

Penelitian/Research

PENINGKATAN MUTU MINYAK DAUN CENGKEH UNTUK EKSPOR DENGAN PROSES DETERPENASI CARA KIMIAWI

Improving Cloveleaf Oil Quality for Export Using Chemical Deterpenation Process.

Salya Sait dan Tiurlan Farida Hutajulu

Balai Penelitian Khemurgi dan Aneka Industri
Balai Besar Penelitian dan Pengembangan Industri Hasil Pertanian (BBIHP),
Jl. Ir. H. Juanda No.11, Bogor 16122

Abstract : - In order to improve the export quality of the Indonesian cloveleaf oil, the 66% eugenol-containing essential oil produced by the water and steam distillation of old fallen on the ground clove leaves (*Syzygium aromaticum* L.) was deterpenated using two chemical methods of the deterpenation process, i.e. the method based on the formation of water-soluble alkali-phenolates to separate the water-insoluble non-phenolic constituents from the oil and that based on the extraction of the soluble oxygenated constituents in dilute ethanol to separate the insoluble terpenes from the oil. Results of the experiments concluded that the method of deterpenation involving the formation of alkali phenolates was comparatively the most favourable process for carrying out the quality upgrading of clove leaf oil, since it gave the terpeneless product with the highest content of eugenol (92%, compared to 72% obtained from the extraction method). However, the method gave the terpene extract, as by-product, on the contrary, with the lowest content of betacaryophyllene (75%, compared to 80% obtained from the other method).

PENDAHULUAN

Dalam tahun-tahun terakhir ini, nilai ekspor rempah-rempah dari Indonesia sekitar US\$ 250 juta per tahun, sedangkan ekspor minyak atsiri bertambah besar lagi nilainya menjadi US\$ 30-40 juta per tahun. Meskipun nilai ekspor minyak atsiri ini relatif kecil, tetapi Indonesia dinilai sebagai pemasok 90% pasaran minyak atsiri dunia untuk minyak-minyak pala, daun cengkeh dan nilam. Nilai ekspor minyak atsiri tersebut di atas masih dapat ditingkatkan sebesar 10% apabila terhadap minyak dilakukan perbaikan mutunya (FAO, 1994).

Di pasar internasional, minyak daun cengkeh (*Syzygium aromaticum* L.) asal Indonesia diperdagangkan dengan nama cloveleaf 80% eugenol indonesian yang harganya US\$ 2,25 per kg, sedangkan komoditas EUGENOLnya saja mencapai US\$ 3,25/3,75 per kg (George Uhe, Market Report, New York, Feb. 24, 1995). Jadi, jelas bahwa terhadap minyak daun cengkeh produk primer asal Indonesia yang umumnya mempunyai kadar eugenol rata-rata di bawah 80%, telah dilakukan proses peningkatan kadar eugenol oleh pihak ketiga atau di negara ketiga.

Untuk meningkatkan mutu minyak atsiri produk primer, umumnya dilakukan dengan cara menggunakan proses-proses sebagai berikut : (a) redistilasi, untuk memisahkan komponen-komponen asing yang terdapat didalam minyak, seperti kotoran-kotoran yang bersifat logam, warna yang berlebihan, dan sebagainya; (b) rektifikasi, untuk memisahkan komponen-komponen minyak yang mempunyai bau tidak sedap atau tidak dikehendaki, dan (c) deterpenasi, untuk memisahkan komponen-komponen minyak golongan senyawaan hidrokarbon terpena sebagian atau seluruhnya, sehingga sifat-sifat fisiko-kimia dari minyak, seperti kelarutan minyak dalam alkohol encer, efek flavoring, kestabilan dan ketahanan-simpannya menjadi lebih baik (HEATH, 1978).

Ketiga cara proses tersebut di atas umumnya dilakukan dengan teknik penyulingan bertingkat pada tekanan udara yang sangat rendah, sedangkan proses deterpenasi dapat juga dilakukan dengan cara kimiawi, seperti cara ekstraksi dan cara kromatografi.

Komponen terbesar dari minyak daun cengkeh adalah eugenol, disusul beta-kariofilena. Kedua komponen kimia utama ini, setelah masing-masing diisolasi, digunakan dalam industri wewangian sebagai

bahan dasar untuk sintesis berbagai bahan pewangi yang lain. Minyak daun cengkeh juga mengandung metil salisilat, metil eugenol, isoeugenol dan komponen-komponen kimia lainnya dalam jumlah yang kecil (MASADA, 1976).

Penelitian ini bertujuan untuk mencari proses deterpenasi yang relatif paling berdaya-guna, murah, sederhana dan mudah dioperasikan, sehingga diharapkan proses ini dapat dilaksanakan di tingkat produsen petani (koperasi) atau pedagang pengumpul. Selain itu, penelitian ini bertujuan meningkatkan mutu minyak daun cengkeh sebagai produk primer agar dapat mencapai mutu internasional.

BAHAN DAN METODE

Bahan

Bahan penelitian adalah minyak daun cengkeh. Bahan ini diperoleh dengan proses penyulingan cara kukus ("water and steam distillation") daun-daun cengkeh yang telah tua dan berguguran di tanah. Penyulingan dilakukan selama 5 jam di laboratorium Balai Penelitian Tanaman Rempah dan Obat (BALITRO) Departemen Pertanian di Bogor, sedangkan daun cengkeh tua dipungut dari kebun percobaan juga milik BALITRO.

Bahan kimia untuk keperluan analisis diperoleh dari PT. Essence Indonesia (PT. International Flavour & Fragrance), Jakarta.

Metode

1. Proses Deterpenasi

Dua macam metode deterpenasi yang digunakan untuk memperoleh minyak bebas terpena, yaitu yang menggunakan cara reaksi kimia dan cara ekstraksi selektif.

Metode deterpenasi cara reaksi kimia terdiri dari reaksi komponen-komponen minyak berbentuk fenol (termasuk eugenol) dengan alkali-hidroksida (NaOH atau KOH) hingga terbentuk fenolat-fenolat yang dapat larut dalam air; sedangkan senyawaan non fenol (β -kariofilena dan terpena-terpena lain) yang tidak dapat larut dalam air dipisahkan. Senyawaan-senyawaan fenol dapat diperoleh kembali, dari senyawaan fenolat dengan jalan penambahan larutan asam Klorida (1:3).

Metode deterpenasi cara ekstraksi selektif, untuk memperoleh komponen-komponen minyak yang beroksigen, yaitu terdiri dari percampuran minyak dengan etanol 95% dan diikuti penambahan air untuk mengurangi kadar etanol hingga menjadi 35%. Terpena yang tidak dapat larut dalam tingkat kadar ini, lalu dipisahkan (lapisan atas). Lapisan bawah dikeluarkan dan di proses langsung sebagai minyak cengkeh yang bebas terpena.

2. Analisis Kromatografi Gas-Cairan (GLC)

Metode Analisis dilakukan dengan menggunakan instrumen merek Varian Aerograph Tipe 3700 Gas Chromatograph dengan detektor FID dan dilengkapi integrator elektronik merek Shimadzu tipe C-F1B. Kondisi kerja instrumen adalah sebagai berikut:

Kolom dibuat dari baja anti karat dengan panjang 2 m, diameter-dalam 0,32 cm, diisi 10% Carbowax 20 M dengan padatan penunjang Chromosorb WHP mesh 80-100, dioperasikan dengan suhu awal 80°C dan suhu akhir 180°C, dengan kecepatan naiknya suhu 4°C/menit, kecepatan aliran gas pembawa (N₂) 40 ml per menit, suhu injektor 220°C dan suhu detektor 250°C.

Dalam analisis, tiap komponen yang diminati (eugenol dan β -kariofilena), baik dari minyak yang masih orsinil (yang belum diproses) maupun dari produk hasil deterpenasi, ditetapkan secara kualitatif dan kuantitatif dengan melibatkan penerapan teknik "pengkayaan puncak" untuk identifikasi komponen dan penggunaan bahan-bahan kimia.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pemilihan Cara Penyulingan Minyak Daun Cengkeh

Dibidang industri minyak atsiri, terdapat 3 macam teknik penyulingan yang umum digunakan untuk memperoleh minyak atsiri dari tumbuh-tumbuhan sumbernya, yaitu berturut-turut, berdasarkan semakin meningkatnya harga peralatan, biaya operasional dan kemudahan operasional, cara rebus ("water distillation"), cara kukus ("water and steam distillation") dan cara uap ("steam distillation"). Hanya teknik penyulingan cara rebus dan cara kukus yang dewasa ini dapat dikerjakan di tingkat petani produsen (koperasi) dan di tingkat pedagang pengumpul minyak atsiri, sedangkan cara uap memerlukan peralatan yang rumit dan keahlian khusus.

Namun, alasan yang mendasar tentang pemilihan teknik penyulingan cara kukus untuk penyediaan minyak daun cengkeh, selain alasan ekonomis, juga berdasarkan hasil penelitian bahwa untuk penyulingan minyak-minyak atsiri sumber eugenol, tidak terdapat perbedaan yang nyata diantara teknik penyulingan cara kukus dan cara uap dalam persentase kandungan minyak atsiri yang diperoleh pada tingkat kepercayaan 95%. Lagi pula minyak yang disuling dengan cara kukus mengandung eugenol lebih banyak daripada yang disuling dengan cara uap (SAIT *et al*, 1994).

Pengaruh Proses Deterpenasi Terhadap Komposisi Minyak Daun Cengkeh

Tabel data hasil analisis minyak daun cengkeh, sebelum dan sesudah dilakukan proses deterpenasi

cara kimiawi (cara melalui pembentukan senyawaan alkali-fenolat dan cara ekstraksi dan etanol) untuk penetapan komponen-komponen fraksi dan komponen-komponen kimia, yang tertera di bawah ini, menjelaskan tentang perubahan-perubahan yang terjadi terhadap komposisi komponen-komponen tersebut setelah mengalami proses deterpenasi.

Tabel 1. Data hasil analisis minyak daun cengkeh sebelum dan sesudah proses deterpenasi untuk fraksi-fraksi fenolik dan non-fenolik dan komponen-komponen kimia eugenol dan beta-kariofilena

Jenis Analisis	Minyak sebelum diproses	Minyak sesudah diproses	
		Pembentukan Alkali-Fenolat	Ekstraksi dengan Etanol
Fraksi fenolik (%)	-	75,4 %	-
Fraksi non-fenolik (%)	-	24,6 %	-
Eugenol (%)	65,6	92,2 (dari fraksi fenolat)	72,4 (dari fraksi fenolat)
β -kariofilena (%)	25,7	75,3 (dari fraksi fenolat)	79,7 (dari fraksi fenolat)

Catatan : Data yang tercantum adalah rata-rata dari 5 kali ulangan, dengan percobaan tidak terdapat perbedaan yang nyata diantara mereka masing-masing.

Dari tabel 1 dapat diketahui bahwa cara deterpenasi yang melibatkan pembentukan senyawaan alkali-fenolat menghasilkan produk bebas-terpena yang mengandung eugenol dengan presentase yang tinggi, yaitu rata-rata 92,2%, jauh lebih tinggi daripada presentase yang dipersyaratkan pasaran dunia bagi minyak daun cengkeh Indonesia, yaitu 80% ("George Uhe, Market Report, New York, Feb. 24, 1995"). Sebaliknya, cara deterpenasi yang menggunakan teknik ekstraksi dengan etanol menghasilkan produk bebas-terpena yang hanya mengandung rata-rata 72,4% eugenol saja. Persentase kadar eugenol ini masih jauh dibawah presentase kadar eugenol yang dipersyaratkan dunia. Jadi dengan demikian, hanya proses deterpenasi cara yang melibatkan pembentukan senyawaan alkali-fenolat yang relatif paling cocok untuk digunakan meningkatkan mutu ekspor minyak daun cengkeh Indonesia.

Di dalam percobaan, untuk pembentukan senyawaan alkali-fenolat digunakan pereaksi NaOH, bukan KOH. Hal ini dilakukan semata-mata hanya pertimbangan dari segi ekonomis saja. Lagipula, baik KOH maupun NaOH pada akhir prosesnya akan menghasilkan eugenol yang secara kuantitatif relatif sama (SAIT *et al*, 1994), bahkan kalium lebih reaktif daripada natrium, sehingga dikuatirkan bahwa kalium yang masih terdapat didalam kotoran (kira-kira rata-rata 7,8% kotoran) akan mengganggu kestabilan

eugenol dalam produk bebas-terpena pada waktu penyimpanan.

Kotoran terjadi sebagai akibat dari kemampuan senyawaan alkali-fenolat untuk menyerap atau melarutkan sebagian kecil komponen non-fenolik dari minyak (GUENTHER, 1948).

Selain komponen kimia eugenol, komponen beta-kariofilena juga diminati oleh industri wewangian. Kedua komponen utama ini setelah diisolasi dan dicuci digunakan sebagai bahan awal dalam sintesis bahan wewangian lainnya.

Kedua cara deterpenasi juga menghasilkan ekstrak terpena sebagai produk sampingan, yang mengandung beta-kariofilena dengan kadar yang tinggi. Kendatipun ekstrak terpena yang berasal dari cara deterpenasi yang disebut pertama mengandung beta-kariofilena yang lebih rendah kadarnya (75,3% dibanding dengan 79,7% yang diperoleh dari cara deterpenasi dengan teknik ekstraksi), namun lebih ekonomis bila produk sampingan diusahakan sebagai bagian dari kegiatan peningkatan mutu ekspor minyak dengan menggunakan cara proses deterpenasi yang melibatkan pembentukan senyawaan alkali-fenolat.

KESIMPULAN

1. Proses deterpenasi kimiawi yang paling baik untuk digunakan dalam usaha peningkatan mutu ekspor minyak daun cengkeh Indonesia adalah cara yang berdasarkan pembentukan senyawaan alkali-fenolat, sebab produk bebas-terpena yang dihasilkan mengandung eugenol yang relatif paling tinggi kadarnya, yaitu rata-rata 92% (dibanding dengan 72% bila digunakan cara ekstraksi dengan etanol), melebihi kadar yang dipersyaratkan pasar minyak atsiri dunia, yaitu 80% untuk minyak daun cengkeh Indonesia.
2. Kendatipun kadar beta-kariofilena dalam ekstrak terpena, sebagai produk samping yang dihasilkan dari cara yang berdasarkan pembentukan senyawaan alkali-fenolat, relatif paling rendah, yaitu 75% (dibanding dengan 80% dari cara ekstraksi dengan etanol), namun cara ini relatif paling baik untuk menghasilkan produk ekstrak terpena.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis menghaturkan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada Balai Penelitian Tanaman Rempah dan Obat (BALITTRO), Departemen Pertanian di Bogor atas bantuannya dalam penyediaan bahan baku untuk penelitian dan kemudahan dalam penggunaan alat penyulingan dan instrumen untuk analisis kromatografi gas sehingga membantu kelancaran penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- FAO, Reconnaissance Report on Indonesia Production Development and Quality Improvement of Essential Oils, Rome, FAO-UN, 1994.
- GEORGE Uhe, Market Report, New York, February, 24, 1995.
- GUENTHER, E. *The Essential Oils*, I. New York, Van Nostrand-Reinhold, 1948.
- HEATH, H.B. *Flavor Technology: Profiles, Products, Applications*, Westport, AVI, 1978.
- MASADA, Y. *Analysis of Essential Oils by Gas Chromatography and Mass Spectrometry*, New York, John Wiley & Sons, 1976.
- SAIT, S.; LUBIS, E.H.; HUTAJULU, T.F. and NE-NENG DINA DARLIANTI. "Characteristics and Component Separation of the Essential Oil of Sintok Bark". *Indust. Crops Res. J.*, 6 (2) 1994: 35 - 39.