

Pemanfaatan Geraniol Dari Minyak Sereh Sebagai Senyawa Penarik Lebah Madu

Ngadiwiyanana ^{a*}, Bayu Refindra Fitriadi^a, Ismiyanto ^a

^a Organic Laboratory, Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University, Jalan Prof. Soedarto, Tembalang, Semarang 50275, Telepon (024) 7474754

* Corresponding author: ngadiwiyanana@live.undip.ac.id

Article Info

Keywords:
Citronella oil,
geraniol,
pheromone, honey
bees

Kata kunci:
Minyak sereh,
geraniol, feromon,
lebah madu

Abstract

Production of Citronella oil in Indonesia is one of the biggest crops in the world. The used of this compound is still restricted. Citronella oil is isolated from Java Citronella leaves (*Cymbopogon winterianus jowwit*). In this research will be isolated geraniol, one of chemical components contained in Citronella oil. This compound has been widely used in field of breeding to honey bee nasanov (*A. Mellifera*) pheromone attract. Citronella oil was isolated from Citronella leaves by steam distillation. To increase the geraniol content, Citronella oil was hydrolysed with NaOH in ethanol for 1 hour to convert geranil acetate to geraniol. Identification of geraniol was conducted by Gas Chromatography-Mass Spectroscopy (GC-MS) method. As many as 10 kgs of Citronella leaves produced 42,5 mL (0,373%) of yellow-pale Citronella oil with refractive index of 1,4755. The data of GC-MS chromatogram of Citronella oil showed that the geraniol content was about 65.34%. The enrichment of geraniol with NaOH in ethanol caused hydrolysis reaction of geranil acetate to geraniol, and therefore raised the geraniol content up to 81.96%. Geraniol resulted has provedly attracted honey bee nasanov to comes.

Abstrak

Produksi minyak sereh di Indonesia merupakan salah satu yang terbesar di dunia. Akan tetapi, pemanfaatan dari minyak sereh masih sangat kurang. Minyak sereh diisolasi dari daun sereh wangi Jawa (*Cymbopogon Winterianus Jowwit*). Minyak sereh ini mengandung bermacam senyawa, salah satunya senyawa geraniol. Senyawa ini memiliki struktur yang sama dengan feromon yang digunakan oleh lebah madu (*A. Mellifera*) dalam berkomunikasi dengan lebah madu lain. Metode yang digunakan dalam mengisolasi minyak sereh dari daun sereh adalah metode distilasi uap. Pengkayaan kandungan geraniol dalam minyak sereh digunakan refluks. Distilasi fraksinasi vakum dilakukan untuk mengisolasi geraniol dari minyak sereh. Minyak sereh yang digunakan dalam penelitian ini diisolasi dari 10 kg daun sereh wangi dengan distilasi uap dan menghasilkan minyak sereh sebanyak 42,5 mL (0,373%) dengan warna kuning bening mengkilat bau khas sereh. Data kromatogram GC-MS minyak sereh menunjukkan kandungan geraniol sebanyak 65,34%. Kandungan geraniol dalam minyak sereh meningkat menjadi 81,96% setelah direfluks dengan larutan NaOH dalam etanol akibat terjadinya reaksi hidrolisis geranil asetat menjadi geraniol. Geraniol diperoleh dari minyak sereh dengan distilasi fraksinasi vakum pada tekanan 110 mmHg. Geraniol yang diperoleh terbukti mampu menarik lebah madu.

1. Pendahuluan

Pada saat ini telah banyak dikembangkan ternak lebah madu (*A. Mellifera*). Dalam mendapatkan lebah, peternak baru cenderung menggunakan cara konvensional, misalnya menangkap lebah yang terpisah dari koloninya, membeli inti koloni lebah dari pembibit lebah madu, memisahkan sarang lebah [1], membeli koloni utuh, dan memindahkan lebah liar dari sarangnya. Cara seperti kurang efisien dan bahkan membutuhkan modal yang besar.

Dalam suatu koloni lebah madu terdapat cara khusus dalam berkomunikasi antar lebah anggota koloni tersebut. Salah satunya cara komunikasi tersebut adalah dengan menggunakan feromon. Salah satu jenis feromon yang digunakan adalah senyawa geraniol. Senyawa geraniol ini dihasilkan oleh kelenjar Nasanov lebah madu pekerja (*worker*) [2] untuk menarik lebah madu lain dalam membuat sarang atau memberi tahu adanya sumber makanan [3]. Uniknya, hanya dalam dosis yang sangat sedikit (kira-kira 10^{-8} g), lebah madu lain yang jumlahnya jutaan dapat mendeteksinya dalam radius kurang lebih 7 mil atau 11,3 km [4].

Senyawa geraniol yang dihasilkan oleh lebah madu ternyata juga terkandung dalam minyak sereh yang banyak dihasilkan di Indonesia. Produksi minyak sereh di Indonesia merupakan salah satu yang terbesar di dunia [5]. Sayangnya sampai saat ini, Indonesia masih mengeksport minyak sereh mentah ke luar negeri sehingga harganya masih rendah. Selain itu, sampai saat ini minyak sereh yang diolah hanya untuk diperoleh senyawa sitronelal dan rhodinol untuk dibuat berbagai macam parfum sedangkan senyawa geraniol sendiri belum dapat dimanfaatkan dengan baik [6]

Dari kedua masalah tersebut, peneliti mencoba memberikan solusi untuk kedua masalah tersebut yaitu dengan menggunakan geraniol yang terdapat pada minyak sereh untuk menarik lebah madu.

Adapun tujuan dari penelitian ini adalah tujuan mendapatkan minyak sereh dari daun sereh dan mendapatkan senyawa geraniol dari minyak sereh serta menguji aktivitas geraniol yang diperoleh dari minyak sereh dalam menarik lebah madu. Manfaat dari penelitian ini adalah membantu peternak lebah madu dalam mendapatkan lebah madu sekaligus meningkatkan nilai jual dari geraniol.

2. Metodologi

Penelitian ini berlangsung pada bulan Januari–Juni 2007 (6 bulan) bertempat di Laboratorium Kimia Organik Jurusan Kimia FMIPA Universitas Diponegoro, Laboratorium Kimia Organik Jurusan Kimia FMIPA UGM dan peternakan lebah madu di Kecamatan Parakan, Temanggung. Bahan-bahan yang digunakan adalah daun sereh wangi yang diperoleh dari daerah Dayu Karanganyar, eter, aquades, etanol p.a., Na_2SO_4 anhidrat, dan kristal NaOH. Alat-alat yang digunakan adalah peralatan gelas, satu set alat distilasi uap, satu set alat *rotary evaporator*, satu set alat refluks, satu set

alat distilasi fraksinasi vakum, GC-MS Shimadzu QP-2010S, NMR, FTIR dan satu set alat penjebak lebah madu. Metode yang digunakan pada penelitian ini adalah distilasi uap, refluks dan distilasi fraksinasi vakum.

Penelitian yang dilakukan meliputi tiga tahap. Tahap pertama isolasi minyak sereh dari daun sereh. Daun sereh didestilasi uap selama 2,5 jam untuk diperoleh destilat berupa minyak sereh. Komposisi kandungan minyak sereh diketahui dengan menggunakan kromatografi gas-spektroskopi massa (GC-MS). Tahap kedua isolasi geraniol dari minyak sereh. Minyak sereh yang diperoleh ditambah dengan larutan NaOH dalam etanol. Campuran larutan itu kemudian direfluks pada suhu pemanasan air selama satu jam. Komposisi kandungan minyak sereh setelah direfluks diketahui dengan menggunakan kromatografi gas-spektroskopi massa (GC-MS). Minyak sereh didestilasi fraksinasi vakum untuk memperoleh fraksi geraniol. Geraniol yang telah terpisah diidentifikasi kemurniannya dengan menggunakan GC-MS, NMR, dan FTIR Tahap ketiga uji aktivitas geraniol terhadap lebah madu. Tiga tetes geraniol dicampur dengan larutan gula dan ditempatkan pada suatu alat penjebak lebah madu. Pengamatan dilakukan selama 3 jam dengan menghitung jumlah lebah madu yang datang. Sebagai blanko digunakan larutan gula. Pengujian juga dilakukan terhadap minyak sereh murni sebagai pembanding.

3. Hasil dan Pembahasan

Minyak sereh dapat diisolasi dari daun sereh. Daun sereh yang digunakan adalah daun sereh wangi tipe Jawa atau *Cymbopogon Winterianus Jowwit* yang memiliki kandungan total geraniol yang relatif tinggi. Daun sereh wangi ini berbeda dengan daun sereh dapur. Perbedaan terletak pada lebar dan panjang daun sereh wangi yang lebih besar dari pada daun sereh dapur. Daun sereh wangi juga mempunyai aroma yang lebih kuat jika dibandingkan dengan sereh dapur. Selain itu, daun sereh wangi memiliki kandungan geraniol yang lebih tinggi dibandingkan dengan daun sereh dapur.

Langkah awal pada penelitian ini adalah pendestilasian daun sereh untuk dihasilkan minyak sereh. Sebelum daun sereh didestilasi, daun sereh terlebih dahulu dijemur dan diangin-anginkan di bawah sinar matahari selama 5,5 jam. Penjemuran ini bertujuan untuk melayukan dan mengeringkan daun sereh sehingga kadar air dalam daun sereh akan berkurang. Adanya air dalam daun sereh akan mempengaruhi rendemen minyak sereh yang dihasilkan karena keberadaan air dalam daun sereh dapat mengakibatkan hidrodifusi yang dapat menyebabkan hilangnya minyak sereh [6]. Selain itu, dengan adanya pelayuan dan pengeringan daun, membran sel dalam daun berangsur-angsur akan pecah sehingga uap air akan bebas melakukan penetrasi dari satu sel ke sel yang lain untuk membawa senyawa-senyawa yang mudah menguap. Dengan demikian minyak atsiri yang berada di dalam daun sereh akan mudah keluar pada saat

dilakukan distilasi. Daun sereh selama dijemur dan diangin-anginkan juga sering dibolak-balik dengan tujuan untuk mencegah terjadinya fermentasi atau terbentuknya jamur.

Daun sereh yang telah dilayukan dan dikeringkan ditimbang beratnya. Berat kering dari daun sereh yang akan didistilasi sebesar 10 kg. Penimbangan ini dilakukan untuk menghitung rendemen minyak sereh yang dihasilkan. Daun sereh kering kemudian dipotong-potong sepanjang 10 cm. Pemotongan ini bertujuan untuk mengurangi ketebalan daun sehingga difusi dapat dengan mudah terjadi [6]. Peningkatan difusi akan mempercepat penguapan dan penyulingan minyak sereh. Hal ini dikarenakan minyak sereh yang merupakan minyak atsiri hanya akan keluar setelah uap pada proses distilasi menerobos jaringan-jaringan tanaman yang terdapat pada permukaan. Pemotongan ini menyebabkan daun memiliki permukaan yang memungkinkan minyak sereh dapat terdifusi secara optimal. Potongan daun sereh harus segera didistilasi untuk menghindari hilangnya komponen-komponen minyak sereh yang terdapat dalam daun sereh karena komponen-komponen dalam daun sereh yang telah dipotong akan mudah menguap dan hilang melalui permukaan daun yang telah terpotong.

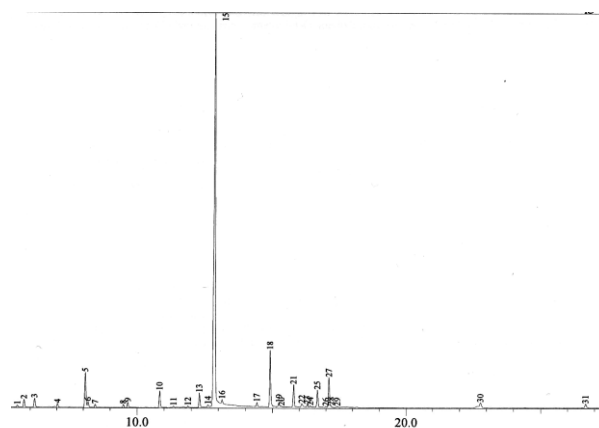
Distilasi dilakukan terhadap daun sereh yang telah dipotong-potong untuk mendapatkan minyak sereh. Distilasi yang digunakan adalah distilasi uap. Penggunaan distilasi uap akan menghasilkan minyak sereh dengan rendemen yang lebih tinggi dibandingkan menggunakan distilasi air. Selain itu, penggunaan distilasi uap juga akan meningkatkan kandungan geraniol yang ada dalam minyak sereh. Hal ini dikarenakan uap panas yang dihasilkan dapat menembus pori-pori daun sehingga dapat mendorong minyak sereh dan komponennya untuk keluar dari daun. Hal ini akan berbeda kalau menggunakan distilasi air karena minyak sereh dan komponennya akan lebih sulit keluar dari pori-pori daun sebagai akibat adanya air di sekitar daun yang akan menutupi pori-pori daun. Selain itu, adanya air akan membuat sebagian minyak sereh terperangkap di dalam air sehingga rendemen minyak sereh yang dihasilkan menjadi sedikit.

Distilasi uap terhadap daun sereh dilakukan dengan menggunakan 2 kg daun sereh selama 2,5 jam tiap kali pendestilasian. Hal ini disebabkan selama 2,5 jam pertama pada distilasi uap, minyak sereh keluar dalam jumlah yang banyak dan setelah 2,5 jam minyak sereh yang keluar sangat sedikit yang berarti kandungan minyak sereh dalam daun hampir habis. Destilat yang didapatkan merupakan campuran dari minyak sereh dan air. Hal ini dikarenakan pemanasan yang dilakukan terjadi pada suhu tinggi sehingga uap air ikut mengembun bersamaan dengan minyak sereh. Minyak sereh berada pada lapisan atas di atas destilat air karena densitas minyak sereh (0,877 g/ml) lebih kecil dari densitas air (1,000 g/ml). Pada akhir distilasi diperoleh destilat dengan 2 lapisan, lapisan minyak sereh dan lapisan air. Lapisan minyak sereh diperoleh sebanyak 52

mL dari daun sereh sebanyak 10 kg dengan kenampakan putih keruh dan bau khas sereh.

Lapisan air hasil distilasi diekstraksi dengan pelarut eter. Hal ini bertujuan untuk memisahkan minyak sereh yang kemungkinan masih terdapat dalam lapisan air sehingga dapat meningkatkan rendemen minyak sereh. Lapisan minyak sereh dan eter ini kemudian dievaporasi pelarut eternya untuk memperoleh minyak sereh. Untuk mendapatkan minyak sereh murni, minyak sereh hasil evaporasi dan hasil distilasi digabungkan untuk selanjutnya dihilangkan air yang masih terkandung minyak sereh dengan menggunakan Na_2SO_4 anhidrat. Adanya Na_2SO_4 anhidrat akan mengikat air yang masih terkandung dalam minyak sereh. Minyak sereh murni yang diperoleh sebanyak 42,5 ml dengan warna kuning bening mengkilat bau khas sereh. Hal ini berarti rendemen dari minyak sereh yang dihasilkan sebesar 0,373%. Rendemen ini sesuai dengan literatur bahwa minyak sereh memiliki rendemen bervariasi sekitar 0,33-1,0% tergantung dari musim yang sedang berlaku [6].

Komponen yang terkandung dalam minyak sereh dapat diketahui melalui analisis menggunakan GC-MS. Dari data kromatogram pada gambar 1, didapatkan beberapa puncak utama komponen penyusun minyak sereh.



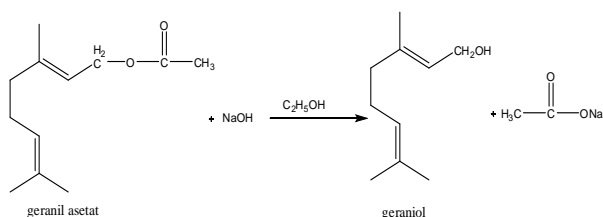
Gambar 1. Kromatogram minyak sereh

Berdasarkan data kromatogram dan spektrogram GC-MS dapat diketahui puncak 5 adalah senyawa limonen dengan kelimpahan 4,80%, puncak 10 adalah senyawa sitronelal dengan kelimpahan 2,04%, puncak 15 adalah senyawa geraniol dengan kelimpahan 65,34%, puncak 18 adalah senyawa geraniol asetat dengan kelimpahan 6,82%, puncak 21 adalah senyawa kariofilena dengan kelimpahan 2,80%, dan puncak 27 adalah senyawa amorfena dengan kelimpahan 3,92%. Dari data tersebut, diketahui bahwa penyusun utama dari minyak sereh adalah senyawa geraniol dengan kelimpahan sebesar 65,34%.

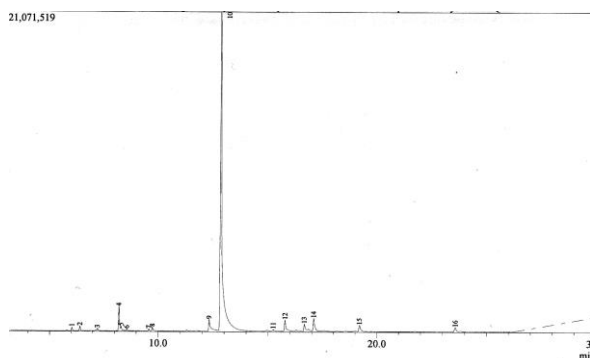
Sebelum melakukan isolasi terhadap senyawa geraniol yang terdapat dalam minyak sereh, terlebih dahulu dilakukan upaya untuk meningkatkan kandungan geraniol dalam minyak sereh agar diperoleh geraniol dalam jumlah yang cukup banyak. Berdasarkan

data kromatogram dan spektrogram GC-MS minyak sereh diketahui bahwa pada minyak sereh terdapat senyawa ester geraniol yaitu geraniil asetat pada puncak 18 dengan kelimpahan 6,82%. Upaya yang dilakukan adalah dengan mendidihkan minyak sereh dengan larutan NaOH dalam etanol menggunakan refluks selama 1 jam. Hal ini bertujuan untuk menghidrolisis geraniil asetat yang terdapat dalam minyak sereh supaya menaikkan produk geraniol. Reaksi hidrolisis dilakukan dengan menggunakan NaOH. Hal ini dikarenakan reaksi hidrolisis ester menggunakan basa bersifat tak reversibel sehingga menghasilkan asam karboksilat dan alkohol dengan rendemen yang lebih baik daripada hidrolisis asam [4]. Penggunaan larutan NaOH dalam etanol didasarkan pada sifat ester yang kebanyakan kurang larut dalam air [7]. Dengan adanya pelarut etanol, geraniil asetat akan lebih larut sehingga reaksi hidrolisis geraniil asetat menggunakan NaOH akan lebih cepat terjadi. Reaksi hidrolisis geraniil asetat ini dilakukan menggunakan metode refluks supaya reaksi saponifikasi berjalan lebih sempurna. Pada metode refluks, temperatur reaksi cenderung konstan dan uap yang dihasilkan pada reaksi akan kembali ke labu bulat sehingga tidak ada senyawa yang hilang [7].

Reaksi yang terjadi pada reaksi hidrolisis geraniil asetat menggunakan larutan NaOH dalam etanol digambarkan pada gambar 2 berikut ini:



Gambar 2. Reaksi hidrolisis geraniil asetat



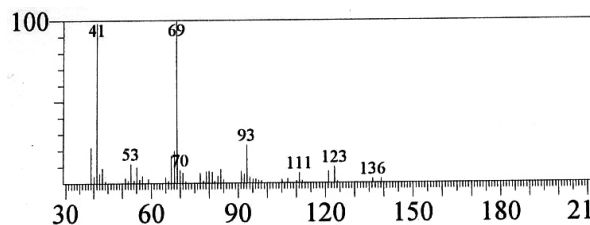
Gambar 3. Kromatogram minyak sereh setelah hidrolisis

Berdasarkan data kromatogram dan spektrogram GC-MS dapat diketahui puncak 4 adalah senyawa limonen dengan kelimpahan 3,73%, puncak 9 adalah senyawa sitronelol dengan kelimpahan 2,24%, puncak 10 adalah senyawa geraniol dengan kelimpahan 81,96%, puncak 12 adalah senyawa kariofilena dengan kelimpahan 2,03%, dan puncak 14 adalah senyawa amorfen dengan kelimpahan 2,93%.

Pada minyak sereh setelah hidrolisis ternyata geraniil asetat dengan waktu retensi 14,920 tidak muncul lagi, sedangkan geraniol dengan waktu retensi 12,852 muncul dengan kelimpahan yang lebih banyak dibanding dengan minyak sereh sebelum hidrolisis yaitu menjadi 81,96%. Hal ini berarti geraniil asetat telah mengalami hidrolisis menjadi geraniol. Adanya reaksi hidrolisis pada geraniil asetat meningkatkan kelimpahan kandungan geraniol dalam minyak sereh menjadi 81,96%.

Minyak sereh hasil hidrolisis yang mengandung geraniol yang tinggi didestilasi fraksinasi vakum untuk memperoleh fraksi geraniol dengan kemurnian tinggi. Distilasi fraksinasi vakum dilakukan pada tekanan 110 mmHg. Hal ini dimaksudkan agar senyawa-senyawa yang terkandung dalam minyak sereh dapat menguap di bawah titik didih normalnya sehingga mudah untuk dipisahkan pada temperatur rendah. Pada distilasi fraksinasi vakum ini diperoleh fraksi pada temperatur 60°C pada tekanan 110 mmHg dengan kenampakan warna jernih dan residu dari distilasi fraksinasi vakum ini berwarna coklat. Geraniol berada pada residu ini mengingat titik didih geraniol yang cukup tinggi yaitu sekitar 230°C.

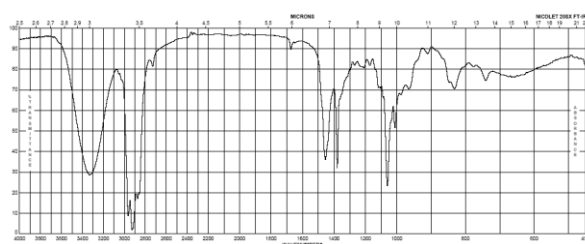
Geraniol yang diperoleh diidentifikasi strukturnya menggunakan instrumen GC-MS, NMR dan FTIR. Pada analisis dengan GC-MS, geraniol dengan waktu retensi 12,852 memiliki puncak ion molekul yang sangat lemah pada m/e = 154. Hal ini dikarenakan kebanyakan senyawa alkohol primer dan sekunder memiliki puncak ion molekul yang sangat lemah [8]. Spektrum MS dari geraniol selengkapnya terlihat pada gambar 4 berikut ini:



Gambar 4. Spektrum massa Geraniol

Geraniol memiliki puncak dasar pada m/e = 69 yang dihasilkan dari pemecahan ikatan C-C di tengah molekul. Puncak m/e = 136 = M⁺-18 dihasilkan dari lepasnya molekul air dari M⁺. Puncak m/e = 93 dihasilkan dari lepasnya ion C₃H₇⁺ dari M⁺-18.

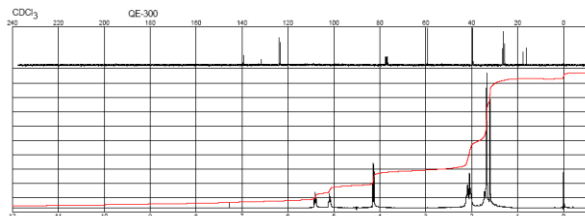
Spektrum dari geraniol hasil analisis menggunakan FTIR digambarkan pada gambar 5.



Gambar 5. Spektrum FTIR Geraniol

Spektrum FTIR geraniol menunjukkan serapan pada bilangan gelombang 3350 cm^{-1} yang merupakan karakteristik dari gugus OH. Hal ini didukung pada serapan 1050 cm^{-1} yang merupakan serapan dari C-O. Serapan pada $1450\text{--}1375\text{ cm}^{-1}$ dan $3000\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya gugus hidrokarbon pada geraniol. Ikatan C=C ditunjukkan pada serapan 1650 cm^{-1} [9].

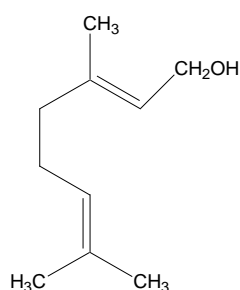
Hasil analisis struktur geraniol menggunakan NMR digambarkan pada gambar 6 berikut ini:



Gambar 6. Spektrum NMR Geraniol

Spektrum NMR dari analisis struktur geraniol menunjukkan pergeseran kimia pada 1,80 ppm yang menunjukkan adanya gugus CH_3 . Pergeseran kimia pada 2,00 ppm menunjukkan adanya CH_2 pada struktur geraniol. Atom H pada gugus OH ditunjukkan pada pergeseran 5,00 ppm.

Dari hasil analisis struktur geraniol menggunakan ketiga instrumen di atas diketahui bahwa geraniol yang diperoleh pada penelitian ini memiliki berat molekul 154, memiliki gugus hidrokarbon, OH dan ikatan C rangkap sehingga struktur geraniol dapat digambarkan sebagai berikut:



Gambar 7. Struktur Geraniol

Geraniol yang diperoleh dari isolasi minyak sereh ini diujikan pada lebah madu. Tiga tetes geraniol dicampur dengan larutan gula dan ditempatkan pada suatu alat penjebak lebah madu. Pengamatan dilakukan selama 3 jam dengan menghitung jumlah lebah madu yang datang. Dari pengamatan terlihat bahwa larutan gula yang dicampur dengan geraniol didatangi oleh lebah madu. Hal ini menandakan geraniol yang diperoleh efektif untuk menarik lebah madu. Pengujian terhadap minyak sereh murni juga dilakukan dan teramati bahwa tidak ada lebah madu yang mendekat. Hal ini dikarenakan di dalam minyak sereh murni masih terdapat senyawa-senyawa lain selain geraniol yang dapat bekerja secara antagonis dengan geraniol dalam menarik lebah madu sehingga lebah madu tidak mendekat ke minyak sereh murni.

4. Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian dapat disimpulkan bahwa minyak sereh dapat diisolasi dari daun sereh dengan rendemen 0,373%. Penambahan NaOH etanol dalam minyak sereh akan menaikkan kandungan geraniol dari 65,34% menjadi 81,96%. Geraniol diperoleh dengan distilasi fraksinasi vakum pada minyak sereh. Terbukti geraniol yang diperoleh dari minyak sereh efektif dalam menarik lebah madu.

5. Daftar Pustaka

- [1] R. Bessin, *Starting an Observation Hive of Honey Bees*, Department of Entomology, University of Kentucky., 2005.
- [2] A. Dornhaus, A. Brockmann, L. Chittka, Bumble bees alert to food with pheromone from tergal gland, *Journal of Comparative Physiology A*, 189 (2003) 47-51.
- [3] P. Wells, H. Wells, V. Vu, N. Vadehra, C. Lee, R. Han, K. Han, L. Chang, Does honey bee nasonov pheromone attract foragers, *Bulletin of the Southern California Academy of Sciences*, 92 (1993) 70-77.
- [4] R.J. Fessenden, J.S. Fessenden, *Kimia Organik Jilid 2*, ke-3. Aloysius Hadyana Pudjaatmaka. Penerjemah. Jakarta: Erlangga. Terjemahan dari: *Organic Chemistry*, (1986).
- [5] E. Guenther, *Minyak Atsiri IV A*, Penerbit Universitas Indonesia, Jakarta, 1990.
- [6] H. Sastrohamidjojo, *Kimia Minyak Atsiri*, Gajah Mada University Press, Yogyakarta, 2004.
- [7] C.F. Wilcox, M.F. Wilcox, *Experimental Organic Chemistry: A Small-scale Approach*, Prentice-Hall, 1995.
- [8] R.M. Silverstein, F.X. Webster, D.J. Kiemle, D.L. Bryce, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, John Wiley & Sons, 1981.
- [9] C.J. Creswell, O.A. Runquist, M.M. Campbell, *Analisis Spektrum Senyawa Organik*, Penerbit ITB, Bandung, 1982.