

# 1. PENDAHULUAN

## 1.1. Latar Belakang

Negara Indonesia adalah salah satu negara penghasil rempah-rempah terbesar. Indonesia menyumbang rempah-rempah sebesar 21,06% ke pasar dunia pada tahun 2013 dan 31,43% dari total nilai ekspor ke pasar dunia diekspor ke wilayah ASEAN (Hermawan 2015). Salah satu rempah-rempah yang dihasilkan oleh Indonesia adalah biji pala (*Myristica fragrans*). Biji pala biasa digunakan sebagai bumbu masak, membuat minuman, dan dapat digunakan sebagai obat tradisional (Drazat, 2007). Senyawa oleoresin pada biji pala segar bersifat tidak stabil sehingga membutuhkan proses ekstraksi sehingga komponen aktif dalam biji pala dapat tertarik keluar. Salah satu komponen aktif dalam biji pala adalah oleoresin. Biji pala diketahui memiliki kandungan minyak oleoresin yang disebut *myristicin* sebesar 0,5-13,5% (NIIR, 2013).

Oleoresin adalah campuran dari resin dan minyak esensial yang didapatkan dari hasil ekstraksi rempah-rempah yang memiliki karakteristik rasa dan aroma yang sama dengan bahan asalnya (Prasetyo & Mulyono, 1987). Beberapa metode konvensional yang dapat digunakan untuk mengekstrak oleoresin adalah *solvent extraction*, *steam distillation*, *high hydrostatic pressure extraction*, *pulse electric field process*, *high pressure process*. Metode ekstraksi konvensional memiliki kelemahan yaitu membutuhkan waktu yang lama dan suhu tinggi sehingga hasil oleoresin yang didapat tidak optimal (Sofyana, *et al.*, 2013). Selain itu, suhu tinggi juga dapat merusak produk sehingga diperlukan metode yang dapat mengoptimalkan hasil produk. *Ultrasound-assisted extraction* (UAE) adalah metode ekstraksi menggunakan metode ultrasonic yang memiliki sifat *non-destructive* dan *non-invasive* sehingga dapat menjaga kualitas dari produk. memiliki prinsip akustik kavitasi yang dapat merusak dinding sel tanaman sehingga dapat membuat senyawa bioaktif lepas ke lingkungan (Medina-torres *et al.*, 2017). Ekstraksi menggunakan UAE memiliki kelebihan diantaranya metode yang paling murah, peralatan yang sederhana, dapat meningkatkan hasil ekstraksi, dan memiliki durasi waktu ekstraksi yang singkat (Pineiro *et al.*, 2013). Ekstraksi menggunakan UAE memiliki berbagai faktor pendukung, diantaranya adalah suhu, waktu dan rasio. Suhu yang semakin tinggi akan menyebabkan proses ekstraksi tidak berjalan dengan efisien sedangkan waktu yang terlalu lama akan

menyebabkan degradasi komponen serta rasio yang tidak seimbang antara padatan dan solvent akan membuat oleoresin tidak terekstraksi secara sempurna (Capelo-Martine, 2009). Belum adanya penelitian tentang optimasi dari waktu, suhu dan rasio dari hasil ekstraksi oleoresin menggunakan pelarut n-heksan dengan ekstraksi menggunakan UAE dan diolah dengan RSM membuat penelitian ini menjadi penting. Hal ini dikarenakan dengan mengetahui titik optimum dapat mempermudah proses ekstraksi menggunakan UAE dan mendapatkan hasil yang lebih banyak.

## 1.2. Tinjauan Pustaka

### 1.2.1. Pala

Biji pala (*Myristica fragrans*) adalah salah satu rempah-rempah yang dihasilkan oleh Indonesia. Biji pala dapat digunakan sebagai bumbu masak, membuat minuman, dan dapat digunakan sebagai obat tradisional (Drazat, 2007). Klasifikasi tumbuhan pala dapat dilihat di bawah ini :

Kingdom	: <i>Plantae</i> (Tumbuhan)
Subkingdom	: <i>Tracheobionta</i> (Tumbuhan Vaskular)
Superdivision	: <i>Spermatophyta</i> (Tumbuhan berbiji)
Division	: <i>Magnoliophyta</i> (Tumbuhan berbunga)
Class	: <i>Magnoliopsida</i> (Dicotyledons)
Subclass	: <i>Magnoliidae</i>
Order	: <i>Magnoliales</i>
Family	: <i>Myristicaceae</i> (Nutmeg family)
Genus	: <i>Myristica Gronov.</i> (Pala)
Species	: <i>Myristica fragrans Houtt.</i> (Pala)

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

Buah pala terdiri dari daging buah (77,8%), fuli (4%), tempurung (5,1%) dan biji (13,1%). Buah pala memiliki bentuk bulat dan berkulit kuning jika sudah tua, daging buah dari buah pala memiliki warna putih, biji pala memiliki kulit yang tipis dan sedikit keras yang berwarna hitam kecoklatan. Biji pala dibungkus oleh fuli yang memiliki warna merah padam. Biji pala memiliki isi yang berwarna putih dan memiliki aroma yang khas bila

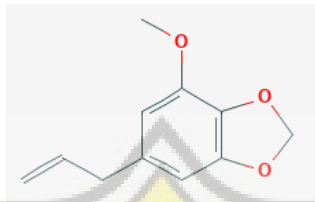
dikeringkan. Biji dan fuli dari buah pala memiliki nilai komersial yang tinggi, karena dapat dibuat menjadi minyak atsiri dan oleoresin (Nurdjannah *et al.*, 2007).

Pala memiliki minyak esensial yang berwarna kuning pucat yang biasa disebut *myristica* sebesar 6,5%- 16%. Komposisi dari minyak esensial tersebut adalah *sabinene* (15-50%),  *$\alpha$ -pinene* (10-22%) dan  *$\beta$ -pinene* (7-18%), *myrcene* (0,7-3%), *1,8-cineole* (1,5-3,5%), *myristicin* (0,5-13,5%), *limonene* (2,7-4,1%), *safrole* (0,1-3,2%), dan *terpinen* (0-11%). *Fixed oil* pada pala memiliki warna kuning pucat sampai keemasan. Biji pala memiliki kandungan minyak oleoresin yang disebut *myristicin* sebesar 0,5-13,5%. Pala segar yang telah digiling sebanyak 100 lbs. hanya dapat menghasilkan 6 lbs. oleoresin (NIIR, 2013).

### 1.2.2. Oleoresin

Oleoresin adalah campuran dari resin dan minyak esensial yang didapatkan dari hasil ekstraksi rempah-rempah yang memiliki karakteristik rasa dan aroma yang sama dengan bahan asalnya (Prasetyo & Mulyono, 1987). Minyak esensial pada oleoresin dapat menimbulkan aroma yang khas, sedangkan resin dan senyawa non volatil lainnya akan membentuk cita rasa khas dari rempah-rempah (Rodianawati *et al.*, 2015). 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 anti mikroba, mengandung antioksidan 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.* 2017). Menurut Sofyana *et al.* (2013) terdapat beberapa metode yang dapat digunakan untuk mengekstrak oleoresin seperti *solvent extraction*, *steam distillation*, *high hydrostatic pressure extraction*, *pulse electric field process*, *high pressure process*. Metode ekstraksi tersebut memiliki kelemahan yaitu membutuhkan waktu yang lama dan suhu tinggi sehingga hasil oleoresin yang didapat tidak optimal. Hasil ekstraksi dari oleoresin tergantung dari pelarutnya. Pelarut polar akan menghasilkan oleoresin dengan kandungan lemak yang rendah (Rodianawati *et al.*, 2015). Oleoresin akan memiliki kadar *fatty oil* yang tinggi bila diekstraksi dengan pelarut hidrokarbon. Oleoresin yang diekstraksi dengan senyawa nonpolar memiliki karakteristik yang lebih stabil akan panas daripada oleoresin yang

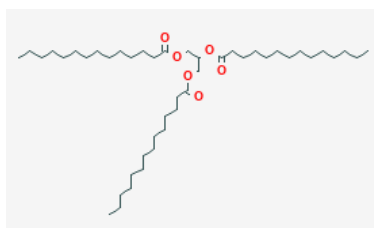
diekstraksi dengan senyawa polar (Krishnamoorthy & Rema,2001). Oleoresin pada biji pala didominasi oleh *myristicin*. *Myristicin* ( $C_{11}H_{12}O_3$ ) merupakan senyawa fenilpropanoid, memiliki bentuk cair dan berwarna bening, tidak larut dalam air tetapi larut dalam pelarut organik. Baunya seperti rempah-rempah, dan aromanya tajam dan mudah menguap (Sudradjat *et al.*, 2018). Bentuk 2D *myristicin* dapat dilihat di gambar 1.



Gambar 1 Struktur *myristicin*

### 1.2.3. Nutmeg Butter

*Nutmeg butter* merupakan *fixed oil* pada biji pala yang dapat diperoleh dari ekstraksi dengan pelarut (Rodianawati *et al.*, 2015). Kandungan *fixed oil* pada *nutmeg butter* sebesar 25-40% dan terdiri dari trimyristin (84%), konstituen yang tidak dapat tersaponifikasi (9.8%), oleic acid (3.5%), material resinous (2.3%), linolenic acid (0.6%), dan formic, acetate dan cerotic acid *in trace* (Krishnamoorthy & Rema,2001). *Nutmeg butter* memiliki karakteristik yang semi solid, berwarna kekuningan sampai kecoklatan tergantung dari bahan awal, memiliki aroma dan rasa seperti pala, serta memiliki titik didih rendah sekitar 45-51 °C, serta *specific gravity* sebesar 0,990. *Nutmeg butter* tetap memiliki senyawa volatil dan tetap memiliki kandungan essential oil sebesar 10-12%. Hal ini dikarenakan terdapatnya kandungan trimyristin yang merupakan trigliserida yang terdapat di *nutmeg butter*. Trimyristin tersusun dari gabungan tiga *myristicin* yang membentuk trigliserida. Gambar dari struktur trimyristin dapat dilihat di gambar 2. *Nutmeg butter* akan larut dalam alkohol panas tetapi tidak dalam alkohol dingin. *Nutmeg butter* juga akan larut pada eter dan kloroform. *Nutmeg butter* biasanya digunakan untuk membuat lilin, campuran pada sabun, *dental product* dan terkadang untuk substitusi pada cocoa butter (Krishnamoorthy & Rema,2001; Leela, 2008; Jose *et al.*, 2016).



Gambar 2 Struktur trimiristin

#### 1.2.4. *Ultrasound-Assisted Extraction (UAE)*

*Ultrasound-Assisted Extraction (UAE)* memiliki prinsip akustik kavitasasi yang dapat merusak dinding sel tanaman sehingga dapat membuat senyawa bioaktif lepas ke lingkungan (Medina-torres *et al.*, 2017). Kavitasasi melibatkan kegiatan pertumbuhan dan hancurnya gelembung secara cepat (*inertial cavitation*) atau gerakan oscillatory dari gelembung yang berkelanjutan, (*stable cavitation*). Osilasi gelembung yang stabil akan menginduksi kecepatan fluida, emisi transien akustik, dan mengerahkan gaya geser pada media sekitarnya. Sedangkan hancurnya gelembung inertial akan membentuk microjets berkecepatan tinggi karena ketidakseragaman di sekitar area (Brujan *et al.*, 2008). Kelebihan dari UAE adalah memiliki hasil ekstraksi yang lebih banyak, memakan lebih sedikit energy, mengurangi waktu ekstraksi, dan memperpanjang umur simpan produk (Altemimi *et al.*, 2016). *Ultrasound waterbath* memiliki cara kerja dengan mengubah energi listrik menjadi getaran mekanis oleh transduser piezoelektrik. Kemudian sistem tuning akan mengirimkan gelombang ultrasonik yang dihasilkan oleh getaran mekanis ke media. *Ultrasound waterbath* juga memiliki sounder ultrasonik yang akan memberikan sinyal excitation yang sesuai dengan frekuensi yang dipilih (Wen *et al.*, 2018).

Menurut Capelo-Martine (2009) terdapat beberapa hal yang mempengaruhi hasil ekstraksi, diantaranya adalah

- Jumlah sampel: bila terjadi penambahan sampel, harus diikuti dengan penambahan solvent agar dihasilkan rasio konstan antara bahan padat dan solvent
- Ukuran partikel sampel: semakin kecil ukuran partikel sampel maka akan meningkatkan *solid-liquid interface* dan akan menaikkan efektifitas ekstraksi.
- Solvent : solvent yang dipilih harus memiliki sifat polaritas yang sesuai dengan analisis serta tidak ikut mengekstrak senyawa pengganggu.
- *Sonic Power* : setiap alat memiliki kekuatan masing-masing yang dapat mempercepat proses ekstraksi
- Frekuensi : besarnya frekuensi mempengaruhi gelembung kavitasasi dan semakin tinggi frekuensi maka produksi dari gelembung aktivasi akan semakin sulit.

- Waktu ekstraksi : efektivitas ekstraksi akan meningkat seiring dengan waktu sampai mencapai titik equilibrium, tetapi semakin lamanya waktu ekstraksi dapat menyebabkan degradasi komponen
- Suhu ekstraksi : semakin naiknya suhu, maka akan menaikkan efisiensi dari ekstraksi karena akan menaikkan jumlah gelembung kavitasi tetapi bila suhu mendekati titik didih maka akan menurunkan hasil ekstraksi.

### 1.2.5. Pelarut n-Heksana

Pelarut n-heksana memiliki rantai lurus dengan enam atom C didalamnya. Pelarut ini sering digunakan dalam industri kimia maupun pangan. *Highly purified* n-heksana biasa digunakan sebagai pelarut dalam pemisahan secara kromatografi. Belum ada penelitian yang menunjukkan bahwa solven ini beracun bila terkena paparan secara oral, tetapi harus tetap diwaspadai bila terkena paparan dalam jumlah yang besar (EPA, 2005). Pelarut n-Heksana adalah pelarut nonpolar, serta merupakan pelarut paling ringan dalam mengangkat kandungan minyak pada biji-bijian serta mudah menguap sehingga dapat memudahkan untuk pemisahan dari sampel karena memiliki titik didih antara 65-70°C (Azis *et al.*, 2014).

### 1.2.6. Kualitas Oleoresin

Persen rendemen akan didapatkan dari pembagian antara hasil ekstrak yang didapatkan dengan berat awal sampel, kemudian dikali dengan 100%. Nilai rendemen semakin banyak menunjukkan ekstraksi minyak pala berjalan dengan optimal (Sani *et al.*, 2014). Bilangan penyabunan menyatakan banyaknya mg KOH yang dibutuhkan untuk menyabunkan 1 gram lemak atau minyak. Jumlah KOH yang dibutuhkan tergantung dari panjang rantai karbon asam lemak yang terkandung di trigliserida dan bobot trigliserida. Bilangan asam menunjukkan jumlah KOH yang diperlukan untuk menetralkan asam lemak bebas. Semakin besar nilai bilangan asam berarti semakin banyak asam lemak bebas yang terdapat di lemak, sehingga kualitas lemak semakin buruk (Chasani *et al.*, 2014). Bilangan asam juga menunjukkan bahwa pada minyak/ lemak terdapat kandungan asam organik (Saranaung *et al.*, 2018). Sementara, bilangan ester akan menunjukkan berapa miligram KOH yang dibutuhkan untuk menyabunkan 1 mg ester. Semakin kecil bilangan ester menunjukkan semakin kecil pula ester yang terkandung

dalam minyak/lemak. Hal ini menunjukkan bahwa penyusun dari *nutmeg butter* sebagian besar bukan metil ester (Handayani, *et al.*, 2015).

### **1.2.7. Response Surface Methodology (RSM)**

*Response Surface Methodology* (RSM) akan menghasilkan grafik yang didasarkan pada model matematika. RSM akan menyatukan semua respond melalui sebuah optimasi yang terakhir mengarah pada “*sweet spot*” yang memenuhi semua spesifikasi dengan biaya yang minimal (Anderson & Whitcomb, 2016). RSM dapat digunakan untuk mengevaluasi signifikansi dari beberapa faktor yang memiliki interaksi kompleks. RSM dapat mengecilkan jumlah percobaan sehingga merupakan metode yang kuat dalam menguji variabel proses ganda (Bai *et al.*, 2014). Metode *response surface* yang paling terkenal adalah *Composite Central Design* (CCD). CCD dapat memungkinkan untuk membuat model statistik dan representasi dalam bentuk grafis serta *response surface*. Metode ini berguna untuk memprediksi nilai optimal dari respon serta memberikan informasi interaksi antar variabel independen dan kaitannya dengan variabel dependen (Yousefi *et al.*, 2016).

### **1.3. Tujuan Penelitian**

Penelitian ini dimaksudkan untuk mengetahui pengaruh waktu, suhu, dan rasio pada ekstraksi ultrasonik biji pala. Penelitian ini juga bertujuan untuk mengetahui kondisi proses yang optimal pada ekstraksi ultrasonic oleoresin biji pala berdasarkan efisiensi ekstraksi, bilangan penyabunan, bilangan asam, dan bilangan ester terhadap hasil ekstraksi oleoresin biji pala.