

BAB II. TINJAUAN PUSTAKA

A. Penelitian Terdahulu

Pada penelitian terdahulu terdapat penelitian yang dijadikan acuan untuk penelitian oleh penulis. Berikut beberapa penelitian terdahulu yang penulis pilih sebagai acuan penelitian ini, yaitu:

Tabel 2.1 Penelitian terdahulu

Nama Peneliti	Judul penelitian	Hasil penelitian
(Wilde et al., 2019)	<i>The feasibility of applying NIR and FTIR fingerprinting to detect adulteration in black pepper</i>	Dalam studi kelayakan ini, spektroskopi FT-IR dan NIR digabungkan dengan kemometrik untuk menguji potensi pengungkapan pemalsuan bermotif ekonomi pada lada hitam.
(Purwakusumah et al., 2014).	Identifikasi dan Autentikasi Jahe Merah Menggunakan Kombinasi Spektroskopi FTIR dan Kemometrik	Spektroskopi FTIR dan kombinasinya dengan analisis komponen utama dan analisis diskriminan telah digunakan untuk identifikasi dan autentikasi jahe merah dan dua spesies yang berkerabat. Seluruh contoh dibuat spektrum FTIR pada kisaran bilangan gelombang 4000-400 cm^{-1}
(Soleh & Darusman, 2008)	Model Otentikasi Komposisi Obat Bahan Alam Berdasarkan Spektra Inframerah dan Komponen Utama.	Salah satu teknik analisis yang dapat menggambarkan secara menyeluruh karakteristik kimia suatu bahan adalah teknik spektroskopi FTIR. Berdasarkan plot antara skor komponen utama

pertama dan skor komponen utama kedua menunjukkan plot tersebut dapat digunakan untuk mendeteksi komposisi obat, tetapi tidak dapat mendeteksi adanya adulterasi komposisi oleh bahan lain

Persamaan penelitian terdahulu dengan penelitian saat ini yaitu menggunakan metode spektroskopi FTIR. Sedangkan perbedaan penelitian ini dengan penelitian sebelumnya adalah penelitian ini bahan yang digunakan kapulaga, merica, dan biji pepaya yang dibuat simulasi formulasi.

B. Landasan Teori

1. Kapulaga

Indonesia terkenal dengan kekayaan alam yang memiliki berbagai kekayaan alam yang memiliki berbagai jenis tumbuhan yang berkhasiat sebagai obat dan dimanfaatkan oleh masyarakat sebagai obat tradisional. Obat tradisional telah dikenal dan telah digunakan secara turun temurun oleh masyarakat Indonesia, pada zaman dahulu masyarakat mengenal dan memakai tumbuhan sebagai salah satu upaya dan penanggulangan masalah kesehatan yang dihadapinya (Putri et al., 2017).

Identifikasi tanaman sebagai bahan baku obat merupakan persyaratan penting yang menjamin kualitas produk herbal yang akan dihasilkan kekeliruan atau adulterasi (pemalsuan) bahan herbal dapat terjadi secara sengaja maupun tidak sengaja. Kekeliruan yang tidak sengaja terjadi karena kurang pengetahuan untuk identifikasi spesies, nama local sama, kemiripan morfologi, aroma, dan kekuranghati-hatian pada saat mengoleksi. Adulterasi secara sengaja bertujuan untuk mengganti tanaman utama dengan tanaman sejenis yang lebih mudah diperoleh dan lebih murah (Subositi et al., 2016).

Kapulaga merupakan salah satu tanaman dari Family *Zingiberaceae* yang banyak digunakan sebagai obat tradisional. Kapulaga berpotensi sebagai komoditi ekspor karena selain sebagai bahan obat masih banyak manfaat yang dapat diperoleh dari tanaman ini diantaranya sebagai bahan masakan dan bahan kosmetik. Ada dua jenis kapulaga yang dikenal di Indonesia yaitu kapulaga lokal/Jawa (*A.compactum*) dan kapulaga India/sabrang (*E.cardamomum*) (Nurzaman et al., 2020).

Amomum compactum merupakan salah satu spesies penghasil *black cardamom* yang berasal dari pulau Jawa sehingga disebut juga dengan nama *Java cardamom*. *Amomum compactum* merupakan tanaman asli Indonesia dan tumbuh liar di hutan di pulau Jawa, namun saat ini sudah banyak dibudidayakan diberbagai daerah di Indonesia. Jawa Tengah, Jawa Timur, Jawa Barat, dan Sumetra Barat merupakan beberapa daerah penghasil *Amomum compactum* (Silalahi, 2017).



Gambar 2.1 Tanaman Kapulaga (Silalahi, 2017)

Kedudukan taksonomi kapulaga sebagai berikut :

Kerajaan	: Plantae
Divisi	: Spermatophyta
Kelas	: Liliopsida
Bangsa	: Zingiberales
Suku	: Zingiberaceae
Marga	: Ammomum
Jenis	: <i>Ammomum compactum</i> Soland. ex Maton

Amomum compactum merupakan anggota dari genus *Amomum* yang merupakan genus terbesar kedua setelah *Alpinia* dalam famili *Zingiberaceae* maupun ordo *Zingiberales*. Genus *Amomum* memiliki

sekitar 150 spesies sampai 170 spesies (Silalahi, 2017). Untuk membuat perujukan nama suatu takson dapat tepat dan lengkap, serta demi memudahkan penelitian tentang kesahihannya, perlu dicantumkan nama sah takson itu untuk pertama kali. Perkataan “ex“ dalam nama *Amomum compactum* Soland ex Maton menyatakan nama jenis yang mula-mula diusulkan oleh Soland ternyata tidak sah penerbitan pengusulannya, dan nama itu baru kemudian memenuhi persyaratan kode tata nama setelah diusulkan kembali oleh Maton .

Beberapa kandungan aktif dalam kapulaga mengandung senyawa sineol, metal hepton, β -terpeniol, sabinen, linalool, geraniol, α -pinen, limonene dan terpenil asetat. Kapulaga mengandung senyawa metabolit sekunder seperti alkaloid, tanin, poliferol, flavonoid, terpenoid, steroid dan saponin (Asra et al., 2019). Di dalam biji kapulaga terkandung minyak atsiri sebesar 3-7% yang terdiri atas sineol, borneol, terpineol dan kamfer. Selain itu, kapulaga juga mengandung zat putih telur, kalsium oksalat dan silisum (Stevano et al., 2020).

Masyarakat Indonesia memanfaatkan *Amomum compactum* untuk berbagai tujuan seperti bumbu masak, minuman kesehatan, obat tradisional, dan aroma terapi. Dalam bidang kuliner, buah *Amomum compactum* merupakan salah satu bumbu utama untuk masakan kari, *rendang* dan gulai. Makanan yang diberi tambahan buah kapulaga memiliki aroma khas, lebih tahan lama dan lebih awet. Selain dimanfaatkan sebagai bumbu masak *Amomum compactum* juga dimanfaatkan sebagai bahan obat. Di China buah *Amomum compactum* digunakan untuk mengatasi berbagai penyakit seperti gangguan pencernaan, gangguan lambung, *emmenagogues* (merangsang aliran menstruasi dan memungkinkan untuk tujuan aborsi), antipiretik, sedangkan di Malaysia dimanfaatkan sebagai obat batuk dan demam (Silalahi, 2017).

2. Merica

Piper nigrum/lada hitam adalah tanaman obat berharga yang termasuk dalam keluarga Piperaceae. Lada hitam adalah rempah-rempah

penting dan paling umum digunakan dan dianggap sebagai “*the king of spices*” diantara berbagai rempah. *Piper nigrum* tumbuh di berbagai daerah tropis seperti India, Indonesia, dan Brazil. *Piper nigrum* umumnya dikenal sebagai “Kali Mirch” (Hindi dan Urdu), “Pippali” (Sanskerta), “Milagu” (Tamil) dan merica, lada putih, lada hijau, dan lada hitam, lada Madagaskar (Inggris). Merica panas dan pedas terdapat dari lada hitam. Lada hitam juga digunakan sebagai obat, pengawet dan penyedap dalam wewangian. Biji merica utuh *Piper nigrum* atau konstituen aktifnya digunakan diseluruh dunia dalam berbagai masakan dan saus hidangan seperti hidangan daging. *Piper nigrum* mengandung alkaloid tajam yang dikenal sebagai piperin (*1-peperoyl piperidine*). *Piper nigrum* digunakan dalam pengobatan berbagai penyakit sejak berabad-abad di berbagai tempat sistem pengobatan asli serta obat tradisional. Ini telah digunakan sebagai obat umum dalam sistem pengobatan tradisional Unani, Ayurved, dan Cina. *Piper nigrum* dan piperin dilaporkan menunjukkan spektrum aktivitas farmakologis yang luas seperti antitumor, antidepresan, antiasma, antiplatelet, antiinflamasi, dan antimikroba (Ahmad et al., 2015).



Gambar 2.2 Tanaman Merica (*Piper nigrum*) (Aminah, 2009).
Sistematika tanaman Lada berdasarkan Taksonomi tumbuhan

Divisio : Spermatophyta
Subdivisio : Angiospermae
Clasis : Dicotyledoneae
Ordo : Piperales
Famili : Piperaceae
Genus : Piper
Spesies : *Piper nigrum* L.

Buah lada hitam mengandung alkaloid dan minyak atsiri dengankomponen felandren, dipenten, kariopilen, entoksilen, dan limonen. Lada hitam juga mengandung antara lain alkaloid piperin (5,3-9,2%), kavisin (sampai 1%) dan metil-pirolin, minyak atsiri (1,2-3,5%), lemak (6,5-7,5%), pati (36-37%) dan serat kasar (\pm 14%). Buah lada putih mengandung alkaloid seperti piperin, kavisin, dan metilpirolin, serta minyak atsiri, lemak, dan pati. Kandungan utama dalam lada adalah alkaloid piperin. Piperin memiliki khasiat sebagai anti inflamasi, antimalaria, menurunkan berat badan, menurunkan demam, menetralkan racun bisa ular, antiepilepsi, membantu meningkatkan penyerapan vitamin tertentu. Piperin memiliki aktivitas sebagai analgesik dan antipiretik (Hikmawanti et al., 2016).

3. Biji Pepaya

Tanaman pepaya merupakan herba menahun dan tingginya mencapai 8m. Batang tak berkayu, bulat, berongga, bergetah dan terdapat bekas pangkal daun. Pada umumnya semua bagian dari tanaman baik akar, batang, daun, biji, dan buah dapat dimanfaatkan.



Gambar 2.3 *Carica papaya* (Pangesti et al., 2013)

Sistematika tumbuh-tumbuhan pepaya (*Carica papaya* L.) berdasarkan taksonominya adalah sebagai berikut

Kingdom : Plantae
Divisi : Spermatophyta
Class : Dicotyledoneae
Ordo : Cistales
Famili : Caricaceae
Genus : *Carica*
Spesies : *Carica papaya* L.
Nama lokal : Pepaya

Pada *Carica papaya* L. artinya Linnaeus sebagai nama pengarang yang dicantumkan dibelakang nama takson umumnya disingkat secara baku dan konsisten. Senyawa aktif dari tanaman ini ternyata bannyak diantaranya mengandung alkaloid, steroid, tannin dan minyak atsiri. Dalam biji papaya mengandung senyawa-senyawa steroid. Kandungan biji dalam buah papaya kira-kira 14,3% dari keseluruhan buah papaya. Kandungannya berupa asam lemak tak jenuh yang tinggi yaitu asam oleat dan palmitat. Selain menngandung asam-asam lemak, biji papaya diketahui mengandung senyawa kimia lain seperti golongan fenol, alkaloid, terpenoid, dan saponin. Zat aktif yang terkandung dalam biji papaya tersebut bisa berefek sitotoksik, anti androgen atau berefek estrogenik. Alkaloid salah satunya yang terkandung dalam biji papaya dapat berefek sitotoksik efek tersebut akan menyebabkan gangguan metabolisme sel spermatogenic (Pangesti et al., 2013).

Biji papaya berwarna hitam, rasa tajam, pedas. Biji papaya kering mirip dengan merica dan dapat digunakan dengan cara yang sama ditambahkan pada makanan terutama makanan kaya protein. Buah dan biji dapat dimakan langsung, biji papaya tinggi akan enzim proteolitik yaitu papain. Biji mengandung asam lemak, protein kasar, serat kasar, minyak papaya, carpanine, caricin glucotropacolin, dan enzim myrosin (Tita Khosima Hidayati, Yasmiwar Susilawati, 2020). Biji papaya memiliki manfaat sebagai antioksidan, antijamur, dan antibakteri karena memiliki kandungan senyawa seperti terpenoid, flavonoid, tacophenol, karpain, enzim papain, enzim khimoprotein, dan lisozim. Kandungan terpenoid, karpain, dan dalam merusak integritas membrane sel bakteri *E.coli* (Rahayu Diah Putu et al., 2019).

4. Spektrofotometri FTIR dan Kemometrik

Spektrofotometri inframerah merupakan teknik analisis yang berdasarkan pada vibrasi atom pada molekul. Salah satu keuntungan dari spektroskopi inframerah adalah non-destruktif, jumlah sampel yang dibutuhkan sedikit, dan hampir semua bentuk sampel dapat diteliti. Selain itu, teknik spektroskopi inframerah hampir tidak memerlukan pelarut kimia sehingga lebih ramah lingkungan (Lukman et al., 2016).

FT-IR merupakan salah satu instrument yang banyak digunakan untuk mengetahui spektrum vibrasi molekul yang dapat digunakan untuk memprediksi struktur senyawa kimia. Terdapat tiga teknik pengukur sampel yang umum digunakan dalam pengukuran spektrum menggunakan FTIR yaitu *Photo Acoustic Spectroscopy* (PAS), *Attenuated Total Reflectance* (ATR), dan *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform* (DRIFT). Setiap teknik memiliki karakteristik spektrum vibrasi tertentu (Sulistiyani, 2017).

Radiasi IR tidak memiliki energi untuk menyebabkan transisi elektronik. Bila radiasi IR dilewatkan melalui suatu cuplikan, maka molekul akan menyerap energi sehingga terjadi vibrasi. Panjang gelombang serapan oleh suatu ikatan bergantung pada jenis getaran ikatan antar atom. Oleh karena itu, tipe ikatan yang berlainan akan menyerap radiasi IR pada Panjang gelombang yang berbeda. Vibrasi yang terjadi meliputi vibrasi ulur dan tekuk dan dikenal beberapa istilah, yaitu *rocking*, *twisting*, *scissoring*, dan *waging*. Daerah radiasi spektroskopi IR berkisar pada bilangan gelombang 12800-10 cm^{-1} . Daerah 1400-4000 cm^{-1} merupakan daerah yang khusus untuk identifikasi gugus-gugus fungsional sedangkan daerah 1500-800 cm^{-1} merupakan daerah sidik jari *fingerprint region*. Pada daerah sidik jari, sedikit saja perbedaan struktur dan susunan molekul akan menyebabkan perubahan distribusi puncak serapan (Soleh & Darusman, 2008).

Spektroskopi FT-IR dapat mengukur secara cepat sampel tanpa merusak dan mampu menganalisis beberapa komponen secara serentak. Penggunaan FT-IR dalam analisis tumbuhan masih terbatas karena matriks dan spektrum yang dihasilkan cukup kompleks. Spektrum fingerprint FT-IR yang dihasilkan merupakan informasi data yang sangat kompleks sehingga dapat menggambarkan secara menyeluruh karakteristik kimia suatu sampel. Perubahan yang terjadi pada posisi pita dan intensitasnya dalam spektrum FT-IR akan berhubungan dengan perubahan komposisi kimia dalam suatu sampel. Oleh karena itu spektrum FT-IR dapat digunakan untuk membedakan tumbuhan satu

dengan yang lainnya walaupun komposisi senyawa kimianya belum diketahui secara pasti (Umar et al., 2016).

Spektra FTIR dihasilkan dari interaksi antara energi sinar inframerah dan komponen kimia penyusun campuran bahan, sehingga suatu spectra FTIR merupakan identitas khas campuran tersebut. Pola spektrum sidik jari dilakukan untuk kontrol kualitas bahan baku obat herbal. Pola spektrum sidik jari dapat memberikan informasi yang lebih akurat dan realistis. Pemilihan metode ini untuk penjaminan kualitas bahan baku yang saat ini difokus pada komponen kimia yang menyebabkan adanya aktivitas tertentu dari tumbuhan obat (Amin, 2016). Beberapa teknik analitik seperti kromatografi (KLT, KCKT, dan KG) maupun spektroskopi (UV-Vis, FTIR, NMR, dan massa). Diantara teknik-teknik tersebut, spektroskopi FTIR dapat menjadi pilihan karena dapat memenuhi kriteria analisis yang efisien seperti mudah digunakan, cepat, dan murah. Spektrum sidik jari FTIR yang dihasilkan merupakan informasi data yang sangat kompleks sehingga akan menggambarkan secara menyeluruh karakteristik kimia suatu bahan. Perubahan yang terjadi pada posisi pita dan intensitasnya dalam spektrum FTIR akan berhubungan dengan perubahan komposisi kimia dalam suatu bahan. Oleh karena itu spektrum FTIR dapat digunakan untuk membedakan tumbuhan yang satu dengan yang lainnya walaupun komposisi senyawa kimianya belum diketahui secara pasti (Purwakusumah et al., 2014).

Analisis kemometrik merupakan disiplin ilmu kimia yang menggunakan matematika dan metode statistik untuk memproses, mengevaluasi, dan menginterpretasikan sejumlah besar data dari analisis kimia. Kemometrik menyediakan teknik untuk mengurangi data berukuran besar yang diperoleh dari instrument seperti spektrofotometer (Varmuza & Varmuza, 2001).

Metode kemometrik digunakan untuk menemukan korelasi statistika yang telah diketahui dari sampel. Dukungan kemometrik memperluas potensi spektroskopi FT-IR sebagai metode alternatif untuk menganalisis komponen tumbuhan. Penggunaan data spektrum pada

kisaran tertentu dapat meningkatkan hasil analisis kemometrik. Metode analisis ini dikembangkan dengan memanfaatkan informasi pola finger print yang bersifat khas, sebagai variabel yang mempengaruhi penampakan kimiawi sampel seperti aktivitas hayati dan konsentrasi (Umar et al., 2016).

Prinsip kerja FTIR secara umum yaitu Interferometer dapat mengubah cahaya IR yang polikromatik menghasilkan berkas cahaya membentuk sinyal interferogram. Gelombang tersebut dilewatkan pada sampel dan ditangkap oleh detector yang terhubung ke komputer sehingga dihasilkan gambaran spektrum sampel yang diuji. Spektrum tersebut menunjukkan hubungan antara intensitas serapan sampel dan bilangan gelombang. (Suseno & Firdausi, 2008)

Teknik kemometrik seperti analisis multivariat dapat digunakan untuk memudahkan analisis data yang dihasilkan oleh spektrum inframerah. Keuntungan dari penggunaan teknik kemometrik untuk interpretasi spektrum inframerah adalah kemampuannya dalam menghubungkan profil spektrum dengan informasi yang terdapat pada sampel (Lukman et al., 2016).

Beberapa jenis kemometrika yang sering digunakan dalam analisis secara spektroskopi FTIR (Rohman, 2014) :

PCA (*Partial Component Analysis*)

PCA termasuk dalam metode kemometrik untuk analisis pengelompokan yang tidak disupervisi atau *unsperised pattern recognition*. PCA atau analisis komponen utama merupakan suatu teknik untuk mengurangi banyaknya data, ketika terdapat suatu korelasi antar data. PCA pada dasarnya adalah teknik reduksi data multivariat, ketika anatar variable terjadi korelasi.

Kemometrik telah berkembang pesat sejak awal abad ke-20. Alasan berkembangnya metode kemometrik yaitu banyaknya data yang dihasilkan oleh peralatan multi elemen dan multi komponen modern, sehingga diperlukan penerapan metode kemometrik untuk mengolah informasi penting serta adanya kepopuleran komputer dalam pengolahan

data mengakibatkan metode komometrik ini semakin berkembang. Dengan kemajuan teknologi komputer, metode kemometrik telah menjadi alat utama diantara ilmuwan untuk mendapatkan hasil analisis yang lebih cepat dengan waktu pengembangan produk yang lebih pendek. Antara lain, Principal Component Analysis (PCA) adalah metode yang paling sering digunakan untuk mengolah data multivariat dengan sampel yang tidak diketahui atau suatu metode analisis peubah ganda yang bertujuan menyederhanakan peubah yang diamati dengan cara menyusutkan (mereduksi) dimensinya. Sementara itu, *Soft Independent Modelling of Class Analogy* (SIMCA) berdasarkan pembuatan model PCA untuk menetapkan sampel yang tidak diketahui ke dalam model kelas yang telah ditentukan atau telah diterapkan pada metode analisis. Dengan demikian, penerapan teknik kemometrik memiliki peran penting dalam kimia analitik (Shafirany et al., 2018).

C. Kerangka konsep

Penggunaan beberapa tumbuhan yang biasanya digunakan untuk bumbu masak sebagai obat tradisional sudah dilakukan sejak dahulu salah satunya kapulaga (*Amomum compactum*)



Buah kering *Piper nigrum* secara morfologi hampir mirip dengan biji *Carica papaya* L. dan kemungkinan bisa digunakan kekeliruan biji kapulaga.



Perlu dilakukan penelitian analisis autentikasi pada serbuk kapulaga dengan spesies terkait dengan metode spektroskopi FTIR dan kemometrik

D. Hipotesis

Metode spektroskopi FTIR yang dikombinasikan dengan kemometrik PCA dapat digunakan sebagai metode autentikasi serbuk kapulaga dalam campuran serbuk merica, dan serbuk kapulaga dalam campuran serbuk biji pepaya dengan melihat puncak dari spektrumnya.