

## Potensi Daun Cengkih Sebagai Biosensitizer Untuk Fotoreduksi Besi Pada Lahan Pertanian Hortikultura

### *The Potential Of Cloves Leaves As Biosensitizer For Iron Photoreduction And Applied On The Agriculture Land*

**Johnly Alfreds Rorong<sup>1\*)</sup>**, Edi Suryanto<sup>1)</sup>

<sup>1</sup> Jurusan Kimia FMIPA Universitas Sam Ratulangi

<sup>\*)</sup> Email : [rorongjohnly@yahoo.co.id](mailto:rorongjohnly@yahoo.co.id)

#### ABSTRACT

An analysis has been conducted against of phenolics, flavonoids and tannins concentration in leaves Cloves (*Eugenia aromaticum*). This research was carried out in several stages, include: sample preparation, extraction solvent reflux with petroleum ether (PE), acetone and ethanol solvents; evaporation and determination of phenolic; flavonoids and tannins concentration with reagents, respectively: the Folin-Ciocalteu 50%; 2% aluminum chloride in ethanol and 4% vanillin in methanol and vortexed, followed by using UV-Vis spectrophotometry at wavelength; 750; 520 and 415 nm. The analysis showed that the total phenolics concentration of the clove leaves extracted with PE; acetone and ethanol solvents, respectively; by: 81.32; 63.36 and 49.28 mg. galic acid/kg sample. The concentration of total flavonoids in leaves cloves are extracted with PE; acetone and ethanol solvents, respectively; at: 10:04; 7.10 and 5.87 mg. quercetin/kg sample. The concentration of total tannins in the cloves leaves extracted with PE; acetone and ethanol solvents, respectively: 10:52; 8.97 and 8.63 mg. catechin/kg sample. The highest concentration of total phenolics, flavonoids and tannins extracts is in the PE solvents. The results of the analysis in cloves leaves extract extracted with various solvents after being charged with the light of a UV lamp for 5 hours, indicates that reducing  $Fe^{+3}$  to  $Fe^{+2}$ , proved to have the greatest ability to reduce  $Fe^{+3}$  to  $Fe^{+2}$  is the PE extracts is equal to: 26.67 mg/L, followed by acetone extracts of: 24.63, and the ethanol extracts of: 24.63 mg/L. Meanwhile, cloves leaves extracts on fluorescent lamps to increase the numbers to reduce the iron tends, PE extracts that have the greatest ability to reduce  $Fe^{+3}$  to  $Fe^{+2}$  is equal to: 27,79 mg/L, followed by ethanol extract of: 27.55, and acetone extracts by: 25,71 mg/L. Clove leaves extracts the waste fluorescent lamps tends to increase the numbers to reduce the iron.

---

**Key words** : Phytochemical, cloves leaves waste, biosensitizer, iron photoreduction, mustard greens.

#### ABSTRAK

Telah dilakukan analisis untuk menentukan konsentrasi fenolik, flavonoid dan tannin pada Daun Cengkih (*Eugenia aromaticum*). Penelitian ini dilakukan beberapa tahap, meliputi : persiapan sampel, ekstraksi refluks dengan pelarut petroleum eter (PE), acetone dan etanol; evaporasi dan penentuan konsentrasi fenolik; flavonoid dan tannin dengan reagen, masing-masing:Folin Ciocalteu 50%; aluminium klorida 2% dalam etanol dan vanillin 4% dalam methanol dan divorteks, dilanjutkan dengan analisis spektrofotometri UV-Vis pada panjang gelombang;750; 520 dan 415 nm. Hasil analisis menunjukkan bahwa kandungan total fenolik dalam daun cengkih yang diekstrak dengan pelarut PE; acetone dan

etanol, masing-masing; sebesar: 81.32; 63.36 dan 49.28 mg as. galat/kg sampel. Kandungan total flavonoid dalam daun cengkeh yang diekstrak dengan pelarut PE; acetone dan etanol, masing-masing; sebesar: 10.04; 7.1 dan 5.87 mg kuersetin /kg sampel. Kandungan total tanin dalam daun cengkeh yang diekstrak dengan pelarut PE; acetone dan etanol, masing-masing; sebesar: 10.52; 8.97 dan 8.63 mg katekin/kg sampel. Kandungan total fenolik, flavonoid dan tannin tertinggi terdapat pada ekstrak PE. Hasil analisis dalam mereduksi  $Fe^{+3}$  menjadi  $Fe^{+2}$  menunjukkan bahwa ekstrak daun cengkeh yang diekstrak dengan beberapa pelarut setelah dikenakan cahaya dengan lampu UV selama 5 jam, ternyata kemampuan terbesar dalam mereduksi  $Fe^{+3}$  menjadi  $Fe^{+2}$  adalah ekstrak PE yaitu sebesar: 26,67 mg/L, diikuti ekstrak acetone sebesar: 24,63, dan ekstrak etanol sebesar: 24,63 ppm. Sedangkan ekstrak daun cengkeh pada lampu *fluorescent* untuk mereduksi besi cenderung naik angkanya, ekstrak PE yang memiliki kemampuan terbesar dalam mereduksi  $Fe^{+3}$  menjadi  $Fe^{+2}$  yaitu sebesar: 27,79 mg/L, diikuti ekstrak etanol sebesar: 27,55, dan ekstrak acetone sebesar: 25,71 mg/L. Ekstrak limbah daun cengkeh pada lampu *fluorescent* untuk mereduksi besi cenderung naik angkanya.

---

**Kata kunci:** fitokimia, limbah daun cengkeh, biosensitizer, fotoreduksi besi, sawi

## PENDAHULUAN

Indonesia terkenal dengan kekayaan sumber daya alam yang melimpah, baik flora (dunia tumbuhan) maupun fauna (dunia hewan). Indonesia memiliki kekayaan sumber daya alam hayati kedua terbesar di dunia setelah Brazil. Kekayaan keanekaragaman hayati diperkirakan sekitar 40.000 jenis tumbuh-tumbuhan. Tumbuh-tumbuhan bermanfaat dalam bidang pertanian, perkebunan, kehutanan, bahan industry dan bahan obat-obatan. Dalam proses tumbuh kembang kelangsungan hidup tumbuhan, tumbuhan melakukan proses metabolisme primer dan sekunder.

Produk-produk alami sebagai sisa atau bagian akhir dari proses kehidupan flora, seperti batang kayu, daun-daunan dan akar-akaran, di Sulawesi Utara belum diolah dan dimanfaatkan bahkan hanya dibiarkan jatuh bertebaran dan berserakan sampai membusuk secara alami. Produk-produk alami seperti daun cengkeh yang merupakan sisa produksi panen dan sebagai siklus pertumbuhan tanaman cengkeh, hanya di biarkan, dibuang bahkan dibakar sehingga terjadi pencemaran udara. Menurut Mastika (2011) dalam bidang pertanian limbah diartikan sebagai bahan ikutan dalam suatu proses pertanian untuk memperoleh hasil utama. Bahan ikutan terdiri dari hasil sampingan (*byproduct*) dan bahan sisa ampas/residu (*waste*) yang tidak dapat dimanfaatkan lagi kecuali dibakar dan dijadikan kompos. Menurut Sri Wahyuni (2009) limbah pertanian merupakan sumber bahan organik yang tersedia dalam jumlah banyak dan secara terus menerus diproduksi. Limbah pertanian dihasilkan selama proses produksi di lapangan, pada waktu panen dan pascapanen. Menurut Rorong (2012) limbah pertanian daun cengkeh mengandung senyawa metabolit primer dan metabolit sekunder. Metabolit primer berupa karbohidrat, lemak, protein dan metabolit sekunder adalah senyawa bioaktif, obat, antioksidan dan senyawa metabolit sekunder. Bahan organik dari limbah pertanian masih dapat diuraikan menjadi bentuk lain dengan cara aerob maupun anaerob. Limbah pertanian daun cengkeh mengandung bahan dasar atau sumber utama komponen fenolik, flavonoid dan tannin yang melimpah, yang peka/sensitive terhadap sinar matahari, justru dapat diolah kembali menjadi bahan biosensitizer yang bermanfaat bagi pertumbuhan tanaman, dan meningkatkan kesuburan tanah oleh bantuan cahaya matahari. Pemanfaatan limbah daun cengkeh dilakukan dengan cara mengolah limbah secara kimiawi menjadi bahan organik yang mengandung bahan

sensitizer alami dapat disebut biosensitizer. Bahan biosensitizer dapat diperoleh dengan mengekstrak daun cengkih dan dianalisis secara fitokimia sehingga menghasilkan senyawa fenolik, flavonoid dan tanin dengan menggunakan reagen tertentu dan oleh bantuan sinar ultra violet (UV) dari cahaya matahari.

Senyawa fenolik, flavonoid, tannin merupakan bahan organik yang diekstrak dari limbah pertanian, seperti daun cengkih, apabila hasil ekstrak dikenai cahaya matahari, bahan organik tersebut dapat bertindak sebagai bahan sensitizer alami (biosensitizer). Bahan sensitizer alami dengan bantuan cahaya UV dapat bertindak sebagai penyumbang/donor elektron. Bahan sensitizer alami dapat digunakan untuk proses fotoreduksi besi yaitu dengan memanfaatkan peran sumbangan electron dari ekstrak untuk mengubah ion ferri ( $Fe^{+3}$ ) menjadi ion ferro ( $Fe^{+2}$ ). Kepekaan sinar UV dari matahari terhadap senyawa metabolit sekunder disebut sensitizer. Bahan sensitizer adalah suatu bahan organik yang mengandung komponen fenolik yang bersifat sangat peka/sensitive terhadap cahaya sinar UV dari matahari. Ketika komponen fenolik dikenai sinar UV, komponen fenolik akan mengalami perubahan sehingga dapat bertindak sebagai donor elektron/pemberi sebuah elektron. Sebuah elektron dapat disumbangkan kepada ion besi/ion ferri pada reaksi fotoreduksi besi  $Fe^{+3}$  dan  $Fe^{+2}$ . Keberadaan besi di alam dalam bentuk ion ferri sedangkan hanya ion ferro yang dapat diserap oleh akar tumbuhan untuk kelangsungan hidupnya. Unsur besi adalah unsur hara mikro namun harus tersedia dalam tanah dan sangat esensial bagi tumbuhan.

Komponen fenolik yang bertindak sebagai donor elektron merupakan ligan pengikat yang kuat apabila berinteraksi dengan atom logam misalnya Fe, akan membentuk senyawa kompleks/khelasi. Senyawa kompleks adalah senyawa yang terbentuk dari sebuah atom pusat yaitu sebuah atom logam dan ligan pengikat yang berasal dari komponen fenolik yang diekstrak dari limbah pertanian. Bahan metabolit sekunder yang bersifat polar dan semipolar dapat diekstraksi dengan pelarut akuades dan pelarut organik yang bersifat polar, seperti metanol, etanol dan acetone.

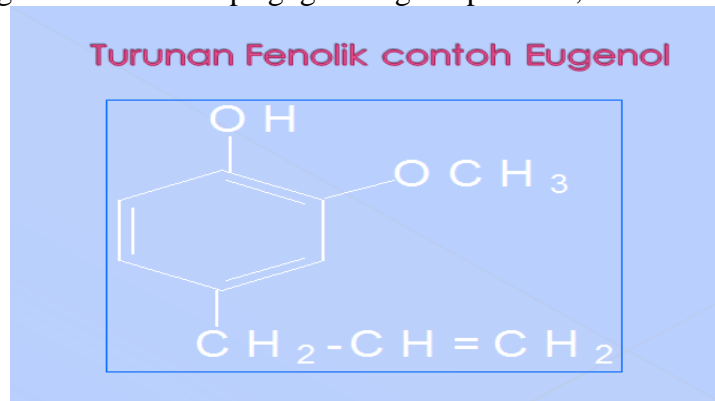
Tanaman memerlukan makanan atau (plant nutrient) yang disebut unsur hara tanaman, yang berbeda dengan manusia yang dapat menggunakan bahan organik sebagai bahan makanan, sedangkan pada tanaman menggunakan bahan anorganik untuk memperoleh energi bagi pertumbuhannya. Keberadaan unsur hara di alam, yang dapat diserap oleh tanaman sangat mempengaruhi produksi suatu tanaman, seperti unsur karbon, hidrogen, dan oksigen yang diperoleh dari udara dan air yang merupakan unsur esensial bagi pertumbuhan tanaman. Menurut Foth (1984) ketersediaan unsur hara dalam tanah yang dimanfaatkan oleh tumbuhan bergantung pada senyawa faktor atau humus dan pH tanah. Nilai pH (keasaman) tanah merupakan faktor yang penting dalam mempengaruhi kelarutan suatu unsur dalam tanah. Bila tanah memiliki keasaman yang tinggi akan mempengaruhi ketersediaan beberapa unsur hara, yang dapat menyebabkan peningkatan kelarutan aluminium (Al) dalam tanah, yang akan mengakibatkan toksik bagi tanaman. Chandler dan Silva (1974) menyatakan bahwa konsentrasi nitrogen, fosfor dan kalium pada daun kedelai akan berkurang dengan adanya peningkatan konsentrasi aluminium. Sedangkan Foth (1984) menyatakan bahwa keracunan aluminium akan mengurangi penyerapan unsur hara, salah satunya adalah unsur besi (Fe). Unsur besi memegang peranan penting dalam sistem enzimatik pada sintesis klorofil. Bila terjadi defisiensi besi akan menimbulkan gejala klorosis pada daun tanaman akan berwarna kuning terang, dan akan terlihat pada daun yang lebih muda. Pada area di antara urat daun sebagian besar akan terpengaruh dan urat daun tetap berwarna gelap, kondisi ini disebut klorosis (Foth, 1984).

Secara umum tanaman mengambil besi dari alam dalam bentuk ion  $Fe^{2+}$ , tetapi ketersediaan besi di alam dalam bentuk ion  $Fe^{3+}$ . Oleh karena itu ion  $Fe^{3+}$  harus direduksi lebih dahulu menjadi ferro ( $Fe^{2+}$ ), agar dapat berasosiasi dengan suatu senyawa

factor (Brown,1969). Reaksi reduksi dan oksidasi (redoks) logam dapat terjadi pada hampir semua jenis tanah. Kondisi reaksi redoks logam dalam tanah akan mempengaruhi stabilitas senyawa-senyawa mangan dan besi. Menurut Aiken dkk. (1985) senyawa faktor dalam tanah dapat diklasifikasikan menjadi 3 fraksi yaitu: (1) humin; fraksi yang tidak larut dalam larutan asam maupun basa, (2) asam humat; fraksi yang larut dalam basa dan mengendap dengan pengasaman (3) asam fulvat; fraksi yang larut dalam larutan asam maupun dalam larutan basa. Menurut Flaig dkk. (1975) senyawa faktor atau senyawa humat memiliki kemampuan untuk mereduksi beberapa ion logam yang mudah teroksidasi. Dalam senyawa humat banyak terdapat gugus yang dapat dijadikan sebagai donor elektron, seperti gugus  $\text{OH}^-$  pada senyawa fenol dan gugus yang dapat bertindak sebagai akseptor elektron, yaitu gugus kuinon.

Pada reaksi fotosintesis, tanaman mengumpulkan karbon yang ada di atmosfer yang memiliki kadar yang rendah, bila karbon berikatan dengan air dari udara akan diubah menjadi bahan organik oleh bantuan sinar matahari membentuk klorofil. Unsur yang diserap untuk pertumbuhan dan metabolisme tanaman dinamakan unsur hara tanaman. Mekanisme perubahan unsur hara tanaman menjadi senyawa organik atau energi disebut metabolisme. Fungsi unsur hara tanaman tidak dapat digantikan oleh unsur lain dan apabila tidak terdapat suatu unsure hara tanaman, kegiatan metabolisme akan terganggu bahkan berhenti sama sekali. Warna daun yang mengalami defisiensi besi akan menjadi kekuning-kuningan dan warna tulang daun menjadi lebih gelap sehingga warna lamina dan tulang daun menjadi lebih kontras. Pada tanaman tertentu, warna daun pucuk menjadi keputih-putihan.

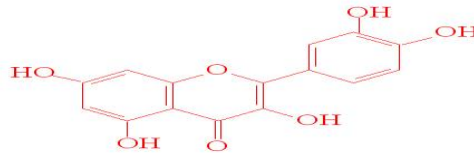
Interaksi ion logam baik divalen maupun trivalen dengan gugus fungsional dalam senyawa fenolik dengan medium air pada pH mendekati 7 (Stevenson, 1994). Menurut Suryanto (2008) senyawa eugenol dengan rumus kimia  $\text{C}_3\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{OCH}_3$  merupakan senyawa fenolik yang memiliki beberapa gugus fungsi seperti alil, hidroksida dan metoksi.



Gambar 1. Struktur Eugenol

Analisis konsentrasi senyawa fenolik dilakukan untuk mengetahui potensi biosensitizer dalam suatu ekstrak. Total senyawa fenolik dalam ekstrak tumbuhan atau dalam limbah pertanian, ditentukan berdasarkan kemampuan senyawa fenolik dalam ekstrak yang dapat bereaksi dengan asam fosfomolibdat-fosfotungstat dalam reagen Folin-Ciocalteu yang berwarna kuning akan mengalami perubahan warna menjadi warna biru (Suryanto, 2008). Menurut Markham (1988) diperkirakan sekitar 2% dari produksi karbon sebagai hasil fotosintesis pada tumbuhan diubah menjadi senyawa flavonoid atau senyawa turunannya. Sebagian besar senyawa tannin juga berasal dari flavonoid. Jadi flavonoid merupakan salah satu golongan fenol alam yang terbesar, karena senyawa flavonoid terdapat dalam semua tumbuhan hijau. Suryanto (2008) senyawa flavonoid memiliki efek terhadap kesehatan yakni dapat mencegah pendarahan kulit sekaligus sebagai antibiotik

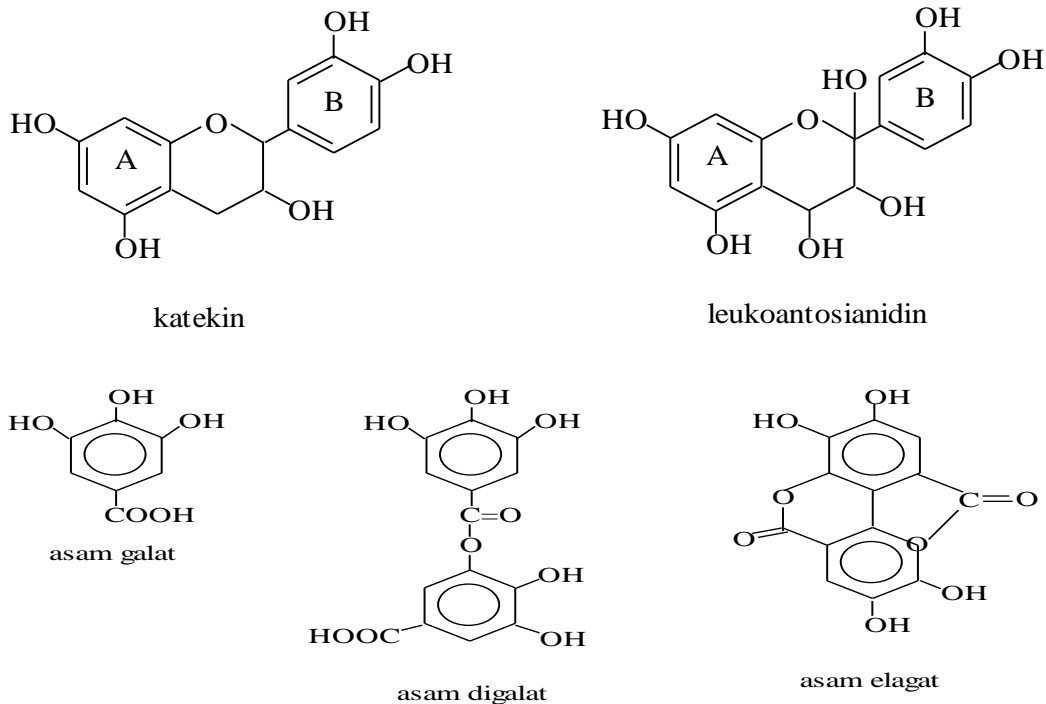
alami, seperti terdapat pada daun rumput macan (*Lantana camara* L). Senyawa flavonoid dapat diekstraksi dengan menggunakan air panas atau etanol yang menghasilkan warna merah yang menandakan adanya flavonoid sebagai akibat reduksi oleh asam klorida dan magnesium.



Gambar 2. Flavonoid

Senyawa tanin dibagi menjadi dua golongan senyawa dan tiap golongan senyawa dapat memberikan reaksi warna yang berbeda terhadap senyawa ferriklorida ( $\text{FeCl}_3$ ) 1%. Golongan senyawa tanin terhidrolisis akan menghasilkan warna biru kehitaman dan tanin terkondensasi akan menghasilkan warna hijau kehitaman. Pada saat penambahannya diperkirakan senyawa  $\text{FeCl}_3$  akan bereaksi dengan salah satu gugus hidroksil yang terdapat pada senyawa tanin, hasil reaksi itulah pada akhirnya dapat menimbulkan warna. Penggunaan senyawa  $\text{FeCl}_3$  secara meluas untuk mengidentifikasi senyawa fenolik termasuk tanin.

Hasilnya menunjukkan bahwa keberadaan senyawa fenolik terlarut dapat mempercepat reaksi pelarutan fotoreduktif oksida besi. Menurut Harborne (1987) komponen organik dapat berfungsi sebagai agen pengkhelat logam karena adanya satu gugus karboksil dan dua gugus hidroksil yang berdekatan bereaksi dengan ion logam membentuk suatu kompleks yang stabil. Potensi tersebut ditunjukkan oleh posisi gugus hidroksilnya yang mampu menangkap radikal bebas dengan cara mengkhelat Fe sekaligus menstabilkan Fe. Karena tanin dapat mengkompleks ion logam berat/ion  $\text{Fe}^{+3}$ .



Gambar 3. Struktur Tannin

## BAHAN DAN METODE

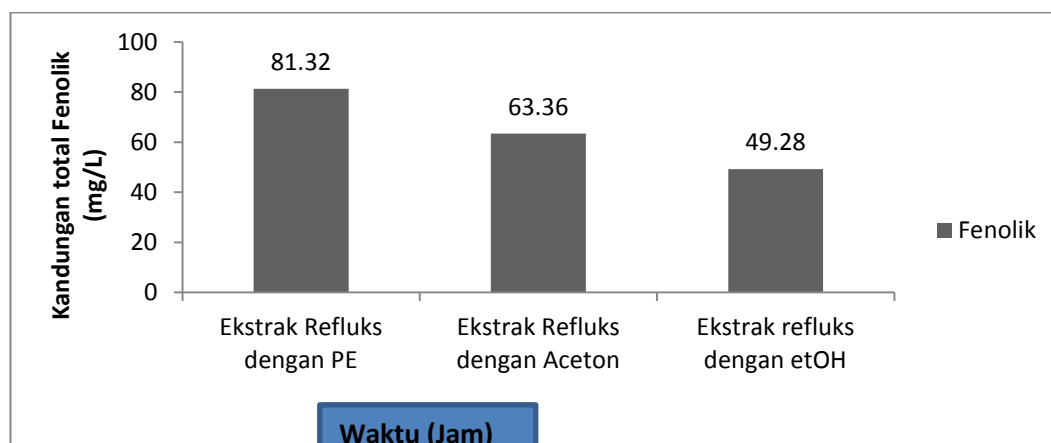
Sampel yang digunakan adalah daun cengkih yang diperoleh dari Kabupaten Minahasa Provinsi Sulawesi Utara. Sampel dikeringanginkan, diblender kering dan diekstrak secara refluks, dengan pelarut:  $C_2H_5OH$ ; Petroleum eter dan Aceton. Bahan kimia yang digunakan: seperti : aquades;  $CH_3OH$ ; reagen Folin Ciocalteu 50 %;  $Na_2CO_3$  2%; aluminium klorida 2%; HCL pekat;  $C_2H_5OH$ ; vanillin 4%; Petroleum eter (PE), Aceton.

Operasional penelitian dilakukan di laboratorium Kimia Advance FMIPA Universitas Sam Ratulangi Manado. Penentuan konsentrasi ekstrak ditentukan menurut metode Folin Ciocalteu (Conde. Et., 1997). Larutan ekstrak sebanyak 0.1 mL dimasukkan ke dalam tabung reaksi dan ditambah dengan 0,1 mL reagen Folin Ciocalteu 50 %. Campuran tersebut divorteks selama 3 menit dan ditambah dengan 2 mL Selanjutnya campuran diinkubasi dalam ruang gelap selama 30 menit. Analisis secara kualitatif senyawa flavonoid menggunakan metode Meda *et al.* (2005). Sebanyak 2 mL sampel ditambahkan dengan 2 mL aluminium klorida 2% yang telah dilarutkan dalam etanol, kemudian divorteks. Analisis secara kualitatif senyawa tanin pada sampel ditentukan menurut metode Julkunen-Titto (1985). Sebanyak 0,1 mL larutan sampel dimasukkan ke dalam tabung reaksi yang dibungkus dengan aluminium foil, kemudian ditambahkan dengan 2 mL larutan vanillin 4% (b/v) dalam methanol dan divorteks. Selanjutnya larutan ditambahkan dengan 1 mL HCL pekat dan divorteks lagi.

## HASIL

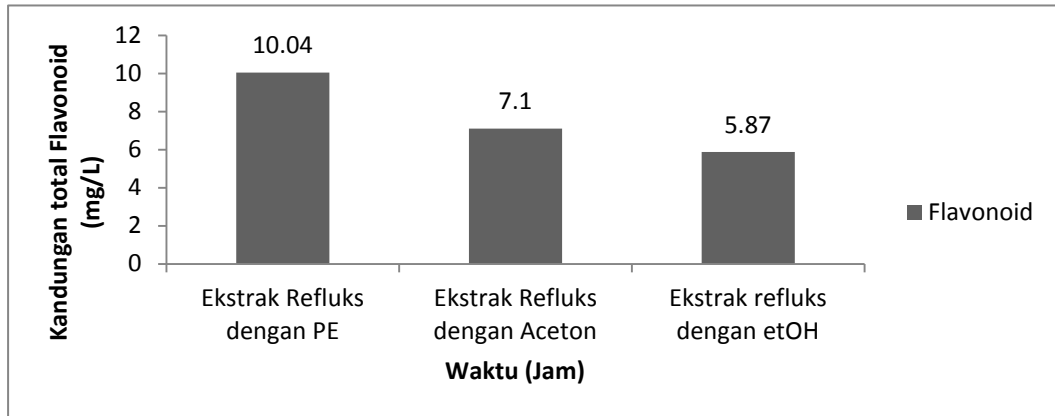
### Kandungan Fenolik

Total konsentrasi fenolik ekstrak limbah daun cengkih diekstrak menggunakan pelarut PE, aceton dan etanol 80%. Total kandungan fenolik dari ekstrak limbah tanaman (Gambar 4).



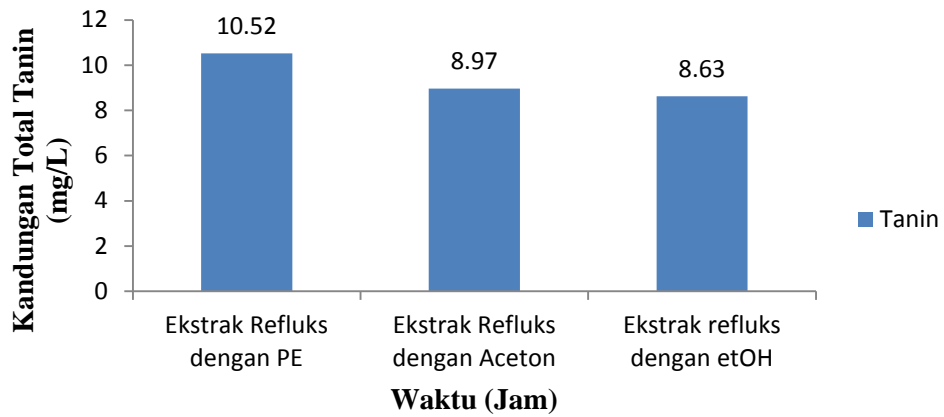
Gambar 4. Kandungan total Fenolik (mg/L)

Total kandungan flavonoid dari ekstrak limbah daun cengkeh(Gambar 5).



Gambar 5. Total kandungan flavonoid

Kandungan total tanin dari ekstrak limbah tanaman yang dihasilkan, dapat dilihat pada gambar 6.

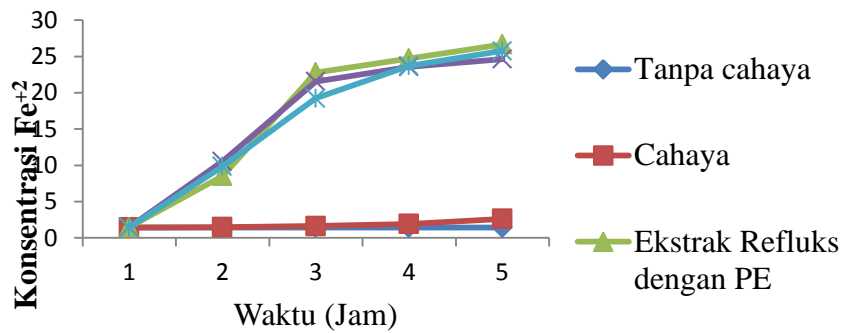


Gambar 6. Kandungan total tanin(mg/L)

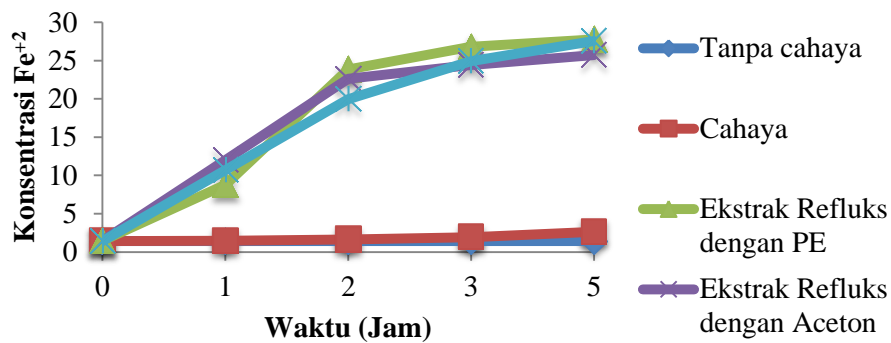


Gambar 7. Kotak cahaya untuk Fotoreduksi

### Penggunaan Lampu Ultraviolet (UV)



Gambar 8. Fotoreduksi Lampu UV



Gambar 9. Fotoreduksi dengan lampu *Flourescent*

## PEMBAHASAN

Berdasarkan hasil analisis menunjukkan bahwa kandungan total fenolik tertinggi terdapat pada ekstrak PE sebesar 81,32 mg asam galat/L sampel, diikuti oleh ekstrak acetone sebesar 63,36 mg asam galat/L sampel, dan ekstrak etanol sebesar 49,28 mg asam galat/L sampel. Kandungan total fenolik tertinggi pada ekstrak PE disebabkan karena sebagian senyawa fenolik dalam ekstrak PE lebih banyak larut dalam sistem tersebut, dan rendahnya kandungan fenolik pada ekstrak etanol kemungkinan disebabkan adanya faktor-faktor yang dapat menurunkan komponen fenolik untuk mendonorkan atom hidrogennya.

Kandungan fenolik dalam ekstrak limbah tanaman daun cengkeh dinyatakan sebagai standar asam galat (mg/kg). Asam galat digunakan sebagai larutan standar karena senyawa asam galat mempunyai gugus hidroksil dan ikatan rangkap yang terkonjugasi pada masing-masing cincin benzena yang menyebabkan senyawa ini sangat efektif untuk membentuk senyawa kompleks dengan reagen Folin-Ciocalteu, sehingga reaksi yang terjadi lebih sensitif dan intensif (Julkunen-Titto, 1985). Kandungan total fenolik dalam ekstrak ditentukan berdasarkan kemampuan senyawa fenolik dalam ekstrak limbah tanaman yang bereaksi dengan asam fosfomolibdat-fosfotungstat dalam reagen Folin-Ciocalteu (berwarna kuning) yang menghasilkan senyawa kompleks yaitu molibdenum-tungstat berwarna biru. Warna kuning pada reagen Folin-Ciocalteu akan mengalami perubahan warna menjadi biru karena adanya reaksi dengan ekstrak. Semakin tua intensitas warna larutan menunjukkan senyawa fenolik dalam ekstrak semakin besar (Julkunen-Tiito, 1985).

Penentuan kandungan total fenolik ini bertujuan untuk mengetahui potensi senyawa fenolik dari ekstrak limbah tanaman daun cengkeh untuk mereduksi  $Fe^{+3}$  menjadi  $Fe^{+2}$ . Aiken *et al* (1985), mengindikasikan bahwa senyawa fenolik memiliki kemampuan dalam untuk mereduksi beberapa ion logam teroksidasi. Dalam senyawa fenolik banyak terdapat



gugus yang dapat dijadikan sebagai donor elektron seperti gugus OH fenol. Tinggi rendahnya kandungan total fenolik dalam ekstrak limbah tanaman berhubungan langsung dengan aktivitasnya sebagai penyumbang elektron dalam fotoreduksi  $\text{Fe}^{+3}$ .

Total konsentrasi flavonoid ekstrak limbah daun cengkih diekstrak menggunakan pelarut Petroleum eter (PE), aceton dan etanol 80%. Total kandungan flavonoid dinyatakan sebagai standar kuersetin dalam mg/kg ekstrak. Berdasarkan hasil analisis menunjukkan bahwa kandungan total flavonoid tertinggi terdapat pada ekstrak PE sebesar 10,04 mg kuersetin/L sampel, diikuti oleh ekstrak aceton sebesar 7,10, dan ekstrak etanol sebesar 5,87. Total kandungan flavonoid yang tinggi pada ekstrak mungkin disebabkan sebagian senyawa flavonoid pada ekstrak lebih banyak larut dalam sistem tersebut.

Menurut Berlett *et al*, (2001), flavonoid dapat mengamankan sel dari senyawa oksigen reaktif (ROS) dan mampu mengkhelat Fe. Komponen organik tersebut dapat berfungsi sebagai agen pengkhelat Fe karena adanya gugus karboksil dan satu gugus fenolik atau dua gugus karboksil yang berdekatan bereaksi dengan ion Fe membentuk suatu kompleks yang stabil. Hasil ini menunjukkan adanya hubungan yang positif antara kandungan flavonoid dan kandungan fenolik dari ekstrak limbah tanaman. Dari hasil pengujian, sampel berwarna kuning-oranye yang menunjukkan adanya senyawa flavonoid dalam sampel. Menurut yen dan Duh (1994), makin cepat nilai absorbansi turun, makin potensial flavonoid tersebut dalam mendonorkan hidrogen.

Kandungan total TaninTotal konsentrasi tannin ekstrak limbah daun cengkih diekstrak menggunakan pelarut Petroleum eter (PE), aceton dan etanol 80%. Penentuan kandungan total tanin dinyatakan sebagai standar katekin dalam mg/kg ekstrak. Total kandungan tanin dari ekstrak daun cengkeh (Gambar 6). Berdasarkan hasil analisis menunjukkan bahwa kandungan total tanin tertinggi terdapat pada ekstrak PE sebesar 10,52 mg katekin/L sampel, diikuti oleh ekstrak Aceton sebesar 8,97, dan ekstrak etanol sebesar 8,63 mg katekin/L sampel. Total kandungan tanin yang tinggi pada ekstrak mungkin disebabkan sebagian senyawa tanin pada ekstrak lebih banyak larut dalam sistem tersebut.

Analisis kandungan besi tereduksi pada ekstrak tanaman daun cengkih dengan menggunakan lampu UV, diambil cuplikan sebanyak 2 mL ekstrak setelah dichayai kemudian direaksikan dengan 2,2 bipyridin 0.070% membentuk kompleks warna orange-pink, lalu dibaca pada spektrofotometer UV-Vis dengan panjang gelombang 520 nm. Hasil analisis kandungan besi tereduksi dapat dilihat pada gambar 4. Berdasarkan hasil analisis menunjukkan bahwa ekstrak tanaman daun cengkih yang diekstrak dengan beberapa pelarut setelah dikenakan cahaya selama 5 jam, ekstrak PE memiliki kemampuan terbesar dalam mereduksi  $\text{Fe}^{+3}$  menjadi  $\text{Fe}^{+2}$  yaitu sebesar: 26,67 ppm, diikuti ekstrak aceton sebesar: 24,63, dan ekstrak etanol sebesar: 24,63mg/L. Hasil ini berbanding lurus dengan hasil kandungan total fenolik yang di dapat dari ekstrak limbah tanaman dan hasil ini juga memberikan masukan yang sangat positif dalam pemanfaatan fenolik dari ekstrak limbah tanaman sebagai pereduksi  $\text{Fe}^{+3}$  menjadi  $\text{Fe}^{+2}$ . Menurut Buckman (1982), fenolik merupakan kelat yang mantap sehingga besi terlindungi dari reaksi tanah dan akan mudah bermobilisasi dan diserap oleh tanaman.

Ion  $\text{Fe}^{+3}$  dari larutan ammonium besi(III) sulfat (bening kekuningan) telah mengalami reduksi menjadi  $\text{Fe}^{+2}$  dalam ekstrak limbah tanaman, hal ini ditunjukkan dengan adanya perubahan warna larutan menjadi pink agak terang. Dari hasil ini juga menunjukkan bahwa ekstrak yang dichayai memperlihatkan pengaruh mereduksi kandungan besi sangat besar dibandingkan dengan ekstrak yang tanpa dichayai. Adanya induksi cahaya UV semakin mempercepat pemutusan gugus OH dari senyawa fenolik yang selanjutnya disumbangkan kepada kation besi.

Analisis kandungan besi tereduksi pada lampu *fluorescent* di lakukan sama halnya pada lampu UV, diambil cuplikan sebanyak 2 mL ekstrak setelah dichayai kemudian

direaksikan dengan 2,2 bipiridin 0.070% membentuk kompleks warna orange-pink, lalu dibaca pada spektrofotometer UV-Vis dengan panjang gelombang 520 nm. Hasil analisis ditunjukkan pada gambar 5. Berdasarkan gambar tersebut dapat dilihat bahwa hasil yang diperoleh tidak berbeda dengan lampu UV, namun kemampuan ekstrak limbah tanaman pada lampu *fluorescent* untuk mereduksi besi cenderung naik angkanya, bisa dilihat berturut-turut ekstrak PE yang memiliki kemampuan terbesar dalam mereduksi  $Fe^{+3}$  menjadi  $Fe^{+2}$  yaitu sebesar: 27,79mg/L diikuti ekstrak etanol sebesar: 27,55, dan ekstrak acetone sebesar: 25,71 mg/L.

Kemampuan terbesar pada ekstrak PE dalam mereduksi besi yang dicahaya dengan lampu *fluorescents*, disebabkan karena molekul yang menyusun senyawa fenolik pada ekstrak PE memerlukan energi yang lebih sedikit dalam mengeksitasi elektronnya dibandingkan dengan ekstrak lain, sehingga menyerap energi yang panjang gelombang yang lebih panjang, dan energi yang dihasilkan oleh sumber cahaya *fluorescents* sebanding dengan energi yang dibutuhkan untuk mempromosikan elektronnya. Menurut Fessenden dan Fessenden (1997), panjang gelombang ultraviolet (UV) atau cahaya tampak bergantung pada mudahnya eksitasi elektron. Molekul-molekul yang memerlukan lebih banyak energi untuk promosi elektronnya akan menyerap pada panjang gelombang yang lebih pendek, sedangkan molekul-molekul yang memerlukan energi yang lebih sedikit akan menyerap pada panjang gelombang yang lebih panjang.

## KESIMPULAN

Kandungan total fenolik, flavonoid dan tannin tertinggi terdapat pada ekstrak PE bila dibandingkan dengan ekstrak acetone dan etanol. Dalam mereduksi  $Fe^{+3}$  menjadi  $Fe^{+2}$  menunjukkan bahwa ekstrak daun cengkih yang diekstrak dengan beberapa pelarut setelah dikenakan cahaya dengan lampu UV selama 5 jam, ternyata kemampuan terbesar dalam mereduksi  $Fe^{+3}$  menjadi  $Fe^{+2}$  adalah ekstrak PE. Sedangkan ekstrak daun cengkih pada lampu *fluorescent* untuk mereduksi besi cenderung naik angkanya, ekstrak PE yang memiliki kemampuan terbesar dalam mereduksi  $Fe^{+3}$  menjadi  $Fe^{+2}$ . Ekstrak limbah daun cengkih pada lampu *fluorescent* untuk mereduksi besi cenderung naik angkanya. Perlu dilakukan pengujian total fenolik, flavonoid dan tannin serta fotoreduksi besi pada limbah pertanian lainnya.

## DAFTAR PUSTAKA

- Aiken, G. R., D.M. McKnight, R.L. Wershaw., dan P. MacCarthy, 1985, "Humic Substances in Soil Sediment and Water : Geochemistry, Isolation, and Characterization", John Willey & Sons, New York. P: 23-27
- Blesa, M. A., dan Matijevic, E., 1989, "Characterization of New Iron Oxides, Oxohydroxides, and Hydrous Oxides in Aqueous Media", Elsevier Science Publisher B. V., Burda, S. Oleszek, W. 2001. Antioxidant and Antiradikal Activities of Flavonoid. J. Agric Food Chem (49):2774-2779.
- Burda, S. Oleszek, W. 2001. Antioxidant and Antiradikal Activities of Flavonoid. J. Agric Food Chem (49):2774-2779.
- Choe, E. Huang, R. D.B. Min. 2005. Chemical Reaction and Stability of Riboflavin in Foods. J. Food Sci. 70:28-36.
- Conde, E., E. Cadahia, M.C. Garcia-Vallejo, B.F.D. Simon, dan J.R.G. Adrados. 1997. Low Molecular Weight Polyphenol in Cork of Quercus Suber. J. Agric Food Chem. (45): P: 2695-2700

- Cook, N.C., SaMMAN., 1996. Flavonoids, Chemistry, Metabolism, Cardioprotective Effect and Dietary Sources. *Nutr. Biochem*, 7 :66-76.
- DeRosa, M.C., Crutchley, R.J., 2002. Photosensitized Singlet Oxygen and Its Applications. *Coordination Chemistry Reviews*. P 233-234, 31-371.
- Eary, I. E., dan Ray, D., 1991, "Chromate Reduction by Subsurface Soils Under Acidic Conditions" *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 55 P : 676-683
- Foth, H.D., 1984, "Fundamental of Soil Science", Jhon Willey & Sons, New York.
- Goodman, B. A dan Chesshire, M V., 1982, "Reduction of Molybdate by Soil Organic Matter : EPR evidence for formation of Both Mo(V) and Mo(III)", *Nature*, 299 : P: 618-620.
- Harbone, J.B., 1987. *Metode Fitokimia, Penuntun Cara Modern Menganalisis Tumbuhan*. Terjemahan K. Phmawinata dan I. Soediro, ITB. Bandung.
- Jean- Francois Rontani, 1996., Photodegradation of Chlorophyl Phytyl Chain in Senescent of Hieger Plants., JEAN-FRANCOIS RONTANI,\* PHILIPPE CUNY and VINCENT GROSSI Centrd'Oc~anologie de Marseille, URA 41 Facult6 des Sciences de Luminy, case 901 13288, Marseille, France. *J. Phytochemistry*, Vol. 42, No. 2, pp. 347-351,
- Julkunen-Tiitto, R. 1985. Phenolics Constituents in the Leaves of Northern Willows: Methods for the Analysis of Certain Phenolics. *J. Agric. Food Chem.* 33 P : 213-217.
- Kojong, N., Monintja, J., Wehantow, F., Paendong, E., 2010. Phytochemical Analysis And Free Scavenging Activity From Tuis (*Nicolaia speciosa*, HORAN). *J. Chemistry Progress*. FMIPA Universitas Sam Ratulangi Manado. ISSN: 1979-5920 Volume 3 Nomor 1: 42-45.
- Laulhere, J.P., Laboure, A.M., Briat, J.F., 1990. Photoreduction and Incorporation of Iron Into Ferritins. *Laboratoire de Biologie Moleculaire Vegetale, C.N.R.S. U.R.A. 1178, University Joseph Fourier, B.P. 53X. Biochem.J.* 269, 79-84.
- Markham, K.R., 1988. *Cara Mengidentifikasi Flavonoid*. Divisi Kimia Departemen Penelitian Ilmu Pengetahuan dan Industri. Petone Selandia Baru. Penerbit ITB Bandung.
- Meda, A., Lamien, C. E., Romito, M., Millogo, J., Nacoulma, O. G. 2005. Determination of the Total Phenolic, Flavonoid, and Proline Contents in Burkina Fasan Money, as well as their Radical Scavenging Activity. *J. Food Chem.* 91P : 571-577.
- Mursyidi, A., 1990. *Analisis Metabolit Sekunder*. Universitas Gadjah Mada. Yogyakarta.
- Olatunji, K.J. 2009. Organic Matter and Nutrients Depletion in Soil of Itakpe Iron Ore Deposit Area of Kogi State, Nigeria. Department of Mineral Resources Engineering. Wara State Polytechnic. Ilorin, Nigeria. *Research J. of Applied Scie* 4(1): 17-19, 2009 ISSN : 1815-932X
- Rorong, J.A., 2011. Sudiarso., Prasetya, B., Polii-Mandang, S., 2011. Analisis Fitokimia Eceng Gondok (*Eichhornia crassipes*) dan Jerami Padi (*Oryza sativa*) Sebagai Biosensitizer Untuk Fotoreduksi Besi. Prosiding Seminar Nasional Himpunan Kimia Indonesia - FMIPA Universitas Negeri Surakarta Solo.
- Rorong, J.A., 2011. Sudiarso., Prasetya, B., Polii-Mandang, S., 2011. Analisis Fitokimia Limbah Pertanian Daun Cengkih (*Eugenia aromatica*) Sebagai Biosensitizer Untuk Fotoreduksi Besi. Prosiding Seminar Nasional Himpunan Kimia Indonesia - FMIPA Universitas Negeri Surabaya.
- Rorong, J.A., 2012. Analysis of Fe<sup>+2</sup> in Soil and Cabbage Green Leaf (*Brassica juncea*) Phenolic Extract With Giving As Electron Donor On The Biosensitizer –Iron Photoreduction Process. *J. Tanah Tropika Universitas Lampung*.
- Rorong, J.A., 2012. Phytochemical Analysis of Eceng Gondok (*Eichhornia crassipes* solms) Of Agriculture Waste As Biosensitizer For Ferri Photoreduction Process. *J. International Agrivita*. Universitas Brawijaya Malang.

- Rorong, J.A., 2012. Mekanisme dan Kinetika Quenching Oksigen Singlet dari Senyawa Fenolik Daun Cengkih Terhadap Fotooksidasi yang Disensitasi Oleh Eritrosin. *Jurnal Teknologi Pertanian Agritech: Penulis Anggota; ISSN:0216-0455;Vol.32. No.2. Mei 2012; Hal. 117-125. Terakreditasi: No.83/DIKTI/Kep/2009. Hal.117-125.*
- Rorong, J.A., 2012. Phytochemical Analysis of Water Hyacinth (*Eichhornia crassipes*) Of Agriculture Waste As Biosensitizer For Ferri Photoreduction. *Agrivita Journal of Agricultural Science. Faculty of Agriculture, University of Brawijaya Malang. Penulis Utama ; ISSN ;0126-0537 Vol. 34. No.30 Juni 2012 ;Hal 152-160. Terakreditasi: No. /DIKTI/Kep /2009. Hal.152-160.*
- Rorong, J.A., 2012. Ferro Content in Soil and Mustard Leave (*Brassica juncea*) Treated by Agricultural Waste on the Biosensitizer –Iron Production. *Jurnal Tanah Tropika. Penulis Utama, ISSN 1979-7788; Vol. 17 No.3, September 2012.; Hal. 211-218. Terakreditasi: No.51/DIKTI/Kep/2010. Hal.211-218.*
- Rorong, J.A., 2013. Analysis of Ferrous Ion Species In Agriculture Waste As Biosensitizer In Iron Photoreduction Process. *Proceeding International: International Conference of the Indonesian Chemical Society. UII Yogyakarta, 2013 Penulis Tunggal, ISBN: 978-979-96595-4-5; Hal. 332-356*
- .Saragih, B.C., 2002, “Isolasi Asam Humat dan Aplikasinya Sebagai Sensitizer Dalam Fotoreduksi Fe(III)”, Program Pasca Sarjana, UGM, Yogyakarta.
- Skogerboe, R. K., dan Wilson, S. A., 1981, “Reduction of Ionic Species by Fulvic Acid”*J. Anal. Chem.*, 53 P : 228-232.
- Stracke, F., Heupel, Ma., Thiel, E., 1999. Singlet Molecular Oxygen Photosensitized by Rhodamine Dyes: Correlation with Photophysical Properties of the Sensitizers. *University of Siegen, Department of Physical Chemistry II, Adolf-Reichwein-Straße 2, D-57068, Siegen, Germany. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 126 (1999) 51–58.*
- Stevenson, F. J., 1994, “Humus Chemistry :Genesis, Composition, Reactions”, John Willey & Sons Inc., New York.
- Sorata, Y., Takahama, U., Kimura, M., 1984. Protective Effect of Quercetin and Rutin On Photosensitized Lysis of Human Erythrocytes In The Presence of Hematoporphyrin. *Department of Pedodontics and Department of Biology, Kyushu Dental College, Kitakyushu 803 (Japan) Biochimica et Biophysica Acta, 799 (1984) 313-317 313 Elsevier BBA21769.*
- Suryanto, E., C. Anwar. 2008. Sintesis Antioksidan 4,6-dialil-2-Metoksifenol Dari Alil Eugenol Melalui Penataan Ulang Claisen. *J. Chemistry Progress. FMIPA Universitas Sam Ratulangi Manado. ISSN: 1979-5920. Volume 1 Nomor 1: 1-8*
- Suryanto, E., 2008. Kimia Oksigen Singlet: Sensitizer, Cahaya dan Reaktivitasnya Terhadap Asam Lemak Tak Jenuh. *J. Chemistry Progress. FMIPA Universitas Sam Ratulangi Manado. ISSN: 1979-5920. Volume 1 Nomor 2: 117-124.*
- Suryanto, E., 2010. Singlet Oxygen Quenching Activities of Phenolic Extract From Lemon Grass Leaves (*Cymbopogon citratus* Stapf) *J. Chemistry Progress. FMIPA Universitas Sam Ratulangi Manado. ISSN: 1979-5920 Volume 3 Nomor 1: 6-12.*
- Sunda, W. G., Huntsman, S.A., dan Harvey, G. R., 1983, “Photoreduction of Manganise Oxides in Seawater and its Geochemical and Biological Implications”, *Nature*, 301 P : 234-236.
- Zhishen, J., Mencheng, T., Jianming, W., 1999. The Determination of Flavonoid Contents in Mulberry and Their Scavenging Effects on Superoxide Radikal. *J. Food Chemistry. 64:555-559*