

BAB I

PENDAHULUAN

A. Latar Belakang

Minyak atsiri adalah minyak mudah menguap atau minyak terbang, merupakan campuran dari senyawa yang berwujud cairan yang diperoleh dari bagian tanaman, akar, kulit, batang, daun, buah, biji, maupun dari bunga dengan cara penyulingan (Hardjono, 2004). Tanaman penghasil minyak atsiri di Indonesia tercatat sebanyak kurang lebih 45 jenis tanaman (Mulyadi, 2008). Salah satu jenis tanaman penghasil minyak atsiri yang berada di Indonesia adalah *Nigella Sativa* L (DEPKES RI, 1979).

Nigella Sativa L. atau yang biasa disebut jinten hitam, jinten ireng, *black cumin*, merupakan tanaman asli dari Eropa Selatan yang mempunyai beragam kandungan. Tanaman ini tumbuh di berbagai belahan dunia tetapi paling banyak ditemukan di daerah Timur Tengah, Asia dan Afrika (Heyne, 1987). Kandungan kimia yang ada pada biji tanaman jinten hitam adalah minyak atsiri, minyak lemak, saponin, melantin, *nigellein*, zat samak, *nigellon*, *thymoquinone*, *dithymoquinone*, *thymohydroquinone*, *thymol*, dan komponen gizi seperti karbohidrat, lemak, vitamin, unsur-unsur mineral, protein, asam amino esensial, monosakarida dalam bentuk glukosa, *rhamnosa*, *xylose*, dan *arabinose* (Mukhalad *et al.*, 2009).

Tanaman jinten hitam mempunyai banyak manfaat bagi dunia pengobatan. Secara historis, biji jinten hitam telah digunakan di era Mesir kuno dan diresepkan oleh dokter Yunani untuk mengobati sakit kepala, hidung tersumbat, sakit gigi, cacing usus, diuretik dan untuk meningkatkan produksi susu (Goreja, 2003). Aktifitas biologi biji jinten hitam adalah antibakteri (Ferdous *et al.*, 1992), antioksidan (Burits and Bucar, 2000), antitumor (David *et al.*, 1998), anti inflamasi (Mutabagani and El-Mahdy, 1997), sitotoksik dan imunostimulan (Swamy and Tan, 2000).

Aktivitas farmakologi jinten hitam sebagian besar disumbangkan oleh *thymoquinone* (Mozaffari *et al.*, 2000). *Thymoquinone* merupakan senyawa non

polar yang terdapat dalam minyak atsiri jinten hitam. Penelitian El-Taher *et al* (1993) menyatakan bahwa kandungan minyak atsiri dalam biji jinten hitam adalah 0,40-0,45% dengan kandungan *thymoquinone* mencapai 27,8% dan kandungan monoterpen lain sebesar 46% seperti *p*-simen dan α -pinen. Penelitian lain menyebutkan kandungan *thymoquinone* dalam minyak atsiri jinten hitam sekitar 1,65% (Claudia *et al*, 2010).

Banyaknya manfaat yang diperoleh dari tanaman jinten hitam menjadikan nya sebagai alternatif pengobatan herbal yang populer bagi masyarakat di Indonesia. Simplisia biji jinten hitam bisa didapat dari berbagai belahan dunia termasuk dari India dan Indonesia, tetapi yang paling populer digunakan adalah jinten hitam yang berasal dari Habasyah dengan harga yang relatif lebih mahal dibanding dari daerah lain. Perbandingan minyak atsiri jinten hitam dari berbagai daerah berdasarkan kelengkapan profil metabolitnya belum ditemukan. Penelitian ini dilakukan untuk memberikan gambaran mengenai metabolit minyak atsiri jinten hitam dari daerah Habasyah, India, dan Indonesia yang berhubungan dengan mutu minyak atsiri jinten hitam yang diperoleh dari destilasi uap dan air dengan metode GC-MS.

B. Perumusan Masalah

Berdasar uraian latar belakang diatas dapat dirumuskan masalah sebagai berikut:

1. Bagaimanakah kandungan metabolit sekunder dalam minyak atsiri jinten hitam (*Nigella Sativa L.*) dari Habasyah, India, dan Indonesia?
2. Minyak atsiri jinten hitam (*Nigella Sativa L.*) dari daerah manakah yang mempunyai mutu bagus berdasarkan kelengkapan kandungan metabolitnya?

C. Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk:

1. Mengidentifikasi jenis metabolit sekunder yang terdapat pada minyak atsiri jinten hitam (*Nigella Sativa L.*) dari Habasyah, India, dan Indonesia yang diperoleh menggunakan destilasi uap dan air yang di analisis menggunakan GC-MS.
2. Menentukan kualitas minyak atsiri *Nigella Sativa L.* dari Habasyah, India, dan Indonesia berdasarkan kelengkapan kandungan metabolitnya.

D. Tinjauan Pustaka

1. Tanaman Jinten Hitam

a. Klasifikasi Tanaman

Urutan klasifikasi dari tanaman jinten hitam (*Nigella Sativa L.*) adalah sebagai berikut :

Kingdom	: Plantae
Divisi	: Spermatophyta
Subdivisi	: Angiospermae
Kelas	: Dicotyledonae
Bangsa	: Ranunculales
Famili	: Ranunculaceae
Marga	: <i>Nigella</i>
Spesies	: <i>Nigella Sativa L.</i>

(Hutapea, 1994)

b. Morfologi Tanaman

Tanaman jinten hitam (*Nigella sativa L.*) secara keseluruhan tampak seperti segitiga, bijinya berwarna hitam, beraroma sangat menyengat dan rasanya pahit. *Nigella sativa* adalah tumbuhan biseksual yang artinya dapat mengembangbiakkan dirinya sendiri dengan membentuk kapsul buah yang mengandung biji. Saat kapsul buah matang dan membuka, biji yang ada di

dalamnya akan mengudara dan berubah menjadi hitam sehingga disebut Biji Hitam (Schleicher dan Saleh, 1998).

Biji jinten hitam agak keras, bentuk limas ganda dengan kedua ujungnya meruncing, limas yang satu lebih pendek dari yang lain, bersudut 3-4, panjang 1,5 mm sampai 2 mm, lebar lebih kurang 1 mm, permukaan luar berwarna hitam kecoklatan, hitam kelabu sampai hitam, berbintik bintik, kasar, berkerut, kadang-kadang dengan beberapa rusuk membujur atau melintang. Pada penampang melintang biji terlihat kulit biji berwarna hitam kecoklatan sampai hitam, endosperm berwarna kuning kemerahan, kelabu, atau kelabu kehitaman (Depkes RI, 1979).

c. Kandungan Kimia Jinten Hitam

Kandungan kimia yang ada pada biji tanaman jinten hitam adalah minyak atsiri, minyak lemak, saponin, melantin, *nigellein*, zat samak, *nigellon*, *timoquinone*, *dithymoquinone*, *thymohydroquinone*, *thymol*. Komponen gizi seperti karbohidrat, lemak, vitamin, unsur-unsur mineral, dan protein, termasuk delapan dari sembilan asam amino esensial, monosakarida dalam bentuk glukosa, *rhamnosa*, *xylose*, dan *arabinose* juga ditemukan dalam biji jinten hitam (Mukhalad *et al.*, 2009). Kandungan minyak atsiri dalam biji jinten hitam adalah 0,4-0,45% (El-taher, 1993).

Penelitian mengenai kandungan metabolit dalam minyak atsiri jinten hitam yang berasal dari Iran dan Tunisia telah dilakukan (Tabel 1). Nickavar *et al* (2003) menyatakan jinten hitam yang berasal dari Iran menunjukkan adanya 4 komponen *major* yaitu *trans*-anetol (38,3%), *p*-simen (14,8%), limonen (4,3%), and karvon (4,0%), sedangkan *thymoquinone* yang ada dalam minyak atsiri jinten hitam yang berasal dari Iran hanya 0,6%. Claudia *et al* (2010) menyatakan jinten hitam dari tunisia menunjukkan adanya 4 senyawa mayor yaitu *p*-simen (43,58%), α -pinen (13,75%), terpinolen (9,08%), dan terpinen-4ol (4,25%), sedangkan thymoquinon nya sebanyak 1,65%. Penelitian kandungan metabolit jinten hitam dari Indonesia belum dilaporkan.

Tabel 1. Komposisi kimia minyak atsiri *Nigella Sativa* yang berasal dari Iran (Nickavar *et al*, 2003) dan Tunisia (Claudia *et al*, 2010)

senyawa kimia	Iran%	Tunisia %
n-Nonane	1,7	-
3-methyl nonane	0,3	-
1,3,5- trimetil benzene, Ethyl hexanoate	0,5	0,96
n-decane	0,4	0,84
1-methyl 3-propil benze	0,5	-
1-ethyl-2,3-dimethyl benzene	0,2	-
n-tetra decane	0,2	2,12
n-hexa decane, L-carvenol	0,2	1,07
nonterpenoid hydrocarbon		
α -thujene	2,4	-
α -Pinene	1,2	13,75
sabinene	1,4	1,66
β -Pinene	1,3	3,00
Mycene	0,4	0,94
Phellandrene, Thymol	0,6	1,67
P-cymene	14,8	43,58
Limonene	4,3	2,55
Terpinene	0,5	1,40
Monoterpenoid hydrocarbon		
Fenchone	1,1	-
Dihydrocarvone	0,3	-
Carvone	4,0	-
Thymoquinone	0,6	1,65
Monoterpenoid keton		
Terpinen-4-ol	0,7	4,25
P-cymene-8-ol	0,4	1,40
Carvacrol	1,6	2,53
Monoterpenoid alcohol		
α -longipinene	0,3	0,95
longifolene	0,7	-
sesquiterpenoid hydrocarbon		
estragole	1,9	0,91
anisaldehyde, α -amorphene	1,7	0,62
trans-anethole	38,3	-
myristicin, Germacrene	1,4	1,06
Dill apiole	1,8	-
Apiole, Ethyl oleate	1,0	0,64
Phenyl propanoid compounds		

d. Metabolit Sekunder dan Profil metabolit (*metabolit profiling*)

Metabolit sekunder didefinisikan sebagai zat kimia bukan nutrisi yang memainkan peran penting dalam proses keberadaan dan evaluasi bersama antar jenis di lingkungan (Mursyidi, 1989). Konsentrasi metabolit sekunder dan komposisinya dipengaruhi oleh faktor internal (genetik, kondisi kesehatan

tanaman, umur) dan faktor eksternal (lingkungan, perawatan dengan obat) (Fancy and Rumpel, 2008). *Metabolit profiling* merupakan metode untuk penentuan kuantitatif atau kualitatif dari kelompok senyawa metabolit spesifik. Kata *metabolite profiling* digunakan oleh Horning pada tahun 1970. *Metabolite profiling* telah digunakan untuk menganalisis lemak, *isoprenoid*, saponin, karotenoid, *steroid*, dan asam-asam.

2. Kromatografi Gas

Kromatografi gas berfungsi sebagai alat pemisah berbagai komponen campuran dalam sampel, sedangkan spektrometer massa berfungsi untuk mendeteksi masing-masing molekul komponen yang telah dipisahkan pada sistem kromatografi gas (Agusta, 2000). Kebanyakan analisis dengan kromatografi gas-spektrometri massa (GC-MS) dapat dibagi dalam dua kelompok, yaitu: kualitatif dan kuantitatif. Kedua analisis tersebut menggunakan spektrometer massa sebagai detektor (Munson, 1991).

Unsur-unsur penting dalam sistem GC-MS:

a. Gas pembawa

Faktor yang menyebabkan suatu senyawa bergerak melalui kolom kromatografi gas adalah volatilitas dari senyawa, aliran gas yang melalui kolom yang diukur dalam satuan ml/menit, serta penurunan tekanan antara pangkal dan ujung kolom. Pemilihan gas pembawa tergantung pada detektor yang dipakai. Kemurnian gas pembawa sangat penting. Sebagai gas pembawa pada GC-MS biasanya digunakan helium karena ringan, relatif mudah dihilangkan dengan sistem pompa hampa (Munson, 1991).

b. Kolom

Kolom merupakan jantung dari kromatografi gas karena didalam kolom inilah sampel dianalisis sehingga beberapa komponen dapat dipisahkan dan terelusi pada waktu yang berbeda (Adnan, 1997). Ada dua macam kolom, yaitu kolom kemas dan kolom kapiler.

c. Fase Diam

Berdasarkan sifatnya, fase diam dibedakan berdasarkan kepolarannya yaitu nonpolar, sedikit polar, setengah polar (semi polar), dan sangat polar (Agusta, 2000). Pemilihan fase diam cair biasanya didasarkan atas pedoman *like dissolves like*. Hal ini berarti bahwa fase diam yang bersifat polar cocok untuk sampel yang bersifat polar dan sample–sampel yang non polar akan terpisah dengan baik pada fase cair non polar (Adnan, 1997).

d. Detektor

Detektor dalam GC-MS adalah spektroskopi massa yang terdiri atas sistem ionisasi dan sistem analisis (Agusta, 2000). Salah satu keuntungan teknik ini adalah sensitivitasnya tinggi, spektroskopi massa dapat mendeteksi senyawa dalam jumlah mikrogram (Sarker *et al.*, 2006).

e. Suhu

Suhu merupakan salah satu faktor utama yang menentukan hasil analisis kromatografi gas dan spektrometri massa. Ada tiga macam suhu yang penting untuk pemisahan yang baik dalam GC, yaitu suhu tempat injeksi, suhu kolom dan suhu detektor.

f. Sistem injeksi

Sampel campuran seperti minyak atsiri, pemasukan sampel harus melalui sistem GC, sedangkan untuk sampel murni dapat langsung dimasukkan ke dalam ruang pengion (direct inlet) (Agusta, 2000).

g. Sistem ionisasi

Electron Impact ionization (EI) adalah metode ionisasi yang umum digunakan. EI merupakan proses ionisasi yang diperoleh dari interaksi antara elektron dan molekul ketika elektron lewat berdekatan (Agusta, 2000). *Electron Impact ionization* merupakan metode ionisasi yang digunakan pada analisis GC-MS oleh Bellegia *et al* (2009) dengan voltage sebesar 70 eV.

3. Kontrol Kualitas Minyak Atsiri Jinten Hitam

Minyak atsiri disebut minyak essensial karena pada suhu biasa (suhu kamar) mudah menguap di udara terbuka. Istilah essensial dipakai karena minyak atsiri mewakili bau dari tanaman asalnya. Minyak atsiri umumnya tidak berwarna, namun pada penyimpanan lama minyak atsiri dapat teroksidasi dan membentuk resin serta warnanya berubah menjadi lebih tua (Gunawan dan Mulyani, 2004).

Minyak atsiri jinten hitam paling banyak ditemukan pada biji tanaman tersebut. Penelitian El-TaHER *et al*, 1993 menyatakan bahwa kandungan minyak atsiri dalam biji jinten hitam adalah 0,40-0,45%, dan kandungan *thymoquinone* didalamnya sekitar 27,8%. Minyak atsiri jinten hitam mempunyai warna kuning kecoklatan, mempunyai bau yang khas, dan rasa yang pahit dan pedas (Goerlich, 2007). Minyak atsiri jinten hitam merupakan minyak yang kompleks, dimana didalamnya terdapat banyak kandungan senyawa kimia. Proses isolasi untuk mendapatkan minyak atsiri sangat penting, karena akan mempengaruhi jumlah senyawa yang ada pada minyak atsiri jinten hitam.

Penelitian sebelumnya menggunakan metode yang tidak khusus untuk mendapatkan minyak atsiri jinten hitam. Metode destilasi air digunakan oleh Nickavar *et al* (2003) sedangkan metode destilasi uap digunakan Akhrham (1999) untuk mendapatkan minyak atsirinya. Berdasarkan hal tersebut, menunjukkan bahwa sifat fisik minyak atsiri jinten hitam dapat di isolasi dengan suhu rendah maupun tinggi. Secara tidak langsung bisa disimpulkan bahwa isolasi minyak atsiri dapat menggunakan metode destilasi air, uap dan air, atau destilasi uap.

Minyak atsiri jinten hitam mempunyai sifat yang mudah menguap, sehingga dapat dianalisis dengan kromatografi gas. Kromatografi gas dapat digunakan untuk menganalisis kualitatif maupun kuantitatif. Kualitatif artinya dapat memisahkan berbagai senyawa berdasarkan titik didih yang ditunjukkan dengan waktu retensi. Kuantitatif artinya dapat menentukan jumlah kadar senyawa dalam sampel yang ditunjukkan dengan luas area.

Metode kromatografi gas digunakan oleh Nickavar *et al*, Claudia *et al*, dan Gurdiph *et al* untuk melihat jumlah komponen dan kadar relatif senyawa yang terdapat pada minyak atsiri jinten hitam. Nickavar *et al* menggunakan GC dengan

detektor FID, kolom yang digunakan adalah SGE BX-70 (30 m x 0,25 mm), sistem elektron ionisasi dengan energi 70 eV, sebagai gas pembawa adalah nitrogen. Oven temperatur dijaga pada 130°C-220°C dengan peningkatan suhu 5°C/ menit dengan sampel 0,1 µL di injeksikan secara manual dalam split mode.

Metode yang digunakan oleh Claudia *et al* adalah GC dengan detektor MS, kolom yang dipakai adalah kolom kapiler innowax (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm), sebagai gas pembawa adalah helium dengan flow rate 1 ml/ menit, temperatur kolom dijaga pada 50°C - 280°C dengan peningkatan 5°C/menit. Metode tersebut hampir sama dengan metode yang digunakan oleh Gurdiph *et al*, hanya saja berbeda pada pengaturan suhu kolom. Gurdiph *et al* menggunakan temperatur kolom yang dijaga pada suhu 60°C - 280°C.

E. Keterangan Empiris

Hasil penelitian ini memberikan informasi tentang daerah yang mempunyai mutu minyak atsiri jinten hitam (*Nigella Sativa L.*) yang bagus berdasar sifat fisik dan kelengkapan metabolitnya.