

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Tanaman Bengle (*Zingiber cassumunar* Roxb.)

Zingiber cassumunar Roxb. merupakan tanaman herba yang berasal dari Jawa. Tanaman ini banyak ditemukan di India, Asia Tenggara, dan Indocina. Di Indonesia, tanaman ini tersebar di daerah Sumatra, Jawa, Kalimantan, Maluku dan Nusa Tenggara (Kusuma, H.W., 1996).

Di berbagai daerah di Indonesia, *Zingiber cassumunar* Roxb. dikenal dengan nama:



Jawa	:	bengle
Sunda	:	panglai
Madura	:	pandhiyang
Aceh	:	mugle
Melayu	:	bangle
Bugis	:	panini
Makasar	:	bale
Ambon	:	unin makei

2.1.1. Taksonomi

Klasifikasi tanaman bengle, secara taksonomi adalah:

Divisio	:	Spermathopyta
Subdivisio	:	Angiospermae

Kelas	:	Monocotyledonae
Ordo	:	Zingiberales
Familia	:	Zingiberaceae
Genus	:	Zingiber
Species	:	<i>Zingiber cassununar</i> Roxb.

Beberapa spesies lain yang termasuk genus Zingiber adalah:

- *Zingiber officinale* Rosc.
- *Zingiber zerumbet* Smith.
- *Zingiber amaricans* Bl.
- *Zingiber aromaticum* Val (Tjitrosoepomo, G., 1992).

2.1.2. Morfologi

Bengle termasuk herba semusim, tumbuh tegak dengan tinggi 1 - 1,5 m membentuk rumpun yang agak padat, berbatang semu, terdiri dari pelepah daun dengan pinggir ujung yang berambut sikat.

Daunnya tunggal dan letaknya berseling. Helaian daun lonjong, tipis, ujungnya runcing, pangkalnya tumpul, tepinya rata, berambut halus dan jarang. Pertulangan menyirip, panjangnya 23 - 25 cm, sedangkan lebarnya 20 - 40 cm dan berwarna hijau (Kusuma, H.W., 1996).

Bengle mempunyai rimpang yang menjalar dan berdaging, bentuknya hampir bundar sampai jorong atau tidak beraturan dengan tebal 2 - 5 mm. Permukaan luar tidak rata, berkerut, kadang-kadang dengan parut daun dan

berwarna coklat muda kekuningan. Rasanya pahit, pedas, dengan bau tidak sedap dan dapat memusingkan kepala (Tjitrosoepomo, G., 1992).

2.1.3. Tempat Tumbuh dan Penyebaran

Bengle tumbuh di daerah Asia Tropika, dari India sampai Indonesia. Di Jawa, dibudidayakan di pekarangan, pada tempat-tempat yang cukup mendapat cahaya matahari, mulai dari dataran rendah sampai 1300 m di atas permukaan laut. Pada tanah yang tergolong basah atau becek, pertumbuhannya akan terganggu dan rimpang cepat membusuk (Kusuma, H.W., 1996).

2.1.4. Khasiat dan Kegunaan

Bengle mempunyai beberapa kegunaan atau khasiat di bidang pengobatan dan kegunaan lain. Bagian dari tanaman bengle yang sering digunakan dalam pengobatan adalah rimpangnya. Rimpang bengle digunakan untuk mengobati berbagai penyakit, diantaranya adalah diare, perut mulas, rematik dan sakit kuning.

Kegunaan lain dari rimpang bengle adalah dapat digunakan sebagai pemanas badan dan untuk membersihkan udara busuk dari perut atau sebagai karminatif. Di samping itu ada suatu penelitian yang menyatakan bahwa bengle mempunyai efek insektisidal, antioksidan, antiinflamatori, antelmintik, dan antibakteri (Rontari, 1993).

2.1.5. Kandungan Kimia Bengle

Rimpang bengle mempunyai kandungan kimia berupa minyak atsiri, yaitu sabinen, terpinen-4-ol, trans-1-(3,4-dimetoksifenil)but-1-ene, trans-1-(3,4-dimetoksifenil)but-3-ene, zingiberen, dan seskuifeladren, damar, amilum, tanin, lemak, gom, gula, asam organik, mineral, dan flavanoid (Kartosapoetra, G., 1992).

2.1.6. Tinjauan Kemotaksonomi Bengle

Kemotaksonomi tumbuhan adalah cabang ilmu taksonomi tumbuhan yang mempelajari secara khusus ciri-ciri kimiawi serta kandungan zat-zat kimia dalam tumbuhan. Jenis senyawa tertentu dapat menjadi ciri khas suatu kelompok tumbuhan dengan pendekatan kemotaksonomi yang mendasarkan bahwa tumbuhan yang berkerabat dekat kemungkinan akan mempunyai kandungan yang sama dari segi kimianya. Hal tersebut dapat menjadi pendukung yang cukup penting bagi penelitian tentang senyawa bahan alam.

Secara umum famili Zingiberaceae mempunyai kandungan senyawa-senyawa minyak atsiri, minyak yang tidak mudah menguap, polifenol, kurkuminoid, dan flavanoid (Guenter, E., 1957) sehingga dari tinjauan kemotaksonomi bengle pun diduga mengandung senyawa-senyawa tersebut.

2.2. Senyawa Golongan Polifenol dan Terpenoid

2.2.1. Polifenol

Senyawa fenol meliputi aneka ragam senyawa yang berasal dari tumbuhan, yang mempunyai ciri sama, yaitu cincin aromatik yang mengandung

satu atau dua gugus hidroksil. Cara klasik untuk mendeteksi senyawa fenol sederhana adalah dengan menambahkan larutan 1 % besi (III) klorida dalam air atau etanol kepada cuplikan, yang menimbulkan warna hijau, merah, ungu, atau hitam yang kuat. Kebanyakan senyawa fenol dapat dideteksi pada kromatogram berdasarkan warnanya atau fluoresensinya di bawah lampu UV (Harborne, J.B., 1987). Senyawa-senyawa fenol berupa senyawa aromatik sehingga semuanya menunjukkan serapan kuat di daerah spektrum UV.

Menurut Harborne dan Summonds (1964) klasifikasi fenol alamiah adalah sebagai berikut: golongan fenol sederhana, asam sinamat dan turunannya, kumarin, isokumarin, kromon, flavonoid, benzofenon, xanton, stilben, benzokuinon, naftokuinon, antrakuinon, betasianin, dan betaxantin (Pramono, S., 1988).

Sedangkan menurut Ribereau dan Gayon, fenol diklasifikasikan sebagai fenol yang terdapat secara luas dalam tumbuhan, fenol yang sedikit ditemukan, dan fenol dalam bentuk polimer. Golongan asam benzoat, asam sinamat, kumarin, dan flavonoid merupakan fenol yang banyak ditemukan pada tumbuhan, sedangkan fenol bentuk polimer adalah tanin dan lignin. Golongan fenol yang sedikit ditemukan pada tumbuhan adalah fenol itu sendiri, pirokatekol, hidrokuinon, resorsinol, floroglusinol, senyawa-senyawa aldehid, derivat asetofenon, derivat asam fenil asetat, derivat asam sinamat lignan, benzofenon, benzokuinon, naftokuinon, dan antrakuinon (Pramono, S., 1988).

2.2.2. Terpenoid

Kata terpenoid mencakup sejumlah besar senyawa tumbuhan, dan istilah ini digunakan untuk menunjukkan bahwa secara biosintesis semua senyawa tumbuhan itu berasal dari senyawa yang sama. Jadi semua terpenoid berasal dari molekul isoprena $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ dan kerangka karbonnya dibangun oleh penyambungan atau lebih satuan C_5 ini. Terpenoid terdiri dari beberapa macam senyawa, mulai dari komponen minyak atsiri, yaitu monoterpena dan seskuiterpena yang mudah menguap (C_{10} dan C_{15}), diterpena yang lebih sukar menguap (C_{20}), sampai senyawa yang tidak mudah menguap, yaitu triterpena dan steroid (C_{30}), serta pigmen karotenoid (C_{40}).

Secara kimia, terpenoid umumnya larut dalam lemak dan terdapat dalam sitoplasma sel tumbuhan. Biasanya terpenoid diekstraksi dari jaringan tumbuhan dengan eter minyak bumi, eter, atau kloroform, dan senyawa ini dapat dipisahkan secara kromatografi. Tetapi sering kali ada kesukaran sewaktu mendeteksi karena semuanya (kecuali karotenoid) tidak berwarna dan tidak ada pereaksi kromogenik semesta yang peka. Seringkali kita harus mengandalkan cara mendeteksi yang nisbi tidak khas pada plat TLC, yaitu penyemprotan dengan asam sulfat pekat diteruskan dengan pemanasan (Harborne, J.B., 1987).

2.3. Metode Isolasi dan Penentuan Kemurnian

Metode isolasi yang digunakan dalam penelitian ini adalah ekstraksi dengan cara maserasi, pemisahan dengan kromatografi sedangkan pemurnian

dengan metode kristalisasi dan rekristalisasi. Penentuan kemurnian senyawa dilakukan dengan metode kromatografi lapis tipis.

2.3.1 Soksletasi

Ekstraksi merupakan salah satu metode pemisahan yang sering dilakukan. Bahan-bahan yang digunakan untuk membuat parfum dan obat-obatan diisolasi dengan ekstraksi menggunakan pelarut organik. Ekstraksi dapat digunakan untuk mengisolasi senyawa-senyawa organik bahan alam.

Pelarut yang digunakan untuk ekstraksi harus memiliki sifat dapat melarutkan senyawa yang akan diekstraksi, memiliki titik didih yang rendah sehingga mudah dipisahkan, tidak bereaksi dengan pelarut lain, tidak mudah terbakar atau beracun, murah dan tidak larut dalam air. Untuk ekstraksi campuran padatan, seperti daun kering atau biji, padatan dibungkus dalam kertas saring dan ditempatkan di dalam alat ekstraksi sokslet (Williamson, dkk., 1987).

Prinsip dari alat sokslet yaitu: uap cairan penyari naik ke atas melalui pipa samping kemudian diembunkan kembali oleh pendingin bola, cairan turun kembali melalui tabung yang berisi serbuk simplisia. Cairan penyari sambil turun melarutkan zat aktif serbuk simplisia. Karena adanya sifon maka setelah cairan mencapai permukaan sifon, seluruh cairan akan kembali ke labu. Cara ini lebih menguntungkan karena uap panas tidak melalui serbuk simplisia tetapi melalui pipa samping (Anonim, 1986).

2.3.2. Maserasi

Maserasi merupakan cara penyarian yang sederhana. Maserasi dilakukan dengan cara merendam serbuk bahan dalam larutan penyari. Larutan penyari akan menembus dinding sel dan masuk ke dalam rongga sel yang mengandung zat aktif.

Zat aktif akan larut dan karena adanya perbedaan konsentrasi antara larutan dengan zat aktif di dalam sel dan di luar sel, maka larutan yang terpekat akan didesak keluar. Peristiwa tersebut berulang sehingga terjadi keseimbangan konsentrasi antara larutan di luar dan di dalam sel.

Keuntungan cara penyarian dengan maserasi adalah cara pengerjaan dan peralatan yang digunakan sederhana, mudah dan hasilnya pun cukup baik.

2.3.3. Kromatografi Kolom

Kromatografi kolom adalah salah satu metode pemisahan yang termasuk dalam kromatografi serapan. Perinsip pemisahan dari kromatografi kolom adalah perbedaan penyerapan senyawa-senyawa (dalam sampel yang akan dipisahkan) terhadap fase gerak dan fase diam.

Kecepatan bergerak dari suatu komponen tergantung pada berapa besar komponen tersebut terhambat terhadap penyerap dalam kolom. Fasa diam yang digunakan bisa berupa silika gel, alumina, selulosa, keisel guruh, celite.

Kromatografi kolom digunakan untuk memisahkan campuran senyawa. Dalam teknik ini, suatu kolom gelas vertikal dikemas dengan suatu adsorben polar dan suatu solven. Sempel ditambahkan melalui bagian atas kolom, dan suatu

solven dilewatkan melalui kolom untuk memisahkan sampel melalui adsorben ke penampung (Fessenden, 1983).

2.3.4. Kromatografi Lapis Tipis

Kromatografi lapis tipis (TLC) merupakan metode pilihan untuk memisahkan semua kandungan yang larut dalam lipid, yaitu lipid, steroid, karetenoid, kuinon, sederhana, dan kuinon.

Kromatografi lapis tipis adalah salah satu metode pemisahan yang cukup baik untuk senyawa-senyawa bahan alam. Lapisan yang memisahkan terdiri atas bahan berbutir-butir (sebagai fasa diam) dan ditempatkan pada penyangga berupa plat gelas, logam atau lapisan yang cocok. Campuran yang akan dipisah, berupa larutan, ditotolkan pada plat berupa bercak atau pita awal. Setelah plat atau lapisan ditaruh dalam bejana tertutup rapat yang berisi larutan pengembang yang cocok (sebagai fasa gerak), akan terjadi pemisahan selama perambatan kapiler atau pengembangan (Sastrohamidjoyo, H., 1991).

Kromatografi lapis tipis adalah suatu alat analitik dengan keuntungan-keuntungan sebagai berikut: sederhana, cepat, tidak mahal dan hanya memerlukan sejumlah kecil cuplikan. Kromatografi lapis tipis umumnya digunakan sebagai teknik analitik kualitatif, seperti mengecek jumlah senyawa dari suatu komponen atau memeriksa solven terbaik untuk digunakan pada kromatografi kolom atau sebagai pengujian awal identitas senyawa (dengan menotolkan pada plat senyawa yang sudah diketahui sebagai standar). Dengan kalibrasi, TLC dapat digunakan

sebagai teknik kuantitatif. Kerja preparatif dapat digunakan plat TLC yang berlapisan tebal (Harborne, J.B., 1987).

2.3.5. Kromatografi Gas

Kromatografi gas adalah suatu cara untuk memisahkan senyawa dengan melewati gas melalui fase diam. Jika fase diam berupa zat padat maka kromatografi ini disebut sebagai kromatografi gas padat (KGP), sedangkan jika fase diam berupa zat cair maka disebut sebagai kromatografi gas cair (KGC). Prinsip dasar pemisahan kromatografi gas adalah penyeparan cuplikan diantara dua fase, yaitu fase diam dan fase gerak yang berupa gas (McNair, H.M., 1988).

Penggunaan utama dari kromatografi gas adalah pada pemisahan senyawa atsiri, yaitu mono dan seskuiterpen, hidrokarbon dan senyawa belerang. Tetapi keatsirian kandungan tumbuhan yang bertitik didih tinggi dapat diperbesar dengan mengubahnya menjadi ester dan atau ester trimetilsilil, sehingga hanya ada sedikit saja golongan senyawa yang sama sekali tidak cocok untuk dipisahkan dengan kromatografi gas (Harborne, J.B., 1987)..

Bagian dari suatu kromatografi gas adalah:

1. tangki gas pembawa
2. pengendali aliran dan pengatur tekanan
3. lubang masuk cuplikan
4. kolom
5. detektor
6. perekam

7. termostat untuk lubang masuk cuplikan, kolom dan detektor

Pada kromatografi gas, komponen yang akan dipisahkan dibawa oleh gas lembam sebagai gas pembawa melalui kolom. Campuran cuplikan terbagi diantara gas pembawa dan pelarut tak atsiri sebagai fasa diam yang terdapat pada zat padat dengan ukuran partikel-partikel tertentu atau penyangga padat.

Pelarut akan menahan komponen secara selektif berdasarkan koefisien distribusinya sehingga terbentuk sejumlah pita yang berlainan pada gas pembawa dan dicatat sebagai fungsi waktu oleh detektor.

Keuntungan kromatografi gas adalah waktu analisis yang cepat, daya pisah baik, dapat melakukan analisis kuantitatif maupun kualitatif, kepekaan tinggi dan sederhana (McNair, H.M., 1988).

2.4. Identifikasi Senyawa Hasil Isolasi

2.4.1. Spektroskopi Infra Merah

Spektrofotometer infra merah merupakan alat/instrumen yang digunakan untuk mendeteksi gugus fungsional. Inti-inti atom yang terikat oleh ikatan kovalen mengalami getaran (vibrasi) atau osilasi (oscillation) dengan cara yang serupa dengan dua bola yang terikat oleh suatu pegas. Bila molekul menyerap radiasi infra merah, energi yang diserap menyebabkan kenaikan dalam amplitudo getaran atom-atom yang terikat. Jadi molekul berada dalam keadaan vibrasi tereksitasi (excited vibration state). Energi yang terserap ini akan dibuang dalam bentuk panas bila molekul itu kembali dalam keadaan dasar.

Keadaan vibrasi dari ikatan terjadi pada keadaan tetap atau terkuantitas tingkat-tingkat energi. Panjang gelombang eksak dari absorpsi oleh suatu ikatan tertentu bergantung pada macam getaran dari ikatan-ikatan tersebut. Oleh karena itu tipe ikatan yang berlainan (C–H, C–C, O–H dan sebagainya) menyerap radiasi infra merah pada panjang gelombang karakteristik yang berlainan. (Fessenden, 1986)

Pancaran infra merah pada umumnya mengacu pada bagian spektrum elektromagnetik yang terletak diantara daerah tampak dan daerah mikro. Bila suatu molekul menyerap radiasi infra merah maka energi yang diserap menyebabkan kenaikan dalam amplitudo getaran atom-atom yang terikat itu. (Silverstein, dkk, 1986).

Daerah spektrum infra merah yang banyak terjadi gerakan vibrasi dapat dibagi dalam tiga bagian:

1. Daerah infra merah dekat yang meliputi daerah bilangan gelombang 1250 - 4000 cm^{-1} (panjang gelombang 1,8-2,5 μm).
2. Daerah infra merah dasar meliputi daerah bilangan 4000-677 cm^{-1} (panjang gelombang 2,5-15 μm).
3. Daerah infra merah jauh meliputi daerah bilangan gelombang 677-50 cm^{-1} .

Dalam peralatan yang digunakan tersebut daerah infra merah dasar dibagi atas dua bagian yaitu daerah frekwensi gugus pada daerah bilangan gelombang 4000-2000 cm^{-1} (2,5-5 μm) dan daerah sidik jari (finger point) pada daerah bilangan gelombang 2000-650 cm^{-1} (5,0-15,4 μm) (Fessenden, 1983).

Daerah sidik jari spektra kebanyakan terdiri atas vibrasi ulur ikatan tunggal dan vibrasi tekuk dari sistem molekul dimana gerakan gesekan vibrasi atom atau ikatan kovalen yang membentuk kerangka molekul sangat peka (saling mempengaruhi) (Fessenden, 1983). Daerah tersebut dinamakan daerah sidik jari karena pada daerah itu setiap molekul mempunyai spektra yang berbeda dan spesifik. Pada daerah ini dengan perbedaan kecil dalam kerapatan elektron, konstituen atau struktur molekul dan memberikan perbedaan spektra yang mencolok pada distribusi puncak-puncak serapannya. Oleh karena itu bila spektra mempunyai penyesuaian yang tepat (close match) di daerah ini (serta daerah frekwensi gugus) maka hal ini merupakan bukti yang kuat bahwa senyawa yang memberikan kedua spektra ini adalah identik.

Pada daerah sidik jari karena energi vibrasi ikatan tunggal adalah hampir sama besarnya, maka akan terjadi interaksi kuat antara vibrasi berbagai ikatan tunggal yang saling berdekatan. Spektra serapan yang dihasilkan merupakan gabungan atau hasil dari berbagai interaksi ini dan tergantung pada struktur keseluruhan dari molekul yang bersangkutan.

Bentuk spektra pada daerah sidik jari biasanya rumit, sehingga sukar untuk dilakukan interpretasi spektra yang tepat di daerah ini, tetapi justru kerumitannya itu yang menjadikan daerah ini khas untuk identifikasi senyawa (Silverstein, dkk, 1986).

2.4.2. Spektroskopi Massa

Pada dasarnya spektroskopi massa adalah penguraian sesepora senyawa organik dan perekaman pola fragmentasi menurut massanya (Harborne, J.B., 1987).

Dalam spektroskopi massa sampel dimasukkan diuapkan dan diumpankan dalam suatu aliran yang berkesinambungan kedalam kamar pengion. Di dalam kamar pengion ini sampel melewati suatu aliran berenergi tinggi yang menyebabkan ionisasi beberapa molekul menjadi ion molekul. Ion molekul yang dihasilkan oleh pembombardiran elektron berenergi tinggi ini tidak stabil dan pecah menjadi fragmen kecil, baik berbentuk radikal bebas maupun ion-ion lainnya. Dalam sebuah spektrometer massa yang khas, fragmen yang bermuatan positif ini akan dideteksi.

Spektra massa ialah kelimpahan (jumlah relatif fragmen bermuatan positif yang berlainan) versus nisbah massa/muatan (m/e atau m/z) dari fragmen-fragmen itu. Muatan dari kebanyakan partikel yang dideteksi dalam suatu spektrometer massa ialah +1, nilai m/e untuk ion semacam ini sama dengan massanya. Oleh karena itu spektra massa adalah suatu rekaman massa dari suatu partikel versus kelimpahan relatif partikel itu. (Fessenden, 1986)

Komponen-komponen pada spektrometer massa adalah:

1. Sistem penanganan cuplikan
2. Ruang pengionan dan pemercepat
3. Tabung penganalisis dan magnet
4. Pengumpul ion dan penguat

5. Pencatat

Spektra massa dapat juga digabung langsung dengan kromatografi gas sehingga komponen-komponen yang terelusi langsung masuk ke dalam sumber ion, dan akan diperoleh spektra lengkap dari komponen-komponen tersebut (Wilcox, C.F., 1995).

