

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Tanaman Purwoceng (*Pimpinella alpina* Molke)

2.1.1. Tinjauan Umum

Purwoceng biasa tumbuh di pegunungan yang berhawa sejuk, yaitu pada dataran tinggi antara 2000 - 3000 m di atas permukaan laut [Heyne, 1987]. Nama Latin purwoceng adalah *Pimpinella pruatjan* atau *Pimpinella alpina*, sesuai daerah asal tanaman ini yaitu dari Pegunungan Alpen [Usher, 1984; Gunawan, 2000]. Taksonomi tanaman purwoceng secara lengkap adalah sebagai berikut: [Tjitrosoepomo, 1988]

Divisi	: Spermatophyta
Sub divisi	: Angiospermae
Klas	: Dicotyledonae
Ordo	: Umbelliflorae
Famili	: Umbelliferae
Genus	: <i>Pimpinella</i>
Spesies	: <i>Pimpinella alpina</i> Molke

Tanaman purwoceng banyak terdapat di Jawa. Di daerah Jawa Tengah disebut purwoceng, terdapat di dataran tinggi Dieng dan lereng Gunung Lawu. Di Jawa Barat disebut antanan gunung, tumbuh di Gunung

Pangrango dan Galunggung. Di Jawa Timur disebut rumput dempo atau suripandak abang, terdapat di pegunungan Iyang dan Tengger [Taufiqqurachman, 1999].

Purwoceng berupa herba menahun yang tingginya sekitar 15 – 20 cm. [Tjitrosoepomo, 1988]. Batang tak berkayu, bulat, berongga, berwarna hijau, dan beralur. Daun tunggal, pertulangan menyirip, berwarna hijau, dan berbau aromatis [Gunawan, 2000]. Panjang tangkai daun purwoceng \pm 2 cm. Bagian tanaman yang berkhasiat sebagai obat adalah umbi akarnya yang menghujam ke dalam tanah seperti wortel, tetapi lebih kecil dan warnanya putih kecoklatan [Heyne, 1987].

2.1.2. Manfaat dan Kandungan Kimia

Purwoceng (*Pimpinella alpina* Molk) merupakan tanaman obat tradisional yang selama ini telah dimanfaatkan sebagai afrodisiak dan diuretik. Penelitian Caropeboka (1970) membuktikan bahwa akar purwoceng mempunyai pengaruh dalam meningkatkan eksitabilitas, sensibilitas, dan aktifitas motorik pada katak, tikus, dan kera. Telah pula dilaporkan bahwa purwoceng berpengaruh terhadap peningkatan kadar LH (*Luteinizing Hormone*) dan testosteron pada tikus jantan [Taufiqqurachman, 1999]. Tanaman dari famili umbelliferae sangat kaya senyawa aromatik [Harborne, 1986].

Senyawa-senyawa metabolit sekunder yang telah diketahui pada genus *Pimpinella*, ditampilkan pada Tabel 2.1. [Aboutabl, 1998; Anonim, 1996; Kisiel, 1998; Qiao, 1997; Shi, 1998]

Tabel 2.1. Kandungan Kimia Beberapa Tanaman dari genus *Pimpinella*

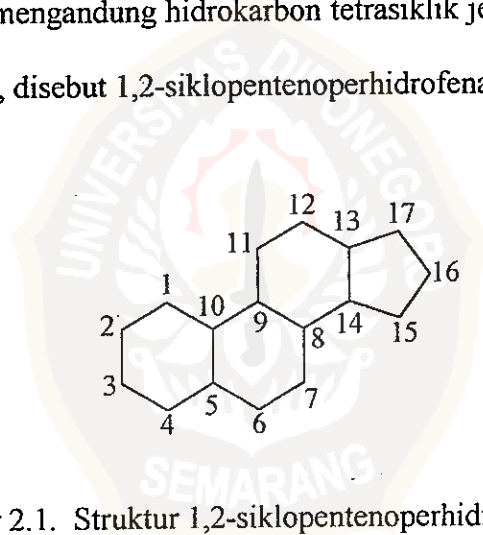
Spesies	Kandungan Kimia
<i>Pimpinella anisum</i>	Anisaldehyd, asam anisat, anisil alkohol, asetaldehyd, α -pinen, β -pinen, α -terpineol, trans anethol, limonen, β -bisabolen, asam kafeat, dianethol, skopoletin, skualen, stigmasterol, umbelliferon
<i>Pimpinella thellungiana</i>	Ilungianin A dan B (senyawa fenolik)
<i>Pimpinella saxifraga</i>	Glikosida germacradien (seskuiterpen), minyak atsiri, kumarin

Pemeriksaan kimia terhadap purwoceng menunjukkan bahwa tanaman tersebut mengandung kumarin, saponin, oligosakarida, flavonoid, alkaloid, dan steroid [Taufiqqurachman, 1999; Supriadi, 2001].

Tanaman yang mempunyai kekerabatan dari segi taksonomi, kemungkinan mengandung senyawa-senyawa yang sama atau mirip. Maka melalui pendekatan kemotaksonomi dapat ditelusuri senyawa-senyawa yang ada dalam purwoceng.

2.2. Steroid

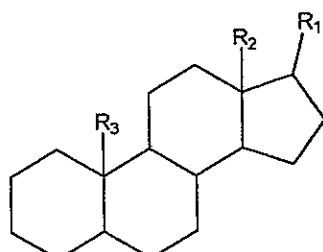
Steroid yang terdapat di alam berasal dari triterpen, dalam jaringan hewan berasal dari triterpen lanosterol, sedangkan yang terdapat dalam jaringan tumbuhan berasal dari triterpen sikloartenol. Kerangka dasar karbon steroid mengandung hidrokarbon tetrasiklik jenuh yang terdiri atas 17 atom karbon, disebut 1,2-siklopentenoperhidrofenantren.



Gambar 2.1. Struktur 1,2-siklopentenoperhidrofenantren

Steroid terdiri atas beberapa kelompok senyawa dan pengelompokan ini didasarkan pada efek fisiologis yang diberikan oleh masing-masing kelompok. Kelompok-kelompok itu ialah sterol, asam empedu, hormon seks, hormon adrenokortikoid, aglikon kardiak, dan saponenin. Ditinjau dari segi struktur molekul, perbedaan antara berbagai

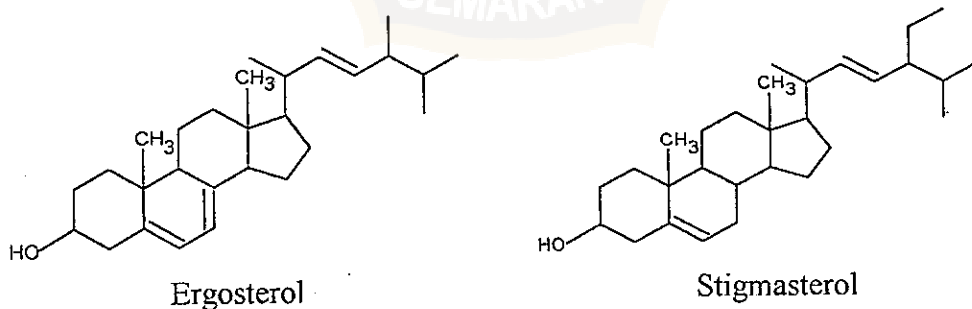
kelompok steroid ini ditentukan oleh jenis substituen R_1 , R_2 , dan R_3 , yang terikat pada kerangka dasar karbon.



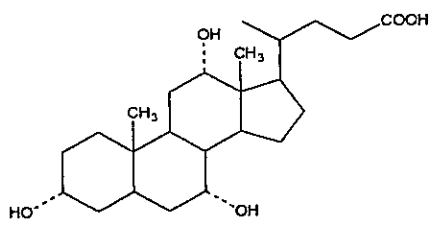
Gambar 2.2. Kerangka Dasar Karbon Steroid

Sedangkan perbedaan antara senyawa yang satu dengan yang lain dari suatu kelompok tertentu ditentukan oleh panjang rantai karbon gugus fungsi yang terdapat pada substituen R_1 , R_2 , dan R_3 , jumlah serta posisi gugus fungsi dan ikatan rangkap, serta konfigurasi dari pusat-pusat asimetris pada kerangka dasar karbon itu [Achmad, 1986].

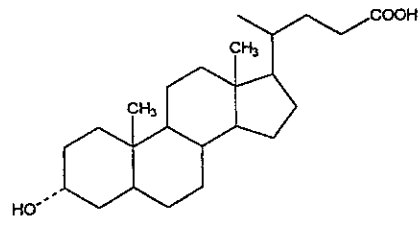
Sterol



Asam-asam empedu

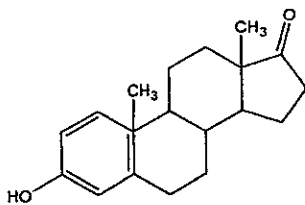


Asam kolat

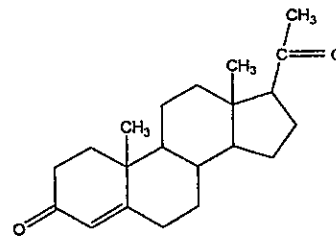


Asam litokolat

Hormon seks

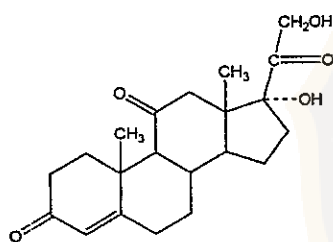


Oestron

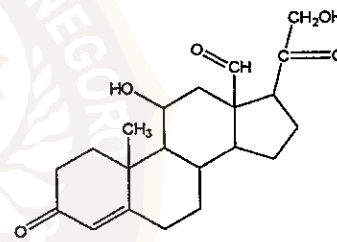


Progesteron

Hormon adrenokortikoid

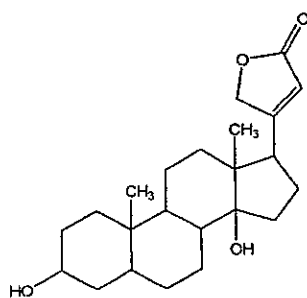


Kortison

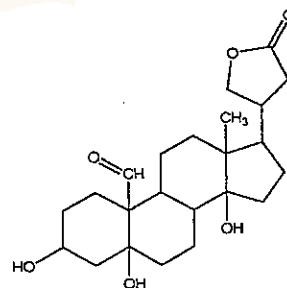


Aldosteron

Aglikon kardiak



Digitoksigenin



Strofantidin

Gambar 2.3. Beberapa Steroid Alam

Uji yang banyak digunakan untuk mengetahui adanya steroid ialah reaksi Liebermann-Burchard (asam asetat anhidrat – H₂SO₄ pekat) yang memberikan warna hijau-biru [Harborne, 1996].

2.3. Sterol

Sterol merupakan senyawa golongan steroid berbentuk kristal yang mengandung gugus alkohol. Senyawa ini berbeda dengan alkohol umumnya karena berbentuk padatan, sehingga dinamakan sterol (dalam bahasa Yunani, *stereos* artinya padat dan akhiran *-ol* menunjukkan senyawa memiliki gugus hidroksil).

Sterol terdapat dalam tanaman dan sel-sel hewan. Senyawa ini larut dalam hampir semua pelarut organik dan tidak larut dalam air. Sterol yang umumnya terdapat dalam tanaman adalah β -sitosterol dan stigmasterol [Chatwal, 1986].

2.3.1. Stigmasterol

Stigmasterol terdapat secara luas pada tanaman, khususnya dari kacang Kalabar dan kedelai. Senyawa ini terdapat dalam bentuk bebas atau glikosidanya [Chatwal, 1986]. Pertama kali diisolasi oleh Windaus dan Hauth dari biji *Physostigma venenosum*, salah satu jenis kacang Kalabar [Ikan, 1991].

Karakterisasi senyawa stigmasterol adalah sebagai berikut:

- Rumus Molekul [Chatwal, 1986]

Dari data analitis, diketahui bahwa rumus molekul stigmasterol adalah $C_{29}H_{48}O$

- Kelarutan [Chatwal, 1986]

Larut baik dalam pelarut organik, dan tidak larut dalam air

- Titik leleh [Ikan, 1991]

Stigmasterol murni dan kering memiliki titik leleh $168 - 169^{\circ}C$

- Panjang gelombang maksimum dari Spektrum UV-Vis [Ikan, 1991]

Stigmasterol dari minyak kedelai memberikan nilai

$$\lambda_{\max} (\text{EtOH}) = 204 \text{ nm}$$

- Pola Serapan Infra Merah [Lee, 2001]

Stigmasterol dari tanaman *Cassia fistulata* L

$$\nu_{\max}: 3415, 2933, 1461, 1375, 1053, 958, 881 \text{ cm}^{-1}$$

- Pola Fragmentasi Spektrum Massa [Ikan, 1991; Lee, 2001;

Abramson, 1973]

Dari minyak kedelai : m/z 412, 271, 93, 83, 81, 69, 55, 43, 41

Dari *Cassia fistula* L : m/z 412, 394

Dari *Buxus sempervirens* : m/z 412, 394, 379, 351, 315, 300, 271, 255,
229, 213

2.4. Metode Pemisahan

2.4.1. Kromatografi Lapis Tipis

Pada dasarnya semua cara kromatografi menggunakan dua fasa, yaitu fasa tetap dan fasa gerak. Pemisahan-pemisahan tergantung pada gerakan relatif dari dua fasa ini. Pertama-tama perlu membuat plat kromatografi, yaitu untuk membentangkan penyerap sebagai penyokong yang inert. Plat yang telah dilapisi kemudian dipanaskan atau diaktifkan dengan jalan memanaskannya pada suhu kira-kira 100 °C selama beberapa waktu lamanya [Sastrohamidjojo, 1991]. Tetapi sekarang menggunakan plat pralapis niaga dalam kebanyakan pemisahan sudah merupakan suatu hal yang biasa karena plat tersebut lebih seragam dan memberikan hasil yang lebih terulangkan. Terdapat bermacam-macam plat dengan penyerap yang berbeda-beda, disaputkan pada kaca, lembaran alumunium, atau plastik. Plat dapat mengandung indikator fluoresensi atau tidak. Penambahan indikator ini memungkinkan pendeteksian senyawa bila plat diamati dengan disinari sinar ultraviolet berpanjang gelombang 254 atau 365 nm [Harborne, 1996].

Setelah penyiapan plat, selanjutnya larutan cuplikan dalam pelarut yang mudah menguap diletakkan di atas lapisan dengan menggunakan pipet atau alat penyuntik. Bila noda telah kering plat diletakkan secara vertikal dalam bejana yang sesuai dengan tepi yang bawah dicelupkan dalam fasa gerak yang terpilih, maka pemisahan kromatografi penaikan (*ascending chromatography*) akan diperoleh. Pada akhir pengembangan, pelarut dibiarkan menguap dari plat dan noda-noda yang terpisah dilokalisir dan diidentifikasi dengan cara-cara fisika dan kimia. Metode identifikasi yang paling mudah adalah menggunakan harga Rf (*retardation factor*), yaitu perbandingan antara jarak noda dengan jarak pelarut [Sastrohamidjojo, 1991].

2.4.2. Kromatografi Kolom

Kromatografi kolom digunakan untuk memisahkan suatu campuran, dengan cara mengisi kolom dengan penyerap zat padat sebagai fasa tetap dan dialiri dengan pelarut sebagai fasa gerak. Sejumlah kecil cuplikan dari campuran dimasukkan melalui sebelah atas dari kolom yang kemudian membentuk jalur-jalur serapan dari senyawa. Bila pelarut dibiarkan mengalir melalui kolom, ia akan mengangkat senyawa-senyawa yang merupakan komponen-komponen dari campuran. Kecepatan bergerak dari suatu komponen tergantung pada berapa besarnya ia terhambat atau tertahan oleh penyerap di dalam kolom. Jadi suatu

senyawa yang diserap lemah akan bergerak lebih cepat daripada senyawa yang diserap kuat.

Elusi pertama kali digunakan oleh Tsweet pada tahun 1903 untuk pemisahan senyawa berwarna, yaitu pigmen-pigmen daun. Senyawa-senyawa tak berwarna dapat juga dilihat lokasinya, karena fluoresensi senyawa pada sinar ultraviolet. Setelah terjadi pemisahan, pita komponen dapat diambil dengan jalan memotong bagian-bagian yang mengandung berbagai komponen, kemudian diekstrak dengan pelarut yang sesuai. Cara lain, aliran dari zat pengelusi dapat diteruskan hingga tiap-tiap komponen tercuci sempurna dari kolom. Untuk mengetahui tiap-tiap komponen dapat dideteksi dengan menggunakan pereaksi kimia yang cocok atau tes fisika [Sastrohamidjojo, 1991].

2.5. Metode Identifikasi

2.5.1. Spektrometri Ultraviolet dan Tampak

Penyerapan sinar tampak dan ultraviolet oleh suatu molekul akan menghasilkan transisi diantara tingkat energi elektronik molekul tersebut, dan oleh karena itu sering dinamakan spektrometri elektronik. Transisi tersebut pada umumnya antara orbital ikatan dan orbital anti ikatan. Panjang gelombang serapan merupakan ukuran perbedaan tingkat-tingkat energi dari orbital yang bersangkutan. Supaya elektron dalam ikatan sigma tereksitasi maka diperlukan energi paling tinggi dan akan memberikan serapan pada 120 – 200 nm. Daerah ini dikenal sebagai

daerah uv hampa, karena pada waktu pengukuran tidak boleh ada udara, sehingga sukar dilakukan dan juga relatif tidak banyak memberikan keterangan untuk penentuan struktur. Di atas 200 nm merupakan daerah eksitasi elektron dari orbital p, d, dan π , terutama sistem π terkonyugasi mudah pengukurannya dan spektrumnya memberikan banyak keterangan. Karena alasan praktis, maka spektrometri UV-tampak biasa dilakukan di atas 200 nm [Sudjadi, 1985].

Kegunaan spektrometri elektronik ini terletak pada kemampuannya mengukur jumlah ikatan rangkap atau konyugasi aromatik di dalam suatu molekul [Sudjadi, 1985]. Spektrum serapan kandungan tumbuhan dapat diukur dalam larutan yang sangat encer dengan pembanding blanko pelarut. Senyawa tan warna diukur pada 200 – 400 nm, sedangkan senyawa berwarna pada 200 – 700 nm [Harborne, 1996].

2.5.2. Spektrometri Infra Merah

Energi dari kebanyakan vibrasi molekul berhubungan dengan daerah infra merah. Penggunaan spektrum infra merah untuk penentuan struktur senyawa organik biasanya antara $650 - 4000 \text{ cm}^{-1}$. Letak puncak serapan dapat dinyatakan dalam satuan frekuensi, ν (detik^{-1} atau Hz), panjang gelombang, λ (μm), atau bilangan gelombang ν (cm^{-1}) [Sudjadi, 1985].

Spektrum infra merah senyawa tumbuhan dapat diukur dengan spektrofotometer infra merah yang merekam secara otomatis dalam bentuk

larutan, gerusan dalam minyak nuyol, atau bentuk padat yang dicampur dengan Kalium Bromida [Harborne, 1996].

Daerah pada spektrum infra merah di atas 1200 cm^{-1} menunjukkan pita spektrum atau puncak yang disebabkan oleh getaran ikatan kimia atau gugus fungsi dalam molekul yang ditelaah. Daerah di bawah 1200 cm^{-1} menunjukkan pita yang disebabkan oleh getaran seluruh molekul, dan karena kerumitannya dikenal sebagai daerah “sidik jari”. Intensitas berbagai pita direkam secara subyektif pada skala sederhana: kuat (K), menengah (M), atau lemah (L). Kenyataan yang menunjukkan bahwa banyak gugus fungsi dapat diidentifikasi dengan menggunakan frekuensi getaran khasnya mengakibatkan spektrofotometri infra merah merupakan cara paling sederhana dan paling terandalkan dalam menentukan golongan senyawa [Harborne, 1996].

2.5.3. Kromatografi Gas Cair – Spektrometri Massa

Perubah utama dalam Kromatografi Gas Cair (GC) ialah sifat fasa diam dalam kolom dan suhu kerja. Keduanya diubah-ubah menurut kepolaran dan keatsirian senyawa yang dipisahkan. Hasil GC dapat dinyatakan dengan volume retensi R_v , yaitu volume gas pembawa yang diperlukan untuk mengelusi suatu komponen dari kolom, atau dinyatakan dengan waktu retensi R_t , yaitu waktu yang diperlukan untuk mengelusi komponen dari kolom. Alat GC dapat disusun sedemikian rupa sehingga komponen yang dipisahkan dapat dianalisis dengan cara spektrometri atau

cara lain. Yang paling sering dilakukan ialah menghubungkan GC dengan spektrometer massa.

Pada dasarnya Spektrometri Massa adalah penguraian sesepora senyawa organik dan perekaman pola fragmentasi menurut massanya. Nilai cara ini terletak pada kecilnya jumlah bahan yang diperlukan (skala mikrogram), kemampuannya menentukan bobot molekul dengan tepat, kemampuannya menghasilkan pola fragmentasi rumit yang sering khas bagi senyawa yang bersangkutan sehingga dapat diidentifikasi [Harborne, 1996].

