

BAB I

PENDAHULUAN

A. Latar Belakang

Kabupaten Brebes merupakan salah satu daerah penghasil bawang merah terbesar di Indonesia, selain digunakan sebagai rempah-rempah dan bumbu masakan, bawang merah digunakan juga oleh masyarakat sebagai obat tradisional untuk antihipertensi, penyembuhan luka atau infeksi dan antiseptik (Rukmana, 1994; Muhlizah dan Hening, 2000).

Bawang merah mengandung senyawa allisin, senyawa ini biasanya terdapat pada tanaman keluarga *Alliaceae* sebagai perlindungan tanaman pada saat dilukai atau terserang jamur dan bakteri. Kualitas bawang ditentukan oleh kandungan allisin sebagai komponen utama (Wibowo, 2007). Selain kandungan allisin, bawang merah juga mengandung senyawa lain seperti sikloalliin, metilalliin, kaemferol, kuersetin, dan floroglusin (Rukmana, 1994; Muhlizah dan Hening, 2000). Penggunaan allisin untuk antihipertensi lebih aman karena tidak memiliki efek samping jika dikonsumsi, berbeda dengan obat kimia yang biasa digunakan untuk antihipertensi, Captopril misalnya yang memiliki efek samping gangguan pengecap, neutropenia, proteinurea, sakit kepala, lelah/letih dan hipotensi (Anonim, 2015).

Allisin dapat dideteksi menggunakan Kromatografi gas spektrometri massa. Kromatografi gas merupakan metode untuk memisahkan, mendeteksi dan menentukan kadar senyawa yang mudah menguap dalam suatu campuran.

Spektrometri massa adalah instrumen yang digunakan untuk menentukan berat molekul senyawa dan mengetahui pola fragmentasinya (Silverstein *et al.*, 1986; Gandjar dan Rohman, 2007).

Penelitian sebelumnya yang dilakukan oleh Shan, *et al.* (2013), bawang putih segar dari daerah Jin Xiang dan Tai an yang diekstraksi secara maserasi menggunakan etanol 96% selama 30 menit pada suhu kamar dan diidentifikasi allisinnya menggunakan GC-MS diperoleh hasil kadar rata-rata allisin sekitar 38,9% pada waktu retensi 8,705 menit.

Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Shan, *et al.* (2013), maka penelitian ini bertujuan untuk mengidentifikasi allisin pada bawang merah (*Allium ascolonicum* L.) secara kromatografi gas spektrometri massa (GC-MS).

B. Perumusan Masalah

Berdasarkan uraian di atas dapat dirumuskan permasalahan apakah senyawa allisin pada bawang merah dapat identifikasi secara kromatografi gas spektrometri massa (GC-MS) ?

C. Tujuan penelitian

Tujuan penelitian ini adalah untuk mengidentifikasi senyawa allisin pada bawang merah menggunakan kromatografi gas spektrometri massa (GC-MS)

D. Manfaat penelitian

Penelitian ini diharapkan dapat memberi informasi terhadap perkembangan ilmu kefarmasian terutama senyawa allisin pada bawang merah untuk digunakan sebagai antihipertensi.

E. Tinjauan pustaka

1. Tanaman Umbi Bawang Merah

a. Deskripsi Tanaman

Bawang merah adalah tanaman semusim dan memiliki umbi yang berlapis. Umbi bawang merah mempunyai akar serabut dengan daun berbentuk silinder berongga dan bukan merupakan umbi sejati seperti kentang atau talas. Tanaman terbentuk dari lapisan-lapisan daun yang membesar, bersatu dan membentuk batang kemudian membentuk umbi berlapis (Sartono dan Suwandi, 1996).

Bawang merah dapat dipanen pada umur 60 hari setelah tanam. Bawang merah Brebes resisten terhadap penyakit yang menyebabkan umbi busuk (*Botrytis allii*), tetapi lebih mudah terserang penyakit yang menyebabkan daunnya membusuk (*Phytophthora porii*) dan daerah penanamnya lebih cocok didataran rendah (Sartono dan Suwandi, 1996).

b. Klasifikasi Tanaman

Bawang merah (gambar 1) memiliki klasifikasi sebagai berikut:

Kingdom : Plantae (Tumbuhan)

Divisio : Magnoliophyta (Tumbuhan Berbunga)

Kelas : Liliopsida (Tumbuhan Berkeping Satu)

Ordo : Asparagales

Famili : Alliaceae

Genus : Allium

Spesies : *Allium ascolonicum* L.

Allium cepa L. (Sinonim)

(Bawang Merah) (Lampiran 1)



Gambar 1. Bawang merah (*Allium ascolonicum* L.) (Dokumen pribadi, 2016)

c. Kandungan kimia bawang merah

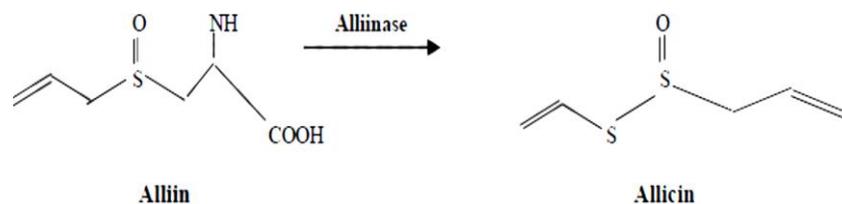
Umbi bawang merah mengandung senyawa turunan asam amino yang mengandung sulfur yaitu sikloalliin, propilalliin dan propenilalliin, apabila sel-sel umbi pecah senyawa tersebut akan berubah menjadi bentuk ester (ester asam tiosulfinat), sulfinil disulfida, disulfida, polisulfida, tiofen dan terbentuk pula propantial-S-oksida (senyawa yang menyebabkan keluarnya air mata), selain turunan asam amino, ditemukan pula adenosine dan prostaglandin (Paris and Moyse, 1981).

Bawang merah juga mengandung aliin (S-Allil-L-sistein sulfoksida) senyawa yang juga terdapat pada bawang putih (*Allium sativum* L.) dan jenis-jenis allium lainnya. Aliin memiliki potensi sebagai antibakteri dan akan segera terurai oleh pengaruh enzim allinase dengan mengeluarkan bau bawang yang khas dan potensi anti bakterinya kira-kira serupa dengan allisin (Stecher, 1968)

2. Allisin (C₆H₁₀OS₂)

Allisin merupakan senyawa yang berbentuk cairan berwarna kuning dengan bau yang khas, memiliki sifat yang tidak stabil dan mudah menguap, terdekomposisi bila terkena panas. Indeks biasnya 1,561, berat molekul 162,27, larut dalam air pada suhu 10°C sekitar 2,5% w/w. Allisin larut dalam alkohol, eter dan benzena. Allisin mempunyai nama kimia 2-Propene-1-sulfinothioic acid S-2-propenyl ester, thio-2-propenen-1-sulfinic acid S-allyl ester. C₆H₁₀OS₂ dengan rumus $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{S}(\text{C}=\text{O})\text{SCH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$ (Stecher, 1968).

Cavallito (1944) berhasil mengisolasi allisin dari bawang putih mentah yang telah ditumbuk terlebih dahulu. Reaksi antara allinase dan suatu bahan asam amino non protein yang disebut dengan aliin dapat membentuk senyawa Allisin. Reaksinya ditunjukkan pada gambar 2.



Gambar 2. Struktur Aliin dan Allisin (North and Quadrini, 2001)

Allisin menunjukkan aktivitas anti mikroba tingkat tinggi, termasuk terhadap strain yang resisten terhadap bahan kimia lainnya. Alisin juga diketahui memiliki aktivitas antivirus baik *in-vitro* maupun *in-vivo*. Beberapa virus yang rentan terhadap allisin antara lain *Herpes simplex* tipe 1 dan 2, virus *Parainfluenza* tipe 3, *Human cytomegalovirus*, *Influenza B*, virus *Vaccinia*, virus *Vesicular stomatitis*, dan *Human rhinovirus* tipe 2 (Ankri and Mirelman, 1999). Penelitian yang dilakukan oleh Josling pada tahun 2001, sebanyak 146 orang dewasa sehat yang mengkonsumsi suplemen alisin murni perhari menunjukkan hasil yang sangat baik dengan menurunkan resiko flu sebesar 64% dan mengurangi lamanya gejala hingga 70%.

3. Ekstraksi

Ekstraksi adalah suatu cara penarikan kandungan kimia dari simplisia dengan menggunakan pelarut yang cocok agar kandungan kimia yang dapat larut terpisah dari bahan yang tidak dapat larut dengan pelarut cair. Senyawa aktif yang terdapat dalam berbagai simplisia dapat digolongkan kedalam golongan minyak atsiri, alkaloida, flavonoida dan lain-lain. dengan diketahuinya senyawa aktif yang dikandung simplisia akan mempermudah pemilihan pelarut dan cara ekstraksi yang tepat. Terdapat dua model ekstraksi, yaitu cara dingin dan cara panas. Cara dingin meliputi maserasi dan perkolasi, sedangkan cara panas meliputi refluks, sokletasi, infusa dan dekokta (Depkes, 1986).

Metode ekstraksi yang digunakan dalam penelitian ini adalah maserasi dengan menggunakan pelarut etanol 96%. Menurut Zhang (1999), ekstraksi menggunakan etanol dan air pada suhu 0°C akan menghasilkan allin,

sedangkan ekstraksi menggunakan etanol 96% dan air pada suhu 10°C akan menghasilkan allisin dan tidak menghasilkan aliin dan ekstraksi dengan metode destilasi uap dengan suhu 100°C menyebabkan seluruh kandungan aliin akan berubah menjadi senyawa sulfida, oleh karena itu proses ekstraksi perlu dilakukan pada suhu kamar.

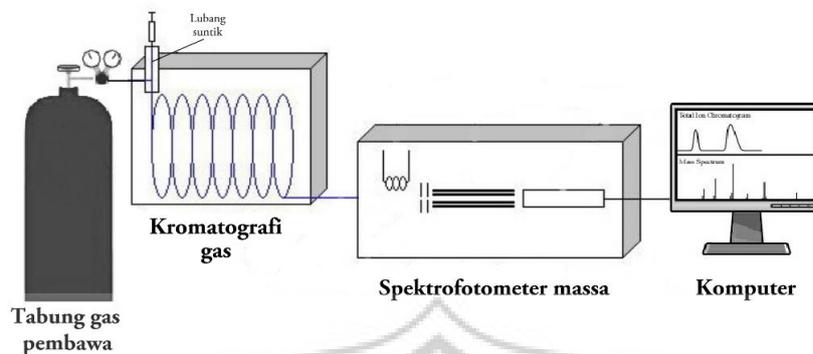
Maserasi adalah proses ekstraksi simplisia menggunakan pelarut yang cocok untuk menyari zat aktif yang mudah larut dalam cairan penyari, maserasi pada umumnya dilakukan dengan cara merendam simplisia menggunakan pelarut bukan air (pelarut nonpolar) atau setengah air, misalnya etanol encer, pada suhu kamar selama periode waktu tertentu (Depkes, 1986)

4. Cairan Pelarut

Cairan pelarut pada pembuatan ekstrak adalah pelarut yang baik untuk senyawa kandungan yang berkhasiat atau yang aktif, dengan demikian senyawa tersebut dapat terpisahkan dari bahan dan dari senyawa kandungan lainnya serta ekstrak hanya mengandung sebagian besar senyawa kandungan yang diinginkan. Faktor utama sebagai pertimbangan pada pemilihan cairan penyari adalah selektivitas, ekonomis, ramah lingkungan dan aman (Depkes, 2000).

5. Kromatografi gas spektrometri massa (GC-MS)

GC-MS merupakan gabungan dari instrumen kromatografi gas yang dipadukan dengan detektor berupa spektrometri massa. Paduan keduanya dapat menghasilkan data yang lebih akurat untuk mengidentifikasi senyawa yang dilengkapi dengan struktur molekulnya. Berikut adalah gambar dan keterangan GC-MS :



Gambar 3. Skema bagan GC-MS (Kealey and Haines, 2002)

GC-MS terdiri dari 2 komponen utama yaitu kromatografi gas dan spektrometer massa, selain itu juga terdapat komponen penunjang berupa komputer untuk sistem pengolahan data, berikut penjelasannya :

a. Kromatografi Gas (GC)

Kromatografi gas merupakan metode yang dinamis untuk melakukan pemisahan, identifikasi dan penetapan kadar senyawa-senyawa organik yang mudah menguap dalam suatu campuran. Prinsip utama pemisahan dalam kromatografi gas adalah berdasarkan perbedaan kemampuan laju distribusi masing-masing komponen diantara fase gerak dan fase diam didalam kolom pada kecepatan dan waktu yang berbeda. Kromatografi gas merupakan metode terpilih karena kecepatannya, resolusinya yang tinggi dan dinamis untuk pemisahan senyawa-senyawa organik yang mudah menguap dan senyawa-senyawa gas anorganik dalam suatu campuran (Gandjar dan Rohman, 2007)

Kromatografi gas dapat digunakan untuk analisis kualitatif dan kuantitatif. Untuk analisis kualitatif dilakukan dengan cara membandingkan waktu retensi dari komponen yang dianalisis dengan waktu retensi zat baku pembanding (standar) pada kondisi analisis yang sama. Untuk analisis

kuantitatif dilakukan dengan cara perhitungan relatif dari tinggi atau luas puncak kromatogram komponen yang dianalisis terhadap zat baku pembanding (standar) yang dianalisis (Gandjar dan Rohman, 2007).

Pada kromatografi gas, umumnya terdapat 4 komponen utama yaitu :

1. Fase gerak (Gas Pembawa)

Fase gerak dalam kromatografi gas disebut juga gas pembawa, berfungsi untuk memindahkan analit dari injektor menuju detektor. Gas pembawa harus murni, mudah didapat dan memiliki sifat inert untuk mencegah reaksi dengan sampel atau pelarut, serta cocok untuk detektor yang digunakan. Pengaturan tekanan aliran gas pembawa diatur tergantung pada kondisi kebutuhan analisis, biasanya sekitar 10-50 psi dengan laju aliran 25-150 ml/menit. Gas yang biasa dipakai adalah hidrogen (H₂), argon (Ar) atau campuran argon dan metana (CH₄), nitrogen (N₂), dan helium (He). Helium sering digunakan sebagai gas pembawa karena memberikan efisiensi kromatografi yang lebih baik (Gandjar dan Rohman 2007).

2. Fase diam

Fase diam pada kromatografi gas cair adalah lapisan cairan mikroskopik atau polimer yang disalut tipis pada kolom dan mempunyai titik didih yang tinggi, dapat bersifat polar, non polar, atau semi polar. Jenis fase diam akan menentukan urutan elusi komponen-komponen dalam campuran, fase diam harus mampu memisahkan komponen-komponen dalam sampel. Carbowax 20M merupakan fase diam yang bersifat polar

yang mampu mendeteksi sampel dari golongan alkohol, amina aromatik dan keton (Gandjar dan Rohman 2007).

3. Kolom

Kolom pada kromatografi gas dikelompokkan menjadi dua kelompok utama, yaitu kolom kemas (*packed column*) dan kolom kapiler (*capillary column*). Panjang kolom yang lazim digunakan mulai dari 1 m sampai dengan 30 m. Diameter kolom biasanya antara 0,3 mm hingga 0,5 mm, semakin sempit diameter kolom maka efisiensi pemisahan kolom semakin besar atau puncak kromatogram yang dihasilkan semakin tajam (Gandjar dan Rohman, 2007).

4. Detektor

Detektor pada kromatografi gas adalah suatu sensor elektronik yang berfungsi mengubah sinyal gas pembawa dan komponen-komponen didalamnya menjadi sinyal elektronik, sinyal elektronik detektor akan sangat berguna untuk analisis kualitatif maupun kuantitatif terhadap komponen-komponen yang terpisah diantara fase diam dan fase gerak, biasanya diletakkan pada ujung kolom tempat keluar fase gerak (gas pembawa) yang membawa komponen hasil pemisahan. Detektor yang digunakan GC-MS adalah spektrometri massa. Detektor ini mampu memberikan informasi data struktur kimia dan berat molekul senyawa yang tidak diketahui (Gandjar dan Rohman, 2007).

b. Spektrometri Massa (*Mass Spectrometry / MS*)

Spektrometri massa adalah teknik analisis dengan prinsip dasar membuat suatu molekul netral menjadi bermuatan sehingga bisa dideteksi. Fungsi utama dari spektrometri massa adalah mengetahui berat molekul (Silverstein *et al.*, 1986).

Molekul-molekul hasil pemisahan pada kromatografi gas akan diubah menjadi ion-ion bermuatan positif yang berenergi tinggi kemudian ion-ion tersebut akan dipecah lagi menjadi ion yang lebih kecil. Ion-ion tersebut akan dipisahkan oleh pembelokan dari suatu medan magnet yang dapat merubah sesuai dengan massa dan muatan mereka. (Sastrohamidjojo, 1991).

c. Komputer

GC-MS modern dilengkapi komputer beserta perangkat lunaknya untuk digitalisasi sinyal detektor dan berfungsi menampilkan kromatogram, waktu retensi, menyimpan data parameter untuk dianalisis dan menampilkan informasi-informasi lain (Kealey and Haines, 2002)

F. Landasan teori

Bawang merah mengandung senyawa allisin yang bersifat tidak stabil, mudah menguap dan terdekomposisi bila terkena panas. Allisin larut dalam air pada suhu 10°C dan larut dalam alkohol, eter dan benzena. (Stecher, 1968; Wibowo, 2007).

Penelitian yang dilakukan oleh Shan, *et al.* (2013), menyatakan bahwa bawang putih segar yang diekstraksi secara maserasi dapat diidentifikasi allisinnya secara GC-MS dengan hasil bawang putih segar dari Jin Xiang memiliki kadar allisin sebesar 39,97% dan bawang putih segar Tai an memiliki kadar allisin sebesar 38,01% dengan retensi waktu yang sama yaitu 8,705 menit.

G. Hipotesis

Bawang merah mengandung senyawa allisin yang dapat diidentifikasi secara kromatografi gas spektrometri massa (GC-MS).

