

BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Tanaman Sereh

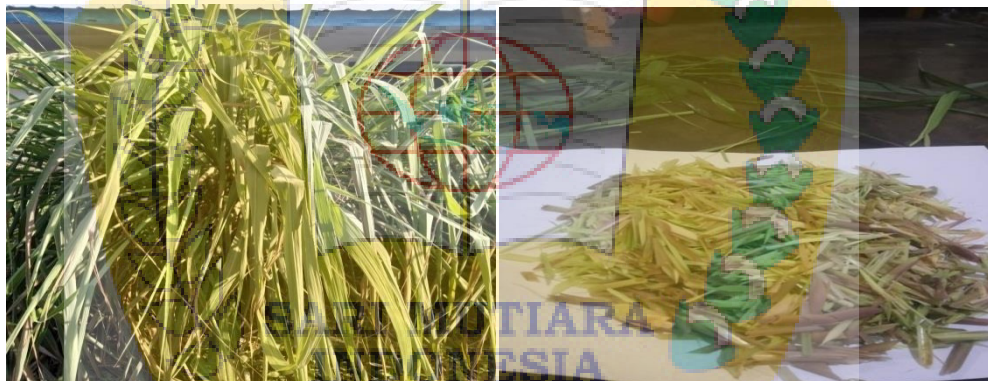
Tanaman sereh sudah sejak lama dibudidayakan di Indonesia, memiliki nama daerah yang berbeda-beda diantaranya serai (Jawa, Madura, Gayo), sarai (Minang), sorai (Lampung), see (Bali), kedoung witu (Sumba), dimancanegara, tanaman sereh dikenal dengan *citronellagross*. Negara lain yang terus membudidayakan tanaman sereh antara lain Srilanka, Taiwan, Guatemala, dan yang terbesar adalah Republik Rakyat Cina (RRC) (Susetyodan Haryati, 2004).

Tanaman sereh juga memiliki banyak manfaat, selain sebagai bumbu masak dapat juga dipakai sebagai obat gosok, pewangi pada sabun mandi, analgesik, adstringent, anti bakteri dan penolak serangga. Sereh merupakan salah satu jenis rumput-rumputan yang merupakan jenis tanaman tahunan yang membentuk rumpun tebal dengan tinggi sampai 2 meter. Nama ilmiahnya *Cymbopogon nardus*. Tanaman ini hidup baik di daerah yang udaranya panas maupun basah, sampai ketinggian 1000 m di atas permukaan laut. Cara tumbuh berkembang biaknya dengan anak atau akarnya yang bertunas. Agar daun tumbuh subur dan panjang, sebaiknya penanaman sereh dilakukan dengan jarak sekitar 60 cm perbaris. Bisa jadi Negara Malaysia dan Sri Langka merupakan tempat asal jenis tanaman ini. Sekarang jenis tanaman ini telah tersebar di daerah-daerah tropis lainnya dan ditanam untuk diambil minyaknya, terutama di negara-negara berkembang seperti Guatemala, Hindia Barat, Tanzania, Indo Cina, Kongo, Brazil, dan Republik Malagasy (Anonim, 2005).

Dalam setahun 1 hektar tanah dapat menghasilkan rata-rata +/- 30 ton daun sereh yang dapat disuling untuk diambil minyak sereh sebanyak 45-80 kg.. Tanaman ini mempunyai daun berwarna hijau muda memanjang, daun tunggal dan tidak lebar. Daunnya berbentuk pita yang semakin meruncing ke ujung, tepi daunnya kasar dan tajam. Tulang daun tanaman ini berbentuk sejajar. Tanaman ini dapat dipanen setelah berumur 4-8 bulan. Panen dapat dilakukan dengan cara memotong rumpun dekat tanah, setiap 3-4 bulan sampai tanaman berumur 5 tahun (Gambar 2.1).

Hasil daun basah kemungkinan 10 - 15 ton/ha/tahun dan kadar minyak 0,5% - 1,2%(Soebardjo, 2010). Secara umum, serih dibagi menjadi 2 jenis, yaitu serih dapur (lemongrass) dan serih wangi (sitronella). Keduanya memiliki aroma yang berbeda. Minyak serih yang saat ini dikenal di Indonesia yaitu minyak serih wangi (citronella oil).

Selain faktor tersebut di atas, yang turut menentukan produksi dan mutu minyak serih wangi adalah perlakuan pendahuluan bahan tanaman (proses pembersihan, pengeringan dan penghalusan ukuran), lokasi tanam, iklim, tanah, serangan hama dan penyakit tanaman. Kondisi lahan yang sesuai adalah pada ketinggian 100-600 m di atas permukaan laut (DPL), tetapi serih wangi masih dapat tumbuh dengan baik sampai ketinggian 1.200 MDPL. Intensitas cahaya yang dibutuhkan 100%, curah hujan yang sangat sesuai 2.000-3.000 mm, selain itu unsur tanah seperti kimia tanah juga menentukan pertumbuhan (Rosman, 2012).



Gambar 2.1 Tanaman Serih

Kingdom	: <i>Plantae</i> (Tumbuhan)
Sub-Kingdom	: <i>Tracheobionta</i> (Tumbuhan Berpembuluh)
Superdivisi	: <i>Spermatophyta</i> (Menghasilkan biji)
Kelas	: <i>Liliopsida</i> (Berkeping satu / monokotil)
Sub-kelas	: <i>Commelinidae</i>
Ordo / bangsa	: <i>poales</i>
Familia / famili	: <i>Poaceae</i> (suku rumput-rumputan)
Genus / marga	: <i>Cymbopogon</i>
Spesies / jenis	: <i>Cymbopogon nardus</i> (L.) Rendle

2.1.1 Manfaat Sereh

Tanaman sereh wangi banyak digunakan dalam kuliner Bali maupun masakan-masakan khas Indonesia. Selain batang tanaman sereh yang dimanfaatkan dalam dunia kuliner, industri spa dan aroma terapi, minyak tanaman sereh wangi juga telah banyak digunakan sebagai minyak pijat. Terutama di Bali, minyak aromatik yang di hasilkan dari tanaman serehdigunakan untuk dupa atau lilin aromatik. Selain penggunaan tersebut, beberapa penelitian tentang tanaman sereh juga menunjukkan adanya manfaat dari minyak sereh yang dapat dijadikan pestisida nabati untuk mengendalikan hama ulat bulu (Sudiarta, 2012).

2.1.2 Komposisi Minyak Sereh

Saat ini, minyak sereh wangi dianggap memiliki kualitas unggul dari berbagai *Ceylon* terdiri dari :

Tabel 2.1. Komposisi Minyak Sereh

No	Senyawa	Kandungan (%)
1.	Sitronelal	32-45%
2.	Sitronelol	16 %
3.	Geraniol	11-13%
4.	Geranil Asetat	3-8%

Sejak minyak sereh *Ceylon* mempunyai kadar yang lebih rendah dari *sitronelal* (hanya 5 - 15%) dan *sitronelol* (6 - 8%), meskipun isi *geraniol* di dalamnya lebih tinggi (18 - 20%), minyak sereh wangi dapat dijadikan sumber turunan kimia yang lebih baik dari *ceylon* khususnya untuk digunakan dalam industri parfum sebagai blok bangunan dasar wewangian *Ceylon* mempunyai komposisi yang relatif lebih tinggi dari *monoterpen*, *camphene*, *borneol*, *citral*, *dipentene*, *asam citronellic*, *elemol*, *limonene* (9 - 11%), *metil iso-eugenol* (7 - 11%), dan *nerol*. Terdapat sebelas komponen dari minyak sereh yang dapat diidentifikasi dengan analisis Kromatografi Gas dan Spektrometri massa. Komponen-komponen tersebut yaitu *apinen*, *linalool*, *limonen*, *sitronelal*, *geraniol*, *sitronelol*, *sitronelil asetat*, *geranil asetat*, β -*kariofilen*, *d-kadinen* dan *elemol*, dengan komponen utamanya adalah *sitronelal*.

Komponen-komponen lain yang penting adalah *geraniol* dan *sitronelol* yang mudah diisolasi sebagai campuran yang dikenal sebagai “*rodinol*” (Budi, 1992; Agusta, 2000; Sastrohamidjojo,2004).

2.2 Minyak Atsiri

Minyak atsiri sangat penting sebagai sumber rasa dan obat. Minyak atsiri digunakan untuk memberi rasa dan aroma makanan, minuman, parfum dan kosmetik. Sifat toksik alami minyak atsiri berguna dalam pengobatan dan minyak atsiri telah lama dikenal sebagai sumber terapi yang penting, misalnya sebagai senyawa anti mikroba (Setyawan, 2002).

Pada umumnya semua minyak atsiri mengandung campuran senyawa kimia dan biasanya campuran itu sangat kompleks. Beberapa tipe senyawa organik mungkin terkandung dalam minyak atsiri, seperti *hidrokarbon, alkohol, oksida, ester, aldehida, dan eter*. Sangat sedikit sekali yang mengandung satu jenis komponen kimia yang persentasenya sangat tinggi. Yang menentukan aroma khas minyak atsiri biasanya komponen yang persentasenya tinggi. Walaupun begitu, kehilangan satu komponen yang persentasenya kecil pun dapat memungkinkan terjadinya perubahan aroma minyak atsiri tersebut (Agusta, 2000).

Minyak atsiri dapat dibagi menjadi dua kelompok. Pertama, minyak atsiri yang dengan mudah bisa dipisahkan menjadi komponen-komponen atau penyusun murninya. Komponen-komponen ini dapat menjadi bahan dasar umumnya untuk diproses menjadi produk-produk lain. Contoh kelompok pertama ini adalah : minyak sereh minyak daun cengkeh, minyak permen, dan minyak terpentin. Biasanya komponen utama yang terdapat dalam minyak atsiri tersebut dipisahkan atau diisolasi dengan penyulingan bertingkat atau dengan proses kimia yang sederhana. Saat isolasi dengan penyulingan bertingkat selalu dilakukan dengan keadaan vakum. Hal ini dikerjakan untuk menghindari terjadinya isomerisasi, polimerisasi atau peruraian. Isolasi yang dapat dilakukan berdasarkan reaksi kimia isomerisasi, polimerisasi atau peruraian. Isolasi yang dilakukan berdasarkan reaksi kimia hanya terdapat pada beberapa minyak atsiri (Sastrohamidjojo,2004).

2.2.1 Sumber Minyak Atsiri

Minyak atsiri yaitu salah satu hasil akhir proses metabolisme sekunder dalam tumbuhan. Tumbuhan penghasil minyak atsiri antara lain termasuk famili *Pinaceae*, *Compositae*, *Labiatae*, *Myrtaceae*, *Piperaceae*, *Rutaceae*, *Zingiberaceae*, *Umbelliferae* dan *Gramineae*. Minyak atsiri dapat bersumber dari setiap bagian tanaman yaitu dari daun, batang, bunga, biji, buah, atau kulit dan akar atau rhizome. Berbagai macam tanaman yang dibudidayakan atau tumbuh dengan sendirinya diberbagai daerah di Indonesia mempunyai potensi yang besar untuk diolah menjadi minyak atsiri, baik yang unggulan maupun potensial untuk dikembangkan (Ketaren, 1985).

2.2.2 Penggunaan Minyak Atsiri

Minyak atsiri digunakan sebagai bahan baku dalam berbagai industri, misalnya industri farfum, kosmetik, “*essence*”, industri farmasi dan “*flavoring agent*”. Dalam pembuangan parfum dan wangi-wangian minyak atsiri tersebut berfungsi sebagai zat pewangi. Sebagian jenis minyak atsiri dapat digunakan untuk zat pengikat bau (*fixative*) dalam parfum, misalnya minyak nilam, minyak akar wangi dan minyak cendana. Minyak atsiri yang berasal dari rempah-rempah, misalnya minyak cengkeh, minyak lada, minyak jahe, minyak kayu manis, minyak ketumbar, umumnya digunakan sebagai bahan penyedap (*flavoring agent*) dalam bahan pangan dan minuman (Ketaren, 1985).

Selain itu, minyak atsiri dapat memberikan aroma wangi yang menyenangkan dan membantu pencernaan dengan merangsang sistem saraf sekresi, sehingga akan meningkatkan sekresi getah lambung yang mengandung enzim hanya oleh stimulus aroma dan rasa bahan pangan. Selain itu juga dapat merangsang keluar cairan getah sehingga rongga mulut dan lambung menjadi basah. Beberapa jenis minyak atsiri digunakan sebagai bahan antiseptik internal atau eksternal, bahan *analgesik*, *naeolitik* atau sebagai *antizimatik*, sebagai sedative dan stimulan untuk obat sakit perut. Minyak atsiri mempunyai sifat membius, merangsang atau memuaskan (Guenther, 1987).

2.2.3 Faktor Yang Mempengaruhi Rendemen Minyak Atsiri

Ada perlakuan yang harus diperhatikan terhadap bahan tanaman yang mengandung minyak atsiri, yaitu :

1. Perajangan/ Pemetongan

Minyak atsiri dalam tanaman aromatik dikelilingi oleh kelenjar minyak pembuluh- pembuluh, kantung minyak atau rambut glandular. Minyak atsiri hanya dapat diekstraksi apabila uap air berhasil melalui jaringan tanaman dan mendesaknya permukaan. Proses ini adalah peristiwa hidrodifusi dan prosesnya berlangsung lambat bila tanaman dibiarkan dalam keadaan utuh. Oleh karena itu dalam proses penyulingan terlebih dahulu dilakukan perajangan yang bertujuan agar kelenjar minyak dapat terbuka sebanyak mungkin.

2. Penyimpanan Bahan

Tanaman tempat penyimpanan bahan tanaman sebelum perajangan juga mempengaruhi penyusutan minyak atsiri, namun pengaruhnya tidak begitu besar seperti pada perajangan. Penyimpanan ini dilakukan apabila tidak langsung dilakukan proses penyulingan. Jika harus disimpan sebelum diproses maka penyimpanan dilakukan pada udara kering yang bersuhu rendah dan bebas terhadap sirkulasi udara, jika mungkin disimpan pada ruangan ber-AC.

3. Kehilangan Minyak Atsiri Dari Bahan Tanaman Sebelum Penyulingan

Minyak atsiri yang terdapat dalam tanaman sering hilang oleh proses pengeringan setelah panen. Beberapa macam tanaman yang masih segar dengan kadar air tinggi akan kehilangan sebagian minyak atsiri selama pengeringan udara, sedangkan pada beberapa jenis yang lain besarnya minyak yang hilang relative kecil. Kehilangan minyak terutama disebabkan oleh penguapan dan oksidasi.

4. Perubahan Sifat Fisika-Kimia Minyak Atsiri Selama Pengeringan

Minyak atsiri yang disuling dari bahan segar maupun dari bahan kering bervariasi dalam sifat fisika-kimia dan komposisi kimia. Selama pelayuan dan pengeringan membransel berangsur-angsur akan pecah, cairan bebas melakukan penetrasi dari satu sel ke sel yang lain hingga membentuk senyawa-senyawa yang mudah menguap (Guenther, 1987).

2.2.4 Cara Memperoleh Minyak Atsiri

Minyak atsiri dapat diproduksi melalui beberapa metode, namun sebagian besar minyak atsiri diperoleh melalui penyulingan, ekstraksi dengan pelarut menguap (*solvent extraction*), ekstraksi dengan lemak dingin (*enfleurasi*), ekstraksi dengan lemak panas (*maserasi*), dan pengepresan (*pressing*).

2.2.4.1 Penyulingan

Dalam tanaman minyak atsiri, terdapat dalam kelenjar minyak atau pada bulu-bulu kelenjar. Minyak atsiri hanya akan keluar setelah uap menerobos jaringan-jaringan tanaman yang terdapat dalam permukaan. Biasanya proses difusi berlangsung sangat lambat, maka untuk mempercepat proses difusi sebelum melakukan penyulingan terlebih dahulu bahan tanaman harus diperkecil dengan cara dipotong-potong atau digerus. Pemotongan atau penggerusan merupakan upaya untuk mengurangi ketebalan bahan hingga difusi terjadi. Peningkatan difusi akan mempermudah penguapan dan penyulingan minyak atsiri. Peristiwa terpenting yang terjadi dalam proses penyulingan dengan metode hidrodestilasi ini adalah terjadinya difusi minyak atsiri dan air panas melalui membran bahan yang disuling, terjadinya hidrolisa terhadap beberapa komponen minyak atsiri dan terjadinya dekomposisi yang disebabkan oleh panas.

Penyulingan dapat didefinisikan sebagai pemisahan komponen-komponen suatu campuran dari dua jenis cairan atau lebih berdasarkan perbedaan tekanan uap dari masing-masing zat tersebut. Pada industri minyak atsiri dikenal 3 macam metode penyulingan, yaitu :

- a. Penyulingan dengan air (*Water distillation*)
- b. Penyulingan pada uap dan air (*Water and Steam distillation*)
- c. Penyulingan dengan uap langsung (*Steam distillation*)

Tidak ada perbedaan yang mendasar dari ketiga jenis penyulingan diatas. Tetapi bagaimanapun juga perbedaan ini sangat berarti, karena tergantung pada metoda yang dipakai dan reaksi-reaksi kimia yang terjadi selama berlangsungnya penyulingan.

a. Penyulingan dengan Air

Pada metode ini sampel atau bahan yang akan disuling secara langsung dengan air mendidih. Sampel atau bahan tersebut mengapung diatas air atau terendam secara sempurna tergantung pada bobot jenis dan jumlah bahan yang akan disuling. Air yang dipanaskan dengan metode pemanasan yang biasa dilakukan yaitu dengan panas langsung, mantel uap, pipa uap melingkar tertutup. Ciri khas metode ini ialah kontak langsung antara bahan dengan air mendidih. Oleh sebab itu sering disebut dengan penyulingan langsung. ada beberapa jenis bahan (misalnya bubuk buah badam, bunga mawar, dan orange blossoms) harus disuling dengan metode ini.

b. Penyulingan pada uap dan air

Pada metode penyulingan ini sampel atau bahan olah diletakkan di atas rak-rak atau saringan berlubang. Ketel atau panci suling diisi dengan air sampai permukaan air berada tidak jauh dibawah saringan. Air bisa dipanaskan dengan berbagai cara yaitu dengan uap jenuh yang basah dan bertekanan rendah. Ciri dari pada metode ini yaitu uap selalu dalam keadaan basah, jenuh dan tidak terlalu panas, sampel atau bahan yang disuling hanya berhubungan dengan uap dan tidak dengan air panas. Hal-hal yang perlu diperhatikan adalah ukuran bahan olah harus seragam dan ruang antar bahan yang cukup, agar uap dapat berpenetrasi, pengisian dan kepadatan bahan harus merata di dalam ketel sehingga uap dapat menembus bahan tersebut secara merata dan menyeluruh.

c. Penyulingan dengan Uap

Metode ketiga disebut penyulingan uap atau uap langsung dan pada dasarnya sama dengan yang telah dibicarakan diatas, kecuali air tidak diisikan dalam ketel. Uap yang digunakan adalah uap jenuh pada tekanan lebih dari 1 atmosfer. Uap dialirkan melalui pipa uap berlingkar yang berpori yang terletak dibawah bahan dan uap bergerak keatas melalui bahan yang terletak di atas saringan (Guenther, 1987). Selama proses penyulingan berlangsung, suhu ketel diawasi agar jangan melampaui suhu "*superheated steam*". Hal ini bertujuan untuk mendapatkan rendemen minyak yang lebih besar dan menghindarkan pengeringan bahan yang disuling (Ketaren, 1985).

2.2.4.2 Kelebihan dan Kekurangan Metode Penyulingan

1. Penyulingan dengan air

Meskipun proses pengerjaannya sangat mudah dan dapat menyuling minyak dari bahan yang berbentuk bubuk dan bunga-bunga yang mudah membentuk gumpalan jika kena panas, tetapi penyulingan ini menyebabkan banyaknya rendemen yang hilang (tidak tersuling) dan terjadi pula penurunan mutu minyak yang diperoleh. Komponen yang terdapat titik didih tinggi dan bersifat larut pada air tidak bisa menguap secara sempurna, sehingga minyak yang tersuling mengandung komponen yang tidak lengkap. Selain itu, juga menyebabkan terjadinya pengasaman (oksidasi) serta persenyawaan zat ester yang dikandung dengan air dan timbulnya berbagai hasil samping yang tidak dikehendaki. Penyulingan air memerlukan ketel suling yang lebih besar, ruangan yang lebih luas dan jumlah bahan bakar yang lebih banyak.

2. Penyulingan dengan uap

Produksi berlangsung lebih cepat karena ketel uap melayani beberapa buah ketel penyulingan yang dipasang seri. Mutu dan rendemen minyak yang dihasilkan sangat baik karena biasanya proses hidrolisa yang terjadi relatif kecil. Namun, proses ini memerlukan konstruksi ketel yang lebih kuat, alat-alat pengaman yang lebih baik dan lebih sempurna, serta biaya yang diperlukan pun lebih mahal. Penyulingan ini tidak baik dilakukan terhadap bahan yang mengandung minyak atsiri yang mudah rusak oleh pemanasan dan air.

3. Penyulingan dengan air dan uap

Dari segi komersial, proses ini sangat ekonomis. Rendemen minyak yang dihasilkan juga cukup memadai, mutunya pun dapat diterima dengan baik oleh konsumen. Keuntungan dari penyulingan ini adalah uap bisa berpenetrasi secara merata ke seluruh jaringan bahan dan suhu dapat dipertahankan sampai 100°C lama penyulingan relatif singkat, rendemen minyak lebih besar dan mutunya lebih baik jika dibandingkan dengan minyak hasil penyulingan air, dan bahan yang disuling tidak dapat menjadi gosong. Kelemahan sistem ini adalah karena uap yang dibutuhkan cukup besar dan waktu penyulingan lebih lama. Dalam proses ini, sejumlah besar uap akan mengembun dalam jaringan tanaman, sehingga bahan bertambah basah, dan mengalami aglutinasi.

Metode ini tidak dapat menghasilkan minyak dengan cepat karena tekanan uap yang dihasilkan relatif rendah. Untuk mendapatkan rendemen yang lebih tinggi diperlukan waktu penyulingan yang lama (Lutony dan Rahmayati, 2002).

2.2.4.3 Destilasi Uap Stahl

Destilasi uap stahl adalah metode destilasi yang digunakan untuk mengisolasi minyak atsiri dari senyawa sampel. Prinsip dasar dari destilasi yaitu perbedaan dari titik didih dari zat-zat cair dengan campuran zat cair tersebut sehingga zat (senyawa) yang memiliki titik didih terendah akan menguap lebih dahulu, kemudian apabila didinginkan akan mengembun dan menetes sebagai zat murni (*destilat*). Kelebihan dari destilasi uap ini adalah dapat menetapkan kadar minyak atsiri yang diperoleh secara langsung dengan mengukur volume minyak atsiri yang terukur pada alat. Destilasi uap ialah merupakan metode yang sederhana dan menggunakan pelarut air karena air mempunyai titik didih lebih besar dari minyak atsiri sehingga pemisahan dengan destilasi dapat dilakukan dengan mudah.

2.2.5 Penyimpanan Minyak Atsiri

Pada saat penyimpanan minyak atsiri dapat mengalami kerusakan yang diakibatkan oleh berbagai proses, baik secara kimia maupun secara fisika. Biasanya kerusakan disebabkan oleh reaksi-reaksi yang umum seperti oksidasi, resinifikasi, polimerisasi, hidrolisis ester dan intraksi gugus fungsional. Proses tersebut dipercepat (diaktivasi) oleh panas, adanya udara (oksigen), kelembaban, serta dikatalisis oleh cahaya dan pada beberapa kasus kemungkinan dikatalis oleh logam (Guenther, 1987).

2.2.6 Komposisi Minyak Atsiri

Minyak atsiri mengandung resin, dan lilin dalam jumlah kecil yang merupakan komponen tidak mudah menguap. Komponen kimia minyak atsiri pada umumnya dibagi menjadi dua golongan, yaitu *hydrocarbon*, dan *oxygenated hydrocarbon* (ferry-atsiri, 2007). Senyawaan yang termasuk golongan hidrokarbon terbentuk dari unsur hidrogen (H), dan karbon (C).

Jenis hidrokarbon yang terdapat dalam minyak atsiri terutama terdiri dari persenyawaan *terpene*, selain itu juga *parafin*, *olefin*, dan hidrokarbon aromatik, sedangkan persenyawaan yang termasuk dalam golongan *oxygenated hydrocarbon* terbentuk dari unsur karbon (C), hidrogen (H), dan oksigen (O), yaitu persenyawaan alkohol, aldehida, keton, oksida, ester, dan eter. Sifat-sifat fisis minyak atsiri secara umum adalah sebagai berikut:

1. Warna : minyak atsiri yang baru dipisahkan biasanya tidak berwarna. Oleh karena penguapan, dan mungkin oksidasi, warnanya dapat bermacam-macam, seperti: hijau, coklat, kuning, biru, dan merah.
2. Rasa: bermacam-macam (ada yang manis, pedas, asam, pahit, dan ada pula yang mempunyai rasa membakar).
3. Bau : merangsang dan khas untuk tiap jenis minyak atsiri.
4. Berat jenis: berkisar antara 0,698-1,188 (gr/cm³) pada 15°C. Kisaran nilai koreksinya adalah antara 0,00042-0,00084 untuk tiap perubahan 1°C.
5. Kelarutan: tidak larut dalam air, larut dalam alkohol, eter, kloroform, asam asetat pekat, dan pelarut organik lain; kurang larut dalam alkohol encer yang kadarnya kurang dari 70%.
6. Sifat: pelarut yang baik untuk lemak, kamfer, minyak, resin, sulfur, dan fosfor.
7. Indeks bias: berkisar antara 1,3-1,7 pada suhu 20°C. Kisaran nilai koreksinya adalah antara 0,00039-0,00049 untuk tiap perubahan 1°C.
8. Putaran optik: berkisar antara -100°- +100° pada suhu 20°C. Kisaran nilai koreksinya hanya dibuat untuk minyak sitrun yaitu 8,2-13,2 untuk tiap perubahan 1°C.

2.3 Analisis Komponen Minyak Atsiri

Analisis dan karakterisasi komponen minyak atsiri merupakan masalah yang rumit karena kebanyakan mengandung campuran senyawa dengan berbagai tipe, ditambah dengan sifatnya yang mudah menguap pada suhu kamar. Kendala yang dihadapi pada saat menganalisis komponen minyak atsiri adalah hilangnya sebagian komponen selama proses preparative dan berlangsungnya proses analisis sejak ditemukannya kromatografi gas, kendala dalam analisis komponen minyak atsiri ini mulai dapat diatasi, efek penguapan dapat dihindari bahkan dihilangkan

sama sekali. Perkembangan pada teknologi instrumentasi yang sangat cepat akhirnya dapat melahirkan gabungan dari dua system dengan prinsip dasar yang berbeda dan saling melengkapi yaitu gabungan dari kromatografi gas dan spektrometri massa (GC-MS). Pada GC-MS, kedua alat dihubungkan dengan suatu interfase. Kromatografi gas berguna sebagai alat pemisah bermacam komponen campuran dalam sample, sedangkan spektrometri massa berfungsi sebagai mendeteksi masing-masing molekul komponen yang telah dipisahkan pada system kromatografi gas. Analisis GC-MS merupakan metode yang cepat dan akurat untuk memisahkan campuran yang rumit (Agusta, 2000).

2.4 GC-MS (*Gas Chromatography dan Mass Spektrometri*)

GC-MS salah satu metode pemisahan atau perpecahan senyawa organik yang memakai dua metode analisa senyawa yaitu kromatografi gas (GC) upaya untuk menganalisis jumlah senyawa secara kuantitatif dan spektrometri massa (MS) upaya untuk menganalisis struktur molekul senyawa kimia.

2.4.1 Gas Kromatografi

Kromatografi ialah cara pemisahan campuran yang didasarkan atas kelainan distribusi dari komponen campuran tersebut diantara dua fase, yaitu fase diam (*stationary*) dan fase bergerak. Dalam teknik kromatografi, semua pemisahan tergantung pada gerakan relatif dari masing-masing komponen di antara kedua fase tersebut. Senyawa atau komponen yang tertahan (terhambat) lebih lemah oleh fase diam akan bergerak lebih cepat dari pada komponen yang tertahan lebih kuat. Kelaianan gerakan antara komponen yang satu dengan yang lainnya disebabkan oleh kelainan dalam adsorbs, partisi, kelarutan atau penguapan diantara kedua fase. Jika perbedaan-perbedaan ini cukup besar, maka akan terjadi pemisahan secara sempurna (Yazid, 2005).

Sekarang ini sistem GC-MS sebagian digunakan sebagai peran utama untuk analisa makanan dan aroma, petroleum, petrokimia dan zat-zat kimia di laboratorium. Kromatografi gas merupakan kunci dari suatu teknik analitik dalam pemisahan komponen mudah menguap, yaitu dengan mengkombinasikan secara cepat analisa sehingga pemecahan yang tinggi mengurangi pengoperasian.

Kelebihan dari kromatografi gas adalah hasil kuantitatif yang bagus dan harganya lebih murah. Sedangkan kekurangan tidak dapat memberikan indentitas atau struktur untuk setiap puncak yang dihasilkan dan pada saat proses karakteristik yang didefenisikan sistem tidak bagus (Mcnair, 2009).

2.4.1.1 Sistem Injeksi

Lubang injeksi didesain untuk memasukkan sampel secara cepat dan efisien. Pada umumnya, terdapat 4 jenis injector pada kromatografi gas, yaitu :

1. Injeksi langsung (*direct injection*), yang mana sampel yang diinjeksikan akan diuapkan dalam injector yang panas dan 100% masuk menuju kolom.
2. Injeksi pecah (*split injection*), yang mana sampel yang diinjeksikan diuapkan dalam injector yang panas dan seterusnya dilakukan pemecahan.
3. Injeksi tanpa pemecahan (*splitless injection*), yang mana hampir semua sampel diuapkan dalam injector yang panas dan dibawa ke dalam kolom karena katup pemecah ditutup; dan
4. Injeksi langsung ke kolom (*on column injection*), yang mana ujung semprit dimasukkan langsung ke dalam kolom.

Teknik injeksi langsung ke dalam kolom digunakan untuk senyawa-senyawa yang mudah menguap, karena kalau penyuntikkannya melalui lubang suntik, dikawatirkan akan terjadi peruraian senyawa tersebut karena suhu yang tinggi (Rohman, 2009).

2.4.1.2 Gas Pembawa

Gas pembawa yang paling sering dipakai adalah helium (He), argon (Ar), nitrogen (N₂), hidrogen (H₂), dan karbon dioksida (CO₂). Keuntungannya adalah karena semua gas ini tidak reaktif dan dapat dibeli dalam keadaan murni dan kering yang dikemas dalam tangki tekanan tinggi. Pemilihan gas pembawa tergantung pada detektor yang dipakai. Gas pembawa harus memenuhi sejumlah persyaratan, antara lain, harus inert (tidak bereaksi dengan sampel, pelarut sampel, material dalam kolom), murni, dan mudah diperoleh (Agusta, 2000).

2.4.1.3 Suhu

Suhu ialah salah satu faktor utama yang menentukan hasil analisis kromatografi gas dan spektrometri massa. Yang umumnya sangat menentukan adalah pengaturan suhu injektor dan kolom. Kondisi analisis yang cocok sangat bergantung pada komponen minyak atsiri yang akan dianalisis (Agusta, 2000).

2.4.1.4 Kolom

Kolom merupakan salah satu tempat terjadinya proses pemisahan karena di dalamnya terdapat fase diam. Oleh sebab itu, kolom merupakan komponen sentral pada kromatografi gas. Keberhasilan proses pemisahan terutama ditentukan oleh pemilihan kolom. Kolom dapat terbuat dari tembaga, baja tahan karet, aluminium, atau gelas. Kolom dapat berbentuk lurus, melengkung, atau gulungan spiral sehingga lebih menghemat ruang (Agusta, 2000; Rohman, 2009).

2.4.1.5 Fase Diam

Fase diam disapukan pada permukaan dalam medium, seperti tanah diatome 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. Berdasarkan sifatnya fase diam dibedakan berdasarkan kepolarannya, yaitu non polar, sedikit polar, setengah polar (semi polar), dan sangat polar. Berdasarkan sifat minyak atsiri yang non polar sampai sedikit polar, untuk keperluan analisis sebaiknya digunakan kolom dalam fase diam yang bersifat sedikit polar. Jika dalam analisis minyak atsiri digunakan kolom yang lebih polar, sejumlah puncak yang dihasilkan menjadi lebar (lebih tajam) dan sebagai puncak tersebut juga membentuk ekor. Begitu juga dengan garis dasarnya tidak rata dan terlihat bergelombang. Bahkan kemungkinan besar komponen yang bersifat non polar tidak akan terdeteksi sama sekali (Agusta, 2000).

2.4.1.6 Detektor

Detektor merupakan salah satu perangkat yang ditempatkan pada ujung kolom tempat keluar fase gerak (gas pembawa) yang membawa komponen hasil pemisahan. Detektor pada kromatografi yaitu suatu sensor elektronik yang

berguna mengubah sinyal gas pembawa dan komponen-komponen di dalamnya menjadi sinyal elektronik. Sinyal elektronik detektor sangat berguna untuk analisis kualitatif maupun kuantitatif terhadap komponen yang terpisah di antara fase diam dan fase gerak (Rohman, 2009)

2.4.2 Spektrofotometri Massa

Pada sistem GC-MS ini, yang berfungsi sebagai detektor adalah spektrometer massa itu sendiri yang terdiri dari sistem analisis dan sistem ionisasi, dimana Electron Impactionization (EI) adalah metode ionisasi yang umum digunakan (Agusta, 2000).

Spektrometer massa pada umumnya digunakan untuk :

1. Menentukan massa suatu molekul
2. Menentukan rumus molekul dengan menggunakan Spektrum Massa beresolusi Tinggi (*High Resolution Mass Spectra*)
3. Mengetahui informasi dari struktur dengan melihat pola frakmentasinya ketika uap suatu senyawa dilewatkan dalam ruang ionisasi spektrometer massa, maka zat ini dibombardir atau ditembak dengan elektron.

Elektron ini mempunyai energi yang cukup untuk melemparkan elektron dalam senyawa sehingga akan memberikan ion positif, ion ini disebut dengan ion molekul $I(M^+)$. Ion molekul cenderung tidak stabil dan terpecah menjadi frakmen-frakmen yang lebih kecil. Frakmen-frakmen ini akan menghasilkan diagram batang (Dachriyanus, 2004).

Pemboman molekul oleh sebuah arus elektron pada energi mendekati 70 elektron volt dapat menghasilkan banyak perubahan pada struktur molekul. Suatu proses yang terjadi yang disebabkan oleh pemboman dengan elektron adalah keluarnya sebuah elektron dari molekul sehingga terbentuklah kation molekul $[M]^+$. Ion berenergi kuat ini serta hasil fragmentasinya merupakan dasar bagi cara analisis spektrometri massa (Pine, 1988).

Spektrometer mampu menganalisis cuplikan yang jumlahnya sangat kecil dan menghasilkan data yang berguna mengenai struktur dan identitas senyawa organik. Jika efluen dari kromatografi gas diarahkan ke spektrometer massa, maka informasi mengenai struktur untuk masing-masing puncak pada kromatogram

dapat diperoleh. Karena laju aliran yang rendah dan ukuran cuplikan yang kecil, cara ini paling mudah diterapkan pada kolom kromatografi gas kapiler. Cuplikan disuntikkan ke dalam kromatografi gas dan terkromatografi sehingga semua komponennya terpisah. Spektrum massa diukur secara otomatis pada selang waktu tertentu atau pada maksimum atau tengah-tengah puncak ketika keluar dari kolom. Kemudian data disimpan di dalam komputer, dan daripadanya dapat diperoleh hasil kromatogram disertai integrasi semua puncak. Disamping itu, kita dapat memperoleh spektrum massa masing-masing komponen. Spektrum ini dapat dipakai pada indentifikasi senyawa yang pernah diketahui dan sebagai sumber informasi struktur dan bobot molekul senyawa baru (Gritter, 1991).

Peningkatan penggunaan GC-MS banyak digunakan yang dihubungkan dengan komputer dimana dapat merekam dan menyimpan data dari sebuah analisis akan berkembang pada pemisah yang lebih efisien. Karena komputer dapat diprogram untuk mencari spektra library yang langka, membuat indentifikasi dan menunjukkan analisis dari campuran gas tersebut (Willett, 1987).

2.4.2.1 Spektrum Massa

Spektrum massa biasa diambil pada energi berkas elektron sebesar 70 elektron volt. Kejadian tersederhana ialah tercampaknya satu elektron dari molekul dalam fasa gas oleh sebuah elektron dalam berkas elektron dan membentuk suatu ion molekul yang merupakan suatu kation radikal (M^+). Suatu spektrum massa menyatakan massa siber bermuatan positif terhadap kepekaan (konsentrasi). Puncak paling kuat (tinggi) pada spektrum disebut puncak dasar (base peak), dinyatakan dengan nilai 100% dan kekuatan (tinggi x faktor kepekaan) puncak-puncak lain, termasuk puncak ion molekulnya, dinyatakan sebagai persentasi puncak dasar tersebut. Puncak ion molekul biasanya merupakan puncak-puncak dengan bilangan massa tertinggi, kecuali jika terdapat puncak-puncak isotop. Puncak-puncak isotop ada karena sejumlah molekul tertentu mengandung isotop lebih berat dari isotopnya yang biasa.

2.4.2.2 Pengenalan Ion Puncak Molekul

Ada dua yang menyulitkan mengidentifikasi puncak ion molekul yaitu :

1. Ion molekul tidak nampak atau amat lemah. Cara penanggulangannya ialah mengambil spektrum pada kepekaan maksimum, jika belum diketahui dengan jelas dapat juga dilihat berdasarkan pola pecahnya.
2. Ion molekul nampak tetapi cukup membingungkan karena terdapatnya beberapa puncak yang sama atau lebih menonjol. Dalam keadaan demikian, pertama-tama soal kemurnian harus dipertanyakan. Jika senyawa memang sudah murni, masalah yang lazim ialah membedakan puncak ion molekul dari puncak M-1 yang lebih menonjol. Satu cara yang bagus ialah dengan mengurangi energi erkas elektron penembak mendekati puncak penampilan.

Kuat puncak ion molekul pada kemantapan ion molekul. Ion-ion molekul paling mantap adalah dari sistem aromatik murni. Secara umum golongan senyawa-senyawa berikut ini akan memberikan puncak-puncak ion menonjol : senyawa aromatik (alkana terkonyugasi), senyawa lingkaran sulfida organik (alkana normal, pendek), merkaptan. Ion molekul biasanya tidak nampak pada alkohol alifatik, nitrid, nitrat, senyawa nitro, nitril dan pada senyawa-senyawa bercabang. Puncak-puncak dalam arah M-3 sampai M-14 menunjukkan kemungkinan adanya kontaminsi.

2.4.2.3 Penentuan Rumus Molekul

Penentuan rumus molekul yang mungkin dari kekuatan puncak isotop hanya dapat dilakukan jika puncak ion molekul termasuk cukup kuat hingga puncak tersebut dapat diukur dengan cermat sekali. Misalnya suatu senyawa mengandung 1 atom karbon. Maka untuk tiap 100 molekul yang mengandung satu atom C, sekitar 1,08% molekul mengandung satu atom C. karenanya molekul-molekul ini akan menghasilkan sebuah puncak M + 1 yang besarnya 1,08% kuat puncak ion molekulnya; sedangkan atom-atom H yang ada akan memberikan sumbangan tambahan yang amat lemah pada puncak M + 1 itu. Jika suatu senyawa mengandung sebuah atom sulfur, puncak M + 2 akan menjadi 4,4% puncak induk.

2.4.2.4 Kalimat Umum Untuk Mengenali Puncak-Puncak Dalam Spektra

Sejumlah kalimat umum mengenali puncak-puncak menonjol dalam spektra dampak elektron dapat ditulis dan dipahami dengan memakai konsep-konsep baku kimia organik fisik :

1. Tinggi puncak puncak ion molekul terbesar bagi senyawa rantai lurus dan akan menurun jika derajat percabangannya bertambah.
2. Tinggi puncak puncak ion molekul biasanya makin kecil dengan bertambahnya bobot molekul deret homolog; kecuali untuk ester lemak.
3. Pemecahan/pemutusan cenderung terjadi pada karbon tergantung gugus alkil: makin terganti gugus, makin mudah terputus. Hal ini merupakan salah satu akibat lebih mantapnya karbonisasi tersier dari sekunder yang lebih mantap daripada yang primer.
4. Adanya ikatan rangkap, struktur lingkaran dan terlebih-lebih cincin aromatik (heteroatom) memantapkan ion molekul hingga meningkatkan pembentukannya.
5. Ikatan rangkap mendukung pemecahan radikal dan menghasilkan ion karbonium radikal.
6. Cincin cenderung melepas pada rantai, samping pada ikatan- α . Hal ini tidak lain daripada kejadian khusus percabangan. Muatan positif cenderung menyertai siber cincin. Cincin tak jenuh dapat mengalami reaksi retro Diels-Alder.
7. Dalam senyawa aromatik terganti gugus alkil, pemecahan paling mungkin terjadi pada ikatan berloka beta terhadap cincin menghasilkan ion benzenil talunan termantapkan atau ion tropilium.
8. Ikatan C-C yang bersebelahan dengan netroatom cenderung terpecah, meninggalkan muatan pada siberan yang mengandung heteroatom yang elektron tak-ikatannya menciptakan kemantapan talunan.
9. Pemecahan sering berkaitan dengan penyingkiran molekul netral mantap yang kecil, misalnya karbon monoksida, olefin, amonia, hidrogen sulfida, hidrogen sianida, merkaptan, ketena atau alkohol (Siverstein, dkk, 1981).