

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Morfologi Tanaman

Morfologi dari tanaman dlingo (*Acorus calamus*) bersifat sebagai berikut : tanaman menahun, tidak berbatang, tinggi antara 55 sampai 80 cm, berakar rimpang dengan garis tengah 7,5 sampai 15 cm, daun hijau muda segar, daun bentuk pita kalau tua terpisah, panjang helai daun 80 cm, lebar antara 7 sampai 20 mm, perbungaan berupa tongkol, berbentuk bukit memanjang pendek dan pada ujung tajam, panjang 3 sampai 4,5 cm, gagang bunga panjang 20 sampai 25 cm, tulang daun di bagian tengah kuat, menyebarkan bau yang harum, bunganya kecil - kecil, buahnya berupa buah buni, bentuk seperti gasing yang berlendir, akarnya kuat mempunyai rimpang yang berwarna merah jambu dengan bagian dalam berwarna putih.²²⁾

2.2. Klasifikasi Tanaman

Klasifikasi dari tanaman dlingo adalah sebagai berikut :

Divisio : spermathophyta

Sub divisio : Angiospermae

Klas : Monocotyledoneae

Ordo : Spadiciflorae

Famili : Araceae

Genus : *Acorus*

Spesies : *Acorus calamus* L²⁾

Acorus calamus mempunyai nama daerah yang berbeda - beda, sebagai contoh adalah : kalmoes (Belanda), acope odorant, rouseau odorant (Perancis), ether kalmus (Jerman), sweet flag (Inggris), jereunge (Aceh), jerango (Gayo), jerango (Batak karo), serango (Nias), daringu (Ambon), jariango (Banjar), daringo (Menado), ganuak (Timor), jerangau (Minangkabau), daringo, jaringao (Sunda), dlingo, dringo (Jawa), jharango (Madura), jharingau (Kangean), daringo, jahangu (Bali), kaliraga, (Flores), kalumungu kalimanga, kayombung, karimbenga (Minahasa), areango (Bugis), bila (Maluku), ai wahu (Alfuru), deringo, jahangu (Nusa tenggara).³⁾

2.3. Tempat Tumbuh dan Penyebaran

Tumbuhan *Acorus calamus* berasal dari daerah Asia yang beriklim sedang termasuk bagian dari India dan kemungkinan di sekitar Laut Hitam dan Kaspia. Tumbuh di India, Indonesia, Filipina dan Indochina.⁴⁾

Di Indonesia menyebar pada berbagai pulau yaitu dari tempat asal ke arah barat dan tenggara. Tanaman ini sebagai tanaman rawa menyukai tanah berpasir. Di Jawa tumbuh di sepanjang parit, kolam ikan, telaga maupun rawa sampai pada ketinggian 2050 m di atas permukaan air laut.

Menurut Backer *Acorus calamus* mempunyai dua varietas yaitu varietas verus dan varietas variagatus. Sedangkan

di Jawa banyak tumbuh varietas verus dan di Eropa varietas variagatus.¹⁴⁾

2.4. Penggunaan

Acorus calamus yang mengandung minyak atsiri, menurut Hans Fluck (1978), berguna untuk merangsang getah lambung dan usus, dipakai untuk menggairahkan nafsu makan serta untuk merangsang syarat pusat. Selain itu *Acorus calamus* dapat juga dipakai untuk insektisida, melancarkan nifas, memberikan efek karminatif, untuk obat desentri, obat bengkak limpa, bahkan juga untuk abortus.⁹⁾

Di masyarakat Melayu *Acorus calamus* digunakan sebagai obat luar yaitu untuk tapel, atau bersama campuran jahe untuk pembersih. Semua bagian dalam tumbuhan dapat digunakan. Dalam *medical Book of Malayan medicine* bahwa beberapa aplikasi ramuannya dapat digunakan untuk menyembuhkan sakit pinggang atau encok dan juga untuk menyembuhkan sakit demam.¹⁸⁾

Di India bedak rimpang *Acorus calamus* digunakan sebagai obat cacing dan insektisida. Selain itu, minyaknya digunakan sebagai komponen pemberi aroma dengan cairan tertentu dimanfaatkan sebagai parfum, sebab mempunyai sifat harum dan sedikit pedas.⁵⁾

2.5. Kandungan Kimia

Komponen yang terdapat di dalam minyak atsiri *Acorus calamus* banyak sekali. Seperti dilaporkan oleh Kelkar dan

Rao (1934), komponen yang terdapat adalah Asaron (1,2,5-Trimetoksi-4- Propenilbenzena) 82%, Kalamenol 5%, Kalamen 4%, Kalameon 1%, Metileugenol 1%, Eugenol 0,3%, α -Pinen dan Kamfen 0,2%, Asam palmitat, Asaronaldehid, dan kemungkinan Ester.¹⁰⁾

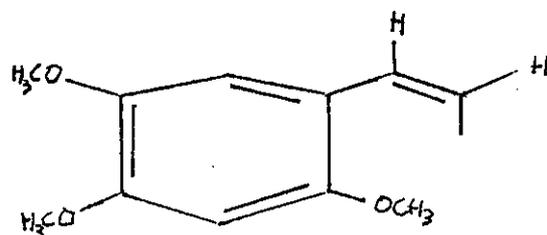
Menurut Hegnauer (1963), minyak calamus mengandung 5 sampai 10% Asaron, juga ada Mirsen, Kamfen, Kamfor dan sebagian unsur Kalamen. Kalamen merupakan campuran dari hidrokarbon sesquiterpen. Campuran hidrokarbon sesquiterpen dalam Kalamen diperkirakan ada 11 macam yaitu : δ -Kadinen, Kurkumen, Kalakoren, β -Selinen, β -Elemen, Humulen, dan β -Kariofilen, Sedangkan untuk sesquiterpen berasam adalah : Kalameol, Akoron, Isoakoron.

Berdasarkan penelitian Wulf dan Stahl (1963) dilaporkan bahwa, kadar Asaron merupakan komponen dominan. Hal ini dibuktikan dalam berbagai asal tanaman sebagai berikut : di Amerika Serikat Asaron merupakan komponen tertinggi, di Eropa tengah dimana 100% Asaron, dan di Jepang bahwa Asaron merupakan unsur pokok.¹³⁾

Sedangkan dalam Materia Medika disebutkan bahwa komponen utama dalam minyak calamus adalah : Asaronaldehid, Eugenol dan Asaron, serta adanya zat pahit Akorin, Amilum, dan Tanin.¹⁵⁾

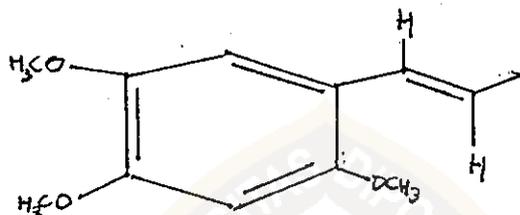
Sebagai komponen utama, Asaron mempunyai isomer yaitu β -Asaron dan α -Asaron yang juga merupakan komponen dalam minyak atsiri.⁹⁾

Berikut ini adalah struktur β -Asaron :



Gambar II.1 Struktur β -Asaron

Sedangkan struktur isomernya adalah sebagai berikut :



Gambar II.2 Struktur α -Asaron

2.6. Minyak Atsiri ¹⁾

Minyak atsiri adalah campuran senyawa kimia yang berbau harum dan mudah menguap yang terdapat pada bunga, daun, buah dan akar atau rimpang. Dan bahkan sejak jaman dahulu sudah dimanfaatkan untuk bahan pewangian, penyedap masakan dan obat-obatan.

Dari hasil Penyelidikan menunjukkan bahwa sebagian besar komponen minyak atsiri adalah senyawa yang hanya mengandung karbon dan hidrogen, atau karbon, hidrogen dan oksigen. Minyak atsiri yang tersusun oleh karbon dan hidrogen, mempunyai kelompok senyawa dengan jumlah atom

karbon kelipatan lima, dimana secara umum kelompok senyawa tersebut dinamakan *terpenoid*. Dan penyelidikan selanjutnya menunjukkan bahwa sebagian besar terpenoid mempunyai kerangka karbon yang dibangun oleh dua atau lebih unit C5 yang dinamakan unit *isopren*, dimana unit - unit isopren tersebut saling berikatan antara kepala dari unit satu dengan ekor dari unit yang lain secara teratur.

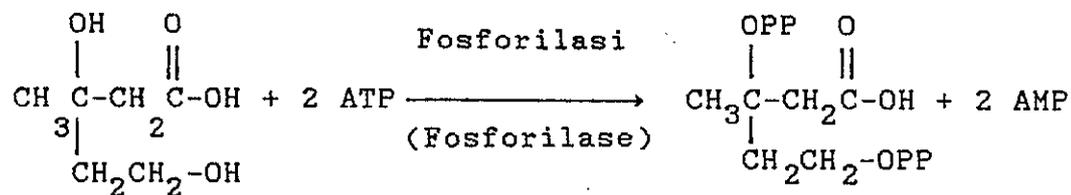
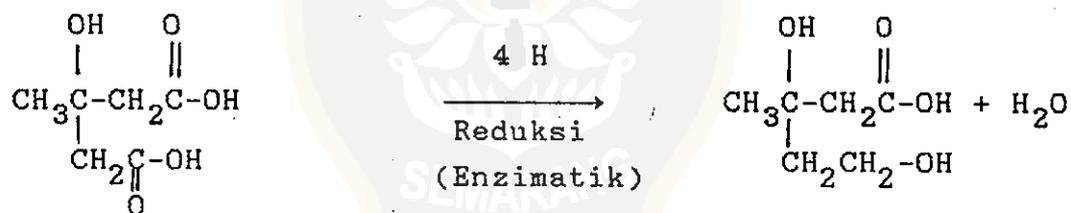
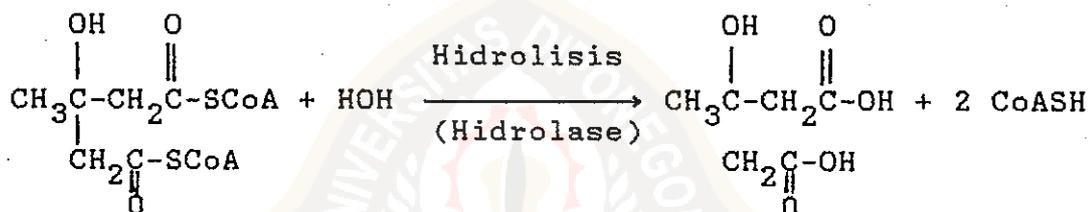
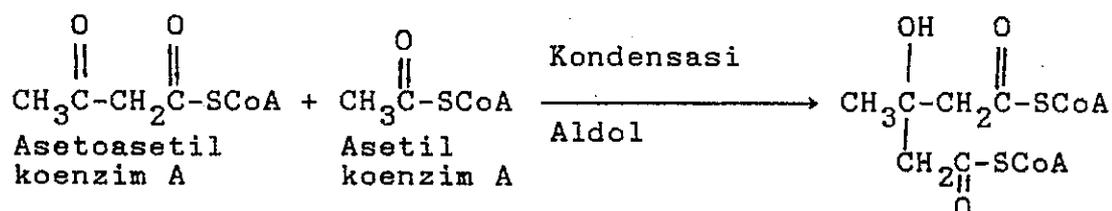
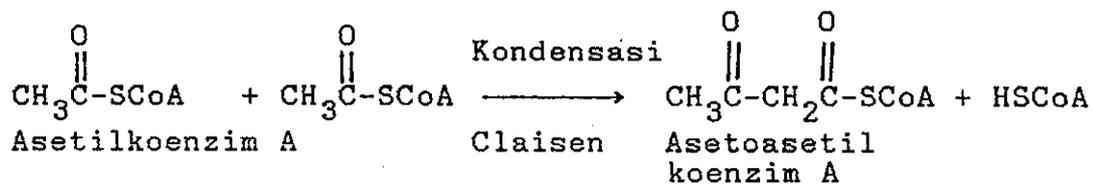
Fraksi mudah menguap, hasil destilasi minyak atsiri biasanya terdiri senyawa golongan terpenoid yang mengandung 10 atom karbon, sedangkan fraksi yang mempunyai titik didih lebih tinggi mempunyai jumlah karbon 15.

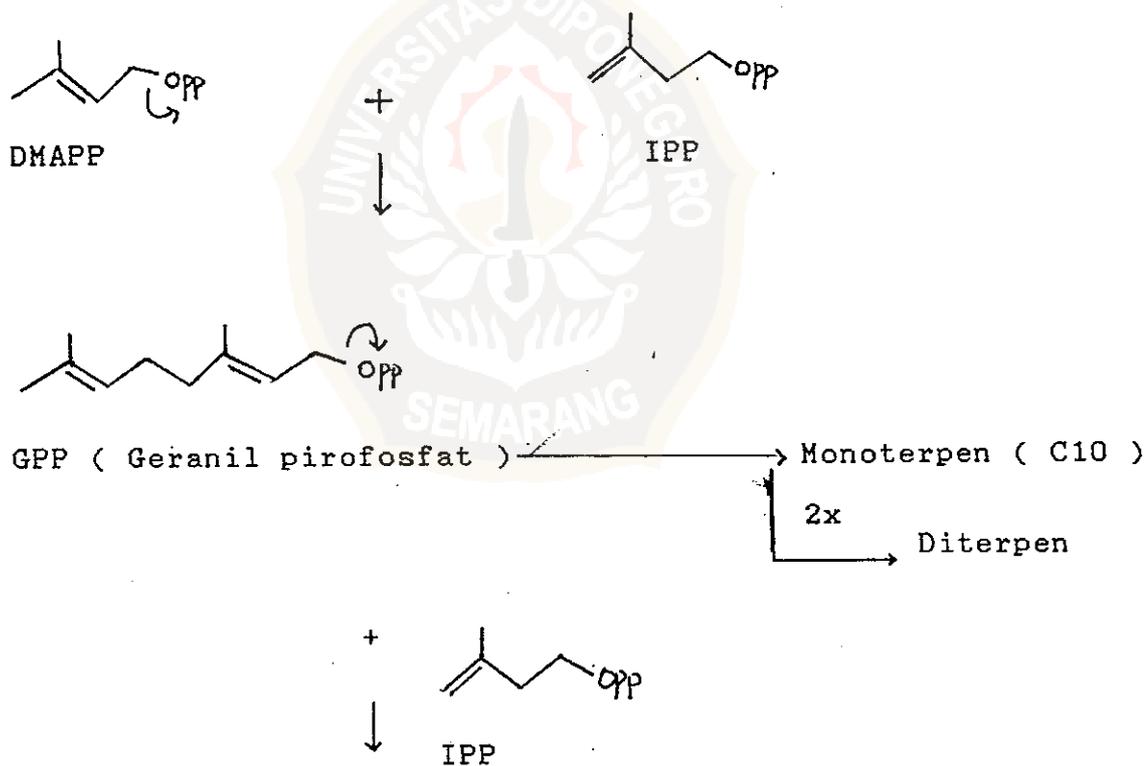
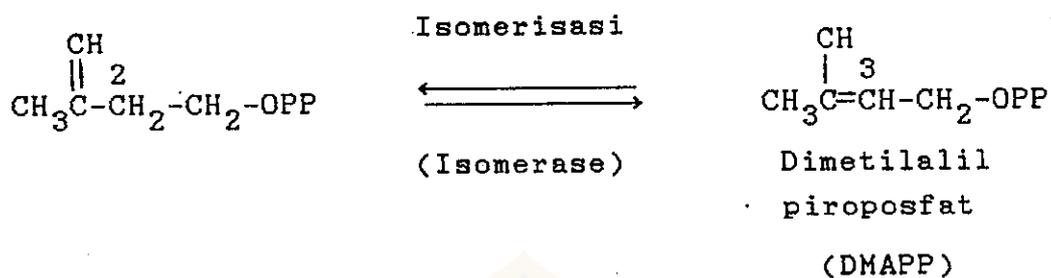
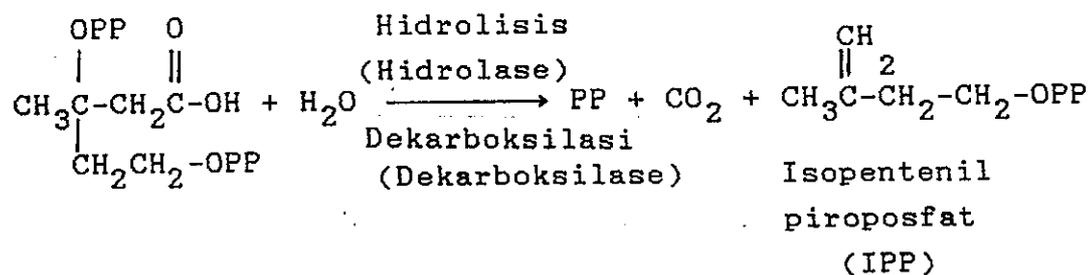
Berdasarkan susunan jumlah atom karbon, senyawa terpenoid ada yang mempunyai jumlah atom karbon 10, 15, 20, 30, 40, atau lebih yang terdapat dalam suatu bahan alam, seperti disajikan pada tabel II.1

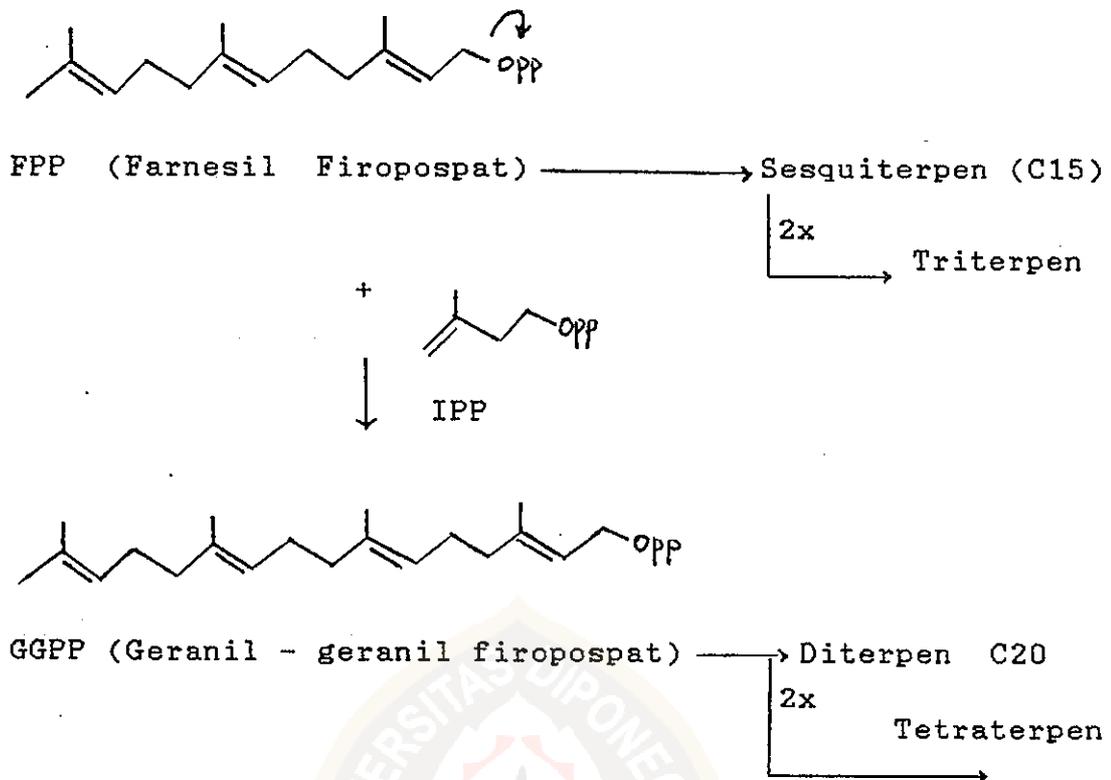
Tabel II.1 Kelompok senyawa terpenoid

Kelompok terpenoid	Jumlah karbon	sumber
1. Monoterpen	C10	Minyak Atsiri
2. Sesquiterpen	C15	Minyak Atsiri
3. Diterpen	C20	Resin pinus
4. Triterpen	C30	Damar
5. Tetraterpen	C40	warna Karoten
6. Politerpen	C>40	Karet alam

Biosintesis terpenoid melalui tahap - tahap mekanisme adalah sebagai berikut :

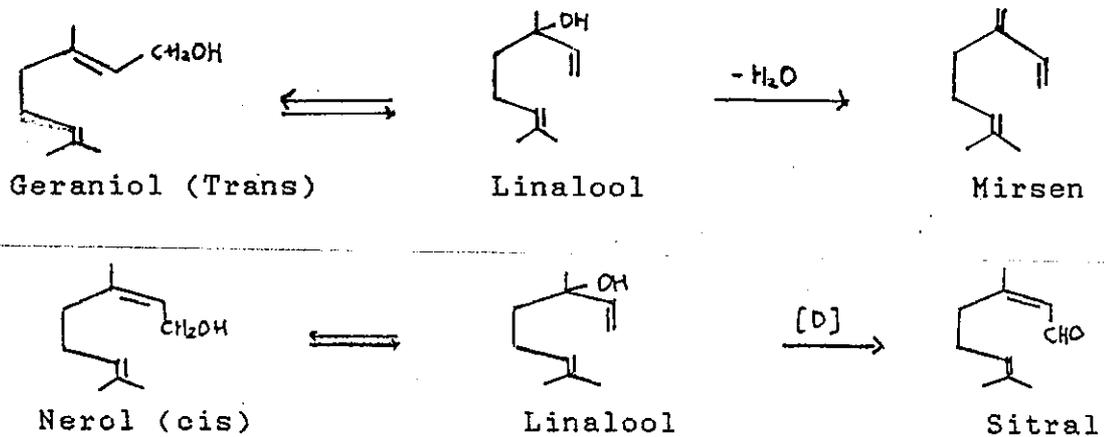






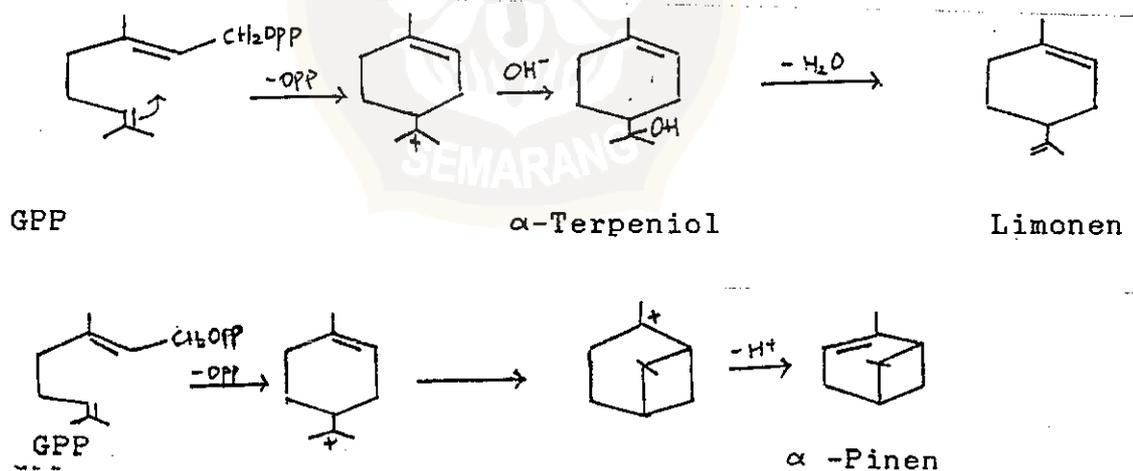
Gambar II.3 Rangkaian reaksi biosintesis terpenoid

Untuk menjelaskan dapat diambil beberapa contoh monoterpen sebagai berikut. Dari segi biogenetik perubahan geraniol, nerol dan linalool dari satu menjadi yang lain berlangsung sebagai akibat reaksi isomerisasi. Ketiga alkohol yang berasal dari hidrolisis GPP (Geranil Piroposfat) dapat menjalani reaksi - reaksi sekunder berikutnya, misalnya dehidrasi menghasilkan mirsen, oksidasi menghasilkan sitral, dan oksidasi - reduksi menghasilkan sitronelal



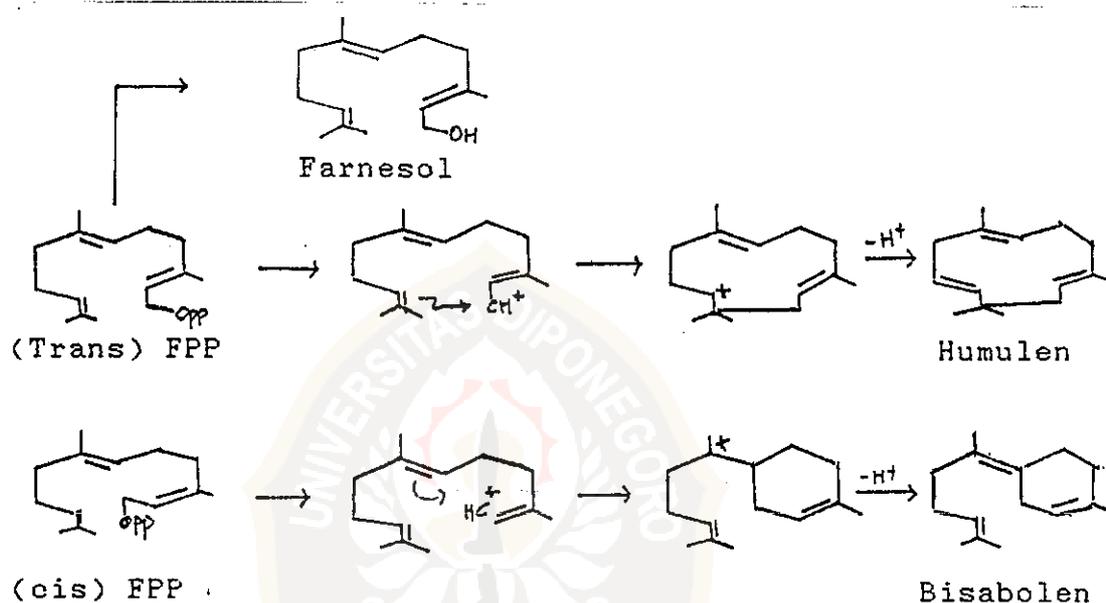
Gambar II 4 Beberapa contoh reaksi sekunder

Perubahan GPP (Geranyl pirofosfat) menjadi monoterpen siklik dari segi biogenetik disebabkan oleh reaksi siklisasi yang diikuti oleh reaksi - reaksi sekunder berikutnya. Sebagai contoh hubungan biogenetik monoterpen dari jenis limonen.



Gambar II.5 Hubungan reaksi monoterpen asiklik dengan reaksi sekunder

Senyawa sesquiterpen diturunkan dari *cis*-farnesil firoposfat atau *trans*-farnesilfiroposfat (FPP) melalui reaksi siklisasi dan reaksi sekunder berikutnya. Kedua isomer FPP ini dihasilkan melalui mekanisme yang sama seperti isomerisasi antara geraniol dan nerol. Perubahan FPP menjadi sesquiterpen adalah berikut :



Gambar II.6 Hubungan sesquiterpen dengan FPP

2.7. Sifat Fisik dan Kimia Minyak Atsiri

10)

Minyak atsiri dari rimpang dlingo mempunyai sifat - sifat berwarna kuning sampai kuning kecoklatan, berupa cairan pedas, baunya spesifik, dan rasanya agak pahit.

Sifat dari masing - masing negara akan berbeda. Sebagai contoh adalah sebagai berikut :

1. Minyak atsiri dari Eropa dilaporkan oleh Gildemeister dan Hoffmann dengan sifat :

berat jenis pada 15°	: 0,959 sampai 0, 972
rotasi optik	: $+9^{\circ}$ sampai $+31^{\circ}$
indeks bias pada 20°	: 1.5028 sampai 1.5098
kelarutan	: terpisah jelas dengan 90% alkohol dalam berbagai proporsi, hanya sebagian yang larut dalam alkohol. Sangat larut dalam 15 vol. 80% alkohol juga larut dalam 1 vol dari 50% alkohol.

2. Minyak atsiri dari Jepang dilaporkan oleh Gildemeister dan Hofmann, minyak calamus dari rimpang calamus mempunyai berat jenis yang lebih tinggi dan lebih larut dalam 80% alkohol dari minyak Eropa. Sifat - sifatnya adalah sebagai berikut :

berat jenis pada 15°	0,973 sampai 1,023
optik rotasi	$+7^{\circ} 20'$ sampai $26^{\circ} 30'$
indeks refraksi	1,511 sampai 1,528
kelarutan	larut dalam 1-10 vol. dari 80% alkohol

3. Minyak atsiri dari Amerika Utara berhasil didestilasi oleh Fritzsche dengan sifat :

berat jenis pada 15°	0.950 sampai 0.974
optik rotasi	$+3^{\circ}48$ sampai $+15^{\circ}0$
indeks refraksi pada 20°	1,5013 sampai 1,5069
kelarutan	larut dalam 0,5 -5vol. dan lebih dari alkohol 90%

4. Minyak atsiri India dibedakan menjadi dua hal ini berdasarkan penelitian (I) Sudborough dan Watson serta (II) Kelkar dan Rao pada rimpang kering dengan sifat :

	I	II
berat jenis pada 15°	1,0694	1,076
optik rotasi	$+8^{\circ}12$	$-1^{\circ}30$
indeks refraksi	1,5030	1,5461
kelarutan	larut dalam alkohol	1,5 vol.70%

5. Minyak atsiri dari Jawa berhasil didestilasi oleh Schimmel dan Co dengan dua macam sifat antara lain :

	I	II
Berat jenis pada 15°	1,0783	1,0771
optik rotasi	$+0^{\circ}53$	$+0^{\circ}51$
indeks refraksi	1,55043	1,55065
kelarutan	larut dalam alkohol dan pemisahan lemah dengan parafin.	1-1,5 vol. 70%

2.8. Penentuan Kemurnian Minyak Atsiri ¹⁷⁾

Untuk membandingkan suatu senyawa murni perlu dilakukan pemeriksaan konstanta fisik dari masing-masing komponen yang ada dalam suatu tumbuhan.

Salah satu sifat yang harus diketahui untuk pemeriksaan minyak atsiri adalah : spesifik gravity (berat jenis), indeks bias, rotasi optik dan kelarutan.

Berat jenis dari suatu larutan sering digunakan untuk membandingkan senyawa yang dimaksud dari berbagai kemungkinan yang ada. Konstanta indeks bias digunakan untuk membandingkan kemurnian dari suatu komponen yang ada. Test kelarutan digunakan untuk mengetahui derajat kemurnian dari suatu pelarut dan untuk penentuan pemakaian pelarut, pasangan pelarut, untuk mengetahui kelayakan dalam rekristalisasi serta untuk pemurnian substansi.

2.9. Isolasi dan Dehidrasi Minyak Atsiri

2.9.1. Isolasi minyak atsiri

Tumbuhan penghasil minyak atsiri juga mengandung berbagai komponen yang bukan minyak atsiri. Pemisahan minyak atsiri dapat dilakukan dengan cara : destilasi uap, pengepresan, ekstraksi dengan pelarut mudah menguap. ¹⁸⁾

Sedangkan menurut Ernest Guenther dalam industri minyak atsiri dikenal ada 3 macam metoda destilasi. Metoda destilasi tersebut adalah :

1. Destilasi dengan air (*water distillation*)
2. Destilasi uap air (*Steam water distillation*)
3. Destilasi uap (*Steam distillation*)

Ciri khas metoda pertama adalah kontak langsung antara bahan dan air mendidih. Pada metoda kedua, bahan olah diletakkan di atas saringan berlubang. Ketel suling diisi dengan air sampai permukaan air berada tidak jauh di bawah saringan, ciri khas metoda ini adalah uap selalu dalam keadaan basah, jenuh dan tidak terlalu panas. Bahan yang diolah hanya berhubungan langsung dengan uap dan tidak dengan air. Prinsip dari metoda ketiga sama dengan metoda kedua hanya saja air tidak diisikan ke dalam ketel tetapi dipisahkan dari bahan yang akan didestilasi. Uap yang digunakan adalah uap jenuh atau uap kelewat jenuh pada tekanan 1 atmosfer.⁸⁾

Destilasi uap air merupakan suatu metoda untuk mengisolasi senyawa. Metoda ini digunakan untuk cairan yang tidak bercampur atau untuk yang hanya sedikit bercampur. Prinsip dari destilasi uap adalah mengalirkan uap air ke dalam suatu sampel sedemikian sehingga komponen akan tersuling bersama - sama uap air. Setelah melewati pengembunan dalam kondensor maka komponen akan menjadi dua lapisan yang terpisah dari air yang ditampung dalam erlenmeyer. Uap jenuh dari cairan yang sama sekali tidak bercampur akan mengikuti hukum Dalton mengenai tekanan parsial, yang menyatakan bahwa jika dua atau lebih gas

atau uap yang tidak bereaksi satu dengan lainnya yang dicampur pada suhu tetap, setiap gas itu menghasilkan tekanan yang sama seperti jika gas itu dalam sendirian dan jumlah tekanan gas itu sama dengan jumlah tekanan sistem

$$P = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_n$$

dimana P adalah tekanan jumlah dan p_1, p_2, \dots, p_n tekanan parsial dari gas .

Jika suatu senyawa campuran dari cairan yang tidak bercampur disuling titik didihnya merupakan suhu dimana jumlah tekanan uapnya sama dengan tekanan atmosfer. Suhu ini akan lebih rendah dari titik didih senyawa yang lebih mudah menguap. Karena salah satu campurannya adalah air, penyulingan uap pada tekanan atmosfer akan menghasilkan pemisahan senyawa dengan titik didih tinggi pada suhu dibawah 100° C. Hal ini merupakan keuntungan jika senyawa itu terurai pada titik didihnya.²⁰⁾

2.9.2. Dehidrasi minyak atsiri

Destilat yang diperoleh dari destilasi uap air masih mengandung air sehingga hal ini perlu dikeringkan agar air dapat hilang. Metoda yang digunakan diantaranya penambahan zat pengering. Prinsip dari zat pengering yaitu menarik tetes-tetas air sehingga diperoleh komponen yang terbebas dari air.

2.10 Analisis Minyak Atsiri dengan Kromatografi Gas

Minyak atsiri bukanlah senyawa murni tetapi masih merupakan campuransenyawa organik yang kadangkala terdiri 25 komponen atau lebih. Analisis atau identifikasi komponen minyak atsiri digunakan untuk mengetahui karakterisasi dari berbagai komponen yang terkandung dalam minyak atsiri tersebut. Ada beberapa metoda yang dapat digunakan di antaranya kromatografi gas.¹⁾

Kromatografi gas merupakan salah satu kromatografi yang efektif karena dapat mendeteksi berbagai senyawa dari perbedaan suhu yang relatif kecil. Komponen campuran diuapkan dan dialirkan ke dalam suatu kolom yang mengandung fasa diam dengan bantuan suatu fasa gerak. Sistem absorpsi dan partisi dapat digunakan.¹²⁾

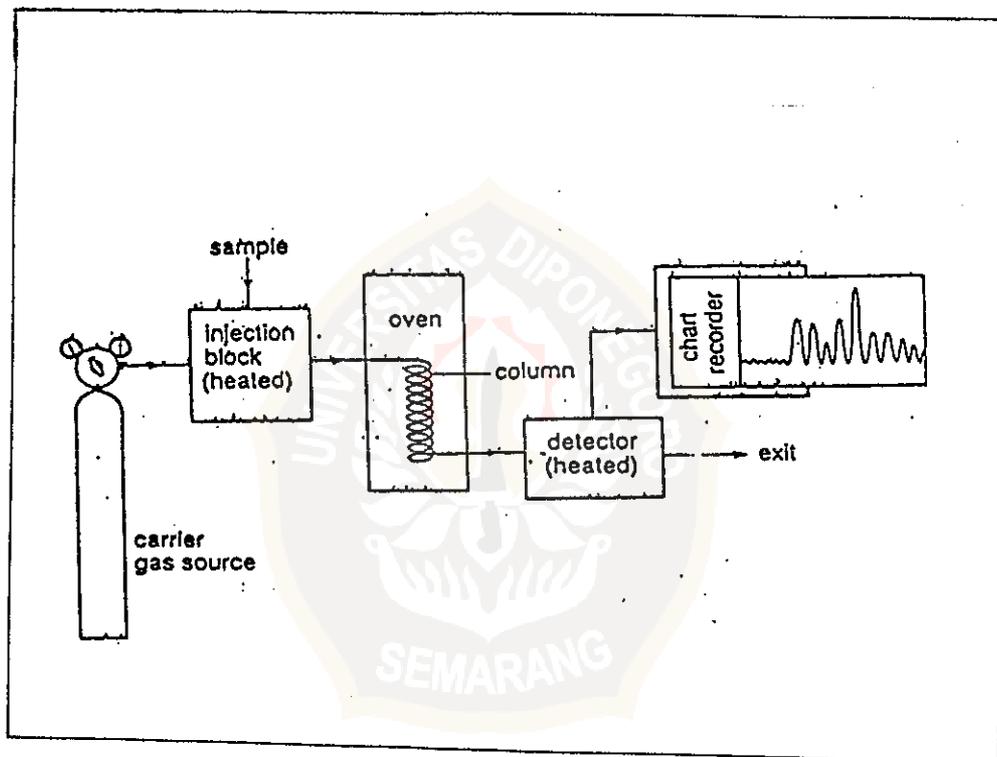
Kromatografi gas terdiri 6 komponen antara lain :

1. Sistem gas pengembang termasuk tangki pensuplai gas serta pengatur alirannya.
2. Sistem penyuntikan sampel
3. Kolom pemisah
4. Sistem pendeteksian (detektor)
5. Sistem pencatat (rekorder)
6. Unit termostat untuk mengatur suhu oven⁷⁾

Gas pembawa dari tangki mengalir melalui pengatur tekanan yang mengatur kecepatan alir, gas dalam alat itu dan sampel dimasukkan melalui kolom injeksi. Dari sini gas pembawa membawa cuplikan melalui kolom dimana sampel

dipisahkan dan kemudian melalui detektor yang mengirimkan isyarat ke pencatat.

Analisis kualitatif dapat dilakukan dengan menghitung (t_R) waktu retensi yang terjadi pada masing - masing puncak kromatogram, sedangkan analisis kuantitatif dengan menghitung langsung luas puncak kromatogram. Skema kerja alat kromatografi gas disajikan pada gambar II.7 ¹²⁾



Gambar II.7 Skema kerja kromatografi gas