

**ANALISIS MINYAK ATSIRI UMBI BAWANG PUTIH (*Allium sativum* Linn.)
MENGUNAKAN KROMATOGRAFI GAS SPEKTROMETER MASSA****ANALYSIS OF ESSENTIAL OILS GARLIC BULBS (*Allium sativum* Linn.)
USING GAS CHROMATOGRAPHY MASS SPECTROMETER**

Saeful Amin, Ruswanto, Yansen Indo Negoro,

Program Studi S1 Farmasi
STIKes Bakti Tunas Husada Tasikmalaya

ABSTRAK

Keanekaragaman tumbuhan di Indonesia merupakan aset yang sangat besar terutama kandungan minyak atsiri yang diperoleh dari berbagai jenis tanaman di Indonesia. Minyak atsiri atau disebut juga *volatile oil* atau *essential oil* adalah istilah yang digunakan untuk minyak mudah menguap. Minyak atsiri umbi bawang putih (*Allium sativum* Linn.) didapatkan dengan cara destilasi air. Kromatografi gas spektrometer massa (GC-MS) merupakan metode yang dinamis untuk pemisahan dan deteksi senyawa-senyawa yang mudah menguap dalam suatu campuran. Tujuan dari rangkaian penelitian ini adalah mengetahui komponen kimia minyak atsiri umbi bawang putih (*Allium sativum* Linn.) menggunakan kromatografi gas spektrometer massa (GC-MS). Tahap penelitian yang dilakukan yaitu pengumpulan bahan, determinasi, penanganan sampel, isolasi minyak atsiri dengan menggunakan destilasi air, identifikasi minyak atsiri umbi bawang putih (*Allium sativum* Linn.) menggunakan GC-MS. Didapatkan beberapa senyawa yaitu allyl sulfide, methyl allyl disulfide, diallyl disulphide, methyl allyl trisulfide, isopulegol, citronella, β -citronellol, geraniol, diallyl trisulfide, citronellyl acetate, neryl acetate, β -elemene, δ -cadinene, diallyl tetrasulphide, cyclohexane, σ -cadinol, α -cadinol. Penelitian ini diharapkan dapat bermanfaat sebagai sumber informasi dari minyak atsiri umbi bawang putih (*Allium sativum* Linn.). Dan dapat bermanfaat sebagai bahan perbandingan serta dapat dijadikan sebagai dasar pemikiran dalam penelitian selanjutnya.

Kata kunci : Umbi bawang putih, minyak atsiri, GC-MS.

ABSTRACT

*Plant diversity in Indonesia is a very big asset especially volatile oil content derived from various types of crops in Indonesia. Essential oils or also called volatile oil or essential oil is the term used for volatile oil. Garlic essential oil of garlic (*Allium sativum* Linn.) Obtained by water distillation. Gas chromatography mass spectrometer (GC-MS) is a dynamic method for the separation and detection of compound-volatile compounds in a mixture. The purpose of this research network is to know the chemical components of volatile oil roots of garlic (*Allium sativum* Linn.) Using gas chromatography mass spectrometer (GC-MS). Possible level of scrutiny that is collecting, determination, sample handling, isolation of essential oils using water distillation, identification of root essential oil of garlic (*Allium sativum* Linn.) Using GC-MS. Obtained several compounds namely allyl sulfide, allyl methyl disulfide, diallyl disulphide, allyl methyl trisulfide, isopulegol, citronella, β -citronellol, geraniol, diallyl trisulfide, citronellyl acetate, neryl acetate, β -elemene, δ -cadinene, diallyl tetrasulphide, cyclohexane, σ -cadinol, α -cadinol. This study is expected to be useful as a source of information from root essential oil of garlic (*Allium sativum* Linn.). And can be useful as second and can be used as a premise in further research.*

Keywords: Bulb of garlic, essential oils, GC-MS.

PENDAHULUAN

Indonesia memiliki kekayaan dan keragaman flora yang banyak tumbuh di hutan hujan tropis dengan jenis tumbuhan yang diperkirakan mencapai sekitar 25.000 jenis atau lebih dari 10% jenis flora dunia. Dengan tingginya kekayaan alam yang dimiliki Indonesia dan berbagai macam keanekaragaman tumbuhan yang ada, memungkinkan untuk ditemukannya beraneka jenis senyawa kimia. Beberapa senyawa kimia sudah banyak ditemukan oleh para ahli, tetapi berdasarkan sejarah penemuan dan pengembangan membuktikan bahwa peluang untuk terjadinya temuan-temuan baru sangat besar (Agusta, 2000).

Keanekaragaman tumbuhan di Indonesia merupakan aset yang sangat besar terutama kandungan minyak atsiri yang diperoleh dari berbagai jenis tanaman di Indonesia. Sampai saat ini industri minyak atsiri di Indonesia hanya mampu menyediakan bahan baku dan langsung di ekspor, dengan sejalananya perkembangan di dunia, perdagangan minyak atsiri berkembang kearah sintesa turunan atsiri untuk penggunaan yang lebih spesifik dan bernilai ekonomis. Minyak atsiri yang sudah di kaji antara lain minyak nilam, cengkeh, akar wangi, pala, kayu manis, dan sereh (Agusta, 2000).

Cara umum untuk mengambil komponen atsiri dari tumbuhan yaitu dengan cara destilasi, ekstraksi memakai pelarut, dan pengaliran udara atau aerasi (Robinson, 1995).

Penentuan minyak atsiri dapat dilakukan dengan menggunakan metode kromatografi gas. Kromatografi gas merupakan metode yang dinamis untuk pemisahan dan deteksi senyawa-senyawa yang mudah menguap dalam suatu campuran. Spektrometer massa merupakan suatu instrument yang dapat menyeleksi molekul-molekul gas bermuatan berdasarkan massa atau beratnya (Khopkar, 1990).

Kegunaan umum kromatografi gas adalah untuk melakukan pemisahan dinamis dan identifikasi semua jenis senyawa organik yang mudah menguap dan juga untuk melakukan analisis kualitatif dan kuantitatif senyawa dalam suatu campuran (Gandjar dan Rohman, 2007). Sedangkan spektrometer massa selain untuk penentuan struktur molekul, spectrum massa dipakai untuk penentuan analisis kuantitatif.

BAHAN DAN METODE

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan selama penelitian ini adalah umbi bawang putih, natrium sulfat anhidrat, air suling dan MTC (Methyl Chloride).

Alat

Alat-alat yang digunakan pada penelitian ini seperangkat alat destilasi air, kromatografi gas spektrometer massa (GC-MS) Agilent type 5975C, vial injeksi, alat-alat gelas, dan timbangan digital.

Isolasi Minyak Atsiri Dari Bawang Putih Dengan Metode Destilasi Air

Sebanyak 500 gram sampel diiris dan dimasukkan kedalam labu alas bulat kemudian tambahkan aquadest sampai seluruh sampel terendam sempurna didalam labu alas bulat berleher panjang yang telah dirangkai dalam perangkat alat destilasi air. Destilasi dilakukan selama 4-5 jam. Minyak atsiri yang diperoleh ditampung dalam corong pisah lalu dipisahkan antara minyak dengan air. Kemudian minyak atsiri yang diperoleh ditambahkan natrium sulfat anhidrat, dikocok dan didiamkan selama 1 hari. Minyak atsiri dipipet dan disimpan dalam vial. Minyak yang diperoleh kemudian dianalisis dengan GC-MS.

Analisis Minyak Atsiri dengan GC-MS

Penentuan komponen minyak atsiri yang diperoleh dari simplisia umbi bawang putih dilakukan di Laboratorium Penelitian Farmasi dengan menggunakan seperangkat alat GC-MS.

Kondisi analisis adalah sebagai berikut: Sampel di injeksi kedalam septum dengan cara split injeksi sebanyak 1 μ L, dengan rasio perbandingan 5:1, Jenis kolom kapiler dengan fase diam non polar, Menggunakan kolom kapiler type Agilent 19091S-433 HP-5MS, fase diam Phenyl Methyl Silox dengan suhu kolom 325°C, panjang 29,81 m diameter 250 μ m dan ukuran partikel 0,25 μ m, gas pembawa Helium dengan laju alir 15 ml/menit, suhu kolom terprogram

(*Temperature programming*) dengan suhu awal disesuaikan selama 4 menit, lalu dinaikkan perlahan-lahan dengan kenaikan 10°C/menit sampai suhu 299°C selama 29,633 menit, dan detektor menggunakan MS (*Massa Spektrometer*).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Isolasi Minyak Atsiri Bawang Putih

Isolasi pada minyak atsiri pada umumnya dilakukan dengan cara destilasi air dan destilasi uap. Menurut (Guenther, 2006), air berfungsi untuk menambah kecepatan penguapan minyak pada penyulingan, sehingga sistem penyulingan dengan air lebih unggul daripada sistem penyulingan uap. Namun suhu tinggi lebih mudah dicapai dengan sistem penyulingan uap.

Pada isolasi minyak atsiri umbi bawang putih menggunakan destilasi air, yaitu sampel langsung kontak dengan air. Dengan adanya pemanasan, minyak akan menguap bersamaan dengan air melalui kondensor, minyak yang bercampur dengan air ditampung pada Erlenmeyer, hasilnya dipisahkan dengan menggunakan corong pisah dan dimasukkan kedalam vial. Hasil dari penyulingan minyak atsiri bawang putih ditambahkan Na_2SO_4 anhidrat yang berguna untuk menghilangkan kandungan air yang terdapat pada minyak atsiri bawang putih.

Hasil Minyak Atsiri Bawang Putih

Dari hasil destilasi diperoleh minyak atsiri berwarna kuning dan berbau

khas bawang putih. Sebanyak 500 gram umbi bawang putih menghasilkan minyak atsiri sebanyak 0,6 ml.

Perlakuan Sampel Sebelum Penyuntikan Kromatografi Gas Spektrometer Massa (GC-MS)

Sampel diambil sebanyak 0,5 ml, dilarutkan dengan menggunakan pelarut MTC(Methyl Chloride) sebanyak 5 ml, pipet sebanyak 1 ml dan masukan kedalam vial injeksi kemudian disuntikan pada alat GC-MS.

Kondisi Alat GC-MS

Sebelum menggunakan alat GC-MS, kondisi alat sangat penting untuk memastikan tidak adanya kesalahan pada waktu melakukan analisis, diantaranya seperti memeriksa kebocoran yang sering terjadi pada alat GC-MS. Adapun kondisi alat GC-MS sebagai berikut :

Kolom

Menggunakan kolom kapiler type Agilent 19091S-433 HP-5MS, fase diam Phenyl Methyl Silox dengan suhu kolom 325 °C, panjang 29,81 m diameter 250 µm dan ukuran partikel 0,25 µm.

Fase Gerak

Fase gerak yang digunakan adalah Helium.

Detektor

Detektor yang digunakan adalah detektor MS (*Massa Spektrometer*) yang

dapat mendeteksi jenis sampel untuk senyawa apapun.

Komputer Pada GC-MS

Komputer pada GC-MS menggunakan komputer yang modern dan dilengkapi dengan perangkat lunaknya (software) yang berfungsi sebagai data base, untuk mengetahui senyawa-senyawa yang memiliki berat molekul tertentu.

Oven

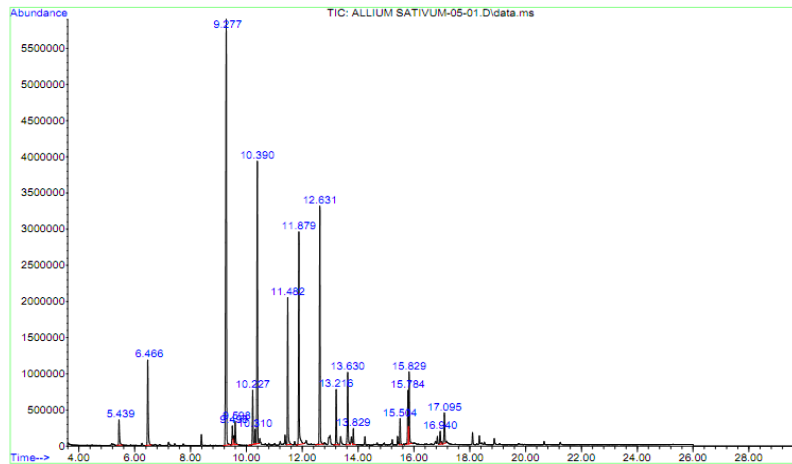
Suhu temperature maksimal: 325°C, memakai pengaturan suhu secara bertingkat yaitu 10°C/menit sampai 299°C dan waktu yang dibutuhkan adalah 29,633 menit.

Injektor

Ukuran syringe: 10 µL, volume injeksi: 1 µL, Menggunakan split injeksi, suhu injeksi: 250°C, laju alir gas dinaikan secara progresif selama analisis untuk mendorong lebih cepat komponen-komponen sampel sepanjang kolom yaitu dengan laju alir gas: 15 mL/menit, jenis injektor yaitu dengan cara injeksi terpecah (*split injection*), yang mana sampel yang diinjeksikan diuapkan dalam injektor yang panas dan selanjutnya dilakukan pemecahan dengan *split injection*: 5 : 1.

Analisis Minyak Atsiri Umbi Bawang Putih Dengan Kromatografi Gas

Dari hasil analisis kromatografi gas minyak atsiri umbi bawang putih diperoleh 19 puncak yang terdeteksi, seperti yang terlihat pada Gambar 1.



Gambar 1.Kromatogram GC minyak atsiri umbi bawang putih

Dari data hasil analisis diperoleh 19 senyawa yang terdeteksi dan memiliki waktu retensi yang berbeda. Data lengkap untuk setiap senyawa seperti tercantum pada tabel 1.

Tabel 1.Data Hasil Kromatografi Gas

No	Waktu Retensi (menit)	Tinggi Puncak (mm ²)	Area	Total %
1	5,439	342706	6918695	1,47
2	6,466	1182955	22369243	4,74
3	9,277	5818689	125207528	26,54
4	9,498	259553	5124608	1,09
5	9,598	315472	5879293	1,25
6	10,227	734290	11911342	2,53
7	10,310	200469	3301454	0,70
8	10,390	3831682	62569536	13,27
9	11,482	1985471	32838320	6,96
10	11,879	2908551	53190039	11,28
11	12,631	3312711	58627600	12,43
12	13,216	766350	12441124	2,64
13	13,630	990425	18344257	3,89
14	13,829	217719	3603527	0,77
15	15,504	356667	6155863	1,31
16	15,784	716854	12021208	2,55
17	15,829	983368	17973697	3,81
18	16,940	179668	4118150	0,88
19	17,095	416450	9190999	1,95

Hasil dari waktu retensi yang didapatkan dipengaruhi oleh kondisi alat yang dipakai dan penggunaan fase gerak, detektor, kolom, laju alir, suhu terprogram, fase diam dan fase gerak sangat mempengaruhi hasil analisis.

Dengan pengaturan temperatur senyawa-senyawa dalam sampel akan menguap dan

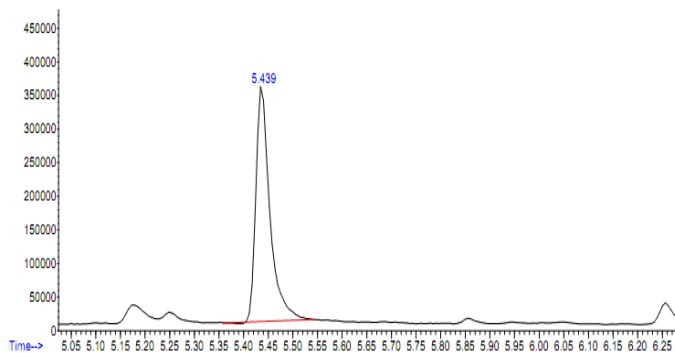
akan dibawa oleh gas pembawa (Helium) menuju kolom (HP-5MS). Zat terlarut akan teradsorpsi pada bagian atas oleh fase diam (Phenyl Methyl Silox) dan akan merambat dengan laju rambat masing-masing komponen yang sesuai dengan nilai koefisien partisi komponen tersebut. Komponen-komponen tersebut terelusi

sesuai dengan urutan-urutan makin membesarnya nilai koefisien partisi menuju ke detektor (MS). Detektor mencatat sederetan sinyal akibat perubahan konsentrasi dan perbedaan laju elusi. Pada alat pencatat sinyal akan tampak sebagai kurva antara waktu terhadap komposisi aliran gas pembawa.

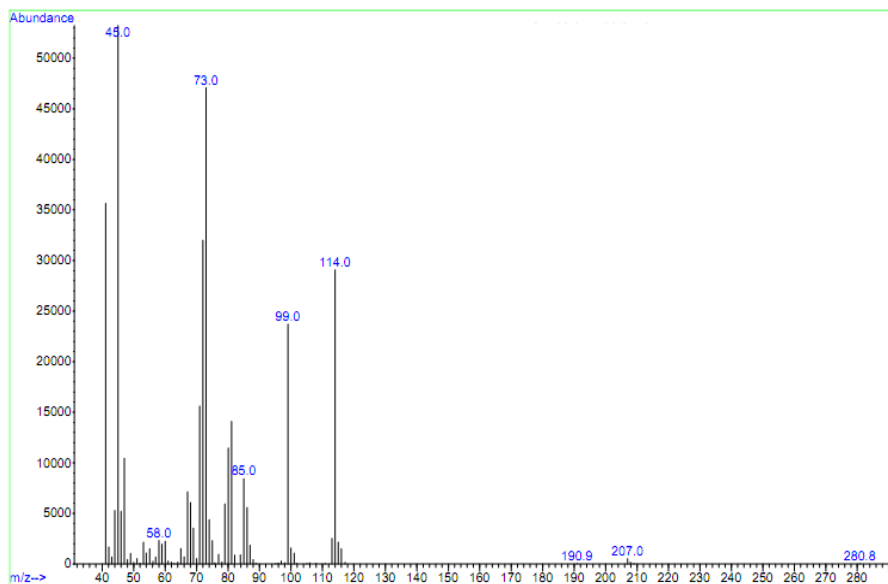
Analisis Hasil Kromatografi Gas Spektrometer Massa dan Fragmentasi

Fragmentasi dan analisis hasil spektrometer massa komponen minyak atsiri umbi bawang putih adalah sebagai berikut:

Senyawa Dengan Waktu Retensi 5,439 menit



Gambar 2. Kromatogram kromatografi gas dengan waktu retensi 5,439 menit



Gambar 3. Fragmentasi spektrometer massa dengan berat molekul 114

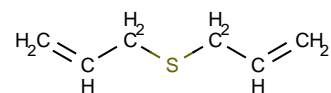
Dengan waktu retensi 5,439 menit mempunyai M114 diikuti fragmen m/z 99, 85, 75, 58 dan 45 seperti pada Gambar 3.

Spektrum massa *unknown* menghasilkan puncak ion molekul M114 yang merupakan berat molekul dari

allyl sulfide ($C_6H_{10}S$). m/z 99 (M^+) sesuai dengan lepasnya 14 satuan massa dari M , yaitu lepasnya CH_2 yang menghasilkan fragmen $[C_5H_8S]^+$. m/z 85 (M) sesuai dengan lepasnya 14 satuan massa dari M , yaitu lepasnya CH_2 yang menghasilkan fragmen $[C_4H_6S]^+$. m/z 75 (M) sesuai dengan lepasnya 12 satuan massa dari M , yaitu lepasnya C yang menghasilkan fragmen $[C_3H_6S]^+$. m/z 58 (M^+) yang sesuai dengan lepasnya 14 satuan massa dari M , yaitu lepasnya CH_2 yang menghasilkan fragmen $[C_2H_4S]^+$. m/z 45 (M^+) sesuai dengan lepasnya 12 satuan massa dari M , yaitu lepasnya C yang menghasilkan fragmen $[CH_4S]^+$.

Berkas ion dipisah (diresolusi) berdasarkan harga m/z nya. Ion-ion itu direkam pada alat perekam sebagai spektrum massa harga m/z nya. Intensitas puncak pada spektrum massa berbanding lurus dengan jumlah ion yang terbentuk.

Dari hasil fragmentasi yang telah dianalisis didapatkan senyawa dengan berat molekul 114 dan diikuti fragmentasi yang sesuai dengan lepasnya ion pada satuan massa dengan kelimpahan yang sesuai dengan senyawa tersebut (allyl sulfide) dan dibandingkan dengan data *library* yang ada pada NIST (*National Institute of Standards and Technologi*). didapatkan hasil senyawanya yaitu allyl sulfide ($C_6H_{10}S$). Jadi dapat dipastikan senyawa dengan waktu retensi 5,439 dan memiliki berat molekul 114 adalah allyl sulfide ($C_6H_{10}S$) dengan rumus bangun seperti pada Gambar 4.



Gambar 4. Struktur Diallyl sulfide

Dengan cara analisis yang sama dapat dilakukan pada senyawa lainnya yang terdapat dalam lampiran.

Tabel 2. Data Hasil GC-MS Minyak Atsiri Umbi Bawang Putih

No.	Waktu Retensi	Nama Senyawa	Rumus Molekul	Berat Molekul	Kadar (%)
1	5,439	Diallyl sulfide	$C_6H_{10}S$	114,0	1,47
2	6,466	Methyl allyl disulfide	$C_4H_8S_2$	120,0	4,74
3	9,277	Diallyl disulphide	$C_6H_{10}S_2$	146,0	26,54
4	9,498	UNK	-	-	1,09
5	9,598	UNK	-	-	1,25
6	10,227	Methyl allil trisulfide	$C_4H_8S_3$	151,9	2,53
7	10,310	Isopulegol	$C_{10}H_{18}O$	154,0	0,70
8	10,390	Citronella	$C_{10}H_{18}O$	154,1	13,27
9	11,482	β -citronellol	$C_{10}H_{20}O$	156,1	6,96
10	11,879	Geraniol	$C_{10}H_{18}O$	154,1	11,28
11	12,631	Diallyl trisulfide	$C_6H_{10}S_3$	178,0	12,43
12	13,216	Citronelly acetate	$C_{12}H_{22}O_2$	198,1	2,64
13	13,630	Neryl acetate	$C_{12}H_{19}O_2$	195,2	3,89
14	13,829	β -elemene	$C_{15}H_{24}$	204,1	0,77
15	15,504	δ -cadinene	$C_{15}H_{24}$	204,2	1,31
16	15,784	Diallyl tetrasulphide	$C_6H_{10}S_4$	209,9	2,55

17	15,829	Cyclohexane	C ₁₅ H ₂₆ O	222,0	3,81
18	16,940	σ -cadinol	C ₁₅ H ₂₆ O	222,1	0,88
19	17,095	α -cadinol	C ₁₅ H ₂₆ O	222,2	1,95

Tiap senyawa memiliki waktu retensi dan berat molekul tertentu dengan fragmentasi pada berkas ion yang dipisah atau diresolusi berdasarkan harga m/z nya. Ion-ion yang dihasilkan dicatat pada alat perekam dan menghasilkan puncak-puncak fragmentasi sebagai spektrum massa harga m/z nya. Intensitas puncak pada spectrum massa berbanding lurus dengan jumlah ion yang terbentuk.

Dari hasil data analisis diatas terdapat 19 senyawa yang dapat terdeteksi, namun terdapat 2 senyawa yang tidak teridentifikasi yaitu senyawa ke-4 dengan waktu retensi 9,498 menit dan senyawa ke-5 dengan waktu retensi 9,598 menit, karena tidak adanya data base yang tersedia. Dari ke-19 senyawa diatas diallyl disulphide dengan waktu retensi 9,277 menit dan dengan berat molekul 146 merupakan senyawa yang memiliki kadar terbanyak di antara senyawa lainnya, yaitu memiliki kadar 26,539 %.

Pada umumnya komponen terpenting pada umbi bawang putih yang dapat menghasilkan aromakhas adalah sulfur, dan komponen utama pada bawang putih adalah diallyl disulfide, dillyl trisulfida dan allyl propyl disulfide.

KESIMPULAN

Dari hasil destilasi diperoleh minyak atsiri berwarna kuning dan berbau khas bawang putih sebanyak 0,6 ml. Hasil

analisis GC-MS minyak atsiri umbi bawang putih (*Allium sativum* Linn.) dapat dilakukan dengan menggunakan GC-MS Agilent type 5975C , kolom kapiler type Agilent 19091S-433 HP-5MS, fase diam Phenyl Methyl Silox dengan suhu kolom 325°C, panjang 29,81 m, diameter 250 μ m dan ukuran partikel 0,25 μ m, fase gerak Helium, detektor MS (*Massa Spektrometer*), memakai pengaturan suhu secara bertingkat yaitu 10°C/menit sampai 299°C, menggunakan split injeksi dengan rasio 5:1 dan laju alir gas: 15 mL/menit.

Komponen kimia yang terdapat dalam minyak atsiri umbi bawang putih adalah diallyl sulfide (1,47%), methyl allyl disulfide (4,74%), diallyl disulphide(26,54%), methyl allil trisulfide (2,53%), isopulegol (0,70%), citronella (13,27%), β -citronellol (6,96%), geraniol (11,28%), diallyl trisulfide (12,43%), citronelly acetate (2,64%), neryl acetate (3,89%), β -elemene (0,77%), δ -cadinene (1,31%), diallyl tetrasulphide (2,55%), cyclohexane (3,81%), σ -cadinol (0,87 %), α -cadinol (1,95%).

SARAN

Disarankan dilakukan uji farmakologi antihipertensi untuk setiap komponen yang terdapat dalam minyak atsiri umbi bawang putih.

DAFTAR PUSTAKA

- Agusta, Andria.,2000. *Minyak Atsiri Tumbuhan Tropika Indonesia*.Bandung : Penerbit ITB Bandung.
- Khopkar, SM,. 1990. *Konsep Dasar Kimia Analitik*. Jakarta: Penerbit Universitas Indonesia (UI-Press).
- Nurfita, Dewi, SP,. 2012. *Untung Segunung Bertanam Aneka Bawang*. Yogyakarta: Pustaka Baru Press.
- Robinson, T,. 1995. *Kandungan Organik Tumbuhan Tinggi*. Diterjemahkan oleh Kosasih Padmawinata. Bandung: Penerbit ITB.
- Rohman, A.,dan Gandjar, IG,. 2007, *Kimia Farmasi Analisis*. Yogyakarta: Pustaka Pelajar.