

## **BAB II**

### **TINJAUAN PUSTAKA**

#### **2.1 Cengkeh**

##### **2.1.1 Morfologi Tanaman Cengkeh**

Tanaman cengkeh (*Syzygium aromaticum*) merupakan tanaman dari famili Myrtaceae. Tanaman cengkeh dapat ditemukan di Negara India, Madagaskar, Sri Lanka, Indonesia dan Cina Selatan (Suha Mohamed Ibrahim *et al*, 2015).

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 20-30 meter dan cabang-cabangnya cukup lebat. Tanaman cengkeh memiliki daun tunggal, bertangkai, tebal, kaku, bentuk bulat telur sampai lanset memanjang, ujung runcing, pangkal meruncing, tepi rata, tulang daun menyirip, permukaan atas mengkilap, panjang 6-13,5 cm, lebar 2,5-5 cm, warna hijau muda atau cokelat muda saat masih muda dan hijau tua ketika tua (Mayuni, 2006).

Tanaman cengkeh mulai berbunga setelah berumur 4-6 tahun, tergantung pada jenis tanaman, pemeliharaan tanaman, dan kesuburan tanah. Bunga cengkeh bertangkai pendek umumnya memiliki panjang 12-19 mm berwarna hijau pada waktu muda, kemudian setelah cukup tua berwarna kemerahan dan akhirnya merah (Ketaren. 1985).

Tanaman cengkeh memiliki sifat yang khas karena semua bagian pohon mengandung minyak, mulai dari akar, batang, daun sampai bunga. Tanaman cengkeh selain menghasilkan bunga, juga menghasilkan limbah berupa gagang dan daun gugur. Jumlah daun gugur rata-rata per-10 pohon setiap minggu masing-

masing umur 5 dan 18 tahun adalah 4,53 dan 8,81 kg daun cengkeh kering dan dapat disuling untuk diambil minyaknya (Mayuni, 2006). Menurut Elvianto Dwi Daryono (2015), daun cengkeh yang gugur sebagai bahan baku minyak cengkeh sekitar 2.368.043 ton/tahun dengan luas lahan 455.393 ha.

### 2.1.2 Klasifikasi Tanaman Cengkeh

Kingdom	:	Plantae	
Divisio	:	Spermatophyta	
Sub-Divisio	:	Angiospermae	
Kelas	:	Dicotyledoneae	
Sub-Kelas	:	Choripetalae	
Ordo	:	Myrtales	
Famili	:	Myrtaceae	
Genus	:	Syzygium	
Spesies	:	<i>Syzygium aromaticum</i>	(Aishwarya., 2014)



Gambar 1. Tanaman Cengkeh

### 2.1.3 Kandungan Daun Cengkeh

Tanaman cengkeh memiliki kandungan minyak atsiri dengan jumlah yang cukup besar, baik dalam bunga, tangkai maupun daun (16-20%). Kandungan utama dari daun cengkeh adalah senyawa fenolik, tannin, saponin dan alkaloid (Barbara Sgorbini *et al*, 2015). Senyawa fenolik alami mengandung 1 gugus

hidroksi dan lebih banyak membentuk senyawa eter, ester ataupun glikosida daripada senyawa bebasnya. Kandungan terbesar dari daun cengkeh adalah eugenol, asetil eugenol dan kariofilen (Hardjono Sastrohamidjojo, 2004).

## 2.2 Destilasi

Destilasi atau penyulingan adalah suatu metode pemisahan bahan kimia berdasarkan perbedaan kecepatan atau kemudahan menguap (volatilitas) bahan atau didefinisikan juga teknik pemisahan kimia yang berdasarkan perbedaan titik didih. Dalam penyulingan, campuran zat dididihkan sehingga menguap, dan uap ini kemudian didinginkan kembali ke dalam bentuk cairan. Zat yang memiliki titik didih lebih rendah akan menguap lebih dulu. Metode ini merupakan termasuk unit operasi kimia jenis perpindahan massa. Penerapan proses ini didasarkan pada teori bahwa pada suatu larutan, masing-masing komponen akan menguap pada titik didihnya (Choirul Anwar, 1994).

Destilasi juga bisa dikatakan sebagai proses pemisahan komponen yang ditujukan untuk memisahkan pelarut dan komponen terlarutnya. Hasil destilasi disebut destilat dan sisanya disebut residu. Pada suatu peralatan destilasi umumnya terdiri dari suatu kolom, pemanas, kondensor, penampung refluks, pompa, *packed* (bahan isian kolom destilasi) dan alat pengukur suhu atau thermometer (Ria Amiriani dan Ria Yunisa Primasari, 2006).

Prinsip dari proses ini adalah campuran yang akan dipisahkan dimasukkan dalam alat destilasi. Dibagian bawah alat terdapat pemanas yang berfungsi untuk menguapkan campuran yang ada. Zat yang memiliki titik didih paling rendah dalam campurannya akan menguap terlebih dahulu. Uap yang terbentuk akan mengalir keatas dan terkondensasi pada kondensor dan membentuk cairan kembali lalu ditampung sebagai destilat (Choirul Anwar, 1994).

### 2.2.1 Macam-macam Proses Destilasi

Proses destilasi dibagi menjadi beberapa jenis, yaitu sebagai berikut :

#### a. Destilasi Sederhana

Destilasi sederhana adalah salah satu cara pemurnian zat cair yang tercemar oleh zat cair lain dengan perbedaan titik didih yang besar, sehingga zat pencemar atau pengotor akan tertinggal sebagai residu. Destilasi ini digunakan untuk memisahkan campuran cair-cair. Misalnya air-alkohol atau air-aseton.

#### b. Destilasi Fraksionisasi

Fungsi destilasi fraksionasi adalah memisahkan komponen-komponen cair, dua atau lebih, dari suatu larutan berdasarkan perbedaan titik didihnya. Destilasi ini juga dapat digunakan untuk campuran dengan perbedaan titik didih kurang dari 20°C dan bekerja pada tekanan atmosfer atau dengan tekanan rendah. Destilasi jenis ini digunakan pada industri minyak mentah, untuk memisahkan komponen-komponen dalam minyak mentah.

#### c. Destilasi Uap

Destilasi uap digunakan pada campuran senyawa-senyawa yang memiliki titik didih mencapai 200°C atau lebih. Destilasi uap dapat menguapkan senyawa-senyawa ini dengan suhu mendekati 100°C dalam tekanan atmosfer dengan menggunakan uap atau air mendidih. Sifat yang fundamental dari destilasi uap adalah dapat mendestilasi campuran senyawa di bawah titik didih dari masing-masing senyawa campurannya. Selain itu destilasi uap dapat digunakan untuk campuran yang tidak larut dalam air di semua temperatur, tetapi dapat didestilasi dengan air. Aplikasi dari destilasi uap adalah untuk mengekstrak beberapa produk alam seperti bromelin dari nanas, minyak citrus dari lemon dan untuk ekstraksi minyak parfum dari tumbuhan.

#### **d. Destilasi Vakum**

Distilasi vakum adalah distilasi yang tekanannya dioperasikan di bawah tekanan atmosfer. Prinsip ini didasarkan pada hukum fisika di mana zat cair akan mendidih di bawah titik didih normalnya apabila tekanan pada permukaan zat cair itu diperkecil atau vakum. Distilasi vakum biasanya digunakan jika senyawa yang ingin didistilasi tidak stabil, dengan pengertian dapat terdekomposisi sebelum atau mendekati titik didihnya atau campuran yang memiliki titik didih sangat tinggi (di atas 150°C) dengan menurunkan tekanan permukaan lebih rendah dari 1 atm, sehingga titik didihnya menjadi sangat rendah. Suhu yang digunakan untuk proses distilasi tidak perlu terlalu tinggi. Untuk memperkecil tekanan permukaan zat cair dipergunakan dengan alat jet ejector dan barometric condenser (Widayat *et al*, 2015).

Fungsi dari Destilasi Vakum untuk menurunkan titik didih sehingga tidak merusak komponen zat yang dipisahkan. Prinsip penurunan tekanan ini sangat cocok untuk pemurnian minyak atsiri untuk menghindari terjadinya *cracking* atau kerusakan pada minyak atsiri (Machmud Lutfi *et al*, 2013).

#### **2.2.2 Teknik Penyulingan Minyak Atsiri Cengkeh**

Minyak atsiri cengkeh dapat diperoleh dengan berbagai teknik penyulingan. Beberapa teknik penyulingan minyak cengkeh adalah sebagai berikut:

##### **1. Penyulingan dengan sistem rebus (*Water Distillation*)**

Cara penyulingan dengan sistem ini adalah dengan memasukkan bahan baku, baik yang sudah dilayukan, kering ataupun bahan basah ke dalam ketel penyuling yang telah berisi air kemudian dipanaskan. Uap yang keluar dari ketel dialirkan dengan pipa yang dihubungkan dengan kondensor. Uap yang merupakan campuran uap air dan minyak akan terkondensasi menjadi cair dan ditampung

dalam wadah, selanjutnya cairan minyak dan air tersebut dipisahkan dengan separator pemisah minyak untuk diambil minyaknya saja.

## 2. Penyulingan dengan air dan uap (*Water and Steam Distillation*)

Penyulingan dengan air dan uap ini biasa dikenal dengan sistem kukus. Cara ini sebenarnya mirip dengan sistem rebus, hanya saja bahan baku dan air tidak bersinggungan langsung karena dibatasi dengan saringan diatas air. Cara ini adalah yang paling banyak dilakukan pada dunia industri karena cukup membutuhkan sedikit air sehingga bisa menyingkat waktu proses produksi. Metode kukus ini biasa dilengkapi sistem kohobasi yaitu air kondensat yang keluar dari separator masuk kembali secara otomatis ke dalam ketel agar meminimkan kehilangan air. Melihat dari beberapa keadaan, tekanan uap yang rendah akan menghasilkan minyak atsiri berkualitas baik.

## 3. Penyulingan dengan uap langsung (*Direct Steam Distillation*)

Sistem ini bahan baku tidak kontak langsung dengan air maupun api namun hanya uap bertekanan tinggi yang difungsikan untuk menyuling minyak. Prinsip kerja metode ini adalah membuat uap bertekanan tinggi didalam boiler, kemudian uap tersebut dialirkan melalui pipa dan masuk ketel yang berisi bahan baku. Uap yang keluar dari ketel dihubungkan dengan kondensor. Cairan kondensat yang berisi campuran minyak dan air dipisahkan dengan separator. Penyulingan dengan metode ini biasa dipakai untuk bahan baku yang membutuhkan tekanan tinggi (Hardjono Sastrohamidjojo, 2004).

### **2.2.3 Sistem Refluk**

Pada sistem ini uap yang naik sedapat mungkin dikontakan dengan baik dengan cairan yang mengalir kembali .(refluks) dalam arah yang berlawanan. Pada saat kontak terjadi perpindahan massa dan panas. Komponen sukar

menguap yang terdapat dalam uap akan mengembun dalam cairan yang mengalir balik dan selanjutnya bersama cairan menuju kebawah. Komponen-komponen mudah menguap yang terdapat dalam cairan akan menguap dan selanjutnya bersama uap naik ke atas. Dengan cara ini konsentrasi komponen mudah menguap yang terdapat dalam uap akan meningkat dari bawah ke atas dan konsentrasi komponen sukar menguap yang terdapat dalam cairan yang mengalir ke bawah akan meningkat dari atas ke bawah.

Akibat dari penguapan dan kondensasi berulang dapat diperoleh pemisahan yang jauh lebih tajam dibanding dengan destilasi sederhana. Menurut Herry, 2004 sistem refluks memberi kesempatan cairan refluks untuk mengadakan kontak ulang dengan fasa uap dalam kolom sehingga:

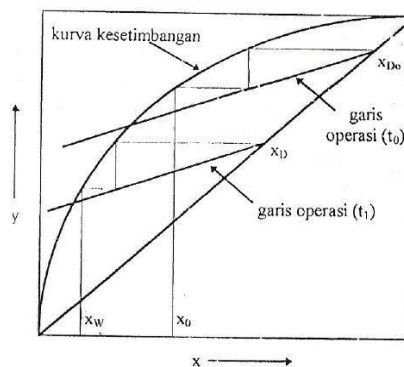
- a) Secara total, waktu kontak antarfasa semakin lama
- b) Perpindahan massa dan perpindahan panas akan terjadi kembali
- c) Distribusi suhu, tekanan dan konsentrasi di setiap fasa semakin uniform
- d) Terwujudnya keseimbangan semakin didekati

Perbandingan antara kuantitas kondensat yang dikembalikan ke kolom (kuantitas refluks) per satuan waktu terhadap kuantitas destilat yang diambil per satuan waktu disebut perbandingan refluks dan merupakan besaran penting. Perbandingan refluks perlu ditetapkan untuk memperoleh proses pemisahan yang baik. Perbandingan diambil berdasarkan penilaian dari segi ekonomi. Perbandingan ini bergantung pada jenis dan komposisi cairan yang akan dipisahkan juga kemurnian destilat yang diinginkan .

Tabel 1. Perbandingan Refluks

Perbandingan refluks	Kuantitas Refluks Per Satuan Waktu	Kuantitas Destilat Per Satuan Waktu
0 (0 : -)	Tak ada refluks	Hanya pengambilan
0,1 (1 : 10)	1 Bagian	10 Bagian
1 (1 : 1)	1 Bagian	1 Bagian
10 (10 : 1)	10 Bagian	1 Bagian
$\infty$ ( $\infty$ : 0)	Hanya refluks	Tak ada pengambilan

Untuk saat tertentu, hubungan operasi dan kesetimbangan dalam kolom destilasi dapat digambarkan pada diagram *McCabe- Thiele*.



Gambar 2. Diagram McCabe-Thiele

Pada saat awal operasi ( $t=t_0$ ), komposisi cairan di dalam reboiler dinyatakan dengan  $x_0$ . Jika cairan yang mengalir melalui kolom tidak terlalu besar dibandingkan dengan jumlah cairan di reboiler dan kolom memberikan dua tahap pemisahan teoritik, maka komposisi distilat awal adalah  $x_D$ . Komposisi ini dapat diperoleh dengan membentuk garis operasi dengan kemiringan  $L/V$  dan mengambil dua buah tahap kesetimbangan antara garis operasi dan garis kesetimbangan seperti yang ditunjukkan pada gambar 4. Pada waktu tertentu setelah operasi ( $t=t_1$ ), komposisi cairan di dalam reboiler adalah  $x_W$  dan komposisi distilat adalah  $x_D$ . Karena refluks dipertahankan tetap, maka  $L/V$  dan tahap teoritik tetap (Herry, 2004).



Secara umum, persamaan garis operasi adalah sbb :

$$y_i = \frac{L}{V}x_1 + \frac{D_x D_i}{V} \quad \text{untuk waktu ke-}i \quad (1)$$

Persamaan (1) jarang digunakan dalam praktek karena melibatkan besaran L dan V yaitu laju alir cairan dan uap yang mengalir di dalam kolom. Dengan mendefinisikan nisbah refluks, R, sebagian  $R = L/D$ , maka persamaan (1) dapat diubah menjadi :

$$y_i = \frac{R}{R+1}x_i + \frac{x_D}{R+1} \quad (2) \quad (\text{Herry, 2004})$$

Waktu yang diperlukan untuk distalasi curah menggunakan kolom rektifikasi dengan refluks konstan dapat dihitung melalui neraca massa total berdasarkan laju penguapan konstan, V, seperti ditunjukkan berikut ini :

$$t = \frac{w_D - w}{v \left(1 - \frac{L}{V}\right)} \quad (3)$$

### 2.3 Minyak Atsiri

Minyak atsiri merupakan minyak dari bagian tanaman, seperti daun, bunga, buah, biji, batang atau kulit dan akar. Komponen minyak atsiri secara umum mudah menguap sehingga banyak yang menyebut minyak terbang. Minyak atsiri disebut juga etherial oil atau minyak eteris karena bersifat seperti eter, dalam bahasa internasional biasa disebut essential oil (minyak essen) karena bersifat khas sebagai pemberi aroma/bau. Minyak atsiri dalam keadaan segar dan murni umumnya tidak berwarna, namun pada penyimpanan yang lama warnanya berubah menjadi lebih gelap. Minyak atsiri bersifat mudah menguap karena titik uapnya rendah sebagaimana minyak lainnya, sebagian besar minyak atsiri tidak larut dalam air dan pelarut polar lainnya. Secara kimiawi, minyak atsiri tersusun dari campuran yang rumit berbagai senyawa, namun suatu senyawa tertentu memberi suatu aroma yang khas. Minyak atsiri sebagian besar termasuk dalam

golongan senyawa organik terpena dan terpenoid yang bersifat larut dalam minyak atau lipofil (Guenther, 1987).

### **2.3.1 Sifat-Sifat Minyak Atsiri**

Adapun sifat-sifat minyak atsiri yang diketahui yaitu tersusun oleh bermacam-macam komponen senyawa. Memiliki bau khas, umumnya bau ini mewakili bau tanaman asalnya. Bau minyak atsiri satu dengan yang lain berbeda-beda, sangat tergantung dari macam dan intensitas bau dari masing-masing komponen penyusunnya. Mempunyai rasa getir, kadang-kadang berasa tajam, menggigit, memberi kesan hangat sampai panas, atau justru dingin ketika terasa di kulit, tergantung dari jenis komponen penyusunnya. Dalam keadaan murni (belum tercemar oleh senyawa lain) mudah menguap pada suhu kamar. Bersifat tidak stabil terhadap pengaruh lingkungan, baik pengaruh oksigen udara, sinar matahari (terutama gelombang ultra violet) dan panas, karena terdiri dari berbagai macam komponen penyusun. Bersifat tidak bisa disabunkan dengan alkali dan tidak bisa berubah menjadi tengik (*rancid*). Bersifat optis aktif dan memutar bidang polarisasi dengan rotasi yang spesifik. Mempunyai indeks bias yang tinggi. Pada umumnya tidak dapat bercampur dengan air, dapat larut walaupun kelarutannya sangat kecil, tetapi sangat mudah larut dalam pelarut organik (Guenther, 1987).

### **2.3.2 Golongan Minyak Atsiri**

Komponen minyak atsiri adalah senyawa yang menentukan aroma yang khas serta sifat kimia dan fisika minyak. Minyak atsiri dibagi menjadi beberapa golongan sebagai berikut:

1. Minyak atsiri hidrokarbon

Minyak atsiri kelompok ini komponen penyusunnya sebagian besar terdiri dari senyawa-senyawa hidrokarbon, misalnya: Minyak terpenin diperoleh dari

tanaman-tanaman bermarga pinus (famili Pinaceae). Kegunaannya dalam farmasi adalah sebagai obat luar, melebarkan pembuluh darah kapier, dan merangsang keluarnya keringat (Guenther, 1987).

## 2. Minyak atsiri alkohol

Minyak pipermin merupakan minyak atsiri alkohol yang penting diantara minyak atsiri alkohol yang lain. Minyak ini dihasilkan oleh daun tanaman *Mentha piperita* Linn, dimana daun segar mengandung minyak atsiri sekitar 1%, juga mengandung resin dan tanin. Sementara daun yang telah dikeringkan mengandung 2% minyak permen. Sebagai penyusun utamanya adalah mentol. Pada bidang farmasi digunakan sebagai anti gatal, bahan pewangi dan pelega hidung tersumbat. Sementara pada industri digunakan sebagai pewangi pasta gigi (Guenther, 1987).

## 3. Minyak atsiri fenol

Minyak cengkeh merupakan minyak atsiri fenol. Minyak ini diperoleh dari tanaman *Eugenia caryophyllata* atau *Syzygium caryophyllum* (famili Myrtaceae). Bagian yang dimanfaatkan bunga dan daun. Namun demikian bunga lebih utama dimanfaatkan karena mengandung minyak atsiri sampai 20%. Minyak cengkeh, terutama tersusun oleh eugenol, yaitu sampai 95% dari jumlah minyak atsiri keseluruhan. Selain eugenol, juga mengandung asetil-eugenol, beberapa senyawa dari kelompok seskuiterpen, serta bahan-bahan yang tidak mudah menguap seperti tanin, lilin, dan bahan serupa damar. Kegunaan minyak cengkeh antara lain obat mulas, menghilangkan rasa mual dan muntah (Guenther, 1987).

## 4. Minyak atsiri eter fenol

Minyak adas merupakan minyak atsiri eter fenol. Minyak adas berasal dari hasil penyulingan buah *Pimpinella anisum* atau dari *Foeniculum vulgare* (famili

Apiaceae atau Umbelliferae). Minyak yang dihasilkan, terutama tersusun oleh komponen-komponen terpenoid seperti anetol, sineol, pinena dan felandrena. Minyak adas digunakan dalam pelengkap sediaan obat batuk (Guenther, 1987).

#### 5. Minyak atsiri oksida

Minyak kayu putih merupakan minyak atsiri oksida. Diperoleh dari isolasi daun *Melaleuca leucadendron* L (famili Myrtaceae). Komponen penyusun minyak atsiri kayu putih paling utama adalah sineol (85%) (Guenther, 1987).

#### 6. Minyak atsiri ester

Minyak gondopuro merupakan atsiri ester. Minyak atsiri ini diperoleh dari isolasi daun dan batang *Gaultheria procumbens* L (famili Erycaceae). Komponen penyusun minyak ini adalah metil salisilat yang merupakan bentuk ester. Minyak ini digunakan sebagai korigen odoris, bahan farfum, dalam industri permen, dan minuman sebagai tidak beralkohol (Guenther, 1987).

### 2.4 Minyak cengkeh

Daun cengkeh yang dan kering mengandung 3,0 sampai 4,3% minyak atsiri. Sekitar 1.000 kg daun akan menghasilkan minyak daun cengkeh sebanyak 20-25 kg atau 2-2,5%. Untuk mendapatkan rendemen minyak atsiri yang memenuhi standar perdagangan dipengaruhi oleh perlakuan bahan sebelum disuling dan kondisi penyulingan. Kandungan utama dalam minyak cengkeh adalah eugenol (Ketaren, 1985).



Gambar 3. Minyak cengkeh

Minyak daun cengkeh (*clove oil*) dapat dijadikan suatu komoditi ekspor Indonesia. Ekspor minyak atsiri dari Indonesia mampu mencukupi 60% kebutuhan dunia, namun kebutuhan eugenol di Indonesia masih mengimpor dari Negara lain. Minyak pada pasar dunia berharga US \$ 4,75/kg dan harga eugenol US \$ 7,80/kg. Dari data tersebut dapat dilihat perbedaan harga antara minyak cengkeh dan eugenol sehingga perlu adanya upaya untuk peningkatan kadar eugenol pada minyak cengkeh agar nilai ekonominya lebih meningkat (Elvianto Dwi Daryono, 2015).

#### 2.4.1 Komposisi Kimia Minyak Cengkeh

Komponen utama minyak daun cengkeh adalah terpena dan turunannya. Komponen inilah yang terpenting dalam kegiatan industri seperti dalam parfum, flavour, obat-obatan, cat, plastik, dan lain-lain. Kandungan yang ada dalam minyak cengkeh yaitu eugenol, eugenol asetat dan caryophyllene, isoeugenol, metil eugenol, dan metil salisilat (Lai-Hao Wang dan Wei-Chien Sung, 2011).

Tabel 2. Komposisi Utama Minyak Daun Cengkeh

Zat Kimia	Kadar (%)
Eugenol	70-90
Eugenol Asetat	7-17
Kariopilen	5-12

(Guenther, 1950)

Tabel 3. Syarat Mutu Minyak Daun Cengkeh

Spesifikasi	Nilai
Bobot Jenis 25/25°C	1,0360-1,0460
Indeks bias 20°C	1,5310-1,5350
Kadar Eugenol (%)	84-88
Minyak pelican	negatif
Minyak lemak	negatif
Kelarutan daam alkohol 70%	1:2

(Departemen Perindustrian, 1982)

Minyak daun cengkeh yang baru disuling berwarna kuning tetapi cenderung akan berubah warna menjadi ungu tua bila disimpan lama dalam bejana yang terbuat dari besi, mempunyai aroma yang khas dan bila terkena kulit akan terasa panas (Fitri Nyoman, 2006).

Sifat kimiawi dan efek farmakologis dari minyak daun cengkeh adalah hangat, rasanya tajam, aromatik, berkhasiat sebagai perangsang (stimulant), antiseptik, dan analgesik lokal (Mayuni, 2006).

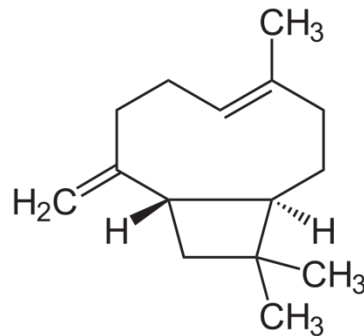
#### **2.4.2. Kegunaan Minyak Daun Cengkeh**

Minyak cengkeh banyak dimanfaatkan oleh dokter gigi sebagai penghilang rasa sakit, selain itu juga dapat menghangatkan badan dan melancarkan sirkulasi darah. Minyak daun cengkeh juga berkhasiat sebagai anti bakteri alami, digunakan dalam industri parfum, industri farmasi, industri bahan makanan dan minuman, serta sebagai bahan campuran rokok kretek. Senyawa eugenol yang merupakan komponen utama dari minyak daun cengkeh dapat digunakan sebagai bahan baku vanillin sintetis (Fitri Nyoman, 2006).

### **2.5 Kariofilen**

#### **2.5.1 Deskripsi Kariofilen**

Kariofilen  $C_{15}H_{24}$  dibedakan atas tiga nama, yaitu  $\alpha$ -,  $\beta$ - dan  $\gamma$ - kariofilen (Barton, et.al., 1952). Nama  $\alpha$ -kariofilen telah diganti dengan nama humulen (I),  $\beta$ -kariofilen dinamakan kariofilen (II), sedangkan  $\gamma$ -kariofilen disebut isokariofilen (III). Kariofilen memiliki massa molar  $204,36 \text{ g.mol}^{-1}$ , densitas  $0,9052 \text{ g/cm}^3$ , dan titik didih  $254\text{-}257^\circ\text{C}$



Gambar 4. Struktur  $\beta$ -Kariofilen

Di dalam minyak cengkeh terdapat  $\alpha$ - dan  $\beta$ -kariofilen dengan jumlah 5% - 12%. Menurut Guenther kandungan kariofilen dalam minyak cengkeh ada 10-20%.  $\beta$ -kariofilen adalah jenis terpenoid yang dikenal sebagai sesquiterpenoid.  $\beta$ -kariofilen berguna sebagai zat anti-inflamasi. Dalam penelitian sebelumnya dapat mengurangi peradangan usus pada tikus. Selain itu  $\beta$ -kariofilen juga berfungsi untuk mempengaruhi jalur PGE-1 (prostaglandin E1). Prostaglandin adalah hormon eicosanoids yang dihasilkan dari asam lemak arakidonat, yang dikenal dengan penggunaan pro-inflamasi di jalur eikanoanoida.

Sejak tahun 1834, penelitian tentang  $\beta$ -kariofilen maupun  $\beta$ -kariofilen oksida menghasilkan bahwa komponen-komponen ini dapat digunakan sebagai senyawa antikarsinogen juga turunanya dapat digunakan sebagai parfum. Yang *et al.* mengemukakan bahwa  $\beta$ -kariofilen oksida merupakan salah satu seskuiterpenoida yang terdapat pada tumbuh-tumbuhan.

Identifikasi humulen dan  $\beta$ - kariofilen dari minyak daun cengkeh dapat dilakukan dengan membandingkan spektra massa kedua senyawa tersebut dengan spektra massa dan spektra yang terdapat dalam perpustakaan yang tersimpang di dalam komputer (Anderson dan Van Sydow 1964).

### 2.5.2 Kegunaan Kariofilen

Kariofilena merupakan komponen kedua terbanyak dalam minyak daun cengkeh dengan kadar sekitar 10%, mempunyai banyak kegunaan baik secara langsung maupun senyawa turunannya. Kariofilena asetat digunakan sebagai bahan kosmetik dan parfum (Opdyke, 1974); kariofilena alkohol digunakan sebagai bahan untuk membuat parfum berbau kayu (Mussinan *et al.*, 1980); kariofilena alkohol digunakan untuk menarik atau memikat *Collops vittatus* jantan, kumbang ladang kapas di Arizona (Flint *et al.*, 1981); tetrahidrokariofilenon merupakan penyusun bahan kosmetik (Brunke dan Rojahn, 1989); kerangka kariofilena diduga dapat digunakan sebagai bahan awal untuk membuat beberapa seskueterpena trisiklik yang merupakan bahan anti biotik *Punctatin A, D, E, dan F* (Abraham *et al.*, 1990); kariofilena minyak cengkeh merupakan anti karsinogenik yang penting (Zheng *et al.*, 1992); campuran kariofilena dengan indol efektif untuk membunuh *Streptococcus mutans*, bakteri penyebab karies gigi (Muroi dan Kubo, 1993); kariofilena sangat baik untuk membunuh *Propionibacterium acnes*, bakteri *gram-positive* yang sangat efektif (Muroi *et al.*, 1993 dan Kubo *et al.* 1994); campuran epoksida kariofilena dengan epoksida humelena merupakan insektisida biologi (Tahid dan Connolly, 1994); serta metoksi klovanol (turunan kariofilena) merupakan penghambat tumbuhnya tanaman patogen *Botrytis cinerea* (Collado, *et al.*, 1997).

### 2.5.3 Isolasi Kariofilen

Isolasi Kariofilen dengan cara sejumlah minyak daun cengkeh hasil destilasi ulang ditambahkan dengan larutan NaOH. Jumlah mol NaOH yang digunakan harus proporsional dengan kandungan eugenol dalam minyak daun cengkeh, reaksi ini hanya eugenol yang bereaksi dengan NaOH membentuk Na-



eugenolat yang larut dalam air. Setelah reaksi berlangsung akan diperoleh dua lapisan. Lapisan atas merupakan senyawa atau komponen dalam minyak daun cengkeh selain eugenol. Lapisan bawah yang mengandung eugenol dipisahkan dari lapisan atas. Lapisan atas yang mengandung Kariofilen diekstraksi dengan petroleum eter. Setelah petroleum eter dihilangkan, residu yang mengandung karofiien di destilasi dengan pengurangan tekanan. Fraksi dengan titik didih 85-102°C/ 6 mmHg (kariofilen “kotor”)(Sastrohamidjojo, 2004).

## 2.6 Kualitas Minyak Atsiri

### 2.6.1 Berat Jenis

Berat jenis adalah perbandingan relatif antara massa jenis sebuah zat dengan massa jenis air\_murni pada suhu yang sama. Semakin tinggi massa jenis suatu benda, maka semakin besar pula massa setiap volumenya. Massa jenis rata-rata setiap benda merupakan total massa dibagi dengan total volumenya.

$$\text{Massa Jenis} = \frac{(\text{berat piknometer isi} - \text{berat piknometer kosong})}{\text{volume piknometer}}$$

$$\text{Berat Jenis} = \frac{\text{massa jenis bahan}}{\text{massa jenis air}}$$

(Guenther, 1990)

### 2.6.2 Kelarutan dalam Alkohol

Guenther (1990) menyatakan, minyak atsiri kebanyakan larut dalam alkohol dan jarang larut dalam air, maka kelarutannya dapat mudah diketahui dengan menggunakan alkohol pada berbagai tingkat konsentrasi. Kelarutan dalam alkohol dapat dihitung dari banyaknya alkohol yang ditambahkan pada minyak daun cengkeh, sehingga terlarut secara sempurna yang ditandai dengan tercampurnya larutan secara merata, tidak bergumpal dan apabila alkohol ditambahkan terus menerus maka larutan akan semakin jernih. Minyak bunga

tanaman cengkeh larut dengan etanol 95% dengan perbandingan 1:2 yaitu 1 ml minyak daun cengkeh diperlukan 2 ml etanol, sehingga diperoleh larutan yang jernih. Semakin mudah minyak daun tua tanaman cengkeh larut dalam alkohol maka semakin mudah pula minyak diencerkan. Guenther (1990) menyatakan bahwa penentuan kelarutan minyak tergantung pada kecepatan daya larut dengan kualitas minyak. Biasanya minyak yang kaya akan komponen oxygenated lebih mudah larut dalam alkohol, contoh: alkohol, aldehid, keton dan fenol.

### 2.6.3 Penentuan Kadar Lapisan Atas Hasil Saponifikasi

Penentuan kadar Lapisan Atas Hasil Saponifikasi dapat dilakukan dengan memasukkan 10 ml minyak daun cengkeh dalam labu cassia atau gelas ukur, lalu ditambahkan larutan NaOH 1 N dan dikocok selama 5 menit. Campuran didiamkan selama 1 jam dan kadar Lapisan Atas Hasil Saponifikasi dapat dihitung dari jumlah minyak yang larut dalam NaOH. Kadar Lapisan Atas Hasil Saponifikasi dapat dihitung dengan rumus sebagai berikut:

$$\text{Kadar Lapisan Atas Hasil Saponifikasi} = \frac{(10 - \text{volume lapisan atas})}{10} \times 100\%$$

(Eni Hayani dan Abdul Gani, 2002)

### 2.6.4 Analisa GC-MS

Analisa GC-MS dilakukan untuk mengetahui pengaruh fermentasi terhadap kandungan dan komposisi senyawa-senyawa yang terkandung dalam minyak daun cengkeh. Komponen utama penyusun minyak daun cengkeh adalah eugenol campuran dan *Caryophyllene* serta turunannya (Vivi Nurhadianty.dkk, 2017)