

BAB II. TINJAUAN PUSTAKA

A. Hasil Penelitian Terdahulu

Nama Peneliti	Judul Penelitian	Hasil Penelitian
(Anshary Maruzy, 2020)	Autentikasi <i>Centella Asiatica</i> (L)Urb. (Pegagan) dan Adulterannya Berdasarkan Karakter Makroskopik, Mikroskopik, dan profil Kimia	Bahwa secara morfologi bentuk daun dari <i>C.asiatica-M.emarginata</i> berbentuk ginjal, sedangkan bentuk daun dari <i>H.verticillata</i> berbentuk <i>orbicular</i> atau bundar. Begitu juga dengan profil senyawa kimia <i>C.asiatica</i> memiliki perbedaan yang signifikan dibandingkan <i>H. verticillata</i> dan <i>M. emarginata</i>
(Maulidiani, 2011)	Discrimination of Three Pegagan (<i>Centella</i>) Varieties and Determination of Growth-Lighting Effects on Metabolites Content Based Spectroscopy Chemometry of ¹ H Nuclear Magnetic Resonance Spektroscopy	Menunjukkan bahwa metabolit fingerprinting menggunakan HNMR dalam kombinasi dengan analisis data multivariat PCA dan HCA, memungkinkan diskriminasi Pegagan varietas menjadi tiga kelompok yang berbeda. Saponin, asiatikosida dan madekasosida, bersama dengan asam klorogenat adalah metabolit yang berkontribusi pada pemisahan <i>C.asiatica</i> , <i>H. bonariensis</i> , dan <i>H. sibthorioides</i> ekstrak.
(Amin, 2016)	Determinasi dan	menunjukkan bahwa analisis FTIR daun miana yang tumbuh di tempat

Analisis Finger Print berbeda secara geografis, di peroleh Daun Miana (*Coleus scutellarioides* Linn) tersebut yang relatif sama.

Sebagai Bahan Baku
Obat Tradisional

Dengan Metode

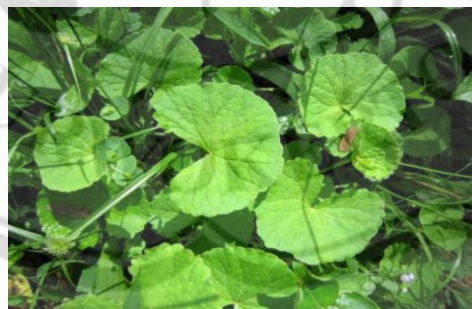
Spektroskopi FT-IR

dan Kemometrik

Keterbaruan pada penelitian ini dengan yang lain yakni menggunakan metode Spektroskopi FTIR dan PCA untuk simplisia *C.asiatica* pada campuran serbuk semanggi gunung dan meniran untuk autentikasi dan identifikasi. Tujuannya adalah untuk mencegah adanya pemalsuan atau kemungkinan kekeliruan dalam mengambil tanaman sebagai bahan simplisia dalam bentuk serbuk dipasaran.

B. Landasan Teori

1. Pegagan (*Centella asiatica*)



Gambar 2.1 Herba Pegagan (*Centella asiatica*)(Santoso, 2016)

Klasifikasi

Pegagan diklasifikasikan sebagai berikut :

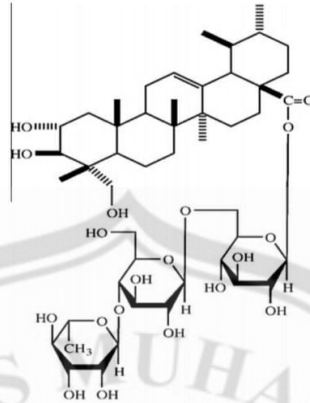
Divisi	: Magnoliophyta
Kelas	: Magnoliopsida
Subkelas	: Rosidae
Bangsa	: Apiales

Suku : Apiaceae
Marga : Centella
Jenis : *Centella asiatica* (L) Urban (Badan POM RI, 2010)
Sinonim : *C. boninensis* Nakai ex Tuyama, *C. glochidiata* (Benth) Druge, *C. hirtella* Nannf, *Chondrocarpus asiaticus* Nutt, *Glyceria asiatica* Nutt, *Hydrocotyle asiatica* L., *H inaequipis* DC., *H uniflora* Colenso.
Nama Lokal
Indonesia : daun kaki kuda (nasional), pegaga (Makassar), antanan gede, antanan rambat (Sunda); daun tungke-tungke (Bugis); pegagan, gagan-gagan, ganggagan, rendeng, kerokbatok, pantegowang, panigowang, calinganrambat (Jawa), kos-tekosan (Madura), kori-kori (Halmahera), koliditi menorah (Ternate) (Santoso, 2016).

Pegagan adalah nama umum Indonesia untuk *Centella asiatica* (L) Urban. Jenis ini telah lama dikenal masyarakat karena kegunaannya untuk bahan obat-obatan tradisional. Pegagan dapat tumbuh di dataran rendah sampai ketinggian 2.500 m dpl. Untuk pertumbuhannya, secara optimum adalah pada ketinggian 200-800 m dpl. Pada ketinggian diatas 1.000 m dpl, produk dan mutu hasil panen akan lebih rendah (BPOM, 2016). Terna liar yang terdapat di seluruh Indonesia dan berasal dari Asia tropik. Tumbuh menyukai tanah yang agak lembab dan cukup mendapat sinar matahari atau teduh, seperti di padang rumput, pinggir selokan, sawah dan sebagainya. Kadang-kadang, jenis ini ditanam sebagai penutup tanah di perkebunan atau sebagai tanaman sayuran (sebagai lalap).

Pegagan merupakan terna menahun tanpa batang, tetapi dengan rimpang pendek dan *stolon-stolon* yang merayap dengan panjang 10-80 cm; akar keluar dari setiap bonggol, banyak bercabang yang membentuk tumbuhan baru. Helai daun tunggal, bertangkai dengan panjang ± 5 cm dan lebar ± 5 cm, berbentuk ginjal. Tepinya bergerigi atau beringgit dengan penampang 1-7 cm tersusun dalam roset yang terdiri atas 2-10 helai daun; kadang-kadang agak berambut. Bunga berwarna putih atau merah muda, tersusun dalam karangan berupa payung, tunggal atau 3-5 bersama-sama

keluar dari ketiak daun. Tangkai bunga 5-50 mm. Buah kecil bergantung yang bentuknya lonjong/pipih dengan panjang 2-2,5 mm; baunya wangi dan rasanya pahit (Santoso et al, 2016).



Gambar 2.2 Struktur Asiaticosida

Beberapa komponen bioaktif dalam tanaman pegagan adalah asiatioksida, tankunisida, isotankunisida, madekasosida, brahmosida, brahminosida, asam brahmik, asam madasiatik, meso-inositol, sentelosida, karotenoid, hidroksitolin, vellarin, tanin serta garam mineral seperti kalium, natrium, magnesium, kalsium dan besi, fosfor, minyak atsiri (1%), pektin (17,25%), asam amino dan vitamin B, zat pahit vellarin, dan zat samak. Tanaman pegagan juga mengandung asiaticosida berupa glikosid dan banyak digunakan dalam ramuan obat tradisional atau jamu. Asiaticosid, asam asiatic, madekasida dan madekasosida termasuk golongan triterpenoid, sementara sitosterol dan stigmasterol termasuk golongan steroid serta vallerin brahmosida golongan saponin. Asiarikosida merupakan glikosida triterpen, derivat alfa-amarin dengan molekul gula yang terdiri atas dua glukosa dan saturhamnosa. Aglikon triterpen pada pegagan disebut asiarikosida yang mempunyai gugus alkohol primer, glikol dan satu karboksilat teresterifikasi dengan gugus gula. Asiaticosida berkhasiat meningkatkan vitalitas dan daya ingat serta mengatasi pikun yang berkaitan erat dengan asam nukleat (Sutardi, 2016).

Khasiat secara ilmiah dari *C.asiatica* telah banyak diteliti pada hewan coba dan menyimpulkan bahwa *C.asiatica* dapat digunakan sebagai

antioksidan, antigastritis, antitumor, penyembuh luka, imunomodulator, antiproliferasi. (Anshary Maruzy, 2020).

2. Semanggi Gunung (*Hydrocotyle sibthorioides*)



Gambar 2.3 Semanggi Gunung (*Hydrocotyle sibthorioides*).

Klasifikasi :

Kingdom : Plantae
Divisi : Spermatophyta
Subdivisi : Angiospermae
Kelas : Dicotyledonae
Ordo : Umbellales
Genus : *Hydrocotyle*
Species : *Hydrocotyle sibthorioides*

Nama Lokal

Indonesia : antanan beurit, antanan lembut, antanan tikus, kurawet galeng (Sunda); andem, katepa.n, rendeng, patikim, penjelangan, rending, semanggi, semanggi gunung (Jawa); salatun, taek cena (Madura)

Asing : tian hu sui (China)

Semanggi Gunung merupakan tumbuhan merayap, ramping, subur di tempat lembab, terbuka ataupun teduh di pinggir jalan, pinggir selokan, lapangan rumput dan tempat lain hingga ketinggian kurang lebih 2.500 mdpl. Batangnya lunak, berongga, panjang kurang lebih 45 cm atau lebih. Daun tunggal berseling, bertangkai panjang, bentuk bulat atau *reniform* dengan pinggri terbagi menjadi 5-7 lekukan dangkal, dan berwarna hijau. Bunga

3. Meniran(*Phyllanthus niruri*)



Gambar 2.5 Meniran (*Phyllanthus niruri* L.)((Kusuma, 2004)

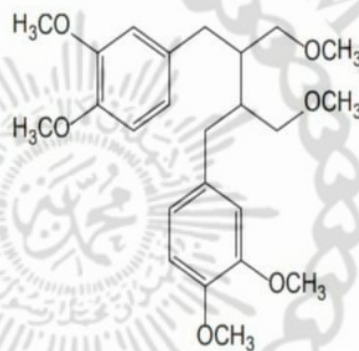
Di kalangan ilmiah, meniran memiliki nama botani *Phyllanthus niruri* L. atau *Phyllanthus urinaria* L. dengan klasifikasi sebagai berikut :

Divisi	: Spermatophyta
Subdivisi	: Angiospermae
Kelas	: Dicotyledoneae
Ordo	: Euphorbiales
Suku	: Euphorbiaceae
Genus	: <i>Phyllanthus</i>
Spesies	: <i>Phyllanthus niruri</i> L atau <i>Phyllanthus urinaria</i> L.
Nama Daerah	: Di beberapa daerah di Indonesia, meniran dikenal dengan nama ba'me tano, sidukung anak, dudukung anak, baket sikolop (Sumatera); meniran ijo, meniran merah, memeniran (Jawa); bolobungo, sidukung anak (Sulawesi); serta gosau madungi, gosau ma dungi roriha, belalang babiji (Maluku) (Kusuma, 2004)

Salah satu terna liar yang berkhasiatnya luar biasa adalah meniran (*Phyllanthus niruri* L). Secara klinis, ekstrak meniran telah terbukti bersifat immunistimulan atau mampu merangsang daya tahan tubuh seseorang, sehingga kebal terhadap rangsangan penyakit. Meniran mengandung beberapa komponen kimia di antaranya flavonoid yang mampu merangsang sistem

imun (kekebalan) tubuh manusia agar bekerja baik. Pemanfaatan meniran untuk pengobatan begitu luas, terutama untuk penyakit infeksi viral. Meniran (*Phyllanthus niruri* L) merupakan terna liar yang berasal dari Asia Tropik yang tersebar di seluruh daratan Asia termasuk Indonesia. Kini, terna ini telah tersebar ke Benua Afrika, Amerika, dan Australia (Kusuma, 2004).

Meniran tumbuh di daerah dataran rendah hingga dataran tinggi dengan ketinggian 1.000 meter di atas permukaan laut. Tumbuhan jenis herba dengan tinggi 40-100 cm ini, tumbuh secara liar di tempat bebatuan dan lembab, seperti di tepi sungai, pantai, semak, lahan bekas sawah, tanah terlantar di antara rerumputan, hutan atau ladang, atau tumbuh di sekitar pekarangan rumah, baik di pedesaan maupun di perkotaan.



Gambar 2.6 Struktur phyllanthine

Meniran dengan nama simplisia *Phyllanthi* herba banyak mengandung berbagai unsur kimia sebagai berikut. Lignan yang terdiri dari phyllanthine, hypophyllanthine, phyltetralin, lintretalin, nirathin, nitretalin, nirphylline, niruri, dan nirurisode. Terpen terdiri dari cymene, limonene, lupeol dan lipeol acetate. Flavonoid terdiri dari quercetin, quercitrin, isoquercitrin, astragalin, rutine dan physetinglucoside. Lipid terdiri dari ricinoleic acid, dotriancontanoic acid, linoleic acid dan linolenic acid (Kusuma, 2004).

4. Spektroskopi FTIR

Jika suatu radiasi gelombang elektromagnetik mengenai suatu materi, maka akan terjadi suatu interaksi, diantaranya berupa penyerapan energi

(*absorpsi*) oleh atom - atom atau molekul - molekul dari materi tersebut. Absorpsi sinar ultraviolet dan cahaya tampak akan mengakibatkan tereksitasinya elektron. Sedangkan absorpsi radiasi inframerah, energinya tidak cukup untuk mengeksitasi elektron, namun menyebabkan peningkatan amplitudo getaran (*vibrasi*) atom - atom pada suatu molekul. Hal yang sangat unik pada penyerapan radiasi gelombang elektromagnetik adalah bahwa suatu senyawa menyerap radiasi dengan panjang gelombang tertentu bergantung pada struktur senyawa tersebut.

Metode spektroskopi FTIR (*Fourier Transform Infrared*) yaitu metode spektroskopi inframerah yang dilengkapi dengan transformasi Fourier untuk analisis hasil spektrumnya. Metode spektroskopi yang digunakan adalah metode absorpsi, yaitu metode spektroskopi yang didasarkan atas perbedaan penyerapan radiasi inframerah. Absorpsi inframerah oleh suatu materi dapat terjadi jika dipenuhi dua syarat, yaitu kesesuaian antara *frekuensi* radiasi inframerah dengan *frekuensi vibrasional* molekul sampel dan perubahan momen dipol selama bervibrasi (Choirul Anama, 2007).

Identifikasi seriap absorpsi ikatan yang khas dari setiap gugus fungsi merupakan basis dari interpretasi spektrum inframerah. Seperti regangan O-H memberikan pita serapan yang kuat pada daerah 3350 cm^{-1} . Beberapa daerah serapan yang khas dibawah ini dapat digunakan pada interpretasi awal dari spektrum inframerah.

Tabel 2.1 Tabel daftar bilangan gelombang dari berbagai jenis ikatan

Bilangan gelombang (ν , cm^{-1})	Jenis ikatan
3750-300	regang O-H, N-H
3000-2700	regang -CH ₃ , -CH ₂ , C-H, C-H aldehyd
2400-2100	regang -C=C, C=N
1900-1650	regang C=O (asam, aldehyd, keton, amida, ester, anhidrida)
1675-1500	regang C=C (aromatik dan alifatik), C-N
1475-1300	C-H bending
1000-650	C=C-H, Ar-H bending

Sumber: (Dachriyanus, 2004)

Seperti terlihat pada data diatas, ada daerah serapan yang tumpang tindih sehingga bisa meragukan dalam interpretasi data. Tidak ada aturan yang pasti dalam menginterpretasikan spektrum IR. Tetapi beberapa syarat harus dipenuhi dalam menginterpretasikan spektrum :

1. Spektrum harus tajam dan jelas serta memiliki intensitas yang tepat
2. Spektrum harus berasal dari senyawa yang murni
3. Spektrofotometer harus dikalibrasi sehingga akan menghasilkan pita atau serapan pada bilangan gelombang yang tepat.
4. Metode penyiapan sampel harus dinyatakan. Jika digunakan pelarut maka jenis pelarut, konsentrasi dan tebal sel harus diketahui (Dachriyanus, 2004)

Ikatan tunggal karbon-oksigen mempunyai serapan pada daerah sidik jari yang bervariasi antara bilangan gelombang 1000 dan 1300 cm^{-1} , tergantung pada molekul. Analisis sinyal untuk ikatan C-O harus dilakukan dengan hati-hati sekali. Ikatan yang lain dalam spektrum asam etanoat sangat mudah diidentifikasi karena serapannya berada diluar daerah sidik jari. Ikatan -H (dengan hidrogen melekat pada karbon) menyerap pada daerah antara 2853 - 2962 cm^{-1} . Karena ikatan ini ada pada hampir semua senyawa organik, maka interpretasi ikatan ini tidak begitu berguna dalam identifikasi senyawa. Ini. Ikatan pada gugus karbonil, C=O memberikan serapan yang sangat berguna pada daerah 1680 - 1750 cm^{-1} . Posisi pita serapan dapat mengalami sedikit variasi tergantung pada jenis senyawanya.

Ikatan O-H pada alkohol menyerap pada bilangan gelombang yang lebih besar dari suatu asam yaitu antara 3230 - 3550 cm^{-1} . Absorpsi ini berada pada bilangan gelombang yang lebih besar lagi jika alkohol ini mengandung ikatan hidrogen seperti dalam keadaan gas. Absorpsi ikatan C-H sedikit berada dibawah 3000 cm^{-1} , dan serapan pada daerah pada 1000 - 1100 cm^{-1} salah satunya berasal dari ikatan C-O (Dachriyanus, 2004)

Spektrometer FTIR tipikal terdiri dari sumber cahaya IR, interferometer, kompartemen sampel, detektor, penguat dan komputer. Sumber cahaya menghasilkan radiasi yang mengenai sampel yang melewati interferometer dan mencapai detektor. Kemudian signal tersebut diperkuat dan diubah menjadi signal digital (interferogram) oleh penguat dan konverter

analog ke digital. Akhirnya, interferogram diterjemahkan ke spektrum melalui algoritma transformasi Fourier cepat. Interferometer Michelson adalah inti utama dari spektrometer FTIR. Interferometer terdiri dari pemecah berkas, cermin tetap, dan cermin bergerak yang menerjemahkan maju mundur, dengan sangat tepat. Pemecah berkas terbuat dari bahan khusus yang mentransmisikan separuh radiasi yang menghantamnya dan memantulkan separuh radiasi lainnya. Ia bekerja atas dasar prinsip bahwa cahaya dari sumber dikumpulkan dengan collimating cermin dan membuat sinarnya sejajar, yang mengenai beam splitter dan akibatnya terbagi menjadi dua blok. Satu sinar ditransmisikan melalui pembagi berkas ke cermin tetap dan yang kedua dipantulkan dari pembagi berkas ke cermin bergerak. Cermin tetap dan cermin bergerak memantulkan radiasi kembali ke pemecah berkas. Dengan demikian, kedua radiasi yang dipantulkan ini digabungkan kembali ke pemecah berkas (Shahid Ali Khan, 2018).

Tabel 2.2 Korelasi antara jenis vibrasi gugus fungsional dan frekuensi vibrasinya

Gugus	Jenis Vibrasi	Frekuensi (cm ⁻¹)	Intensitas
C-H	Alkana (ulur)	3000 - 2850	Kuat
	-CH ₃ (tekuk)	1450 dan 1375	Medium
	-CH ₂ - (tekuk)	1465	Medium
	Alkena (ulur)	3100 - 3000	Medium
	Alkena (tekuk, keluar bidang)	1000 - 650	Kuat
	Aromatiss (ulur)	3150 - 3050	Kuat
	Aromatis (tekuk, keluar bidang)	900 - 690	Kuat
	Alkuna (ulur)	± 3300	Kuat
	Aldehid	2900 - 2800	Lemah

		2800 - 2700	Lemah	
C-C	Alkana	1200	Sedang	
C=C	Alkena	1680 - 1600	Medium-lemah	
	aromatis	1600 dan 1475	Medium-lemah	
C≡C	Alkuna	2250-2100	Medium-lemah	
C=O	aldehid	1740-1720	kuat	
	Keton	1725-1705	kuat	
	Asam Karboksilat	1725-1700	kuat	
	Ester	1750-1730	kuat	
	Amida	1680-1630	kuat	
	Anhidrida	1810 dan 1760	kuat	
	Asil klorida	1800	kuat	
	C-O	Alkohol, eter, ester, asam karboksilat, anhidrida	1300 - 1000	kuat
	O-H	Fenol		
Bebas		3650-3600	Medium	
Terikat hidrogen		3400-3200	Medium	
Asam-asam karboksilat		3400-2400	Medium	
N-H	Amin primer, amin sekunder, amida			
	ulur	3500-3100	Medium	
	Tekuk	1640-1550	Medium sampai kuat	

C-N	Amina	1350 - 1000	Medium sampai kuat
C=N	Imina dan oksim	1690-1640	Medium sampai kuat
C≡N	Nitril	2260-2240	Medium
X=C=Y	Alena, ketena, isosianat, isotiosianat	2270-1940	Medium sampai kuat
N=O	Nitro (R-NO ₂)	1550 dan 1350	kuat
S-H	Merkaptan	2250	lemah
S=O	sulfoksida	1050	kuat
	Sulfon, sulfonil klorida, sulfat, sulfonamida	1375-1300 dan 1350-1140	kuat
C-X	Fluorida	1400-1000	kuat
	Klorida	785-540	kuat
	Bromida, Iodida	<667	kuat

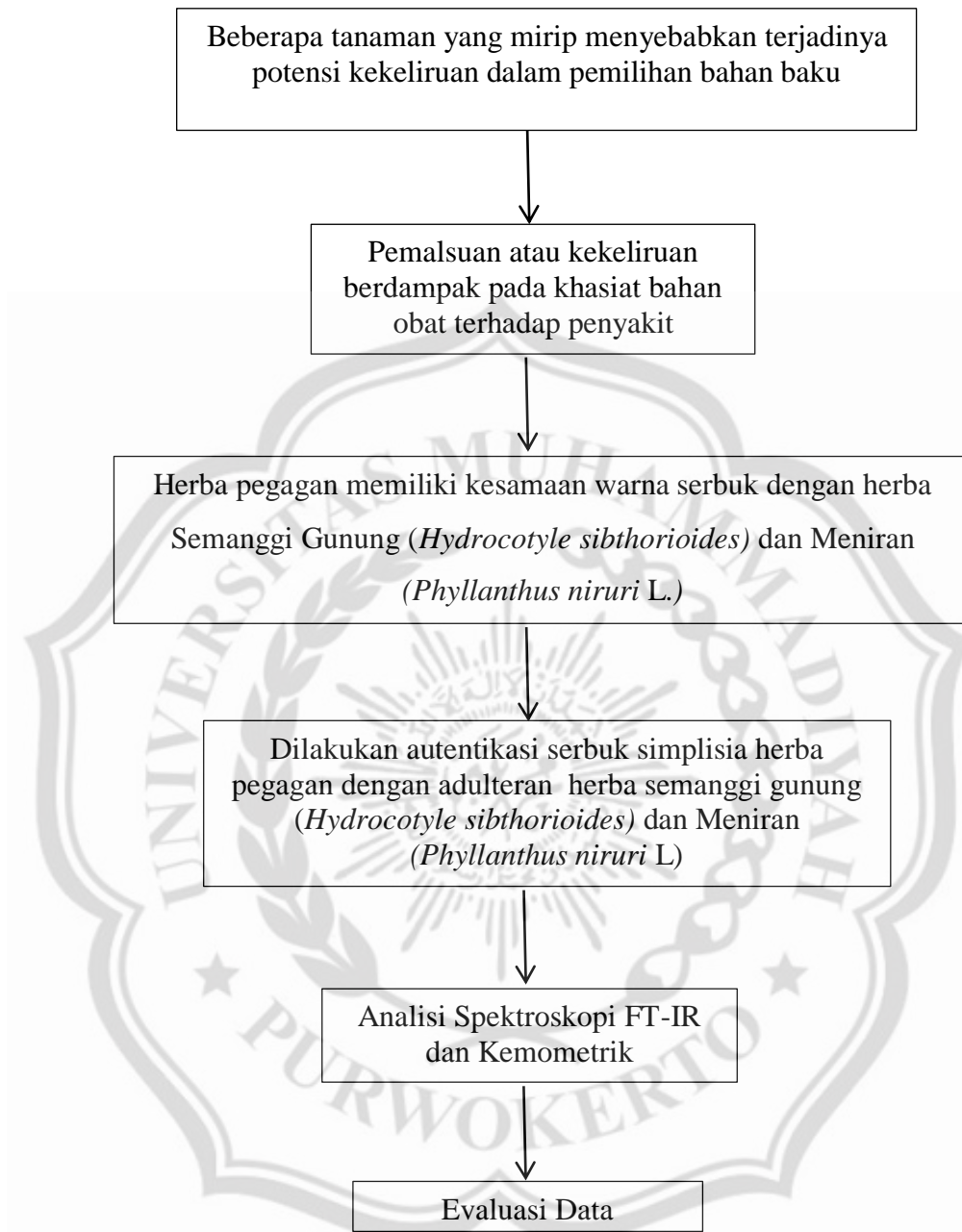
5. Kemometrik

Kemometrik adalah penerapan teknik matematika dan statistik untuk mendapatkan lebih banyak informasi dari data kromatografi. Internasional Chemometrik Society (ICS) mendefinisikan kemometrik sebagai ilmu tentang pengukuran yang berkaitan dengan pengukuran yang dilakukan pada sistem kimia atau proses keadaan sistem melalui penerapan metode matematis atau statistik (Shafirany, 2019). Metode kemometrik di gunakan untuk menemukan korelasi statistik yang telah di ketahui dari sampel. Dukungan kemometrik memperluas potensi spektroskopi FT-IR sebagai metode alternatif untuk komponen menganalisis 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 ed.al, 2016)

Keuntungan dari penggunaan teknik kemometrik untuk interpretasi spektrum IR adalah kemampuannya dalam mengaitkan profil spektrum dengan informasi tersembunyi yang di kandung oleh sampel kemometrika biasa di gunakan untuk menemukan korelasi statistik antara data spektrum dan informasi yang telah diketahui dari suatu contoh. Metode kemometrika memungkinkan penggunaan model analisis multi variat dalam penerapannya, model yang melibatkan lebih dari satu masukan (variabel X) untuk menghasilkan suatu efek tertentu (variabel Y). PCA dan PLS-DA merupakan contoh model multi variat. PCA merupakan suatu teknik multi variat untuk mereduksi dimensi variabel dengan tidak kehilangan informasi. Prinsip PCA adalah mencari komponen utama yang merupakan kombinasi linear dari peubah asli. PCA memudahkan visualisasi pengelompokan data, evaluasi awal kesamaan kelompok atau kelas, dan menemukan faktor atau alasan di balik pola yang teramati melalui korelasi dengan sarana kimia atau fisika-kimia (Yusraini Dian Inayati Siregar, 2016). Tujuan PCA adalah untuk menjelaskan bagian dari variasi dalam kumpulan variabel yang diamati atas dasar beberapa dimensi. Dari variabel banyak dirubah menjadi sedikit variabel. Tujuan khusus PCA yaitu untuk meringkas pola korelasi antar variabel yang diobservasi, mereduksi sejumlah besar variabel menjadi sejumlah kecil faktor, memberikan sebuah definisi operasional (sebuah persamaan regresi) dimensi pokok penggunaan variabel yang diobservasi dan menguji teori yang mendasarinya (Umar, 2009).

c. Kerangka Konsep



Gambar 2.7 Kerangka Konsep

D. Hipotesis

Metode spektroskopi FTI-IR yang dikombinasikan dengan PCA dapat membedakan profil spektrum *C.asiatica* dalam campuran serbuk untuk autentifikasi dan identifikasi campuran serbuk tanaman *C.asiatica* dengan semanggi gunung (*Hydrocotyle sibthoroides*) dan meniran (*Phyllanthus niruri* L).