

IDENTIFIKASI KANDUNGAN SENYAWA α -pinene DALAM MINYAK KAYU PUTIH DENGAN MENGGUNAKAN SPEKTROSKOPI INFRAMERAH DEKAT (NIRs)

Gian Kirana Efruan¹, Martanto Martosupono², Ferdy S. Rondonuwu^{3*}

^{1,2}Program Pascasarjana-Magister Biologi Universitas, Kristen Satya Wacana Salatiga

³Program Studi Fisika-Fakultas Sains dan Matematika, Universitas Kristen Satya Wacana Salatiga

*ferdy@staff.uksw.edu

ABSTRAK

Kualitas minyak kayu putih sangat bergantung pada kadar kandungan 1,8 sineol. Penambahan senyawa lain dapat menurunkan kualitas minyak kayu putih. Selama ini, metode yang digunakan untuk menguji kemurnian minyak kayu putih masih sangat konvensional sehingga membutuhkan waktu yang lama, dan menyisihkan limbah bahan-bahan kimia kadang-kadang memerlukan biaya yang mahal. Pada studi ini, minyak kayu putih dikarakterisasi dengan menggunakan Spektroskopi inframerah dekat (NIRs) dan analisis kandungan senyawa penyusun menggunakan Kromatografi gas-spektroskopi massa (KG-SM). Hasil dari penelitian ini diperoleh karakter NIRs minyak kayu putih murni yang berbeda dengan minyak terpentin murni. Diketahui perbedaan puncak spektra yang berbeda dari minyak terpentin yang tidak dimiliki minyak kayu putih adalah pada bilangan gelombang 5620 cm^{-1} yang menunjukkan adanya kandungan α -pinene dari minyak terpentin di dalam minyak kayu putih. Kandungan senyawa penyusun yang diperoleh dari analisa dengan menggunakan KG-SM menunjukkan kandungan utama minyak kayu putih murni adalah 72.11% 1,8 sineol. Dengan demikian, kemurnian minyak kayu putih dapat diketahui dalam waktu singkat dan akurat dengan menggunakan NIRs, tanpa membutuhkan biaya yang mahal.

Kata kunci: Minyak Kayu putih, 1,8 sineol, α -pinene, NIRs, KG-SM

ABSTRACT

The cajeput oil quality depends on 1,8 cineole content. Additional compound on it will degrade the quality of cajeput oil. So far, the method used to test essential cajeput oil still used conventional method takes a long time, derive waste of chemical substance, and even will take a high cost on it as well. On this study, cajeput oil characterized by Near Infrared Spectroscopy (NIRs) and content analysis of constituent compound using Gas Chromatography Mass Spectroscopy (GC-MS). There were difference between is NIRs characteristics of essential cajeput oil compared with essential turpentine oil. It is known that the different of spectrum peak of turpentine oil which is not exist in cajeput oil is on 5620cm^{-1} wave number, shows the content of α -pinene from turpentine oil on cajeput oil. The content of constituent compound derived from the analysis using GC-MS shows major content of cajeput oil is 72.11% 1.8 cineole. So that, the essential of cajeput oil can be known in a short and accurate timing by NIRs, without any high cost.

Key Word: Cajeput oil, 1.8 cineole, α -pinene, NIRs, GC-MS

PENDAHULUAN

Minyak kayu putih merupakan salah satu minyak atsiri yang dihasilkan Indonesia yang memiliki bau yang khas dan berkhasiat serta merupakan salah satu produk kehutanan yang telah dikenal luas oleh masyarakat. Minyak kayu putih diekstrak dari daun dan

ranting *M. leucadendra* dan mengandung sineol ($\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$) yang merupakan kandungan utama, juga bentuk alkohol dari terpineol ($\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{OH}$), dan beberapa jenis terpen seperti α -pinene, valerat dan benzoat aldehyd. Badan Standar Nasional Indonesia (BSNI) menetapkan kandungan sineol dalam minyak

kayu putih harus berkisar antara 50-65%. Standar ini merupakan salah satu indikator penentuan kemurnian minyak kayu putih. Tingkat kemurnian minyak kayu putih sangat berpengaruh terhadap manfaatnya bagi konsumen. Penambahan senyawa lain dapat menurunkan kualitas dan kemurnian sehingga menurunkan khasiatnya. Khasiat minyak kayu putih adalah mengurangi sakit kepala, sakit gigi, rematik, kejang, anti nyamuk (Ogata, 1969), pengusir kecoak (*Periplaneta americana*) (Scriven & Meloan, 1984), sebagai fumigan (Lee, *et al.*, 2003), pelancar peredaran darah tanpa mengganggu pernafasan kulit (Agustina, 2010), dan anti-mikroba (Randrianarivelo, *et al.*, 2009; Bosnic, *et al.*, 2006), analgesik dan anti-inflamasi (Asanova, *et al.*, 2003; Silva, *et al.*, 2003), sebagai sitotoksik dan antitumor (Asanova, *et al.*, 2003), mengurangi batuk pada penderita bronchitis akut dalam pengobatan selama empat hari (Fischer & Dethlefsen, 2013).

Penentuan kemurnian minyak kayu putih selama ini dilakukan dengan menguji sifat fisiko-kimia, yaitu dengan mengetahui kandungan senyawa penyusun dengan menggunakan Kromatografi Gas-Spektroskopi Massa (KG-SM), pengujian berat jenis, putaran optik, kelarutan dalam alkohol, dan indeks bias. Uji khusus lainnya dapat pula dilakukan, misalnya penentuan kadar eter, penentuan total alkohol, titik beku, dan residu penguapan. Pemeriksaan secara organoleptik biasanya dilakukan dengan cara mencium bau dari minyak yang menguap di atas kertas kembang (*blotting paper*) (Ketaren, 1985; Guenther, 1950). Cara-cara pengujian kemurnian minyak kayu putih ini membutuhkan waktu yang lama, dan menyisahkan limbah bahan-bahan kimia, juga biaya yang mahal. Metode ini belum mendukung kebutuhan pengukuran cepat dan *online* pada industri minyak atsiri.

Salah satu metode yang potensial untuk kebutuhan tersebut adalah spektroskopi inframerah dekat atau NIRs. Spektrum NIR membaca senyawa organik maupun an-organik kimia yang memiliki pola serapan yang khas dan berbeda satu dengan lainnya pada setiap panjang gelombang infra merah yang diberikan, dan menguntungkan karena menawarkan teknik pengujian secara nondestruktif (*nondestructive testing*, NDT)

untuk mengevaluasi sifat fisis, mekanis, dan kimia. Prinsip spektroskopi NIR mengandalkan serapan atau penyerapan tak-harmonik dari pergerakan ikatan kimia yang menyebabkan vibrasi molekul dengan bilangan gelombang transisi pada daerah inframerah dimana overton dan kombinasi vibrasi (termasuk *stretching* dan *deformation*) berada pada betangan inframerah dekat (Karlinasari, *et al.*, 2014). Bünning-Pfaue & Kehraus (2001) juga menyatakan bahwa metode spektroskopi NIR dapat dipercaya, tidak mahal, cepat, dan dapat memberikan penanda unik senyawa-senyawa produk. Untuk itu, kandungan minyak kayu putih diharapkan dapat dianalisis menggunakan spektroskopi NIR untuk memudahkan cara pengujian di masa mendatang dan tidak membutuhkan biaya yang mahal. Di sisi lain, kandungan minyak kayu putih akan diukur dengan menggunakan Kromatografi Gas-Spektroskopi Massa (KG-SM).

METODE PENELITIAN

Sampel yang digunakan adalah minyak kayu putih yang disuling dari tumbuhan *Melaleuca leucadendra* yang diperoleh dari penyulingan rakyat merek Eriwakang di Desa Suli, Kecamatan Salahutu, Kabupaten Maluku Tengah, empat produk minyak kayu putih yang beredar di pasaran, dan minyak terpentin murni.

Pemurnian Minyak Kayu Putih

Minyak kayu putih yang disuling dari tumbuhan *M. leucadendra* dan diperoleh dari penyulingan rakyat Cap Eriwakang di Desa Suli, Kecamatan Salahutu-Kabupaten Maluku Tengah dimurnikan dengan metode kimiawi yaitu menggunakan garam natrium sulfat anhidrat (Na_2SO_4) dan apabila warna minyak atsiri menjadi lebih cerah dari sebelumnya menunjukkan proses pemurnian sudah selesai.

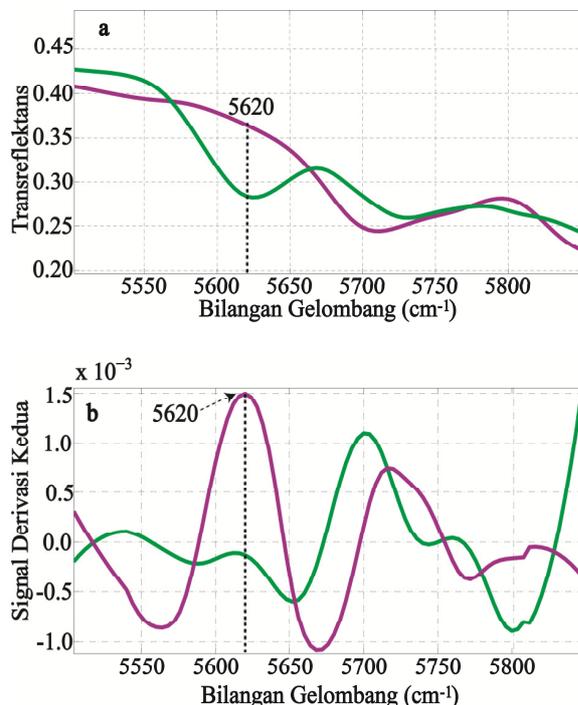
Karakterisasi menggunakan NIRs

Pengukuran kadar komponen senyawa minyak kayu putih murni, empat produk minyak kayu putih yang beredar di pasaran, dan minyak terpentin murni, menggunakan *spektrometer near Infrared* NIRFLEX solid N-500 buatan BUCHI. Teknik pengukuran yang dipakai adalah transreflektans dimana sampel sebanyak 2 ml diletakan pada cawan petri dan

ditutup dengan reflektor. Sampel dibawah reflektor memiliki ketebalan 0.3 mm. Sampel dipindai sebanyak 21 kali pada bentangan bilangan gelombang 5500-5850 cm^{-1} kemudian dirata-ratakan untuk mendapatkan rasio signal/derau (s/n ratio) yang baik. Resolusi spektrum pada pengukuran ini adalah 4 cm^{-1} . Baseline dikoreksi dengan melakukan derivatif pertama sedangkan peningkatan daya pisah ditingkatkan dengan melakukan derivatif kedua. Setiap langka derivatif diawali dengan perataan (*smoothing*) spektrum menggunakan teknik Savitzky-Golay polinomial orde 3 dengan pemingkaian sebesar 11.

Identifikasi Kandungan dengan Menggunakan KG-SM

Komponen-komponen penyusun minyak kayu putih dari tumbuhan *M. leucadendra* yang diperoleh dari penyulingan rakyat Cap Eriwakang, empat produk minyak kayu putih di pasaran, dan minyak terpentin murni diidentifikasi dengan menggunakan KG-SM SHIMADZU QP-5000. Jenis kolom yang digunakan adalah Rastek RXi-5MS,



Gambar 1. (a) Spektrum transreflektans (b) Spektrum signal derivasi kedua. Spektrum minyak kayu putih murni ditunjukkan dengan warna hijau dan spektrum minyak terpentin murni ditunjukkan dengan warna ungu.

panjang 30 m, ID 0.25 mm. Kondisi pengoperasian alat menggunakan gas pembawa helium dengan kecepatan alir 0.3 ml/menit dan tekanan kolom 13.7 kPa. Suhu pemanasan kolom 70.0 $^{\circ}\text{C}$, model injeksi split. Total aliran: 80 ml/menit, aliran kolom 0.50 ml/menit serta kelajuan linier 25.9 cm/detik.

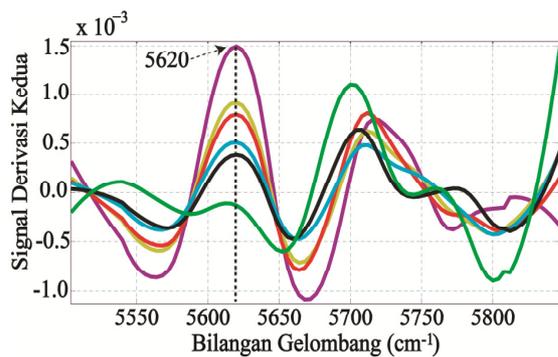
HASIL DAN PEMBAHASAN

Analisis Menggunakan NIRs

Spektrum transreflektans dan spektrum signal derivasi kedua minyak kayu putih murni dan minyak terpentin murni ditunjukkan pada Gambar 1.

Pada spektrum transreflektans, serapan ditunjukkan oleh lembah. Spektrum transreflektans minyak kayu putih murni dan minyak terpentin murni menunjukkan pola spektra yang berbeda yaitu spektrum minyak terpentin menunjukkan adanya lembah yang mengindikasikan adanya serapan pada bilangan gelombang 5620 cm^{-1} , namun pada spektrum minyak kayu putih hampir tidak terlihat adanya bentuk lembah pada bilangan gelombang tersebut, dan ditunjukkan pada Gambar 1(a).

Pada spektrum transreflektans minyak kayu putih murni tidak menunjukkan adanya serapan pada 5620 cm^{-1} , ini sangat berguna untuk mendeteksi minyak terpentin yang dicampurkan pada minyak kayu putih. Identifikasi puncak 5620 cm^{-1} menggunakan Workman & Wayer (2007) menunjukkan serapan gugus C-H (senyawa aromatik), dan ini sesuai dengan puncak pada minyak terpentin yang menunjukkan serapan yang berbeda dari minyak kayu putih. Diketahui bahwa kandungan tertinggi pada minyak terpentin adalah α -pinene yang mempunyai $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$. Dengan demikian, bilangan gelombang 5620 cm^{-1} dapat dijadikan pendeteksi penambahan minyak terpentin pada minyak kayu putih, khususnya senyawa α -pinene. Spektrum derivasi kedua ditunjukkan pada Gambar 1(b). Spektrum turunan kedua akan memberikan indikasi letak serapan-serapan yang belum dapat ditentukan secara akurat (karena menyerupai pundak, bukan lembah) pada spektrum transreflektans. Pada spektrum derivasi kedua ini, letak lembah pada spektrum transreflektans akan diindikasikan dengan letak puncak pada spektrum derivasi kedua. Posisi lembah pada spektrum derivasi kedua



Gambar 2. Spektrum signal derivasi kedua minyak kayu putih murni ditunjukkan dengan warna hijau, minyak terpentin murni ditunjukkan dengan warna ungu, produk A minyak kayu putih ditunjukkan dengan warna kuning, produk B ditunjukkan dengan warna merah, produk C ditunjukkan dengan warna biru muda, dan produk D ditunjukkan dengan warna hitam.

tidak memiliki arti fisis sama sekali. Pada spektrum derivasi kedua terlihat adanya serapan pada minyak kayu putih.

Spektra keempat produk minyak kayu putih yang beredar di pasaran ditampilkan bersama dengan spektra minyak kayu putih murni dan minyak terpentin murni ditunjukkan pada Gambar 2.

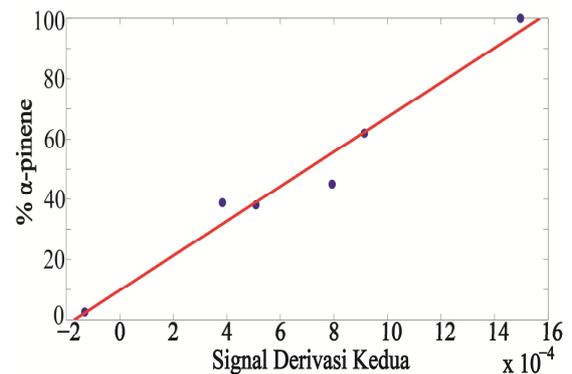
Keempat produk minyak kayu putih yang beredar di pasaran dianalisa menggunakan NIRs untuk mengetahui apakah mengandung senyawa minyak terpentin yaitu α -pinene dan diidentifikasi pada bilangan gelombang 5620 cm^{-1} . Keempat produk yang dianalisis diketahui mengandung senyawa α -pinene dari minyak terpentin yang ditunjukkan dengan adanya serapan pada bilangan gelombang 5620 cm^{-1} .

Spektrum derivasi kedua keempat produk minyak kayu putih yang beredar di pasaran menunjukkan puncak yang sama dan tidak terjadi pergeseran puncak pada 5620 cm^{-1} , namun memiliki signal derivasi kedua yang berbeda. Perbedaan signal derivasi kedua yang ditunjukkan mengindikasikan perbedaan konsentrasi kandungan senyawa α -pinene dari setiap produk. Data hubungan antara signal derivasi kedua dengan hasil pengukuran KG-SM kandungan α -pinene produk disajikan pada Tabel 1 di bawah ini.

Tabel 1. Data signal derivasi kedua pada bilangan gelombang 5620 cm^{-1} dan hasil KG-SM kandungan α -pinene

Produk	Signal Derivasi Kedua ($\times 10^{-4}$)	Data KG-SM Kandungan α -pinene (%)
Minyak terpentin	14,97	100
Produk A	9,14	61.92
Produk B	7,93	45.05
Produk C	5,09	38.13
Produk D	3,84	38.87
Minyak kayu putih murni	-1,31	2.56

Tabel 1 menunjukkan adanya hubungan antara signal derivasi kedua dengan



Gambar 3. Hubungan antara signal derivasi kedua dan % α -pinene. Titik-titik merupakan data pengukuran sedangkan garis lurus merupakan fitting linear dengan persamaan $Y=aX+b$ dimana $a = 5,7 \times 10^4$ dan $b = 9,8$.

persentase kandungan α -pinene, yaitu semakin tinggi signal derivasi kedua yang dihasilkan maka semakin tinggi pula kadar α -pinene yang dikandung suatu produk yang terdeteksi pada bilangan gelombang 5620 cm^{-1} . Dengan demikian, kandungan α -pinene dalam minyak kayu putih dapat diukur dengan menggunakan NIRs dan diidentifikasi pada bilangan gelombang 5620 cm^{-1} , dimana semakin rendah signal derivasi kedua maka minyak kayu putih memiliki kemurniaan yang baik.

Data signal derivasi kedua pada bilangan gelombang 5620 cm^{-1} dan hasil pengukuran KG-SM untuk kandungan α -

pinene dalam minyak kayu putih murni, minyak terpentin murni, dan keempat produk minyak kayu putih yang beredar di pasaran dibuat grafik linear yang ditunjukkan pada Gambar 3.

Garis linear pada Gambar 3 menunjukkan kurva hubungan antara signal derivasi kedua (sumbu-X) dengan persentase kandungan α -pinene (sumbu-Y). Garis tersebut

memenuhi persamaan $Y=aX + b$ dimana $a = 5,7 \times 10^4$ dan $b = 9,8$. Dengan demikian prosentase kandungan α -pinene dapat diprediksi menggunakan persamaan linear dan parameter-parameter tersebut pada bilangan gelombang 5620 cm^{-1} .

Analisis Menggunakan KG-SM

Hasil analisis menggunakan KG-SM disajikan dalam Tabel 2 sebagai berikut.

Tabel 2. Hasil Pengukuran KG-SM Minyak Kayu Putih Murni dan Minyak Terpentin Murni

Senyawa	Rumus Molekul	Minyak kayu putih murni	Persentase Area (%)				Minyak terpentin
			Produ k A	Produ k B	Produ k C	Produk D	
α -Pinene	$C_{10}H_{16}$	2.56	61.92	45.05	38.13	38.87	92.23
β -Pinene	$C_{10}H_{16}$	1.41	1.32	1.52	-	0.55	1.25
β -Myrcene	$C_{10}H_{16}$	1.15	0.36	-	-	0.21	-
γ -Terpinene	$C_{10}H_{16}$	2.42	0.48	-	6.12	0.44	-
Benzene	$C_{10}H_{14}$	0.39	-	0.78	8.72	-	-
1,8-Cineole	$C_{10}H_{18}O$	72.11	24.00	34.14	26.70	53.17	-
δ -4-carene	$C_{10}H_{16}$	1.03	-	-	-	-	-
3-Cyclohexen-1-Methanol	$C_{10}H_{18}O$	0.76	1.84	-	0.57	0.34	-
β -fenchyl alcohol	$C_{12}H_{20}O_2$	7.66	-	-	2.23	-	-
β -Terpinyl acetate	$C_{15}H_{24}$	2.24	-	-	1.65	-	-
trans-Caryophyllene	$C_{15}H_{24}$	5.06	0.87	-	0.29	-	-
α -Humulene	$C_{15}H_{24}$	1.95	0.36	-	-	-	-
δ -Guaiene	$C_{15}H_{24}$	1.27	-	-	-	-	-
Bicyclo	$C_{10}H_{16}$	-	-	-	-	-	0.49
Trans ocimene	$C_{10}H_{16}$	-	-	-	-	-	5.56
Limonene	$C_{10}H_{16}$	-	1.99	1.79	-	2.40	0.47
Lain-lain		-	6.86	16.72	15.59	4.02	-

Dilihat dari hasil pengukuran KG-SM, minyak kayu putih terdiri dari 15 kandungan senyawa dan yang memiliki kandungan senyawa tertinggi adalah 1,8-sineol yaitu 72.11%, dan dapat dikelompokkan menjadi 4 kelompok besar komponen penyusun yaitu Limonene ($C_{10}H_{16}$) 16.23%, Benzene ($C_{10}H_{14}$) 0.39%, 1,8-Sineol ($C_{10}H_{18}O$) 72.87%, β -Terpinyl Acetate ($C_{12}H_{20}O_2$) 2.24%, dan Sesquiterpene ($C_{15}H_{24}$) 7.28%. Sedangkan minyak terpentin murni terdiri atas 5 kandungan senyawa dan yang memiliki kandungan senyawa tertinggi adalah α -pinene yaitu 92.23% dan dapat dikelompokkan menjadi satu kelompok yaitu limonene ($C_{10}H_{16}$) 100%. Sedangkan keempat produk

minyak kayu putih yang beredar di pasaran mengandung persentase kandungan senyawa yang beragam dari tiap produknya dan ada yang telah memenuhi SNI, namun ada juga yang tidak.

KESIMPULAN

Spektroskopi inframerah dekat dapat digunakan untuk mengidentifikasi minyak kayu putih dan minyak terpentin dengan cepat dan akurat. Pendeteksian penambahan minyak terpentin dalam minyak kayu putih dapat dianalisis pada bilangan gelombang 5620 cm^{-1} dengan menggunakan NIRs. Grafik hubungan antara signal derivasi kedua dan persentasi kandungan α -pinene pada bilangan gelombang

5620 cm⁻¹ menunjukkan semakin tinggi signal derivasi kedua, maka semakin tinggi pula kadar α -pinene yang dikandung suatu produk minyak kayu. Dengan demikian, kemurnian yang menentukan kualitas minyak kayu putih dapat diketahui tanpa menyisahkan limbah kimia, dan dalam waktu singkat dan akurat, tanpa membutuhkan biaya yang mahal.

Pada analisis kandungan senyawa penyusun minyak kayu putih dan minyak

terpentin menggunakan KG-SM ditemukan senyawa utama minyak kayu putih adalah 1,8-sineol dan minyak terpentin adalah α -pinene. Hasil KG-SM beberapa produk minyak kayu putih yang beredar di pasaran menunjukkan adanya penambahan minyak terpentin yang ditunjukkan dengan adanya persentase kandungan α -pinene yang melebihi senyawa 1,8 sineol yang merupakan senyawa utama penyusun minyak kayu putih.

DAFTAR PUSTAKA

- Agustina, E. 2010. Penentuan Kemurnian Minyak Kayu Putih dengan Teknik Analisis Perubahan Sudut Putar Polarisasi Cahaya Akibat Medan Listrik Luar. *Jurnal Neutrino*, 3(1).
- Asanova, Zh.K., Suleimenov, E.M., Atazhanova, G.A., Dembitskii, A.D., Pak, R.N., Dar, A., & Adekenov, S.M. 2003. Biological activity of 1,8 cineole from levant wormwood. *Pharmaceutical Chemistry Journal*. 37:1.
- Bünning-Pfaue, H & Kehraus, S. 2001. Application of spektroskopi inframerah dekat (NIRS) in the analysis of frying oils. *Eur. J. Lipi Sci. Technol.* 103: 793-797.
- Bosnic, T., Softic, D., & Grujic-Vasic, J. 2006. Antimicrobial activity of some essential oils and major constituents of essential oils. *Acta Medica Academica*. 35:19-22.
- Fischer, J. & Dethlefsen, U. 2013. Efficacy of cineole in patients suffering from acute bronchitis: a placebo-controlled double-blind trial. *Cough Journal*. 9:25.
- Guenther, E. 1950. *Essential Oils*, Volume III sampai dengan VI, D. Van Nostrand Company, Inc.
- Ketaren, Ir. S. 1985. Pengantar Teknologi Minyak Atsiri. PN Balai Pustaka. Jakarta.
- Karlinasari L., Sabed, M., Wistara, I.J., & Purwanto, Y.A. 2014. Near infrared (NIR) spectroscopy for estimating the chemical composition.
- Lee, Byung-Ho., Annis, P.C., Tumaalii, F. 2003. The potential of 1,8-cineole as a fumigant for stored wheat. *Proceedings of the Australian Postharvest Technical conference, Canberra*.
- Ogata, K. 1969. Note on the tropical trees (in Japanese). *Trop For* 14:49-50.
- Raandrianarivelo, R., Sarter, S., Odoux, E., Brat, P., Lebrun, M., Romestand, B., Menut, C., Andrianoelisoa, H.S., Raherimandimby, M., & Danthu, P. 2009. Composition and antimicrobial activity of essential oils of *Cinnamosma fragrans*. *Food Chemistry Journal*. 114:680-684.
- Silva, J., Abebe, W., Sousa, S.M., Duarte, V.G., Machado, M.I.L., & Matos, F.J.A. 2003. Analgesic and anti-inflammatory effects of essential oils of Eucalyptus. *Journal of Ethnopharmacology*. 89:277-283.
- Sriven, R. & Meloan, C.E. 1984. Determining the active component in 1,3,3-trimethyl-2-oxabicyclo {2, 2, 2} octane (cineole) that repels the American cockroach, *Periplaneta Americana*. *The Ohio Journal of Science*. 84:85-88.
- Workman, I.Jr., & Weyer, L. 2007. *Practical Guide to Interpretative Near-Infrared Spectroscopy*. CRC Press Taylor and Francis Group: New York. 332p.