

**ANALISIS MINYAK TERPENTIN (*Pinus merkusii*) HASIL PRODUKSI
PERUSAHAAN LOKAL DAN PERDAGANGAN MENGGUNAKAN
KROMATOGRAFI GAS-SPEKTROSKOPI MASSA (KG-SM) SERTA METODE
PEMURNIANNYA**

Rekfa Wika Amini, Masruri^{*}, Mohamad Farid Rahman

*Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Brawijaya
Jl. Veteran Malang 65145*

*Alamat korespondensi, Tel : +62-341-575838, Fax : +62-341-575835

Email: masruri@ub.ac.id

ABSTRAK

Telah dilakukan analisis komposisi minyak terpentin dengan menggunakan KG-SM. Minyak terpentin diambil dari hasil produksi perusahaan lokal dan perdagangan. Hasil pengukuran menunjukkan sedikitnya ada 13 senyawa penyusun minyak terpentin perusahaan lokal dengan senyawa dominan α -pinena mencapai 64,63%. Sedangkan pada minyak terpentin perdagangan terdapat sedikitnya 10 senyawa penyusun dengan kandungan α -pinena yang lebih rendah yaitu 55,75%. Setelah dilakukan distilasi fraksinasi pengurangan tekanan terhadap minyak terpentin perdagangan, diperoleh fraksi pertama dengan kandungan α -pinena yang lebih tinggi yaitu 88,2% dan δ -karena 11,8%.

Kata kunci: minyak terpentin; α -pinena; KG-SM; minyak atisiri

ABSTRACT

A qualitative and quantitative analysis of the turpentine oils was undertaken by means of gas chromatography and mass spectroscopy. Two types of sample was analyzed, one was bought from local market in Malang and a sample originally from local producer. Analysis was conducted directly from raw sample after drying over magnesium sulfate anhydrate and also after purification under fractional distillation. It was found that at least 13 compounds was detected contains of turpentine oil sample from local producer and 10 compounds compose of sample from local market in Malang. α -Pinene as the main compound composes 64.63% from the first sample meanwhile sample from local market indicate in 55.75%. Moreover, fractional distillation under reduced pressure could provide α -pinene in 88.2% purity and 11.8% of δ -carene as the minor compound, respectively.

Keywords: turpentine oil, α -pinene, GC-MS, essential oil

PENDAHULUAN

Terpentin merupakan salah satu produk unggulan non kayu PT Perhutani di Indonesia. Produksi minyak terpentin dari getah pinus sampai dengan bulan Desember 2012, dilaporkan mencapai 15.340 ton dengan luas hutan pinus sekitar 163.150 hektar [1]. Permintaan pasar terhadap minyak terpentin semakin meningkat setiap tahunnya. Hal ini dikarenakan adanya kecenderungan "Back to Nature" untuk memenuhi kebutuhan industri, sehingga permintaan

maupun harga minyak terpentin cenderung meningkat [2]. Disamping itu, adanya peningkatan permintaan industri atas minyak terpentin sebagai bahan baku farmasi, parfum, pelarut, resin dan polimer [1]. Komponen utama minyak terpentin ialah α -pinena. Minyak terpentin Indonesia mengandung sekitar 57-86% α -pinena, 8-12% δ -karena dan golongan monoterpen yang lain dengan jumlah minor [3,4]. Senyawa ini merupakan senyawa golongan terpenoid (monoterpen, C₁₀) [5]. Dilaporkan juga bahwa senyawa ini mempunyai aktivitas anti-inflamasi ditingkat sel, serta berpotensi untuk pencegahan beberapa penyakit terkait penurunan aktivitas sel syaraf [6]. Disamping itu senyawa ini juga mempunyai aktivitas dalam penghambatan pertumbuhan bakteri *Staphylococcus aureus* dan *Eschericia coli* [4].

Di industri, α -pinena merupakan bahan dasar untuk sintesis senyawa-senyawa yang memiliki harga jual tinggi seperti terpineol, camphor [7], bornil klorida, kamfena [8,9]. Sehingga semakin besar kandungan α -pinena dan semakin tinggi tingkat kemurniannya, maka kualitas minyak terpentin semakin baik dan harganya semakin tinggi [10]. Oleh karena itu, paper ini melaporkan terkait hasil analisis kualitatif and kuantitatif minyak terpentin asal produksi perusahaan lokal dan perdagangan dengan menggunakan KG-SM. Serta melaporkan kemurniaanya setelah proses distilasi fraksional dengan penurunan tekanan.

KG-SM merupakan metode pemisahan senyawa organik yang menggunakan dua metode analisis senyawa yaitu kromatografi gas (KG) untuk menganalisis jumlah senyawa secara kuantitatif dan spektroskopi massa (SM) untuk menganalisis struktur molekul senyawa secara kualitatif [11].

METODE PENELITIAN

Bahan dan Alat

Penelitian ini dilakukan di Laboratorium Kimia Organik, Jurusan Kimia Fakultas MIPA Universitas Brawijaya Malang. Sampel minyak terpentin diperoleh dari PT. Perhutani Anugerah Kimia, Trenggalek, Indonesia dan perdagangan. Alat yang digunakan antara lain: set untuk distilasi fraksinasi dengan penurunan tekanan, pengaduk dengan magnetik *stirrer*, spektrofotometer inframerah (Shimadzu FTIR-8400S), kromatografi gas-spektrometer massa (Shimadzu GCMS-QP2010S), refraktometer (ATAGO), dan piknometer (1 mL).

Prosedur

Distilasi Fraksional Minyak Terpentin

Set alat distilasi fraksinasi dirangkai dengan penurunan tekanan. Minyak terpentin 100 mL dimasukkan dalam labu alas bulat. Dipanaskan pada temperatur 95-100 °C dan tekanan

60 mmHg. Tahap ini ditujukan untuk mendapatkan α -pinena dengan kemurnian yang tinggi. Fraksi hasil distilasi (fraksi pertama) kemudian dianalisis dengan GCMS dan FTIR untuk mengetahui keberadaan α -pinena dan kemurniannya.

Analisis minyak terpentin

Analisis dengan KG-SM. Sampel minyak terpentin dikering dengan magnesium sulfat anhidrat, dan diambil sebanyak 0,05 μ L. Kondisi operasional alat adalah kolom Restek Rtx-5MS (5% difenil-95% dimetil polisiloksan), panjang 30 m, suhu injektor 310 °C, suhu awal 70 °C (5 min), suhu akhir 230 °C, kenaikan 10 °C/min, suhu sumber ion 250 °C, suhu *interface* 300 °C, tekanan 28,0 kPa, gas *flow rate total* 91,6 mL/min, *gas flow in column* 0.63 mL/min, *split ratio* 139.1, *carrier gas* helium.

Analisis dengan spektrofometer FTIR. Sampel cairan dilapiskan sebagai *thin film* dalam NaCl *plate*. Interferometer tipe Michelson, sistem optik sinar tunggal, sumber inframerah keramik adalah globular, dengan rasio S/N sebesar 20000:1.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Sifat fisik atas sampel minyak terpentin yang diperoleh dari hasil produksi perusahaan lokal dan sampel perdagangan disajikan pada Tabel 1. Disamping itu, sifat fisiknya dibandingkan dengan Standar Nasional Indonesia (SNI) minyak terpentin. Secara umum, kedua sampel minyak terpentin adalah sangat baik. Namun, kedua sampel mempunyai berat jenis yang lebih tinggi dibanding SNI, serta minyak terpentin dari sampel perdagangan mempunyai warna yang agak kekuningan. Hasil ini sedikit berbeda dengan yang dilaporkan oleh Masruri dkk. (2007) [4].

Analisis kedua sampel minyak terpentin dengan KG-SM diperoleh kromatogram (Gambar 1) yang merepresentasikan komposisi dari semua senyawa penyusun minyak terpentin dari kedua sampel. Kromatogram pada Gambar 1A memberikan minimum terdapat 13 puncak. Puncak kromatogram ini mengindikasikan minimal terdapat 13 senyawa penyusun minyak terpentin asal produksi perusahaan lokal. Sedangkan untuk kromatogram Gambar 1B memberikan minimal 10 puncak yang dapat dideteksi dari sampel minyak terpentin perdagangan. Ini berarti senyawa penyusun minyak terpentin perdagangan adalah lebih sedikit dibanding dengan senyawa penyusun minyak terpentin produksi perusahaan lokal.

Tabulasi nama-nama senyawa penyusun beserta persentasenya didalam kedua sampel minyak terpentin dirangkum dalam Tabel 2. Pada dasarnya, senyawa dominan penyusun kedua minyak terpentin adalah α -pinena. Namun, kuantitasnya untuk sampel minyak terpentin

produksi perusahaan lokal lebih tinggi (64,6%) dibanding dengan sampel perdagangan (55,8%). Sebaliknya untuk komposisi senyawa δ -karena, terlihat lebih tinggi kandungannya pada sampel minyak terpentin perdagangan (22,8%) dibanding sampel hasil produksi perusahaan lokal (9,97%). Sehingga dapat disimpulkan bahwa potensi minyak terpentin sebagai sumber α -pinena yang lebih baik adalah dari sampel minyak terpentin hasil produksi perusahaan lokal.

Tabel 1. Perbandingan sifat fisik minyak terpentin perhutani dan perdagangan dengan SNI

Sampel dari	Indeks Bias	Berat Jenis (g/mL)	Warna	SNI	
				Indeks Bias	Berat Jenis (g/mL)
Produksi lokal	1,457	1,117	Jernih	1,464	0,85
Perdagangan	1,454	1,060	Jernih-Kuning	1,478	0,85



Gambar 1. Kromatogram dari alat KG-SM, dari sampel minyak terpentin hasil produksi perusahaan lokal (A) dan minyak terpentin perdagangan (B).

Tabel 2. Komposisi minyak terpentin asal perusahaan lokal dan perdagangan, hasil identifikasi spektra massanya dengan KG-SM

Senyawa	Minyak terpentin perusahaan lokal			Minyak terpentin Perdagangan		
	Puncak	Area (%)	*SI (%)	Puncak	Area (%)	*SI (%)
α -Pinena	1	64,6	96	2	55,8	97
Kamfena	2	2,97	96	3	2,33	98
β -Pinena	3	4,38	96	4	7,60	96
β -Mirsena	4	1,81	95	5	1,40	96
Dihidro-4-karena	5	2,21	94	-	-	-
δ -Karena	6	9,97	98	6	22,8	96
Simol	7	6,00	97	7	0,61	96
Limonena	8	3,49	94	8	3,85	95
γ -Terpinena	9	2,15	96	9	0,75	96
α -Terpinolena	10	0,74	97	10	3,38	96
α -Pinena	11	0,89	97	-	-	-

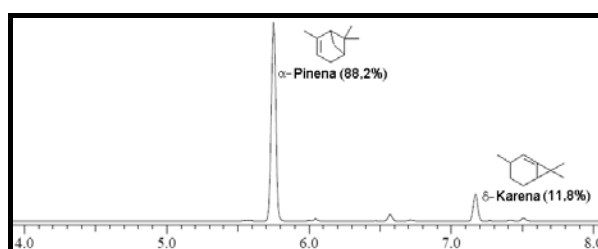
oksida						
Thujol	12	0,31	86	-	-	-
Verbenol	13	0,45	88	-	-	-
α -Tujena	-	-	-	1	1,50	95

*SI singkatan dari *similarity index* dengan satuan persen, yang menyatakan persentase kemiripan senyawa dalam sampel dengan senyawa standar yang ada dalam library alat KG-SM (WILEY6).

Untuk tujuan mendapatkan kemurnian α -pinena yang lebih tinggi dan baik, maka proses distilasi fraksional dikerjakan dengan penurunan tekanan. Tabulasi sifat fisika atas sampel α -pinena hasil distilasi fraksional ini disajikan pada Tabel 3, sedangkan kromatogram hasil analisis dengan KG-SM disajikan pada Gambar 2.

Tabel 3. Tabulasi data α -pinena hasil distilasi dibanding standar

Sampel α -Pinena	Indeks Bias	Berat Jenis (g/mL)	Warna
Hasil distilasi	1,454	1,120 (30 °C)	Jernih
Hasil distilasi ref [4]	1,466	0,862 (29 °C)	Jernih
Data SNI	1,478	0,850 (25 °C)	Jernih

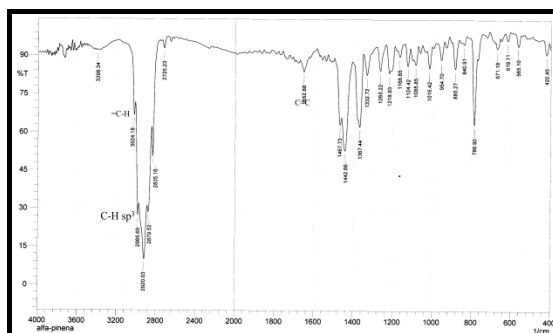


Gambar 2. Kromatogram dari KG-SM dengan sampel senyawa α -pinena hasil distilasi fraksional minyak terpenin produksi perusahaan lokal.

Hasil pemurnian α -pinena minyak terpenin secara fisik mempunyai kesamaan dengan hasil pemurnian penelitian sebelumnya [4], serta dengan standar dari SNI. Disamping itu, hasil pengukuran dengan KG-SM diperoleh kemurnian α -pinena mencapai 88,2% dengan senyawa pengotornya adalah δ -karena (11,8%). Tingkat kemurnian ini secara teknis dapat dipakai sebagai bahan dasar ataupun prekursor untuk keperluan sintesis dan ataupun keperluan sebagai reagen. Sehingga desain proses pemurnian dengan menggunakan distilasi fraksional menggunakan penurunan tekanan seperti yang disajikan dalam prosedur percobaan dapat dipakai untuk mendapatkan α -pinena.

Untuk keperluan analisis kualitatif, data spektra inframerah dari sampel α -pinena hasil pemurnian ditunjukkan pada Gambar 3. Spektra ini memberikan serapan karakteristik sebagai akibat vibrasi ulur gugus fungsi alkena C=C ($1652,88 \text{ cm}^{-1}$) dan =C-H ($3024,18 \text{ cm}^{-1}$) dari

struktur α -pinena. Disamping itu, serapan pada daerah *finger print* ($1500-600\text{ cm}^{-1}$) yang karakteristik untuk α -pinena, maka daerah ini lazim digunakan untuk membedakan α -pinena dengan senyawa yang lain. Jika ada sedikit perbedaan serapan pada daerah *finger print* ini, maka kedua senyawa yang diuji adalah bukan α -pinena.



Gambar 3. Spektra inframerah α -pinena hasil distilasi fraksional minyak terpentin

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil diatas dapat disimpulkan bahwa minimum terdapat 13 senyawa yang terkandung dalam minyak terpentin hasil produksi perusahaan lokal sedangkan sampel minyak terpentin perdagangan mengandung sedikitnya 10 senyawa. Kandungan α -pinena dari sampel perusahaan lokal mencapai 64,6% sedangkan sampel dari perdagangan mengandung 55,8%. Pemurnian dengan cara distilasi fraksional menggunakan penurunan tekanan mampu menghasilkan α -pinena dengan kemurnian 88,2%, dengan senyawa pengotor δ -karena (11,8%).

UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis (RWA) berterimakasih atas beasiswa Im-Here selama 3,5 tahun menempuh kuliah sarjana, dana riset DPP/SPP FMIPA Universitas Brawijaya tahun 2013, Laboran Kimia Organik (HK), dan analis Instrumentasi (WS) Fakultas MIPA Universitas Brawijaya..

DAFTAR PUSTAKA

1. Laporan Tahunan Perum Perhutani, 2012, Pemantapan proses bisnis menuju perhutani ekselen, diakses pada tanggal 8 September 2013 melalui http://perumperhutani.com/wp-content/uploads/2013/07/ARA_Perhutani_2012_LOW.pdf
2. Laporan Tahunan Perum Perhutani, 2011, Peningkatan Produktivitas Sumberdaya Hutan, diakses pada tanggal 5 Maret 2014 melalui http://perumperhutani.com/wp-content/uploads/2013/07/annual_Report_2011-WEB.pdf.

3. Bambang Wiyono, Sanro Tachibana, dan Djaban Tinambunan, 2006, Chemical Composition of Indonesian Pinus merkusii Turpentine Oil, Gum Oleoresins and Rosins from Sumatra and Java, *Pakistan Journal of Biological Sciences*, 9(1), 7-14.
4. Masruri, Mohamad Farid Rahman, dan Tegas Imam Prasosjo, 2007, Identifikasi dan uji aktifitas antibakteri senyawa volatil terpenoid minyak terpenin, *Jurnal Ilmu-Ilmu Hayati (Life Sciences)*, 19 (1), 32-35.
5. Masruri dan Arie Srihardyastuti, 2005, Reaksi asiloksilasi hidroksilasi terhadap α -pinena: Pemanfaatan Produk Reaksinya sebagai Penghambat Pertumbuhan Bakteri *Staphylococcus aureus* dan *Escherichia coli*, *NATURAL*, 9 (1), 6-11.
6. Husnul Khotimah, Diana Lyrawati, and Masruri, 2006, Antiinflammatory effects of alpha-pinene extracted from *Pinus merkusii* on levels of TNF- α signaling, iNOS, and apoptosis of neuronal cells, *Proceeding of the Asian Symposium of Medicinal Plants and Others (ASOMP 2006)*, Padang, Indonesia. Abstract can be accessed from <http://herbalnet.healthrepository.org/handle/123456789/2619>
7. Herti Utami, Arief Budiman, Sutijan, Roto, dan Wahyudi Budi Sediawan, 2011, Studi Kinetika Reaksi Heterogen alpha-Pinene Menjadi Terpeneol Dengan Katalisator Asam Kloro Asetat, *Reaktor*, 13(4), 248-253.
8. Masruri, 2005, Penentuan struktur karbokation dengan metode MM+: Reaksi 1,7,7-trimetil bisiklo[3.1.1] heptena dengan asam klorida, *NATURAL*, 9(2), 68-72.
9. Masruri, Bambang Purwono, and Muhamad Muchalal, 2014, Alpha-Pinene in Acidic Conditions: Products Determination and the Reaction Kinetics, *Proceeding of The 4th Annual Basic Science International Conference (BaSIC) 2014*, February 12-13rd, 2014, Batu, Indonesia.
10. Departemen Kehutanan, 2011, SNI Minyak Terpenin, diakses melalui http://www.dephut.go.id/halaman/standardisasi_&_lingkungan_kehutanan/sni/minyak_terpenin.html.
11. Pavia, D. L., G. M. Lampman, G. S. Kriz, 2001, Introduction to Spectroscopy for Students of Organic Chemistry, 3rd edition, Thomson Learning Inc., New York.