukar larut	100 sampai 1000
Sangat sukar larut	100 sampai 1000
Praktis tidak larut	Praktis tidak larut

2.8. Bobot Jenis

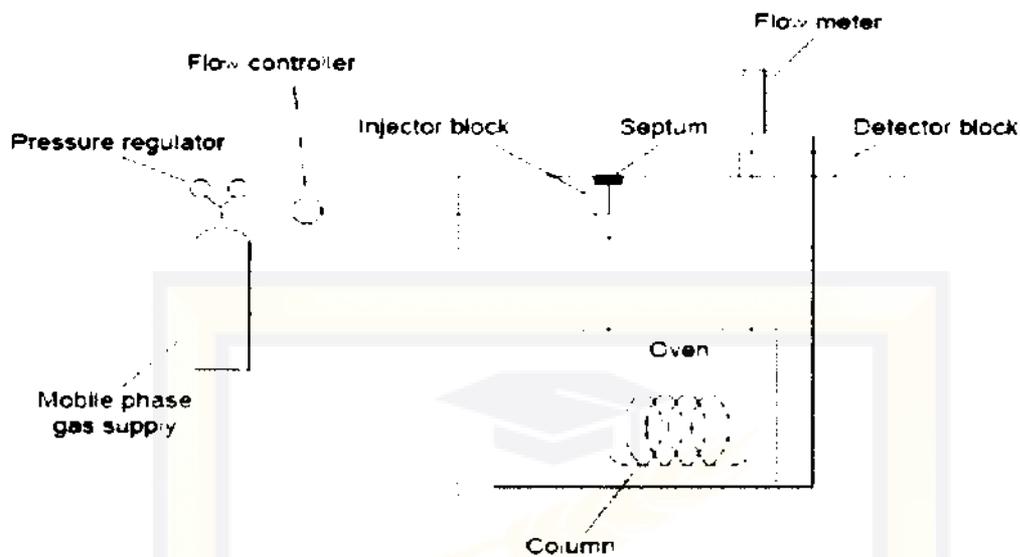
Bobot jenis suatu zat adalah perbandingan bobot zat terhadap air volume sama yang ditimbang di udara pada suhu yang sama. Bobot per milliliter suatu zat adalah bobot dalam g per ml zat cair pada suhu 200 yang aditimbang di udara. Bobot per ml zat cair g dihitung dengan membagi bobot zat cair dalam gram yang mengisi piknometer pada suhu 200 dengan kapasitas piknometer dalam ml, pada suhu 200. Kapasitas piknometer ditetapkan dengan dasar bobot satu liter pada suhu 200 adalah 997, 18 g jika ditimbang di udara. Harga bobot per ml yang dinyatakan dalam Farmakope, penyimpangan udara boleh diabaikan (Depkes RI, 1995).

2.9. Analisis Sifat Fisik Minyak Atsiri

Pemeriksaan sifat fisik minyak atsiri berupa pemeriksaan pendahuluan, bobot jenis dan indeks bias. Pemeriksaan pendahuluan meliputi pemeriksaan warna, kejernihan, dan bau. Minyak atsiri cengkeh yang baru disuling memiliki bau dan rasanya bersifat tipikal rempah, aromatik tinggi, kuat, dan tahan lama (Guenther, 1990). Analisis kemurnian dan mutu minyak dapat digambarkan melalui pemeriksaan bobot jenis dan pemeriksaan indeks bias (Ketaren, 1985).

2.10. Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS)

Perkembangan teknologi instrumentasi yang sangat pesat melahirkan suatu alat yang merupakan gabungan antara kromatografi gas dan spektrometri massa (*GC-MS*). Kromatografi gas berfungsi sebagai alat pemisah berbagai komponen campuran dalam sampel, sedangkan spektrometer massa berfungsi untuk mendeteksi masing-masing molekul komponen yang telah dipisahkan pada sistem kromatografi gas. Satu keuntungan dari *GC-MS* adalah identifikasinya berdasarkan waktu retensi dan spektrum massa (pola fragmentasi senyawa). (Agusta, 2000).



Gambar 2.3 Alat GS-MS

Kebanyakan penyelidikan dengan kromatografi gas–spektrometri massa (*GC–MS*) dapat dibagi dalam dua kelompok, yaitu: penjatidirian obat atau metabolit dan kuantitasi obat dalam cairan hayati. Pada penjatidirian penekanan pada perolehan spektrum massa dari senyawa, lalu dibandingkan dengan spektra baku, ini digunakan untuk menjelaskan struktur analit. Bukti struktur juga dikuatkan oleh waktu tambat pada kolom terpilih kromatografi gas. Untuk 16 kuantitasi obat dalam terokan hayati ditekankan pada keselektifan dan kepekaan. Kedua kondisi ini dipenuhi dengan penggunaan spektrometer massa sebagai detektor (Munson, 1991).

Unsur-unsur penting dalam sistem *GC-MS* :

a. Gas pembawa

Faktor yang menyebabkan suatu senyawa bergerak melalui kolom kromatografi gas ialah keatsiriannya, aliran gas yang melalui kolom yang diukur dalam satuan ml/menit, serta penurunan tekanan antara pangkal dan ujung kolom. Gas pembawa harus memenuhi sejumlah persyaratan, antara lain harus *inert* (tidak bereaksi dengan sampel, pelarut sampel, material dalam kolom), murni, dan mudah diperoleh. Pemilihan gas pembawa tergantung pada detektor yang dipakai. Kemurnian gas pembawa sangat penting. Penggunaan gas yang kemurniannya rendah sering dijumpai sejumlah puncak yang bukan berasal dari sampel yang

dianalisis (*ghost peak*) dan *baseline* kromatogram tidak rata (Agusta, 2000). Oleh karena itu, gas pembawa sebelumnya dialirkan melalui penyaring molekul untuk menghilangkan uap air yang terdapat dalam gas pembawa (Sudjadi, 1988). Sebagai gas pembawa pada *GC-MS* biasanya digunakan helium karena ringan, relatif mudah dihilangkan dengan sistem pompa hampa (Munson, 1991).

b. Kolom

Kolom merupakan jantung dari kromatografi gas karena didalam kolom inilah sampel dianalisis sehingga beberapa komponen dapat dipisahkan dan terelusi pada waktu yang berbeda (Adnan, 1997). Beberapa faktor yang mempengaruhi kolom antara lain ukuran kolom, jenis padatan pendukung fase diam, ukuran partikel padatan pendukung dan fase cairan yang digunakan sebagai fase diam (Mursyidi, 1989).

Ada dua macam kolom, yaitu kolom kemas dan kolom kapiler. Kolom kemas adalah pipa yang terbuat dari logam, kaca, atau plastik yang berisi penyangga padat yang *inert*. Fase diam baik berwujud padat maupun cair, diserap atau terikat secara kimia pada permukaan penyangga padat tersebut. Diameter kolom biasanya 2–4 mm dengan panjang 0,5–6 meter (Agusta, 2000).

Kolom kapiler pertama kali diperkenalkan oleh M.J.E Golay pada tahun 1956. Keuntungan penggunaan kolom ini adalah jumlah sampel yang dibutuhkan hanya sedikit, gas pembawa yang dibutuhkan juga sedikit, dan pemisahan lebih sempurna. Kolom kapiler dibedakan menjadi 4 tipe yang didasarkan pada diameter sebelah dalamnya.

1). Narrow Bore

Kolom ini berdiameter 0,1 mm, digunakan untuk melakukan analisis dengan waktu yang relatif pendek atau analisis cepat. Kolom tipe ini dapat 18 memisahkan campuran dengan konsentrasi sekitar 10 ng untuk masing-masing komponen

2). Middle Bore

Kolom ini berdiameter 0,22–0,25 mm, memiliki daya pisah yang tinggi, dapat memisahkan campuran dengan konsentrasi 50–100 ng untuk masing-masing

komponen. Untuk menganalisis komponen minyak atsiri, lebih disarankan menggunakan kolom ini.

3). Semi Wide Bore

Kolom ini berdiameter 0,32 mm, penggunaannya lebih ditujukan untuk analisis yang membutuhkan sensitivitas yang tinggi. Kolom *semi wide bore* dapat memisahkan campuran dengan konsentrasi 150–300 ng untuk masing-masing komponen.

4). Wide Bore

Kolom ini berdiameter 0,50–0,53 mm. Kolom *wide bore* dapat memisahkan campuran dengan konsentrasi 500–2500 ng untuk masing-masing komponen, penggunaan kolom ini ditujukan untuk analisis campuran yang relatif lebih banyak (Agusta, 2000).

c). Fase Diam

Fase diam biasanya disapukan pada permukaan dalam medium, seperti tanah diatomae dalam kolom atau dilapiskan pada dinding kapiler. Berdasarkan bentuk fisiknya, fase diam yang umum digunakan pada kolom adalah fase diam padat dan fase diam cair. Akan tetapi, untuk kolom kapiler lebih banyak digunakan fase diam cair yang disebut dengan istilah *film thickness*. Ketebalan fase diam ini berbeda untuk masing-masing tipe kolom kapiler. Kolom tipe *narrow bore* memiliki *film thickness* setebal 0,1 μ m, tipe *middle bore* 0,25–0,5 μ m, tipe *semi-wide bore* 0,5–1,0 μ m, dan tipe *wide-bore* 1,0–5,0 μ m. Berdasarkan sifatnya, fase diam dibedakan berdasarkan kepolarannya yaitu nonpolar, sedikit polar, setengah polar (semi polar), dan sangat polar (Agusta, 2000).

Pemilihan fase diam cair biasanya didasarkan atas pedoman *like dissolves like*. Hal ini berarti bahwa fase diam yang bersifat polar cocok untuk sampel yang bersifat polar dan sample–sampel yang non polar akan terpisah dengan baik pada fase cair non polar (Adnan, 1997). Berdasarkan sifat minyak atsiri yang nonpolar sampai sedikit polar, untuk keperluan analisis sebaiknya digunakan kolom dengan fase diam nonpolar atau sedikit polar. (Agusta, 2000).

d). Detektor

Detektor dalam *GC-MS* adalah spektroskopi massa yang terdiri atas sistem ionisasi dan sistem analisis (Agusta, 2000). Spektroskopi massa berdasarkan atas ionisasi dari molekul solut dalam sumber ion dan pemisahan ion didasarkan dari hasil unit analisis rasio massa (Fowlis, Ian A., 1998) Salah satu keuntungan teknik ini adalah sensitivitasnya tinggi. Spektroskopi massa dapat mendeteksi senyawa dalam jumlah mikrogram (Sarker *et al.*, 2006).

e). Suhu

Suhu merupakan salah satu faktor utama yang menentukan hasil analisis kromatografi gas dan spektrometri massa. Ada tiga macam suhu yang penting untuk pemisahan yang baik dalam *GC*, yaitu suhu tempat injeksi, suhu kolom dan suhu detektor. Suhu pada tempat injeksi harus cukup tinggi untuk menguapkan sampel tetapi tidak terlalu tinggi, sebab kalau terlalu tinggi akibatnya kemungkinan terjadinya perubahan oleh panas atau peruraian dari molekul-molekul. Suhu pada kolom harus cukup tinggi sehingga analisis dapat diselesaikan dalam waktu yang layak dan harus cukup rendah (Mc Nair and Bonelli, 1988). Suhu-suhu yang rendah memberikan pemisahan lebih baik, tetapi waktu retensi lebih panjang (Gritter, 1991).

f). Sistem Injeksi

GC-MS memiliki dua sistem pemasukan sampel (*injection*), yaitu secara langsung (*direct inlet*) dan melalui sistem kromatografi gas (*indirect inlet*). Sampel campuran seperti minyak atsiri, pemasukan sampel harus melalui sistem *GC*, sedangkan untuk sampel murni dapat langsung dimasukkan ke dalam ruang pengion (*direct inlet*) (Agusta, 2000). Penginjeksian yang lambat untuk sampel yang terlalu besar akan menyebabkan pelebaran pita dan pemisahan yang buruk (Mursyidi, 1989).

g). Sistem Ionisasi

Ada beberapa metode ionisasi untuk analisis spektrometer massa. *Electron Impact ionization (EI)* adalah metode ionisasi yang umum digunakan (Agusta, 2000). *EI* merupakan proses ionisasi yang sulit, bukan dikarenakan oleh tabrakan antara molekul sampel tapi oleh interaksi antara elektron dan molekul ketika

elektron lewat berdekatan. Proses ini menghasilkan perpindahan satu elektron dari molekul sampel, dengan anggapan ion ini tidak mengalami fragmentasi ditunjukkan sebagai "ion molekuler". Ion molekuler adalah molekul dengan satu elektron yang dilepaskan, ion molekuler akan mempunyai jumlah massa yang sama sebagai molekul netral. Ion yang lain dalam spektrum diturunkan dari dekomposisi ion molekuler. *EI* memperbolehkan penentuan dari massa relatif molekuler dan struktur dari molekul. Elektron dihasilkan oleh lewatnya arus tertentu menembus *tungsten filament*. Elektron ini menyebabkan analit menjadi diionisasi dan difragmentasi. Semua muatan positif ion dibentuk dalam sumber ion dimasukkan kedalam *quadrupole* (Anonimc, 2009).

h). Sistem Analisis

Sistem analisis yang digunakan pada spektrometer ini juga ada beberapa macam. Sistem yang umum digunakan adalah sistem kuadropol dengan batang (empat buah) yang mempunyai 4 kutub dan terletak antara sumber ion dan detektor (Agusta, 2000).

i). Sistem Pengolahan Data dan Identifikasi Senyawa

Berdasarkan analisis *GC-MS* diperoleh dua informasi dasar, yaitu hasil analisis kromatografi gas yang ditampilkan dalam bentuk kromatogram dan hasil analisis spektrometri massa yang ditampilkan dalam bentuk spektrum massa. Kromatogram memberikan informasi mengenai jumlah komponen kimia yang terdapat dalam campuran yang dianalisis (jika sampel berbentuk campuran) yang ditunjukkan oleh jumlah puncak yang terbentuk pada kromatogram berikut kuantitas masing-masing. Spektrum massa hasil analisis sistem spektroskopi massa merupakan gambaran mengenai jenis dan jumlah fragmen molekul yang terbentuk dari suatu komponen kimia (masing-masing puncak pada kromatogram). 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 spektrum massa (Agusta, 2000).



BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Tempat dan Waktu Penelitian

Penelitian ini dilaksanakan pada bulan April - Juni 2017 di Laboratorium Kimia, Program Studi Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Bosowa Makassar dan Laboratorium Kimia Organik Jurusan Teknik Kimia PNUP.

3.2. Alat dan Bahan

Alat :

1. Timbangan digital
2. Alat destilasi
3. Kain Penyaringan
4. Termometer
5. Balf
6. Ketel Penyulingan
7. Labu ukur
8. Kompor gas

Bahan :

1. Daun cengkeh
2. Aquades
3. Vaseline

3.3. Metode Penelitian

Penelitian ini menggunakan rancangan percobaan nonfaktorial dengan perlakuan sebagai berikut :

- A = suhu 80 °C
- B = suhu 90 °C
- C = suhu 100 °C
- D = suhu 110 °C
- E = suhu 120 °C

3.4. Prosedur Penelitian

1. Potonglah daun cengkeh menjadi potongan kecil lalu hancurkan
2. Timbanglah daun cengkeh yang telah dihancurkan sebanyak 200 gram
3. Rangkailah alat destilasi sesuai dengan bentuknya. Antara persambungan gunakan vaselin agar saat pemisahannya menjadi mudah sekaligus untuk mencegah terjadinya kebocoran alat destilasi.
4. Masukkan aquades dan daun cengkeh ke dalam labu destilasi ditutup dengan penyumbat karet yang telah dipasang thermostat.
5. Setelah semua alat destilasi terangkai, panaskan campuran dan hasil destilatnya ditampung.
6. Atur ukur suhunya dengan termometer
7. Catat temperatur dan waktu ketika destilat mulai dihasilkan dan ukur volume yang dihasilkan.

3.5. Diagram Alir Penelitian





BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1. Destilasi

Daun cengkeh kering yang sudah dirajang sebanyak 200 gram diekstraksi dengan metode destilasi uap langsung. Selanjutnya Penelitian ini dilakukan dengan percobaan nonfaktorial yaitu rancangan percobaan yang dilakukan dengan mempelajari pengaruh beberapa perlakuan dengan sejumlah ulangan untuk menjadi satuan-satuan percobaan, dengan variasi suhu yang berbeda yaitu 80⁰C, 90⁰C, 100⁰C, 110⁰C, dan 120⁰C serta diidentifikasi kandungan eugenolnya menggunakan alat GS-MS.

4.2. Kadar Eugenol

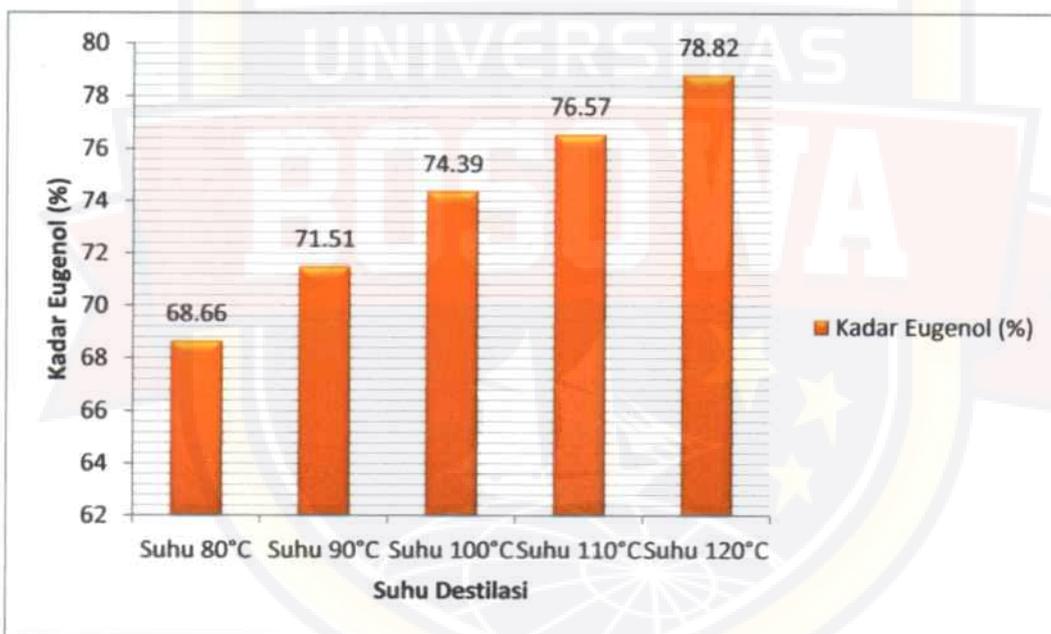
Kadar eugenol daun cengkeh hasil destilasi berdasarkan variasi suhu destilasi di Laboratorium Kimia Organik Jurusan Teknik Kimia PNUP sebagai berikut :

Tabel 4.2 Kadar eugenol .

Percobaan	Berat (g) Daun Cengkeh	Suhu (⁰ C) Destilasi	Kadar Eugenol (%)
A	500	80	68,66
B	500	90	71,51
C	500	100	74,39
D	500	110	76,57
E	500	120	78,82

Penetapan kadar eugenol minyak daun cengkeh dilakukan dengan metode analisis GS-MS. Metode ini utamanya untuk penetapan kuantitatif dan kualitatif senyawa yang mudah menguap (Clark, 2007). Bagian GS digunakan sebagai pemisah komponen eugenol dari komponen lain dan MS digunakan sebagai pendeteksi keberadaan eugenol disamping penggunaan standar eugenol sebagai penanda. Efek penguapan dapat dihindari bahkan dihilangkan sama sekali dengan penggunaan GS.

Kromatogram GC menunjukkan eugenol sebagai komponen utama minyak atsiri daun cengkeh. Kuantitas eugenol minyak atsiri daun cengkeh berturut-turut adalah 68,66%, 71,51%, 74,39%, 76,57%, 78,82%. SNI menunjukkan bahwa kadar eugenol total minimal 78% v/v. Dari tabel diatas dapat diketahui bahwa variasi suhu terhadap destilasi minyak atsiri daun cengkeh sangat berpengaruh terhadap kadar eugenolnya. Semakin tinggi suhu destilasi maka kadar eugenol minyak atsiri dari daun cengkeh juga meningkat. Hal ini di sebabkan karena semakin tinggi suhu maka pergerakan air lebih besar karena energi kinetik antar molekul meningkat dan kenaikan suhu dalam ketel penyuling dapat mempercepat proses difusi, sehingga dalam keadaan seperti itu seluruh minyak atsiri yang terdapat dalam jaringan tanaman akan terekstrak dalam jumlah yang lebih besar. Berikut ini grafik tabel 4.2 :



Grafik 4.2 Kadar eugenol.

4.3. Rendemen

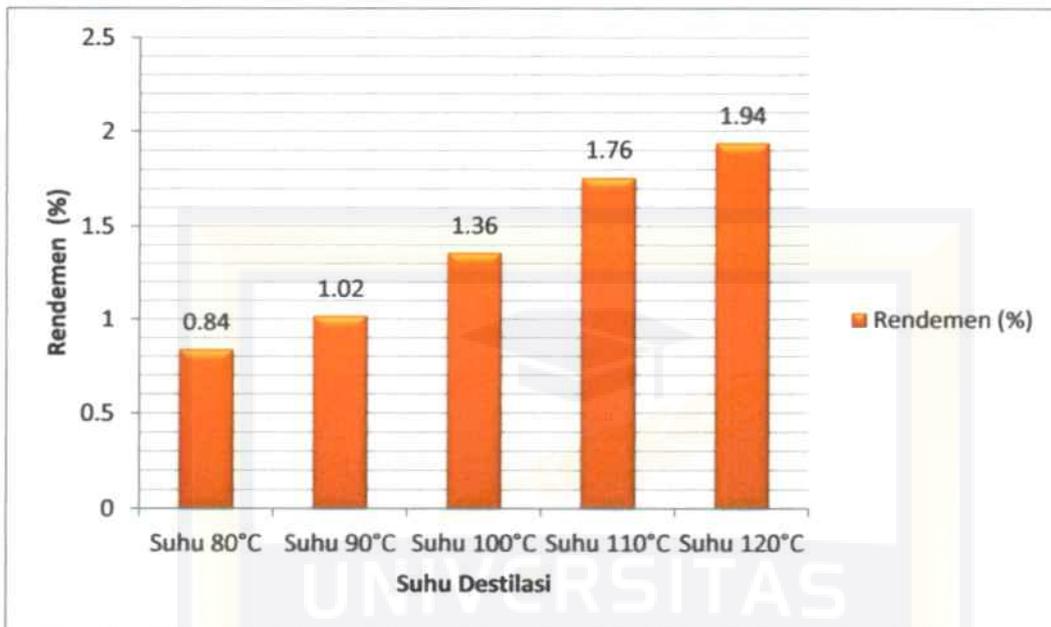
Hasil penelitian menunjukkan pengaruh variasi suhu destilasi daun cengkeh terhadap rendemen minyak atsiri dari daun cengkeh yang dihasilkan pada proses destilasi di Laboratorium. Berikut ini data – data penelitian mengenai rendemen mutu minyak atsiri hasil destilasi yang diperoleh.

Tabel 4.3 Rendemen.

Percobaan	Berat (g) Daun Cengkeh	Suhu (⁰ C) Destilasi	Rendemen (%)
A	500	80	0,84
B	500	90	1,02
C	500	100	1,36
D	500	110	1,76
E	500	120	1,94

Rendemen merupakan perbandingan antara minyak yang dihasilkan dengan berat bahan baku yang digunakan sebelum penyulingan. Rendemen ditentukan dengan cara menghitung berat bahan yang digunakan terhadap berat minyak yang dihasilkan dari setiap perlakuan dan kemudian dihitung rata-rata pada setiap perlakuan suhu yang berbeda. Kandungan minyak atsiri dalam daun cengkeh 1-4% (Nuryoto *et al.*, 2011) , Dari tabel diatas dapat diketahuai bahwa rendemen mutu minyak atsiri dari daun cengkeh dari percobaan A sampai percobaan E terus meningkat. Semakin tinggi suhu yang digunakan maka rendemen semakin meningkat, hal ini disebabkan suhu tinggi yang digunakan untuk memanaskan bahan akan mempercepat penguapan bahan (uap daun cengkeh). Uap daun cengkeh dari ketel bahan akan di ubah menjadi minyak daun cengkeh melalui kondensasi pada kondensor. Penggunaan suhu yang tinggi akan menghasilkan uap daun cengkeh yang kontiniu sehingga proses kondensasi terus berlangsung.

Berikut ini grafik tabel 4.3 :



Grafik 4.3 Rendemen.

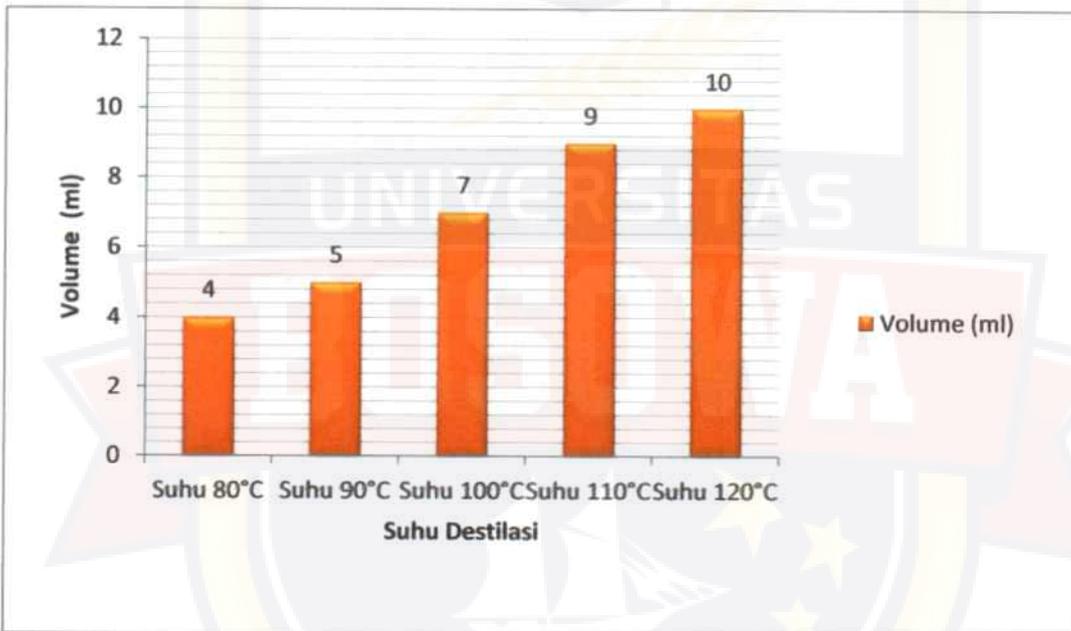
4.4. Volume

Hasil penelitian menunjukkan pengaruh variasi suhu destilasi daun cengkeh terhadap volume yang dihasilkan pada proses destilasi di Laboratorium. Berikut ini data – data penelitian mengenai volume eugenol hasil destilasi yang diperoleh.

Tabel 4.4 Volume.

Percobaan	Berat (g) Daun Cengkeh	Suhu (°C) Destilasi	Volume (ml)
A	500	80	4
B	500	90	5
C	500	100	7
D	500	110	9
E	500	120	10

Dari tabel diatas dapat diketahui volume minyak atsiri hasil destilasi daun cengkeh berdasarkan variasi suhu yakni, meningkat dari percobaan A sampai dengan percobaan E. Volume destilat dipengaruhi suhu destilasi, dimana semakin tinggi suhu destilasi, maka akan didapat volume destilat yang semakin besar. Hal ini disebabkan karena dengan meningkatnya suhu, maka laju penguapan destilat akan semakin besar. Sehingga pada rentang waktu dan tekanan yang sama akan didapatkan volume destilat yang lebih besar pada suhu yang lebih tinggi. Berikut ini grafik tabel 4.4 :



Grafik 4.4 Volume minyak atsiri.

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1. Kesimpulan

1. Volume eugenol minyak atsiri dari daun cengkeh berdasarkan suhu destilasi dengan massa sampel sebanyak 200 gram yaitu semakin meningkat dari percobaan A suhu 80°C (4 ml) sampai percobaan E suhu 120°C (10 ml).
2. Rendemen mutu minyak atsiri dari daun cengkeh berdasarkan suhu destilasi dengan massa sampel sebanyak 200 gram yaitu semakin meningkat dari percobaan A suhu 80°C (0,84%) sampai percobaan E suhu 120°C (1,94 % ml).
3. Kadar eugenol tertinggi terdapat pada percobaan E suhu 120°C yaitu 78,82% dan kadar eugenol terendah pada percobaan A suhu 80°C yaitu 68,76 %. Semakin tinggi suhu yang digunakan maka semakin tinggi kadar eugenolnya.
4. Suhu optimal proses destilasi minyak atsiri dari dari daun cengkeh adalah 120°C .

5.2. Saran

1. Dalam melakukan penelitian tentang eugenol dari daun cengkeh kiranya menggunakan alat yang lebih baik dan memperhatikan rangkaian alat yang digunakan untuk mendapatkan hasil yang lebih maksimal.
2. Perlu diadakan penelitian lebih lanjut mengenai tekanan dan temperatur yang digunakan pada destilasi minyak atsiri dari dari daun cengkeh.



DAFTAR PUSTAKA

- Adnan, M. 1997. *Teknik Kromatografi Untuk Analisis Bahan Makanan*. Yogyakarta : Penerbit Andi. Halaman 10, 15-16.
- Agusta, 2000. *Minyak Atsiri Tumbuhan Tropika Indonesia*. ITB. Bandung
- Agusta, Andria. 2000 *Aromaterapi Cara Sehat dengan Wewangian Alami*. Jakarta : Penebar Swadaya. Hal. 32-33.
- Alma, M.H., M. Ertas, S. Nitz and H.Kollmannsberger. 2007. *Chemical composition and content of essential oil from the bud of cultivated Turkish clove (Syzygium aromaticum L.)*. Bio Resources 2(2) : 265-269.
- Anny, S., 2002, *Pengolahan Lanjut Minyak Atsiri dan Penggunaannya dalam Negerei*, Workshop Nasional Minyak Atsiri 30 Oktober 2002, Dirjen Industri Kecil dan Menengah.
- Bhuiyan, M.Z.I., J. Begum, N.C. Nandi and F. Akter. 2010. *Constituents of the essentialoil from leaves and buds of clove (Syzigium caryophyllatum L.)*. African Journal of Plant Science 4(11) : 451-454.
- Badan Penelitian dan Pengembangan Pertanian. (2008). *Menghasilkan Minyak Daun Cengkiih Bermutu*. Warta Penelitian dan Pengembangan Pertanian 30 : (5) Hal. 5-7.
- Dwi, Elsari. 2010. *Perbandingan Kadar Eugenol Minyak Atsiri Bunga Cengkeh (Syzygium aromaticum (L.) Merr & Perry) dari Maluku, Sumatera, Sulawesi, dan Jawa dengan Metode GC-MS*. Pharmacon Jurnal Farmasi Indonesia 11:(1) Hal. 25-30.
- Depkes RI. 1979. *Farmakope Indonesia Edisi III*. Jakarta : Departemen Kesehatan RI. Hal. 767.
- Depkes RI. 1995. *Farmakope Indonesia Edisi IV*. Jakarta : Departemen Kesehatan RI. Hal. 372-373.
- Fowlis, Ian A.,1998. *Gas Chromatography Analytical Chemistry by Open Learning*. John Wiley & Sons Ltd: Chichester.
- Gunawan, W. 2009. *Kualitas minyak atsiri, impilikasi pada pengembangan turunannya*. Penerbit: Universitas Sumatera Utara. Medan.

- Gritter, R.J., Bobbit, J.M. dan Schwarting, A.E. (1991). *Pengantar Kromatografi*. Terbitan Kedua. Diterjemahkan oleh Kosasih Padmawinata. Bandung : Penerbit ITB. Halaman 108-109, 160-179.
- Guenther, E. 1987. *Minyak Atsiri jilid I (Terjemahan)*. Jakarta: UI Press. Hal. 44-484.
- Guenther, E. 1990. Diterjemahkan oleh Ketaren, S. *Minyak Atsiri Jilid IV. B*. Jakarta :UI Press Hal. 484-494.
- Guenther, E. 2006. *Minyak Atsiri*. Jilid III. Penerbit Universitas Indonesia. Jakarta.
- Hamjah Dalimunthe, Lukman Adlin Harahap, dan Achwil Putra Munir. 2005. *Pengaruh Suhu Uap pada Alat Penyuling Minyak Atsiri Tipe Uap Langsung terhadap Mutu dan Rendemen ,Minyak Nilam*. Universitas Sumatera Utara. Medan.
- Hapsoh; Yaya H. 2011. *Budidaya Tanaman Obat dan Rempah*. Medan : USU Press. Hal. 89-92.
- Hardjono Sastrohamidjojo, 2004. *Kimia Minyak Atsiri*. Yogyakarta: Penerbit : Gajah Mada University Press. Hal 9, 10, 11.
- Herlina, T.S. 2008. *Analisis Produksi, Konsumsi, dan Harga Cengkeh Indonesia*. Bogor: Fakultas Pertanian Institut Pertanian Bogor. Hal. 12-18.
- Hidayati,. 2003. *Analisis Perilaku Earning Management: peningkatan kebutuhan minyak atsiri dunia Akuntansi*. Edisi ke-V. Penerbit Universitas Sriwijaya. Palembang.
- Ibnusantoso, G., 2000. *Pengembangan Minyak Atsiri Indonesia*. Fakultas Kehutanan IPB .Darmaga Bogor.
- Ketaren, S. 1985, *Pengantar Teknologi Minyak Atsiri*, Balai Pustaka, Jakarta.
- Lutony, T.L. & Rahmayati, Y. 1994. *Produksi Dan Perdagangan Minyak Atsiri*. Jakarta: Penerbit Penebar Swadaya. Hal. 79 – 82.
- Munson, J.W., 1991, *Analisis Farmasi*, diterjemahkan oleh Harjana, 231-235, Univeresitas Air Langga, Surabaya.
- Mursyidi, A. 1989. *Analisis Metabolit Sekunder*. Bioteknologi Universitas Gadjah Mada. Yogyakarta.

- Najiyati, Sri; Danarti. (1991). *Budidaya dan Penanganan Pasca Panen Cengkeh*. Jakarta : Penebar Swadaya. Hal. 1-4, 98.
- Novi, A.K. 2013. *Peningkatan Kualitas Minyak Cengkeh dan Minyak Nilam melalui Proses Penjernihan*. Jurnal matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam. Hal. 30-34.
- Nurdjannah, N., 2004, *Diversifikasi Penggunaan Cengkeh*, Persektif. Vol 3. No. 2, 61-70.
- Nuryoto, Jayanudin., Hartoni, R., 2011, Karakterisasi Minyak Atsiri dari Limbah Daun Cengkeh, *Prosiding Seminar Nasional Teknik Kimia*, Februari, Yogyakarta.
- Oktavia, N.H. 2010. *Efek Minyak Atsiri Daun Cengkeh (Syzygium aromaticum L.) Terhadap Mortalitas Larva Anopheles aconitus*. Surakarta: Fakultas Kedokteran Universitas Sebelas Maret. Hal 15-21.
- Runhayat, Agus. 2004. *Memproduktifkan Cengkeh*. Jakarta : Penebar Swadaya Hal. 1, 12-14, 56-58.
- Sudjadi, 1988, *Metode Pemisahan*, hal 167-177, Fakultas Farmasi, Universitas Gadjah Mada.
- Sarker, Satyajit D., Zahid Latif, & Alexander I. Gray (Ed). (2006). *Natural Products Isolation*. Totowa : Humana Press.
- Widayat, dkk. 2012. *Rancang Bangun dan Uji Alat Proses Peningkatan Minyak Cengkeh Klaster minyak Atsiri Kabupaten Batang*. Jurnal Ilmu Lingkungan 10:(2) Hal. 64-69.

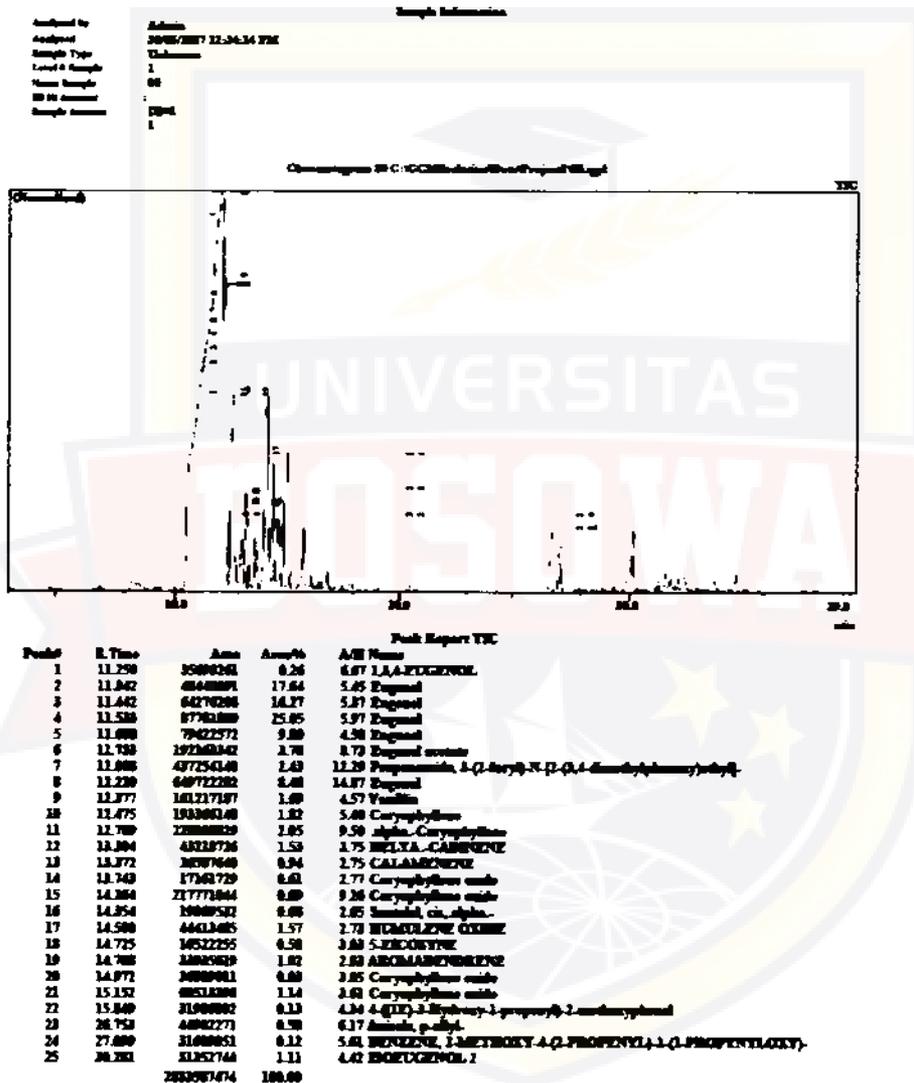


Lampiran 1

Hasil analisa eugenol menggunakan alat GS-MS

1. Percobaan A

DATA REPORT GCMS-QP2010 ULTRA SHIMADZU

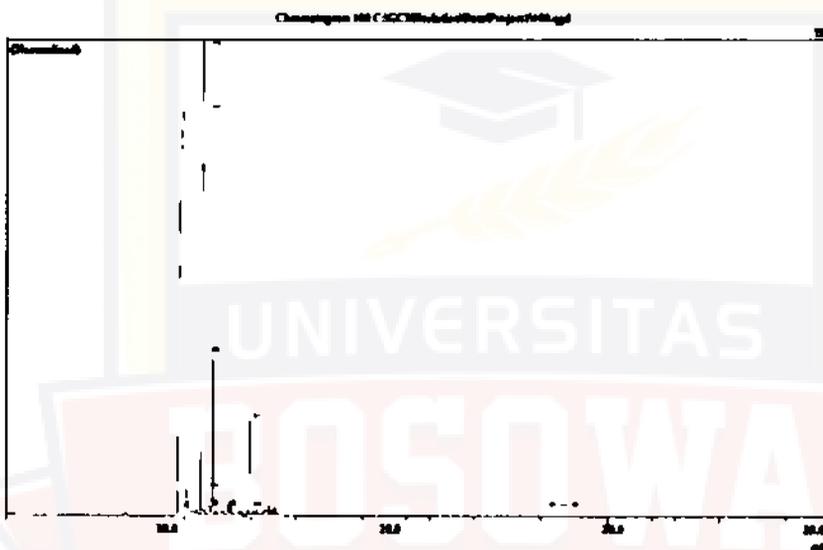


3. Percobaan C

DATA REPORT GCMS-QP2010 ULTRA SHIMADZU

Analyzed by : admin
 Analyzed : 2006/08/11 08:53 AM
 Sample Type : unknown
 Load : 1
 Sample Name : 100
 Sample ID :
 MS Protocol : QP1
 Sample Amount : 1

Sample Information



Peak Report TIC

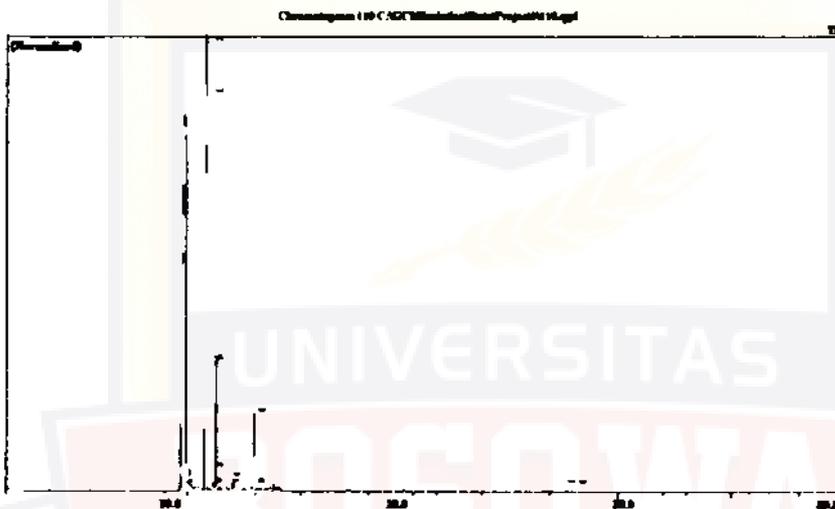
Peak#	R. Time	Area	Area%	MS Name
1	10.917	219082689	73.92	12.49 Phenol, 1-methoxy-1-(2-propenyl)-
2	11.100	3555497	1.04	1.06 Capsaicin
3	11.304	3705823	1.20	4.23 Caryophyllene
4	12.095	1082896	0.47	4.71 Eugenol
5	12.347	15723869	5.19	2.34 alpha-Caryophyllene
6	13.009	1343323	0.36	1.99 BETA-CAMPHENE
7	13.905	36875790	12.17	2.61 Caryophyllene oxide
8	14.173	1130888	0.33	2.01 BICOMULENE OXIDE
9	14.829	1842623	0.59	3.29 Caryophyllene oxide
10	14.999	1179814	0.34	3.47 Caryophyllene oxide
		242713447	100.00	

4. Percobaan D

DATA REPORT GCMS-QP2010 ULTRA SHIMADZU

Analyzed by : Anon
 Analyzed : 2006/08/11 11:47:38 AM
 Sample Type : unknown
 Length : 1
 Sample Weight : 120
 Sample ID :
 In Amount : 1000
 Sample Name :

Sample Information



Peak Report: TIC

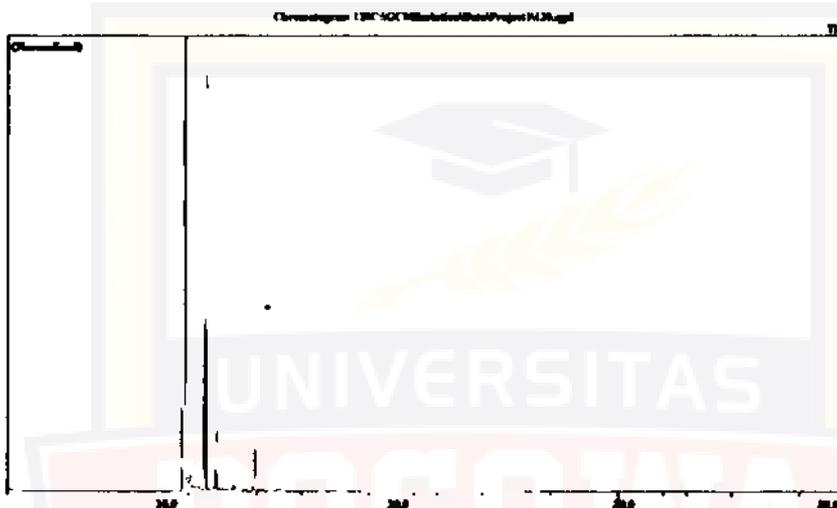
Peak#	R. Time	Area	Area%	MS Name
1	10.200	182516975	76.16	10.20 Eupanol
2	11.600	3796829	1.53	4.80 Caproic
3	11.700	74242365	15.70	3.71 TRANS(BETA)-CARYOPHYLLENE
4	12.602	1150000	0.41	4.84 Eupanol
5	12.244	12212802	2.29	2.15 alpha-Caryophyllene
6	13.810	952718	0.33	1.95 (+)-DELTA-CARENE
7	13.971	508640	0.21	2.11 CALAMENENE
8	13.983	8121600	2.95	2.40 Caryophyllene oxide
9	14.274	887497	0.36	2.81 BETA-CARYOPHYLLENE OXIDE
10	14.817	621365	0.22	2.23 Caryophyllene oxide
		50480720	100.00	

5. Percobaan E

DATA REPORT GCMS-QP2010 ULTRA SHIMADZU

Analyzed by : Admin
 Analyzed : 2009/08/27 10:34:11 AM
 Sample Type : Unknown
 Load : 1
 Sample Name : 130

Sample Information



Peak#	R. Time	Area	Area%	Ref Name
1	10.829	112281057	78.82	7.88 Eugenol
2	11.082	2630491	1.89	5.92 Caperone
3	11.700	30000000	14.88	2.89 Caryophyllene
4	12.220	9521405	3.30	2.14 alpha-Caryophyllene
5	14.924	8447082	2.11	2.42 Caryophyllene oxide
		143297013	100.00	

Lampiran 2

Perhitungan Rendemen Minyak Atsiri dari Daun Cengkeh

1. Percobaan A

Diketahui :

Berat bahan = 500 gram

Berat minyak atsiri = 4,23 gram

$$\text{Rendemen \%} = \frac{\text{Berat minyak yang dihasilkan (gram)}}{\text{Berat bahan (gram)}} \times 100 \%$$

$$= \frac{4,23 \text{ gram}}{500 \text{ gram}} \times 100 \%$$

$$= 0,84 \%$$

2. Percobaan B

Diketahui :

Berat bahan = 500 gram

Berat minyak atsiri = 5,08 gram

$$\text{Rendemen \%} = \frac{\text{Berat minyak yang dihasilkan (gram)}}{\text{Berat bahan (gram)}} \times 100 \%$$

$$= \frac{5,08 \text{ gram}}{500 \text{ gram}} \times 100 \%$$

$$= 1,02 \%$$

3. Percobaan C

Diketahui :

Berat bahan = 500 gram

Berat minyak atsiri = 6,83 gram

$$\text{Rendemen \%} = \frac{\text{Berat minyak yang dihasilkan (gram)}}{\text{Berat bahan (gram)}} \times 100 \%$$

$$= \frac{6,83 \text{ gram}}{500 \text{ gram}} \times 100 \%$$

$$= 1,36 \%$$

4. Percobaan D

Diketahui :

Berat bahan = 500 gram

Berat minyak atsiri = 8,84 gram

$$\text{Rendemen \%} = \frac{\text{Berat minyak yang dihasilkan (gram)}}{\text{Berat bahan (gram)}} \times 100 \%$$

$$= \frac{8,84 \text{ gram}}{500 \text{ gram}} \times 100 \%$$

$$= 1,76 \%$$

5. Percobaan E

Diketahui :

Berat bahan = 500 gram

Berat minyak atsiri = 9,7 gram

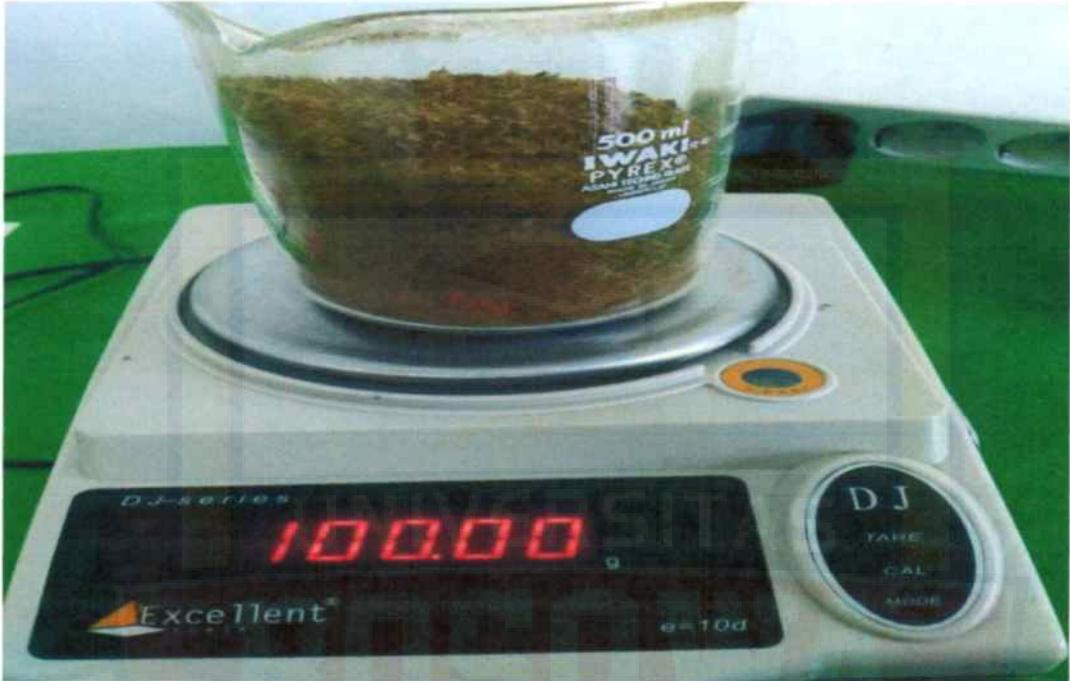
$$\text{Rendemen \%} = \frac{\text{Berat minyak yang dihasilkan (gram)}}{\text{Berat bahan (gram)}} \times 100 \%$$

$$= \frac{9,7 \text{ gram}}{500 \text{ gram}} \times 100 \%$$

$$= 1,94 \%$$

Lampiran 3

Dokumentasi



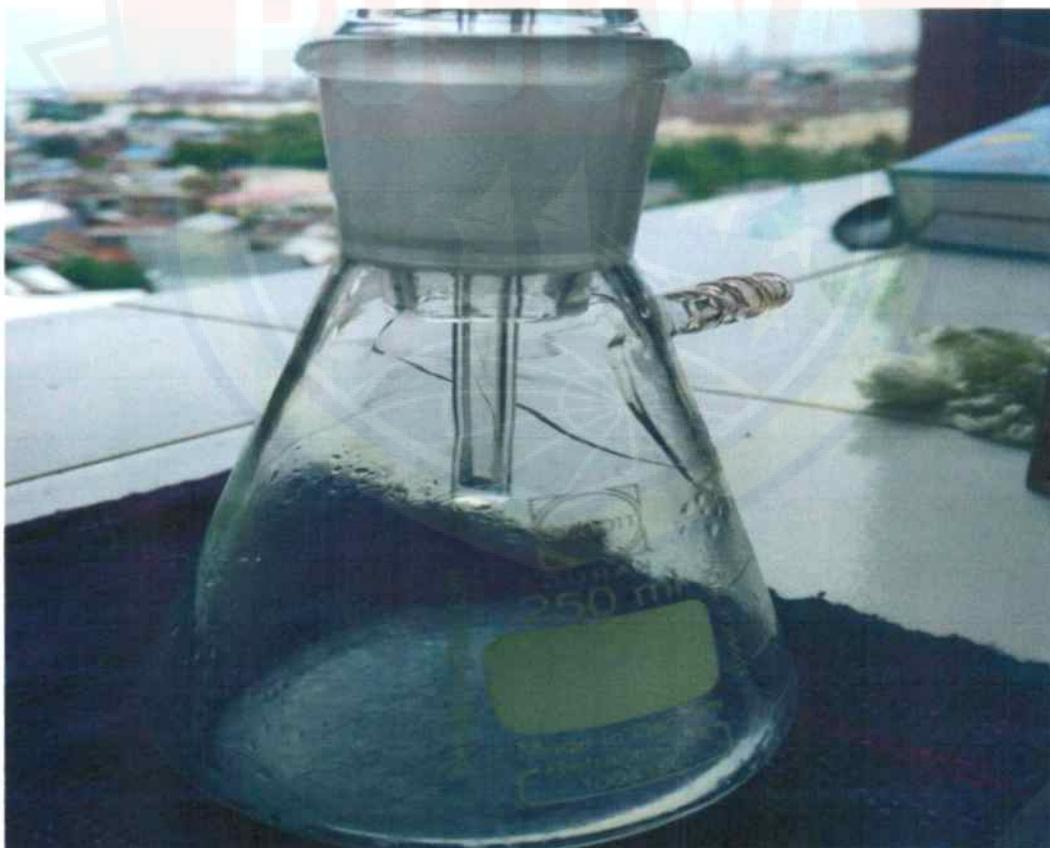
Menimbang Sampel



Pengaturan suhu alat destilasi



Proses destilasi



Minyak atsiri keluar dari kondensor



Pengendapan minyak atsiri hasil destilasi



Sampel minyak atsiri



Alat GS-MS



