PROSIDING

SEMINAR NASIONAL BIDANG ILMU MIPA (SEMIRATA BKS-PTN B) 2011

2011 SEMIRATA FMIPAUNLAM

"OPTIMALISASI ENERGI UNTUK KEMAKMURAN NEGERI"

[illegible], 9-10 Mei 2011

ISBN 978-6-0298-9161-4

46. **PRODUKSI SENYAWA MARKER RHEIN DARI AKAR KELEMBAK (*Rheum officinale* Baill) [Production of Rhein Marker Compound from Rhubarb (*Rheum officinale* Baill) Root] (Lince Yarni, Sri Murhandini, dan Winiati P.Rahayu)**

47. **PENGEMBANGAN BIOSENSOR UNTUK PENENTUAN ASAM URAT DI DALAM MAKANAN TRADISIONIL (Manihar Situmorang, P. Maulim Silitonga, dan Isnaini Nurwahyuni)**

48. **ISOLASI DAN KARAKTERISASI SENYAWA ANTIOKSIDAN DARI FRAKSI DIKLOROMETANA BULBUS BAWANG DAYAK (*Eleutherine americana* Merr.) (Maria Dewi Astuti[1], Evi Mintowati Kuntorini[2])**

49. **STUDY ON ATOMIC EMISSION OF COPPER ATOM BY USING TWO DIMENSIONAL SPECTROGRAPH (Muliadi RAMLI[1)] and Kazuaki WAGATSUMA[2)])**

50. **ISOLAT AMILOLITIK PENGHASIL ENZIM Cyclodextrin Glukanotransferase (CGT-ase) (Mulyono, Hade Sastra Wiyana, dan Dian Herasari)**

51. **IDENTIFIKASI SENYAWA METABOLIT SEKUNDER DARI EKSTRAK METANOL DAUN TANAMAN GAMAL (*Gliricidia maculata*, HBr) DAN UJI TOKSISITASNYA TERHADAP HAMA KUTU PUTIH (*Paracoccus marginatus)* (Nurul Utami * dan Nismah **)**

52. **BIOSINTESIS IMMUNOGLOBULIN PADA BERBAGAI KONDISI PIRIDOKSIN DAN ANTIGEN YANG BERVARIASI (P. Maulim Silitonga[1] dan Melva Silitonga[2])**

53. **SINTESA KALSIUM HIDROFOSPAT ($CaHPO_4$) UNTUK MAKANAN TERNAK DARI BATU KAPUR (KALSIT) PADALARANG JAWA BARAT (Rusvirman Muchtar dan Hernandi Sujono)**

54. **PATI DAN KITOSAN SEBAGAI BAHAN DASAR PEMBUATAN PLASTIK RAMAH LINGKUNGAN (Sonny Widiarto dan Suripto Dwi Yuwono)**

55. **KINETIKA ADSORPSI ANEKA ARANG AKTIF DARI CANGKANG SAWIT, BATUBARA, TEMPURUNG KELAPA TERHADAP SENYAWA SURFAKTAN ALKIL BENZEN SULFONAT (ABS) (Sutrisno* dan Yusnaidar)**

56. **PERBANDINGAN AMILOLISIS PATI GADUNG *DIOSCOREA ALATA* DAN *DIOSCOREA HISPIDA* MENGGUNAKAN ENZIM α-AMILASE DARI *BACILLUS AMYLOLIQUEFACIENS* (Teuku M. Iqbalsyah, Nurhaida, Ade F. Alghifari)**

57. **PENGOLAHAN SEKAM PADI MENJADI KARBOSIL DAN UJI APLIKASINYA SEBAGAI ASORBEN NaCl (Wasinton Simanjuntak, Irwan Ginting Suka, dan Kamisah D. Pandiangan)**

ISOLASI DAN KARAKTERISASI SENYAWA ANTIOKSIDAN DARI FRAKSI DIKLOROMETANA BULBUS BAWANG DAYAK (*Eleutherine americana* Merr.)

Maria Dewi Astuti[1], Evi Mintowati Kuntorini[2]
[1] Program Studi Kimia FMIPA Unlam
Email: md_astuti@yahoo.com
[2] Program Studi Biologi FMIPA Unlam

ABSTRAK

Telah dilakukan isolasi dan karakterisasi salah satu senyawa dari fraksi diklorometana bulbus bawang dayak (*Eleutherine americana* Merr.). Diperoleh isolat berupa kristal tak berwarna sebanyak 50 mg melalui pemisahan secara kromatografi vakum cair. Berdasarkan data spektroskopi ultraviolet-sinar tampak, spektroskopi inframerah, spektroskopi ^{1}H-NMR dan ^{13}C-NMR serta dibandingkan dengan data literatur maka dapat diketahui isolat merupakan senyawa turunan naftalena yaitu eleutherol. Hasil uji aktivitas antioksidan berdasarkan metode DPPH memberikan nilai IC_{50} sebesar 55,00 ppm.

Kata kunci: Eleutherine americana Merr., turunan naftalen, antioksidan

ISOLATION AND CHARACTERIZATION OF ANTIOXIDANT COMPOUND FROM DICHLOROMETHANE FRACTION OF Eleutherine americana *Merr. BULBS.*

In this research, we have isolate and characterize an antioxidant compound from the dichloromethane fraction of Eleutherine americana *Merr. Bulbs. The isolate obtained as 50 mg colorless crystals by vacuum liquid chromatography to separate it. The isolated substances were analyzed using ultraviolet-visible spectroscopy, infrared spectroscopy, ^{1}H-NMR and ^{13}C-NMR spectroscopy. Results of analysis, it can be confirmed that the substance isolated in this research is a naphthalene derivative compound known as eleutherol. Antioxidant activity test based on DPPH method gave IC_{50} 55.40 ppm.*

Keywords: Eleutherine americana Merr., naphthalene derivative, antioxidant

PENDAHULUAN

Bawang dayak (*Eleutherine americana* Merr.) merupakan salah satu tanaman yang berkhasiat obat. Tumbuhan ini termasuk dalam famili Iridaceae yang terdiri dari 90 genus dan 1200 spesies (Schulthes & Raffauf, 1990). Bulbus bawang dayak dimanfaatkan sebagai obat kanker payudara oleh masyarakat lokal Kalimantan, selain itu juga dapat digunakan mengatasi gangguan penyakit jantung, meningkatkan daya tahan tubuh, sebagai antiimflamasi, antitumor serta dapat menghentikan pendarahan (Saptowaluyo 2007; Sa'roni *et al*., 1987). Berbagai

bioaktivitas yang ditunjukkan oleh bawang dayak tentu saja berkaitan dengan senyawa metabolit sekunder yang terdapat pada bawang dayak tersebut.

Bulbus tumbuhan genus Eleutherine diketahui mengandung senyawa metabolit sekunder terutama golongan naftokuinon (Alves *et al*., 2003;), senyawa glikosida aromatik (Shibuya *et al.*,1997) dan turunan naftalena (Chen *et al.*, 1986; Hara *et al*., 1997). Banyak senyawa turunan naftokuinon diketahui memiliki bioaktivitas sebagai antikanker maupun antioksidan, selain itu dapat digunakan sebagai antimikroba, antifungal, antiviral dan antiparasit (Babula *et al*., 2005; Robinson, 1995; Herbert, 1995).

Penelitian yang kami lakukan sebelumnya menunjukkan bahwa fraksi diklorometana memiliki aktivitas antioksidan yang paling baik dibandingkan dengan fraksi *n*-heksana, etilasetat, dan etanol-air (Astuti & Kuntorini, 2011). Pada penelitian tersebut belum diketahui senyawa-senyawa yang terkandung pada fraksi tersebut. Oleh sebab itu perlu dilakukan isolasi lebih lanjut terhadap senyawa yang terdapat pada fraksi diklorometana.

METODE PENELITIAN

Alat dan bahan

Bahan-bahan kimia yang digunakan dalam penelitian ini meliputi bulbus bawang dayak, etanol, metanol, *n*-heksana, diklorometana, etilasetat, DPPH (1,1-difenilpikrilhidrazil) (Sigma-Aldrich), asam askorbat (Sigma-Aldrich), akuades, silika gel 60 GF_{254}, dan plat KLT silika gel F_{254}. Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi spektofotometer Shimadzu UV-Pharmaspeck 1700, spektrometer FTIR Shimadzu type IR Prestige-21, Jeol type ECA 500 ^{1}H-NMR dan ^{13}C-NMR, *rotary vacum evaporator* merk Buchi, oven merk Mammert type U 40, alat maserasi, alat destilasi, blender merk National, neraca analitik Ohaus Item no. E 121 40, penangas air, dan seperangkat alat-alat gelas yang biasa digunakan di laboratorium.

PROSEDUR

Preparasi sampel

Bulbus bawang dayak dikumpulkan, dibersihkan dan dikeringanginkan, lalu dihaluskan dengan blender sampai menjadi serbuk kasar.

Isolasi

Serbuk kasar bulbus bawang dayak (1300 g) dimaserasi menggunakan pelarut etanol (3 x 24 jam). Maserasi diulang hingga 5x. Ekstrak etanol dipekatkan dengan *rotary vacum evaporator* bertekanan rendah hingga diperoleh ekstrak padat. Ekstrak padat dilarutkan dengan etanol-air kemudian dilakukan partisi dengan pelarut *n*-heksana sehingga diperoleh fraksi *n*-heksana dan fraksi etanol-air. Fraksi etanol-air dipartisi dengan pelarut diklorometana sehingga diperoleh fraksi etanol-air dan fraksi diklorometana. Selanjutnya fraksi diklorometana difraksinasi dengan metode kromatografi vakum cair (KVC) menggunakan elusi bergradien *n*-heksana-diklorometana. Pada fraksi nomor 32-36 ditemukan kristal. Selanjutnya dilakukan rekristalisasi menggunakan pelarut etilasetat diperoleh isolat berupa kristal tak berwarna sebanyak 50 mg.

Karakterisasi senyawa

Isolat dikarakterisasi dengan spektrometer ultraviolet *visible* (UV-Vis), spektrometer inframerah (IR), spektrometer ^{1}H dan ^{13}C-NMR dan perbandingan data dengan literatur.

Uji Aktivitas Antioksidan

Isolat dibuat dalam beberapa konsentrasi yaitu 10, 30, 50 dan 70 ppm sebanyak masing-masing 10 ml. Ke dalam masing-masing larutan ditambahkan 1 ml larutan DPPH 1 mM dan diinkubasi pada suhu ruang selama 30 menit, selanjutnya diukur pada panjang gelombang 515 nm. Sebagai blanko digunakan metanol dan DPPH 1mM. Untuk pembanding digunakan asam askorbat (konsentrasi 2, 3, 4, 5 ppm) dan dilakukan perlakuan yang sama.

Persen penghambatan =

$$\frac{\text{A blanko} - \text{A sampel}}{\text{A blanko}} \times 100\%$$

A blanko = serapan radikal DPPH 1mM

A sampel = serapan radikal DPPH 1mM setelah diberi perlakuan sampel

Selanjutnya dibuat grafik antara konsentrasi sampel (x) dengan persen penghambatan (y).

Nilai IC_{50} dihitung berdasarkan persamaan regresi.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Spektra UV isolat dalam metanol menunjukkan λ_{maks} 225, 245, 313 dan 365 nm. Dari pola spektra UV menunjukkan adanya transisi elektronik dari orbital π-π^* yang khas untuk senyawa aromatis. Adanya cincin aromatis pada isolat didukung oleh data spektra inframerah

yaitu adanya vibrasi C=C aromatis pada ν_{maks} 1606,08; 1516,05 dan 1454,33 cm^{-1}, serta vibrasi =C-H pada ν_{maks} 3062,96 cm^{-1}. Spektra inframerah juga menunjukkan adanya vibrasi untuk gugus karbonil ester pada 1759,08 cm^{-1} dan gugus OH pada 3352,28 cm^{-1}. Terdapat pula vibrasi khas untuk –C-H pada ν_{maks} 2983,88; 2937,59; dan 2910,58 cm^{-1}.

Spektra ^{1}H-NMR menunjukkan adanya kelompok-kelompok sinyal yang terdiri atas 12 proton. Terdapat sinyal-sinyal khas untuk 3 proton aromatis posisi berdampingan pada (δH (ppm): 6,94 (1H,d,J=8,4 Hz); 7,40 (1H,t,J=8,4 Hz); 7,58 (1H,d,J=8,4 Hz), proton aromatis yang tidak bertetangga proton pada pergeseran kimia 7,88 (1H,s). Spektra ^{13}CNMR memperlihatkan terdapat 10 karbon aromatis (Csp^2) dengan 2 karbon merupakan karbon oksiaril (δC (ppm): 156,7; 149,3; 137,3; 128,0; 126,8; 126,0; 123,8; 117,6; 116,6 dan 106,4). Dari data-data ini dapat disarankan bahwa isolat memiliki kerangka naftalen tetrasubstitusi.

Spektra ^{1}HNMR menunjukkan adanya sinyal khas untuk proton metoksi (OCH_3) pada pergeseran kimia 4,11 (3H,s) dan proton OH pada pergeseran kimia 9,65 (1H,s). Data data ini memperkuat adanya karbon oksiaril pada isolat. Selain itu, terdapat pula proton alifatis CH_3 pada pergeseran kimia 1,75 (3H,d,J=6,8 Hz) dan CH pada pergeseran kimia 5,73 (1H,k,J=6,9 Hz). Spektra ^{13}C-NMR memperlihatkan adanya karbonil pada pergeseran kimia 170,7; terdapat karbon alifatis (Csp^3): CH (77,6), CH_3 (19,3) dan OCH_3 (56,6).

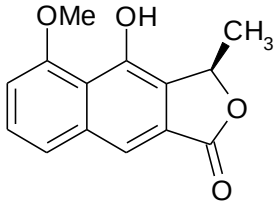
Berdasarkan data-data di atas maka dapat diperkirakan bahwa isolat merupakan senyawa aromatis dengan kerangka naftalena, tersubstitusi oleh gugus OH, OCH_3, karbonil dan Csp^3. Untuk meemperkuat dugaan tersebut maka dilakukan pula penelusuran literatur terhadap senyawa-senyawa yang telah diisolasi dari genus *Eleutherine*. Perbandingan pergeseran kimia proton isolat dengan senyawa pembanding dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Perbandingan pergeseran kimia proton isolat dengan senyawa pembanding

Eleutherol	Isolat
1,66 (3H, d, J=6,5 Hz)	1,75 (3H, d, J=6,8 Hz)
4,04 (3H, s)	4,11 (3H, s)
5,63 (1H, k, J=6,5 Hz)	5,73 (1H, k, J=6,9 Hz)
6,83 (1H, d, J=7 Hz)	6,94 (1H, d, J=8,4 Hz)
7,33 (1H, t, J=7 Hz)	7,40 (1H, t, J=8,4 Hz)
7,47 (1H, d, J=7 Hz)	7,58 (1H, d, J=8,4 Hz)
7,76 (1H, s)	7,88 (1H, s)

9,52 (1H, s)	9,65 (1H, s)

Tabel 1 menunjukkan bahwa data pergeseran kimia isolat memiliki kemiripan dengan senyawa turunan naftalen eleutherol yang diisolasi dari *E. americana* berasal dari Cina (Chen *et al*., 1986). Hara *et al*. (1997) juga melaporkan bahwa telah diisolasi isoeleutherol dari *E. americana* asal Indonesia yang merupakan enansiomer dari eleutherol. Eleutherol dan isoeleutherol memiliki data spektra yang sama (Hara *et al*., 1997). Data fisik eleutherol yaitu kristal tak berwarna, $[\alpha]_D^{23}$ + 83º, noda berwarna ungu di bawah lampu UV 365 nm (Chen *et al*., 1986) sedangkan data fisik isoeleutherol yaitu kristal coklat, titik leleh 202-203ºC, $[\alpha]_D^{23}$ -60,5º (Hara *et al*., 1997). Berdasarkan uraian diatas, dilihat dari data spektra dan kristal isolat yang tak berwarna maka dapat disimpulkan bahwa isolat merupakan eleutherol.



Gambar 1. Struktur eleutherol (Chen *et al*., 1986).

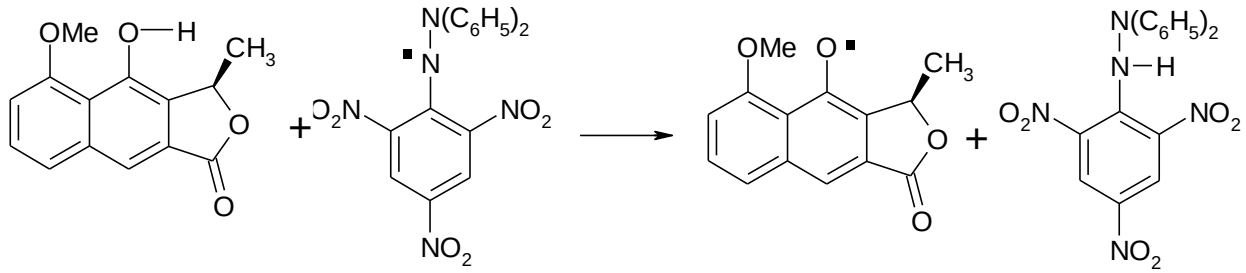
Aktivitas antioksidan isolat berdasarkan metode DPPH dinyatakan dalam nilai IC_{50}, dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Nilai IC_{50} isolat dan asam askorbat

Sampel	Konsentrasi (ppm)	Persen Peng-hambatan (%)	Persamaan regresi	IC_{50} (ppm)
lsolat	10	19,65	Y= 0,6265x	
	30	35,40	+ 15,292	
	50	49,73	R^2=0,9735	
	70	56,64		55,40
Asam askorbat	2	19,29	Y= 12,047x	
	3	32,40	- 4,6097	
	4	42,42	R^2=0,9967	
	5	56,11		4,53

Nilai IC_{50} isolat sebesar 55,40 ppm. Jika dibandingkan dengan nilai IC_{50} senyawa pembanding asam askorbat sebesar 4,53 ppm maka isolat memiliki aktivitas antioksidan lebih lemah dari asam askorbat.

Kemampuan aktivitas antioksidan isolat didasarkan pada kemampuan senyawa eleutherol dalam mendonorkan radikal hidrogen pada radikal bebas DPP hidrazil sehingga terbentuk DPP hidrazin dan radikal eleutherol, seperti terlihat pada Gambar 2. Selanjutnya radikal eleutherol dapat terstabilkan oleh struktur resonansi.



eleutherol DPP hidrazil radikal eleutherol DPP hidrazin

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian yang diperoleh dapat dibuat kesimpulan sebagai berikut:

1. Isolat berupa kristal tak berwarna dan berdasarkan data-data spektroskopi dan perbandingan dengan literatur diketahui isolat merupakan senyawa turunan naftalen yaitu eleutherol.
2. Nilai IC_{50} isolat sebesar 55,40 ppm.

UCAPAN TERIMAKASIH

Kementrian Pendidikan Nasional melalui Hibah Penelitian Strategis Nasional Tahun 2010.

DAFTAR PUSTAKA

Alves, T.M.A., Helmut, K., Carlos, L.Z. 2003. Eleutherinone a Novel Fungitoxic Naphtoquinone from *Eleutherine bulbosa* (Iridaceae). *Mem Inst. Oswaldo Cruz. Rio de Janeiro*. Vol 98 (5): 709-712

Astuti, M.D & E.M, Kuntorini. 2011. Aktivitas Antioksidan Ekstrak dan Fraksi-Fraksi Dari Ekstrak Etanol Bulbus Bawang Dayak (*Eleutherine americana* Merr.). Prosiding Seminar Nasional Kimia Universitas Negeri Surabaya

Babula, P., R. Mikelova, D. Patesil, V. Adam, R. Kizek, L. Havel, and Z. Sladky. 2005. Simultaneous Determination of 1,4 Naphtoquinones, Lawsone, Juglone and Plumbagin by Liquid Chromatography with UV Detection. *Biomed paper*. 149 (1) 25

Chen Z, Huang H, Wang C, Li Y, Ding J, Sankawa U, Noguchi H, Iitaka Y. 1986. Hongconin, a New Naphthalene Derivative from Hong-Cong, the Rhizome of *Eleutherine americana* Merr. et Heyne (Iridaceae). *Chem Pharm Bull*. 34 (7) 2743-2746

Hara, H., Maruyama, N., Yamashita, S., Hayashi, Y., Lee, K.H., Bastow, K.F., Chairul, Marumoto, R., Imakura, Y. 1997. Elecanacin, a Novel New Naphthoquinon from The Bulg of *Eleutherine americana*. *Chem. Pharm. Bull*. Vol 45 no 10 pp 1714-1716.

Herberth, R.B. 1995. *Biosintesis Metabolit Sekunder*. Edisi II. Terjemahan B. Srigando. Chapman and Hall, London.

Robinson, T. 1995. *Kandungan Organik Tumbuhan Tinggi.* Penerbit ITB Bandung.

Saptowaluyo, C.A. 2007. *Bawang Dayak. Tanaman Obat Kanker yang belum tergarap.* http//www.kompas.com

Sa'roni, P. Nurendah, Adjirni. 1987. *Penelitian Efek Antiimflamasi Beberapa Tanaman Obat pada Tikus Putih*. Makalah Kongres Nasional VIII 8-10 Oktober, Purwokwokerto.

Schulthes, R.E. & R.F. Raffauf. 1990. *The Healing Forest. Medicinal and Toxic Plants of The Northwest Amazonia*. Dioscorides Press, Portland US.

Shibuya, H., T. Fukushuja., K. Ohashi., A. Nakamura., S. Riswan dan I. Kitagawa. 1997. Indonesian Medicinal Plants.XX.Chemical Structures of Eleuthosides A, B and C, Three New Aromatic Glucosides from the Bulbs of *Eleutherine palmifolia* (Iridaceace). *Chem, Pharm. Bull*. Vol.45, No.7