

EKSTRAKSI MINYAK NILAM (*Pogostemon Cablin* BENTH) DENGAN TEKNIK HIDRODIFUSI PADA TEKANAN 1 – 3 BAR

Niken Harimurti¹, Tatang H Soerawidjaja², Djajeng Sumangat¹
dan Risfaheri¹

¹Balai Besar Penelitian dan Pengembangan Pascapanen Pertanian
Jl. Tentara Pelajar No. 12 Bogor

²Program Studi Teknik Kimia Fakultas Teknologi Industri Institut Teknologi Bandung
Jl. Ganesha 10 Bandung

Minyak nilam merupakan jenis minyak atsiri yang diperoleh dari penyulingan daun nilam (*Pogostemon cablin* Benth) dengan kukus bertekanan maupun dengan air. Komponen utama dalam minyak nilam, yaitu alkohol nilam dan norpatchoulenol yang merupakan indikator untuk menentukan kualitas minyak nilam. Penelitian ini bertujuan untuk mengevaluasi proses ekstraksi minyak nilam dengan teknik hidrodifusi pada tekanan 1-3 bar. Penelitian menggunakan rancangan komposit pusat metode permukaan respon dengan variabel tekanan (level bawah 1 bar, level atas 3 bar) dan waktu (level bawah 3 jam, level atas 12 jam). Parameter yang dikaji adalah rendemen minyak, berat jenis, indeks bias, putaran optik, kelarutan dalam alkohol 90%, bilangan asam dan bilangan ester. Analisis metode permukaan respon menunjukkan kenaikan tekanan ekstraksi berpengaruh signifikan terhadap kenaikan bilangan asam sedangkan rendemen minyak nilam dipengaruhi oleh tekanan, waktu dan interaksi keduanya. Hasil analisis dengan GC/MS menunjukkan sampel minyak dari no 11 (tekanan 3 bar, waktu 3 jam) mengandung alkohol nilam 29,66% dan norpatchoulenol 0,68%. Identifikasi struktur mikrohistologi daun nilam sebelum dan sesudah ekstraksi menunjukkan penurunan diameter glandular trikhoma (kantong minyak) sebesar 61,2%. Berdasarkan nilai parameter mutu, analisis statistik dan analisis GC/MS, proses ekstraksi dengan hidrodifusi terbaik pada kondisi 3 bar selama 3 jam.

Kata kunci: minyak nilam, hidrodifusi, alkohol nilam dan norpatchoulenol

ABSTRACT. Niken Harimurti, Tatang H Soerawidjaja, Djajeng Sumangat and Risfaheri. 2012. Patchouli oil extraction with hydrodiffusion technique at 1 – 3 bar pressure. Patchouli oil is a type of essential oil which was obtained by pressured steam or water distillation of *Pogostemon cablin* Benth dried leaves. Key components of patchouli oil are patchouli alcohol and norpatchoulenol which become indicators in determining patchouli oil quality. This research was objected to evaluate patchouli oil extraction with hydrodiffusion technique at 1-3 bar pressure. This experiment was designed with response surface method, with pressure (Low level 1 bar, high level 3 bars) and time (low level 3 hours, high level 12 hours) as variables. Yield, density, refractive index, optical polarization, solubility in ethanol 90%, acid number and ester number were evaluated as the respons of the two variables. Analysis of respons surface method showed that increasing extraction pressure significantly influence in acid number while the yield of patchouli oil was influenced by pressure, time and interaction of both. Results of qualitative analysis by GC / MS showed that oil samples at no 11 (pressure 3 bar for 3 hours) contained patchouli alcohol 29.66% and norpatchoulenol 0.68%. Microhistology identification of patchouli leaves before and after extraction showed reduction of glandular trichomas diameter about 61.2%. Based on quality parameters values, statistical and GC / MS analysis results, the best condition for hydrodiffusion process was at 3 bar pressure for 3 hours.

Keywords: patchouli oil, hydrodiffusion, patchouli alcohol, norpatchoulenol

PENDAHULUAN

Minyak nilam adalah minyak atsiri yang diperoleh dari daun nilam (*Pogostemon cablin* Benth) dengan cara penyulingan atau ekstraksi. Meskipun tidak banyak dikonsumsi di dalam negeri, minyak nilam merupakan salah satu komoditas minyak atsiri andalan Indonesia yang sangat prospektif mengingat industri farmasi, pangan, parfum, sabun, kosmetik membutuhkannya secara sinambung.

Kebutuhan minyak nilam dunia rata-rata berkisar antara 1500-2000 ton/tahun dan diperkirakan akan terus meningkat sejalan dengan kenaikan konsumsi terhadap produk komestik, parfum, serta sabun wangi dan bahkan telah berkembang ke produk tembakau

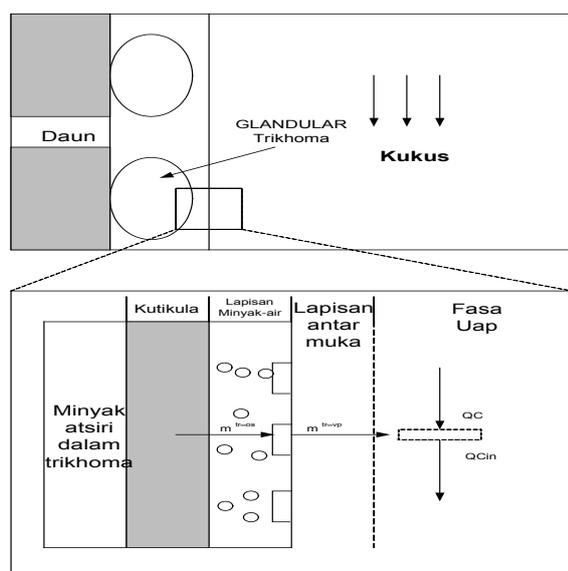
dan minyak rambut. Keunggulan minyak nilam adalah mampu membentuk aroma yang harmonis dalam suatu campuran, bahkan minyak nilam sebetulnya telah dapat dikatakan sebagai parfum¹. Dalam industri farmasi minyak nilam dimanfaatkan sebagai obat-obatan yang berfungsi anti inflamantori, anti depresi, divertik, antifungal dan antibakteri^{2,3}.

Penelitian minyak nilam yang dilakukan di Indonesia umumnya berlangsung pada kondisi tekanan atmosfer. Padahal sekitar tahun 1909 telah melakukan penyulingan daun nilam di Bogor dengan uap air langsung bertekanan 3-4 bar dan rendemen minyak yang dihasilkan bervariasi 2-6%. Penyulingan daun nilam di Johor Malaysia pada tahun 1923 dengan kukus bertekanan 75 lb/in² (sekitar 5 bar) yang dialirkan dari

bawah ketel. Proses distilasi berlangsung 6 hingga 24 jam. Dari 125 kg daun nilam kering dihasilkan 1,8 hingga 3 kg minyak nilam⁴.

Proses hidrodifusi merupakan teknik ekstraksi yang serupa dengan destilasi kukus. Perbedaannya hanya terletak pada aliran uapnya. Pada hidrodifusi, uap jenuh dialirkan dari atas ke bawah pada tekanan yang relatif tinggi (>1 bar), sedangkan pada destilasi biasa, uap dialirkan dari atas ke bawah (umumnya pada tekanan 1 bar). Keunggulan utama dari metode hidrodifusi adalah konsumsi uap jenuh relatif lebih sedikit dibandingkan metode destilasi uap dengan waktu ekstraksi yang lebih singkat, proses ini akan lebih hemat energi. Selain itu, kemungkinan terjadinya reaksi hidrolisis kecil, karena bahan yang akan diekstrak tidak kontak dengan air, tetapi hanya dengan uap. Pada prinsipnya, hidrodifusi merupakan peristiwa difusi ekstrak tanaman dari dalam kantong minyak keluar menuju permukaan daun akibat adanya transfer panas ke dalam sel daun tanaman aromatis⁵. Fenomena hidrodifusi diilustrasikan pada Gambar 1.

Selama proses ekstraksi minyak atsiri dengan kukus bertekanan terdapat 4 fasa, yaitu fasa uap, air, minyak atsiri dan padatan inert. Karena adanya pemanasan oleh uap jenuh, minyak keluar dari glandular trikhoma melewati kutikula dan membentuk lapisan 2 fasa dengan air terkondensasi membasahi permukaan daun. Tahapan ini merupakan difusi intrapartikel. Kemudian komponen minyak akan teruapkan pada lapisan antar muka minyak-air hingga mencapai kondisi kesetimbangan. Pada tahap



Gambar 1. Route perpindahan minyak atsiri dari glandular trikhoma menuju fasa curah kukus
Figure 1. Oil transfer route from the trichome to the steam bulk

Sumber: Cerpa *et al.*⁶

ini perpindahan massa menjadi pengendali ekstraksi minyak. Setelah itu, komponen minyak teruapkan bergerak dari lapisan antar muka menuju fasa uap curah. Gambar 1 menunjukkan bahwa ada 3 resistansi pengendali dalam proses ekstraksi, tetapi pada penelitian ini, diasumsikan bahwa tahanan terbesar berada pada tahapan difusi intrapartikel dan proses ini berlangsung paling lambat. Dengan demikian laju ekstraksi minyak nilam hanya dipengaruhi oleh difusi intrapartikel daun.

Pada penelitian ini dievaluasi proses ekstraksi minyak nilam dengan teknik hidrodifusi pada tekanan 1-3 bar. Tujuan penelitian untuk mengoptimalkan kondisi operasi proses sehingga diperoleh minyak nilam dengan kuantitas dan kualitas yang memadai sesuai dengan standar yang berlaku.

BAHAN DAN METODE

Penelitian dilakukan di Laboratorium Pilot Teknik Kimia Institut Teknologi Bandung. Bahan utama yang digunakan adalah daun nilam dari Subang Jawa Barat. Untuk analisis minyak nilam digunakan aseton, larutan sukrosa anhidrat murni, khloroform, etanol 90%, KOH 0,1 N dan 0,5 N, HCl 0,5 N, gas LPG 50 kg dan indikator fenoftalein. Peralatan yang digunakan meliputi ekstraktor hidrodifusi 30 L dari *stainless steel* dengan kapasitas daun kering 3 kg dilengkapi dengan *internal condenser*, *burner* berkapasitas 30.000 kkal/ jam, bejana *florentine*, piknometer dan GC/MS (*Gas Chromatography and Mass Spektrometry*) merek Shimadzu QP 5050 A dilengkapi dengan detektor DB 5 MS dan *Scanning Electron Microcopy* merek JSM 5000 dengan tegangan 15 kV.

Persiapan bahan baku daun nilam

Daun nilam yang sudah dikeringlayukan dipisahkan dari rantingnya, ditentukan kadar air dan kandungan minyaknya. Seberat 1,5 kg daun nilam dan ranting ditimbang dengan komposisi daun 90% dan ranting 10% (Sumber: Komunikasi pribadi dengan praktisi penyuling nilam di Subang).

Persiapan rangkaian peralatan ekstraktor hidrodifusi

Diawali dengan pengisian air ke dalam ketel boiler horizontal berkapasitas 50 L, ukuran pipa 0,25", jumlah pipa 153 buah dengan panjang 40 cm. *Burner* berbahan bakar LPG dinyalakan untuk memanaskan air sampai tekanan air dalam boiler menunjukkan angka 5 bar (Gambar 2). Ekstraktor berkapasitas 3 kg daun kering, dengan diameter tangki 65 cm, dirancang dari besi dan *stainless steel*. Kondensor terdiri dari 1 *pass tube* dan 1 *pass shell*.

Proses ekstraksi minyak nilam

Uap jenuh bertekanan dari 1-3 bar dialirkan dari bagian atas ekstraktor melalui tumpukan daun nilam. Setelah mengekstrak, uap jenuh akan melewati kondensor yang terletak di bagian bawah ekstraktor dengan media pendingin air. Campuran uap dan minyak hasil kondensasi akan mencair membentuk 2 lapisan, di mana minyak berada pada bagian atas, air pada bagian bawah. Salah satu keunggulan ekstraksi dengan teknik hidrodifusi adalah proses kondensasi berlangsung lebih cepat, sehingga kemungkinan terjadi hidrolisis dapat dihindari. Selanjutnya pemisahan berlanjut pada bejana pemisah *Florentine*. Penambahan $MgSO_4$ anhidrat dilakukan untuk mengikat air, selanjutnya dilakukan penyaringan dengan kertas saring.

Variabel yang ditelaah pada penelitian ini adalah tekanan dan waktu ekstraksi. Tekanan yang digunakan pada level bawah 1 bar, level atas 3 bar, sedangkan waktu ekstraksi yang digunakan level bawah 3 jam dan level atas 12 jam.

Metode permukaan respon (*Respon Surface Method*) melibatkan 3 langkah utama yaitu: rancangan percobaan yang menggunakan pendekatan statistik, estimasi koefisien model matematik dan prediksi respon serta fitting model. Model persamaan diuji dengan analisis sidik ragam dengan derajat kepercayaan 95%. Menurut rancangan paduan pusat (*Central Composite Design*), jumlah kombinasi percobaan total adalah $2k + 2k + n_0$ dimana k adalah jumlah variabel bebas dan n_0 adalah jumlah percobaan yang diulangi pada titik pusat/tengah. Di dalam kasus ini harga $n_0=5$.

Rancangan percobaan keluaran piranti lunak Minitab 14 disajikan pada tabel 1.

Tabel 1. Rancangan percobaan berdasarkan rancangan paduan pusat

Tabel 1. *Experiment design based on central composite design*

Tekanan (Bar) <i>Pressure (Bar)</i>	Waktu (Jam) <i>Time (hours)</i>
3,00	12,00
2,00	1,14
2,00	7,50
0,59	7,50
2,00	7,50
2,00	13,86
2,00	7,50
3,41	7,50
2,00	7,50
1,00	3,00
3,00	3,00
2,00	7,50
1,00	12,00

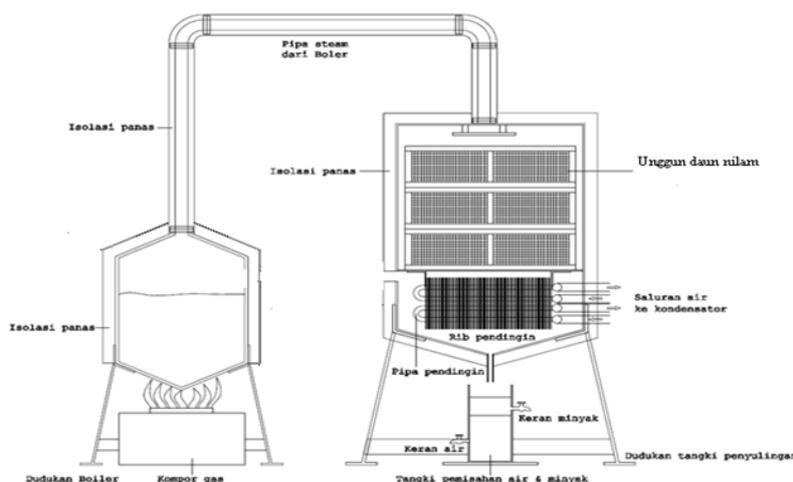
Jumlah satuan percobaan dalam rancangan ini adalah 13 satuan percobaan, dimana terdapat 5 ulangan pada titik tengah (tekanan 2 bar dan waktu 7,5 jam). Untuk mengetahui pengaruh linier dan pengaruh kuadratik dari kedua variabel perlakuan terhadap respon, model persamaan polinomial yang digunakan adalah sebagai berikut :

$$Y_u = \beta_0 + \sum \beta_i X_{ui} + \sum \beta_{ii} X_{ui}^2 + \sum \sum \beta_{ij} X_{ui} X_{uj}$$

dimana:

Y_u = respon yang diprediksi ke u
 β_0 suku ke 0.

β_i : suku linier, β_{ii} : suku kuadrat, β_{ij} :suku interaksi,
 x_i : harga tdk berdimensi dari sebuah variabel bebas



Gambar 2. Rangkaian peralatan proses ekstraksi minyak nilam
 Figure 2. *Equipment sequence of patchouly oil extraction process*

Parameter mutu minyak nilam lain yang akan dikaji adalah rendemen (%) v/w, berat jenis (kg/m^3), indeks bias, putaran optik, kelarutan dalam alkohol 90%, bilangan asam dan bilangan ester. Metode pengujian menggunakan SNI 06-2385-2006⁷. Identifikasi mikrohistologi dari daun nilam sebelum dan sesudah proses hidrodifusi menggunakan *Scanning Electron Microscopy* (SEM) pada tegangan 15 kV. Sebelum menganalisis dengan SEM, terlebih dahulu dilakukan pelapisan sampel pada holder dengan menggunakan emas.

Analisis parameter mutu secara kualitatif untuk mengetahui komposisi kimia minyak nilam dengan menggunakan GC/MS (*Gas Chromatography and Mass Spektrometry*) merk Shimadzu QP 5050 A dilengkapi dengan detektor DB 5 MS. Identifikasi komponen minyak atsiri nilam didasarkan pada perbandingan antara spektra massa yang diperoleh dalam kromatografi gas dengan yang diperoleh dari *GC-MS library*. Untuk identifikasi komponen dalam minyak nilam ini, hanya dilakukan pada hasil-hasil percobaan yang terbaik.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Kadar air dari bahan baku daun nilam yang sudah dikeringlayukan rata-rata 12,05%, sedangkan kadar minyaknya 3,27%. Perbandingan lebih rinci mengenai karakteristik minyak nilam hasil percobaan dengan SNI disajikan pada Tabel 2.

Pengaruh variabel tekanan dan waktu terhadap parameter mutu minyak nilam

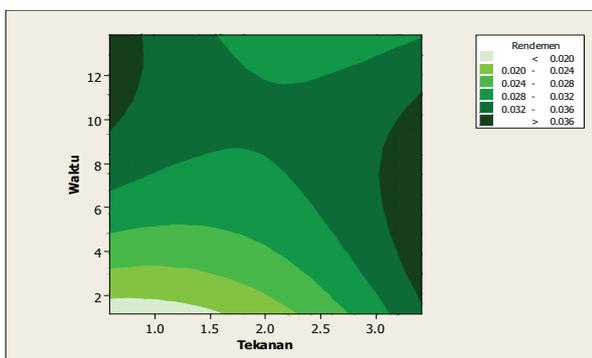
Pada umumnya, hasil penelitian berada pada kisaran angka yang disyaratkan oleh SNI, kecuali untuk parameter indeks bias dan kelarutan minyak nilam dalam alkohol 90%. Karakteristik minyak nilam hasil proses ekstraksi disajikan pada Tabel 3.

Tabel 2. Hasil analisis mutu minyak nilam hasil percobaan dan SNI 06-2385-2006
Tabel 2. *Patchouly oil quality analysis experimental results and SNI 06-2385-2006*

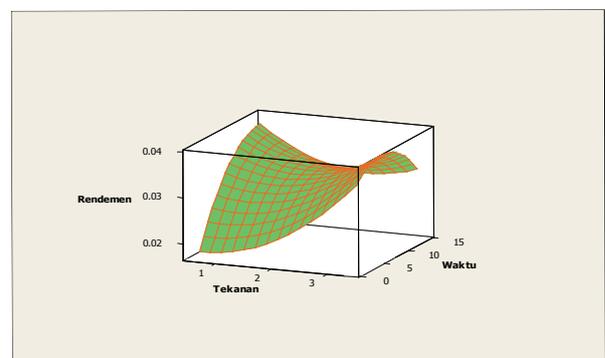
No	Karakteristik/ <i>Characteristics</i>	Percobaan/ <i>Experiment</i>	SNI/ <i>SNI</i>
1	Warna <i>Color</i>	kuning muda sampai coklat kemerahan	Kuning muda sampai coklat kemerahan
2	Bobot jenis 25°C/25°C kg/m^3 Density 25°C/25°C kg/m^3	0,9567 – 0,9768	0,950 – 0,975
3	Indeks bias, 20°C / <i>Refractive index, 20°C</i>	1,5015 – 1,505	1,507 -1,515
4	Kelarutan dlm etanol 90%, pada suhu 25-30°C/ <i>Solubility in ethanol 90% at 25-30°C</i>	Larut jernih dalam perbandingan 1:1 – 1:11 bagian	Larut jernih/opalensi ringan dlm perbandingan volume 1-10 bagian
5	Bilangan asam, maks./ <i>Acid number, max</i>	5,14	5,0
6	Bilangan ester, maks./ <i>Ester number, max</i>	12,78	20,0
7	Putaran optik / <i>Optical polarization</i>	(-)40° – (-)56,5°	(-)48° – (-)65°
8	Alkohol nilam ($\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$) / <i>Patchouli alcohol</i>	min 23,56%	min 30%
9	Alpha copaene ($\text{C}_{15}\text{H}_{24}$)	tidak ditemui	maks 0,5%
10	Kandungan besi (Fe) (mg.kg) / <i>Fe content</i>	tidak dianalisis	maks 25 mg/kg

Tabel 3. Analisis kuantitatif minyak nilam hasil ekstraksi
 Table 3. Quantitative analysis of extracted patchouly oil

No.	Kondisi/ Condition	Rendemen (% v/w)/ Yield	Berat jenis (kg/m ³)/ Density (kg/m ³)	Indeks bias/ Refractive index	Putaran optik/ Optical polarization	Kelarutan dalam etanol 90%/ Solubility in ethanol 90%	Bilangan asam/ Acid number	Bilangan ester/ Ester number
1	3 bar, 12 jam	0,03	0,9722	1,5067	-50,7	1	3,53	10,99
2	2 bar, 1,14 jam	0,02	0,9731	1,5044	-47,0	1	4,38	12,73
3	2 bar, 7,5 jam	0,03	0,9614	1,5045	-46,7	0.11111	4,17	10,7
4	0,59 bar, 7,5 jam	0,03	0,9768	1,5047	-45,0	1	1,23	10,87
5	2 bar, 7,5 jam	0,03	0,9676	1,503	-50,0	1	4,15	10,86
6	2 bar, 13,86 jam	0,03	0,9666	1,5015	-50,5	0.125	4,71	11,00
7	2 bar, 7,5 jam	0,03	0,9687	1,5047	-40,0	0.09524	4,31	10,93
8	3,41 bar, 7,5 jam	0,04	0,9662	1,5048	-42,2	0.09524	3,89	12,78
9	2 bar, 7,5 jam	0,031	0,9706	1,5044	-53,3	1	3,92	11,02
10	1 bar, 3 jam	0,022	0,9567	1,5021	-46,6	0.13333	2,91	1,83
11	3 bar, 3 jam	0,04	0,9739	1,505	-56,5	1	4,11	9,1
12	2bar, 7,5 jam	0,03	0,9677	1,5044	-50,3	0.1	4,67	11,00
13	1bar, 12 jam	0,03	0,9657	1,5047	-48,2	0.10526	5,14	10,93



Gambar 3. Kontur rendemen (dalam fraksi desimal) versus tekanan dan waktu
 Figure 3. Yield contour versus pressure and time



Gambar 4. Plot permukaan rendemen versus tekanan dan waktu
 Figure 4. Yield surface plot versus pressure and time

1. Rendemen

Rata-rata rendemen minyak nilam yang diperoleh adalah 3,13%, seperti telah dijelaskan Singh *et al.* dalam Santos *et al.*, (2010)⁸ bahwa rendemen minyak nilam berkisar 2,9-3,33%. Hasil analisis sidik ragam menunjukkan bahwa waktu ekstraksi memberikan pengaruh yang signifikan terhadap rendemen minyak nilam ($P=0,003$). Kuadrat tekanan dan kuadrat waktu juga memberikan pengaruh yang signifikan terhadap rendemen minyak nilam ($P=0,044$; $P=0,025$). Interaksi antara variabel tekanan dengan waktu juga memberikan pengaruh yang signifikan terhadap rendemen minyak nilam ($P=0,043$).

Meskipun belum dapat dipastikan besarnya tekanan dan waktu ekstraksi untuk mengoptimalkan rendemen minyak nilam, dari gambar 2 dan 3 dapat diperoleh informasi untuk mendapatkan rendemen maksimum ($> 3,6\%$) proses ekstraksi berlangsung pada tekanan > 3 bar selama 3-7,5 jam. Rendemen minyak tertinggi dihasilkan pada kondisi ekstraksi tekanan 3,41 bar dan waktu 7,5 jam.

Hasil percobaan sesuai dengan pernyataan Akhila dan Teweri⁴, yang menyarankan ekstraksi minyak nilam berlangsung tekanan 1,4-3,5 bar dengan durasi 6 hingga 24 jam untuk menghasilkan rendemen 1,8-3%. Penyulingan minyak nilam yang lengkap menurut Benveniste¹, dilakukan hingga 6 jam untuk mendapatkan rendemen 1,8-2,2%. Kenaikan tekanan uap akan meningkatkan densitas uap, solubilitas minyak dalam uap juga akan meningkat, sehingga saat kondensasi rendemen minyak juga akan meningkat

Titik leleh alkohol nilam sebagai komponen kunci minyak nilam berkisar $55 - 58^{\circ}\text{C}$ ⁹. Proses distilasi dengan uap jenuh 1 bar yang hanya memberikan panas sekitar $99,6^{\circ}\text{C}$ ¹⁰, tidak disarankan jika ingin mendapatkan minyak nilam dengan presentasi alkohol nilam optimum ($> 30\%$). Uap bertekanan rendah tidak akan mengeluarkan seluruh minyak dari daun nilam, kemungkinan hanya

bagian permukaan daun saja, sedangkan pada bagian dalam daun, minyak masih terhalang membran dinding sel daun.

Keluarnya minyak dari kelenjar trikhoma (kantong minyak) sangat ditentukan oleh adanya kontak yang efektif antara kukus dengan daun nilam yang akan diekstrak. Kontak efektif menyebabkan terjadinya kesetimbangan uap-cair pada seluruh permukaan daun. Karena adanya kesetimbangan uap-cair, terjadi penurunan tekanan parsial di luar permukaan daun, akibatnya minyak berdifusi dari kantong minyak menuju permukaan daun.

Keseragaman waktu panen daun nilam juga sangat menentukan rendemen minyak. Kongkathip *et al.*¹¹, menjelaskan bahwa daun nilam yang dipanen usia 3 bulan menghasilkan minyak paling banyak (3,45% basis kering) dibandingkan daun nilam yang dipanen 6 bulan (3,36% basis kering) maupun 9 bulan (2,38% basis kering).

Saat minyak terkondensasi bersama air dan masuk tangki pemisah, banyak minyak yang terikut dengan air buangan ekstraksi. Hal ini disebabkan beda berat jenis minyak dan air relatif kecil dan kecepatan aliran kondensat relatif besar¹².

Hasil analisis dengan metode permukaan respon beserta signifikansi pengaruh variabel-variabel, dimana tingkat kepercayaan 95% ($\alpha = 0,05$) ditunjukkan pada Tabel 4 Jika nilai P (P -value) $> 0,05$, dikatakan variabel-variabel proses tidak berpengaruh signifikan terhadap respon, sebaliknya nilai $P < 0,05$, variabel-variabel proses berpengaruh terhadap respon.

2. Berat jenis

Berat jenis atau bobot jenis merupakan kriteria yang cukup penting dalam menentukan kemurnian senyawa organik, dalam hal ini adalah minyak nilam. Berat jenis minyak nilam didefinisikan sebagai perbandingan antara

Tabel 4. Persamaan polinomial dan signifikansi variabel

Table 4. Polynomial equations and significace of variables

Persamaan/ Equation	Nilai-P/ P-value
$Y1 = 0,96277 + 0,000497X1 + 0,000812X2 + 0,001262X12 + 0,000022X22 - 0,000594X1.X2$	0,436
$Y2 = 1,50283 - 0,00087X1 + 0,00042X2 + 0,00047X12 - 0,00002X22 - 0,00005X1.X2$	0,422
$Y3 = -38,9939 - 8,7334X1 + 0,2134X2 + 1,1487X12 - 0,0704X22 + 0,4111X1.X2$	0,487
$Y4 = 0,948912 + -0,128749X1 - 0,076614X2 + 0,044322X12 + 0,002556X22 + 0,001559X1.X2$	0,727
$Y5 = -1,68526 + 4,57581X1 + 0,18880X2 - 0,74650X12 + 0,01215X22 - 0,15611X1.X2$	0,035
$Y6 = -2,36557 + 6,04456X1 + 1,35445X2 - 0,44662X12 - 0,02107X22 - 0,40056X1.X2$	0,216
$Y7 = 0,01422 - 0,002096X1 + 0,003976X2 + 0,002278X12 - 0,00131X22 + 0,00522X1.X2 - 0,000672$	0,015
	0,043

berat minyak nilam dengan berat air pada volume air yang sama dengan volume minyak yang sama pula.

Berat jenis dikaitkan dengan fraksi berat komponen-komponen yang terkandung dalam minyak nilam. Semakin besar konsentrasi fraksi berat dalam minyak, akan semakin besar pula nilai berat jenisnya. Umumnya berat jenis komponen senyawa terpena beroksigen lebih besar dibandingkan dengan senyawa terpena¹². Dari 13 satuan percobaan, diperoleh nilai rata-rata berat jenis minyak nilam adalah 0,9683 kg/m³. Nilai tersebut berada pada kisaran yang disyaratkan oleh SNI 06-2385-2006, yaitu 0,95 – 0,975 kg/m³.

3. Indeks Bias

Indeks bias dari minyak nilam merupakan perbandingan antara kecepatan cahaya di dalam udara dengan kecepatan cahaya di dalam minyak tersebut pada temperatur tertentu. Indeks bias minyak atsiri erat kaitannya dengan komponen-komponen yang tersusun dalam minyak atsiri yang dihasilkan. Semakin banyak komponen berantai panjang seperti sesquiterpen atau komponen bergugus oksigen ikut terekstrak, maka kerapatan medium minyak atsiri akan bertambah sehingga cahaya yang datang akan lebih sukar untuk dibiaskan. Hal ini menyebabkan indeks bias minyak lebih besar. Guenther,¹² menjelaskan, nilai indeks bias juga dipengaruhi salah satunya dengan adanya kandungan air yang terikat dalam minyak atsiri. Semakin banyak kandungan airnya, maka semakin kecil nilai indeks biasnya. Hal ini disebabkan sifat dari air yang mudah untuk membiaskan cahaya yang datang.

Menurut Espino *et al.*¹³, besarnya indeks bias minyak nilam sangat ditentukan oleh metode pemrosesan, umur minyak nilam dan rasio komponen-komponen dalam minyak nilam. Rata-rata indeks bias hasil percobaan adalah 1,5042, berada di bawah kisaran yang disyaratkan oleh SNI 06-2385-2006⁷, yaitu 1,507 -1,515. Hal ini kemungkinan terjadi karena masih ada kandungan air dalam sampel minyak yang tidak terikat oleh garam anhidrat MgSO₄ · 7H₂O saat penyaringan minyak dilakukan. Sebagai garam anhidrat, magnesium sulfat juga memiliki kapasitas maksimum mengikat air, tergantung jumlah mol air yang dapat diikat ($n = 7$), parameter lain adalah nilai e (*efficiency*) = 2,8 mg/L, yang menunjukkan konsentrasi air tersisa pada minyak setelah penambahan magnesium sulfat. Magnesium sulfat sendiri termasuk agent pengering yang cukup baik, berkurangnya daya ikat terhadap air kemungkinan karena magnesium sulfat sudah menyerap air di udara terbuka sebelum digunakan untuk mengeringkan minyak nilam. Selain itu, ukuran partikel magnesium sulfat yang tidak terlalu halus menyebabkan luas permukaannya tidak terlalu luas, sehingga air yang terikat dalam minyak tidak optimal.

4. Putaran Optik

Sifat optik dari minyak atsiri ditentukan menggunakan alat polarimeter yang besarnya dinyatakan dengan derajat rotasi. Sebagian besar minyak atsiri jika ditempatkan dalam cahaya yang dipolarisasikan maka memiliki sifat memutar bidang polarisasi ke arah kanan (*dextrorotary*) atau ke arah kiri (*laevorotary*). Nilai putaran optik didasarkan pada pengukuran sudut bidang, dimana sinar terpolarisasi diputar oleh lapisan minyak nilam dengan ketebalan 10 cm pada temperatur tertentu.

Dari hasil percobaan, diperoleh nilai rata-rata putaran optik -48,23°. SNI 06-2385-2006 mensyaratkan pada kisaran -48 – (-65)°. Hasil penelitian Sulaswatty *et al.*¹⁴, nilai putaran optik dipengaruhi oleh kandungan air dalam minyak nilam yang akan mempengaruhi pembacaan. Kecenderungan minyak nilam memutar ke arah kiri disebabkan karena komponen alkohol nilam yang memiliki daya optik aktif ke kiri (-) yang lebih besar. Nilai putaran optik yang semakin tinggi menunjukkan kandungan karbon asimetris yang semakin banyak.

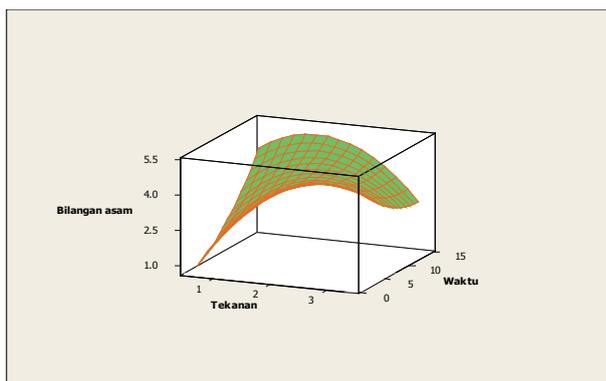
5. Kelarutan dalam etanol 90%

Alkohol dengan minyak atsiri dapat saling melarut, maka disimpulkan pada komposisi minyak nilam terdapat komponen-komponen terpen beroksigen. Menurut Guenther,¹² kelarutan minyak dalam alkohol ditentukan oleh jenis komponen kimia yang terkandung dalam minyak. Pada umumnya minyak atsiri yang mengandung persenyawaan terpen beroksigen akan lebih mudah larut daripada yang mengandung terpen. Semakin tinggi kandungan terpen, akan makin rendah daya larutnya atau makin sukar larut, karena senyawa terpen beroksigen merupakan senyawa nonpolar yang tidak mempunyai gugus fungsional. Dapat disimpulkan bahwa semakin kecil kelarutan minyak nilam pada alkohol (biasanya alkohol 90%) maka kualitas minyak nilam semakin baik.

Rata-rata kelarutan dalam etanol 1: 10,1. SNI 06-2385-2006 mensyaratkan kelarutan minyak nilam dalam etanol maksimal 1: 10. Hal ini menunjukkan kandungan senyawa terpen dalam sampel minyak lebih banyak sehingga membutuhkan volume alkohol lebih banyak untuk dapat melarutkan.

6. Bilangan asam

Bilangan asam menunjukkan kadar asam bebas dalam minyak atsiri. Kenaikan bilangan asam akan mempengaruhi kualitas minyak nilam dimana senyawa-senyawa asam tersebut akan mengubah aroma khas dari minyak nilam. Sebagian komponen minyak nilam dan minyak atsiri pada umumnya, jika kontak dengan udara atau berada pada kondisi yang lembab akan mengalami reaksi oksidasi dengan udara (oksigen) yang



Gambar 5. Plot permukaan bilangan asam versus tekanan dan waktu

Figure 5. Acid number surface plot versus pressure and time

dikatalisi oleh cahaya sehingga akan membentuk suatu senyawa asam. Oksidasi komponen-komponen minyak nilam terutama dari golongan aldehid dapat membentuk gugus asam karboksilat sehingga bilangan asam suatu minyak atsiri akan meningkat¹². Kenaikan bilangan asam mungkin juga karena penyulingan pada tekanan tinggi atau temperatur tinggi, dimana kecenderungan terjadi proses oksidasi juga besar.

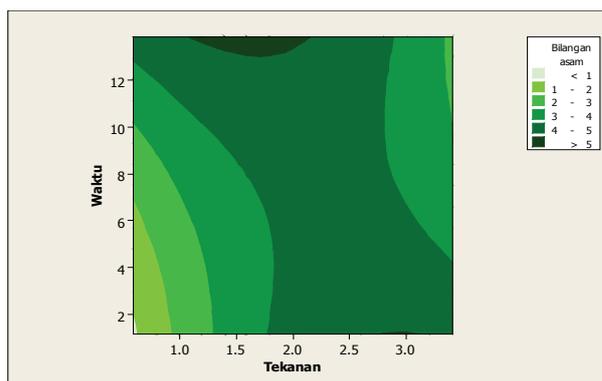
Hasil percobaan menunjukkan rata-rata bilangan asam adalah 3,93. SNI 06-2385-2006 mensyaratkan nilai bilangan asam dalam minyak nilam maksimal 5. Hasil analisis sidik ragam menjelaskan bahwa tekanan memberikan pengaruh yang signifikan terhadap nilai bilangan asam ($P=0,005$). Kenaikan bilangan asam linier terhadap kuadrat tekanan ekstraksi ditunjukkan pada Gambar 4.

Menurut Espino et al.¹³, minyak nilam dengan bilangan asam < 5 , relatif tidak mudah menjadi tengik, sehingga umur simpannya akan lebih lama. Minyak nilam dengan nilai bilangan asam > 5 , akan menyebabkan iritasi pada kulit jika digunakan langsung.

Gambar 6 menunjukkan kontur bilangan asam versus tekanan dan waktu. Berdasarkan grafik permukaan maupun kontur, belum dapat dipastikan besarnya tekanan untuk mengoptimalkan nilai bilangan asam. Titik kritis dari respon permukaan diperoleh dengan penyelesaian persamaan sistem untuk kondisi $\delta Y/\delta X_1 = 0$ dan $\delta Y/\delta X_2 = 0$ ¹⁵. Penyelesaian optimasi menghasilkan nilai tekanan = 2,48 bar, waktu = 7,6 jam. Jika merujuk pada nilai bilangan asam minyak nilam komersial yaitu 3-4, proses ekstraksi minyak nilam seharusnya dilakukan pada tekanan 1,3 hingga 3 bar.

7. Bilangan ester

Rata-rata bilangan ester adalah 10,365. SNI 06-2385-2006 mensyaratkan nilai bilangan ester dalam minyak nilam maksimal 20. Kandungan ester menunjukkan



Gambar 6. Kontur bilangan asam terhadap versus dan waktu

Figure 6. Acid number contour versus pressure and time

bahwa minyak nilam memiliki aroma yang baik. Akan tetapi nilai bilangan ester yang terlalu tinggi, justru mengindikasikan adanya pemalsuan dalam minyak nilam^{12,14}. Hasil analisis statistik menunjukkan baik tekanan maupun waktu tidak berpengaruh terhadap bilangan ester, berbeda dengan hasil penelitian Nurdjannah *et al.*¹⁶ yang menyebutkan bahwa semakin lama waktu penyulingan, nilai bilangan ester bertambah besar.

Identifikasi Mikrohistologi

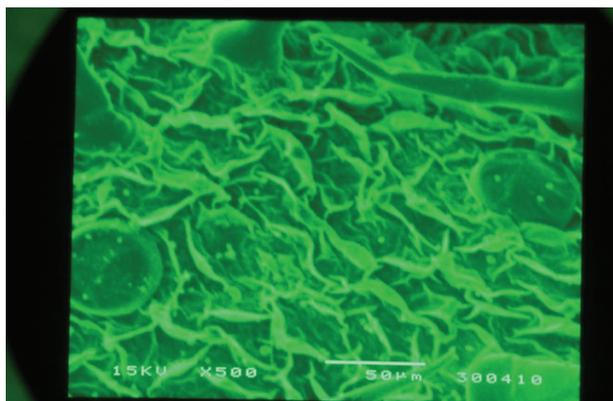
Menurut Guenther¹², kulit ari dari daun *P.cablin* membawa kelenjar rambut atau trikhoma yang umumnya terdistribusi lebih rapat sepanjang pembuluh. Kelenjar trikhoma terdistribusi di seluruh permukaan luar daun dengan penurunan jumlah semakin mendekati bagian tepi daun. Gambar 6 menunjukkan SEM glandular trikhoma terdistribusi pada permukaan luar daun. Dalam gambar SEM permukaan daun bagian luar sebelum ekstraksi diketahui diameter rata-rata glandular trikhoma berukuran 53,57 μm .

Umumnya tanaman aromatis memiliki kandungan minyak dalam glandular trikhoma pada permukaan daun⁶. Minyak atsiri terlepas dari glandular trikhoma tidak lama setelah air mulai mendidih⁶. Perlakuan ekstraksi akan menyebabkan kerusakan pada sel daun terutama pada bagian kantong minyak¹⁷.

Setelah proses ekstraksi, diameter glandular trikhoma 20,79 μm . Terjadi penyusutan diameter glandular trikhoma sebesar 61,2%. Penyusutan diameter terlihat dari hasil analisis SEM dimana glandular trikhoma mengempis setelah melepaskan minyak atsiri (Gambar 7).

Analisis kimia dengan GC/MS

Minyak nilam merupakan jenis minyak atsiri yang unik, karena mengandung 24 jenis senyawa seskuiterpena¹⁸.



Gambar 7. SEM permukaan luar daun sebelum ekstraksi dengan perbesaran 500x dan skala 50 µm

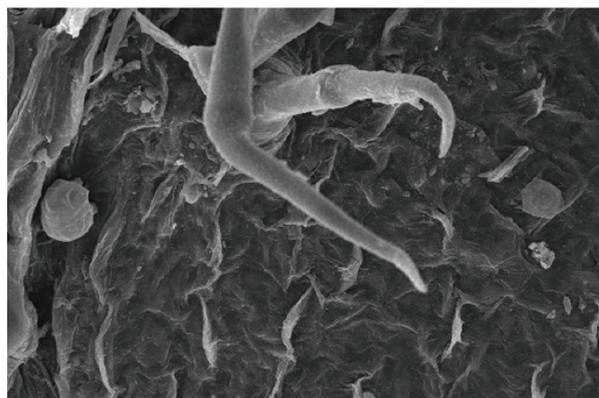
Figure 7. SEM images of leaf surface before extraction with 500x magnification and a scale of 50 µm

Minyak nilam telah diketahui mengandung senyawa-senyawa terpena dan terpena beroksigen yang umumnya memiliki berat molekul yang sama. Kesamaan rumus molekul pada beberapa senyawa terpena dalam minyak nilam, menunjukkan bahwa ada beberapa senyawa yang merupakan isomer dari senyawa terpena maupun terpena beroksigen yang lain³.

Analisis GC/MS dilakukan pada 4 sampel (run 4, 10, 11, 12), dengan dugaan awal bahwa kenaikan tekanan memberikan pengaruh terhadap kadar alkohol nilam. Komposisi alkohol nilam terbesar ada pada sampel minyak nilam III (tekanan 3 bar, waktu 3 jam) sebesar 29,66% dengan kandungan norpatchoulenol 0,68. Komposisi alkohol nilam terendah pada sampel minyak I (tekanan 1 bar, 3 jam) sebesar 23,56% (Tabel 5).

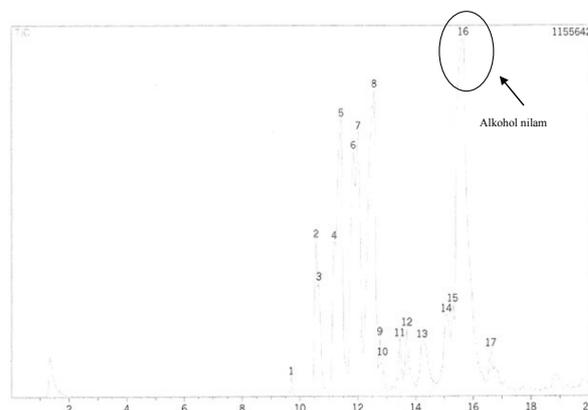
Titik leleh alkohol nilam sebagai komponen kunci minyak nilam berkisar 55-58°C^{8,3}. Proses distilasi dengan uap jenuh 1 bar yang hanya memberikan panas sekitar 99,6°C¹⁰ tidak disarankan jika ingin mendapatkan minyak nilam dengan presentasi alkohol nilam optimum (> 30%).

Pada sampel minyak nilam IV (tekanan 0,59 bar, 7,5 jam) diperoleh kadar alkohol nilam 27,94% , lebih tinggi dari sampel I dan II, padahal tekanan 0,59 bar, hanya memberikan panas sebesar 85,52°C. Fenomena ini tidak sesuai dengan teori yang telah dikemukakan sebelumnya. Akan tetapi, kadar alkohol nilam cenderung meningkat dengan bertambahnya waktu ekstraksi. Hal ini sesuai dengan penelitian yang telah dilakukan Nurdjannah *et al.*¹⁶, yang menyebutkan kenaikan waktu penyulingan nilam seiring dengan kenaikan rendemen dan kandungan alkohol nilam.



Gambar 8. SEM permukaan luar daun nilam setelah ekstraksi dengan perbesaran 500x dan skala lebar 264 µm

Figure 8. SEM images of leaf surface after extraction with 500x magnification and a width scale of 264 µm



Gambar 9. kromatograf analisis GC/MS run 11 (tekanan 3 bar selama 3 jam)

Figure 9. GC/MS analysis chromatograph of the run 11 (pressure 3 bars for 3 hours)

Dibandingkan minyak nilam (*P. cablin Benth*) dari pulau Jawa yang dianalisis oleh Bruns keempat sampel memberikan hasil alkohol nilam yang lebih sedikit. Hal ini kemungkinan disebabkan ketidakseragaman waktu panen daun nilam dimana pertanaman dan tingkat kematangan daun nilam sangat berpengaruh terhadap kualitas minyak nilam^{1,19,20}.

Kandungan norpatchoulenol hanya ditemui pada sampel III (0,68%) dan IV (0,42%). Norpatchoulenol merupakan produk padatan berupa kristal putih yang memiliki titik leleh 180-183°C, lebih tinggi dari alkohol nilam sendiri. Karena itu komponen norpatchoulenol hanya ditemui pada sampel hasil ekstraksi pada tekanan relatif tinggi (2-3 bar). Komponen ini ditemui dalam minyak nilam dalam jumlah kecil, 0,35-1%²¹ akan tetapi, meskipun sedikit, perannya sangat besar dalam menentukan aroma minyak nilam.

KESIMPULAN

Variabel tekanan dan waktu memberikan pengaruh yang signifikan terhadap parameter rendemen dan bilangan asam dari minyak nilam. Hasil analisis dengan metode permukaan respon menunjukkan variabel tekanan dan waktu yang memberikan respon berat jenis, indeks bias, putaran optik, kelarutan dalam alkohol 90%, bilangan asam, bilangan ester dan rendemen terbaik pada minyak yang diekstraksi dengan tekanan 3 bar selama 3 jam.

Kadar alkohol nilam dan norpatchoulenol tertinggi ditunjukkan pada minyak yang diekstraksi dengan tekanan 3 bar selama 3 jam. Identifikasi mikrohstologi daun nilam dengan *Scanning Electron Microcopy* menunjukkan penyusutan diameter glandular trikthoma (kantong minyak) daun nilam sebesar 61,2%.

DAFTAR PUSTAKA

- Benveniste B. Indonesia oil of patchouli. *Perfumer and Flavorist*. 1980; 5, June/July :
- Zhao Z., Lu J, Leung K, Chan CL, Jiang Z. Determination of Patchoulic alcohol in Herba pogostemonis by GC – MS. Japan : Pharmaceutical Society of Japan. 2005.
- Blank AF, Tricia CPS, Priscilla SS, Maria FAB, Ana PNP, Hugo CRJ, Pericles BA. Chemical characterization of the essential oil from patchouli accessions harvested over four seasons. *Industrial Crops and Products*. 2011; 34: 831-837.
- Akhila A, Tewari R. Chemistry of Patchouli Oil: A Review, *Current Res. Aromat. Plants*. 1984; 6(1): 38 – 54.
- Bousbia N, Vian MA, Ferhat MA, Petitcolas E, Brahim YM, Farid C. Comparison of two isolation methods for essential oil from rosemary leaves: hydrodistillation and microwave hydrodiffusion and gravity. *Food Chemistry*. 2009; 114 : 355 – 362.
- Cerpa MG, Mato RB, Cocero MJ. Modelling steam distillation of essential oil: Application to lavandin super oil. *AIChE*. 2008;54(4). DOI 10.1002/aic.11438.
- Badan Standardisasi Nasional. SNI 06-2385-2006 Minyak Nilam, ICS 71.100.60. Jakarta: BSN.
- Santos, Aline V, Maria F, Arie FB, Fernanda FT. Mass multiplication of *Pogostemon cablin* Benth genotypes and increase of essentials oil and patchoulol yield. *Industrial Crops and Products* [Internet]. 2010. [Diunduh tanggal 10 Agustus 2010]. Tersedia di: www.sciencedirect.com.
- Singh M, Rao RSG. Influence of sources and doses of N and K on herbage, oil yield and nutrient uptake of patchouli (*Pogostemon cablin* Benth) in semi- arid tropics. *Industrial Crops and Products*. 2009; 29: 229 – 234.
- Perry RH, Green DW. *Perry's Chemical Engineer's Handbook*. Seventh Edition. New York: Mc Graw Hill; 1997.
- Kongkathip N, Sam-ang P, Kongkathip B, Pakaew Y. Development of patchouli extraction with quality control and isolation of active compounds with antibacterial activity. *Kasetsart J. (Nat.Sci)*. 2009; 43: 519 – 525.
- Guenther E. *The Essential Oils: Vol. 3 – Individual essential oils of the plant families Rotaceae and Labiatae*. Malabar:Krieger Publishing Company; 1972.
- Espino TM, Arevalo RE, Sapin AB, Tambalo FZ. Enzymatic extraction of essential oil from the leaves of patchouli (*Pogostemon cablin* Benth). *Philippine Agricultural Sciences*. 2002; 85(3): 286 – 294.
- Sulaswaty A, Wuryaningsih, Hartati S. Pemurnian minyak nilam (*Pogostemon cablin* Benth) menggunakan teknik ekstraksi fluida superkritik. *Kedepujian Ilmu Pengetahuan Teknik, Pusat Penelitian Informatika, Jakarta : LIPI*; 2003.
- Khajeh M. Optimization of process variables for essential oil components from *Satureja hortensis* by supercritical fluid extraction using Box-Behnken experimental design. *J. of Supercritical Fluids*. 2011; 55: 944-948.
- Nurdjannah N, Tatang H, Christina W. *Teknologi Pengolahan Minyak Nilam*. Bogor: Balai Besar Penelitian dan Pengembangan Pascapanen Pertanian; 2006.
- Bousbia N, Vian MA, Ferhat MA, Petitcolas E, Brahim YM, Farid C. A New process for extraction of essential oil from citrus peels: Microwave Hydrodiffusion and Gravity. *Journal of Food Engineering*. 2009; 90: 409 – 413.
- Deguerry F, Pastore L, Wu S, Clark A. The diverse sesquiterpene profile of patchouli (*Pogostemon cablin* Benth) is correlated with a limited number of sesquiterpene synthases. *Achieve of Biochemistry and Biophysiscs*. 2006; 454 (2): 123 – 136.
- Sugimura Y, Yoshiaki I, Kazuya O. Cultivarietal comparison and patchouli plant in relation to essential oil production and quality. *Flavour and Fragrance Journal*. 1990; 5:109 – 114.
- Luo J, Guo X, Feng Y. Constituents analysis of volatile oil of *Pogostemon cablin* collection time cultivated in Hainan. *Zhong Yao Cai*. 2002; 25: 21 – 23.
- Bauer KD, Garbed, Surburg H. *Common fragrance and flavor materials*. Wiley-VCH; 2000.