

**ANALISIS *CHROMATOGRAPHIC FINGERPRINT* EKSTRAK
DAN PRODUK TEMULAWAK (*Curcuma xantorrhiza Roxb*)
MENGUNAKAN GC-MS (GAS CHROMATOGRAPHY-MASS
SPECTROMETRY)**

NASKAH PUBLIKASI



Oleh :

**SRI HARIATI
K 100 100 097**

**FAKULTAS FARMASI
UNIVERSITAS MUHAMMADIYAH SURAKARTA
SURAKARTA
2014**

PENGESAHAN NASKAH PUBLIKASI

Berjudul:
**ANALISIS CHROMATOGRAPHIC FINGERPRINT EKSTRAK DAN
PRODUK TEMULAWAK (*Curcuma xanthorrhiza* Roxb) MENGGUNAKAN
GC-MS (GAS CHROMATOGRAPHY-MASS SPECTROMETRY)**

Oleh:
**SRI HARIATI
K 100100097**

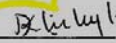
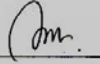
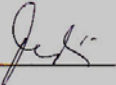
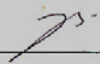
Dipertahankan di hadapan Panitia Penguji Skripsi
Fakultas Farmasi Universitas Muhammadiyah Surakarta
Pada tanggal : 18 Januari 2014

Mengetahui,
Fakultas Farmasi
Universitas Muhammadiyah Surakarta
Dekan,


Arifah Sri Wahyuni, M.Sc., Apt

Penguji:

1. Ika Trisharyanti DK, M.Farm., Apt
2. Anita Sukmawati, Ph.D., Apt
3. Dedi Hanwar, M.Si., Apt
4. Andi Suhendi, S.Farm., Apt

1. 
2. 
3. 
4. 

ANALISIS CHROMATOGRAPHIC FINGERPRINT EKSTRAK DAN PRODUK TEMULAWAK (*Curcuma xanthorrhiza* Roxb) MENGGUNAKAN GC-MS (GAS CHROMATOGRAPHY-MASS SPECTROMETRY)

CHROMATOGRAPHIC FINGERPRINT ANALYSIS OF EXTRACT AND PRODUCT JAVA TURMERIC (*Curcuma xanthorrhiza* Roxb) USING GC-MS (GAS CHROMATOGRAPHY-MASS SPECTROMETRY)

Dedi Hanwar, Andi Suhendi, Sri Hariati
Fakultas Farmasi, Universitas Muhammadiyah Surakarta

ABSTRAK

Temulawak banyak digunakan dalam formulasi obat herbal yang beredar di Indonesia. Metode untuk menjamin kualitas temulawak salah satunya adalah analisis *chromatographic fingerprint* dengan *Gas chromatography-massspectrometry* (GC/MS) karena memiliki sensitivitas deteksi untuk hampir semua senyawa kimia yang mudah menguap serta dapat membandingkan profiling dari ekstrak dan produk temulawak. Kondisi analisis GC/MS menggunakan kolom kapiler RxiTM-1MS (30 m x 0,25 mm, ketebalan lapisan 0,25 μm) gas pembawa Helium dengan laju alir 0,69mL/menit, volume sampel yang diinjeksikan 1 μL dengan split rasio (1:10). Ekstrak dan produk temulawak menunjukkan adanya variasi senyawa metabolit sekunder maupun kadar relatifnya. Senyawa yang mempunyai kadar relatif tinggi selalu muncul pada kromatogram seperti ar-curcumen, zingiberen, curzerenone, germacrene B, germacrone, dan xanthorrhizol, tetapi senyawa lain yang mempunyai kadar relatif kecil tidak selalu muncul. Hasil analisis *cluster* menunjukan ekstrak temulawak dari Trenggalek, Akar Sari dan produk temulawak UD Rachma masuk dalam satu golongan sedangkan ekstrak dari Nawangan, produk tulak dan temulawak dari Herbal Inti Sehat masuk dalam golongan lain berdasarkan keberadaan senyawa dan kadar relatif atau kemiripan metabolit sekunder.

Kata Kunci : temulawak (*Curcuma xanthorrhiza* Roxb), *Gas chromatography-massspectrometry* (GC/MS), *Chromatographic Fingerprint*, analisis *cluster*.

ABSTRACT

Java Turmeric (Curcuma xanthorrhiza Roxb) extracts are widely used in herbal medicine formulations in Indonesia. The method to ensure the quality of Java Turmeric extract is one chromatographic fingerprint analysis by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS because it's sensitivity for almost all chemical compounds that easily evaporate and can compare profiling of curcuma extracts and products. GC-MS analysis was done using RxiTM-1ms (30 m x 0.25 mm, film thickness 0.25 μm) capillary column with a helium carrier gas flow rate of 0.69 mL/min, sample volume injected 1 μL with split ratio (1:10). The results of the sample chromatograms compared with mass spectra in the Internal Willey Library on GC-MS to determine the compounds that appear. The extract and product of Java Turmeric showed the presence of variations secondary metabolite and compound relative rates. Compounds which have relatively high rates always appear in the chromatogram as ar-curcumen, zingiberen, curzerenone, germacrene B, germacrone, and xanthorrhizol, but other compounds that have relatively small rate does not always appear. The results of cluster analysis showed Java Turmeric extract from Trenggalek (Ethyl Acetate, Acetone), Akar Sari (Ethyl Asetate, Acetone) and Temulawak UD Rachma products included in one group while Nawangan extract (Ethyl Acetate, Acetone) were included in the other categories based on the relative similarity of the levels of compounds that appear in the chromatogram.

Keywords: *Java turmeric (Curcuma xanthorrhiza Roxb), gas chromatography-massspectrometry (GC/MS) chromatographic fingerprint, chromatograms, cluster analysis*

PENDAHULUAN

Di Indonesia salah satu tanaman herbal yang banyak digunakan oleh masyarakat sebagai obat tradisional adalah temulawak (*Curcuma xanthorrhiza* Roxb) (Indrayanto, 1987). Hasil penelitian dunia kedokteran modern disebutkan bahwa kandungan kimia utama dalam temulawak dibagi menjadi dua kelompok, yaitu kurkuminoid dan minyak atsiri merupakan komponen utama yang dapat menimbulkan efek (Liang *et al.*, 1985). Kurkuminoid memiliki aktivitas biologi sebagai anti inflamasi (Srimal dan Dhawan, 1973), antioksidan (Das & Das, 2002), antivirus, antikarsinogenik, antimutagenik (Chattopadhyay *et al.*, 2004), immunostimulan, antibakteri, antikanker, antidiabetes, antiteratogenik dan mencegah penyakit Alzheimer's (Rohman, 2012).

Temulawak banyak digunakan sebagai resep dalam obat tradisional, obat herbal terstandar dan fitofarmaka. Produk-produk obat herbal terstandar dan fitofarmaka berbasis kurkumin yang beredar dipasaran antara lain Kunyit Asam, Rheumaneer, Kiranti, Lurvit emulsion, Curcuma Plus, Diabetin, Kuminta, Curvit, Curmino, Lyxanvit, Landa. Luasnya pemakaian produk temulawak belum diiringi dengan jaminan kualitas yang memadai. Oleh karena itu metode-metode untuk melakukan jaminan kualitas produk terus dikembangkan.

Obat herbal perlu dilakukan kontrol kualitas dikarenakan obat herbal biasanya terdiri dari campuran beberapa komponen, zat aktif dalam obat herbal kebanyakan tidak diketahui, tidak ada metode analisis senyawa pendukung yang selektif, sumber dan kualitas bahan baku yang tersedia, variasi kandungan kimia, dan metode pemanenan, pengeringan, pengiriman, dan pengolahan dapat menyebabkan perubahan kualitas obat herbal. Tujuan dari kontrol kualitas yaitu menjaga dan mengarahkan agar kualitas produk dapat dipertahankan sesuai dengan standar mutu yang diinginkan (Kunle *et al.*, 2012).

Hambatan dalam penerimaan obat herbal yaitu kurangnya kontrol kualitas standar yang digunakan dalam produksi sediaan herbal. Namun, karena banyaknya variasi kandungan zat aktif serta perbedaan efisiensi dalam pengobatan suatu penyakit membuat posisi obat herbal dalam dunia pengobatan terpinggirkan. Hal

tersebut terjadi karena kontrol kualitas standar produksi produk belum memadai (Choudhary and Sekhon, 2011). Salah satu metode kontrol kualitas adalah dengan standardisasi. Standardisasi memiliki dua parameter yaitu spesifik dan non spesifik. Metode kontrol kualitas dengan standardisasi memiliki kelemahan yaitu metode ini tidak dapat menggambarkan kualitas suatu ekstrak dan keaslian produk herbal (Liang, *et al.*, 2004). Hal ini disebabkan karena kompleksitas senyawa dalam tanaman dan efek sinergisnya dalam menghasilkan suatu efek. Efek terapeutik disebabkan oleh komposisi yang kompleks, sehingga kontrol kualitas sangat diperlukan dalam memproduksi sediaan herbal untuk menjaga kestabilan mutu (Kunle, *et al.*, 2012). Metode kontrol kualitas yang dapat menggambarkan kualitas dan keaslian produk herbal adalah *Chromatography fingerprint*.

Chromatography fingerprint adalah pola kromatografi komponen kimia yang mempunyai karakteristik dan aktivitas farmakologi dalam suatu ekstrak. *Chromatography fingerprint* dapat memberikan informasi mengenai integritas, kesamaan, dan perbedaan komponen kimia dalam ekstrak atau produk herbal yang diteliti (Liang, *et al.*, 2004). Teknik analisis untuk menentukan *Chromatography fingerprint* adalah: GC/MS, LC/MS, LC/MS/MS, CE/MS, FT-ICR, MALDI dan (NMR), FT-IR (Halket *et al.*, 2004). *Gas chromatography-massspectrometry* (GC/MS) merupakan salah satu metode pilihan sebab memiliki sensitivitas deteksi untuk hampir semua senyawa kimia yang mudah menguap. Selain itu, selektivitas kolom kapiler yang tinggi memungkinkan pemisahan senyawa volatil secara simultan dalam waktu relatif singkat. *Chromatographic fingerprint* dengan GC-MS telah banyak dilakukan untuk kontrol kualitas *Curcuma longa* (Li *et al.*, 2009) dan sediaan obat tradisional Thailand Luk Prakop (Nandhasri and Pawa, 2005), identifikasi komponen *Curcuma kwangsiensis* sebagai korelasi antara fingerprint dari minyak esensial dengan efek anti-tumor (Zeng *et al.*, 2012) dan identifikasi komponen *Curcuma longa* sebagai optimasi marker untuk kontrol kualitas rimpang dan akar *Curcuma longa* (Qin *et al.*, 2007).

Terkait dengan jaminan efikasi dan keamanan dari produk serta keterbatasan metode yang ada untuk kontrol kualitas maka perlu dilakukan analisis *Chromatographic Fingerprint* untuk ekstrak temulawak. Jumlah marker yang

tersedia saat ini sangat terbatas sehingga diperlukan suatu metode yang lebih baik untuk memastikan keaslian suatu produk yaitu dengan *Chromatographic Fingerprint* menggunakan GC-MS.

METODE PENELITIAN

Alat

Alat-alat gelas, lemari pendingin, neraca analitik, ultrasonikator, seperangkat kromatografi Shimadzu-GC 2010 dilengkapi dengan Shimadzu-GC 2010S *mass selective detector* dengan kolom RxiTM-1MS.

Bahan

Rimpang temulawak (*Curcuma xanthorrhiza*) dari tiga daerah (Trenggalek, Nawangan, Akar Sari), produk Temulawak (UD Rachma), produk Temulawak (Inti Sari Herbal), produk Tulak (Borobudur), Etil asetat, aseton, larutan pendukung perangkat GC-MS.

Pengumpulan bahan

Rimpang temulawak yang digunakan pada penelitian ini adalah rimpang temulawak yang berasal dari 3 daerah yaitu dari Trenggalek, Nawangan dan Akar Sari (Solo). Produk temulawak dari 3 macam produk yang beredar di pasaran yang berada di Surakarta.

Pembuatan ekstrak rimpang temulawak

Rimpang temulawak segar dicuci dengan air, diiris dan dikeringkan di bawah sinar matahari selama satu minggu dan kembali dikeringkan dalam oven pada suhu 50⁰ C selama 6 jam. Rimpang kering dipotong dalam potongan kecil, diserbukkan dengan elektronik mill, kemudian diekstraksi dengan metode maserasi menggunakan ultrasonikator. Sebanyak 100 gram rimpang diekstraksi menggunakan etil asetat dan aseton masing-masing sebanyak 500 mL, disonik selama 30 menit pada suhu 37°C. Kemudian ekstrak dipekatkan di waterbath pada suhu 60°C selama 5 hari sampai pekat. Rendemen yang diperoleh ditimbang dan dicatat.

Preparasi Ekstrak Temulawak dan Produk Temulawak

Ditimbang sampel ekstrak sebanyak 10 mg, dilarutkan EA untuk ekstrak EA dan Aseton untuk ekstrak aseton hingga 5,0 ml di dalam labu takar dan disonik selama 15 menit. Produk temulawak (Tulak, Tenulawak Herbal Inti Sehat, dan

Temulawak UD Rachma) ditimbang keseragaman bobot kapsul tiap-tiap produk, sebanyak 1 g kemudian dilarutkan dalam EA hingga 5,0 ml di dalam labu takar dan disonik selama 15 menit kemudian disaring. Hasil saringan dari produk temulawak digunakan untuk analisis pada GC-MS.

Pemeriksaan Organoleptis Ekstrak dan Produk Temulawak

Pemeriksaan warna, rasa dan bau terhadap 3 ekstrak rimpang temulawak dengan pelarut etil asetat, 3 ekstrak rimpang temulawak pelarut aseton dan 3 produk temulawak (Tulak, Temulawak Herbal Inti Sehat, Temulawak UD Rachma).

Analisis Ekstrak Etil Asetat, Aseton dan Produk Temulawak

Analisis dilakukan menggunakan Shimadzu-GC 2010S *mass selective detector* dengan kolom RxiTM-1MS. Sistem elektron ionisasi dengan energi ionisasi 70 eV digunakan untuk deteksi *GC-MS* dengan gas pembawa Helium dengan laju alir 0,69 mL/menit. Suhu kolom diprogram dari 100°C ditahan selama 2 menit, dinaikkan menjadi 145°C dengan kenaikan 5°C/menit ditahan 5 menit, dari 145°C sampai 200°C dengan kenaikan 5°C/menit ditahan selama 1 menit, kenaikan 20°C/menit sampai 280°C ditahan 3 menit. 1 µL diinjeksikan secara manual dalam split mode. Komponen diidentifikasi dengan membandingkan spectra massa sampel dengan Willey 275.L Library, HP chemstation mass spectra library, dan dengan membandingkan waktu retensi dengan literatur.

Analisis data

Data yang diperoleh pada analisis ekstrak dan produk temulawak dengan *GC-MS* berupa berat molekul dan pola fragmentasi yang menunjukkan jenis metabolit, dan intensitas peak yang menunjukkan kadar. Data hasil penelitian yang diperoleh dianalisa menggunakan metode analisis *Cluster*. Analisis *Cluster* digunakan dalam meringkas data atau sejumlah variable menjadi lebih sedikit. Data hasil yang diperoleh dianalisis *Cluster* menggunakan program SPSS. Pengelompokan data berdasarkan keberadaan senyawa dan % area.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Ekstraksi Rimpang Temulawak

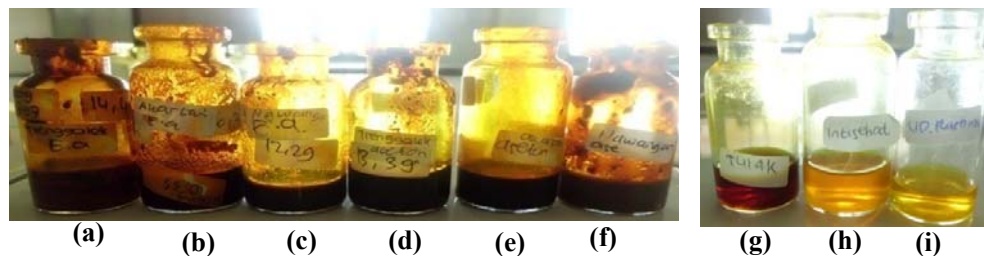
Ekstraksi rimpang temulawak dilakukan dengan metode maserasi dengan sonifikator yang menghasilkan rendemen yang berbeda (**Tabel 1**).

Tabel 1. Rendemen ekstrak sampel

No.	Simplisia Rimpang Temulawak	penimbangan (g)	hasil ekstraksi etil asetat		hasil ekstraksi aseton	
			berat ekstrak (g)	rendemen (%)	berat ekstrak (g)	rendemen (%)
1	Trenggalek	100,00	4,51	4,51	3,66	3,66
2	Akar Sari		5,86	5,86	5,24	5,24
3	Nawangan		4,47	4,47	3,47	3,47

Hasil ekstraksi menunjukkan rimpang temulawak dari Akar Sari Herbal menghasilkan rendemen yang lebih besar dibandingkan Trenggalek dan Nawangan (**Tabel 1**). Faktor-faktor yang mempengaruhi kuantitas dan kualitas rendemen yang dihasilkan antara lain: jenis pelarut yang digunakan, perlakuan pendahuluan (pengecilan ukuran bahan dan pengeringan bahan), perbandingan jumlah bahan dengan pelarut, lama ekstraksi dan jumlah tahapan dalam ekstraksi, suhu dan waktu ekstraksi (Basalmah, 2002). Pada penelitian ini jenis pelarut serta karakteristik pelarut merupakan faktor penentu perbedaan rendemen yang dihasilkan. Pelarut etil asetat menghasilkan rendemen yang lebih besar dibandingkan dengan pelarut aseton, hal ini dapat disebabkan karena pelarut etil asetat memiliki indeks polaritas yang lebih kecil yaitu 4,4 sedangkan aseton 5,1 (Sarker, *et al.*, 2006). Hal tersebut diduga pelarut etil asetat mampu melarutkan senyawa *non* polar seperti minyak atsiri, terpenoid dan lemak yang ada dalam temulawak (Sari, *et al.*, 2013). Proses penguapan dari ekstrak kemungkinan juga mempengaruhi hasil rendemen, karena ekstrak diuapkan pada waterbath dengan suhu 60°C maka pelarut aseton lebih banyak teruapkan daripada etil asetat, karena titik didih etil asetat lebih besar daripada aseton. Titik didih etil asetat yaitu 77°C sedangkan aseton 56°C (Sarker, *et al.*, 2006). Perbedaan tempat tumbuh dan perlakuan pendahuluan masing-masing simplisia seperti waktu panen, pemotongan, serta pengeringan dalam penelitian ini diduga juga mempengaruhi hasil ekstraksi.

Analisis Organoleptis Ekstrak dan Produk Temulawak



Gambar 1. Perbedaan warna ekstrak dan produk temulawak. (a) Temulawak Trenggalek EA, (b) Temulawak Akar Sari EA, (c) Temulawak Nawangan EA, (d) Temulawak Trenggalek Aseton, (e) Temulawak Akar Sari Aseton, (f) Temulawak Nawangan Aseton, (g) Tulak, (h) Herbal Inti Sehat, (i) UD Rahma

Analisis terhadap ekstrak dan produk temulawak meliputi analisis organoleptis dan profil metabolit sekunder menggunakan *GC-MS*. Uji organoleptis meliputi bau, rasa dan warna (**Tabel 2**). Hasil analisis terhadap ekstrak dan produk temulawak didapatkan bau khas aromatik, rasa pahit serta warna coklat dan kuning dengan intensitas warna yang berbeda (**Gambar 1**). Bau ekstrak temulawak etil asetat lebih tajam daripada aseton, sedangkan untuk produk tulak mempunyai bau yang lebih tajam daripada produk temulawak Herbal Inti Sehat dan UD Rahma. Warna produk tulak lebih kecoklatan dibandingkan produk temulawak dari Herbal Inti Sehat dan UD rachma.

Tabel 2. Hasil Analisis Organoleptis Ekstrak dan Produk Temulawak

Sampel	Bau	Rasa	Warna
Ekstrak Temulawak Trenggalek Etil Asetat	khas aromatik ++++	Pahit	kecoklatan
Ekstrak Temulawak Trenggalek Aseton	khas aromatik ++++	Pahit	kecoklatan
Ekstrak Temulawak Nawangan Etil Asetat	khas aromatik ++++	Pahit	kecoklatan
Ekstrak Temulawak Nawangan Aseton	khas aromatik ++++	Pahit	kecoklatan
Ekstrak Temulawak Akar Sari Etil Asetat	khas aromatik ++++	Pahit	kecoklatan
Ekstrak Temulawak Akar Sari Etil Asetat	khas aromatik ++++	Pahit	kecoklatan
Produk Tulak	khas aromatik +++	Pahit	kecoklatan +++
Produk Temulawak Herbal Inti Sehat	khas aromatik ++	Pahit	Kuning ++
Produk Temulawak UD Rahma	khas aromatik +	Pahit	Kuning ++

Keterangan : +++++ = bau/rasa/warna semakin meningkat

Analisis Dengan GC-MS

Hasil kualitatif senyawa yang sering muncul dan mempunyai *similarity* yang cukup besar yaitu >50. Senyawa yang mempunyai kadar relatif tinggi selalu muncul pada kromatogram seperti ar-curcumen, zingiberen, β -farnesene, germacrone, xanthorrhizol, dan beta-elemen tetapi pada senyawa lain yang mempunyai kadar relatif kecil tidak selalu muncul (**Tabel 3**). *Similarity* merupakan persentase kemiripan sampel dengan referensi *database* dan secara otomatis tercantum dalam referensi *database* spectra massa yang digunakan berdasarkan pola fragmentasi yang dihasilkan.

Tabel 3. Komponen Senyawa Ekstrak Dan Produk Temulawak

NO.	Sampel Keterangan	Etil Asetat			Aseton			Produk		
		(a) SI	(b) SI	(c) SI	(d) SI	(e) SI	(f) SI	(g) SI	(h) SI	(i) SI
1	Beta-Farnesene	√ 90	-	√ 90	-	-	√ 90	-	√ 90	-
2	Ar-Curcumene	√ 95	√ 84	√ 95	√ 95	√ 84	√ 94	√ 92	√ 95	√ 89
3	Curzerene	-	√ 88	√ 82	√ 91	√ 88	√ 88	-	√ 89	√ 72
4	Cis-Farnesol	-	-	-	-	√ 77	-	-	√ 76	-
5	Zingiberene	√ 89	√ 89	√ 89	√ 89	√ 89	√ 89	-	√ 89	√ 80
6	Farnesol	√ 80	-	√ 80	√ 80	-	√ 79	-	-	-
7	Alpha-Cedrol	-	√	-	-	-	-	√	-	-
8	Germacrene B	√ 93	√ 93	√ 79	√ 93	-	√ 94	-	√ 92	-
9	Curzerenone	√ 78	√ 78	√ 78	√ 79	√ 78	√ 78	√ 78	√ 79	√ 77
10	Beta-elemenone	-	√ 75	-	-	-	-	√ 74	√ 75	-
11	Spathulenol	√ 70	√ 70	√ 70	√ 70	√ 70	√ 70	√ 70	√ 70	-
12	10-epi-Gamma-Eudesmol	-	-	√ 74	-	-	-	√ 74	-	-
13	Beta-Eudesmol	√ 75	-	√ 75	-	-	√ 75	√ 75	√ 75	-
14	Ar-Turmerone	-	-	-	-	-	-	√ 78	-	-
15	Trans-Caryophyllene	√ 78	√ 78	√ 78	√ 80	√ 78	-	√ 75	√ 79	√ 78
16	Beta-Myrcene	√ 65	√ 65	√ 65	-	-	-	-	-	-
17	Germacrone	√ 92	√ 92	√ 83	√ 92	√ 92	√ 94	√ 95	√ 93	√ 94
18	Curcuphenol	√ 70	√ 71	√ 71	√ 70	√ 70	-	√ 71	√ 70	-
19	Xanthorrhizol	√ 75	√ 75	√ 75	√ 75	√ 75	√ 75	√ 75	√ 75	√ 75
20	Iso-Velleral	√ 73	√ 73	-	-	-	√ 73	√ 73	√ 73	√ 73
21	Germacrene A	√ 82	-	√ 80	√ 82	√ 82	-	-	-	√ 82
22	Gamma-elemen	√ 71	-	-	-	-	-	-	-	-
23	Beta-elemen	√ 82	√ 82	√ 82	√ 82	√ 82	-	√ 82	√ 82	√ 82
24	Alpha-Pinene	-	-	-	-	√ 73	-	√ 72	-	-

Ket : √ = keberadaan senyawa SI = *Similarity*

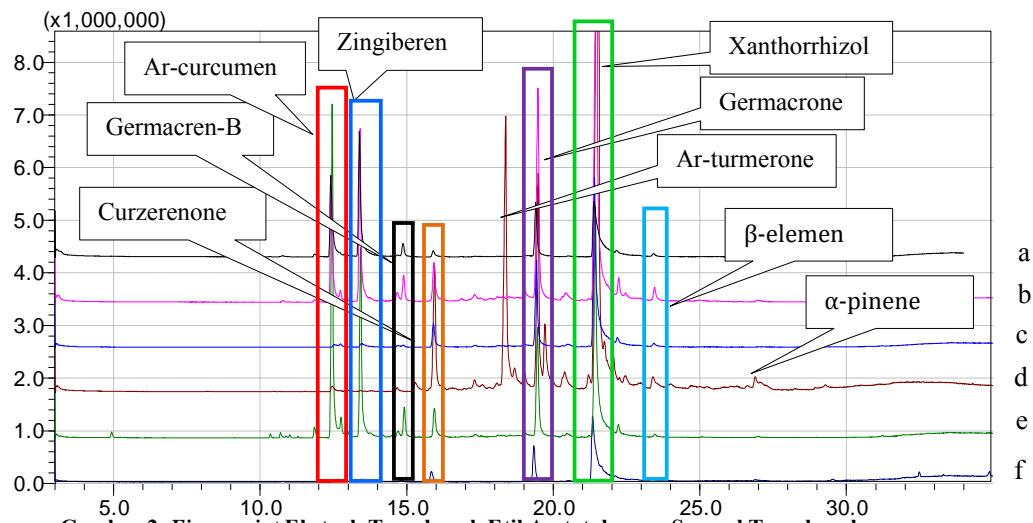
(a) Temulawak Trenggalek EA, (b) Temulawak Akar Sari EA, (c) Temulawak Nawangan EA, (d) Temulawak Trenggalek Aseton, (e) Temulawak Akar Sari Aseton, (f) Temulawak Nawangan Aseton, (g) Tulak, (h) Herbal Inti Sehat, (i) UD Rahma

Hasil analisis terhadap ekstrak dan produk temulawak menunjukkan adanya variasi senyawa metabolit sekunder maupun kadar relatifnya. Analisis ekstrak (etil asetat, aseton) dan produk temulawak diamati pada *integration area* 200000 yang menunjukkan variasi senyawa dan kadar relatif. Adanya perbedaan komposisi senyawa dapat terjadi karena perbedaan simplisia yang dipakai meliputi umur, asal,

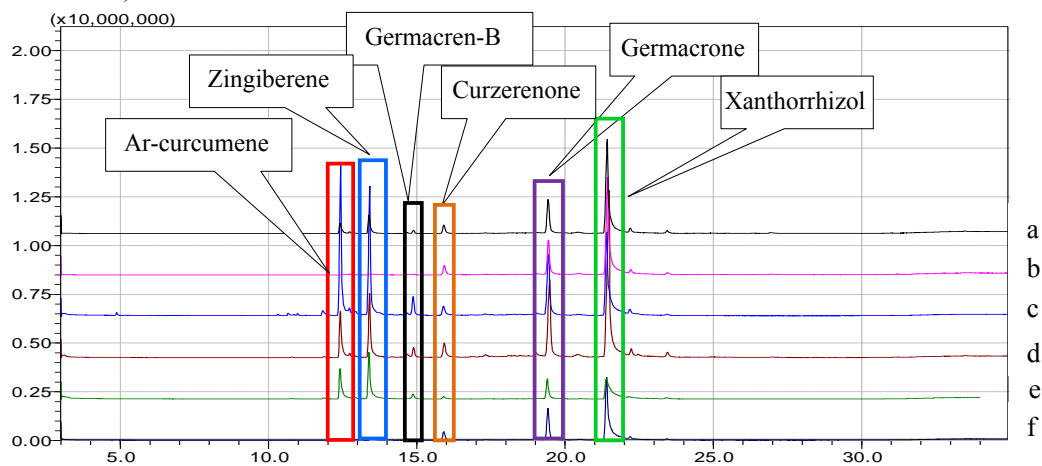
waktu dan cara panen, pengeringan serta proses produksi (Mukherjee *et al*, 2010). Golongan senyawa yang sering muncul dalam analisis spesies *Curcuma* antara lain monoterpen (camphor, α -pinene, myrcene), bisabolane (ar-curcumene, curcuphenol), Guaiane (germacrone, germacrene B), Elemene (β -elemene), bergamotene, sesquiterpene (β -farnesene) (Li *et al*, 2011).

Perbandingan *profiling* dari ekstrak temulawak etil asetat dari tiga daerah dengan produk temulawak (**Gambar 2**) menunjukkan persamaan waktu retensi dengan intensitas yang berbeda antar sampel. *Peak* yang sering muncul dari masing-masing sampel mempunyai kemiripan waktu retensi dengan kadar relatif yang berbeda. Produk Temulawak UD Rachma mempunyai peak paling sedikit dengan intensitas yang rendah, hal ini dapat disebabkan dalam produk tersebut banyak mengandung bahan campuran yang lebih banyak dibandingkan dengan zat aktif (temulawak) bisa terlihat juga pada organoleptis produk Temulawak UD Rachma memiliki intensitas warna kuning yang lebih cerah dibandingkan dengan Produk Temulawak yang lain. Bahan campuran yang biasa digunakan dalam formulasi jamu atau obat tradisional adalah glukosa untuk mengurangi rasa pahit yang ditimbulkan dari bahan aktif.

Pada ekstrak temulawak aseton dengan produk temulawak memiliki kemiripan waktu retensi untuk *peak* senyawa yang muncul dengan ekstrak aseton memiliki intensitas yang jauh lebih tinggi (**Gambar 3**). Produk Temulawak UD Rachma memiliki kemunculan peak yang sedikit serta intensitas yang rendah juga, seperti pada perbandingan ekstrak etil asetat dengan produk temulawak. Ekstrak temulawak aseton memiliki kemunculan senyawa lebih sedikit dibandingkan dengan ekstrak temulawak etil asetat tetapi kadar senyawa lebih tinggi.



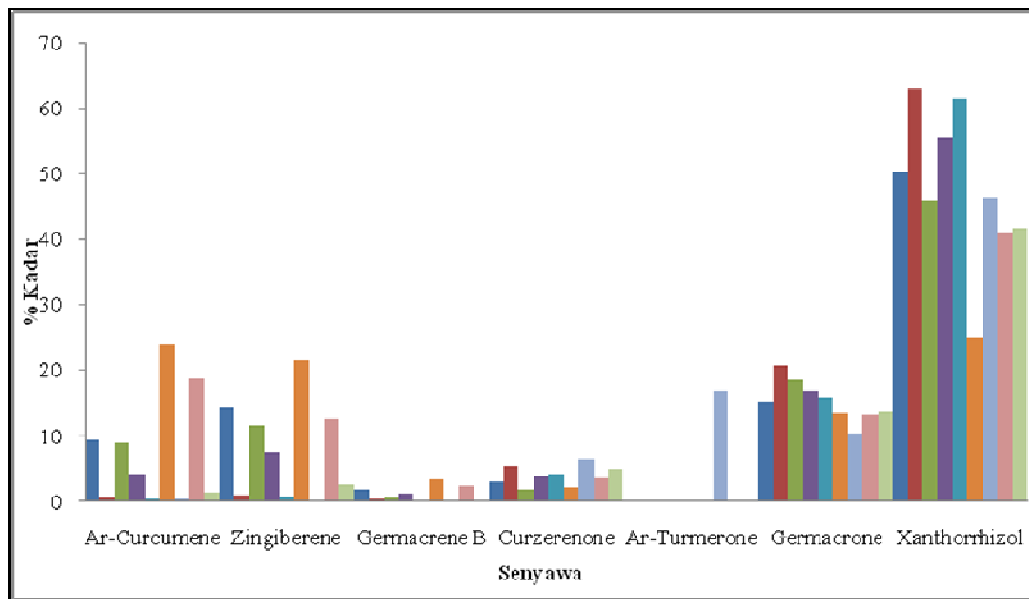
Gambar 2. Fingerprint Ekstrak Temulawak Etil Asetat dengan Sampel Temulawak. a. Trenggalek EA, b. Nawangan EA, c. Akar Sari EA, d. Tulak, e. Temulawak Herbal Inti Sehat, f. Temulawak UD Rachma



Gambar 3. Fingerprint Ekstrak Temulawak Aseton dengan Sampel Temulawak. a. Trenggalek aseton, b. Nawangan aseton, c. Akar Sari aseton, d. Tulak, e. Temulawak Herbal Inti Sehat, f. Temulawak UD Rachma

Senyawa-senyawa yang sering muncul dan mempunyai kadar relatif tinggi (>1%) merupakan senyawa mayor sedangkan senyawa dengan kadar relatif kecil (<1%) termasuk dalam senyawa minor, dari perbandingan *profiling* kromatogram terdapat perbedaan *peak* antara sampel yang digunakan. Senyawa marker aktif dan mayor untuk temulawak adalah ar-Curcumen (Jantan, *et al.*, 2012), sehingga selalu muncul dalam semua sampel dengan kadar relatif yang berbeda. Kadar relatif ar-Curcumen yang paling kecil terdapat pada ekstrak temulawak dari Akar Sari (etil asetat, aseton), produk Tulak dan produk Temulawak UD Rachma. Kadar ar-Curcumen paling besar terdapat pada ekstrak temulawak dari Nawangan dengan pelarut aseton (23,84%). Zingiberen merupakan senyawa penanda dari famili

Zingiberaceae kadar relatif terbesar terdapat pada ekstrak temulawak dari Nawangan Aseton (21,53%). Perbedaan kadar dan komposisi senyawa antara produk dengan ekstrak dapat berpengaruh pada aksi farmakologinya. Xanthorrhizol merupakan senyawa identitas yang ada pada temulawak atau *marker* spesifik pada temulawak. Senyawa identitas adalah senyawa yang khas pada suatu jenis tanaman yang tidak akan ditemukan pada senyawa lain. Pada penelitian ini xanthorrhizol muncul pada semua sampel ekstrak (EA, Aseton) dan produk temulawak, ekstrak dari Akar Sari EA dan aseton memiliki kadar relatif paling besar yaitu 63,01% dan 61,41% sedangkan kadar paling kecil terdapat pada ekstrak Nawangan Aseton (24,85%). Senyawa ar-Turmerone hanya muncul pada produk tulak dengan kadar relatif (4,86%) (**Gambar 4**). Senyawa ar-Turmerone merupakan senyawa identitas dari Kunyit/Turmeric (*Curcuma longa*) hal ini bisa disebabkan pada proses produksi produk Tulak kemungkinan tercampur rimpang kunyit.



Gambar 4. Perbandingan Kadar Relatif Senyawa Mayor dari Ekstrak dan Produk Temulawak.

Ket :

■ Trenggalek EA	■ Nawangan Aseton
■ Akar Sari EA	■ Tulak
■ Nawangan EA	■ Temulawak Herbal Inti Sehat
■ Trenggalek Aseton	■ Temulawak UD. Rachma
■ Akar Sari Aseton	

Pengelompokan senyawa dari semua sampel dapat dilihat dari hasil analisis *cluster*. Analisis data *Cluster* digunakan untuk menggolongkan hasil analisis *GC-MS* berdasarkan keberadaan senyawa dan kadar relatifnya atau kemiripan metabolit. Hasil analisis *cluster* menunjukkan ada 2 golongan dengan persentase 55,6 % dan 44,4%. Ekstrak temulawak dari Trenggalek (EA, Aseton), Akar Sari (EA, Aseton) dan Produk Temulawak UD Rahma termasuk dalam satu golongan, untuk ekstrak temulawak dari Nawangan (EA, Aseton), produk Tulak, dan Temulawak Herbal Inti Sehat termasuk dalam satu golongan.

KESIMPULAN DAN SARAN

Kesimpulan: Ekstrak dan produk temulawak menunjukkan adanya variasi senyawa metabolit sekunder maupun kadar relatifnya. Senyawa yang mempunyai kadar relatif tinggi selalu muncul pada kromatogram seperti ar-curcumen, zingiberen, curzerenone, germacrene B, germacrone, dan xanthorrhizol, tetapi senyawa lain yang mempunyai kadar relatif kecil tidak selalu muncul. Hasil analisis *cluster* menunjukkan ekstrak temulawak dari Trenggalek, Akar Sari dan produk temulawak UD Rachma masuk dalam satu golongan sedangkan ekstrak dari Nawangan, produk tulak dan temulawak dari Herbal Inti Sehat masuk dalam golongan lain berdasarkan keberadaan senyawa dan kadar relatif atau kemiripan metabolit sekunder.

Saran : Dilakukan optimasi metode pada *GC-MS*, sehingga diperoleh *profiling* yang lengkap dalam menentukan *fingerprint* ekstrak dan produk temulawak. Perlu dilakukan derivatisasi dengan reagen yang sesuai untuk mendapatkan profil metabolit yang lengkap dalam ekstrak temulawak dan dibandingkan hasilnya dengan tanpa derivatisasi.

DAFTAR PUSTAKA

- Basalmah, R.S., 2006, Optimalisasi Kondisi Ekstraksi Kurkuminoid Temulawak: Waktu, Suhu, Dan Nisbah, *Skripsi*, Departemen Kimia Fakultas MIPA, Institut Pertanian Bogor
- Chattopadhyay I, Biswas K, Bandyopadhyay U, Banerjee RK., 2004, Turmeric and curcumin: Biological actions and medicinal applications, *Curr. Sci.*, 87. 44-53.
- Choudhary N and Sekhon B. S., 2011, An overview of advances in the standardization of herbal drugs, PCTE Institute of Pharmacy, Near Baddowal Cantt., (Ludhiana), India.
- Das KC and Das CK., 2002, Curcumin (diferuloylmethane) a singlet oxygen (1O_2) quencher, *Biochem Biophys Res Commun*, 295: 62–66.
- Halket, J.M, D., Waterman, A. M., Przyborowska, R. K. P., Patel, P. D., Fraser and P.M. Bramley., 2004, Chemical derivatization and mass spectral libraries in metabolic profiling by GC/MS and LC/MS/MS. *Journal of Experimental Botany*, Vol. 56. No. 410.
- Indrayanto, G., 1987, *Produksi Metabolit Sekunder dengan Teknik Kultur Jaringan Tanaman*, Seminar Nasional. Metabolit Sekunder, Pusat Antar Universitas, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta. hal : 9-11.
- Kunle, O.F., Egharevba, H.O., and Ahmadu, P.O., 2012, Standardization of herbal medicines - A review, *Int. J. Biodivers. Conserv.*, Vol. 4(3). pp. 101-112.
- Li, M., Zhou, X., Yang, Z., Wang, D.P., 2009, Quality Assessment of *Curcuma longa* L. by *Gas Chromatography-Mass Spectrometry Fingerprint* (GC-MS), *Bull Korean Chem. Soc*, 30 (10), 2287-2293.
- Li, S., Yuan, W., Deng, G., Wang, P., Yang, P., Aggarwal, B.B., 2011, Chemical Composition and Product Quality Control of Turmeric (*Curcuma longa* L.), *pharmaceutical Crops*, Vol. 2, hal, 28-54
- Liang, O.B., Widjaja Y., dan Puspa S., 1985, *Beberapa Aspek Isolasi, Identifikasi, dan penggunaan Komponen – komponen Curcuma Xanthorrhiza Roxb dan Curcuma Domestica Val*, Prosiding Simposium Nasional Temulawak. Lembaga Penelitian Universitas Padjajaran, Bandung, Hal 85-92.
- Liang, Y.Z., Xie, P., and Chan, K., 2004, Quality control of herbal medicines, *Journal of Chromatography B*, Vol 812, hal 53–70

- Mukherjee, P.K., Ponnusankar, S., Venkatesh, P., Gantait, A., dan Pal, B.C., 2010, Marker Profiling: An Approach for Quality Evaluation of Indian Medicinal Plants, *Drug Information Journal*, Vol. 45, hlm 1–14.
- Nandhasri, P., and Pawa K. K., 2005, Quality Control of Luk Prakop a Thai Herbal Combination, *Faculty of Medicine Thammasat University Patumthani, Thailand*.
- Qin, N.Y., F.Q.Yang, Y.T.Wang, S.P.Li., 2007, Quantitative determination of eight components in rhizoma (Jianghuang) and tuberous root (Yujin) Of *Curcuma longa* using pressurized liquid extraction and Gas Chromatography, *J Pharm Biomed Anal*, 43 hal 486- 492.
- Rohman, A., 2012, Analysis of curcuminoids in food and pharmaceutical products. *International Food Research Journal* 19(1): 19-27.
- Sari, D.L.N., Cahyono, B., dan Kumoro, A.C., 2013, Pengaruh Jenis Pelarut pada Ekstraksi Kurkuminoid dari Rimpang Temulawak (*Curcuma xanthorrhiza* Roxb.), *Chem info*, Vol. 1, No. 1, Hal 101-107.
- Sarker, S.D., Latif, Z., Gray, A.I., 2006, *Natural Products Isolation, Second Edition*, Humana Press, Totowa, New Jersey. Hal 36-37
- Srimal, RC., and Dhawan BN., 1973, Pharmacology of diferuloyl methane (curcumin), a non steroidal anti-inflammatory agent, *J Pharm Pharmacol. India* vol 10 (2), hal 247-250.
- Zeng J., Ren L., Xu Y., Dai P., Chen X., Wang J., Wang X., Wang J., 2012, Study on spectrum-effect relationship between fingerprint of essential oil and of anti-tumor effect from *Curcuma kwangsiensis*, *African Journal of Pharmacy and Pharmacology*, Vol. 6(18), pp. 1348-1351.