



Authentication of Lemongrass Oil By Gas Chromatography-Mass Spectroscopy (GC-MS) Combination Chemometrics

Husnun K. Pratiwi¹, Any Guntarti¹, Laela H. Nurani¹, Ibnu G. Ginandjar¹

¹Departemen Kimia Farmasi Analisis, Fakultas MIPA, Universitas Ahmad Dahlan, Yogyakarta-Indonesia.

Submitted 06 March 2021; Revised 29 November 2021; Accepted 30 November 2021; Published 31 October 2022

*Corresponding author: any_guntarti@yahoo.co.id

Abstract

The addition of something foreign to lemongrass essential oil has been done since ancient times. One way is to add turpentine oil which aims to increase the volume and grade of the smell. The purpose of this study was to determine the authentication of citronella oil using the gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) method combined with multivariate PCA analysis. Fragrant lemongrass oil was isolated by distillation of water and using simplicia in the form of powdered dried *Cymbopogon citratus* leaves. The oil obtained was treated with anhydrous Na_2SO_4 . The results of the characteristics and quality requirements of citronella oil are compared with the SNI. The results of GC-MS analysis were the relative levels of essential oils. The results of the characteristic test meet the quality requirements of SNI 06-3953-1995, except for the yield requirements. The results of analysis by GC-MS, the essential content of citronella oil was citronella (37.47%), geraniol (25.03%), trans-caryophyllene (3.69%), citronellol (11.68%), and delta cadinene (2.44%). Chemometric principle component analysis (PCA) can group samples of fragrant lemongrass oil, turpentine oil and lemongrass oil products on the market.

Keywords: citronella oil, GC- MS, PCA, chemometric.

Autentikasi Minyak Sereh Dengan Metode Gas Chromatography-Mass Spectroscopy (GC-MS) Dikombinasi Kemometrika

Abstrak

Penambahan sesuatu bahan asing dalam minyak atsiri sereh telah dilakukan sejak zaman dahulu. Salah satu caranya adalah dengan menambahkan minyak terpentin yang bertujuan untuk menambah volume dan grade bau. Tujuan penelitian ini untuk mengetahui autentikasi minyak sereh wangi dengan metode gas chromatography - mass spectrometry (GC-MS) yang dikombinasikan dengan analisis multivariat PCA. Minyak sereh wangi diisolasi dengan cara destilasi air dan menggunakan simplisia berupa daun *Cymbopogon citratus* kering yang telah diserbuk. Minyak yang diperoleh diberi Na_2SO_4 anhidrat. Hasil karakteristik dan persyaratan kualitas mutu minyak sereh wangi dibandingkan dengan SNI. Hasil analisis GC-MS berupa kadar relatif jenis minyak atsiri. Hasil uji karakteristik memenuhi syarat mutu kualitas SNI 06-3953-1995, kecuali syarat rendemen. Hasil analisis dengan GC-MS, kandungan atsiri minyak sereh wangi adalah citronella (37,47%), geraniol(25,03%), trans-caryophyllene(3,69%), citronellol(11,68%), dan delta cadinene (2,44%). Kemometrika Principle Component Analysis (PCA) dapat mengelompokkan sampel minyak sereh wangi, minyak terpentin dan minyak sereh produk di pasaran.

Kata Kunci: minyak sereh wangi, GC-MS, kemometrik PCA.

1. Pendahuluan

Salah satu komoditas minyak atsiri yang sangat prospektif untuk diekspor adalah minyak sereh yang banyak berasal dari Jawa Tengah¹. Beberapa industri penyulingan baik yang dimiliki pemerintah, swasta, maupun masyarakat membuat daerah ini memiliki potensi yang cukup besar untuk memproduksi minyak atsiri². Minyak sereh memiliki sifat sebagai repellent nyamuk dan serangga sehingga banyak digunakan pada produk-produk wewangian, sabun, kosmetik, bahkan obat karena memiliki beberapa manfaat terapeutik seperti antiinflamasi, stimulan, anti parasit, antibakteri dan anti virus³. Permintaan pasar sereh setiap tahun cenderung meningkat meskipun harganya stabil¹. Sayangnya Indonesia masih menjual minyak sereh dalam bentuk mentah sehingga hal ini pun dapat mempengaruhi kualitasnya⁴. Feriyanto et al. (2013) memaparkan bahwa kondisi tanaman sereh wangi yang menghasilkan kualitas tinggi yaitu pada kondisi daun segar dan kondisi yang menghasilkan randemen dengan persentase tertinggi adalah pada saat tanaman sereh dipotong-potong $\pm 2 \text{ cm}^5$.

Kualitas minyak sereh ditentukan oleh komponen terbesar penyusun senyawa kimia juga adanya bahan asing yang menjadi campuran⁴. Salah satu permasalahan komersial dari perdagangan minyak sereh adalah adanya praktek penambahan dengan bahan minyak lain. Salah satu cara yang digunakan adalah dengan menambahkan bahan-bahan asing yang dapat menurunkan mutu minyak. Penambahan minyak asing bertujuan untuk menambah volume atau memenuhi faktor persyaratan mutu dan mempertinggi grade minyak tersebut. Bahan asing yang sering ditambahkan untuk memalsukan minyak sereh adalah minyak terpenin dengan komponen utama α -pinena. Penambahan minyak terpenin ke dalam minyak atsiri akan meningkatkan kandungan α -pinena sehingga akan menurunkan berat jenis dan nilai kelarutan minyak dalam alkohol bahkan dapat mempengaruhi bau minyak tersebut⁶. Oleh karena itu, autentikasi minyak atsiri diperlukan yang bertujuan untuk mendeteksi dan mencegah paparan pemalsuan minyak

atsiri sereh wangi dengan menggunakan kajian metode secara fisika dan kimia¹.

Kajian metode fisika dan kimia merupakan suatu teknik analisis yang digunakan untuk memantau kualitas minyak atsiri^{7,1} dengan menggunakan instrumen GC-MS untuk melihat komponen minyak atsiri sereh yang digabungkan dengan kemometrika Principal Component Analysis (PCA)⁶. Metode lain yang digunakan adalah FTIR yang dikombinasikan dengan kemometrika kalibrasi multivariat Partial Least Square (PLS) dan Principal Component Analysis (PCA) untuk mendeteksi serapan gugus fungsi yang spesifik⁸.

2. Metode

2.1. Alat

Alat Destilasi uap-air, piknometer, Refraktometer, *glassware*, instrumen GC-MS (Agilent 7890A) dengan spesifikasi : jenis kolom kapiler type HP-5DB MSD 5DB-5 (60 m x 250 μm x 0,25 μm), gas pembawa yang digunakan helium, suhu injektor 250°C, detektor yang digunakan adalah *Mass Spectrometry* merk Agilent 5975 C.

2.2. Bahan

Tanaman segar sereh wangi yang diperoleh dari Merapi Farma Herbal Yogyakarta ditaksonomi dan voucher specimen dilakukan di Universitas Islam Indonesia. Minyak terpenin diperoleh dari Mertha Jaya Medika Yogyakarta, Produk A, B, dan C yang dibeli melalui e-commerce.

2.3. Prosedur Penelitian

2.3.1. Isolasi Minyak Atsiri Sereh Wangi

Tanaman sereh segar sebanyak 5 kg dicuci bersih dan dipotong kemudian dimasukkan ke dalam destilator dan proses destilasi dijalankan. Minyak yang menguap ditampung dan dipisahkan dari air yang asih tercampur dengan menggunakan Na_2SO_4 anhidrat⁹.

2.3.2. Identifikasi Kualitas Minyak Sereh

Identifikasi minyak sereh dilakukan merujuk pada SNI 06-3953-1995.

Tabel 1. Perbandingan hasil karakteristik dan persyaratan mutu minyak sereh wangi

Parameter	SNI	Hasil Uji
Organoleptis	Kuning pucat sampai kuning kecoklat-coklatan dengan bau khas sereh wangi	Kuning pucat dengan bau khas sereh wangi
Rendemen (%)	0,97 – 1,2	0,80
Bobot jenis (20°C)	0,880 – 0,922	0,890
Indeks bias (25°C)	1,466 – 1,475	1,477
Kelarutan dalam etanol	1:2 dalam etanol 80% jernih seterusnya jernih sampai opalesensi	1:1 dalam etanol 96% jernih

2.3.3. Analisis dengan Gas Chromatography Mass Spectrometry

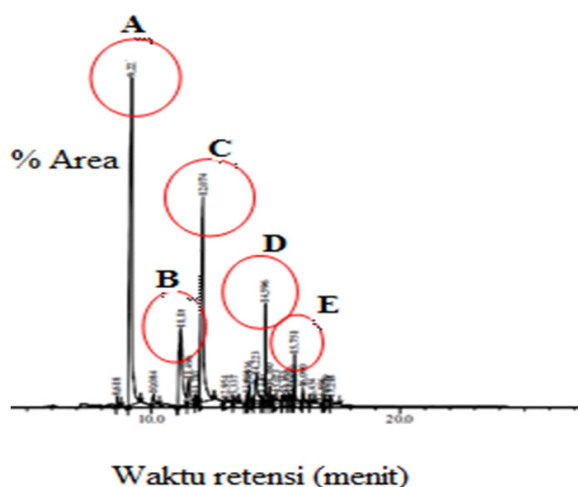
GC-MS (Agilent 7890A) dengan spesifikasi : jenis kolom kapiler type HP-5DB MSDB 5DB-5 (60 m x 250µm 0,25µm), gas pembawa yang digunakan helium, suhu injektor 250°C dengan volume injeksi 0,2µl, split ratio 1:200 dengan kecepatan split 50 ml/menit, suhu awal 50°C ditahan selama 2 menit. Laju kenaikan suhu adalah sebagai berikut 10°C/menit sampai suhu 99°C, 2°C/menit sampai 225°C ditahan selama 20 menit, 5°C/menit sampai 250°C. Suhu akhir mencapai 250°C. Detektor yang digunakan adalah Mass Spectrometry merk Agilent 5975 C dengan kisaran massa 35-550.

2.3.4. Kemometrika PCA

Data-data hasil GC-MS dianalisis dengan kemometrika PCA.

3. Hasil

3.1. Hasil Persyaratan Mutu Minyak



Gambar 1. Kromatogram minyak sereh wangi, A citronella, B (beta citronella), C (geraniol), D (Trans Caryophyllene), dan E (delta cadinene)

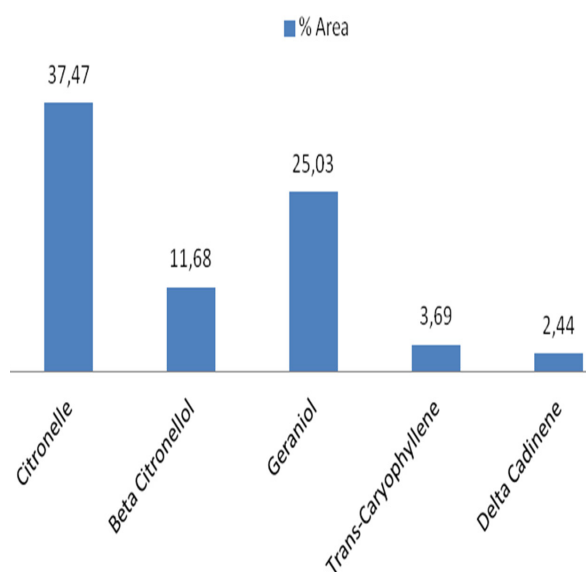
Isolat minyak sereh wangi yang diperoleh diuji sesuai persyaratan mutu minyak sereh Standar Nasional Indonesia. Hasil uji persyaratan mutu minyak disajikan pada Tabel 1 di bawah ini.

Berdasarkan Tabel 1, semua persyaratan mutu minyak sereh wangi memenuhi syarat, kecuali pada hasil randemen.

3.2. Profil Kromatogram Minyak Sereh Wangi dengan GC MS

Profil kromatogram hasil menunjukkan adanya lima komponen kandungan atsiri pada minyak sereh wangi. Gambar 1 menyajikan kromatogram minyak sereh wangi.

Analisis komponen minyak atsiri sereh wangi dengan GC-MS dengan menggunakan spektra massa yang didasarkan pada base peak (puncak dasar) dan Similarity Index (SI) dengan perbandingan spektra dari NIST dan WILEY 9 LIB¹⁰. Profil kromatogram minyak sereh yang telah dianalisis dengan GC MS tersaji pada Tabel 2 dan Gambar 2.



Gambar 2. Histogram % area kandungan senyawa pada minyak sereh wangi

Tabel 2. Hasil analisis komponen minyak atsiri sereh wangi dengan Gas Chromatography - Mass Spectrometry (GC-MS)

No	t _R (menit)	% Area	% Area ± SD	CV (%)	SI	BM	Senyawa
1	9.219	37.23	37.47 ± 0.607	1.62	97	154	Citronella
	9.223	37.02					
	9.226	38.16					
2	11.178	11.79	11.68 ± 0.205	1.75	99	156	Beta Citronellol
	11.186	11.80					
	11.185	11.44					
3	12.069	24.69	25.03 ± 0.304	1.26	97	154	Geraniol
	12.074	25.27					
	12.078	25.14					
4	14.593	3.81	3.69 ± 0.103	2.78	96	204	Trans-Caryophyllene
	14.596	3.67					
	14.597	3.61					
5	15.750	2.49	2.44 ± 0.070	2.87	95	204	Delta Cadinene
	15.751	2.47					
	15.754	2.36					

Keterangan: t_R= waktu retensi; SD=Standart Deviasi; CV=Coevisien Variasi; SI= Similirity Index; BM= bobot molekul.

Berdasarkan Tabel 2 dan Gambar 2, komponen penyusun minyak sereh wangi paling besar adalah citronella (37,47%) > geraniol (25,03%) > beta-citronellol (11,68%) > trans-caryophyllene (3,69%) > delta-cadinene (2,44%) dengan nilai CV yang bervariasi.

Analisis PCA data sesuai dengan komponen terbesar yang dimiliki oleh suatu sampel dan dapat mengelompokkan sesuai dengan kemiripan profil. Analisis dengan PCA dilakukan dengan membandingkan AUC antara minyak sereh murni, minyak terpenin sebagai pemalsu, dan produk-produk yang ada dipasaran. Selanjutnya dianalisis dengan software Minitab 19 dengan pengulangan sebanyak 3 kali. Hasil eigenanalysis disajikan pada Gambar 3.

Berdasarkan Gambar 3 hasil analisis

PCA menghasilkan jumlah PC sebesar 11. Namun jumlah PC yang digunakan untuk menerangkan informasi awal dari sekelompok data didasarkan dengan nilai eigenvalue >1. PC1 memiliki nilai eigenvalue sebesar 10.271 dan menggambarkan sebesar 57.1% total variabel data asli, sedangkan PC 2 memiliki nilai eigenvalue sebesar 3.110 dengan menggambarkan 17.3% total variabel data asli. Nilai eigenvalue pada PC 3 sebesar 2.252 dengan menggambarkan 12.5% total variabel data asli dan nilai eigenvalue pada PC 4 sebesar 1.344 dengan menggambarkan 7.5% total variabel data asli. Dengan demikian menggunakan 4 PC sudah dapat mengekstrak informasi sampai 94.3%¹¹.

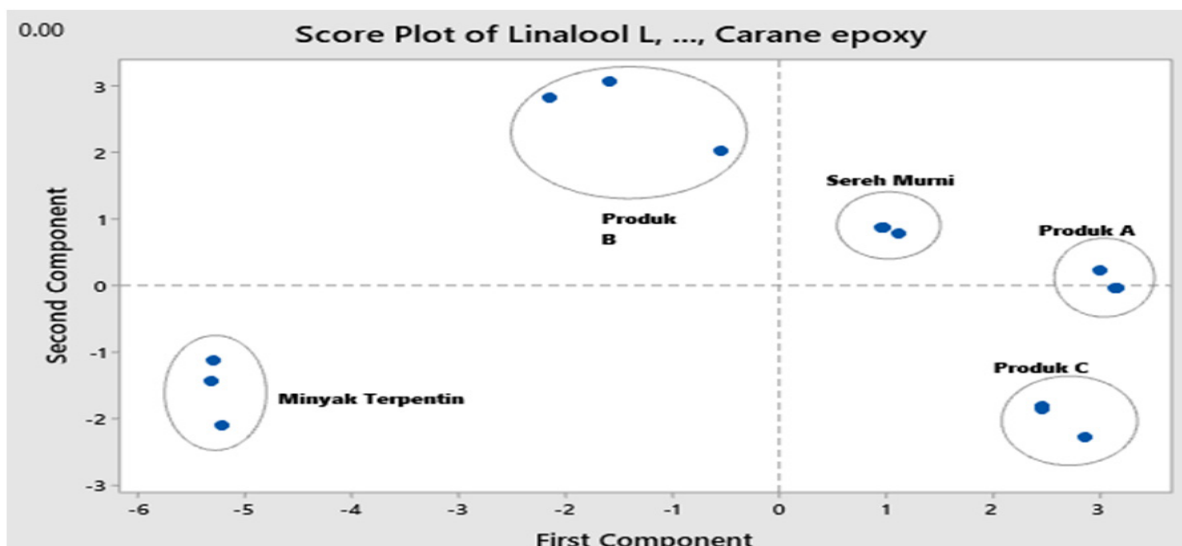
4. Pembahasan

Randemen persyaratan mutu minyak

Eigenanalysis of the Correlation Matrix

Eigenvalue	10.271	3.110	2.252	1.344	0.808	0.085	0.072	0.027	0.017	0.009	0.003
Proportion	0.571	0.173	0.125	0.075	0.045	0.005	0.004	0.001	0.001	0.001	0.000
Cumulative	0.571	0.743	0.868	0.943	0.988	0.993	0.997	0.998	0.999	1.000	1.000

Gambar 3. Hasil report PCA profil komponen minyak atsiri pada sereh wangi, terpenin, produk A, produk B, dan produk C



Gambar 4. Score plot PCA minyak sereh wangi, terpentin, produk A, produk B, dan produk C dengan jenis minyak atsiri sebagai variabel diperoleh berbeda antara SNI dengan hasil penelitian. Menurut Nahor dkk (2020) perbedaan hasil randemen dipengaruhi oleh beberapa faktor salah satunya adalah perbedaan teknik dan metode ekstraksi¹².

Hasil profil kromatogram minyak sereh menunjukkan bahwa citronella mempunyai waktu retensi yang paling pendek, yang paling lama adalah delta cadinene. Hal ini disebabkan karena pengaruh BM dan pengaruh titik didih masing-masing senyawa yang berbeda¹³. Sementara pada hasil analisis komponen minyak atsiri dengan GC-MS diperoleh CV yang berbeda-beda, menurut Hotmian, dkk (2021) perbedaan coefficient of variation ini disebabkan karena pengaruh penyimpanan minyak hasil destilasi¹⁴.

Hasil SI semakin mendekati 100% menunjukkan kedekatan dengan master yang ada di Instrument GC-MS¹⁵. Penelitian Eden et al. (2018) menghasilkan kandungan minyak sereh wangi yang diisolasi dengan teknik destilasi vakum menghasilkan komponen penyusun minyak paling utama yaitu citronella (21,59%), geraniol (7,43%) dan citronellol (34,27%). Perbedaan kandungan karena metode destilasi, waktu pengambilan, lokasi tempat tumbuh yang beda^{16,17}.

Pada analisis Principal Component Analysis (PCA) bertujuan untuk dapat diproyeksikan ke dalam plot dan dihasilkan pemisahan dari jenis komponen minyak berdasarkan variabel profil komponen minyak atsiri seperti pada Gambar 4 yang

menyajikan plot score PCA. Berdasarkan Gambar 4 terdapat beberapa sampel yang letaknya berjauhan seperti pada produk B dan minyak terpentin, sedangkan minyak yang lain letaknya berdekatan. Perbedaan letak ini dipengaruhi oleh hasil replikasi yang berhubungan dengan nilai CV^{18,19}. Semakin kecil nilai CV maka letak sampel akan semakin berdekatan. Kemometrika PCA dapat mengelompokkan minyak sereh wangi dengan pemalsu dan produk pasaran^{20,21}.

5. Simpulan

Minyak sereh wangi memenuhi persyaratan mutu kualitas minyak kecuali hasil rendemen berdasarkan SNI 06-3953-1995. Kandungan minyak sereh wangi yaitu citronella (37,47%), geraniol (25,03%), trans-caryophyllene (3,69%), beta-citronellol (11,68%), dan delta-cadinene (2,44%). Kemometrika PCA berhasil mengelompokkan komponen senyawa penyusun minyak atsiri sereh wangi, minyak terpentin, dan minyak atsiri sereh pada produk di pasaran.

Daftar Pustaka

1. Shafirany MZ, Yasmiwar S, dan Ida M. Aplikasi kemometrik dalam penentuan mutu tumbuhan obat. *Pharmauho*;2018(4):2 p 6-14
2. Bota W, Martanto M, dan Ferdy SR. Karakterisasi produk-produk minyak sereh wangi (citronella oil) menggunakan spektroskopi inframerah dekat (NIRs).

- Prosiding. Jakarta: Seminar Nasional Sains dan Teknologi Fakultas Teknik Universitas Muhammadiyah Jakarta; 2015.
3. Sulaswatty A, Meika SR, Haznan A, and Silvester T. Quo vadis minyak atsiri serai dan turunannya. Jakarta : LIPI Press; 2017.
 4. Dutta, D.; Kumar, P.; Nath, A.; Verma, N.; Gangwar, B. Qualities of lemongrass (*Cymbopogon citratus*) essential oil at different drying conditions. *Inter J Agri Env Biotech*. 2014; 7: 903-909, doi:10.5958/2230-732X.2014.01403.X.
 5. Feriyanto YE, Patar JS, Mahfud, dan Pantjarni P. Pengambilan minyak atsiri daun dan batang serai wangi (*Cymbopogon winterianus*) menggunakan metode destilasi uap dan air dengan pemanasan microwave. *J Tek POMITS* 2016;(2)1: 2337 – 3539
 6. Ma'mun. Identifikasi pemalsuan minyak nilam di rantai tataniaga. *J Hortikul*. 2003;14(2):17-22
 7. Bazakos, Christos, Spaniolas, Stelios, Kalaitzis, Panagiotis. "DNA-Based Approaches for Traceability and Authentication of Olive Oil". *Products from Olive Tree*, edited by Dimitrios Boskou, Maria Clodoveo, IntechOpen, 2016. 10.5772/64494.
 8. Rohman A. Anzar W, Sugeng R, Sudjadi, Shahrel A, Arieff SR, and Farahwahida MY. Fourier transform infrared spectroscopy combined with multivariate calibrations for the authentication of avocado oil. *Inter J Food Prop*. 2016;(19) : 680—687.
 9. Muchtaridi, M.; Musfiroh, I.; Subarnas, A.; Rambia, I.; Suganda, H.; Nasrudin, M.E. Chemical composition and locomotors activity of essential oils from the rhizome, stem, and leaf of *Alpinia malaccensis* (Burm F.) of Indonesian Spices. *Journal of Applied Pharmaceutical Science* 2014, 4, 052-056.
 10. Lobb K, Chow, CK. *Fatty Acid Classification and Nomenclature*. USA: Fatty Acid in Foods and Their Health Implications. 3rd Edition, Florida 2018: 1296;
 11. Miller, JN, Miller, JC. *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*. 6th ed. Harlow, England: Pearson Education Limited, 296 p; 2013
 12. Nahor, EM, Benedicta, IR, dan Hesti YT. Perbandingan randemen ekstrak etanol daun andong menggunakan ekstraksi maserasi dan sokletasi. Semarang: Prosiding: Interprofessional Colaboration Dalam Pengembangan Center of Excellence Inovasi Pangan Lokal pada Era New Normal. 2020: 40-44
 13. Rohman A, Man, YBC. The chemometrics approach applied to FTIR spectral data for the analysis of rice bran oil in extra virgin olive oil. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. *Chemometric and Intelligent Laboratory Systems* 2012;(110):1 p 129-134
 14. Hotmian E, Elly S, Fatimawali, dan Trina T. Analisis GC-MS ekstrak etanol umbi rumput teki. Manado: Pharmacon, FMIPA Universitas Sam Ratulangi 2021;(10)
 15. Wei X, Koo I, Kim S, Zhang X. Compound identification in GC-MS by simultaneously evaluating the mass spectrum and retention index. *Analyst*. 2014 139(10):2507-14.
 16. Eden WT, Alighiri E. Cahyono, Supardi, and Wijayanti. Fractionation of Java citronella oil and citronellal purification by batch vacuum fractional distillation. *IOP Conf Chem Series*. The 12th Joint Conference on Chemistry. 2018. 349:12067.
 17. Wany A, Shivesh J, Vinod KN, and Dev MP. Chemical Analysis and Therapeutic Uses of Citronella Oil From *Cymbopogon winterianus* : A Short Review. *Inter J Adv Res*. 2017;(1): 504-521.
 18. Putri, AR, Abdul R, Sugeng R, Widiastuti S. Autentikasi minyak ikan patin menggunakan metode spektrofotometri FTIR yang dikombinasikan dengan kemometrika. *Indo J Chemomet Pharm Anal*. 2021. 1(1): 22-27
 19. Rohman A. Anzar W, Sugeng R, Sudjadi, Shahrel A, Arieff SR, and Farahwahida MY. Fourier transform infrared

- spectroscopy combined with multivariate calibrations for the authentication of avocado oil. *Inter J Food Prop.* 2016;(19) : 680—687.
20. Rohman, A. Physico-chemical properties, biological activities and authentication of cod liver oil. *J Food Pharm Sci.* 2017; (5):1-7
21. Zhao Q, Yang K, Li W, Xing B. Concentration-dependent polyparameter linear free energy relationships to predict organic compound sorption on carbon nanotubes. *Scientific Reports.* 2014;(4):3888-9

PUBLISHED