

## BAB 1

### PENDAHULUAN

#### A. Latar Belakang

Bawang putih telah dikenal sejak lama sebagai bumbu masak dan penyedap makanan. Bawang putih juga dapat digunakan sebagai pengobatan alternatif, salah satunya sebagai antihipertensi (Febyan dkk, 2015). Kandungan utama pada bawang putih adalah allisin yang dapat digunakan sebagai pengobatan. Kualitas bawang putih ditentukan oleh allisin sebagai komponen utama, karena sebagian besar penelitian allisin masih jarang dilakukan. Selain allisin, bawang putih juga mengandung alliin dan senyawa komponen aktif sulfide seperti dialil disulfide dan alil sulfide (Yuniastuti, 2006).

Penentuan allisin dapat dilakukan dengan menggunakan metode kromatografi gas-spektrometri massa (GC-MS). Kromatografi gas merupakan metode pilihan untuk memisahkan, mendeteksi dan menentukan kadar senyawa-senyawa yang mudah menguap dalam suatu campuran. Spektrometer massa merupakan suatu instrumen yang dapat menentukan berat molekul dari senyawa obat serta untuk mengetahui pola fragmentasinya (Khopkar, 1990).

Penelitian yang dilakukan Shan, *et al.* (2013) menyimpulkan bahwa Allisin dalam bawang putih dapat diekstraksi menggunakan metode maserasi dengan pelarut etanol dan air selama 30 menit pada suhu 25° C serta diidentifikasi menggunakan kromatografi gas-spektrometri (GC-MS).

Penggunaan senyawa allisin dapat digunakan sebagai pengobatan antihipertensi yang lebih aman serta tidak adanya efek samping yang ditimbulkan dibandingkan obat kimia yang selama ini mempunyai efek samping seperti pusing, kelelahan, gangguan saluran napas, hipotensi (Anonim, 2015). Selain dapat digunakan sebagai anti hipertensi, bawang putih dapat juga digunakan sebagai anti biotik dan suplemen makanan (Abubakar, 2009).

Dari uraian di atas peneliti bertujuan untuk mengidentifikasi allisin pada bawang putih secara Kromatografi Gas-Spektrometri massa (GC-MS).

### **B. Rumusan Masalah**

Berdasarkan pemaparan latar belakang diatas, maka rumusan masalah dari penelitian yang akan dilaksanakan yaitu: Apakah allisin pada bawang putih (*Allium sativum* L.) dapat diidentifikasi secara GC-MS ?

### **C. Tujuan Penelitian**

Tujuan dari penelitian ini yaitu: Untuk mengetahui identifikasi allisin pada bawang putih (*Allium sativum* L.) secara GC-MS.

### **D. Manfaat Penelitian**

Penelitian yang akan dilaksanakan diharapkan dapat memberikan manfaat dan mengembangkan informasi kepada seluruh masyarakat kabupaten Tegal terhadap khasiat dan manfaat allisin pada bawang putih yang dapat digunakan sebagai anti hipertensi dan anti biotik

## E. Tinjauan pustaka

### 1. Tanaman Bawang Putih



Gambar 1. Bawang Putih (*Allium sativum* L) (Lampiran 1)

#### a. Morfologi Tanaman

Bawang putih adalah tanaman yang hampir selalu tumbuh sepanjang tahun. Tanaman ini merupakan bagian dari famili bawang yang paling berbau tajam dan pedas (Hermes, 2001). Akar bawang putih terdiri dari serabut-serabut kecil, setiap umbi bawang putih terdiri dari sejumlah anak bawang (siung) yang setiap siung terbungkus kulit tipis berwarna putih. Bawang putih termasuk tumbuhan daerah dataran tinggi namun di Indonesia jenis tersebut juga dibudidayakan di dataran rendah. Bawang putih kebanyakan tumbuh dan berkembang baik pada ketinggian tanah berkisaran 200-250 meter dari permukaan laut (Savitri, 2008).

Bawang putih umumnya dipanen pada umur 90 sampai dengan 120 hari. Ciri bawang putih yang siap panen adalah sekitar 50% daun telah menguning atau kering dan tangkai batang keras. Adakalanya sebelum panen

tanah diairi dahulu agar umbi bawang putih mudah dicabut (Hilman dkk, 1997)

Bawang putih merupakan tanaman yang dapat dikatakan tidak mudah tumbuh di sembarang tempat. Oleh karenanya ada beberapa syarat tumbuh bawang putih (Santoso, 1989):

#### 1. Tanah

Bawang putih cocok tumbuh di tanah yang subur, gembur dan banyak mengandung bahan organis. Jenis tanahnya regosol, latosol dan aluvial, dimana tanah-tanah tersebut berstruktur lempung berpasir atauberdebu. pH tanah antara 6-7, lahan tanaman bawang putih tidak boleh tergenang air.

#### 2. Ketinggian

Bawang putih dapat tumbuh secara baik pada ketinggian antara 700 sampai lebih dari 1100 meter di atas permukaan laut (kecuali untuk jenis bawang putih dataran rendah yang cocok ditanam pada ketinggian 200-250 meter di atas permukaan laut).

#### 3. Iklim

Bawang putih memerlukan suhu yang paling baik antara 20-25° C, dengan curah hujan sekitar 1200-2400 mm setiap tahunnya.

#### a. Sistematika Tanaman

Kedudukan tanaman Bawang putih dalam taksonami:

Kingdom : Plantae

Divisi : Magnoliophyta

Kelas	: Liliopsida
Ordo	: Alliaceae
Famili	: Liliaceae
Genus	: <i>Allium</i>
Spesies	: <i>Allium sativum</i> L.(Lampiran 1)

#### **b. Kandungan kimia**

Bawang putih mentah mengandung air, lemak, gula, pektin, selulosa, getah,serbuk,peptides, dan protein. Bawang putih juga banyak mengandung mineral seperti selenium, natrium, nitrogen kalium, zat besi, zink, kalsium, magnesium, fosfor, tembaga dan yodium ( Evvenet 2006).

Bawang putih juga banyak mengandung komponen, dimana sebagian besar komponen tersebut mengandung sulfur, dialil disulfide, alil sulfide (Yuniastuti, 2006).

Bawang putih mengandung minyak atsiri yang sangat mudah menguap di udara bebas.Minyak atsiri dari bawang putih diketahui mempunyai kemampuan sebagai antibakteri. Zat yang diduga berperan memberikan aroma bawang putih yang khas adalah allisin karena allisin mengandung sulfur dengan struktur tidak jenuh dalam beberapa detik saja.

Zat yang terkandung dalam bawang putih utuh adalah zat alliin. Alliin adalah suatu asam amino yang tidak stabil berupa suatu senyawa belerang. Zat alliin akan terpecah menjadi allisin ketika

bawang putih digerus. Allisin merupakan salah satu komponen aktif utama dalam bawang putih yang mempunyai efek antibakteri (Nicolic, dkk, 2004)

**c. Khasiat Bawang putih.**

Bawang putih dapat digunakan sebagai antihipertensi dan antibiotika yang cukup ampuh, karena adanya senyawa allisin yang terkandung didalamnya.

Allisin yang terkandung bawang putih menurunkan tekanandarah dengan cara menyerupai ACE inhibitor yang bekerja mengubah angiotensin I menjadi angiotensi II yang merupakan vasokonstriksi poten (Febry dkk, 2015).

Senyawa allisin banyak dibandingkan dengan jenis antibiotik yaitu penisilin. Banyak orang yang menduga kemampuan allisin 15 kali lebih kuat dari pada penisilin (syamsiah dan Tajudin 2003).

Menurut Barnes *et al.* (2002) dalam Sholikhah (2009), hasil uji invitro bawang putih terhadap beberapa bakteri yang sensitif telah menunjukkan hasil yang signifikan. Bakteri yang diujikan adalah *Escherichia*, *Salmonella*, *Staphylococcus*, *Streptococcus*, *Bacillus* dan *Clostridium*.

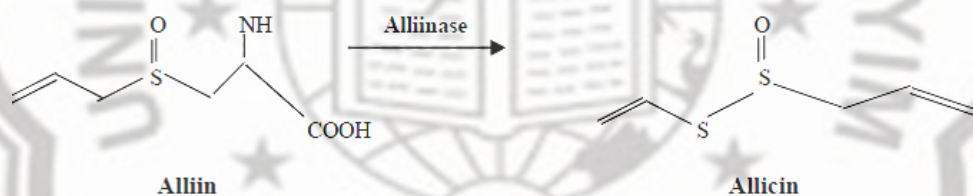
Allisin pada bawang putih dapat berperan ganda membunuh bakteri gram positif maupun bakteri gram negatif karena mempunyai gugus asam amino para amino benzoate, dengan mekanisme

penghambatan pertumbuhan bakteri dengan menghambat sintesa protein dalam metabolisme (Palungun dan Budiarti, 2001).

## 2. Allisin ( $C_6H_{10}OS_2$ )

Allisin merupakan salah satu komponen aktif utama dalam bawang putih yang mempunyai struktur kimia 2-Propene-1-sulfinothioic acid S-2-propenyl ester, thio-2-propenen-1-sulfinic acid S-allyl ester.  $C_6H_{10}OS_2$  dengan rumus  $CH_2 = CHCH_2 S(=O)SCH_2 CH = CH_2$  (Stecher, 1968).

Allisin berhasil disintesis oleh Cavallito (1944) dari bawang putih mentah yang telah dihancurkan terlebih dahulu. Allisin terbentuk dari reaksi antara enzim alliinase dan suatu bahan asam amino non protein yang disebut dengan alliin. Reaksinya ditunjukkan pada gambar 2 sebagai berikut:



Gambar 2. Struktur peruraian Alliin menjadi Allisin (North and Quadrini, 2001)

Allisin merupakan suatu bahan cair berminyak yang berwarna kuning, dimana gugus  $S_0$  yang dimilikinya menyebabkan bau yang khas pada bawang putih (North and Quadrini, 2001).

Allisin merupakan senyawa yang berbentuk cairan berwarna kuning dengan bau yang khas, apabila mengalami pemanasan akan mengalami dekomposisi. Allisin larut dalam air pada suhu  $10^{\circ}C$  sekitar 2,5% w/w. Allisin dapat larut dengan alkohol, eter dan benzena, stabil dalam lingkungan asam (Stecher, 1968).

Allisin bersifat tidak stabil, dimana allisin hanya bertahan sebentar dan mulai terurai pada saat terbentuk. Pada saat terurai, allisin akan mengambil oksigen dari udara dan berubah menjadi bahan kimia yang kaya sulfur, diantaranya ada yang bersifat stabil, tetapi ada juga yang tidak stabil dan akan segera terurai kembali menjadi senyawa sulfur lain (Atmadja, 2002).

### 3. Ekstraksi

Ekstraksi merupakan peristiwa perpindahan zat aktif yang semula berada di sel ditarik oleh cairan penyari sehingga zat aktif tersebut larut dalam cairan pelarut. Menurut Depkes RI (1986) menyatakan bahwa metode dasar ekstraksi terdiri dari maserasi, perkolasi, dan soxhletasi. Ekstraksi dengan menggunakan pelarut dapat dibedakan menjadi dua macam, yaitu cara dingin dan cara panas. Cara dingin terdiri dari maserasi dan perkolasi, sedangkan cara panas terdiri dari refluks, soxhlet, infuse, dan dekokta (Depkes RI, 2000).

Metode ekstraksi cara dingin yang digunakan dalam penelitian adalah maserasi, dimana tidak adanya proses pemanasan selama proses ekstraksi berlangsung, dengan tujuan untuk menghindari terjadinya penguapan terhadap senyawa allisin. Maserasi merupakan proses ekstraksi dari simplisia yang sudah dihaluskan dan direndam dalam menstrum sampai meresap dan melunakkan susunan sel, sehingga zat-zat yang mudah melarut dapat melarut. Maserasi dilakukan dalam waktu selama 3 hari sampai bahan-bahan larut (Ansel, 1989). Dalam proses maserasi simplisia yang sudah halus dan akan diekstraksi ditempatkan pada bejana atau wadah yang bermulut besar, bejana di tutup rapat, dan isinya diaduk berulang-ulang. Kelebihan metode ini adalah



proses pembuatan yang menggunakan peralatan yang sederhana dan mudah dilakukan, sedangkan kekurangannya proses pembuatan dan penyarian yang kurang sempurna dan membutuhkan waktu yang lebih lama (DepKes RI, 1986)

Maserasi digunakan untuk penyarian simplisia yang menggunakan zat aktif yang tidak larut dalam cairan penyari dan tidak mengandung zat yang mudah mengembang dalam cairan penyari (Depkes RI, 1986). Menurut Zhang (1999), ekstraksi umbi bawang putih dengan etanol dan air pada suhu  $0^{\circ}$  akan menghasilkan aliin, sedangkan pada suhu  $25^{\circ}$  akan menghasilkan allisin. Oleh karena itu proses ekstraksi perlu dilakukan pada suhu kamar. Maserasi dilakukan dengan beberapa kali pengocokan atau pengadukan pada temperature ruang atau kamar (Depkes RI, 2000).

#### **4. Cairan Pelarut**

Cairan pelarut yang digunakan dalam pembuatan ekstraksi adalah pelarut yang baik (optimal) 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 untuk pertimbangan pada pemilihan cairan penyari adalah selektivitas, ekonomis, ramah lingkungan dan keamanan (DepKes RI, 2000). Cairan penyari yang digunakan adalah etanol 96%.

Etanol 96% merupakan perbandingan antara alkohol dengan air (96:4), kandungan air 4% supaya etanol mudah menembus membran sel simplisia, untuk dapat menyari zat aktif pada simplisia

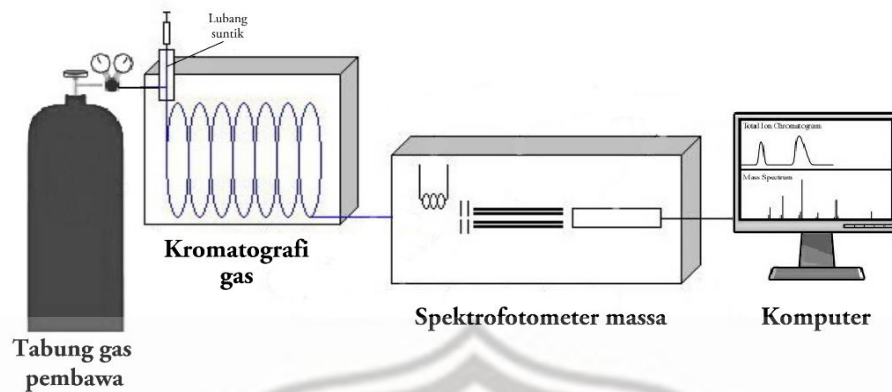
## 5. Kromatografi Gas spektrometri massa (GC-MS)

Kromatografi Gas-Spektrofotometer Massa (GC-MS) merupakan alat gabungan dari dua sistem dengan prinsip dasar yang berbeda satu sama lain tetapi dapat saling melengkapi. Kromatografi gas berfungsi sebagai alat pemisahan berbagai komponen campuran dalam sampel, sedangkan spektrometer massa berfungsi untuk mendeteksi masing – masing molekul komponen yang telah dipisahkan pada sistem GC (Sastrohamidjojo, 2005).

GC-MS digunakan untuk analisis kuantitatif dan identifikasi komponen dengan analisis kualitatif dapat dilakukan dengan membandingkan kromatogram dengan senyawa-senyawa referensi standar. Sedangkan analisis kuantitatif dalam GC-MS yaitu menentukan jumlah persen dari komponen-komponen yang terpisah dari suatu komponen, dapat dihitung dari luas puncak kromatogram (Gandjar and Rohman, 2007)..

Prinsip kerja GC-MS adalah sampel yang berupa cairan diinjeksikan kedalam injektor kemudian diuapkan, sampel yang berbentuk uap akan dibawa oleh gas pembawa melalui kolom dan komponennya akan terpisah di dalam kolom. Setelah terpisah, masing-masing komponen akan keluar dan diserang oleh elektron sehingga terjadi ionisasi kemudian fragmen-fragmen ion yang dihasilkan akan ditangkap oleh detektor dan dapat langsung teridentifikasi oleh spektrometri massa (Jack Cazes, 2001).

Berikut adalah gambar dan keterangan GC-MS:



Gambar 3. Sperangkat alat Kromatografi Gas-Spektrometri massa

Pada prinsipnya GC-MS terdiri dari 3 komponen utama yaitu kromatografi gas, antar fasa dan spektrometri massa. Selain itu, terdapat komponen penunjang lainnya berupa sistem pengolah data. Berikut penjelasannya:

#### 1. Kromatografi Gas

Kromatografi adalah suatu metode pemisahan campuran yang didasarkan pada perbedaan distribusi dari komponen-komponen campuran tersebut diantara dua fase, yaitu fase diam dan fase gerak. Berdasarkan fase gerak yang digunakan, kromatografi dibedakan Menjadi dua golongan besar yaitu kromatografi gas dan kromatografi cair (Braith Waite, 1999)

Kromatografi gas merupakan metode yang dinamis untuk pemisahan senyawa-senyawa organik yang mudah menguap dan senyawa-senyawa gas anorganik dalam suatu campuran. Kromatografi gas merupakan metode terpilih karena kecepatannya, resolusinya yang tinggi dan mudah digunakan. Proses fisik yang termasuk dalam pemisahan komponen campuran dalam kromatografi gas adalah

memisahkan komponen-komponen diantara fase gas dan fase cair (Gandjar and Rohman, 2007).

Prinsip kerja dari kromatografi gas adalah sampel yang mudah menguap (dan stabil terhadap panas) akan bermigrasi melalui kolom yang mengandung fase diam dengan suatu kecepatan yang tergantung pada rasio distribusinya. Pada umumnya solut akan terelusi berdasarkan pada peningkatan titik didih dan afinitasnya terhadap fase diam. Fase gerak yang berupa gas akan mengelusi solut dari ujung kolom lalu menghantarkannya ke detektor (Gandjar and 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 (McNair and Miller, 1998).

Pada kromatografi gas, umumnya terdapat 4 komponen utama yaitu :

### 1.1 Fase gerak pada GC

Fase gerak pada GC juga disebut dengan gas pembawa karena tujuan awalnya adalah untuk membawa solut ke kolom, karenanya gas pembawa tidak berpengaruh pada selektifitas, gas

pembawa biasanya mengandung gas helium, nitrogen, hydrogen, atau campuran argon dan metana. Helium biasanya digunakan sebagai gas pembawa yang sering digunakan karena memberikan efisiensi kromatografi yang lebih baik (Gandjar dan Rohman 2007).

### 1.2 Fase diam

Fase diam yang dipakai dapat bersifat polar, non polar, atau semi polar. Jenis fase diam akan menentukan urutan elusi komponen – komponen dalam campuran. Seorang analis harus memilih fase diam yang mampu memisahkan komponen-komponen dalam sampel. Carbox 20M merupakan fase diam yang bersifat polar yang mampu mendeteksi sampel golongan alcohol, amina aromatik, dan keton (Gandjar dan Rohman 2007).

### 1.3 Kolom

Kolom dapat terbuat dari logam (tembaga, baja tahan karat, atau aluminium) atau gelas yang berbentuk lurus, U, atau spiral. Kolom pada kromatografi gas dikelompokkan menjadi dua kelompok utama, yaitu kolom kemas (*packed column*) dan kolom kapiler (*capillary column*). Kolom kemas terdiri atas fase cair yang tersebar pada permukaan penyangga (*support*) yang inert yang terdapat dalam tabung yang relatif besar, panjang antara 1-10 meter dengan diameter dalam antara 3-10 mm atau sampai lebih dari 10 cm bagi kolom preparatif. Kolom kapiler (*capillary*

*column*) panjangnya dapat mencapai 10-50 meter dengan diameter dalam sangat kecil, yaitu 0,2-1,2 mm. Fase diam pada kolom kapiler dilapiskan pada dinding kolom atau bahkan dapat bercampur dengan sedikit penyangga yang inert yang sangat halus untuk memperbesar luas permukaan efektif (Gandjar and Rohman, 2007)

#### 1.4 Detektor

Detektor pada kromatografi 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 (Gandjar and Rohman, 2007).

Shanet, al. (2013) menyatakan bahwa allicin dapat diidentifikasi menggunakan kromatografi gas dengan hasil bawang putih segar dari Jin Xiang memiliki kadar allicin sebesar 39.97% dan bawang putih segar Tai an memiliki kadar allicin sebesar 38.01% dengan retensi waktu dibawah 10 menit.

## 2. Spektrometri Massa (*Mass Spectrometry / MS*)

Spektrometri massa yaitu metode yang meliputi produksi ion-ion dalam fase gas dari suatu sampel dan hasil pemisahan ion-ion tersebut menurut massanya. Prinsip kerja spektrometri massa adalah analit diuapkan dalam keadaan vakum kemudian dialirkan menuju ruang pengion. Pada ruang pengion, analit ditembak dengan arus partikel berenergi tinggi menghasilkan ion dengan kelebihan energi (radikal ion) yang bisa memecah dan tidak bisa memecah. Ion yang bisa memecah disebut ion induk (*parent ion*), ion induk akan memecah menjadi ion positif, negatif dan pecahan yang netral. Ion negatif akan tertarik ke anoda untuk dinetralkan dan terhisap oleh pompa vakum bersama-sama dengan fragmen netral, sedangkan partikel bermuatan positif menuju ke tabung analisator dan dibelokkan oleh medan magnet sehingga lintasannya melengkung. Pada spektrometri massa, hanya ion-ion positif yang terdeteksi dan dipresentasikan sebagai tabel atau grafik yang memuat puncak  $m/z$  (massa/muatan) ion-ion yang intensitasnya tergantung pada kelimpahan relatif ion tersebut. Puncak spektrum tinggi disebut base peak yang intensitasnya dianggap 100%, sedangkan puncak-puncak dengan intensitas relatif di berbagai nilai  $m/z$  dinamakan spektrum massa dan untuk setiap senyawa sifatnya sangat spesifik. Pecahnya suatu ion-ion atau molekul menjadi fragmen-fragmen bergantung pada kerangka karbon dan gugus fungsional yang ada. Oleh karena itu, struktur dan massa fragmen

memberikan petunjuk mengenai struktur molekul induknya (Pecsok dkk., 1968).

### 3. Pengolah Data

Teknologi komputer sangat diperlukan untuk menyambungkan instrumen terpadu seperti kromatografi gas - spektrometri massa, dalam pengolahan atau penyuguhan data analisis standar SRM (Standar Reference Material) sebagai pembanding terhadap data analisis analit hasil penentuan. Koleksi data analisis SRM yang ada pada perangkat lunak dikenal sebagai Standar Library Spectra. (Kellner *et.al.* 1998)

Berdasarkan penelitian yang dilakukan Shan dkk. (2013) menyimpulkan bahwa allicin dapat diidentifikasi menggunakan kromatografi gas-spektrometri (GC-MS) dan hasil bawang putih segar dari Jin Xiang memiliki kadar allicin sebesar 39.97% dan berdasarkan hasil yang didapat bawang putih segar memiliki kadar allicin sebesar 38.01 dengan retensi waktu dibawah 10 menit.

### **F. Landasan Teori**

Nicolic, dkk, (2004), menyatakan bahwa minyak atsiri yang terdapat dalam bawang putih memiliki unsur utama berupa zat Alliin. Allinakanterurai menjadi allisin pada saat bawang putih digerus. Allisin merupakan salah satu komponen aktif utama dalam bawang putih yang mempunyai efek antihipertensi dan antibakteri. Penentuan senyawa allisin pada bawang putih dapat dilakukan



menggunakan metode GC-MS, yang mana GC-MS digunakan untuk melakukan pemisahan dan identifikasi semua jenis senyawa yang mudah menguap dan juga untuk melakukan analisis kualitatif dan kuantitatif serta menentukan berat molekul dari senyawa obat serta untuk mengetahui pola fragmentasinya (Ghandjar dan Rohman, 2007).

Penelitian yang dilakukan Shan, *et al.* (2013) menyimpulkan bahwa Allisin dalam bawang putih dapat diekstraksi menggunakan metode maserasi dengan pelarut etanol dan air selama 30 menit pada suhu 25° serta diidentifikasi menggunakan kromatografi gas-spektrometri (GC-MS).

Berdasarkan uraian di atas peneliti bertujuan untuk mengidentifikasi senyawa allisin pada bawang putih secara Kromatografi Gas-Spektrometri massa (GC-MS).

### **G. Hipotesis**

Bawang putih mengandung allisin yang dapat diidentifikasi secara kromatografi gas-Spektrometri massa (GC-MS).