

1. PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

Indonesia merupakan salah satu negara penghasil pala. Daerah penghasil utama pala di Indonesia adalah Kepulauan Maluku, Sulawesi Utara, Sumatra Barat, Nanggroe Aceh Darusalam, Jawa Barat dan Papua. Pala merupakan salah satu komoditas ekspor yang penting karena Indonesia merupakan negara pengeksport biji dan fuli pala terbesar yaitu memasok sekitar 60% kebutuhan pala dunia. Selain sebagai komoditas ekspor, kebutuhan dalam negeri juga cukup tinggi. Pala sendiri dapat diolah menjadi minyak atsiri dan oleoresin (Nurdjannah, 2007). Pala banyak dimanfaatkan untuk kuliner dan obat – obatan (Jain dan Häggman, 2007). Oleoresin adalah hasil olahan rempah-rempah berupa cairan kental yang diperoleh dengan cara mengekstraksi rempah-rempah dengan pelarut organik. Penggunaan oleoresin memberikan keuntungan yaitu lebih higienis, steril, bebas bakteri, flavor dan aroma dapat distandarisasi, volume kecil, bebas dari serangan jamur, dan mengandung antioksidan alami. Oleoresin dapat disimpan dalam waktu yang lama dalam kondisi yang baik (Nurdjannah, 2007).

Kandungan dalam pala dapat diekstraksi menjadi oleoresin. Proses ekstraksi yang sering dilakukan menggunakan metode *soxhlet*. Namun saat ini industri mulai banyak mengurangi penggunaan pelarut organik akibat masalah lingkungan (Santos *et al.*, 2015). Penerapan ekstraksi sistem *ultrasound-assisted extraction* salah satu cara untuk mengatasinya. Ekstraksi dengan sistem *ultrasound-assisted extraction* memiliki efisiensi perpindahan massa yang tinggi, lebih sedikit penggunaan pelarut organik, dan laju ekstraksi lebih tinggi dibandingkan metode *soxhlet* (Fang *et al.*, 2015). Saat ini ekstraksi sistem *ultrasound-assisted extraction* sudah mulai diterapkan dibidang industri seperti ekstraksi *edible oil* (Chen *et al.*, 2012). Ekstraksi sistem *ultrasound-assisted extraction* memiliki banyak keuntungan. Keuntungan ekstraksi sistem *ultrasound-assisted extraction* yakni kontak yang efisien antara matriks padat dan pelarut serta bisa meminimalkan waktu ekstraksi dan mengurangi penggunaan pelarut organik jika dibandingkan *soxhlet*. Selain itu juga berbagai ukuran sampel dapat digunakan, beberapa ekstraksi dapat dilakukan bersamaan, dan juga tidak memerlukan peralatan laboratorium khusus (Martínez, 2009). Ekstraksi sistem *ultrasound-assisted extraction*

lebih efektif diterapkan untuk ekstraksi pada suhu rendah (Aguirre, 2017) yang dimana akan menguntungkan untuk mengekstrasi senyawa yang sensitif terhadap panas.

Suhu, waktu, dan rasio mempengaruhi hasil ekstraksi. Jumlah sampel yang digunakan harus dalam rasio konstan antara bahan padat dengan *solvent*. Jika ada penambahan bahan padat maka *solvent* juga ditambahkan. Suhu yang digunakan semakin tinggi, maka akan meningkatkan efisiensi dari ekstraksi. Hal ini disebabkan temperatur akan menaikkan jumlah gelembung kavitasi (Capelo-Martine, 2009). Waktu ekstraksi yang semakin lama akan menyebabkan berat jenis oleoresin cenderung semakin besar. (Bustan *et al.*, 2008).

1.2. Tinjauan Pustaka

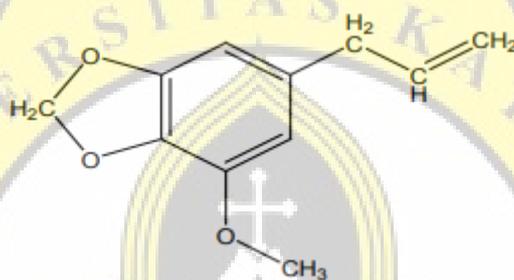
1.2.1. Pala

Pala merupakan tanaman *evergreen* tropis. Tanaman *evergreen* merupakan tanaman yang selalu hijau sepanjang tahun. Pala merupakan tanaman asli dari Pulau Maluku, Indonesia (Jain dan Häggman, 2007). Tanaman Pala tumbuh baik di daerah tropis, selain di Indonesia tanaman pala juga tumbuh di Amerika dan Afrika. Pala termasuk dalam famili *Myristicaceae* yang terdiri atas 15 *genus* dan 250 *species* (Nurdjannah, 2007). Buah pala tersusun atas bagian biji dan bagian *mace*. Biji pala selain dibungkus oleh *mace*, biji pala juga dilapisi oleh lapisan keras untuk melindungi biji. Biji pala memiliki ciri panjang ± 4 cm dan lebar ± 2 cm, bewarna coklat, dan berbentuk oval (Tainer dan Grenis, 2001). Pala dapat di klasifikasikan sebagai berikut :

Kingdom : *Plantae – Plants*
Subkingdom : *Tracheobionta – Vascular plants*
Superdivision : *Spermatophyta – Seed plants*
Division : *Magnoliophyta – Flowering plants*
Class : *Magnoliopsida – Dicotyledons*
Subclass : *Magnoliidae*
Order : *Magnoliales*
Family : *Myristicaceae – Nutmeg family*
Genus : *Myristica Gronov. – nutmeg*
Species : *Myristica fragrans Houtt. – nutmeg*

(USDA, <https://plants.usda.gov/core/profile?symbol=MYFR3>)

Bagian pala yang sering digunakan yakni bagian biji. Pala (*Myristica fragrans*) mengandung penilpropana yang tersusun atas *myristicin* (50%-75%), *safrole*, *eugenole*, *elemicin*, dan *THC / Trepane Hydrocarbon* (α -pinene, limonene, dan p -cymene). Pala juga mengandung *trepane alcohols*, *geraniol*, *borneol*, *linalool*, dan *trepineol* dalam konsentrasi rendah (Wagner dan Bladt, 2011). *Myristicin* merupakan komponen utama pada pala. Kandungan dalam pala dapat diekstraksi untuk diperoleh oleoresinnya. Oleoresin pala digunakan industri untuk *colouring* dan *flavouring* (Peter, 2012).



Gambar 1. Struktur *Myristicin*

(Sumiwi *et al.*, 2015)

Myristicin merupakan molekul organik. *Myristicin* memiliki peran dalam metabolisme. *Myristicin* adalah inhibitor lemah mono amine oksidase. *Myristicin* banyak ditemukan pada minyak esensial tanaman adas, pala, dan lainnya. *Myristicin* dalam IUPAC bernama *4-methoxy-6-prop-2-enyl-1,3-benzodioxole*. *Myristicin* tidak larut kedalam air air. *Myristicin* sedikit larut dalam etanol dan larut dalam ether dan benzena (PubChem, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Myristicin>).

1.2.2. Oleoresin

Oleoresin adalah komponen dari rempah yang merupakan penciri rasa dan flavor. Secara umum oleoresin diperoleh dari hasil ekstraksi tepung rempah dengan menggunakan pelarut organik. Oleoresin pala merupakan campuran minyak atsiri, resin, mentega pala dan senyawa warna (Assagaf, *et al.*, 2012). Minyak esensial pada oleoresin akan memunculkan aroma yang khas, sedangkan resin dan senyawa non volatil lainnya akan membentuk cita rasa khas dari rempah-rempah pada oleoresin

tersebut (Rodianawati *et al.*, 2015). Oleoresin diperoleh melalui proses ekstraksi. Hasil oleoresin yang diperoleh dihitung rendemennya. Rendemen merupakan banyaknya hasil ekstrak yang dibandingkan dengan berat awal sampel (Anggraini *et al.*, 2018). Oleoresin mempunyai keuntungan diantaranya lebih higienis, aroma dan *flavor* lebih kuat dibandingkan dengan bahan yang segar, stabil selama penyimpanan, selama penyimpanan tidak membutuhkan tempat yang besar, biasanya memiliki kandungan antimikrobia, mengandung antioksidant natural, memiliki masa simpan yang panjang, lebih mudah untuk ditransportasikan, dan lebih aman dari jamur-jamur berbahaya yang biasanya tumbuh di rempah-rempah (Khasanah *et al.* 2016). Beberapa metode yang dapat digunakan untuk mengekstraksi oleoresin yakni *solvent extraction*, *steam destilation*, *high hydrostatic pressure extraction*, *pulse electric field process*, *high pressure process*. Metode – metode ekstraksi tersebut memiliki kelemahan yakni memerlukan waktu yang lama dan suhu yang digunakan tinggi sehingga hasil oleoresin yang diperoleh tidak optimal (Sofyana *et al.*, 2013). Biji pala dapat diekstrak menjadi oleoresin. Oleoresin pala yang diektraksi dengan metode maserasi memperoleh oleoresin sebanyak $20,07 \pm 0,23\%$ dalam berat kering (Assagaf, *et al.*, 2012).

1.2.3. Etanol

Etanol merupakan pelarut organik yang banyak digunakan. Etanol termasuk pelarut organik dengan polaritas yang tinggi (Sumbono, 2019). Hasil yang diperoleh dari pelarut etanol tidak sebaik metanol. Metanol memiliki polaritas yang lebih tinggi dibanding etanol. Namun metanol bersifat racun sehingga tidak bisa digunakan untuk ekstraksi makanan sehingga yang digunakan etanol yang aman jika dikonsumsi/*food grade* (Lestario, 2017). Pelarut etanol banyak digunakan untuk ekstraksi dikarenakan selektif, tidak mudah ditumbuhi mikroba, tidak beracun, netral, absorbansi baik, mampu bercampur dengan air, dan mudah diuapkan pada suhu rendah. Etanol dapat melarutkan alkaloid, minyak menguap, glikosida, kurkumin, kumarin, antrakinin, flavonoid, steroid, damar, dan klorofil. Selain itu juga sedikit melarutkan lemak, malam, tanin, dan saponin. Kemampuan melarutkan etanol dapat membuat bahan yang tidak diinginkan ikut terlarut meski dalam jumlah sedikit (Najib, 2018). Sifat etanol yang memiliki kepolaran tinggi membuat etanol dapat berikatan dengan air. Saat proses ekstraksi, etanol akan menarik minyak sambil berikatan dengan air sehingga saat evaporasi pelarut

etanol akan menguap namun air akan tetap tertinggal di dalam minyak. Etanol juga melarutkan warna yang terkandung pada bahan yang diekstrak. Sifat etanol yang melarutkan pigmen warna pada sampel terutama yang gelap menyebabkan minyak hasil ekstraksi etanol tidak bisa dilakukan analisa bilangan penyabunan (Aziz *et al.*, 2009).

1.2.4. *Ultrasound-assisted Extraction (UAE)*

Ultrasound-assisted extraction didasarkan pada fenomena sonokimia yang berhubungan dengan kavitasi akustik yaitu dengan pembentukan *microbubbles* dalam cairan ketika tekanan tinggi diaplikasikan juga. Gelembung yang terbentuk akan tumbuh dengan ukuran yang tidak stabil yang kemudian pecah dan melepaskan energi yang kuat dengan efek kimia dan mekanis. Selama gelembung pecah tekanan meningkat lebih dari 1000 atm (Martínez, 2009). Pelarut organik yang digunakan umumnya etanol. Etanol memiliki sifat rendah toksisitas dan termasuk kedalam *green solvent* yang mampu diaplikasikan dalam pengolahan pangan (Aguirre, 2017). Proses ekstraksi *ultrasound-assisted extraction* dapat dipengaruhi beberapa hal seperti jumlah sampel, ukuran partikel, *solvent*, *sonic power*, frekuensi, waktu, dan suhu. Jumlah sampel yang digunakan harus dalam rasio konstan antara bahan padat dengan *solvent*. Jika ada penambahan bahan padat maka *solvent* juga ditambahkan. Ukuran partikel sampel yang semakin kecil maka akan meningkatkan interaksi bahan padat dengan *solvent* sehingga efektifitas ekstraksi meningkat. *Solvent* yang digunakan harus memiliki polaritas yang sesuai dan tidak mengekstrak senyawa pengganggu. *Sonic power* mampu untuk mempercepat proses ekstraksi. Frekuensi yang digunakan jika semakin besar maka proses pembentukan gelembung aktivasi akan sulit. Waktu ekstraksi yang lama akan meningkatkan efektivitas ekstraksi hingga mencapai *equilibrium* namun jika terlalu lama akan terjadi degradasi komponen. Suhu ekstraksi yang semakin tinggi akan meningkatkan jumlah gelembung kavitasi namun jika mendekati titik didih akan menyebabkan penurunan hasil ekstraksi (Capelo-Martine, 2009).

1.2.5. Suhu

Hasil ekstraksi dengan sistem *ultrasound-assisted extraction* dipengaruhi oleh suhu. Suhu yang digunakan semakin tinggi, maka akan meningkatkan efisiensi dari ekstraksi. Hal ini disebabkan temperatur akan menaikkan jumlah gelembung kativasi (Capelo-

Martine, 2009). Suhu yang terlalu rendah akan menghasilkan gelembung kavitasi sedikit tetapi ketika pecah akan menghasilkan intensitas energi yang tinggi sehingga mengganggu sel bahan hingga sel bahan pecah dan meningkatkan transfer massa. Pada suhu tinggi, gelembung yang dihasilkan akan lebih banyak tetapi pecah dengan intensitas yang rendah. Perubahan suhu yang lebih tinggi mengakibatkan hasil ekstraksi yang marginal (Charpe dan Rathod, 2016).

1.2.6. Waktu ekstraksi

Waktu ekstraksi yang semakin lama akan menyebabkan berat jenis oleoresin cenderung semakin besar. Hal ini disebabkan karena kandungan pelarut pada oleoresin menguap, sehingga pelarut dalam oleoresin berkurang dan menyebabkan oleoresin lebih jernih, pekat dan kental dan diperoleh berat jenis yang cenderung membesar seiring dengan bertambahnya waktu ekstraksi. Namun semakin lama waktu ekstraksi, maka berat oleoresin akan semakin menurun, karena semakin lamanya waktu ekstraksi, mengakibatkan jumlah rendemen oleoresin yang dapat diikat oleh pelarut organik semakin sedikit dikarenakan menguapnya sebagian minyak atsiri (Bustan *et al.*, 2008).

1.2.7. Response Surface Methods

Response Surface Methodology (RSM) merupakan kumpulan metode statistik dan matematika yang bermanfaat untuk mengembangkan, meningkatkan, dan mengoptimalkan proses. Pengaplikasian RSM banyak digunakan dalam dunia industri untuk menganalisa perlakuan yang mempengaruhi kinerja atau karakteristik hasil produk atau proses. Kinerja atau karakteristik disebut sebagai respon. Perlakuan yang digunakan disebut sebagai variabel independen yang dikontrol oleh pelaku untuk keperluan tes atau percobaan. Hasil analisa RSM akan ditampilkan dalam bentuk grafik 3 dimensi yang menunjukkan respon dari perlakuan yang diterapkan (Myers *et al.*, 2009).

1.2.8. Analisa Fenol dan Analisa Antioksidan

Pala merupakan rempah-rempah yang kaya antioksidan. Pala berfungsi sebagai sumber antioksidan alami. Minyak esensial pada pala mengandung antioksidan yang tinggi. antioksidan pada pala mampu menurunkan stress (Preedy *et al.*, 2011). Pengujian aktivitas total fenol merupakan dasar untuk melakukan pengujian aktivitas antioksidan,

karena senyawa fenolik berperan dalam mencegah terjadinya peristiwa oksidasi. Pengukuran total antioksidan bahan pangan dapat dilakukan dengan mengukur kadar total fenolik menggunakan reagen *Folin-ciocalteau*. Uji total fenol digunakan untuk menentukan total senyawa fenolik yang terkandung di dalam sampel, sehingga bila kandungan senyawa fenolik di dalam sampel tinggi maka aktivitas antioksidannya akan tinggi. Analisis ini menggunakan kurva standar asam galat sebagai pembanding (Djapiala *et al.*, 2013). Senyawa fenol berkontribusi secara langsung terhadap aktivitas antioksidan. Korelasi positif antara aktivitas antioksidan dan total fenolik berasal dari efektivitas donor hidrogen dalam senyawa fenol. Ada hubungan antara kemampuan senyawa fenol sebagai antioksidan dan struktur kimianya. Konfigurasi dan total gugus hidroksil merupakan dasar yang sangat mempengaruhi mekanisme aktivitasnya sebagai antioksidan. Terdapat korelasi positif antara aktivitas antioksidan dengan kandungan senyawa polifenol. Senyawa fenol merupakan senyawa yang bersifat antioksidan (Ibrahim *et al.*, 2015).

1.2.9. Manfaat Oleoresin Biji Pala

Pala banyak dimanfaatkan untuk kuliner dan obat – obatan (Jain dan Häggman, 2007). Oleoresin pala memiliki aroma dan flavor yang lebih kuat dibandingkan bahana slinya (Nurdjannah, 2007). Oleoresin pala banyak dimanfaatkan dalam industri makanan dan minuman. Industri makanan memanfaatkan oleoresin pada preparasi produk daging, pembuatan sup, produk *bakery*, pembuatan puding, sebagai bumbu, dan menambah rasa pada makanan basis susu (Peter, 2012). Kandungan dalam pala dapat diekstrasi untuk diperoleh oleoresinnya. Oleoresin pala digunakan industri untuk *colouring* dan *flavouring* (Peter, 2012). Oleoresin pala yang diekstrak menggunakan etanol mampu menyumbang warna pada makan karena sifat etanol yang melarutkan pigmen (Aziz *et al.*, 2009). Selain dalam industri pangan, oleoresin pala juga digunakan dalam industri obat dan parfum. Minyak pala dalam dunia kesehatan dimanfaatkan untuk mengobati radang kandung kemih dan saluran kemih, halitosis, dispepsia, perut kembung, impotensi, insomnia, dan penyakit kulit (Peter, 2012).

1.3. Tujuan Penelitian

Penelitian ini dilakukan dengan tujuan untuk mengetahui pengaruh suhu, waktu, dan rasio pada ekstraksi ultrasonik oleoresin biji pala. Penelitian ini juga bertujuan untuk mengetahui kondisi proses yang optimal pada ekstraksi ultrasonik oleoresin biji pala berdasarkan efisiensi ekstraksi, kadar fenol, dan aktivitas antioksidan.

