View metadata, citation and similar papers at core.ac.uk
brought to you by CORE
provided by Publikasi Online Fakultas Biologi UNSOED (Universitas Jenderal Soedirman)

Xanton dari Fraksi Aktif Antioksidan Kulit Batang Kandis Gajah (*Garcinia griffithii* T. Anders)

Elfita [1] , Supriyatna [2] , Husen H. Bahti [3] , dan Dachrianus [4]

[1] *Fakultas MIPA Universitas Sriwijaya , Indralaya*
[2] *Fakultas Farmasi Universitas Padjadjaran, Bandung*
[3] *Fakultas MIPA Universitas Padjadjaran , Bandung*
[4] *Fakultas MIPA Universitas Andalas , Padang*

Abstract

Garcinia is a large genus of polygamous trees or shrubs, distributed in the tropical Asia, Africa, and Polynesia, and is a rich source of bioactive molecules including xanthones, flavonoids, benzophenones, lactones, and phenolic acid. In the present study, an attempt was made to evaluate the antioxidant activity from stem bark of G. griffithii using radical scavenging 1,1-diphenyl-2-picryl hydrazyl (DPPH) model systems. Xanthone from antioxidant active fraction had been isolated and this compound had been identified by the use of ultraviolet (UV), infrared (IR), and proton nuclear magnetic resonance (^{1}H-NMR) spectroscopy.

Keywords: *xanthone, antioxidant*, Gacinia griffithii, *ultraviolet spectroscopy, infrared spectroscopy, ^{1}H-NMR spectroscopy*

Pendahuluan

Tumbuhan kandis gajah *(Garcinia griffithii* T. Anders) merupakan pohon dengan ukuran kecil hingga sedang. Tinggi pohon dapat mencapai 23 m. Bagian dalam batang berwarna buram, mengeluarkan eksudat kuning. Tangkai daun kuat dengan panjang 2 cm, bentuk daun oval, ukuran daun sangat besar, yaitu 15x7 hingga 28x16 cm. Bunga mempunyai empat buah sepal dan petal. Tangkai bunga jantan panjangnya 1 cm. Bentuk buahnya seperti apel (Whitmore, 1973)

Seperti genus *Garcinia* pada umumnya, kandis gajah mengandung metabolit sekunder seperti xanton, flavonoid, benzofenon, lakton, dan asam fenolat, yang memiliki aktivitas biologi seperti antioksidan, antimikrobial, dan antikanker. Akhir-akhir ini penelitian tentang senyawa antioksidan alami yang berasal dari tumbuhan menjadi topik yang menarik karena senyawa antioksidan ini dapat diaplikasikan sebagai obat, makanan, dan suplemen. Aktivitas antioksidan erat kaitannya dengan aktivitas radikal bebas, yaitu molekul yang sangat reaktif sehingga diperkirakan terlibat dalam berbagai proses pemunculan penyakit degeneratif (Joseph *et al*., 2005).

Hasil penelitian terdahulu menunjukkan bahwa genus *Garcinia* mengandung xanton yang memiliki aktivitas antimikroba, antimalaria, antioksidan, antiinflamasi, antitumor, dan antikanker (Minami *et al*., 1994*).* Selain itu, juga telah ditemukan senyawa grifipavixanton yang telah diuji memiliki aktivitas sitotoksik (Yuan *et al.,* 1998) dan senyawa 1,7-dihidroksixanton yang memperlihatkan aktivitas antimikroba (Dachriyanus *et al.,* 2004), dan gutiferon (Nilar *et al.,* 2005).

Materi dan Metode

Sampel yang diteliti berasal dari daerah Sarasah Bonta, Lembah Harau, Kabupaten Lima Puluh Kota, Sumatera Barat. Sampel diambil pada bulan Mei 2006 dan identifikasi tumbuhan dilakukan di Herbarium Universitas Andalas (ANDA). Bahan yang digunakan antara lain n-heksan, diklorometan, etil asetat, metanol, silika gel kolom vakum dan gravitasi, KLT silika gel G60 F254, 1,1-difenil-2-pikrilhidrazil (DPPH) (Wako®), asam

askorbat, α-tokoferol. Adapun alat yang digunakan adalah alat-alat gelas yang biasa digunakan di laboratorium kimia organik, evaporator vakum, timbangan analitis, alat spektroskopi seperti spektrofotometer ultraviolet (UV), inframerah (IR), dan resonansi magnet inti proton (^{1}H-NMR).

Sebanyak 1 kg bubuk kering sampel diekstraksi dengan cara maserasi berturut-turut menggunakan pelarut n-heksan, diklorometan, dan metanol. Uji antioksidan dilakukan pada masing-masing fraksi untuk mengetahui fraksi yang mempunyai aktivitas paling tinggi. Terhadap fraksi aktif tersebut dilakukan pemisahan dan pemurnian kandungan kimia utamanya. Identifikasi senyawa murni dilakukan dengan metode spektroskopi UV, IR, dan ^{1}H-NMR.

Pemeriksaan aktivitas antioksidan dilakukan dengan metode pengukuran serapan radikal DPPH (Burda *et al.,* 2001) sebagai berikut. Ditimbang DPPH sebanyak 1,97 mg, lalu dilarutkan ke dalam 100 ml metanol dalam labu ukur 100 ml sehingga diperoleh larutan DPPH dengan konsentrasi 0,05 mM. Selanjutnya, sebanyak 3,8 ml larutan DPPH 0,05 mM dipipet dan ditambah dengan 0,2 ml metanol, lalu dibiarkan selama 30 menit di tempat gelap. Setelah itu, serapan larutan diukur dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 400-800 nm. Pemeriksaan aktivitas antioksidan dilakukan terhadap fraksi n-heksan, diklorometan, dan metanol, yang masing-masing ditimbang 1 mg, kemudian dilarutkan dalam 1 ml metanol. Didapatkan konsentrasi larutan sampel 1mg/ml. Untuk penentuan aktivitas antioksidan, larutan sampel dipipet sebanyak 0,2 ml dengan pipet mikro ke dalam vial, kemudian ditambahkan 3,8 ml larutan DPPH 0,05 mM. Campuran larutan dihomogenkan dan dibiarkan selama 30 menit di tempat gelap, kemudian serapan diukur dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 517 nm.

Aktivitas antioksidan sampel berdasarkan atas besarnya hambatan serapan radikal DPPH ditentukan melalui perhitungan persentase inhibisi serapan DPPH menggunakan rumus:

$$\text{Inhibisi}(\%) = \frac{\text{Abs. kontrol} - \text{Abs. sampel}}{\text{Abs. kontrol}} \times 100\%$$

Abs. kontrol = serapan radikal DPPH 0,05 mM pada panjang gelombang 517 nm
Abs. sampel = serapan sampel dalam radikal DPPH 0,05 mM pada panjang gelombang 517 nm

Sebagai pembanding digunakan asam askorbat dan α-tokoferol dengan perlakuan yang sama dengan sampel uji.

Hasil dan Pembahasan

Dari hasil maserasi 1 kg bubuk kering kulit batang *G. griffithii* diperoleh 35,2 g ekstrak pekat n-heksan; 23,5 g ekstrak pekat diklorometan; dan 125,4 g ekstrak pekat metanol. Masing-masing ekstrak diuji aktivitas antioksidannya dan hasil yang diperoleh tertera pada Tabel 1.

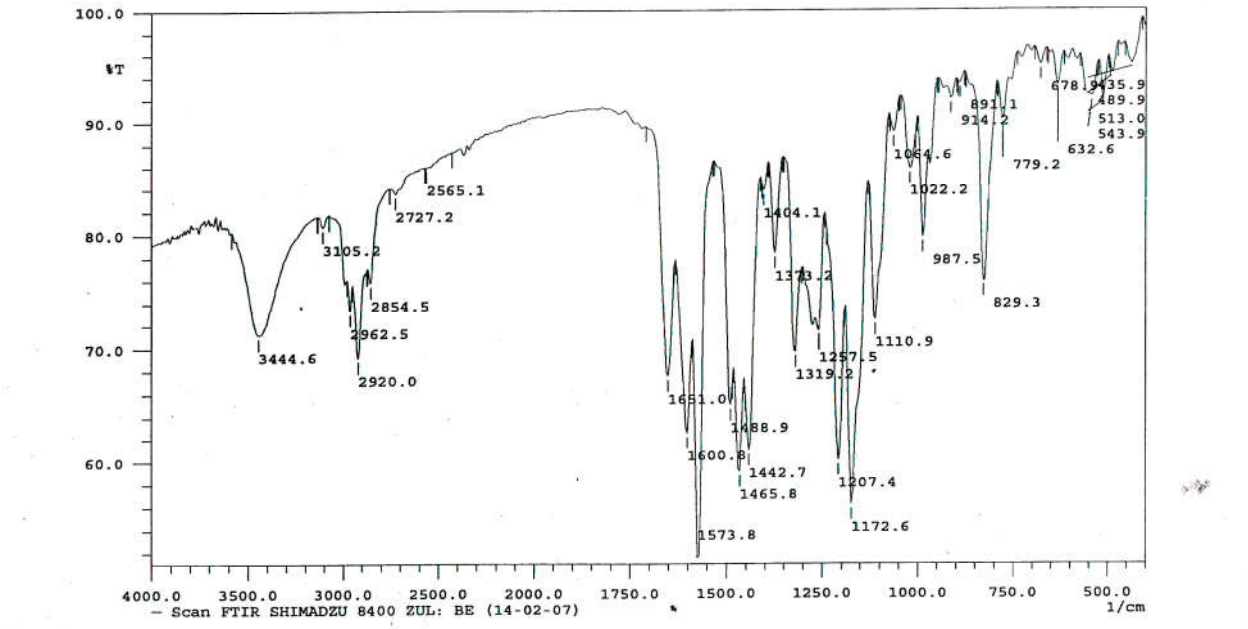
Fraksi heksan memiliki aktivitas antioksidan yang tinggi, diikuti oleh fraksi diklorometan. Keaktifan fraksi tersebut berada di atas aktivitas antioksidan standar α-tokoferol. Sebanyak 20 g fraksi heksan dipisahkan dengan kromatografi kolom vakum menggunakan fase diam silika gel dan eluen n-heksan : diklorometan secara bergradien hingga didapatkan empat fraksi kolom. Fraksi kolom 2 memiliki pola noda sederhana. Setelah rekromatografi kolom dengan eluen heksan : etil asetat secara bergradien dan rekristalisasi, diperoleh senyawa murni (1) seberat 7,1 mg bewarna kuning dan berbentuk jarum. Uji fitokimia dengan logam Mg dalam HCl menghasilkan warna merah.

Analisis dengan spektroskopi UV menunjukkan serapan pada panjang gelombang (λ) maksimum 254,5 nm untuk transisi elektronik $\pi \rightarrow \pi^*$ pada sistem aromatik dan 309,0 nm untuk transisi elektronik $n \rightarrow \pi^*$ pada gugus karbonil.

Tabel 1. Hasil uji aktivitas antioksidan fraksi – fraksi dan senyawa murni dari kulit batang *G. griffithii* dengan asam askorbat dan α–tokoferol sebagai standar

Table 1. The results of antioxidant activity assay of fractions and pure compounds from stem bark of *G. griffithii* using ascorbic acid and α–tocoferol as standard

Sampel	Absorban	Rata-rata Serapan	Persentase Inhibisi
Fraksi heksan	0,171 0,162	0,1665	76,18 %
Fraksi diklorometan	0,225 0,216	0,2205	68,45 %
Fraksi metanol	0,535 0,536	0,5355	23,39 %
Asam askorbat	0,039 0,042	0,0405	94,21 %
A-tokoferol	0,242 0,244	0,2430	65,24 %
Senyawa murni	0,307 0,301	0,304	56,51%



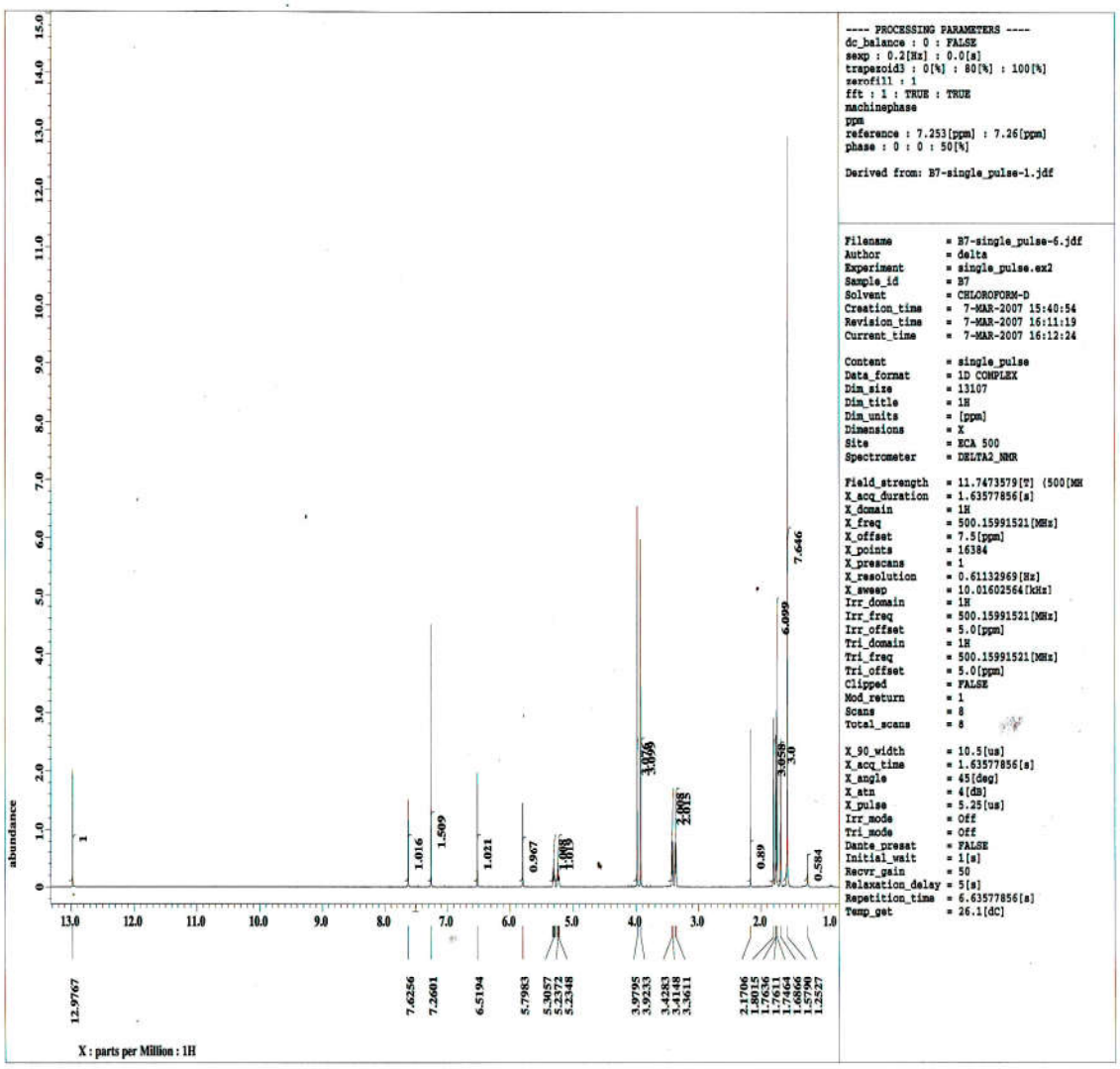
Gambar 1. Spektrum IR senyawa 1

Figure 1. IR spectrum of compound 1

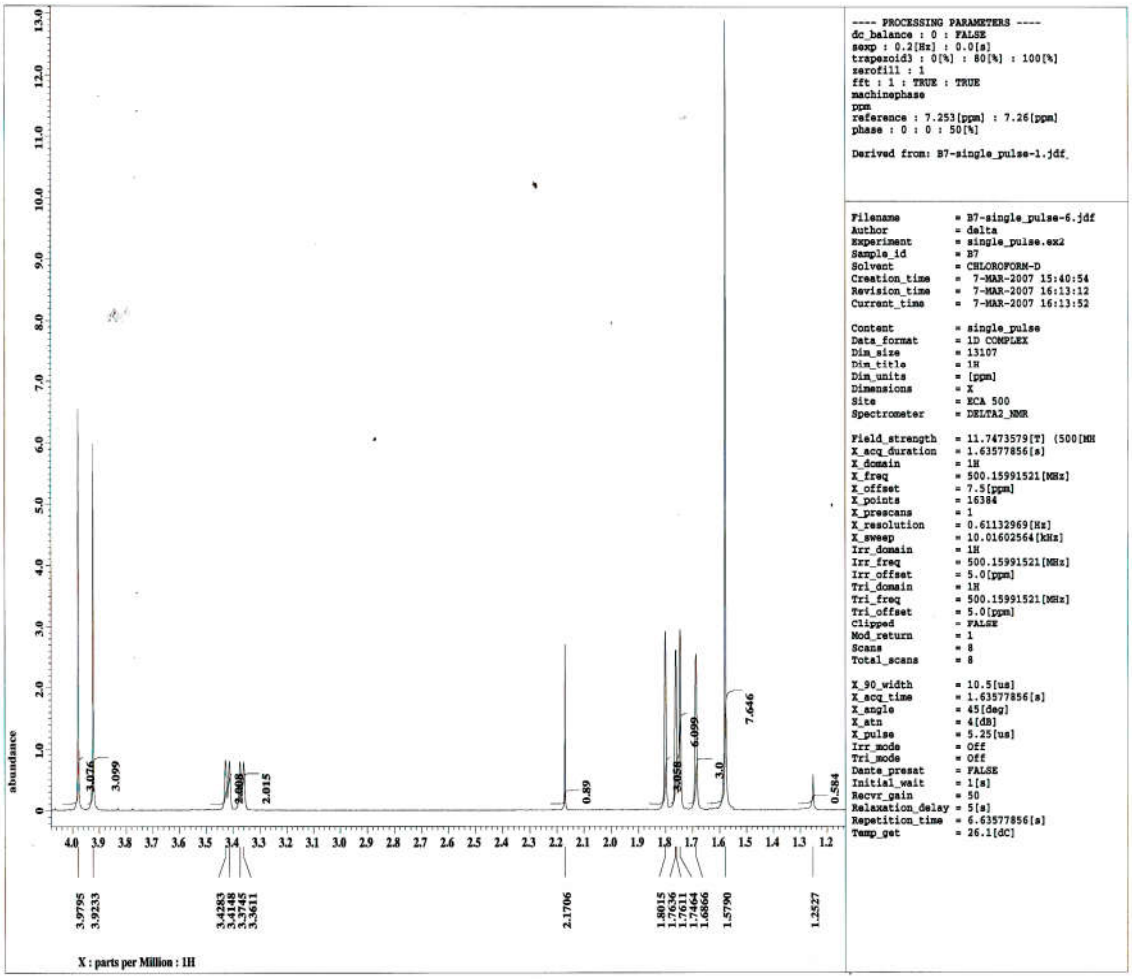
Analisis dengan spektroskopi inframerah (FTIR Shimadzu 8400) menghasilkan serapan seperti tertera pada Gambar 1. Spektrum inframerah mengindikasikan

terdapatnya gugus hidroksil dengan serapan regang pada bilangan gelombang ($\bar{\nu}$) 3444,6 cm^{-1}. Serapan untuk C-H aromatik dan C-H alifatik masing-masing muncul pada $\bar{\nu}$ 3105,2 cm^{-1} dan 2962,5 hingga 2854,5 cm^{-1}. Serapan pada $\bar{\nu}$ 1651,0 cm^{-1} menunjukkan adanya regang C=O. Dugaan bahwa senyawa hasil isolasi merupakan senyawa aromatik diperkuat dengan munculnya serapan pada 1600,8 - 1573,8 cm^{-1} dan 987,5 - 829,3 cm^{-1} masing-masing untuk regang C=C aromatik dan ulur C-H aromatik. Serapan pada 1465,8 cm^{-1} menunjukkan adanya regang Ar-O untuk cincin aromatik yang mengikat OH dan serapan pada 1207,4 cm^{-1} untuk regang C-O-C siklik.

Analisis dengan spektroskopi resonansi magnet inti proton ($CDCl_3$, ^1H, pada 500 MHz), menunjukkan adanya sinyal-sinyal spesifik pada pergeseran kimia tertentu seperti yang tertera pada Gambar 2a hingga 2c berikut ini.

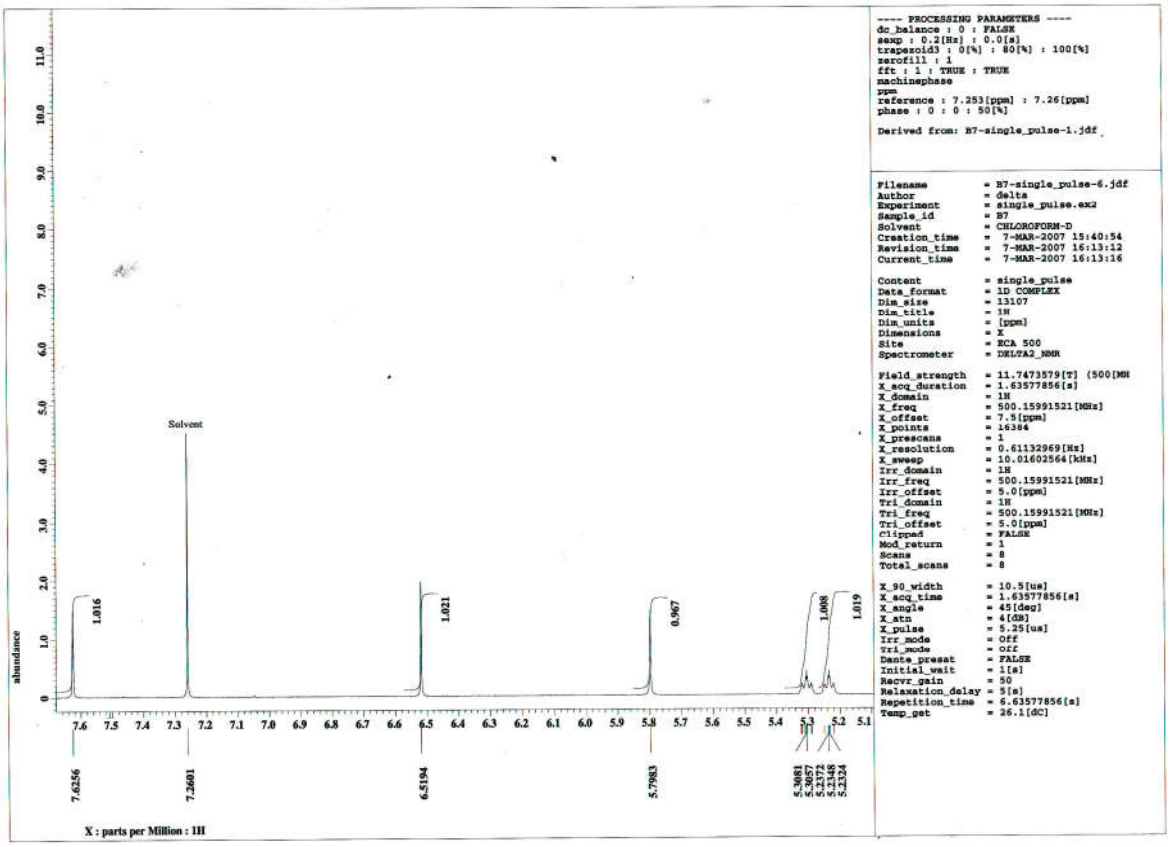


Gambar 2a. Spektrum ^1H-NMR senyawa 1 pada pergeseran kimia 0 – 15 ppm
Figure 2a. ^1H-NMR spectrum of compound 1 at chemical change of 0 – 15 ppm



Gambar 2b. Spektrum ^{1}H-NMR senyawa 1 pada pergeseran kimia 1,2 – 4,0 ppm
Figure 2b. ^{1}H-NMR spectrum of compound 1 at chemical change of 1.2 – 4.0 ppm

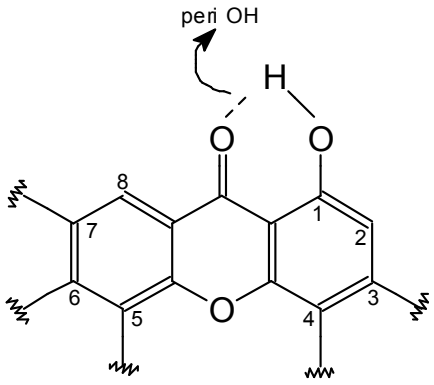
Dari spektrum ^{1}H RMI terlihat adanya sinyal-sinyal yang khas untuk proton senyawa 1, yaitu terdapatnya empat gugus metil masing-masing pada δ 1,6866 ppm (3H, s), 1,7464 ppm (3H, s), 1,7636 ppm (3H, s), dan 1,8015 ppm (3H, s). Adanya dugaan terdapat 2 gugus prenil didukung dengan munculnya 2 proton alilik pada δ 3,3678 ppm (2H, d, J=6,70 Hz) dan 3,4216 ppm (2H, d, J=6,75 Hz) yang diiringi dengan munculnya 2 proton vinilik pada δ 5,2348 ppm (1H, t, J=1,2 Hz) dan 5,3057 ppm (1H, t, J=1,2 Hz). Senyawa 1 juga memiliki 2 gugus metoksi, yaitu pada δ 3,9233 (3H, s) dan δ 3,9795 (3H, s).



Gambar 2c. Spektrum ^{1}H-NMR senyawa 1 pada pergeseran kimia 5,1 – 7,6 ppm
Figure 2c. ^{1}H-NMR spectrum of compound 1 at chemical change of 5.1 – 7.6 ppm

Pada daerah aromatik terdapat dua kelompok sinyal proton, yaitu pada δ 6,5194 ppm (1H, s) dan 7,6256 ppm (1H, s). Cincin aromatik mengikat pula dua gugus hidroksil, yaitu pada δ 5,7983 ppm (1H, s) dan 12,9767 ppm (1H, s). Pergeseran kimia untuk gugus hidroksil yang berada pada medan rendah disebabkan oleh atom H yang berikatan hidrogen dengan gugus karbonil yang posisinya *peri* terhadap atom H tersebut.

Sinyal-sinyal yang muncul pada spektrum ^{1}H-NMR mengindikasikan bahwa senyawa 1 memiliki kerangka dasar xanton yang khas terdapat pada genus *Garcinia*. Dugaan ini didukung oleh data uji fitokimia, spektrum UV, dan IR.



Gambar 3. Senyawa 1 kerangka xanton
Figure 3. Compound 1 of xanthone frame

Kesimpulan

Fraksi heksan memiliki aktivitas antioksidan dengan persen inhibisi 76,18 %. Keaktifan fraksi tersebut berada di atas aktivitas antioksidan standar α-tokoferol. Dari fraksi heksan ini telah diisolasi senyawa 1 seberat 7,1 mg bewarna kuning dan berbentuk jarum. Berdasarkan atas uji fitokimia dan analisis spektroskopi (UV, IR, dan ^{1}H-NMR) serta kemotaksonomi genus *Garcinia*, maka senyawa 1 diusulkan memiliki kerangka dasar xanton.

Ucapan Terima Kasih

Ucapan terima kasih disampaikan kepada Bapak M. Hanafi dari Pusat Penelitian Kimia LIPI Serpong yang telah memberikan bantuan analisis spektroskopi ^{1}H-NMR.

Daftar Pustaka

Burda, Stanislaw, and W. Oleszek. 2001. Antioxidant and antiradical activities of flavonoids. J. Agric. Food. Chem. 49: 2774-2779.

Dachriyanus, P. Amelia, and Rustini. 2004. Isolasi senyawa antimikroba dari kulit batang *Garcinia griffithii* T. Anders. Jurnal Matematika dan Pengetahuan Alam 13(2): 114-118, 2004.

Joseph, G.S., G.K. Jayaprakasha, A.T. Selvi, B.S. Jena, and K.K. Sakariah. 2005. Antiaflatoxigenic and antioxidant activities of *Garcinia* extracts. Int. J. Food Microbiol. 101: 153-160.

Minami, H., M. Kinoshita, Yoshiyasu., Fukuyama., M. Kodama., T. Yoshizawa., M. Sugiura., K. Nakagawa, and H. Tago. 1994. Antioxidant xanthones from *Garcinia subeliptica*. J. Phytochemistry 36(2): 501-506.

Nilar, D.N. Lien-Hoa, G. Venkatraman, K.Y. Sim, and L.J. Harrison, 2005. Xanthones and benzophenones from *Garcinia griffithii* and *Garcinia mangostana*. J. Phytochemistry 66: 1718-1723.

Whitmore, T.C., 1973. Three Flora of Malaya, a Manual for Foresters Vol 2. Longman Group Ltd., London.

Yuan, X. J., S. G. Cao, X. H. Wu, Y. H. Lai, B .H. K. Tan, J. T Pereire, S. H. Goh, G. Venkrataman, and K.Y. Sim, 1998. Griffipavixanthon, a novel cytotoxic bixanthone from *Garcinia griffithii* and *G. pavifolia*. J. Tetrahedron Letters 39 (42): 9103-9106.