

Profil GC-MS Senyawa Metabolit Sekunder dari Jahe Merah (*Zingiber officinale*) dengan Metode Ekstraksi Etil Asetat, Etanol dan Destilasi

Yuspian Nur^{1,2,*}, Anom Cahyotomo², Nanda², Nurikhsan Fistoro²

¹ Fakultas Farmasi, Universitas Mulawarman, Samarinda

² Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Pertanian Bogor

*E-mail: yhoesphi@gmail.com

Abstract

Red Ginger (*Zingiber officinale*) has a high economic value due to its use as a seasoning and also as traditional medicine. The test of phytochemical of vary *Zingiber officinale* rhizome showed that they have bioactive compounds. The bioactive compound was extracted using maceration techniques (using ethyl acetate and ethanol) and distillation. The aim of this study is to determine the profile of secondary metabolites compound and compare them from several technique of extraction. The results of GC-MS showed that the secondary metabolites compound from ethanol extract, ethyl acetate extract and distillation contains ar-curcumen, zingiberene, β -bisabolene, β -sesquiphellandrene, zingerone and geraniol (not found from distillation). The zingiberene was predominant compound from ethanol and ethyl acetate extract with an abundance of 31,43 % and 14,88%. Whereas in distillation is ar-curcumene compound around 17,10%.

Keywords: extraction, Red Ginger, GC-MS, secondry metabolites

Abstract

Jahe Merah (*Zingiber officinale*) memiliki nilai ekonomi yang tinggi karena penggunaannya sebagai bumbu dan juga sebagai obat tradisional. Uji fitokimia dari berbagai rimpang *Zingiber officinale* menunjukkan bahwa mereka memiliki senyawa bioaktif. Senyawa bioaktif diekstraksi menggunakan teknik maserasi (menggunakan etil asetat dan etanol) dan destilasi. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk menentukan profil senyawa metabolit sekunder dan membandingkannya dari beberapa teknik ekstraksi. Hasil GC-MS menunjukkan bahwa senyawa metabolit sekunder dari ekstrak etanol, ekstrak etil asetat, dan destilasi mengandung ar-curcumen, zingiberene, β -bisabolene, β -sesquiphellandrene, zingerone dan geraniol (tidak ditemukan dari destilasi). Zingiberene merupakan senyawa dominan dari ekstrak etanol dan etil asetat dengan kelimpahan 31,43% dan 14,88%. Sedangkan pada destilasi adalah senyawa ar-curcumene sekitar 17,10%.

Keywords: ekstraksi, Jahe Merah, GC-MS, metabolit sekunder

■ Pendahuluan

Zingiber officinale (jahe) merupakan tanaman asli India yang kemudian menyebar hampir ke seluruh negara-negara yang berada di garis khatulistiwa terutama Indonesia. Jahe digolongkan ke dalam divisi Magnoliophyta atau *Angiospermae* yaitu kelompok tumbuhan yang berkembang biak secara generatif berupa bunga. Divisi Magnoliophyta dibagi lagi ke dalam dua kategori yakni Magnoliopsida dan Liliopsida. Jahe dimasukkan ke dalam kategori kedua yakni Liliopsida atau tanaman berbiji tunggal atau monokotil. Kedua jenis tanaman ini mempunyai nilai ekonomis tinggi karena selain sebagai bumbu masak, juga berguna sebagai bahan baku obat-obatan tradisional [1-2].

Uji fitokimia beberapa rimpang *Z. officinale* mengungkap adanya senyawa bioaktif, seperti gingerol dan shogaol yang merupakan agen antibakteri. Senyawa lainnya yang terdapat di dalam *Z. officinale*, yaitu diarilheptanoid, fenilbutenoid, flavonoid, diterpenoid, sesquiterpenoid. *Z. officinale* dan konstituennya telah dilaporkan memiliki berbagai aktivitas farmakologi seperti antibakteri, antioksidan, antiinflamasi, analgesik, karminatif, diuretik, stimulasi, dan antijamur [3].

Senyawa metabolit sekunder yang terkandung dalam rimpang *Z. officinale* dapat diekstraksi menggunakan metode maserasi (menggunakan etil asetat atau etanol) dan destilasi. Kedua metode ekstraksi tersebut memiliki kelebihan dan kekurangan yang dapat mempengaruhi profil senyawa metabolit sekunder dari ekstrak jahe yang didapatkan. Dengan demikian, perlu dilakukan penelitian untuk mengetahui masing-masing profil senyawa metabolit sekunder dari jahe merah terhadap kedua metode yang digunakan. Penelitian ini bertujuan untuk menentukan profil senyawa metabolit sekunder dengan menggunakan GC-MS.

■ Metode Penelitian

Bahan kimia, Peralatan dan Instrumentasi

Bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah etanol (C_2H_5OH), etil asetat

(CH_3CH_2COOH), toluena (C_7H_8), dan akuades. Sampel yang digunakan adalah rimpang jahe merah diperoleh dari kebun biofarmaka IPB. Alat-alat yang digunakan adalah seperangkat alat kaca, neraca analitik, seperangkat alat destilasi, *rotary evaporator*, bejana kromatografi lapis tipis (KLT), *sprayer* KLT, serta GC-MS.

Prosedur Penelitian

Prosedur penelitian meliputi pembuatan tepung jahe, penentuan kadar air, penentuan kadar abu, ekstraksi rimpang dengan etil asetat, ekstraksi rimpang dengan etanol, isolasi minyak atsiri dengan destilasi, diferensiasi ekstrak etanol, etil asetat, dan destilasi, dan penentuan senyawa yang terdapat pada distilat kasar dari etanol, etil asetat, dan minyak atsiri jahe merah dengan GC-MS.

Pembuatan Tepung Jahe

Rimpang jahe merah dicuci dengan air bersih dan diiris tipis $\pm 3-4$ mm kemudian dikeringkan dalam oven dengan suhu $50^\circ C$ selama 4 hari. Kemudian rimpang digiling.

Penentuan Kadar Air

Cawan porselin terlebih dahulu dikeringkan dalam oven pada suhu $100^\circ C$ selama 30 menit. Sebanyak 2 g sampel diletakkan dalam cawan porselin. Sampel kemudian dipanaskan dalam oven pada suhu $100 \pm 1^\circ C$ selama 5 jam. Selanjutnya sampel beserta cawan porselin didinginkan dalam eksikator untuk selanjutnya ditimbang. Sampel beserta cawan ditimbang hingga didapatkan bobot konstan [4]. Kemudian sampel ditimbang sehingga didapatkan bobot kering dan dapat ditentukan kadar airnya menggunakan persamaan:

$$\%Kadar\ air = \frac{a - b}{a} \times 100\%$$

Keterangan:

a : bobot sampel sebelum dikeringkan (g)
b : bobot sampel setelah dikeringkan (g)

Penentuan Kadar Abu

Cawan porselin yang bersih dan kering dimasukkan ke dalam tanur untuk menghilangkan sisa kotoran yang menempel di cawan. Sebanyak 2

g serbuk rimpang kering dimasukkan ke dalam cawan tersebut dan dipanaskan sampai tidak berasap kemudian dibakar dalam tanur pada suhu 600°C selama 2 jam sampai diperoleh abu. Sampel beserta cawan ditimbang hingga didapatkan bobot konstan [4]. Persentase kadar abu dihitung menggunakan rumus:

$$\%Kadar\ abu = \frac{b}{a} \times 100\%$$

Keterangan:

a : bobot contoh (g)

b : bobot abu (g)

Ekstraksi Rimpang dengan Etil Asetat

Ekstraksi dilakukan dengan menimbang sebanyak 100 g sampel jahe merah kemudian dilarutkan ke dalam 1000 mL etil asetat dan disonikasi selama 30 menit. Setelah itu didiamkan selama 24 jam dan maserat dikumpulkan dan dipekatkan dengan *rotary evaporator*.

Ekstraksi Rimpang dengan Etanol

Sebanyak 100 g sampel jahe merah dan dilarutkan ke dalam 1000 mL etanol 96% kemudian disonikasi selama 30 menit. Setelah itu didiamkan selama 24 jam. Maserat dipisahkan dan diuapkan dengan *rotary evaporator*.

Isolasi Minyak Atsiri dengan Destilasi

Sebanyak 100 g sampel jahe merah dimasukkan ke dalam distilator *stahl*, lalu ditambahkan akuades dengan perbandingan sampel dan akuades adalah 1:10. Setelah itu, dilakukan proses destilasi uap selama 3 jam dengan suhu yang berkisar 100-105°C.

Diferensiasi Ekstrak Etanol, Etil Asetat dan Destilasi

Ekstrak etanol dan etil asetat yang sudah dipekatkan, dilarutkan dengan pelarut awal sehingga diperoleh konsentrasi sebesar 1000 µg/mL. Setiap 10 µL ekstrak contoh dilakukan analisis pada pelat KLT dari garis awal (2 cm dari dasar KLT), panjang pita 8 mm. Pelat KLT yang digunakan adalah pelat Aluminium dengan silika G₆₀ F₂₅₄, 20 × 20 cm. Tiap eluen dibiarkan bermigrasi sampai 15 cm dari garis start. Deteksi pelat KLT dipantau di bawah sinar lampu tampak dan UV pada panjang gelombang 254 nm dan 366

nm. Eluen yang digunakan untuk jahe merah adalah toluena:etil asetat dengan nisbah 7:3 [5,6].

Penentuan Senyawa yang Terdapat pada Distilat Kasar dari Etanol, Etil Asetat, dan Minyak Atsiri Jahe Merah dengan GC-MS

Distilat kasar dari masing-masing ekstrak yang diperoleh dengan menggunakan etanol, etil asetat, dan destilasi rimpang jahe merah diinjeksikan ke dalam injektor GC-MS (Shimadzu-QP-5050A) dengan menggunakan kolom DB-5 MS (dimensi 0.25 mm × 30 m) dan gas pembawa Helium dengan laju alir 42 mL/menit. Suhu injektor 80°C dan suhu detektor 250°C sedangkan suhu kolom yang digunakan adalah suhu terprogram, yaitu diawali dengan 80°C selama 5 menit kemudian diubah perlahan-lahan dengan laju kenaikan suhu sebesar 5°C/menit hingga suhunya mencapai 250°C (konstan) hingga menit ke-45. Kondisi spektrometer massanya adalah energi ionisasi 70 eV, mode ionisasinya adalah EI, *split ration*: 25.0, dan area deteksinya adalah 40-500 m/z. Setiap puncak yang muncul dalam kromatogram ion total diidentifikasi dengan menganalisis dan membandingkan hasil spektum massa yang diperoleh dengan spektrum massa pada *library index* MS.

■ Hasil dan Pembahasan

Persiapan Bahan Baku

Sebelum digunakan, rimpang yang didapat dari kebun Biofarmaka Cikabayan, Bogor diiris tipis terlebih dahulu. Hal ini bertujuan untuk memudahkan dalam pengeringan rimpang. Setelah itu sampel dioven selama 3 hari. Setelah dikeringkan, rimpang digiling dengan blender agar proses ekstraksi berlangsung dengan maksimal. Karena semakin kecil ukuran partikel maka luas permukaan semakin besar sehingga ekstraksi yang dilakukan lebih maksimal.

Analisis Kadar Air dan Kadar Abu

Analisis kadar air rimpang dilakukan dengan teknik termografi, yaitu dengan mengeringkan bahan baku rimpang dalam oven pada suhu 105°C sampai didapatkan berat yang konstan, berat yang hilang merupakan berat air yang menguap selama pengeringan.

Dari analisis yang digunakan dengan dua kali pengulangan, diketahui bahwa kadar air pada

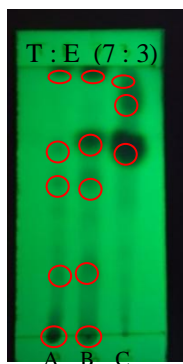
rimpang jahe merah yang digunakan yaitu sebesar 12,5%. Nilai ini sesuai dengan kadar air pada rimpang yang dilakukan oleh peneliti sebelumnya dan dapat disimpulkan bahwa rimpang jahe merah dapat dikatakan kering.

Untuk kadar abu pada rimpang jahe, didapatkan berat abu 11.5%. Hal ini dapat disimpulkan bahwa dalam rimpang jahe merah memiliki kandungan mineral sebesar 11.5%.

Ekstraksi Rimpang Jahe Merah

Setelah dilakukan ekstraksi dan pemekatan didapatkan ekstrak etil asetat seberat 8,76 g. Sedangkan untuk ekstraksi menggunakan etanol diperoleh ekstrak seberat 9.42 g. Hasil dari destilasi rimpang didapatkan ekstrak (minyak atsiri) sebanyak 2.5 mL.

Diferensiasi Ekstrak Etanol, Ekstrak Etil Asetat dan Destilasi Uap



Gambar 1. KLT hasil elusi dengan pelarut toluen : etil asetat (7:3), A : etil asetat, B : etanol, C : air

Hasil KLT dari masing-masing hasil ekstraksi dilakukan dengan pelarut toluena : etil setat (7:3). Apabila dilihat dari hasil KLT, terdapat beberapa noda yang memiliki jarak yang sama (Gambar 1). Pada KLT A terlihat ada 5 noda dengan Rf secara berturut : 0.22, 0.44, 0.60, 0.71 dan 1.0. Pada KLT B juga terlihat 5 noda dengan Rf berturut : 0.26, 0.44, 0.60, 0.71 dan 1.0. Sedangkan pada KLT C terlihat 3 noda dengan Rf berurut : 0.51, 0.71 dan 0.88. Dari perbandingan Rf ketiga sampel terlihat bahwa terdapat beberapa senyawa yang sama walaupun menggunakan ekstraksi dengan pelarut yang berbeda. Jika dibandingkan antara sampel A dan B, terlihat banyaknya noda yang sama. Ini

menandakan bahwa antara pelarut A dan B memiliki tingkat kepolaran yang mirip sehingga dapat mengekstraksi senyawa yang sama. Untuk melihat senyawa apa saja yang ada dalam ketiga ekstraksi tersebut, maka dilakukan GC-MS.

Penentuan Senyawa pada Distilat Kasar Etanol, Etil Asetat, dan Destilasi Rimpang Jahe Merah dengan GC-MS

Hasil analisis menggunakan GC-MS menunjukkan dari ketiga metode diperoleh puncak sebanyak 69 untuk hasil maserasi menggunakan etanol, 66 puncak untuk maserasi menggunakan etil asetat, dan 54 puncak untuk hasil destilasi menggunakan air. Untuk komposisi senyawa yang jahe merah dapat dilihat pada tabel 1.

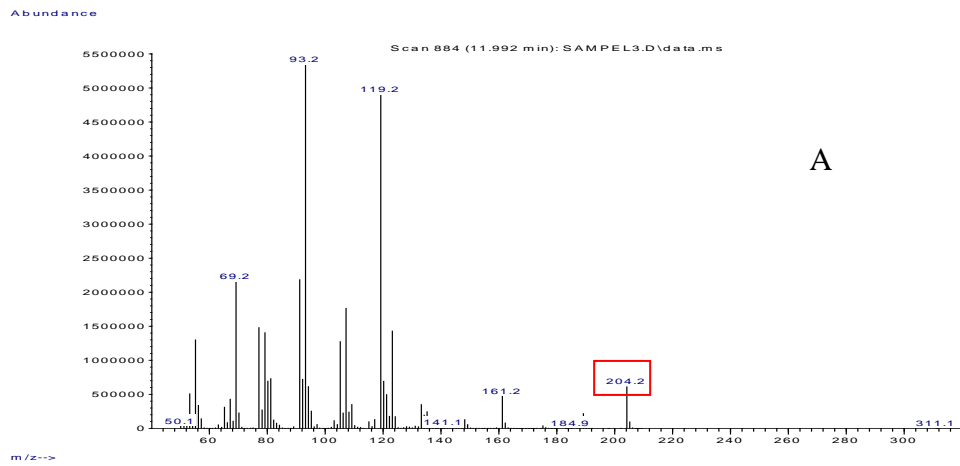
Tabel 1. Komponen senyawa jahe merah berdasarkan analisis GC-MS

Komposisi	Etanol (%)	Etil Asetat (%)	Destilasi (%)
Geraniol	4,55	1,40	-
ar-curcumene	10,08	8,71	17,01
Zingiberene	31,43	14,88	7,65
□-bisabolene	6,02	4,06	5,70
□-sesquiphellandrene	13,61	9,44	8,81
Zingerone	14,08	3,20	1,92

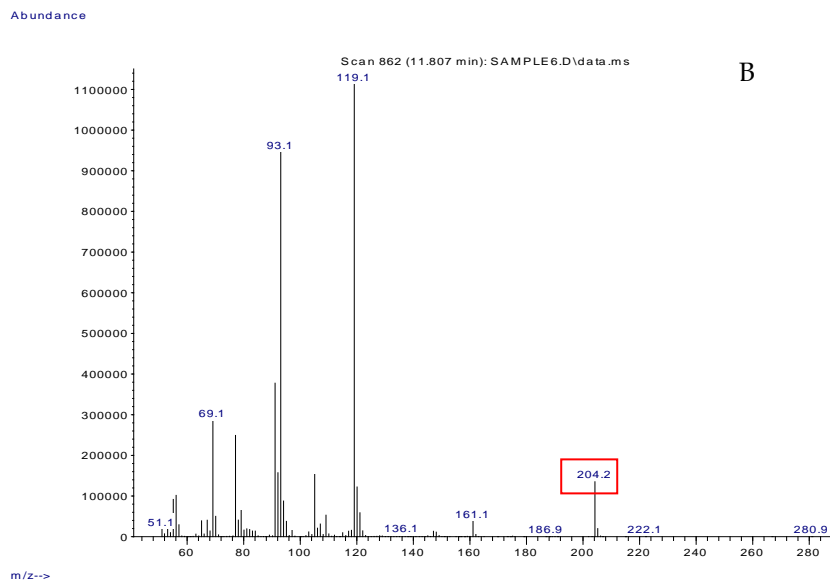
Berdasarkan tabel 1, kandungan senyawa Zingiberene merupakan kandungan yang paling banyak di dalam jahe merah. Zingiberene merupakan senyawa dengan jumlah paling banyak pada tanaman jahe dengan jumlah 35,6%, sedangkan zingerone dalam ekstrak etanol jahe merah merupakan senyawa kedua terbesar, merupakan senyawa yang terdapat pada akar tanaman jahe dan dapat berperan sebagai antioksidan alami [7].

Guenther [8] juga mengutarakan bahwa senyawa yang terkandung di dalam minyak atsiri jahe antara lain zingiberen ($C_{15}H_{24}$), sitral dan sineol dalam jumlah yang kecil, dan zingiberol ($C_{12}H_{26}O$). Purseglove [9] menambahkan bahwa zingiberen merupakan senyawa kimia utama yang terkandung dalam minyak atsiri jahe dengan kelimpahan sekitar 20-30%, *bisabolene* 12%, *Ar-curcumene* 19%, *fernensence* 10%. Selain itu juga terdapat sesquiterpen hidrokarbon sekitar 50-66% dan *oxygenated hydrocarbon* 17%.

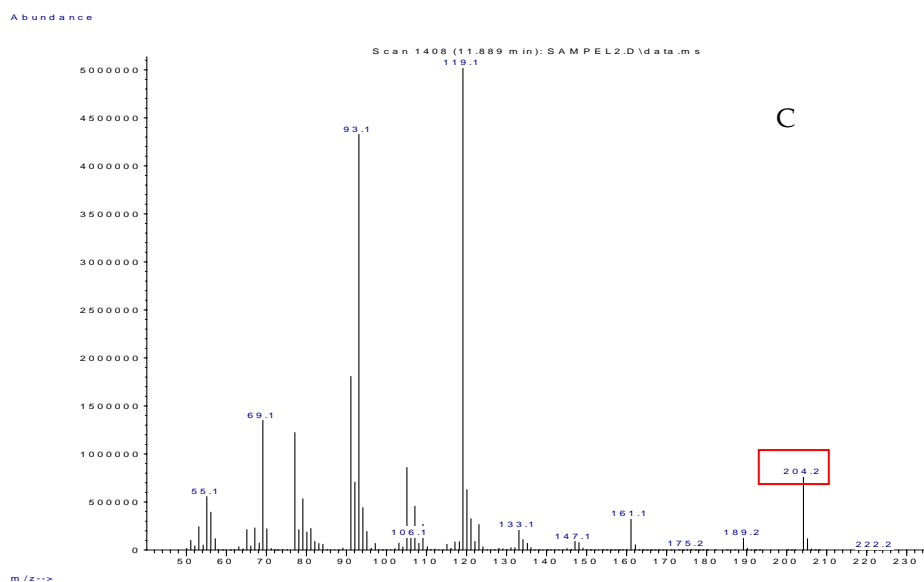
Profil GC-MS Senyawa Metabolit Sekunder dari Jahe Merah (*Zingiber officinale*) dengan Metode Ekstraksi Etil Asetat, Etanol dan Destilasi



A



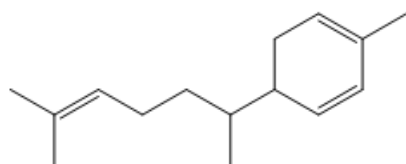
B



C

Gambar 3. Spektrum hasil MS dari zingiberene, A : maserasi (etil asetat), B : Maserasi (etanol), C : destilasi(air)

Menurut Setyawan [10], senyawa zingiberene biasanya muncul pada minyak atsiri hasil ekstraksi dengan pelarut alkohol. Hal ini terlihat pada hasil yang diperoleh pada penelitian ini. Senyawa zingiberene (Gambar 2) pada ekstrak etanol sebesar 31,43 % dan etil asetat sebesar 14,88%. Pelarut etanol memiliki kepolaran yang lebih polar dibandingkan etil asetat. Menurut Khirzudin [11] komponen minyak jahe terbesar yang terkandung didalam jahe merah adalah golongan terpen yang mempunyai polaritas mendekati polaritas etanol, karena minyak atsiri yang terdapat dalam oleoresin terutama terdiri dari komponen minyak atsiri yang bersifat polar. Sehingga pada pelarut etanol, zingiberene lebih banyak tertarik dengan pelarut etanol daripada pelarut etilasetat. Berdasarkan spektrum GC-MS (Gambar 3), pada ekstraksi etil asetat, etanol dan destilasi dengan air menunjukkan adanya ion molekul senyawa zingiberene dengan m/z 204.2. Spektrum MS diperoleh dengan membandingkan dengan *library software* (NIST, Wiley).



Gambar 2. Zingiberene

Hasil minyak atsiri dengan metode destilasi, senyawa zingiberene merupakan senyawa dengan kandungan terbanyak kedua setelah Ar-Curcumene. Hal ini dikarenakan senyawa zingiberene tidak tahan panas dan metode destilasi uap menggunakan panas yang tinggi. Senyawa zingiberene merupakan senyawa termolabil, sehingga pada suhu tinggi akan mengakibatkan senyawa tersebut terurai [11]. Zingiberene memiliki titik didih 34°C pada tekanan 14 mmHg, dengan berat jenis pada 20°C adalah 0,8684 g/mL [12].

Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS) merupakan kombinasi antara kromatografi gas dan spektrometri massa. GC dapat digunakan untuk memisahkan senyawa yang bersifat volatil dan juga untuk senyawa yang bersifat semivolatil dengan resolusi yang baik dan MS dapat dengan baik mengidentifikasi senyawa tersebut beserta dengan

informasi yang paling banyak terdapat pada suatu senyawa. Salah satu persenyawaan yang bagus untuk diidentifikasi menggunakan GC-MS adalah minyak atsiri. Minyak atsiri merupakan senyawa volatil atau senyawa yang mudah menguap.

Kekurangan daripada GC-MS adalah hanya dapat digunakan untuk menganalisis senyawa volatil dengan tekanan yang tidak lebih dari 10^{-10} Torr. Banyak senyawa dengan tekanan yang rendah juga dapat dianalisis dengan catatan secara kimia senyawa tersebut dapat dipisahkan. Posisi pemisahan daripada gugus aromatik pada umumnya sangat susah untuk dianalisis, dan untuk senyawa yang berisomer tidak sulit untuk dianalisis dengan menggunakan GC-MS.

■ Kesimpulan

Rimpang jahe merah telah banyak diteliti dengan berbagai macam metode ekstraksi. Dari hasil GC-MC ekstrak etanol, etil asetat dan destilasi diperoleh berbagai senyawa minyak atsiri yang terdiri dari ar-curcumen, zingiberene, β -bisabolene, β -sesquiphellandrene, zingerone serta geraniol (tidak terdapat pada destilasi). Senyawa zingiberene merupakan senyawa dominan pada ekstrak etanol dan etil asetat dengan presentase 31.43% dan 14.88%. Sedangkan ekstraksi dengan destilasi uap mendapatkan senyawa ar-curumene yang paling dominan, yaitu sekitar 17.10%. Saran bagi peneliti yang ingin mengisolasi senyawa zingiberene dari rimpang jahe merah lebih baik menggunakan ekstraksi dengan pelarut etanol. Untuk mengisolasi minyak atsiri dari jahe merah harap memperhatikan suhu saat ekstraksi.

■ Daftar Pustaka

- [1] Sivasothy, Y., Chong, W. K., Hamid, A., Eldeen, I.M., Sulaiman, S.F., and Awang, K., 2010, Essential oils of *Zingiber officinale* var. *rubrum* Theilade and their antibacterial activities, **Food Chemistry**, p. 514–517.
- [2] Sabulal, B., Dan, M., John, A.J., Kurup, R., Pradeep, N.S., and Valsamma, K., 2006, Caryophyllene-rich rhizome oil of *Zingiber nimmoni* from South India: Chemical characterization and antimicrobial activity, **Phytochemistry**, p. 2469–2473.
- [3] Ukeh, D.A., Birkett, M.A., Pickett, J.A., Bowman, A.S., and Luntz, A.J.M., 2009, Repellent activity

- of alligator pepper, Aframomum melegueta, and ginger, Zingiber officinale, against the maize weevil, Sitophilus zeamais, **Phytochemistry**, p. 751–758.
- [4] [AOAC] Association of Official Analytical Chemist, 2005, **Official method of analysis of the association of official analytical chemist**, Edisi ke-18, Washington DC (US): AOAC.
- [5] Hermawan II, 2013, Fraksionasi Senyawa Aktif Minyak Atsiri Jahe sebagai Pelangsing Aromaterapi secara *In Vivo*, Institut Pertanian Bogor.
- [6] Yousmillah Y. 2003. Identifikasi Senyawa Aktif dari Ekstrak Rimpang Kencur Sebagai Larvasida dan Insektisida Terhadap Nyamuk *Aedes aegypti*. Institut Pertanian Bogor.
- [7] Aeschbach, R., Loliger, J., Scorrt, B.C., Murcia, A., Butlery, J., Halliwell, B., and Aruoma, O.I., 1994, Antioxidant Action Of Thymol, Carvacrol, 6-Gingerol, Zingerone, and Hydroxytyrosol, **Fd Chem Toxic**, p. 31-36.
- [8] Guenther, E., 1952., **The Essential Oil**. Volume V. Van Nostrand Company Inc., New York.
- [9] Purseglove, J.W., Brown, E. G., Green, C. L., and Robbins, S. R. J., 1981, Spices, Volume II. Longman Inc., New York.
- [10] Setyawan, A.D., 2002, Keragaman Varietas Jahe (*Zingiber officinale* Rosc.) Berdasarkan Kandungan Kimia Minyak Atsiri, **BioSMART**, hal. 48-54
- [11] Khirzuddin, M., 1991, Karakteristik Ekstraksi Oleoresin Jahe, Institut Pertanian Bogor.
- [12] Supardan, M.D., Ruslan, Satriana, Arpi, N., 2009, Hidrodistilasi Minyak Jahe (*Zingiber officinale* Rosc.) Menggunakan Gelombang Ultrasonik, **Reaktor**, hal. 239-244.