

Kandungan Kimia dan Bioaktivitas Tanaman Duku

TRI MAYANTI

**KANDUNGAN KIMIA
DAN BIOAKTIVITAS
TANAMAN DUKU**

UNPAD PRESS

TIM PENGARAH

**Ganjar Kurnia
Mahfud Arifin, Engkus Kuswarno
Memed Sueb**

TIM EDITOR

**Wilson Nadeak (Koordinator), Tuhpawana P. Sendjaja
Fatimah Djajasudarma, Benito A. Kurnani
Denie Heriyadi, Wahya, Cece Sobarna ,
Dian Indira**

Judul : *Kandungan Kimia dan Bioaktivitas
Tanaman Duku*
Penulis : **Tri Mayanti**

**UNPAD PRESS
Copyright © 2009
ISBN 978-979-3985-37-4**

PENGANTAR

Puji syukur ke hadirat Allah SWT atas limpahan berkah dan karunia-Nya buku yang berjudul *Kandungan Kimia dan Bioaktivitas Tanaman Duku* ini dapat diselesaikan. Buku ini merupakan kajian mengenai kandungan kimia serta bioaktivitas dari tanaman duku. Pada bab awal dibahas mengenai deskripsi, distribusi, klasifikasi, manfaat serta cara penanaman duku. Pada bab berikutnya dikemukakan mengenai klasifikasi dan biosintesis senyawa triterpenoid, suatu kelompok metabolit sekunder utama yang terdapat dalam tanaman duku. Pada Bab III dibahas mengenai senyawa-senyawa *antifeedant* golongan limonoid, suatu golongan senyawa triterpenoid yang terkandung dalam bagian biji duku. Bab IV menjelaskan mengenai penentuan struktur senyawa-senyawa dalam tumbuhan duku. Bab V dan VI mengemukakan tentang bioaktivitas tanaman duku.

Terwujudnya penulisan buku yang merupakan bagian dari Program Hibah Penulisan Disertasi Program Doktor 2009/2010 ini tidak terlepas dari bantuan berbagai pihak.

Oleh karena itu, penulis menyampaikan ucapan terima kasih kepada:

1. Prof. Dr. Roekmi-'ati Tjokronegoro, Ir; Dr. Unang Supratman, M.S., dan Dr. W. Daradjat Natawigena, M.Si., selaku Pembimbing Disertasi yang telah meluangkan waktu dan pikiran untuk memberikan arahan pada penulisan buku ini.
2. Tim Editor yang telah memberi masukan mengenai tata cara penulisan buku.
3. Pihak Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi Depdiknas yang telah memberikan bantuan dana melalui Program Hibah Penulisan Disertasi untuk Mahasiswa Program Doktor Tahun 2009/2010.
4. Tim Pengarah dan Direktur Program Pascasarjana Universitas Padjadjaran beserta staf yang terkait atas kesempatan serta bantuan teknis pekerjaan dalam melaksanakan Program Hibah Penulisan Disertasi untuk Mahasiswa Program Doktor Tahun 2009/2010.

Mudah-mudahan Allah SWT berkenan menerima serta membalas semua amal kebaikan Bapak/Ibu sekalian.

Penulis menyadari bahwa buku ini belumlah sempurna. Kritik serta saran untuk perbaikan lebih lanjut sangat penulis harapkan. Mudah-mudahan buku ini bermanfaat bagi pembaca.

Bandung, Oktober 2009

Penulis

DAFTAR ISI

	Hal
PENGANTAR	v
DAFTAR ISI	vii
GLOSARI	x
BAB I	
Duku dan Pelbagai Manfaat	1
Sejarah	1
Deskripsi dan Distribusi	2
Klasifikasi	4
Manfaat Tanaman Duku	8
Penanaman Duku	13
Syarat Tumbuh	13
Pedoman Budidaya	14
Pengolahan Media Tanam	17
Teknik Penanaman	18

Pemeliharaan Tanaman	20
Hama dan Penyakit	22
Panen	24
Pascapanen	27
Analisis Ekonomi Budidaya Tanaman	28
Standar Produksi	29
BAB II	
Terpenoid, Kandungan Kimia Utama Tanaman	
Duku	31
Terpen	31
Klasifikasi dan Struktur Terpenoid	32
Biosintesis Terpenoid	33
Biosintesis Terpenoid Jalur Mevalonat (<i>MVA Pathways</i>)	34
Biosintesis Terpenoid Non-Mevalonat (<i>MEP Pathways</i>)	37
BAB III	
Bioaktivitas Limonoid, Suatu Jenis Triterpen	
Dalam Biji Duku	39
Senyawa Limonoid	39
Biosintesis dan Evolusi Limonoid	40
Limonoid Sebagai Substansi Pahit	46
Bioaktivitas Limonoid Terhadap Serangga	47
BAB IV	
Kajian Struktur Kimia Senyawa-senyawa Dalam	
Tumbuhan Duku	55
Kelompok Triterpen Onoceranoid	55
Kelompok Lansiosida	68
Kelompok Dukunolid	70
Kelompok Domesticulid	83

Kelompok Sikloartanoid	90
BAB V	
Aktivitas <i>Antifeedant</i> Tumbuhan <i>Lansium</i>	93
Senyawa <i>Antifeedant</i>	93
Uji Hayati <i>Antifeedant</i>	95
Substrat dan Aplikasi	95
Substrat Alami	96
Substrat Buatan	98
Pengukuran dan Pengamatan	99
Senyawa-senyawa <i>Antifeedant</i> dari Tanaman Duku	99
Senyawa-senyawa <i>Antifeedant</i> dari Tanaman Kokosan	101
 BAB VI	
Bioaktivitas Lain Dari Tanaman Duku	105
Aktivitas Pengendali Serangga	105
Aktivitas Antimalaria	106
Bioaktivitas Lain	110
 DAFTAR PUSTAKA	113
INDEKS	119

GLOSARI

Alkaloid : golongan senyawa organik bernitrogen yang berasal dari tumbuhan dan memiliki berbagai sifat farmakologi. Zat ini digunakan dalam obat-obatan sebagai analgesik atau anestetika.

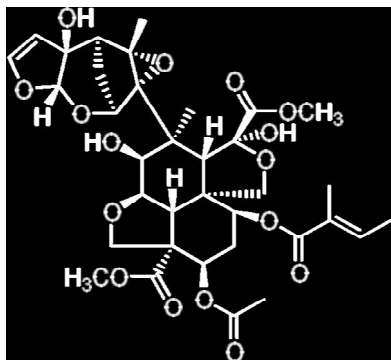
Antifeedant : setiap zat yang dapat menghambat perilaku makan.

Antraknosa : penyakit tanaman dengan gejala timbulnya bercak kecokelatan-cokelatan pada daun atau batang yang disebabkan oleh jamur.

Asetil KoA : molekul koenzim A yang membawa gugus asetil.

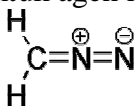
Azadirachtin : metabolit sekunder yang terdapat pada biji pohon neem; tetranortriterpenoid yang mudah teroksidasi

sehingga terdapat gugus fungsi seperti enol eter, asetal, hemiasetal, dan tetraoksiran diganti yang tersubstitusi dengan ester karboksilat.



Dekarboksilasi : reaksi pemindahan gugus karboksil (-COOH) dengan atom hidrogen dari suatu senyawa kimia.

Diazometan : CH_2N_2 , sebuah gas beracun yang digunakan dalam sintesis organik untuk agen metilasi.



Diterpenoid : kelas terpen yang terdiri atas 4 unit isopren.

Epoksidasi : reaksi yang menghasilkan suatu senyawa epoksi seperti konversi etilen untuk etilen oksida.

Essential oil : minyak alam dengan bau khas yang dikeluarkan oleh kelenjar beberapa tumbuhan. Minyak atsiri diekstraksi dari tumbuhan dengan penyulingan uap, ekstraksi dengan pelarut netral dingin.

Fosforilasi : reaksi penambahan gugus fosfat kepada senyawa organik untuk membentuk senyawa fosfat organik.

Hidrogenasi : reaksi kimia dengan hydrogen terutama reaksi adisi, yakni hidrogen mengadisi senyawa tak jenuh.

Hidroksil : Gugus -OH dalam senyawa kimia.

Insektisida : senyawa kimia yang digunakan untuk membasmi serangga.

Isomerisasi : proses pengubahan senyawa kimia yang mempunyai rumus molekul yang sama tetapi berbeda struktur molekulnya atau berbeda susunan atomnya dalam ruang.

Isopren : 2-metil-1,3-butadien, senyawa organik cair dengan rumus $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$. Zat ini merupakan monomer dari karet alam dan unit struktur senyawa terpen.

Karbonil : gugus $\text{C}=\text{O}$ dijumpai pada aldehida, keton, asam karboksilat, dan amida.

Karetonoid : setiap kelas pigmen merah kuning yang terjadi secara alami dalam kloroplas dan kromoplas, termasuk karoten dan xantofil.

Kolesterol : zat kristal putih, $\text{C}_{27}\text{H}_{45}\text{OH}$ ditemukan dalam jaringan binatang yang disintesis oleh hati dan penting sebagai penyusun membran sel dan prekursor untuk hormon steroid.

Kondensasi : reaksi kimia yang dua molekulnya bergabung membentuk molekul yang lebih besar dengan melepaskan molekul kecil misalnya H_2O .

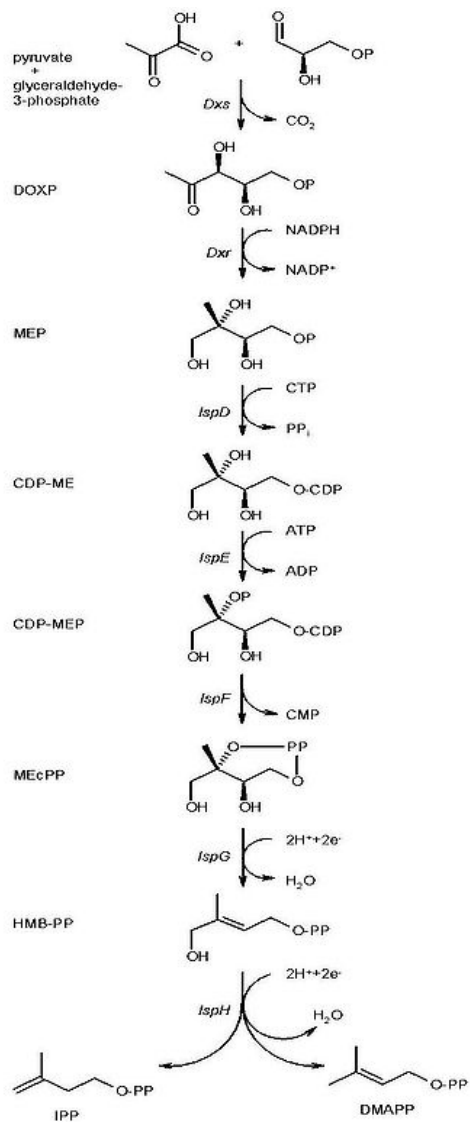
Kromatografi lapisan tipis (TLC) : sebuah teknik kromatografi digunakan untuk memisahkan campuran.

Kromatografi lapis tipis dilakukan pada selembur kaca, plastik, atau aluminium foil, yang dilapisi dengan lapisan tipis bahan adsorben, biasanya silika gel, aluminium oksida, atau selulosa. Lapisan adsorben ini dikenal sebagai fase stasioner.

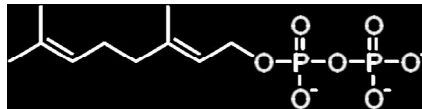
Lakton : senyawa organik siklik yang mengandung gugus $-COO$ sebagai bagian dari cincinnya. Lakton dapat dibentuk melalui reaksi gugus $-OH$ pada salah satu ujung molekul dengan gugus $-COOH$ pada ujung lainnya menghasilkan ester siklik.

Limonoid : zat kimia yang terdiri atas 4 enam anggota cincin dan sebuah cincin furan Limonoid digolongkan sebagai tetranortriterpenoid.

MEP Pathways : 2-C-metil-D-eritritol-4-fosfat atau jalur nonmevalonat berlangsung dalam plastida apikompleksan tanaman, protozoa, dan bakteri.

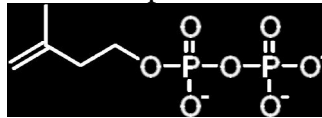


Monoterpenoid : kelas terpen yang terdiri atas dua unit isopren dengan prekursor geranyl pirofosfat (GPP) dan memiliki rumus molekul $C_{10}H_{16}$.

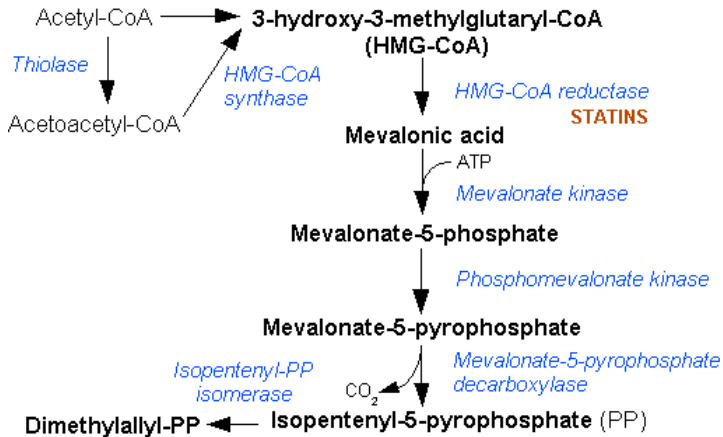


(GPP)

MVA Pathways : jalur mevalonat atau jalur HMG KoA reduktase mevalonat; jalur metabolisme sel yang menghasilkan pirofosfat dimetilalil (DMAPP) dan isopentenil pirofosfat (IPP) yang berfungsi sebagai dasar untuk biosintesis molekul terpenoid.



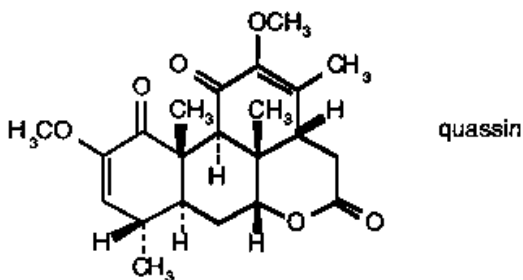
(IPP)



Olefinik : kelompok hidrokarbon jenuh rantai terbuka yang memiliki rumus umum C_nH_{2n} ; alkena dengan hanya satu ikatan rangkap ganda karbon.

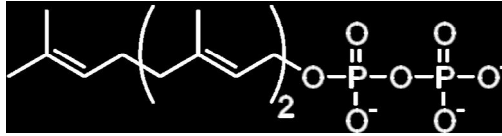
Oleoresin : sebuah campuran alami minyak dan resin yang diambil dari berbagai tanaman seperti pinus atau cemara balsam.

Quassinoid : triterpenoid pahit yang berasal dari euphol oleh hilangnya atom 10 karbon yang diekstrak berupa kristal putih dari pohon quassia. Ambang pahit 0,08 ppm dan 50 kali lebih pahit dari kina.

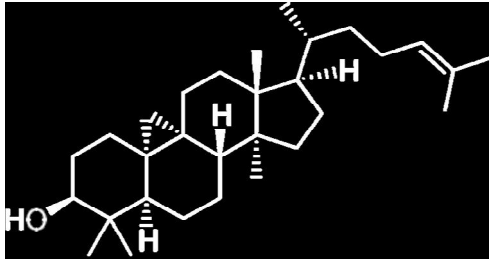


Reduktase : enzim yang mengkatalisis reduksi senyawa organik.

Seskuiterpenoid : kelas terpen yang terdiri atas tiga unit isoprena dan memiliki rumus molekul $C_{15}H_{24}$ dengan precursor berupa farnesil pirofosfat yang merupakan hasil reaksi antara geranyl pirofosfat dan isopentenil pirofosfat.

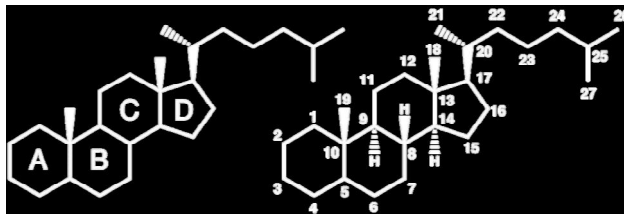


Sikloartenol : prekursor sterol dalam organisme fotosintetik dan tanaman. Biosintesis sikloartenol dimulai dari triterpenoid skualen.



Spektroskopi : teknik analitis yang berkaitan dengan pengukuran interaksi (biasanya penyerapan atau emisi) dari energi radiasi dengan materi dengan hasil berupa spektrum.

Steroid : golongan lipid yang diturunkan dari senyawa jenuh yang memiliki inti dengan empat cincin.



Sterol : sekelompok stroid berdasar alkohol yang mempunyai rantai samping hidrokarbon terdiri atas 8-10 atom karbon.

Terpenoid : sekelompok hidrokarbon tak jenuh yang berada dalam tumbuhan yang terdiri atas satuan isoprena $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHCH}_2$.

1 DUKU DAN

PELBAGAI MANFAAT

Sejarah

Duku (*Lansium domesticum* Corr) merupakan tanaman tropis beriklim basah berupa pohon yang berasal dari Malaysia dan Indonesia (Kalimantan Timur). Dari negara asalnya, duku menyebar ke Vietnam, Myanmar, dan India. Penyebaran duku tidak secepat manggis. Sekarang populasi duku sudah tersebar secara luas di seluruh pelosok nusantara. Ada yang menyebutkan bahwa duku berasal dari Asia Tenggara bagian Barat, Semenanjung Thailand di sebelah Barat sampai Kalimantan di sebelah Timur. Jenis ini masih dijumpai tumbuh liar di wilayah tersebut dan merupakan salah satu buah-buahan budidaya utama. Jenis duku yang banyak ditanam di Indonesia adalah jenis duku unggul seperti duku komering, duku metesih dan duku condet.

Nama lain yang sering digunakan untuk *L. domesticum* adalah *Aglaila dooko* Griffith atau *A. domesticum* (Corr.) Pelegrin. Di dunia ini dikenal tiga macam spesies *Lansium*

yang mirip satu sama lain, yakni duku, langsung, dan pisitan (getahnya paling banyak). Namun, yang terkenal adalah duku dan langsung. Di luar Jawa, duku sering disebut langsung.

Namun, di daerah Jawa, buah langsung sering disebut kokosan. Duku mempunyai banyak varietas, ada yang buahnya besar sekali, tetapi ada pula yang kecil. Ada yang berbiji besar, ada pula yang tidak berbiji, tetapi ada pula yang apomiksis (biji vegetatif). Sentra produksi duku yang penting adalah Palembang, Condet (Jakarta), Karanganyar dan Kulonprogo (Nanggulan). Singosari (Malang) terkenal dengan langsungnya yang tanpa biji. Negara penghasil duku adalah Filipina, Malaysia dan Indonesia.

([http://viozaak.wordpress.com/2008/12/26/budidaya duku](http://viozaak.wordpress.com/2008/12/26/budidaya_duku)).

Deskripsi dan Distribusi

Lansium merupakan salah satu tanaman dari Famili Meliaceae dan merupakan tanaman bergetah dengan sosok tanaman berupa pohon tinggi yang tegak dan menahun. *L. domesticum* Corr merupakan pohon buah dengan tinggi 15 hingga 20 m dan diameter batangnya 35-40 cm. Pada batangnya beralur-alur dalam dan menjulur tinggi (Heyne, 1987).

Kulit batang duku berwarna coklat kehijau-hijauan atau keabu-abuan, pecah-pecah dan bergetah putih. Selain itu, kulit batang ini juga tipis dan agak sulit dilepaskan dari batangnya. Daunnya merupakan daun majemuk ganjil yang tersusun berselang-seling. Setiap rangkaian daun terdapat 5-7 helai anak daun yang berbentuk elips panjang, berpinggir rata, pangkal asimètik dan ujungnya

meruncing (Gambar 1.1) Kedua permukaan daun berwarna hijau tua dan kadang agak kekuningan (Verheij dan Coronel, 1992).

Bunga duku merupakan bunga majmuk tandan. Bentuk bunga seperti mangkuk dan merupakan bunga banci, dalam satu bunga terdapat putik dan benang sari. Kelopak bunga tebal dan berjumlah 5 helai, sedangkan mahkota bunga terdiri dari 4-5 helai dan tebal juga. Bakal buahnya terdiri dari 45 ruang (Verheij dan Coronel, 1992).

Buahnya berupa tandan. Buahya berbentuk bulat atau bulat memanjang dengan diameter berkisar antara 2-4 cm. Di pohonnya, buah duku terdapat dalam tandan. Dalam setiap tandan jumlah buahya amat bervariasi. Kebanyakan buahya beruang 5. Kulit buah duku muda berwarna hijau dan berubah menjadi kuning setelah buah masak (Verheij dan Coronel, 1992). Daging buahya tebal, berwarna putih jernih dan agak transparan, agak kenyal dan rasanya manis atau manis kasaman (Widyastuti, 2000). Buahya paling enak dan kulit buah duku bila buahya masak tidak mengeluarkan getah bila dibuka, bijinya sedikit, kecil dan daging buahya tebal, banyak dan manis (Heyne, 1987). Duku tumbuh liar dan biasanya dibudidayakan di Jawa pada ketinggian kurang dari 1200m (Widyastuti, 2000).

Habitat duku membutuhkan curah hujan 2000-3000 mm per tahun dengan temperatur 25-35°C, membutuhkan musim kemarau selama 3-4 minggu untuk merangsang perkembangan bunga. Duku tumbuh pada ketinggian kurang dari 600 m dengan jenis tanah berupa tanah liat

yang mempunyai pH 5,5-6,6 dan sistem drainasenya baik (Widyastuti, 2000).

Duku dapat tumbuh dan berbuah baik di dataran rendah hingga ketinggian 600 m dpl. Duku dapat tumbuh dan berbuah baik pada tipe tanah latosol, podsolik kuning dan aluvial. Tanaman lebih subur jika ditanam di tempat yang

terlindung. Oleh karena itu, tanaman ini biasanya ditanam di pekarangan atau tegalan, bersama dengan tanaman tahunan lainnya.

Duku toleran terhadap kadar garam tinggi, asalkan tanahnya mengandung banyak bahan organik. Duku juga toleran terhadap tanah masam atau lahan bergambut. Tanaman ini toleran terhadap iklim kering, asalkan kondisi air tanahnya kurang dari 150 cm. Tanah yang terlalu sarang, seperti pada tanah pasir, kurang baik untuk tanaman duku. Namun, tanah berpasir yang mengandung banyak bahan organik dapat digunakan untuk tanaman dukum asalkan diberi pengairan yang cukup.

([http://viozaak.wordpress.com/2008/12/26/budidaya duku](http://viozaak.wordpress.com/2008/12/26/budidaya%20duku))

Klasifikasi

Klasifikasi *Lansium domesticum* Corr var *duku* Hasskl

Kerajaan:	Plantae
Divisi:	Magnoliophyta
Kelas:	Magnoliopsida
Bangsa:	Sapindales (Aninymous, 2003)

Suku: Meliaceae
Marga: *Lansium*
Jenis: *Lansium domesticum* Corr var *duku*
Hasskl (Sunarti, 1987)

Sinonim : *Lansium domesticum* Corr var. *kokossan* Hasskl;
Aglaiia aquea (Jack) Kosterm (Sunarti, 1987).

Nama daerah : kokosan (Sunda), langsep (Jawa), langsung
(Jawa Timur) (Heyne, 1987).

Hasskarl (1844) menyebutkan 3 varietas dari *L. domesticum* yaitu duku (*L. domesticum* Corr var. *duku* Hasskl), pisitan (*L. domesticum* Corr var. *piedjieten* Hasskl) dan kokosan (*L. domesticum* Corr var. *kokossan* Hasskl).

Duku berbuah paling enak, kulit buah bila buahnya masak tidak mengeluarkan getah bila dibuka, bijinya sedikit, kecil dan daging buah tebal, banyak dan manis (Gambar 1.1).

Buah pisitan kecil, bentuknya memanjang dengan sedikit getah dalam kulit buahnya; bijinya besar dan banyak, daging buah tipis dan tidak mengandung banyak cairan serta rasanya sangat asam, buahnya tidak dapat dikupas sehingga isinya harus ditekan keluar.

Kokosan berbuah besar (Gambar 1.2), berbentuk bulat peluru, rasanya enak, bergetah putih dalam kulit buahnya, berbiji kecil dan sedikit, daging buahnya tebal, mengandung cairan dan agak kesam-asaman (Heyne, 1987).



Gambar 1.1. Daun, bunga dan buah duku
(Mabberley *et al.*, 1995)



(a)



(b)

Gambar 1.2. (a) Buah Duku (Bruner, 2003), (b) Buah

Kokosan (koleksi pribadi)

Backer dan Bakhuizen v.d Brink Jr dalam Sunarti (1987) menyatukan takson-takson seputar *L. domesticum* tersebut dalam satu jenis. Oleh karena adanya perbedaan pendapat, maka Kostermans (1966) meneliti lebih lanjut dan menyatakan bahwa *Lansium* merupakan satu rumpun dalam *Aglaia* Lour. Kostermans memberi nama *Aglaia dookoo* Griff (duku), *A. aquea* (Jack) Kosterm. (kokosan) dan *A. domestica* (Corr. Emend. Jack) Pellegrin (pisitan). Sunarti (1987) mendukung pendapat tersebut dengan meneliti morfologi daun ketiga jenis tersebut tetapi penempatan ketiga jenis tersebut ke dalam marga *Aglaia* tidak dapat diterima oleh karena Pennington dan Styles (1975) menunjukkan bahwa *Aglaia* dan *Lansium* dapat dibedakan berdasarkan struktur bunganya

Manfaat Tanaman Duku

Batang dari *Lansium* terdiri dari kayu yang cukup awet, keras, padat, berat dan berwarna pucat, banyak digunakan untuk tangkai perkakas dan kadang-kadang juga digunakan untuk tiang rumah. Air rebusan dari kulit batang bagian dalam duku dicampur dengan kulit batang tumbuhan angkana (*Pterocarpus indica* Willd) dapat digunakan sebagai obat disentri. Bubuk kulit batang digunakan untuk mengobati sengatan kalajengking.

Manfaat utama tanaman duku sebagai makanan buah segar atau makanan olahan lainnya. Buah duku biasanya dikonsumsi dan sangat digemari. Orang biasanya membuang kulit buah, tetapi sebenarnya kulit buah dapat bermanfaat. Kulit buah duku digunakan untuk mengasapi rumah di malam hari sebagai *repellent*, biasanya dicampur daun lagundi atau tersendiri. Kulit buahnya juga digemari

sebagai dupa karena baunya yang harum, ketika dibakar dapat dicampur dengan kemenyan atau tersendiri (Heyne, 1987). Kulit buah juga digunakan untuk mengobati diare karena mengandung oleoresin (Verheij dan Coronel, 1992).

Bijinya yang hijau sangat pahit biasanya digerus dengan air dan diberikan kepada anak-anak sebagai obat cacing. Biji juga dapat sebagai obat disentri dan demam malaria. Boorsma (1913) dalam Heyne (1987) menunjukkan adanya zat pahit dan sedikit alkaloid di dalam biji duku.

Sebagian besar tanaman Meliaceae mengandung senyawa terpenoid, termasuk tanaman duku baik pada bagian daun, batang, buah dan biji. Senyawa-senyawa yang terkandung dalam bagian-bagian dari tanaman duku, antara lain :

a). Daun.

Komponen mayoritas dari daun duku adalah asam lansiolat, sedangkan komponen minoritasnya adalah asam 3-okso-24-sikloarten-21-olat yang dikarakteristikan sebagai sikloartanoid tipe bau dari asam karboksilat, diduga dapat menjadi inhibitor penyakit tumor pada kulit. Kedua kandungan tersebut termasuk ke dalam senyawa triterpenoid (Nishizawa *et al.*, 1989).

b). Batang.

Menurut Boorsma (1913, dalam Heyne, 1987) kulit batang duku mengandung asam lansium yang bersifat toksik, sehingga sering digunakan sebagai racun panah. Kulit kayu yang rasanya *sepet* digunakan untuk mengobati

disentri, sedangkan tepung kulit kayu digunakan untuk menyembuhkan bekas gigitan kalajengking. Dari batang duku berhasil diisolasi senyawa triterpena pentasiklik yang disebut asam ketonat (Mabberley *et al.*, 1995).

c). Buah.

Dari 100 gr buah duku terkandung : 84 gr air; sedikit protein dan lemak; 14,2 gr karbohidrat, terutama gula pereduksi seperti glukosa; 0,8 gr serat; 0,6 gr abu; 19 mg Ca; 275 mg K; sedikit vitamin B₁ dan B₂; vitamin C, E. (Verheij dan Coronel, 1997). Kulit buah duku yang segar mengandung 0,2 % minyak volatil, resin, dan sedikit asam. Sedangkan pada kulit buah yang kering mengandung semi-liquid oleoresin yang terdiri dari 0,17 % minyak volatil dan 22 % resin (Morton, 1987).

Nishizawa *et.al* (1989) menyatakan bahwa kulit buah duku banyak mengandung seco-onoceranoids, salah satu tipe triterpenoid berupa asam lansat (triterpenoid bisiklik) dan asam lansiolat. Menurut Borsma (1913, dalam Heyne, 1987) asam lansium (asam lansat) pada kulit buah duku bersifat toksik seperti pada kulit batang dan banyak mengandung tannin.

Kulit buah duku juga mengandung lansiosida A, B, dan C yang merupakan salah satu contoh struktur baru dari triterpenoid glikosida-gula amino (Nishizawa *et al.*, 1983). Kandungan lain dari kulit buah duku adalah 3-okso- α -bourbonena, termasuk seskuiterpenoid yaitu unsur pokok dari senyawa volatil yang terdiri atas tiga satuan unit isopren atau lima belas atom karbon (Mabberley *et al.*, 1995).

d). Biji.

Morton (1987) menyatakan bahwa biji duku mengandung senyawa alkaloid yang belum diketahui jenisnya, 1% resin yang larut dalam alkohol, dan dua senyawa pahit (*bitter*) yang bersifat toksik. Nishizawa *et al.* (1988) berhasil mengisolasi salah satu struktur dari senyawa pahit ini yang diberi nama dukunolid A, B, C, D, E dan F. Semua senyawa dukunolid tersebut termasuk ke dalam kelompok *bitter* tetranortriterpenoid (limonoid atau meliacin).

Manfaat dari bagian-bagian tanaman duku tersebut di atas, antara lain :

- Sari daun duku dapat mengobati radang mata dan wasir (Morton, 1987).
- Di Jawa, batang duku sering dimanfaatkan untuk tiang rumah dan tangkai perkakas. Selain itu biasa digunakan untuk mengobati disentri dan malaria, tepungnya digunakan untuk mengobati racun gigitan kalajengking (Verheij dan Coronel, 1997).
- Menurut Boorsma (1913, dalam Heyne, 1987) kulit batang dan kulit buah duku digunakan untuk racun panah; bila disuntikkan sebanyak 50 mg kepada seekor kodok maka setelah 34 jam dapat menyebabkan kelumpuhan jantung. Kandungan tannin dari kulit buah duku sebagai obat sakit perut dan wasir.
- Kulit buah duku yang masak dan kering merupakan campuran bahan bakar dupa setinggi dan asapnya cukup ampuh untuk menghalau nyamuk, karena mengandung oleoresin. Kandungan resin juga dapat digunakan untuk menghentikan diare dan kejang pada perut serta

digunakan juga sebagai obat malaria dan demam lainnya (Morton, 1987; Mabberley *et al.*, 1995).

- Biji buah duku sangat pahit; ekstraknya dapat digunakan sebagai obat cacing bagi anakanak, penolak demam, dan obat diare (Verheij dan Coronel, 1997).
- Ekstrak daun, kulit batang, kulit buah, dan biji duku telah diteliti secara *in vitro* dapat menghambat siklus hidup salah satu parasit penyebab penyakit malaria yaitu *Plasmodium falciparum* (Yapp dan Yap, 2003).

Buah duku umumnya dikonsumsi dalam keadaan segar atau dibuat sirup. Komposisi nutrisi langsung, duku dan dokong tercantum pada Tabel 1.1.

Tabel 1.1. Komposisi nutrisi langsung, duku dan dokong.

Nutrien	Langsat	Duku	Dokong
Kelembaban, %	90	86	-
Energi, kal	0,3	42	57
Protein, gm	0,4	0,7	0,9
Lemak, gm	-	-	0,2
Karbohidrat, gm	7,8	9,7	15,2
Serat, gm	-	3,2	-
Abu, gm	-	0,6	-
Kalsium, mg	10,0	13,0	19,0
Fosfor, mg	20,0	20,0	25,5
Besi, mg	1,0	0,9	1,1
Vitamin B1, mg	0,05	0,06	0,07
Vitamin B2, mg	0,02	-	0,04
Niacin, mg	0,5	-	1,0
Vitamin C, mg	13,4	3,8	3,0

PENANAMAN DUKU (<http://www.iptek.net.id>)

Syarat Tumbuh

Klim

Angin tidak terlalu mempengaruhi pertumbuhan dari tanaman duku tetapi tanaman duku tidak dapat tumbuh optimal di daerah yang kecepatan anginnya tinggi. Tanaman duku umumnya dapat tumbuh di daerah yang curah hujannya tinggi dan merata sepanjang tahun, tumbuh secara optimal di daerah dengan iklim basah sampai agak basah yang bercurah hujan antara 1500-2500 mm/tahun. Tanaman duku tumbuh optimal pada intensitas cahaya matahari tinggi dan dapat tumbuh subur jika terletak di suatu daerah dengan suhu rata-rata 19 °C. Kelembaban udara yang tinggi juga dapat mempercepat pertumbuhan tanaman duku, sebaliknya jika kelembaban udara rendah dapat menghambat pertumbuhan tanaman duku.

Media Tanam

Tanaman duku dapat tumbuh baik sekali pada tanah yang banyak mengandung bahan organik, subur dan mempunyai aerasi tanah yang baik. Sebaliknya pada tanah yang agak sarang/tanah yang banyak mengandung pasir, tanaman duku tidak akan berproduksi dengan baik apabila tidak disertai dengan pengairan yang cukup. Derajat keasaman tanah (pH) yang baik untuk tanaman duku adalah 6–7, walaupun tanaman duku relatif lebih toleran terhadap keadaan tanah masam. Di daerah yang agak basah, tanaman duku akan tumbuh dan berproduksi dengan baik asalkan keadaan air tanahnya kurang dari 150 m di bawah permukaan tanah (air tanah tipe a dan tipe b). Tanaman duku tidak menghendaki air tanah yang

menggenang karena dapat menghambat pertumbuhan dan produksi tanaman. Tanaman duku lebih menyukai tempat yang agak lereng karena tanaman duku tidak dapat tumbuh optimal pada kondisi air yang tergenang, sehingga jika tempatnya agak lereng, air hujan akan terus mengalir dan tidak membentuk suatu genangan air.

Ketinggian Tempat

Umumnya tanaman duku menghendaki lahan yang memiliki ketinggian tidak lebih dari 650 m dpl.

Pedoman Budidaya

Pembibitan

Tanaman diperbanyak dengan biji. Biji ini dibersihkan dari daging yang melekat pada biji, kemudian disemaikan langsung karena biji duku tidak dapat disimpan lama. Biji duku bersifat poliembrioni sebesar 10 – 50 %.

Perbanyak secara vegetatif dilakukan dengan sambung pucuk. Batang bawah berasal dari semai biji duku berumur setahun lebih. Perbanyak dengan penyusuan berhasil baik, tetapi dapat dipisahkan dari pohon induknya setelah 4 – 5 bulan kemudian. Sementara, cara okulasi jarang dilakukan karena pertumbuhan bibitnya lemah meskipun dapat berakar.

Bibit dari biji mempunyai masa remaja panjang, antara 8–17 tahun. Umur mulai berbuah untuk bibit vegetatif belum jelas, tetapi di Thailand bibit sambungan mulai berbuah pada umur 5–6 tahun.

Cabang entres diambil dari varietas unggul yang daunnya masih muda, tetapi sudah mulai menua, biasanya

menjelang musim hujan. Untuk memperoleh hasil sambungan tinggi sebaiknya daun cabang entres dirompes dua minggu sebelum cabang di ptong. Di Filipina, sebagai batang bawah yang kompatibel digunakan semai *Dysoxylum altisimum* Mer. dan *Dysoxylum floribundum* Mer. Hasil percobaan bibit sambungan duku di Bogor yang berumur 12 tahun belum berbuah.

Kualitas bibit tanaman duku yang akan ditanam sangat menentukan produksi duku. Oleh sebab itu, bibit duku harus memenuhi syarat yang berikut :

- a) Bebas dari hama dan penyakit
- b) Bibit mempunyai sifat genjah
- c) Tingkat keseragaman penampakan fisik seperti warna, bentuk dan ukuran lebih seragam dari bibit lain yang sejenis
- d) Bibit cepat tumbuh.

Perbanyakan dan penanaman duku umumnya masih dilakukan dengan benih atau dari semai yang tumbuh spontan di bawah pohonnya, kemudian dipelihara dalam pot sampai tinggi hampir 1 meter dan sudah dapat ditanam di lapangan. Tingkat keberhasilan perbanyakan generatif cukup tinggi walaupun memerlukan waktu yang relatif lama. Daya perkecambahan dan daya tahan semai akan lebih baik sejalan dengan ukuran benih dan hanya benih yang berukuran besar yang hendaknya digunakan dalam usaha pembibitan. Pertumbuhan awal semai itu lambat sekali, dengan pemilihan yang intensif diperlukan waktu 10–18 bulan agar batang duku berdiameter sebesar pensil, yaitu ukuran yang cocok untuk usaha penyambungan atau penanaman di lapangan, tetapi di kebanyakan pembibitan untuk sampai pada ukuran tersebut diperlukan waktu 2 kali

lebih lama. Perbanyak dengan stek dimungkinkan dengan menggunakan kayu yang masih hijau, namun memerlukan perawatan yang teliti. Terkadang cabang yang besar dicangkok, sebab pohon yang diperbanyak dengan cangkokan ini dapat berbuah setelah beberapa tahun saja, tetapi kematian setelah cangkokan dipisahkan dari pohon induknya cenderung tinggi persentasenya.

Waktu penyemaian benih sebaiknya pada musim hujan agar diperoleh keadaan yang selalu lembab dan basah. Cara pembuatan media penyemaian dapat berupa tanah yang subur/campuran tanah dan pupuk organik (pupuk kandang atau kompos) dengan perbandingan sama (1:1). Jika perlu media tanam dapat ditambahkan sedikit pasir. Tempat persemaian bisa berupa bedengan, keranjang/kantong plastik atau *polybag*. Tempat untuk persemaian sebaiknya menggunakan kantong plastik agar mempermudah dalam proses pemindahan bibit.

Bibit duku tidak memerlukan perawatan khusus kecuali pemberian air yang cukup terutama pada musim kemarau. Selama 2 atau 3 minggu sejak bibit duku ditanam perlu dilakukan penyiraman dua kali setiap hari yaitu pagi dan sore hari, terutama pada saat tidak turun hujan. Selanjutnya cukup disiram satu kali setiap hari. Kalau pertumbuhannya sudah benar-benar kokoh, penyiraman dilakukan secukupnya. Penyulaman pada bibit diperlukan jika ada bibit yang mati maupun bibit yang pertumbuhannya terhambat. Rumput liar yang mengganggu pertumbuhan bibit juga harus dihilangkan. Untuk meningkatkan pertumbuhan bibit perlu diberi pupuk baik pupuk organik berupa pupuk kandang dan kompos maupun pupuk anorganik berupa pupuk TSP dan ZK sesuai dengan dosis dan kadar yang dianjurkan.

Umur bibit yang siap tanam adalah sekitar 2-3 bulan dengan tinggi bibit 30-40 cm. Kegiatan pemindahan bibit harus memperhatikan kondisi fisik bibit waktu yang tepat.

Varietas unggul yang dianjurkan untuk dikembangkan adalah rasuan (Palembang). Varietas unggul lainnya adalah condet (Pasar Minggu) dan matesih (Karanganyar). Varietas duku dari Palembang (ogon komering) sangat populer karena hampir tidak berbiji dan rasanya manis sekali (<http://viozaak.wordpress.com/2008/12/26/budidaya-duku>).

Pengolahan Media Tanam

Persiapan

Sebelum dilakukan pengolahan lahan perlu diketahui terlebih dahulu tingkat pH tanah yang sesuai untuk tanaman duku, yaitu sebesar 6-7. Selain itu kondisi tanah yang akan diolah juga harus sesuai dengan persyaratan tumbuh tanaman duku yaitu tanah yang mengandung banyak bahan organik serta airase tanah yang baik.

Pembukaan Lahan

Kegiatan pembukaan lahan dapat dilakukan dengan menggunakan alat bantu seperti traktor maupun cangkul. Pembukaan lahan sebaiknya dilakukan pada waktu musim kering agar pada awal waktu musim hujan kegiatan penanaman duku pada lahan yang baru dibuka dapat dilakukan segera. Lahan yang sering tersiram hujan membuat tanaman duku menjadi cepat tumbuh.

Pembentukan Bedengan

Pembentukan bedengan tidak terlalu diperlukan dalam pengolahan lahan untuk tanaman duku, sehingga bedengan jarang dijumpai pada lahan tanaman duku.

Pengapuran

Kegiatan pengapuran sangat diperlukan jika kondisi pH tanah tidak sesuai dengan persyaratan pH tanah untuk tanaman duku. Cara pengapuran dapat dilakukan dengan penyiraman di sekitar tanaman duku. Jumlah dan dosis pengapuran harus sesuai dengan kadar yang dianjurkan.

Teknik Penanaman

Penentuan Pola Tanam

Pohon duku umumnya ditanam di pekarangan, tetapi sering pula ditanam tumpang sari di bawah pohon kelapa (di Filipina) atau ditumpangsarikan dengan tanaman lain seperti pohon manggis dan durian (di Indonesia dan Thailand). Jarak tanam yang dianjurkan sangat bervariasi dari jarak 8x8 m (kira-kira 150 pohon/ha, di Filipina) sampai jarak 12x12 m untuk tipe longkong yang tajuknya memencar di Thailand bagian selatan (5060 pohon/hektare). Jarak tanam ini ditentukan dengan memperhatikan adanya pohon-pohon pendampingnya. Variasi jarak tanam yang lain adalah ukuran 7x8 m, 8x9 m, 9x9 m, 9x10 m. Namun hal yang perlu diperhatikan adalah jarak tanam harus cukup lebar, karena jika tanamannya sudah dewasa tajuknya membutuhkan ruangan yang cukup luas. Salah satu variasi tersebut dapat diterapkan tergantung kondisi tanah terutama tingkat

kesuburannya. Seandainya diterapkan jarak tanam 10x10 m, berarti untuk lahan yang luasnya satu hektare akan dapat ditanami bibit duku sebanyak 100 pohon.

Pembuatan Lubang Tanam

Setelah jarak tanam ditentukan maka langkah selanjutnya adalah pembuatan lubang tanam. Waktu yang terbaik untuk membuat lubang tanam adalah sekitar 1-2 bulan sebelum penanaman bibit. Lubang tanam minimal yang dibuat adalah berukuran 0,6 x 0,6 x 0,6 meter. Namun akan lebih baik apabila ukurannya lebih besar yaitu 0,8 x 0,8 x 0,7 meter. Jika bibit duku yang akan ditanam berakar panjang (bibit dari biji), maka lubang yang dibuat harus lebih dalam. Tetapi jika bibit duku berakar pendek (bibit hasil cangkok), penggalian lubang diusahakan lebih lebar dan lebih luas.

Cara Penanaman

Penanaman bibit duku sebaiknya menunggu sampai tanah galian memadat atau tampak turun dari permukaan tanah sekitarnya. Sebelum penanaman dilakukan, maka tanah pada lubang tanam digali terlebih dahulu dengan ukuran kira-kira sebesar kantung yang dibuat untuk membungkus bibit. Setelah itu pembungkus bibit dibuka dan tanaman dimasukkan dalam lubang tanam. Hal yang perlu diperhatikan adalah posisi akar tidak boleh terbelit sehingga nantinya tidak mengganggu proses pertumbuhan. Pada saat penanaman bibit, kondisi tanah harus basah/disiram dahulu. Penanaman bibit duku jangan terlalu dangkal. Selain itu permukaan tanah yang dibawa oleh bibit dari kantung pembungkus harus tetap terlihat. Setelah

bibit tanam, maka tanah yang ada di sekitarnya dipadatkan dan disiram dengan air secukupnya. Di sekitar permukaan atas lubang tanam dapat diberi bonggol pisang, jerami, atau rumput-rumputan kering untuk menjaga kelembaban dan menghindari pengerasan tanah.

Pemeliharaan Tanaman

Penjarangan dan Penyulaman

Kegiatan penjarangan pada dasarnya adalah untuk mengurangi persaingan antara tanaman pokok (tanaman duku) dan tanaman lain (tanaman pelindung). Persaingan yang terjadi adalah untuk mendapatkan unsur hara, air, sinar matahari, dan ruang tumbuh. Tanaman selain duku yang dijarangi sebaiknya merupakan tanaman yang memang tidak dikehendaki dan mengganggu pertumbuhan tanaman duku. Penyulaman tanaman duku juga perlu dilakukan jika ada tanaman duku yang mati. Tumbuhan liar atau gulma juga harus dibersihkan secara rutin. Radius 1-2 meter dari tanaman duku harus bersih.

Penyiangan

Kegiatan penyiangan diperlukan untuk menghilangkan rumput dan herba kecil yang dapat mengganggu pertumbuhan tanaman duku. Penyiangan dapat dilakukan dengan tangan maupun dengan bantuan beberapa alat pertanian lainnya.

Pemupukan

Pemupukan sangat diperlukan untuk meningkatkan

ketersediaan hara tanah. Meskipun tidak ada pedoman baku untuk pemupukan duku, **tapi** agar tidak membingungkan dapat menggunakan patokan sebagai berikut:

- a) Tahun ke dua dan ke tiga untuk setiap pohon duku bisa diberikan pupuk 15-30 kg pupuk organik, urea 100 gram, TSP 50 gram dan ZK 20 gram.
- b) Tahun ke-empat, ke lima dan ke enam, dosis pupuk dinaikkan menjadi 25-40 kg pupuk organik, urea 150 gram, TSP 60 gram dan juga pupuk ZK sebanyak 40 gram.
- c) Tahun-tahun berikutnya dosis pupuk dinaikkan lagi. Namun pemberian pupuk sebaiknya disesuaikan pula dengan tingkat pertumbuhan tanaman duku dan kesuburan tanah. Pemupukan duku dilakukan dengan cara menggali tanah di sekitar tanaman duku sedalam 30-50 cm dengan lebar yang sama. Lubang pupuk tersebut dibuat melingkar yang letaknya tepat di sekeliling tajuk tanaman.

Pengairan dan Penyiraman

Tanaman duku hanya memerlukan pemberian air yang cukup terutama pada musim kemarau. Selain itu juga tanaman duku sudah cukup kuat dan kokoh maka penyiraman dilakukan seperlunya saja.

Di sekitar lubang tanam sebaiknya dibuat saluran air untuk mencegah air yang tergenang baik yang berasal dari hujan maupun air penyiraman. Air yang menggenang dapat mengakibatkan akar tanaman menjadi busuk.

Hama dan Penyakit

Hama

1) Kelelawar

Buah duku yang diincar kelelawar adalah buah duku yang matang dan siap dipanen. Pengendalian: untuk mencegah gangguan kelelawar ini adalah dengan membungkus buah duku sejak buah itu berukuran kecil. Bahan pembungkus dapat berupa ijuk tanaman aren, kain bekas, bongsang yang terbuat dari anyaman bambu.

2) Kutu perisai (*Asterolecantium* sp.)

Hama ini menyerang daun dan batang duku. Pengendalian dilakukan dengan cara pemeliharaan dan perawatan tanaman sebaik mungkin; atau menggunakan insektisida yang sesuai dengan jenis hama yang menggangukannya.

3) Kumbang penggerek buah (*Curculio* sp.)

Gejala: menyerang buah duku yang sudah matang, sehingga buah duku berlubang dan busuk bila air hujan masuk ke dalamnya. Pengendalian: sama dengan kutu perisai.

4) Penggerek kulit kayu, merupakan hama yang umum, terutama pada langsung yang betipe tegak, yang seringkali menyebabkan jeleknya penampilan ranting-rantingnya yang mati oleh ulat-ulat ngengat 'carpenter' (*Cossus* sp.) dan ngengat hijau (*Prassinoxema* sp.). Ulatnya menjadi pupa di dalam lorong. Hama-hama ini aktif sepanjang musim hujan; sebagian kerusakan disebabkan oleh rusaknya kuncup bunga: Petani duku mencolek kulit kayu yang lepas dari cabang yang

terserang, membunuh penggerek-penggerek yang muncul, dan mengecat dengan insektisida cabang yang telah dibersihkan terlebih dahulu. Penggerek-penggerek lain menyerang batang, ranting, dan buah. Di Malaysia, ulat penggerek buah dapat menyebabkan banyak sekali buah rontok; buah-buah yang terserang itu hendaknya dikumpulkan dan dikubur untuk memotong daur hidup hama ini. Di Indonesia, larva kumbang 'weevil' dijumpai di dalam buah duku.

5) Kutu putih (*Pseudococcus lepelleyi*)

Hama yang menutupi kuncup daun dan daun muda buah duku. Pengendalian: sama dengan kutu perisai.

Penyakit

1) Penyakit busuk akar

Merupakan penyakit yang berbahaya karena menyerang pohon dan buah duku. Belum jelas betul patogen mana yang menyebabkan busuk akar, sebab belum ada bukti bahwa *Phytophthora* spp. terlibat dalam hal ini.

Pengendalian: (1) dengan pemeliharaan tanaman yang baik; (2) disemprot dengan fungisida sesuai dengan peruntukannya masing-masing obat.

2) Penyakit antraknosa (*Colletotrichum gloeosporioides*)

Gejala: adanya bintik kecokelatan pada rangkaian buah, serangan ini menyebabkan buah berguguran lebih awal dan juga menyebabkan kerugian pascapanen.

Pengendalian: (1) dengan pemeliharaan tanaman yang baik; (2) disemprot dengan fungisida sesuai dengan peruntukannya masing-masing obat.

3) Penyakit mati pucuk

Penyebab: cendawan *Gloeosporium* sp. menyerang ujung cabang dan ranting yang tampak kering.

Pengendalian: (1) dengan pemeliharaan tanaman yang baik; (2) dilakukan dengan disemprot dengan fungisida seperti Manzate, Zerlate, Fermate, Dithane D-14 atau pestisida lain. Dosis untuk obat pemberantasan penyakit ini harus disesuaikan dengan anjuran pada label masing-masing obat.

Gulma

Adanya gulma seperti rumput liar dan alang-alang dapat menghambat pertumbuhan tanaman duku. Gulma ini harus dihilangkan dengan cara penyiangan dan untuk mencegah gulma ini dapat digunakan obat-obatan kimia.

Panen

Ciri dan Umur Panen

Umur tanaman duku dapat mencapai 300 tahun atau lebih, tergantung dari sifat dan jenisnya, cara pemeliharaan dan kondisi lingkungan tempat tumbuh. Produktivitas buahnya yang siap panen juga sangat dipengaruhi oleh ketiga faktor tersebut. Buah duku yang siap dipanen biasanya kulit buah berwarna kuning kehijau-hijauan bersih dan bahkan telah menjadi kuning keputih-putihan serta buah agak lunak. Tanda-tanda lainnya adalah getah pada kulit buahnya sudah tampak berkurang atau tidak ada getah sama sekali pada kulit buah duku, jika buah masih berwarna hijau berarti buah belum matang dan tidak siap dipanen. Tanaman duku yang diperbanyak

dengan biji, biasanya mulai berbunga sekaligus berbuah pada umur tanaman 12 tahun bahkan lebih. Sedangkan untuk tanaman duku yang pembibitannya secara vegetatif seperti pencangkakan atau sambungan dapat berbuah lebih cepat yaitu pada umur 8 tahun.

Cara Panen

Buah duku biasanya dipanen dengan cara dipanjat pohonnya dan dipotongi tandan-tandan buahnya yang matang dengan pisau atau gunting pangkas. Hendaklah berhati-hati agar tidak melukai bagian batang tempat menempelnya gagang tandan, sebab perbungaan berikutnya juga akan muncul di situ juga. Kenyataannya, daripada memanjat pohonnya lebih baik menggunakan tangga, sebab tindakan demikian akan mengurangi kerusakan kuncup bunga yang masih dominan. Diperlukan 4 atau 5 kali pemanenan sampai semua buah habis dipetik dari pohon. Hanya pemetikan buah yang matang, yang ditaksir dari perubahan warna, yang akan sangat memperbaiki kualitas buah. Umumnya buah yang berada dalam satu tandan akan matang hampir bersamaan, tetapi jika proses pematangan tidak bersamaan, akan sangat menyulitkan pemanenan. Buah duku harus dipanen dalam kondisi kering, sebab buah yang basah akan berjamur jika dikemas.

Periode Panen

Pada umumnya, tanaman duku mulai berbunga sekitar bulan September dan Oktober setiap tahunnya dan buahnya yang masak mulai dapat dipungut setelah 6 bulan

kemudian sejak keluarnya bunga yaitu sekitar bulan Februari atau Maret.

Penyerbukan bunga duku biasanya terjadi secara silang oleh perantaraan serangga seperti lebah madu, walaupun penyerbukan sendiri sering pula terjadi. Masa keluarnya bunga duku yang pertama tergantung pada kondisi lingkungan dan sifat/jenis dari tanaman duku tersebut. Musim panen duku pendek sekali, buah langsung matang sedikit lebih awal dari buah duku. Di daerah tertentu tipe buah duku-langsung menghasilkan 2 kali panen per tahun (walaupun tidak jelas apakah masing-masing pohon berbuah lebih dari sekali setiap tahunnya), dan waktu panen itu juga bervariasi untuk berbagai daerah, sehingga di pasar-pasar induk buah duku dapat diperoleh selama 4 bulan (di Thailand dan Filipina pada bulan Juli sampai Oktober) sampai 8 bulan (di Semenanjung Malaysia pada bulan Juni sampai Februari).

Prakiraan Produksi

Hasil panen buah duku agak bervariasi. Suatu kecenderungan adanya dua kali berbuah telah dilaporkan di Filipina. Pohon duku yang berumur 10 tahun dapat menghasilkan 40-50 kg, buah duku meningkat menjadi 80-150 kg pada umur pohon 30 tahun, hasil maksimumnya menurut laporan yang ada mencapai 300 kg per pohon.

Angka-angka mengenai luasan lahan dan produksi tersebut di atas jika dihitung menjadi hasil rata-rata akan diperoleh angka 2,5 ton per hektare untuk Negara Filipina, dibandingkan dengan angka 3,6 ton per hektare untuk langsung dan 5,6 ton per hektare untuk duku di Thailand.

Pascapanen (<http://www.iptek.net.id>)

Pengumpulan

Setelah buah dipanen, maka buah duku tersebut dikumpulkan di suatu tempat yang kering dan tidak berair.

Penyortiran dan Penggolongan

Dalam skala usaha komersial, buah duku yang sudah dipanen sudah barang tentu harus disortir terlebih dahulu. Sortasi terutama dilakukan berdasarkan ukuran besar kecilnya buah duku, sekaligus membuang buah yang busuk atau cacat dan menyingkirkan tandannya. Buah duku tidak biasa dijual bersama dengan tandannya, karena ada orang yang senang membeli buah duku tanpa disertai tandannya.

Penyimpanan

Duku merupakan buah yang sangat mudah rusak karena kulit buahnya akan berubah menjadi cokelat dalam 4 atau 5 hari setelah dipanen. Buah dapat dibiarkan di pohonnya selama beberapa hari menunggu sampai tandan-tandan lainnya juga matang, tetapi walau masih berada di pohonnya buah-buah itu tetap berubah menjadi cokelat dan dalam waktu yang pendek tidak akan laku dijual di pasar.

Diperlukan adanya proses penyimpanan dalam kamar pendingin dengan suhu 150 °C dan kelembaban nisbi 85 hingga 90 % untuk dapat memungkinkan buah bertahan sampai 2 minggu. Buah-buah tersebut hendaklah direndam lebih dulu dalam larutan Benomil.

Pengemasan dan Pengangkutan

Buah duku mudah sekali mengalami kerusakan yang tidak berbeda dengan buah-buahan lain pada umumnya. Untuk mengatasi kemungkinan adanya kerusakan pada buah duku, terutama kerusakan pada waktu perjalanan, maka buah duku itu harus dikemas sedemikian rupa dengan menggunakan kemasan yang kuat. Jenis kemasan yang paling baik untuk buah duku adalah peti kayu. Ukuran kemasan jangan terlalu kecil atau besar, tetapi sebaiknya berukuran lebih kurang 30 x 30 x 50 cm yang dapat memuat buah duku sekitar 20 kg per peti. Setelah buah duku dikemas dalam kemasan yang baik maka kemasan itu dikumpulkan pada suatu tempat atau gudang untuk kemudian diangkut dengan alat transportasi.

Analisis Ekonomi Budidaya Tanaman

Gambaran Peluang Agrobisnis

Prospek agrobisnis tanaman duku masih sangat cerah. Untuk pasaran dalam negeri biasanya para pedagang musiman yang menjajakan buah duku bermunculan di kota-kota besar pada musim panen hanya terjadi sekali setahun. Hal ini membuktikan bahwa duku sangat digemari oleh masyarakat yang tentu saja mengundang minat banyak orang untuk menjadi penjualnya. Selain itu, penjualan buah duku dapat mendatangkan keuntungan lumayan sekaligus dapat menjadi sumber usaha bagi pedagang musiman yang sifatnya hanya sementara.

Tingginya minat masyarakat untuk membeli buah duku merupakan indikasi bahwa masa depan buah duku mempunyai peluang pasar yang prospektif. Oleh karena itu, pemasaran buah duku bisa menjadi salah satu andalan

sebagai sumber lapangan kerja bagi mereka yang berjiwa bisnis tetapi tidak memiliki jenis usaha yang tetap, yaitu menjadi pedagang musiman.

Standar Produksi

Ruang Lingkup

Standar produksi ini meliputi: syarat mutu, cara pengujian mutu, cara pengambilan contoh dan cara pengemasan.

Pengambilan Contoh

Setiap kemasan diambil contohnya sebanyak 3 kg dari bagian atas, tengah dan bawah. Contoh tersebut dicampur merata tanpa menimbulkan kerusakan, kemudian dibagi 4 dan dua bagian diambil secara diagonal. Cara ini dilakukan beberapa kali sampai contoh mencapai 3 kg untuk dianalisis.

- 1) Jumlah kemasan dalam partai: 1 sampai 100, minimum jumlah contoh yang diambil 5.
- 2) Jumlah kemasan dalam partai: 101 sampai 300, minimum jumlah contoh yang diambil 7.
- 3) Jumlah kemasan dalam partai: 301 sampai 500, minimum jumlah contoh yang diambil 9.
- 4) Jumlah kemasan dalam partai: 501 sampai 1000, minimum jumlah contoh yang diambil 10.
- 5) Jumlah kemasan dalam partai: lebih dari 1000, minimum jumlah contoh yang diambil 15.

Petugas pengambil contoh harus memenuhi syarat yaitu orang yang berpengalaman/dilatih lebih dahulu dan mempunyai ikatan dengan suatu badan hukum.

Pengemasan

Buah disajikan dalam bentuk utuh dan segar, dikemas dalam keranjang bambu/bahan lain yang sesuai dengan/tanpa bahan penyekat, ditutup dengan anyaman bambu/bahan lain, kemudian dikait dengan tali bambu/bahan lain. Isi kemasan tidak melebihi permukaan kemasan dengan berat bersih maksimum 20 kg. Di bagian luar kemasan diberi label yang bertuliskan antara lain: nama barang, golongan ukuran, jenis mutu, daerah asal, nama/kode perusahaan/eksportir, berat bersih, hasil Indonesia dan tempat/negara tujuan.

2 TERPENOID,

KANDUNGAN KIMIA UTAMA TANAMAN DUKU

Terpen

Terpen merupakan kelas senyawa organik bahan alam terbesar yang merupakan metabolisme sekunder tanaman, meliputi mono, sesqui, di-, tri-, dan senyawa poli-terpen. Nama terpen diberikan terhadap senyawa yang mempunyai rumus molekul $C_{10}H_{16}$ yang secara etimologi berasal dari pohon terebinth *Pistacia terebinthus*. Struktur mirip-terpen yang mengandung unsur lain di samping C dan H disebut terpenoid (Manitto, 1992).

Terpenoid memperoleh tempat tersendiri dalam kimia organik. Cepatnya aseptibilitas terpenoid, kelimpahan, mudahnya terpenoid diisolasi, relatif sederhana komposisinya dan mudahnya dikenal serta transformasi yang sangat menarik menyebabkan senyawa ini merupakan objek yang sangat disukai untuk diteliti. Pada

awal tahun 1900an penelitian difokuskan pada pengungkapan struktur senyawa terpenoid yang umum, berikut penemuan baru, kemudian dipelajari secara mendalam stereokimia, reaksi, tata ulang, dan biosintesis dari senyawa ini. Senyawa terpenoid yang meliputi kimia steroid dan karotenoid sekarang merupakan bagian utama dalam bidang kimia organik dan kimia organik bahan alam (Sastrohamidjojo, 1996).

Senyawa-senyawa terpenoid banyak terdapat dalam bentuk *essential oil* atau yang lebih dikenal dengan sebutan minyak atsiri. Tanaman conifer, eucalyptus, dan buah jeruk kaya akan terpenoid volatil dengan berat molekul rendah. Volatilitas senyawa-senyawa terpenoid ini mudah dikenali dari tanaman yang berbau harum. Selain itu terpenoid mudah sekali diisolasi (Pridham, 1967).

Terpenoid tersusun dari senyawa-senyawa yang mengandung suatu gabungan kepala ke ekor dari satuan-satuan kerangka isopren (kepala adalah ujung yang terdekat ke cabang metil). Terpenoid dapat mengandung dua, tiga, atau lebih satuan isopren. Molekul-molekulnya dapat berupa rantai terbuka atau siklik. Mereka dapat mengandung ikatan rangkap, gugus hidroksil, gugus karbonil, atau gugus fungsional lain. Struktur mirip terpenoid yang mengandung unsur-unsur lain di samping C dan H disebut terpenoid (Manitto, 1992).

Klasifikasi dan Struktur Terpenoid

Kata terpenoid mencakup sejumlah besar senyawa tumbuhan, dan istilah ini digunakan untuk menunjukkan bahwa secara biosintesis semua senyawa tumbuhan itu berasal dari senyawa yang sama. Jadi, semua terpenoid berasal dari molekul isopren $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ dan kerangka karbonnya dibangun oleh penyambungan dua atau lebih satuan C_5 ini. Terpenoid terdiri atas beberapa macam senyawa, mulai dari komponen minyak atsiri yaitu monoterpenoid (C_{10}) dan seskuiterpenoid (C_{15}) yang mudah menguap, diterpenoid (C_{20}) yang lebih sukar menguap, sampai ke senyawa yang tidak menguap, yaitu triterpenoid dan sterol (C_{30}), serta pigmen karotenoid (C_{40}). Masing-masing golongan terpenoid ini memiliki peranan penting, baik pada pertumbuhan dan metabolisme maupun pada ekologi tumbuhan (Harborne, 1984).

Terpenoid dikategorikan berdasarkan banyaknya pasangan satuan isopren yang terkandungnya: monoterpenoid (dua satuan isopren), seskuiterpenoid (tiga satuan isopren), diterpenoid (empat satuan isopren), triterpenoid (enam satuan isopren), tetraterpenoid (delapan satuan isopren) (Fessenden and Fessenden, 1979).

Biosintesis Senyawa Terpenoid

Biosintesis triterpenoid (C_{30}) biasanya terbentuk dari asam asetat atau asetil koenzim A yang mengalami reaksi kondensasi, fosforilasi, reduksi, dekarboksilasi, dan isomerisasi membentuk senyawa dimetil alil pirofosfat (DMAPP), $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{OPP}$ dan isopentenil pirofosfat (IPP), $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OPP}$. Pada

biosintesis, satu molekul IPP disambung dengan satu molekul DMAPP membentuk geranyl pirofosfat (C_{10}) yang merupakan kunci pada pembentukan monoterpen. Geranyl pirofosfat (GPP) disambung lagi dengan IPP sehingga terbentuk farnesil pirofosfat (C_{15}), yaitu senyawa antara pada sintesis seskuiterpenoid. Berbagai kombinasi satuan C_5 , C_{10} , dan C_{15} selanjutnya dapat terjadi pada sintesis terpenoid tingkat tinggi, misalnya triterpenoid terbentuk dari dua satuan farnesil pirofosfat (Gambar 2.1) (Harborne, 1984).

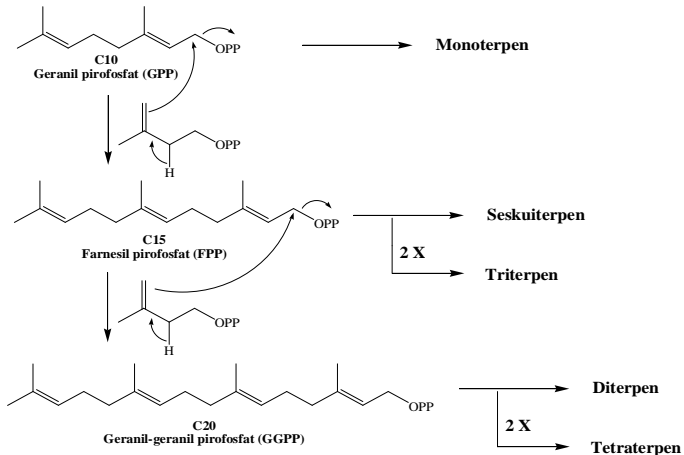
Biosintesis Terpenoid Jalur Mevalonat (MVA Pathways)

Jalur asam mevalonat merupakan jalur mayor penyusunan rangka-rangka terpenoid yang secara alamiah terjadi pada tumbuhan tingkat tinggi. Pada beberapa organisme, pembuatan terpenoid/isoprenoid melalui suatu jalur yang dikenal sebagai jalur HMG-KoA reduktase, sebuah jalur metabolik yang juga memproduksi kolesterol.

Reaksi biosintesis jalur asam mevalonat biasanya terjadi pada sitosol sehingga juga sering disebut jalur sitosolik. Jalur klasik asam mevalonat dimulai dari asetil-koA hingga menghasilkan IPP dan DMAPP membutuhkan 6 enzim, 2 NADPH dan 3 ATP (Berg *et al.*, 2002).

Biosintesis asam mevalonat (MVA) dimulai dengan konversi asetil-KoA (dari siklus asam sitrat) menjadi asetoasetil-KoA oleh enzim asetil-KoA-asetiltransferase. Asetil-KoA kemudian berkondensasi dengan molekul asetoasetil-KoA membentuk 3-hidroksi-3-metilglutaril-

KoA (HMG-KoA) yang dikatalisis oleh enzim hidrosimetilglutaril-KoA sintase.

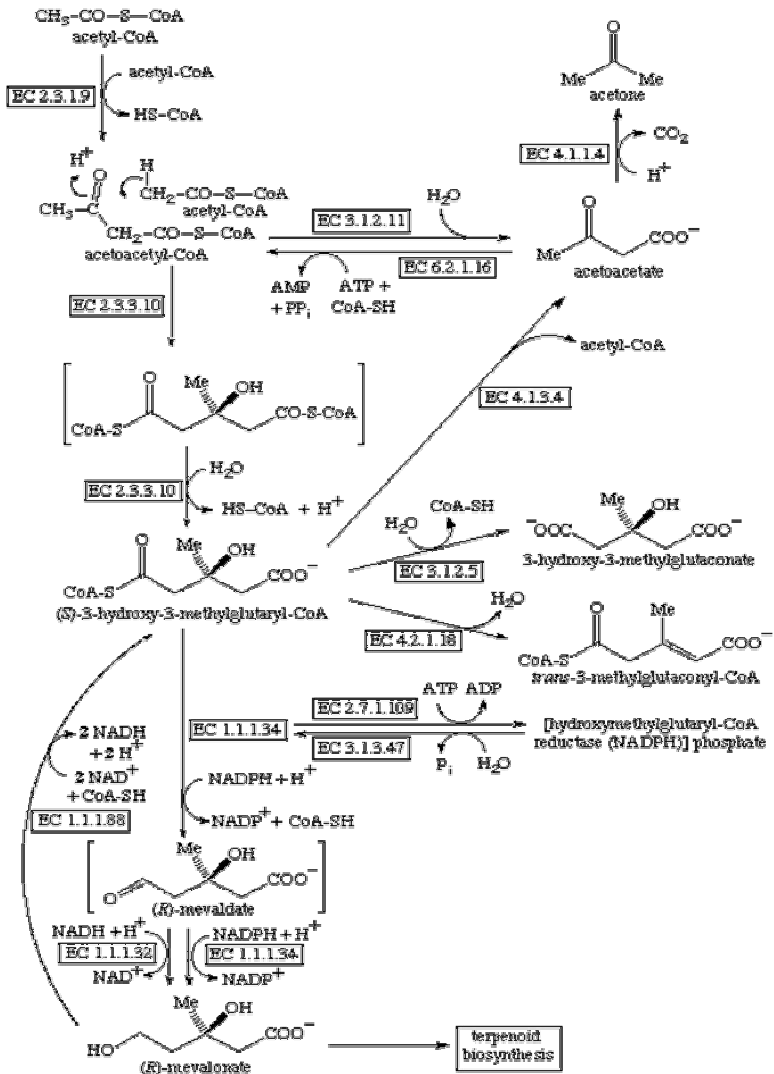


Gambar 2.1. Biosintesis triterpenoid
(Sumber : Harborne, 1984).

HMG-KoA direduksi menjadi mevalonat dengan bantuan NADPH yang dikatalisis enzim hidrosimetilglutaril-KoA reduktase (NADPH). Selanjutnya mevalonat dikonversi menjadi -5 fosfomevalonat oleh enzim mevalonat kinase, kemudian dikonversi lagi menjadi 5-pirofosfomevalonat oleh enzim fosfomevalonat kinase.

Senyawa 5-pirofosfomevalonat kemudian dikonversi menjadi 3-isopentenil pirofosfat (IPP) dengan dikatalisis enzim mevalonat-5-pirofosfat dekarboksilase yang kemudian berisomerasi menjadi dimetilalil pirofosfat

(DMAPP) dengan bantuan enzim isopentenil pirofosfat isomerase (Gambar 2.2, halaman 36) (Bach *et al.*, 1999).



Gambar 2.2. Biosintesis triterpenoid jalur mevalonat
(Bach *et al.*, 1999)

Asetil-KoA kemudian berkondensasi dengan molekul asetoasetil-KoA membentuk 3hidroksi-3-metilglutaril-KoA (HMG-CoA) yang dikatalisis oleh enzim hidroksi metilglutaril-KoA sintase. HMG-KoA direduksi menjadi mevalonat dengan bantuan NADPH yang dikatalisis enzim hidroksimetilglutaril-KoA reduktase (NADPH).

Selanjutnya mevalonat dikonversi menjadi 5-fosfo mevalonat oleh enzim mevalonat kinase, kemudian dikonversi lagi menjadi 5-pirofosfomevalonat oleh enzim fosfomevalonat kinase. Senyawa 5-pirofosfomevalonat ini kemudian dikonversi menjadi 3isopentenil pirofosfat (IPP) dengan dikatalisis enzim mevalonat-5-pirofosfat dekarboksilase yang kemudian berisomerasi menjadi dimetilalil pirofosfat (DMAPP) dengan bantuan enzim isopentenil pirofosfat isomerase (Bach *et al.*, 1999).

Biosintesis Terpenoid Non-Mevalonat (*MEP Pathways*)

Selain jalur asam mevalonat (*MVA Pathways*), biosintesis terpenoid kini diketahui telah melewati suatu jalur yang berbeda terutama pada organisme tingkat

rendah seperti alga, cyano bakteri, plasmodium dan lain-lain. Biosintesis non-mevalonat ini bergantung pada jalur 1-deoksi-D-xylulose-5-fosfat (DOXP) atau 2-C-metileritritol-4-fosfat (MEP). Oleh karena itu, biosintesis jalur ini dikenal sebagai *MEP* atau *DOXP Pathways*.

Berbeda dengan *MVA Pathways*, *MEP Pathways* umumnya terjadi pada plastid sehingga jalur MEP ini juga dikenal sebagai *Plastidic Pathways* (Lichtenthaler, 2000). Jalur biosintesis non-mevalonat ini (*MEP Pathways*) dimulai dari piruvat dan gliseraldehid-3-fosfat hingga IPP dan DMAPP memerlukan 7 enzim, 3 ATP ekuivalen (ATP dan CTP), 3 NADPH dan enzim hidroksi metil butenil pirofosfat (HMBPP) reduktase untuk menghasilkan IPP yang selanjutnya berisomerasi menjadi DMAPP (Schwender *et al.*, 1999).

Biosintesis terpenoid non-mevalonat dimulai dengan kondensasi antara piruvat dan gliseraldehid-3-fosfat untuk menghasilkan (DOXP) yang kemudian dikonversi menjadi 2-C-metileritritol-4-fosfat (MEP) dalam reaksi yang dikatalisis oleh enzim DOXP sintase dan DOXP reduktoisomerase. MEP kemudian berikatan dengan CTP menghasilkan 4-difosfositidil-2-C-metil-D-eritritol (CDP-ME) dan pirofosfat dalam sebuah reaksi yang dikatalisis oleh MEP sitidiltransferase. CDP-ME ini dikonversi lagi oleh enzim CDP-ME kinase menghasilkan 4-difosfositidil-2-C-metil-D-eritritol-2-fosfat (CDP-ME2P). Pada langkah kelima, CDP-ME2P dikonversi menjadi 2-C-metil-D-eritritol-2,4-siklodifosfat (MECP) dan CMP oleh MECP synthase. Difosfat siklik hasil MECP kemudian direduksi menjadi 4-hidroksi-2-metil-2-(E)-butenil-4-difosfat (HMBPP) oleh sebuah enzim 4-hidroksi-3-metil but-2-

enil difosfat sintase. Terakhir, HMBPP direduksi menjadi Isopentenil pirofosfat oleh enzim HMBPP-reduktase yang selanjutnya berisomerasi menjadi dimetilalil pirofosfat (DMAPP) dengan bantuan enzim IPP isomerase (Gambar 2.2; halaman 36) (Adam *et al.*, 2002).

3 BIOAKTIVITAS LIMONOID,

SUATU JENIS TRITERPEN DALAM BIJI DUKU

Senyawa Limonoid (Champagne, *et. al.*, 1992)

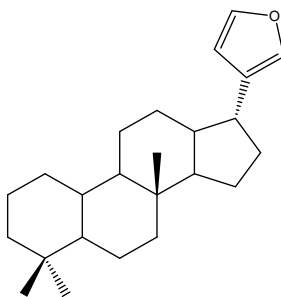
Limonoid adalah suatu triterpenoid dengan atau turunan dari prekursor kerangka 4,4,8-trimetil-17-furanilsteroid (Gambar 3.1). Limonoid termasuk ke dalam metabolit sekunder yang dihasilkan oleh tumbuhan yang termasuk ke dalam golongan Rutales, khususnya Famili Meliaceae. Pada tahun 1992 telah diisolasi lebih dari 300 limonoid. Limonoid merupakan karakter jenis tumbuhan dari Famili Meliaceae yang melimpah dan bervariasi. Golongan senyawa ini dapat ditemukan pada bagian biji dari duku dan kokosan (Nishizawa *et al.*, 1985, 1988; Saewan *et al.*,

2006; Mayanti *et al.*, 2009). Struktur limonoid juga ditemukan pada Famili Rutaceae dan Cneoraceae.

Akhir-akhir ini limonoid sangat menarik perhatian karena menjadi penanda bagi aktivitas *antifeedant* dan pengendali pertumbuhan serangga (*Insect Growth Regulator* = IGR). Yang dimaksud adalah senyawa azadirachtin dan limonoid-limonoid C-*seco* teroksidasi tinggi yang diperoleh dari tanaman nimba (*Azadirachta indica* A. Juss) dan *Melia azedarach* L.

Biosintesis dan Evolusi Limonoid

Senyawa limonoid diperkirakan berasal dari Δ^7 -tirukallol [H-20, C-20(R)] atau Δ^7 -euphol [H-20, C-20(S)]. Bentuk stereokimia dari prekursor senyawa limonoid tidak diketahui. Kebanyakan quassinoid dan C₃₀ triterpen pada Rutales mempunyai konfigurasi C-20(R), seperti tirukallol sebagai prekursor, tetapi pada daun *A. indica*, euphol yang berkonfigurasi C-20(S) diubah lebih banyak menjadi senyawa limonoid nimbolid dibandingkan tirukallol.



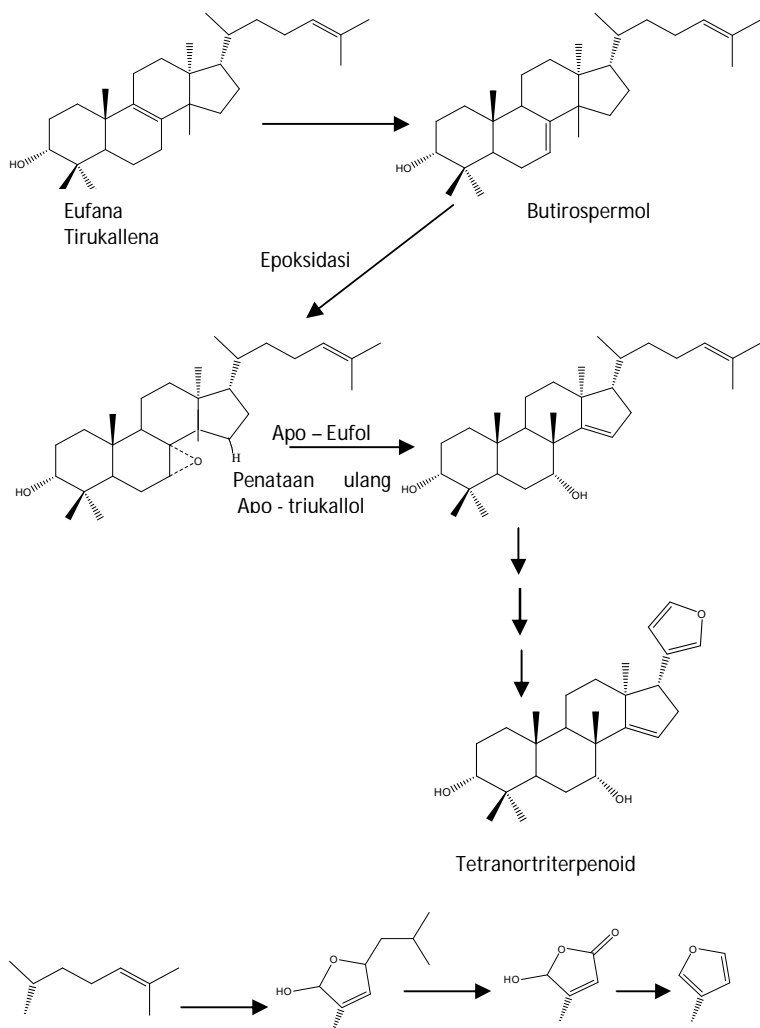
Gambar 3.1 Kerangka dasar senyawa limonoid, 4,4,8-

trimetil-17-furanilsteroid.

Menurut aturan yang disepakati bahwa ikatan Δ^7 mengalami epoksidasi menjadi suatu 7-epoksida, yang kemudian epoksida tersebut terbuka dan menyebabkan terjadinya pergeseran Wagner-Meerwein dari metil pada karbon ke-14 ke karbon ke-8, sehingga dihasilkan gugus OH pada karbon ke-7 dan ikatan rangkap dua antara karbon ke-14 dan karbon ke-15. Rantai sampingnya membentuk siklik dengan kehilangan empat atom karbon dan membentuk cincin 1β -furan. Tahap biosintesis ini selesai setelah terbentuknya kerangka 4,4,8-trimetilsteroid dengan sebuah rantai samping C-8 yang lengkap, sebagaimana meliantriol (1) dan melianon (2) dari *A. indica* (Gambar 3.2).

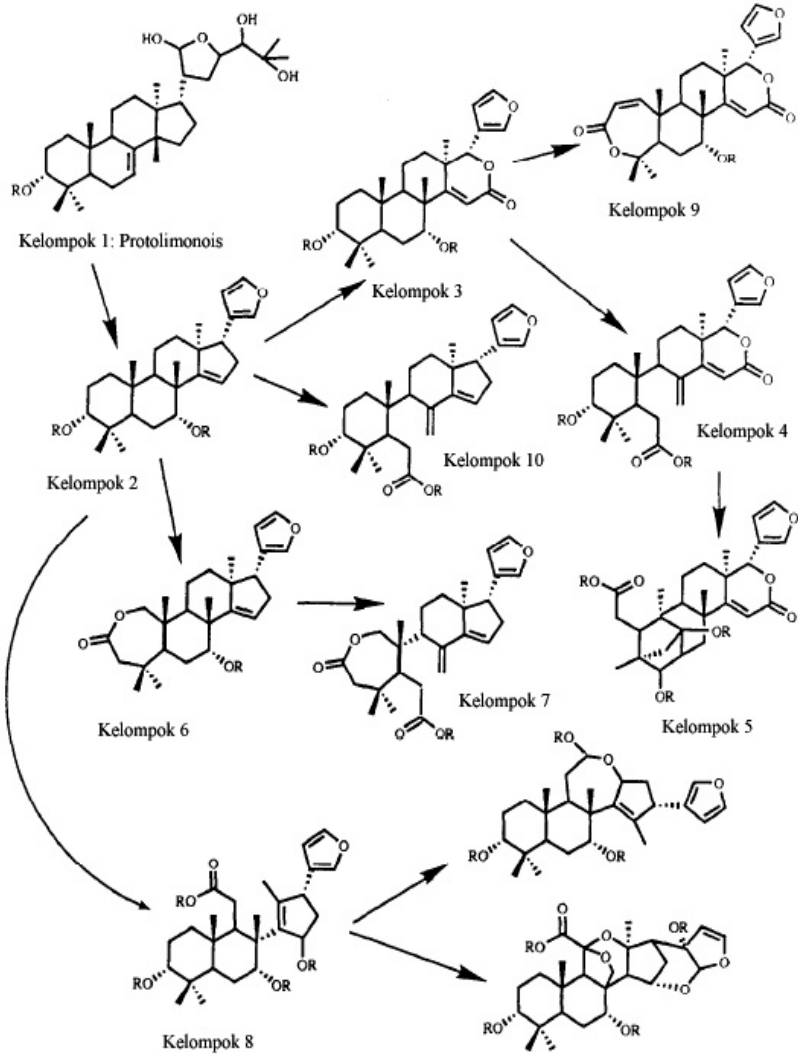
Pembentukan rangka limonoid berikutnya, suatu variasi oksidasi dan penataan ulang rangka dapat terjadi (Gambar 3.3, halaman 43). Umumnya cincin D dioksidasi menjadi sebuah lakton (D-*seco* limonoids). Kelompok azadiron (3) azadiradion (4) 14-epoksiazadiradion (5) gedunin (23) yang diisolasi dari *A. indica* menggambarkan proses yang terjadi, dimulai fungsi karbonil pada C-16 diikuti oleh oksidasi Baeyer-Villager untuk menghasilkan lakton (Gambar 3.4, halaman 44). Kelompok ini juga menunjukkan bagaimana awal terbentuknya 14,15 β -epoksida. Cincin A mungkin dioksidasi melalui mekanisme yang serupa. Limonoid A,D-*seco* ditemukan dalam keempatan famili dari Rutales.

Dalam subfamili Swietenioideae, limonoid D-*seco* selanjutnya dioksidasi menjadi struktur B,D-*seco* yang mungkin mengalami penataan ulang lebih luas untuk menghasilkan struktur yang lebih kompleks seperti entandrophragmin (36) atau bussein (37).



Gambar 3.2 Jalur biosintesis sederhana senyawa limonoid

(Champagne *et al.*, 1992).



Gambar 3.3 Jalur biosintesis utama limonoid dalam Rutales (Champagne *et al.*, 1992).

380

D. E. CHAMPAGNE *et al.*

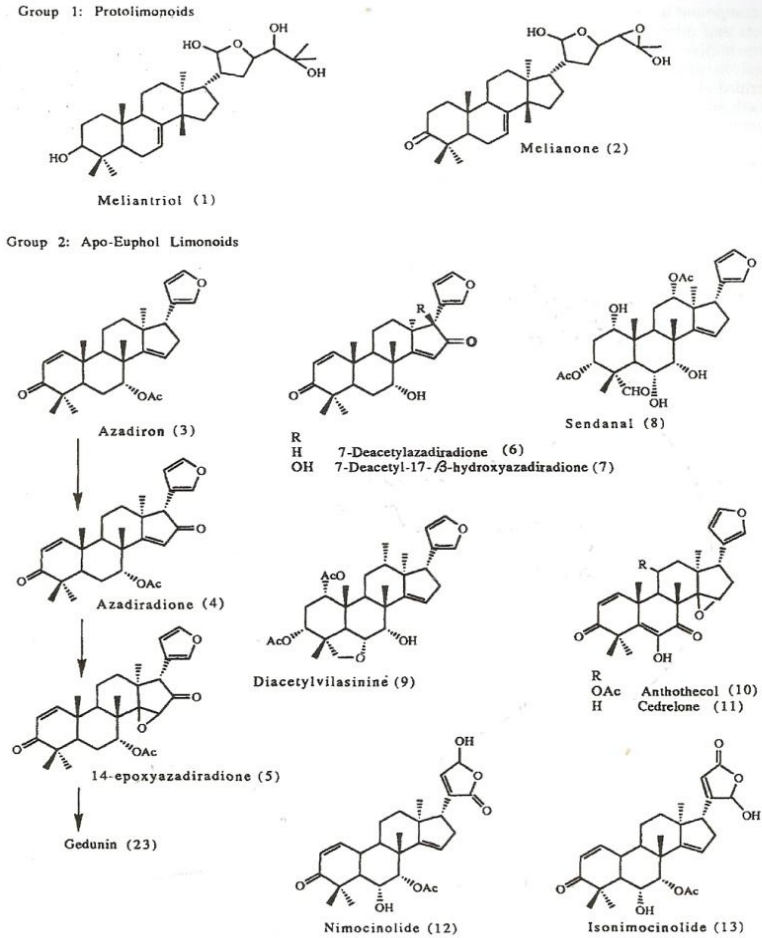


Fig. 3.

Gambar 3.4 Limonoid kelompok 1 dan 2

(Champagne *et al.*, 1992).

Biosintesis original kelompok C-*seco* dari limonoid kurang begitu jelas. Ekong *et al.* menemukan bahwa isomer-isomer Δ^8 dari ^3H -eufol, tirucallol dan butirospermol lebih banyak bergabung dalam biosintesis limonoid C-*seco* nimboldid daripada isomerisomer Δ^7 . Oleh karenanya limonoid C-*seco* berbeda dengan limonoid lain, dimana limonoid tersebut dihasilkan dari Δ^7 sebagai prekursor.

Kontroversi mengenai mekanisme ikatan C-12/C-13 pada cincin C terjadi. Mitra dan Siddiqui mendukung bahwa ikatan C-12/C-13 terputus untuk membentuk ion 12-asilium, diikuti oleh serangan pada OH-7 pada C-15. Taylor mengusulkan bahwa pemutusan ikatan 12-13 diikuti oleh pembukaan 14,15 epoksida secara simultan untuk menghasilkan CHO-12 dan OH-15, rotasi ikatan 8-14 untuk membentuk cincin C ketol, seperti pada volkensin.

Senyawa limonoid terdiri atas sepuluh kelompok senyawa yang terbentuk akibat adanya proses oksidasi dan penataan ulang pada kerangka dasarnya. Sepuluh kelompok senyawa limonoid (Gambar 3.3, halaman 43) tersebut adalah:

- Kelompok 1 : Protolimonoid
- Kelompok 2 : Limonoid kerangka
Intact apoephhol
- Kelompok 3 : Limonoid cincin-D *seco*
- Kelompok 4 dan 5 : Limonoid B, cincin-D *seco*
- Kelompok 6 : Limonoid cincin-A *seco*
- Kelompok 7 : Limonoid A, cincin-B *seco*
- Kelompok 8 : Limonoid cincin-C *seco*

- Kelompok 9 : Limonoid A, cincin-D *seco*
- Kelompok 10 : Limonoid cincin-B *seco*.

Limonoid dapat ditemukan dalam seluruh jaringan tumbuhan, organ yang berbeda dalam satu individu dapat memproduksi jenis limonoid yang berbeda. Seluruh jalur biosintesis limonoid dikarakterisasi melalui jalur evolusi perluasan oksidasi dan penataan ulang pada rangka limonid asal. Senyawa-senyawa tersebut memiliki efek fisiologis terhadap serangga, didukung bahwa keuntungan selektif primer dalam produksi limonoid adalah proteksi terhadap serangga herbifora. Jika memang demikian, suatu harapan bahwa kecenderungan evolusioner pada meningkatnya oksidasi dan penataan ulang berhubungan dengan peningkatan aktivitas terhadap serangga dan musuh tanaman lain.

Limonoid Sebagai Substansi Pahit

Pada sejumlah jenis jeruk, jus memberikan rasa pahit berangsur-angsur setelah dibuat, berlawanan dengan “*kepahitan segera*” yang disebabkan neohesperidosa flavanon seperti naringin. Faktor sebab akibat dijumpai pada limonin. Keberartian ekologis memberikan dorongan untuk elucidasi struktur senyawa limonin.

Jalur yang bervariasi mendukung bahwa prekursor tak pahit diubah menjadi limonin diikuti gangguan pada jaringan buah. Prekursor yang terlibat pada reaksi tersebut adalah asam lakton cincin-A limonat. Prekursor tersebut terdapat dalam kapiler membran dan jaringan *albedo* buah, tetapi dilepas dengan cepat ke dalam jus yang kemudian

diikuti kerusakan pada jaringan buah. Prekursor diubah menjadi limonin oleh enzim limonin lakton cincin-D hidrolase.

Terhadap pengecap manusia, limonin memberikan rasa sangat pahit yang terdeteksi mulai dari konsentrasi 0,0075 hingga 5,0 ppm.

Sejumlah kecil limonoid jeruk termasuk nomilin, asam nomilat, ichangin, fotolimonin I dan asam obacunat juga memiliki rasa pahit. Sebaliknya, obacunon, deoksilimonin, asam deoksilimonat, asam limonat, deasetilnomilin, asam lakton cincin-D limonat, asam limoneksat, asam limonilat, limonol dan fotolimonin II tidak pahit.

Bioaktivitas Limonoid Terhadap Serangga

Efek senyawa-senyawa limonoid terhadap aktivitas makan, pertumbuhan dan perkembangan serangga dikumpulkan oleh Champagne *et al.* (1992) . Kumpulan tersebut hanya memuat limonin yang berasal dari alam, turunan sintesis tidak dimuat. Literatur lebih luas tentang efek azadirachtin atau ekstrak yang mengandung azadirachtin telah dilaporkan. Senyawa-senyawa tersebut memberikan pengaruh terhadap lebih dari 200 spesies serangga dan tungau, namun hanya sejumlah kecil senyawa yang digambarkan secara kualitatif dalam literatur sebagai *antifeedant* atau penghambat pertumbuhan tanpa didukung data kuantitatif. Struktur limonoid pada literatur tersebut diberikan pada Gambar 3.4, halaman 44.

Pemeriksaan kompilasi ini menyatakan beberapa kesulitan untuk membangun pemahaman kuantitatif mengenai hubungan struktur-aktivitas pada limonoid.

Pertama, penemu yang berbeda menggunakan spesies *bioassay* yang sama, perbedaan respon lawan uji dapat menutupi beberapa keberartian observasi hubungan struktur-aktivitas. Pada penggunaan bioassay yang sama, perbedaan tahap larva dapat membuat perbandingan yang tidak valid. Ke dua, mayoritas studi dirancang untuk mendeteksi *feeding deterrence*, dan tidak mengindikasikan efek non kelakuan termasuk toksisitas dan aktivitas IGR. Situasi ini merefleksikan keyakinan bahwa fungsi limonoid yang utama sebagai *antifeedant*. Sebagai contoh, Taylor menyatakan bahwa “limonoid kelihatannya menjadi kehilangan sifat-sifat fisiologis, kami telah menguji beberapa tanpa menemukan satupun melebihi karakteristik rasa pahit....”

Diantara *feeding* bioassay, menggunakan metode *choice* maupun *nochoice*, kedua hasilnya tidak dapat dibandingkan secara langsung. Pada studi tentang pertumbuhan, aturan efek kemosensorik (*antifeedant*) dan *post-ingestive* (efek toksisitas atau IGR) dan menghambat pertumbuhan tidak dapat dipisahkan.

Harus dicatat bahwa kebanyakan jenis serangga uji bioassay dipilih karena keberartian ekonomis (misalnya *Heliothis*, *Spodoptera*, *Agrotis*, *Locusta*, *Ostrinia*), yang lain digunakan karena sensitivitas (misalnya *Oncopeltus*, *Epilachna*, *Rhodnius*). Tidak satupun serangga uji special untuk tumbuhan yang mengandung limonoid, yang membuat interpretasi hubungan antara peningkatan perkembangan dan lemahnya aktivitas anti-serangga. Meski terbatas, hal tersebut dapat digunakan dalam mengindikasikan kecenderungan kualitatif umum dalam hubungan antara struktur-aktivitas dan perkembangan.

Selain dari limonoid *C-seco*, kebanyakan senyawa aktif berasal dari limonoid apo-eufol (Gambar 3.4, halaman 44)

dengan sebuah $14,15\beta$ -epoksida dan salah satu dari jembatan laktol 19/28 atau cinin A sikloheksenon (3-okso-1-en). Contoh yang termasuk kelompok ini adalah antotekol (10), sedrelon (11), sendanin (14), trikhirokanin (15), tosendanin (16) (Gambar 3.4, halaman 44).

Meliatoksin A₂ (21), merupakan limonoid yang juga berasal dari kelompok C-*seco*, toksis terhadap serangga dan mamalia. Ketidak hadirannya $14,15\beta$ -epoksida akan menyebabkan berkurangnya aktivitas, seperti pada azadiradion (4), bila dibandingkan dengan sedrelon atau autotekol. Seringkali limonoid dengan struktur sederhana memiliki aktivitas IGR. Misalnya, sedrelon dan autotekol dapat menghambat pertumbuhan *Peridroma saucia* lebih dari 90% pada dosis yang tidak berpengaruh terhadap aktivitas makan. Arnason *et al.* menemukan dua senyawa yang dapat mereduksi perkembangan instar ke-tiga larva *Ostrinia nubilis* pada konsentrasi (10 dan 30 ppm) yang menstimulasi makan.

Oksidasi terhadap limonoid D-*seco* (Kelompok 3, Gambar 3.5, halaman 50) terkait dengan suatu ciri berkurangnya aktivitas terhadap serangga. Sebagai contoh, gedunin diproduksi dari azadiradion melalui dua intermediet, yaitu azadiradion dan 14-epoksiazadiradion, seluruhnya diisolasi dari *A. indica*. Azadiradion hampir tidak aktif sebagai penghambat makan terhadap *Epilachna varivestis*, dengan EC₅₀ = 0,66%, tetapi intermediet 6-keto azadiradion cukup aktif (EC₅₀ = 0,033%). Oksidasi lebih lanjut menjadi 14-epoksiazadiradion menghilangkan aktivitas (EC₅₀ = 0,1%). Sebaliknya, gedunin lebih aktif daripada azadiradion apabila diuji terhadap *Spodoptera frugiperda*.

Pada tumbuhan Swietenioideae, limonoid D-*seco* selanjutnya dioksidasi menjadi senyawa B,D-*seco* yang

karakteristik (Kelompok 4 dan 5, Gambar 3.6 halaman 51) melalui jalur yang panjang.

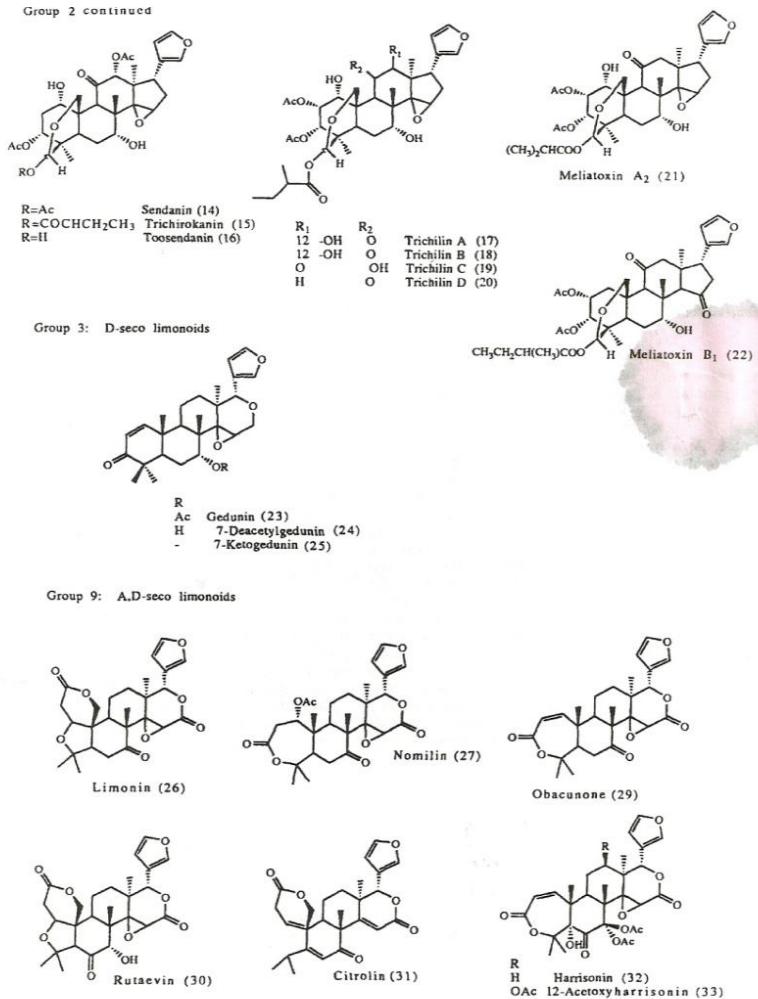


Fig. 4.

Gambar 3.5. Limonoid kelompok 2,3 dan 9 (Champagne *et al.*, 1992).

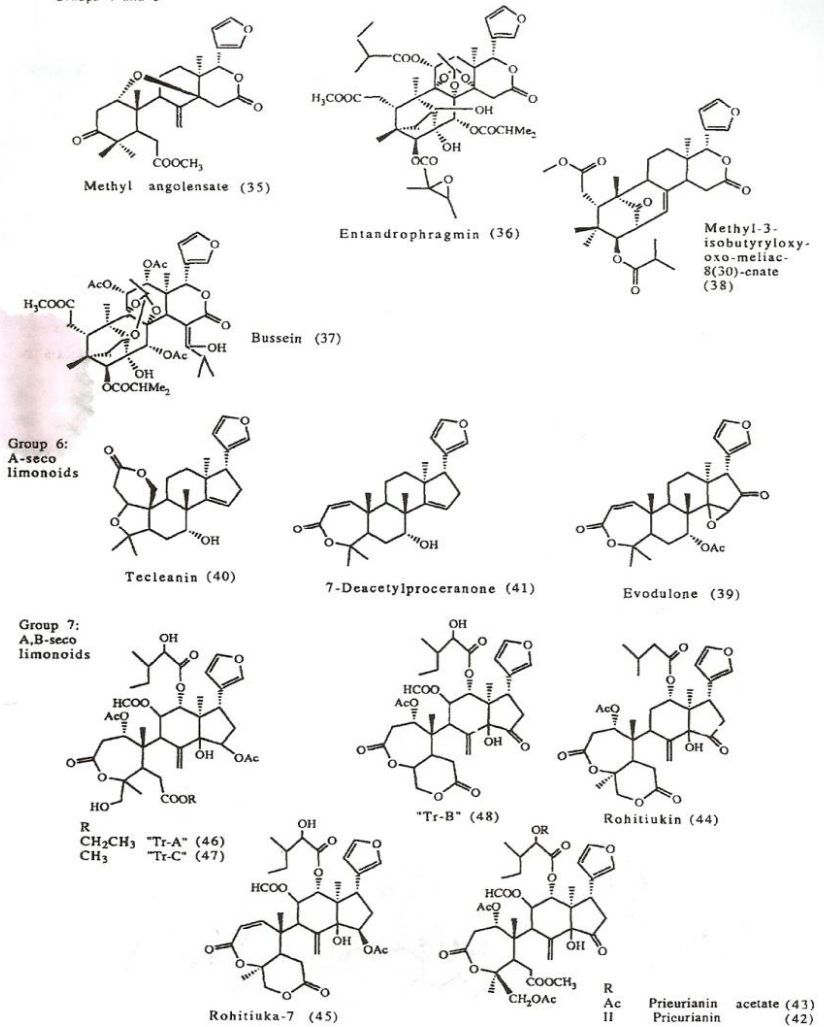


Fig. 5.

Gambar 3.6. Limonoid kelompok 4,5,6 dan 7

(Champagne *et al.*, 1992).

Biological activity of limonoids

389

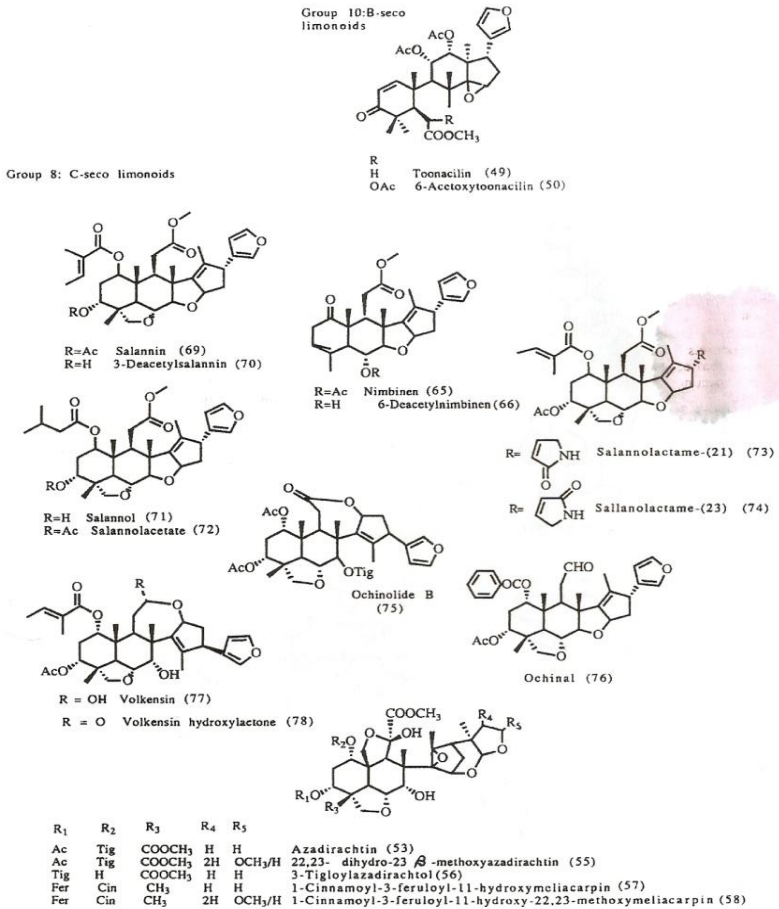


Fig. 6.

Figs 3-6. Structures of limonoids listed in Table 1.

Gambar 3.7 Limonoid kelompok 8 dan 10

(Champagne *et al.*, 1992).

Limonoid yang termasuk dalam jenis limonoid B,D-*seco* adalah entandrofragmin (36), bussein (37) dan metil angolensat (35). Senyawa-senyawa tersebut tidak lebih aktif dari pada gedunin, walaupun hasil produksinya melibatkan banyak tahap enzimatik.

Limonoid A,D-*seco* merupakan karakteristik Rutaceae; terutama sekali limonin (26), nomilin (27) dan obakunon (29). Senyawa-senyawa tersebut kurang aktif dibandingkan limonoid D-*seco* gedunin dan senyawa senyawa apo-eufol. Aktivitas limonin dikaitkan dengan efek *antifeedantnya*. Senyawa model yang dibuat mengacu pada cincin C dan D, serta gabungan cincin furan lebih aktif dibandingkan limonin, dengan suatu dugaan bahwa daerah tersebut berperan terhadap bioaktivitas.

Beberapa limonoid A,B atau B-*seco* (Kelompok 7 dan 10, Gambar 3.6 dan 3.7, halaman 51 dan 52) telah diuji terhadap serangga. Aktivitas lambat makan senyawa-senyawa tersebut sulit dibandingkan dengan limonoid kelompok 2 karena perbedaan dalam prosedur *bioassay*. Senyawa-senyawa tersebut kurang aktif dibandingkan limonoid kelompok 9, termasuk limonin, obakunon dan nomilin, pada uji hambat makan terhadap *S. frugiperda*.

Limonoid A-*seco* seperti evodulon (39), tekleanin (40) dan 7-deasetilproseranon kurang aktif dibandingkan azadiradion dan limonoid kelompok 2 dengan 14,15-epoksida dan cincin sikloheksan A atau jembatan 19/28 laktol. Peningkatan aktivitas evodulon dihubungkan dengan 7-deasetilproseranon mungkin dihitung melalui 14,15-epoksida senyawa yang terbentuk.

Limonoid *Gseco* lebih aktif dari limonoid. Kebanyakan literatur membahas mengenai azadirachtin dan senyawa mirip yang dua hingga tiga kali lebih aktif dibanding senyawa lain. Senyawa-senyawa dengan 14,15-epoksi cincin D dan 3-okso-1-en cincin A (misalnya antotakol) kurang aktif ($ED_{50} = 1,2-3,0 \text{ mg mL}^{-1}$) dan reduksi akan menghilangkan aktivitas. Melianon (2) ($ED_{50} = 24 \text{ mg mL}^{-1}$) (Kelompok 1), prieurianin (42) dan 14,15-epoksprieurianin ($ED_{50} = 4,4$ dan $4,5 \text{ mg mL}$) (Kelompok 7) memiliki keaktifan lemah, dan kelompok limonoid lain tidak aktif.

Pettit *at al* mendukung bahwa 3-okso-1-en cincin A mengalami reaksi adisi tipe Michael dengan amina atau tiol. Limonoid tidak aktif secara *in vivo* sehingga aktivitas biologisnya menjadi kurang menarik. Baru-baru ini ditemukan bahwa umumnya limonoid dari *Citrus*, misalnya nomilin, obakunon, asam isoobakunoat, dan ikangin berpotensi sebagai *inducer* aktivitas glutation S-transferase pada tikus, suatu aktivitas yang muncul karena kehadiran cincin furan. Glutathion S-transferase dapat mereduksi aktivitas karsinogenik melalui ekskresi cepat.

4

KAJIAN STRUKTUR KIMIA SENYAWA-SENYAWA

DALAM TUMBUHAN DUKU

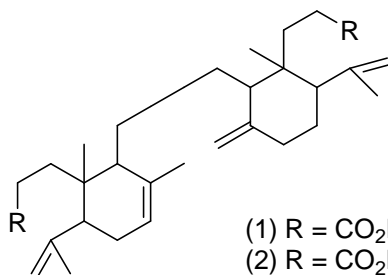
Kelompok Triterpen Onoceranoid

a. Asam Lansat (Kiang, *et al.*, 1967)

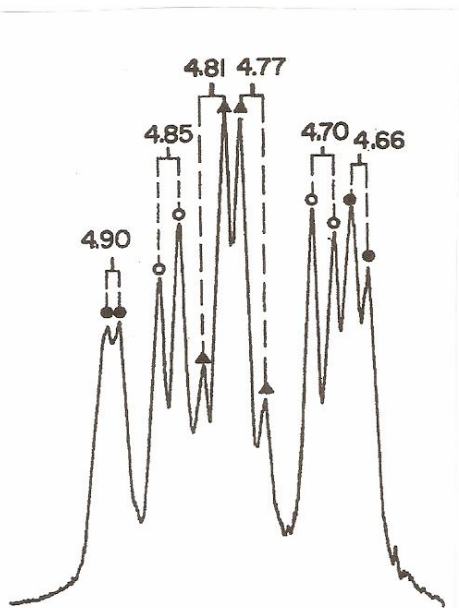
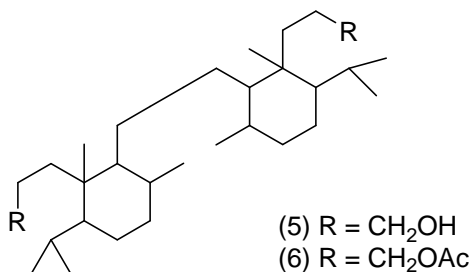
Asam lansat (1), suatu triterpen bisiklik merupakan senyawa yang pertama kali diisolasi dari tumbuhan duku. Senyawa ini diperoleh dari ekstrak petroleum eter kulit buah duku. Rumus molekulnya $C_{30}H_{46}O_4$ (M^+ 470) ditentukan dengan spektroskopi massa, titik leleh 182-184 °C, $[\alpha]_D -7^\circ$ (dalam $CHCl_3$), IR (KBr) 1725, 1645 dan 890 cm^{-1} . Asam berbasa dua ini diketahui melalui titrasi elektrometrik. Reaksi dengan diazometan menghasilkan dimetil ester (2), reduksi dengan aluminium hidrida menghasilkan diol (3), titik leleh 147-148° C, $[\alpha]_D +80,5^\circ$ (dalam $CHCl_3$), di mana asetilasi menghasilkan diasetat

(4), titik leleh $54-55^{\circ}\text{C}$, $[\alpha]_{\text{D}} +52,3^{\circ}$ (dalam CHCl_3). Hidrogenasi diol memberikan oktahidro diol, titik leleh 135°C yang selanjutnya diubah menjadi diasetat (6).

Spektrum NMR 100 Mc (dalam benzen) dari metil esternya (2) menunjukkan sinyal-sinyal yang dihubungkan dengan: dua metil tersier pada 0,73 dan 0,81 ppm; tiga metil olefinik pada 1,66, 1,68 dan 1,76 ppm (Gambar 4.1), dua metoksikarbonil metil pada 3,51 dan 3,50 ppm, dan tujuh proton olefinik pada 4,65-4,95 (6H) dan 5,34 ppm (*br, s, 1H*). Irradiasi pada 1,68 ppm (dalam benzena) mengakibatkan enam proton olefinik menjadi terdekopel dari proton-proton alilik seperti gugus metil olefinik, sehingga sinyal kompleks sekitar 4,8 ppm muncul dari enam proton yang direduksi menjadi 3 pasang doublet, mendukung kehadiran tiga moiet 8-10 (Gambar 4.1 dan 4.2). Lebih lanjut iradiasi sinyal metil pada 1,76 ppm mengubah luas puncak olefinik pada 5,34 ppm (1H) menjadi sebuah singlet, sehingga mengindikasikan kehadiran gugus 11.



- (1) $\text{R} = \text{CO}_2\text{H}$
- (2) $\text{R} = \text{CO}_2\text{Me}$
- (3) $\text{R} = \text{CH}_2\text{Me}$
- (4) $\text{R} = \text{CH}_2\text{OAc}$
- (7) $\text{R} = \text{CD}_2\text{OH}$



Gambar 4.1. Spektrum 1H-NMR pada daerah 4,65-4,95 ppm dari dimetil lansat (2), irradiasi pada

metil tersier *singlet* (*overlaps* pada 0,74 ppm) dan empat proton *multiplet* (terpusat pada 3,5 ppm, karbinil CH₂).

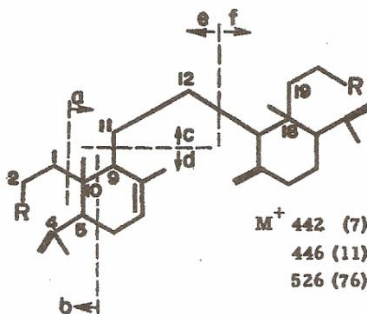
Dari penelaahan spektra senyawa hasil isolasi serta reaksi pembuatan turunannya dapat disimpulkan bahwa asam lansat mengandung dua gugus karboksilat, dua gugus metil tersier, tiga gugus olefinik, dan tiga gugus metilen terminal, total 10 gugus terminal, sehingga haruslah bisiklik. Hasil ini dihubungkan dengan biogenesis yang cocok yang didasarkan pada struktur (1), melalui bukti-bukti yang cocok dengan spektra massa 1-6, dan diol- d₄ (7), titik leleh 146 °C, produk reduksi litium aluminium deuterida dari asam. Jalur fragmentasi dari diol (3) dan (7) dan diasetat (4) didasarkan pada pola jalur yang dilaporkan oleh Enzell *et al.*

Asam lansat diperkirakan merupakan varian gugus onocerin dari triterpena di mana kedua cincin mengalami pembukaan jenis *encountered* dalam cincin A asam dammarenotat dan asam niktanta. Rangka unik asam lansat dibentuk melalui dua pembelahan triterpen jenis onocerin yang belum ditemukan dari bahan alam. Penataan asimetris ikatan rangkap pada cincin B dan D juga tercatat.

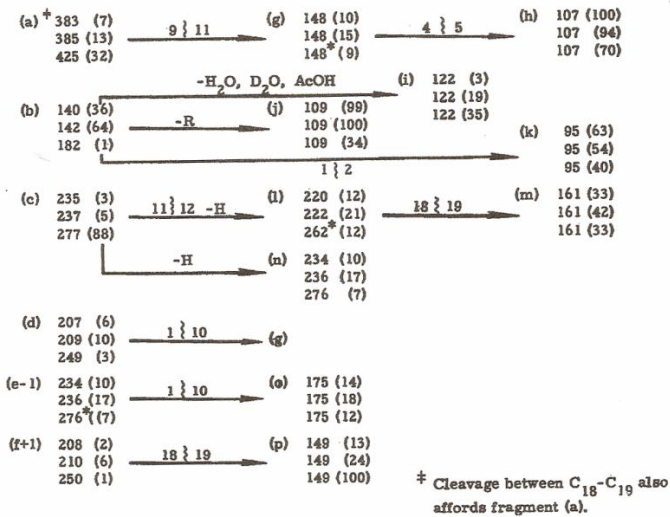
Struktur asam lansat dikaitkan dengan α -onocerin, dengan demikian stereokimia asam lansat (1) seperti terlihat pada Gambar 4.3.

Hidrogenasi metil lansat (2) menghasilkan turunan oktahidro (3) sebagai produk mayor yang dipisahkan dengan kromatografi lapis tipis preparatif, berbentuk minyak, pergeseran kimia pada spektrum NMR (CDCl₃): 0,78 (6H, *d*, *J* 4 cps, *sec*-Me), 0,83 (12H, *d*, *J* 4 cps,

isopropil Me), 0,98 (6H, *s*, *tert*-Me), dan 3,64 ppm (6H, *s*, COOMe); spektrum IR (nujol) 1745 cm^{-1} (COOMe).



Gambar 4.3. Fragmentasi diol (3) ($R=CH_2OH$), Diol- d_4 (7) ($R=CD_2OH$) dan asetat (4) ($R=CH_2OAc$) (Kiang, *et.al*, 1967).

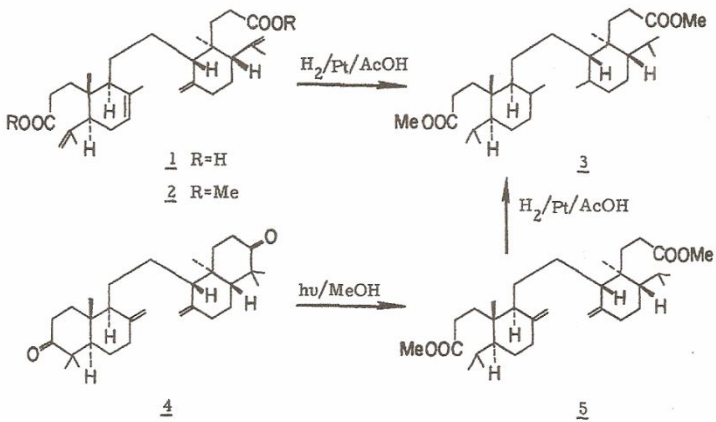


α -onoceradiendion, (titik leleh 183-185°C) dalam metanol diiradiasi selama 6 jam dengan lampu merkuri 450 W bertekanan tinggi menghasilkan dimetil ester berupa minyak, NMR (CDCl₃) menunjukkan pergeseran kimia: 0,63 (6H, s, tert-Me); 0,75 dan 0,90 (dua 6H, d, J 7 cps, isopropil-Me); 3,66 (6H, s, COOMe); 4,87 dan 4,57 ppm (dua 2H, s melebar, metilen eksosiklik) sebagai produk mayor yang dipisahkan dengan kromatografi lapis tipis preparatif. Hidrogenasi senyawa (5) menghasilkan ester jenuh (3), identik dengan senyawa yang diturunkan dari asam lansat, dan senyawa ini membentuk seluruh stereokimia dari triterpen bisiklik yang tersusun dari dua bagian tidak simetris (Gambar 4.4).

Ekstrak petroleum eter bubuk kilat menghasilkan produk minor (6) sebagai *congener* C₃₀H₄₆O₂ (M⁺ 438),

titik leleh 127-128 °C. Spektrum NMR (CDCl_3) menunjukkan metil *singlet* pada 0,87; 0,97; 1,02; 1,05; 1,13 dan 1,13 ppm, olefinik Me (C8) pada 1,68 ppm terkopel dengan H olefinik (C7) pada 5,44 ppm, proton metilen eksosiklik pada 4.63; dan 4,95 ppm; IR (KBr) 1710 dan 887 cm^{-1} . Reduksi senyawa (6) dengan LAH menghasilkan diol 7, $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_2$ (M^+ 442), titik leleh 108-110°C, spektrum NMR menunjukkan penambahan sinyal lebar 2 proton pada 3,10-3,40 ppm dari proton-proton karbinil. Spektrum massanya tersusun atas puncak-puncak yang dihasilkan dari pembelahan ikatan rangkap endo dan eksosiklik (Gambar 4.5, halaman 43).

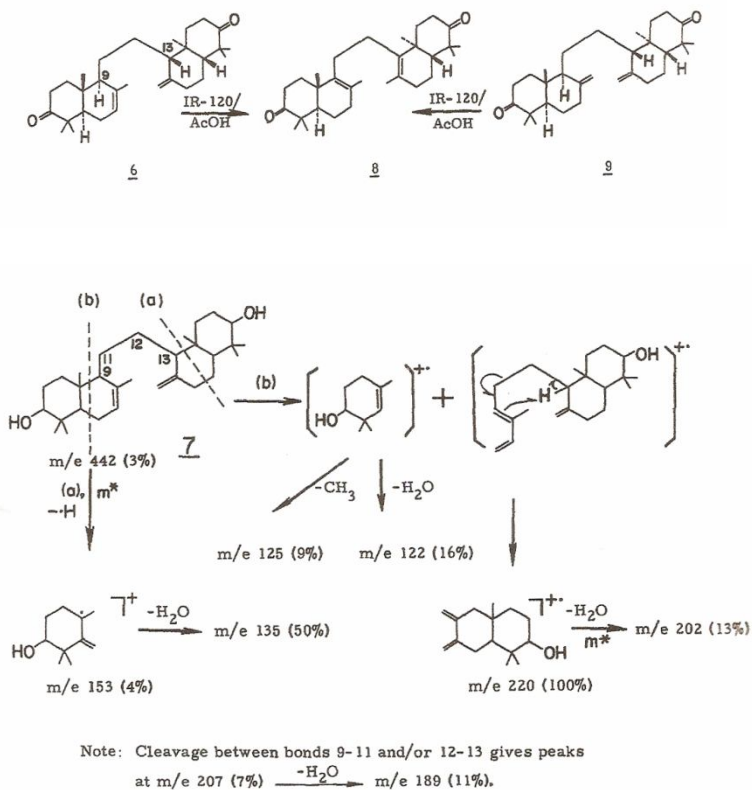
Apabila konstituen minor dipanaskan pada 70°C selama 20 jam dalam asam asetat dengan resin penukar kation Amberlite IR-120, suatu kondisi yang mengakibatkan siklisasi pada metil trans, trans-farnesat, senyawa tersebut secara kuantitatif dirubah menjadi dienadion 8 dengan titik leleh 169-170°C.



Gambar 4.4. Penelaahan Korelasi Asam Lansat dengan α -onocerin (Habaguchi, *et. al*, 1968).

Senyawa dengan titik leleh, rotasi optis, IR, NMR, TLC yang sama, dinamai β -onoceradiendion, diperoleh dari perlakuan IR-120 terhadap α -onoceradiendion (9). Perlakuan tersebut menyebabkan konfigurasi pada pusat asimetrik, kecuali C-9 dan C-13.

Dalam hal struktur asam lansat mayor (1), konfigurasi yang diusulkan ditunjukkan pada struktur 6. Konstituen minor ini mungkin merupakan prekursor dalam biosintesis asam lansat.



Gambar 4.5. Pola Pembelahan Senyawa Diol (7)
(Habaguchi, *et. al*, 1968).

Penataan tidak simetris dari katan rangkap pada dua triterpen terjadi, di samping kenyataan bahwa asam lansat merupakan triterpen bisiklik pertama dimana cincin A dan E keduanya mengalami pembelahan tipe *encountered*

(pertemuan) dalam cincin A asam dammarenolat, asam niktantat, asam roburat dan asam kanarat (Habaguchi, *et al.*, 1968).

b. Asam Lansionat dan Turunannya (Tanaka, *et al.*, 2002)

Pada tahun 2002, tiga senyawa triterpen onoceranoid baru, yaitu: asam lansionat (12) 3β -hidroksionocera-8(26),14-dien-21-on (13) dan 21α -hidroksionocera 8(26), 14-dien-3-on (14) berhasil diisolasi dari kulit buah duku.

Kulit buah duku yang dikumpulkan di Thailand diekstraksi dengan metanol dan ekstrak menunjukkan toksisitas terhadap *Artemia salina*. Ekstrak metanol yang dipartisi dengan pelarut diikuti dengan kromatografi memberikan tiga triterpenoid baru (16-18), bersama dengan senyawa yang telah diketahui yaitu asam lansiat (1) dan metil esternya.

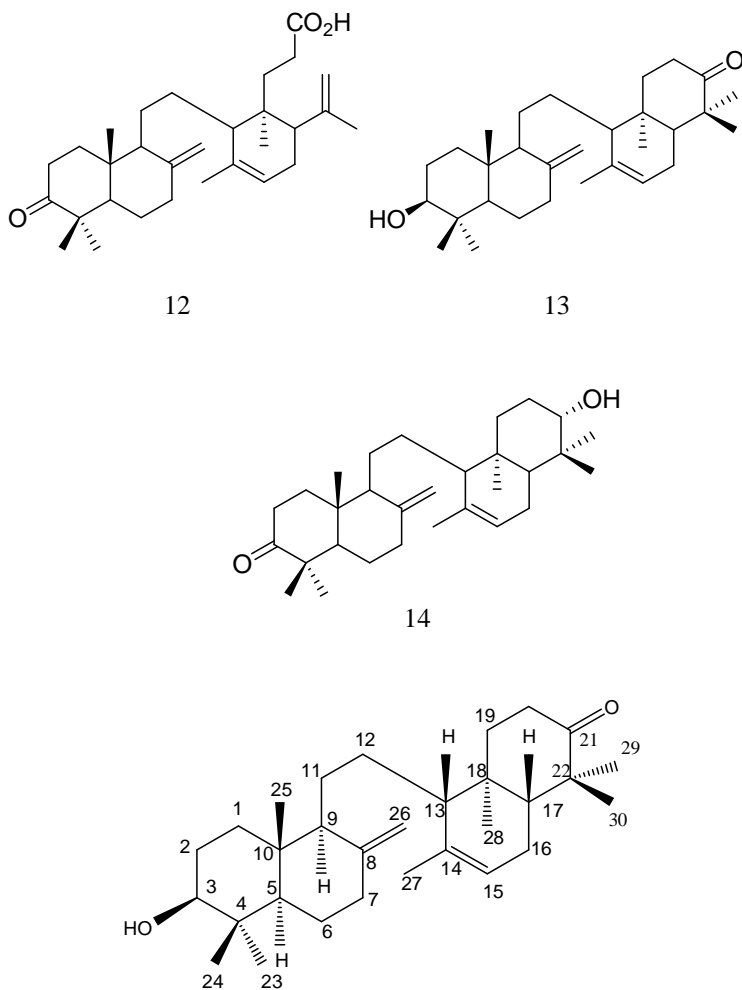
Asam lansionat (12) memiliki rumus molekul $C_{30}H_{46}O_3$ melalui HRFABMS. Spektrum IR menunjukkan serapan lebar pada $3400-2800\text{ cm}^{-1}$ dan serapan kuat pada 1710 cm^{-1} mengindikasikan kehadiran gugus karboksil dan keton. Spektrum $^1\text{H-NMR}$ asam lansionat menunjukkan sinyal 6 buah metil tersier, dan spektrum $^{13}\text{C-NMR}$ dengan bantuan HMQC memperlihatkan kehadiran olefin tersubstitusi tiga (δ_C 135,8 dan 121,8), dua eksometilen (δ_C 147,5; 147,6; 107,6 dan 114,0), dan sebuah keton (δ_C 217,2) dan gugus karboksil (δ_C 178,0).

Dari perhitungan DBE diketahui senyawa asam lansionat memiliki tiga cincin. Spektrum HMBC menunjukkan korelasi yang konsisten antara rangka 21,22-

secoonoceran. Perlakuan asam anhsionat dengan trimetilsilil diazometan menghasilkan metil esternya, sehingga disimpulkan bahwa asam lansionat merupakan asam 3-dehidrolansiolat.

Senyawa (13) dan (14) memiliki rumus molekul yang sama yaitu $C_{30}H_{48}O_2$ yang ditentukan dengan HRFABMS. Spektrum 1H -NMR senyawa (15) menunjukkan sinyal tujuh metil tersier, dan spektrum ^{13}C -NMR dengan bantuan HMQC menunjukkan kehadiran olefin tersubstitusi tiga (δ_C 135,8 dan 121,7), sebuah eksometilen (δ_C 148,1; dan 106,9), sebuah keton (δ_C 217,3) dan sebuah gugus oksimetin (δ_C 79,5). Spektrum IR senyawa (14) mendukung kehadiran gugus hidoksil dan keton. Spektrum HMBC menunjukkan gugus keton terletak pada C-21 dan gugus hidroksi pada C-3. Ikatan rangkap pada posisi C-8 dengan C-26; dan C-14 dengan C-15 juga diperlihatkan pada korelasi HMBC.

Gugus hidroksi pada C-3 yang merupakan β -ekuatorial diperlihatkan oleh korelasi NOE pada H-3/H₃-23, H₃-23/H-5 dan H₃-24/H₃-25. Senyawa (13) memiliki spektra yang sangat mirip dengan senyawa (14), perbedaan terletak pada posisi C-3 di mana gugus hidroksi digantikan oleh gugus karbonil, sedangkan pada C-21 gugus karbonil digantikan oleh gugus hidroksi (Gambar 3.6). Gugus hidroksi senyawa (14) yang terletak pada C-21 merupakan α -ekuatorial, diketahui melalui korelasi NOE pada H-21/H₃-30, H₃-30/H-17 dan H₃-29/H₃-28. Seluruh pergeseran kimia ditabulasikan pada Tabel 4.1. Senyawa-senyawa tersebut menunjukkan toksisitas sedang terhadap *A. salina* pada konsentrasi 100 μ g/mL.



Gambar 4.6. Sistem Penomoran Triterpen Onoceranoid.

Tabel 4.1. Data Spektra ^{13}C -NMR Senyawa (12), (13) dan (14)

12	13	14
----	----	----

Posisi	δ_C	δ_C	δ_C
1	37,6	37,2	37,8
2	34,7	27,9	34,7
3	217,2	79,5	217,2
4	47,8	39,1	47,8
5	55,1	54,7	55,2
6	25,1	24,8	25,7
7	37,8	38,0	37,9
8	147,5	148,1	147,4
9	57,5	56,6	56,6
10	39,3	39,2	38,7
11	26,3	25,5	23,5
12	27,2	23,9	25,1
13	48,3	54,3	55,3
14	135,8	135,8	135,2
15	121,8	121,7	122,1
16	29,4	24,0	25,8
17	49,2	51,5	49,6
18	38,7	36,4	36,5
19	32,6	38,1	37,2
20	28,6	34,7	27,4
21	178,0	217,3	79,2
22	147,6	47,5	39,2
23	25,9	28,2	26,0
24	21,7	15,4	21,6
25	14,1	14,6	14,2
26	107,6	106,9	107,6
27	22,9	22,2	22,3
28	16,3	13,3	13,6
29	114,0	22,1	15,1
30	22,8	24,9	17,9

Kelompok Lansiosida

Komponen yang lebih polar dari triterpen onoceranoid telah berhasil diisolasi dari kulit buah duku. Kulit buah

duku mengandung sejumlah besar lateks, komponen utamanya adalah asam lansat. Suatu triterpen glikosida dengan gula amino yang diberi nama Lansiosida A (15) diisolasi oleh Nishizawa, *et al* (1983). Senyawa tersebut memiliki titik leleh 174-175°C, $[\alpha]_D^{15} +26,2^\circ$ (c 1,06, C₂H₅OH), IR (KBr) 3400, 1705, 1640, 1560, 890 cm⁻¹.

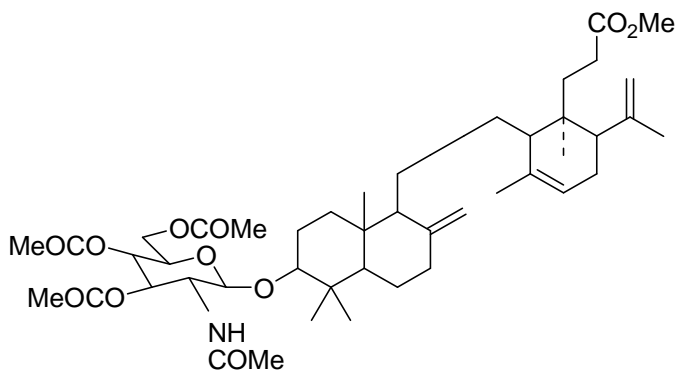
Lansiosida A diperoleh dari ekstrak etanol kulit buah kering yang dipisahkan dengan kromatografi kolom menggunakan silika gel dengan perolehan 0,2%. Pada esterifikasi (CH₂N₂) yang diikuti asetilasi (Ac₂O/piridin), senyawa (15) menghasilkan metil ester triasetatnya (15a) (titik leleh 149-150 °C, $[\alpha]_D^{14} +15,1^\circ$ (c 1,10, CHCl₃)). Metanolisis senyawa (15) (H₂SO₄/CH₃OH, refluks) menghasilkan metil ester (15b) ($[\alpha]_D^{19} +34,9^\circ$ (c 1,36, CHCl₃)) dan sebuah campuran anomerik turunan gula termetilasi. Campuran akhirnya diasetilasi lalu difraksinasi melalui kolom silika gel. Senyawa diidentifikasi dengan metil 2asetamido-2-deoksi- α -D-glukopiranosida triasetat dan β -anomernya yang dibandingkan dengan sampel otentiknya.

Lansiosida mengandung asetil *moiety* dengan atom nitrogen. Dengan demikian bagian gula dikonfirmasi sebagai *N*-asetil-D-glukosamin, yang dihubungkan dengan gugus hidroksil dari triterpen pada posisi anomerik. Stereokimia karbon anomerik Lansiosida A ditentukan dengan mudah sebagai β glikosidil didasarkan pada data ¹H-NMR dan ¹³C-NMR senyawa 2 (4,67 ppm, *J*=8Hz).

Struktur metilester aglikon dideduksi dari data spektral.

Posisi ikatan rangkap ditentukan melalui LISNMR (Eu(fod)₃, di mana sinyal yang berasal dari proton metilen

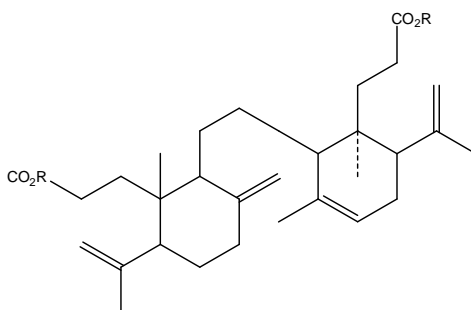
C-26 berpindah ke *downfield* lebih cepat daripada proton C-15. Stereokimia pada C-3 adalah β -hidroksi didasarkan kepada jalur kopling proton karbinil (3,28 ppm, *dd*, $J = 11$ dan 4 Hz).



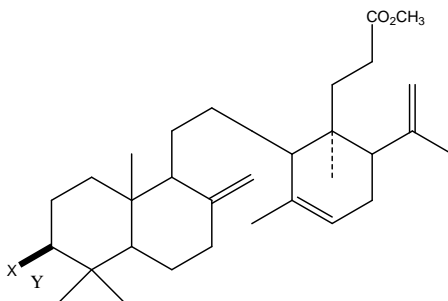
(15a)

Konfirmasi rangka dasar karbon dan konfigurasi absolut diperoleh melalui derivatisasi senyawa (15c) menjadi dimetil ester asam lansat (15b). Oksidasi Jones dari senyawa (15b) menghasilkan sebuah keton (12d) (perolehan 77%, $[\alpha]_D^{18} +35,2^{\circ}$ (c 0,81, CHCl_3).

Oksidasi Baeyer-Villiger senyawa (15d) ($\text{NaOH}/30\% \text{-H}_2\text{O}_2/ \text{CH}_3\text{OH}$) diikuti oleh esterifikasi menghasilkan senyawa (15b) sebanyak 7% yang identik dengan sampel hasil derivatisasi dari asam lansat.



(15), R = H
 (15b), R = CH₃



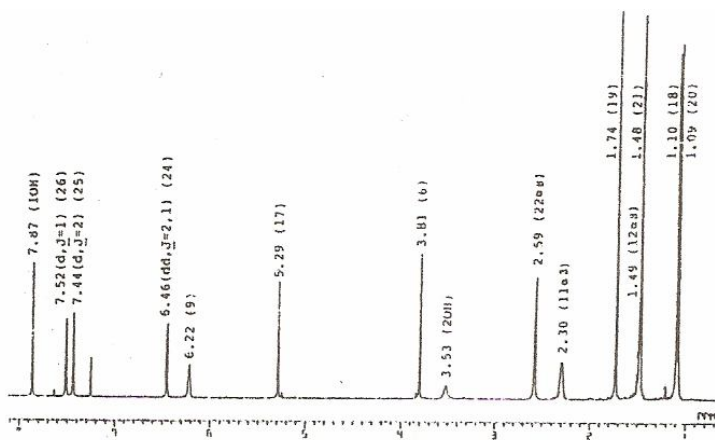
(15c), X = OH, Y = H
 (15d), X = Y = O

Kelompok Dukunolid (Nishizawa *et al.*, 1985, 1988)

Biji buah duku tidak mengandung senyawa golongan onoceranoids melainkan suatu rangka tetranortriterpenoid baru yang diberi nama dukunolida A, B, C, D, E dan F. Dukunolid A (16), titik leleh 279-281°C, telah diisolasi dalam bentuk kristal jarum tak berwarna dengan perolehan 0,03% dari bubuk biji *L. domesticum*.

Rumus molekul $C_{26}H_{26}O_9$ ditentukan berdasarkan spektrum massa dan analisis elementer. Spektrum IR menunjukkan kehadiran gugus hidroksil (3500 dan 3300 cm^{-1}), karbonil ($1790, 1735$ dan 1670 cm^{-1}) dan ikatan rangkap dua ($1625, 1582, 1500$ dan 960 cm^{-1}).

Keberadaan $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ - karbonil tak jenuh didukung oleh absorpsi spektrum UV ($\lambda_{\text{max}} 292\text{ nm}$ € $14\ 600$). Spektrum $^1\text{H-NMR}$ tidak terlampau rumit seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.7. Kehadiran 13 sinyal karbon kuarterner dalam spektrum ^{13}C menjadikan kesulitan dalam analisis spektra secara konvensional.



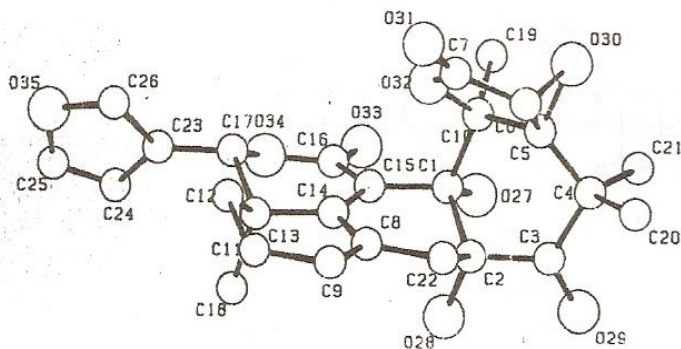
Gambar 4.7. Spektrum $^1\text{H-NMR}$ Dukunolid A
(Nishizawa *et al.*, 1985)

Kepastian struktur dukunolid A ditentukan melalui difraksi sinar X. Konfigurasi relatif molekul ditunjukkan

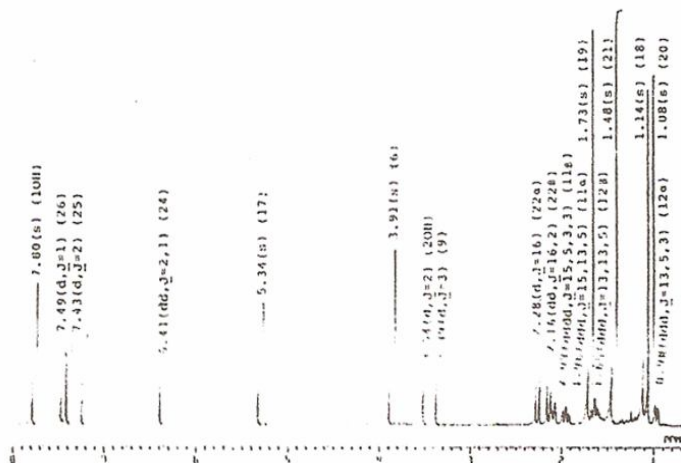
pada Gambar 4.8. Hubungan cincin pada C-1/C-2 dan C-5/C-10 adalah cis. Cincin γ -laktone dan bidang *mean* C-1/C-2/C-22/C-8/C-14/C-15 berhadapan satu sama lain dengan sudut dihedral 43° , dan jarak antara C-15 dan O-32 hanya $2,7 \text{ \AA}$ dan antara C-7 dan C-8 adalah $3,6 \text{ \AA}$. Suatu interaksi perpindahan muatan antara gugus karbonil C-7 dan ikatan rangkap $\Delta^{8,9}$ diperkirakan menyebabkan pergeseran batokromik pada serapan maksimum UV (λ_{\max} 292 nm) mengacu pada sistem dienolid $\alpha, \beta, \gamma, \delta$. Gugus hidroksil pada C-1 dan C-2 membentuk ikatan hidrogen antara O-27 dan O-33, dan O-28 dan O-29.

Dukunolid B (17), $C_{26}H_{26}O_{10}$, titik leleh $248,5\text{-}251 \text{ }^\circ\text{C}$ yang diisolasi sebagai kristal jarum tak berwarna dengan perolehan 0,08%. Spektrum IR mirip dengan dukunolid A, namun spektra UV keduanya sangat berbeda (A: λ_{\max} 292 nm, ϵ 14 600; B: λ_{\max} 249 nm ϵ 5450). Hal tersebut menunjukkan bahwa ikatan rangkap terkonyugasi gugus δ laktone pada senyawa dukunolid A jenuh pada posisi γ , dan β pada senyawa dukunolid B. Spektrum NMR mendukung fakta tersebut. Pada spektra proton NMR senyawa B (Gambar 4.9) sebuah sinyal proton oksiran (δ 3,39 d, $J = 3$ Hz) telah dideteksi sebagai sinyal proton olefinik pada A (δ 6,62 br). Oleh karena itu, hubungan struktur epoksida C-8/C-9 terjadi pada senyawa dukunolid B.

Pada spektrum ^{13}C NMR, suatu sinyal pasangan karbon olefinik pada senyawa dukunolid A (δ 125,3 s dan 140,1 d) digantikan oleh sinyal pasangan karbon oksiran (δ 52,7 s dan 62,1 d) pada senyawa dukunolid B. Nilai pergeseran kimia sinyal karbon lain ditunjukkan pada Gambar 4.9 diikuti perkiraan struktur.



Gambar 4.8. Diffraksi sinar X dukunolid A (Nishizawa *et al.*, 1985).



Gambar 4.9. Spektrum NMR dukunolid B (Nishizawa *et al.*, 1985).

Seluruh sinyal proton dari kedua senyawa disesuaikan dengan eksperimen NMR-2D (COSY, NOESY, dan korelasi C/H) yang juga digunakan untuk menentukan stereokimia senyawa dukunolid B. Sinyal pada δ 3,91 merupakan proton oksiran H-6. NOESY NMR (Gambar 4.10, halaman 76) menunjukkan kehadiran interaksi NOE antara H-6 dengan H-20 (methyl, δ 1,08 s) dan H-6 dengan H-22 β (δ 2,16 dd, $J = 16$ dan 2 Hz). Proton hidrosiklik pada C-1 telah diobservasi pada medan yang rendah (δ 7,80) sebagai puncak singlet yang tajam karena ikatan hidrogen kuat dengan oksigen gugus karbonil C-16. Interaksi NOE proton tersebut dengan H-21 (metil, δ 1,48 s) dan H-19 (metil δ 1,73 s). Karakter tersebut menunjukkan kedekatan hubungan dengan senyawa A, pada konformasi di sekitar sistem cincin C/D/E. Stereokimia dari cincin oksiran C-8 dan C-9 senyawa B ditentukan dengan eksperimen NOE. Observasi NOE antara H-18 (metil δ 1,14 s) dan H-11 α (δ 1,96 ddd, $J = 15, 13, 5$ Hz), H-11 β (δ 2,09 ddd, $J = 15, 5, 3, 3$ Hz) dan H-9 Hz dan H-22 α (δ 2,28, d , $J = 16$ Hz), tetapi tidak antara H-18 dan H-9 mengindikasikan bahwa cincin oksiran berada pada posisi α . Ketidakhadiran proton visinal terkopling antara H-11 α dan H-9 mendukung bahwa konformasi senyawa B di sekitar cincin A/B/C analog dengan senyawa A.

Akhirnya struktur dukunolid B telah dikonfirmasi melalui korelasi kimia langsung dengan dukunolid A. Perlakuan senyawa A dengan asam *m*-kloroperbenzoat menghasilkan 2. Sisi β dari ikatan rangkap C8/C-9 senyawa 1 lebih *shielded* daripada cincin γ lakton dan

gugus hidroksil C-2 juga membantu serangan *peracid* dari sisi α , maka stereokimia gugus apoksi C-8/C-9 adalah α .

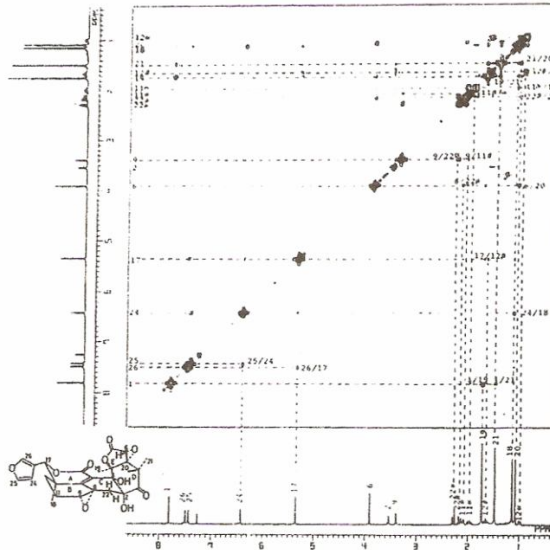
Dukunolid C (18), $C_{28}H_{28}O_{11}$ telah diisolasi sebagai kristal jarum tak berwarna, titik leleh 217-218°C, dengan perolehan 0,04%. Spektra UV dan IR mirip dengan dukunolid A. Spektrum 1H -NMR senyawa C juga mirip dengan dukunolid A, kecuali untuk kehadiran asetoksil sekunder yang didukung oleh sinyal *singlet* tajam dari 3 proton pada δ 2,15 dan sebuah sinyal lebar 1 proton pada δ 5,84.

Ketidakhadiran beberapa sinyal di sekitar δ 2,6 (sinyal metilen C-22 untuk dukunolid A) mengindikasikan bahwa gugus asetoksil berada pada C-22. Spektrum ^{13}C -NMR (δ 20,9 *q*; 67,7 *d*; 170,5 *s*) mendukung hal tersebut. Iradiasi sebuah proton pada δ 4,08 (proton oksiran C-6), NOE 5% telah diobservasi pada proton C-22 (δ 5,84) menunjukkan stereokimia gugus asetoksil adalah α .

Dukunolid C, $C_{28}H_{28}O_{11}$ telah diisolasi sebagai kristal jarum tak berwarna, titik leleh 217-218°C, dengan perolehan 0,04%. Spektra UV dan IR mirip dengan dukunolid A.

Spektrum 1H -NMR senyawa C juga mirip dengan dukunolid A, kecuali untuk kehadiran asetoksil sekunder yang didukung oleh sinyal *singlet* tajam dari 3 proton pada δ 2,15 dan sebuah sinyal lebar 1 proton pada δ 5,84. Ketidakhadiran beberapa sinyal di sekitar δ 2,6 (sinyal metilen C-22 untuk dukunolid A) mengindikasikan bahwa gugus asetoksil berada pada C-22. Spektrum ^{13}C -NMR (δ 20,9 *q*; 67,7 *d*; 170,5 *s*) mendukung hal tersebut (Gambar 4.11, halaman 78). Iradiasi sebuah proton pada δ 4,08 (proton oksiran C-6), NOE 5% telah diobservasi pada

proton C-22 (δ 5,84) menunjukkan stereokimia gugus asetoksil adalah α .



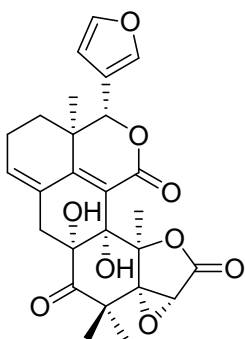
Gambar 4.10. Spektrum NOESY NMR dari Dukunolid B (Nishizawa *et al.*, 1985).

Untuk memastikan konfigurasi absolut dukunolid, senyawa 3 diubah menjadi *p*-bromobenzoat. Metanolisis selektif gugus asetoksil dengan sejumlah katalis LiOH dalam metanol kering menghasilkan alkohol. Sesudah perlakuan (17) dengan *p*-bromobenzoil klorida dan trietilamin, *p*-bromobenzoat diperoleh sebagai kristal tak berwarna. Konfigurasi absolut senyawa 18 diperlihatkan

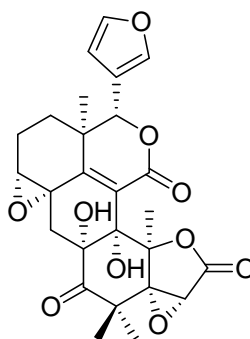
pada Gambar 4.11 (halaman 79) yang ditentukan dengan metode *X-ray*.

Rangka ketiga tetranortriterpenoid baru ini, dukunolid A, B, C dan D yang diperoleh dari biji *L. domesticum* berhubungan dengan mexicanolid (24) yang diisolasi dari hati kayu *Cedrela odorata* (Meliaceae). Transformasi kimia dari khivorin (22), suatu metabolit dari *Khaya senegalensis*, menjadi (24) melalui diketon (23) telah dilaporkan. Dukunolid diturunkan dari mexicanolid melalui melalui fragmentasi ikatan C-9/C-10 dengan pembentukan γ -lakton untuk memberikan (25) dan diikuti siklisasi pada C-1 dan C-15 (Gambar 4.12, halaman 81).

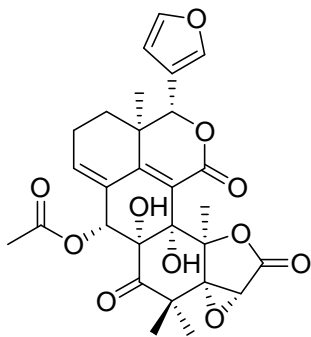
Dukunolid D (19), $C_{26}H_{28}O_8$, $[\alpha]_D^{14,6} +175,3^\circ$ ($CHCl_3$; c 0,57), telah diisolasi dengan perolehan 0,008% dari biji kering *L. domesticum* sebagai kristal tak berwarna (titik leleh $295,5-298^\circ C$).



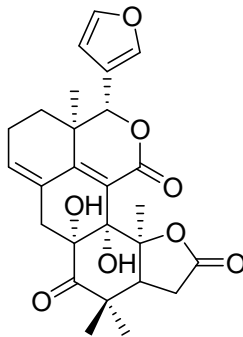
16



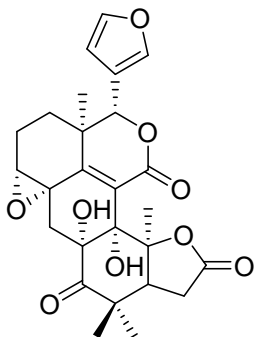
17



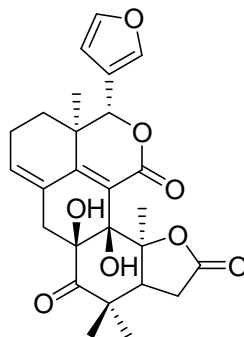
18



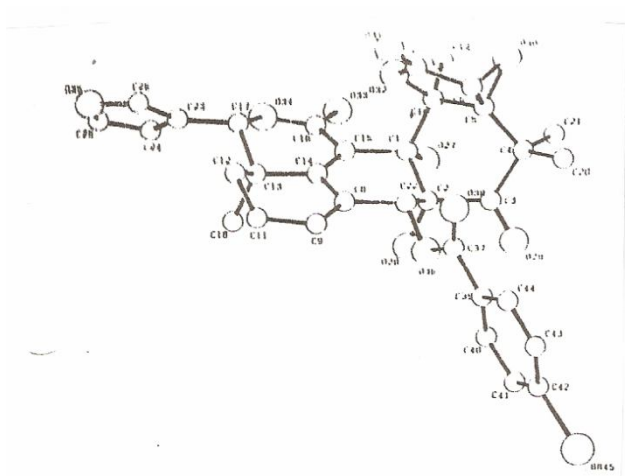
19



20



21



Gambar 4.11. ORTEP Dukunolid C *p*-bromobenzoat (Nishizawa *et al.*, 1985).

Spektrum IR ($3400, 1765, 1720, 1620, 940 \text{ cm}^{-1}$) dan spektrum UV ($\lambda_{\text{maks}} 286 \text{ nm}$) yang mirip dengan dukunolid A (16) atau C (18) didukung oleh kehadiran sistem cincin δ -lakton $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ tak jenuh.

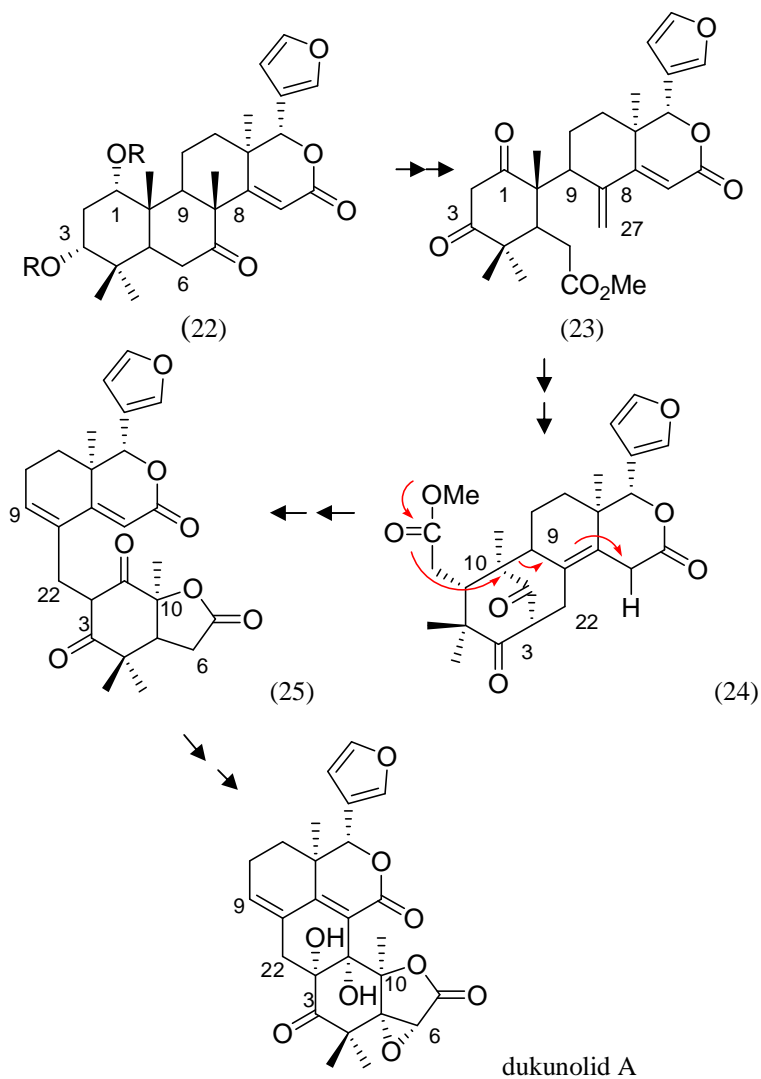
Apabila spektrum $^1\text{H-NMR}$ senyawa (19) dibandingkan dengan senyawa (16), sebuah singlet tajam pada $\delta 3,81$ dari H-1 senyawa (16) yang hilang pada spektrum senyawa (19) dan jenis pembelahan ABX yang diobservasi pada $2,83 (d, J = 17,8 \text{ Hz})$, $2,96 (d, J = 8,4 \text{ Hz})$, dan $3,33 (dd, J = 17,8 \text{ dan } 8,4 \text{ Hz})$ dari H-6, H-6' dan H-5. Data tersebut mendukung struktur dukunolid D merupakan 5,6-deoksidukunolid A. Spektrum $^{13}\text{C-NMR}$ mendukung hal tersebut. Sinyal karbon oksiran pada $\delta 57,9 (d, \text{C-6})$ dan

72,5 (*s*, C-5) senyawa (16), sebuah *triplet* pada 31,9 (C-6) dan sebuah *doublet* pada 48,2 (C-5) telah dideteksi.

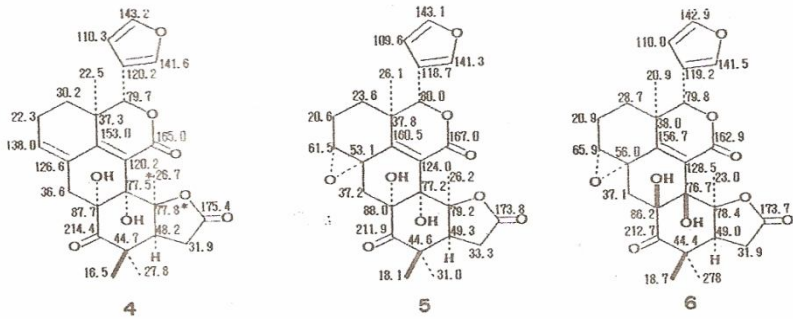
Dukunolid E (20), $C_{26}H_{28}O_9$, $[\alpha]_D^{13} +189^\circ$ ($CHCl_3$; *c* 0,68) telah diperoleh dalam bentuk kristal takberwarna dengan perolehan 0,004% (titik leleh $270-272^\circ C$). Spektra IR (3500, 3300, 1770, 1725, 1675, 1620, 1580, 950 cm^{-1}) dan spektra UV (λ_{max} 245 nm) senyawa (20) cukup mirip dengan dukunolida B didukung oleh kehadiran 8,9-epoksi dan sistem cincin δ -lakton α , β -tak jenuh. Pada spektrum 1H -NMR senyawa (20) pembelahan ABX pada 2,73 (*dd*, $J = 10,1; 3,7\text{ Hz}$), 2,74 (*dd*, $J = 19,3; 3,7\text{ Hz}$) dari H-6 dan H-5 berupa *singlet* tajam pada 3,90 dari proton oksiran H-6 dari senyawa 2. Sinyal karbon 5,6-oksiran pada 58,4 *d* dan 73,2 *s* senyawa 2, sebuah *triplet* pada 33,3 dan sebuah *doublet* pada 49,4 telah dideteksi pada spektrum ^{13}C -NMR senyawa (20) (Gambar 4.13). Struktur dukunolid E ditentukan sebagai 5,6-deoksidukunolid B.

Dukunolid F (21), $[\alpha]_D^{14} +167^\circ$ ($CHCl_3$; *c* 0,73), titik leleh $268-269^\circ C$, telah diisolasi dengan perolehan 0,017% dan ditentukan dengan rumus molekul yang sama dengan dukunolid E. Jalur spektra (IR, UV, 1H dan ^{13}C -NMR) yang mirip dengan dukunolid E dan dukunolid B mendukung fakta bahwa dukunolid F merupakan isomer dari dukunolid E.

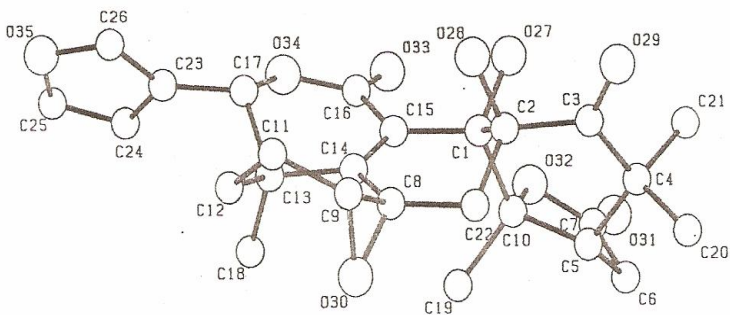
Akhirnya difraksi sinar X kristal tunggal digunakan untuk menentukan struktur dukunolid F (Gambar 4.14). Konfigurasi absolut molekul ini ditentukan berdasarkan konfigurasi R pada C13 dan C17 dukunolid C *p*-bromobenzoat. Gugus hidroksil pada C-1 dan C-2 *occupy* orientasi β berlawanan dengan dukunolid A-E.



Gambar 4.12. Jalur Biogenesis Dukunolid A.



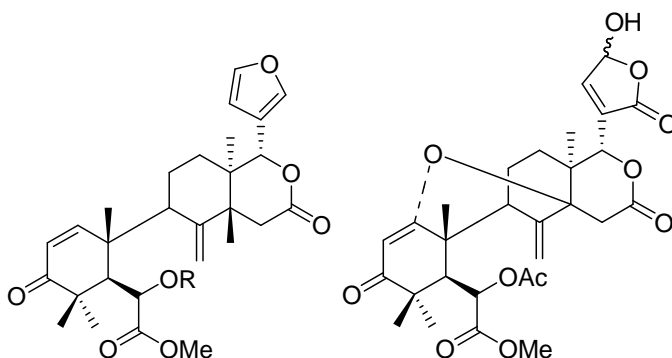
Gambar 4.13. Nilai Pergeseran Kimia ^{13}C -NMR Dukunolid D,E dan F (Nishizawa *et al.*, 1988).



Gambar 4.14. ORTEP dukunolid F (Nishizawa *et al.*, 1988).

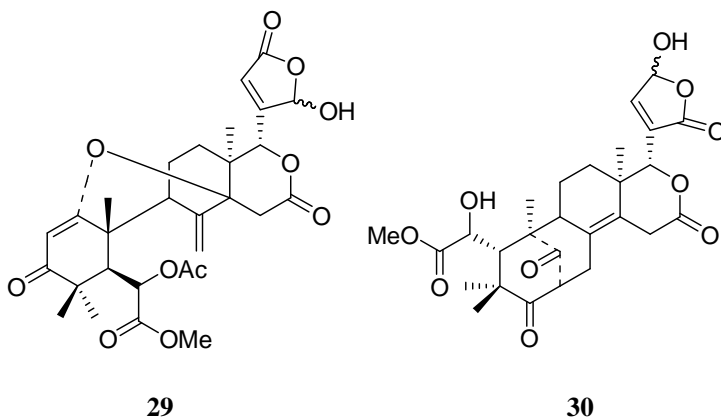
Kelompok Domesticulid (Saewan *et al.*, 2006)

Kelompok senyawa domesticulid diperoleh dari bagian biji *L.domesticum* yang tumbuh di hutan Thumbon Nopitum, Thailand. Tumbuhan yang dikenal sebagai *Langsat Khao* di Thailand ini menunjukkan aktivitas yang signifikan menghambat perkembangan *Plasmodium falciparum* dengan nilai IC_{50} pada konsentrasi 9,9 $\mu\text{g/mL}$. Struktur senyawa domesticulid digambarkan sebagai berikut:



26 R = H
27 R = Ac

28



Ekstrak diklorometan domesticulid A (26) diisolasi dalam bentuk padatan putih, titik leleh 175-176°C. Rumus molekul ditentukan sebagai $C_{27}H_{34}O_8$ dari ESITOFMS (m/z 487.2331 $[M + H]^+$). Spektrum IR menunjukkan kehadiran hidroksil (3460 cm^{-1}), karbonil ($1719, 1682\text{ cm}^{-1}$) dan furan (835 cm^{-1}). Pada spektrum UV, λ_{maks} pada 216 nm ($\log \epsilon$ 4,05) dan 235 nm ($\log \epsilon$ 4,05). Spektrum $^1\text{H-NMR}$ (Tabel 4.2) senyawa (26) menunjukkan karakteristik limonoid cincin furan tersubstitusi- β pada δ 7,41 (s), 7,04 (s) dan 6,37 (t, $J = 1,5\text{ Hz}$). Kehadiran keton α, β -tak jenuh dalam cincin A juga diindikasikan melalui pasangan *doublet* pada δ 7,59 dan 6,01 ($J = 10,5\text{ Hz}$) pada spektrum $^1\text{H-NMR}$, dan melalui resonansi pada δ 154,2; 125,4; 204,8 untuk C-1, C-2 dan C-3 pada spektrum $^{13}\text{C-NMR}$ (Tabel 4.3).

Tabel 4.2. Data Spektroskopi $^1\text{H-NMR}$ untuk Domesticulid A-E (Saewan *et al.*, 2006)

H	1 ^a	2 ^a	3 ^b	4 ^b	5 ^b
1	7.59 <i>d</i> (10.5)	7.56 <i>d</i> (10.5)	3.53 <i>m</i>	3.55 <i>dd</i> (5.0, 2.5)	
2	6.01 <i>d</i> (10.5)	6.01 <i>d</i> (10.5)	3.01 <i>dd</i> (15.0, 5.5)	3.06 <i>dd</i> (14.0, 5.0)	3.23 <i>dd</i> (11.0, 2.5)
			2.33 <i>dd</i> (14.0, 3.5)	2.37 <i>dd</i> (14.0, 2.5)	
5	2.34 <i>s</i>	2.54 <i>s</i>	3.02 <i>s</i>	2.93 ^c /2.92 <i>s</i>	2.59/2.57 <i>d</i> (0.5)
6	4.55 <i>s</i>	5.67 <i>s</i>	4.94/4.91 <i>s</i>	5.46 ^c /5.45 <i>s</i>	4.60 <i>s</i>
9	2.44 <i>d</i> (7.5)	2.55 <i>d</i> (6.0)	2.34 <i>m</i>	2.36 <i>m</i>	2.29 <i>br</i>
11 α	1.55 <i>m</i>	1.53 <i>m</i>	1.61 <i>m</i>	1.67 <i>m</i>	1.87 <i>m</i>
11 β	1.59 <i>m</i>	1.66 <i>m</i>	2.35 <i>m</i>	2.41 <i>m</i>	
12 α	0.98 <i>td</i> (13.0, 4.5)	0.96 <i>m</i>	1.05 <i>dt</i> (12.5, 4.0)	1.25 <i>m</i>	1.25 <i>m</i>
12 β	1.69 <i>dt</i> (13.0, 4.5)	1.65 <i>m</i>	2.05 <i>m</i>	1.89 <i>dt</i> (13.5, 5.0)	1.79 <i>m</i>
15 β	2.95 <i>d</i> (17.5)	2.91 <i>d</i> (17.5)	2.91 <i>d</i> (18.0)	2.88 <i>d</i> (18.0)	3.59/3.54 <i>m</i>
15 α	3.09 <i>d</i> (17.5)	3.07 <i>d</i> (17.5)	2.55 <i>d</i> (18.0)	2.60 ^c /2.59 ^d (18.0)	3.45/3.41 <i>m</i>
17	5.74 <i>s</i>	5.72 <i>s</i>	5.55 <i>s</i>	5.58/5.57 ^c <i>s</i>	5.27/5.91 <i>s</i>
21	7.41 <i>s</i>	7.40 <i>t</i> (2.0)		6.14/6.10 ^c <i>br</i>	
22	6.37 <i>dd</i> (1.5, 1.5)	6.35 <i>d</i> (2.0)	7.29/7.28 <i>t</i> (1.0)	6.28/6.22 ^c <i>dd</i> (1.5, 0.5)	7.30 <i>m</i>
23	7.34 <i>s</i>	7.38 <i>s</i>	6.18/6.15 <i>s</i>		6.19/6.16 <i>s</i>
30	5.27 <i>s</i>	5.24 <i>s</i>	5.19 <i>s</i>	5.24 ^c /5.23 <i>s</i>	3.22 <i>dd</i> (14.5, 1.5)
	5.11 <i>s</i>	5.17 <i>s</i>	4.94/4.91 <i>s</i>	4.93 ^c /4.92 <i>s</i>	3.46 <i>m</i>
18-Me	0.87 <i>s</i>	0.86 <i>s</i>	0.93/0.91 <i>s</i>	0.93 <i>s</i>	1.00/0.97 <i>s</i>
19-Me	1.27 <i>s</i>	1.14 <i>s</i>	1.09/1.08 <i>s</i>	1.06 <i>s</i>	1.54/1.53 <i>s</i>
28-Me	1.42 <i>s</i>	1.38 <i>s</i>	1.13/1.13 <i>s</i>	1.09 <i>s</i>	1.15 <i>s</i>
29-Me	1.07 <i>s</i>	1.04 <i>s</i>	1.44/1.44 <i>s</i>	1.46 <i>s</i>	1.04 <i>s</i>
OCH ₃	3.81 <i>s</i>	3.74 <i>s</i>	3.77/3.76 <i>s</i>	3.78 <i>s</i>	3.81/3.80 <i>s</i>
6-OAc		2.21 <i>s</i>	2.21 <i>s</i>	2.22 <i>s</i>	
6-OH	3.12 <i>s</i>				
14-OH	3.02 <i>s</i>	3.17 <i>s</i>			

^a CDCl₃, 500 MHz.^b CDCl₃ + CD₃OD, 500 MHz.^c Data

Domesticulid A merupakan limonoid dengan cincin B terbuka. Hal tersebut ditunjukkan oleh kehadiran gugus karbometoksi pada δ 3,81 (*s*), sebuah gugus metilen eksosiklik beresonansi pada δ 5,27 (*s*) dan 5,11 (*s*), dan fakta bahwa senyawa memiliki 4 hingga 5 gugus metil tersier. Gugus hidroksil pada δ 3,02 juga menunjukkan korelasi HMBC (Tabel 3.4) dengan C-14 dan C-15 mengindikasikan bahwa gugus hidroksil berada pada C-14. Konfigurasi pada C-14 didukung oleh eksperimen NOE yang menunjukkan korelasi sinyal OH-14 β (δ 3,02) dengan H-17 β (δ 5,74). Sinyal H15 α (δ 3,09) menunjukkan interaksi dengan resonansi H₃-18, yang membutuhkan gugus hidroksil pada C-14 berposisi anti (β)

terhadap H₃-18 (α). Dari data tersebut diduga domesticulid A adalah senyawa (26).

Domesticulide B (27) telah diperoleh dalam bentuk padatan putih (titik leleh 155/156°C), dengan rumus molekul C₂₉H₃₆O₉, lebih besar 42 satuan massa dibanding domesticulid A, yang diindikasikan melalui puncak ion pada m/z 529,2441 [M+H]⁺ dalam ESITOFMS. Spektrum ¹H dan ¹³C-NMR (Tabel 4.2 dan 4.3) mirip dengan (26), kecuali pada posisi H-6 (δ 5,67) untuk senyawa (27) beresonansi pada medan yang lebih rendah daripada senyawa (26) (δ 4,55). Senyawa (27) juga menunjukkan tambahan resonansi gugus asetil pada δ 2,21. Berdasarkan data tersebut domesticulid B diidentifikasi sebagai turunan asetat dari domesticulid A. Spektra HMBC terdapat dalam Tabel 4.4.

Domesticulid C (28) diperoleh sebagai padatan amorf dengan rumus molekul C₂₉H₃₆O₁₁ yang ditentukan dari ion molekul pada m/z 583,2131 [M+Na]⁺. Spektrum NMR (Tabel 4.2) menunjukkan jenis limonoid B,D, dengan empat sinyal singlet untuk gugus metil tersier pada δ 0,91; 1,08; 1,13; dan 1,44, gugus karbometoksil pada δ 3,76 (s) dan sebuah resonansi gugus metilen eksosiklik pada δ 5,19 (s) dan 4,91 (s).

Data spektrokopi ¹H dan ¹³C-NMR menunjukkan kemiripan dengan metil 6-asetoksiangolensat dan karakteristik 23hidroksi-21,23 butenolid epimer (perbandingan campuran 1:1) pada δ_C 133,9 (C-20); δ_C 170,7 (C-21); δ_H 7,29 (t, $J = 1,0$ Hz, H-22)/ δ_C 150,1 (C-22) dan δ_H 6,18 (s, H-23)/ δ_C 97,26 (C-23) sebagai sinyal cincin furan dalam senyawa metil 6-asetoksiangolensat.

Tabel 4.3. Data Spektroskopi ^{13}C -NMR untuk Domesticulid A-E (Saewan *et al.*, 2006)

C	1 ^a	2 ^a	3 ^b	4 ^b	5 ^b
1	154.2	153.9	77.8	78.2	214.1/214.0
2	125.4	125.5	39.1/39.0	38.9	57.1
3	204.8	203.9	211.6/210.9	211.6	210.4
4	46.7	46.5	48.8/48.7	48.7	49.5
5	47.9	47.6	46.3/46.2	46.6	43.6
6	71.4	71.1	72.4/72.3	72.2	72.4
7	177.0	171.3	170.7/170.5	170.8	175.6
8	145.5	145.6	145.2	144.7	125.7/125.5
9	47.7	47.3	50.5	50.4	52.9/52.7
10	44.9	44.5	44.2	44.4	53.4/53.4
11	19.9	19.9	24.1	24.0	18.9/18.9
12	27.5	27.5	28.4/28.2	28.7	29.6/29.4
13	39.6	39.6	41.8/41.7	41.8	38.3
14	72.8	72.7	80.2/80.2	80.3	132.6
15	39.7	39.5	33.7	33.4	33.1
16	170.6	170.8	170.1/170.1	169.0	170.0/169.7
17	79.4	79.5	78.2/78.1	79.9	78.4/78.1
18	15.5	15.5	13.6/13.5	14.2	18.2/17.8
19	20.5	19.4	22.8	22.6	17.2/17.2
20	120.6	120.6	133.9	163.5	132.5/132.2
21	140.9	140.3	170.7/170.5	98.2	169.5/169.1
22	109.9	109.9	150.1/149.3	121.6	150.6/150.1
23	142.9	142.9	97.6/96.6	169.4	97.9/97.3
28	25.1	25.1	23.6	23.8	20.4/20.3
29	21.3	21.3	24.7/24.7	24.7	20.5
30	118.2	118.6	112.0	112.5	36.7
OCH ₃	53.3	53.0	53.0	53.2	53.1/53.1
6-OAc		169.9	170.0	170.5	
		20.9	21.1	21.1	

Tabel 4.4. Korelasi HMBC untuk Domesticulid A-E

Proton	HMBC correlations				
	1	2	3	4	5
1	19, 10, 5, 3	19, 10, 5, 3	19, 14, 5, 4, 2	19, 14, 5, 4, 2	
2	10, 4	10, 4	3, 1	3, 1	3
5	29, 28, 19, 10, 9, 7, 6, 3	29, 28, 19, 10, 9, 7, 6, 3	29, 10, 9, 7, 6	29, 10, 9, 7, 6	28, 19, 10, 9, 7, 6, 4, 3
6	10, 7, 5, 4	10, 7, 5, 4	10, 7, 5, 1	10, 7, 5, 1	10, 7, 5, 4
9	30, 14, 12, 11, 10, 8, 5, 1	30, 14, 12, 11, 10, 8, 5, 1			
11 α	13, 10, 8	13, 10, 8			12, 10
11 β	12, 10	12, 10			
12 α	11	14, 13, 11, 9	14, 13, 9	14, 13, 9	13, 9
12 β	18, 17, 13, 11	18, 17, 13, 11			
15 β	16, 14	16, 14			
15 α	16, 14, 13	16, 14, 13	16, 14	16, 14	14, 8
17	22, 21, 20, 18, 14, 13, 12	22, 21, 20, 18, 14, 13, 12	16, 14, 13	16, 14, 13	14, 8
18	17, 14, 13, 12	17, 14, 13, 12	22, 21, 20, 18, 13	22, 21, 20, 18, 13	23, 22, 20, 18, 14, 13
19	10, 5, 1	10, 5, 1	14, 13, 12, 1	14, 13, 12, 1	17, 14, 13, 12
21	23, 22, 20	23, 22, 20	10, 9, 5, 1	10, 9, 5, 1	10, 9, 5, 1
22	23, 21, 20	23, 20, 21		23	
23	22, 21, 20	22, 21, 20	21, 17	21, 17	23, 21, 20
28	29, 5, 4, 3	29, 5, 3	21		21, 20
29	28, 5, 4, 3	28, 5, 3			28, 5, 4, 3
30	14, 10, 9, 8	14, 10, 9, 8	14, 9	14, 9	28, 5, 4, 3
OMe	7	7			14, 9, 8, 1
6-OH	7, 6				14, 8, 3, 2
14-OH	14, 15	15			7
					7, 6, 5

Domesticulid C (28) diperoleh sebagai padatan amorf dengan rumus molekul $C_{29}H_{36}O_{11}$ yang ditentukan dari ion molekul pada m/z 583,2131 $[M+Na]^+$. Spektrum NMR (Tabel 4.2) menunjukkan jenis limonoid B,D, dengan empat sinyal singlet untuk gugus metil tersier pada δ 0,91; 1,08; 1,13; dan 1,44, gugus karbometoksil pada δ 3,76 (s) dan sebuah resonansi gugus metilen eksosiklik pada δ 5,19 (s) dan 4,91 (s). Data spektrokopi 1H dan ^{13}C -NMR menunjukkan kemiripan dengan etil 6 asetoksiangolensat dan karakteristik 23-hidroksi-21,23 butenolid epimer (perbandingan campuran 1:1) pada δ_C 133,9 (C-20); δ_C 170,7 (C-21); δ_H 7,29 (t, $J = 1,0$ Hz, H-22)/ δ_C 150,1 (C-22) dan δ_H 6,18 (s, H-23)/ δ_C 97,26 (C-23) sebagai sinyal cincin furan dalam senyawa metil 6 asetoksiangolensat.

Domesticulid D (29), rumus molekul $C_{29}H_{36}O_{11}$ yang ditentukan dari ion molekular pada m/z 583.2173 $[M+Na]^+$, memiliki karakterisasi spektroskopik yang mirip dengan senyawa (28) dan juga plot sinyal yang mendukung kedua epimer 2-hidroksi-21,23-butenolid (perbandingan campuran 4:1). Dalam hal ini epimer mayor menunjukkan dua proton furan yang beresonansi pada δ 6,22 (*dd*, $J=1,5$ dan $0,5$ Hz, H-22) dan 6,10 (*brs*, H-21). Pergeseran kimia pada 163,57; 98,26; 121,66 dan 169,44 merupakan nilai dari C-20, C-21, C-22, dan C-23.

Domesticulid E (30) diperoleh sebagai padatan amorf dengan rumus molekul $C_{27}H_{32}O_{10}$ didasarkan pada ESITOFMS ion positif (m/z 539,1893 $[M+Na]$). Senyawa ini menunjukkan pita serapan pada 3446 dan 1730 cm^{-1} menunjukkan kehadiran gugus hidroksil dan karbonil. Spektrum 1H -NMR senyawa (30) menunjukkan kehadiran empat sinyal *singlet* untuk gugus metil pada δ 0,97; 1,04; 1,15; 1,53 dan gugus karbometksil pada δ 3,80 (s). Spektrum ^{13}C -NMR (Tabel 4.3) menunjukkan kehadiran dua gugus keton anggota 6 pada δ 214,1 dan 210,4, γ -laktone pada δ 170,0; sebuah ester atau laktone pada δ 175,6, dan ikatan rangkap tetrasubstitusi pada δ 125,7 dan 132,6.

Data spektroskopi (Tabel 4.2) untuk senyawa (31) mengindikasikan rangka mexicanolid. Spektra 1H dan ^{13}C -NMR menunjukkan kemiripan dengan 6-hidroksi mexicanolid. Resonansi 1H dan ^{13}C untuk proton-proton 23-hidroksi-21,23-butenolid dari epimer diobservasi pada δ 7,30 (H-22; δ 150,1; C-22) dan 6,19 (H-23; δ 97,9; C-23) dan untuk dua karbon kuartener pada δ 169,5 (C-21) dan 132,5 (C-20).

Kelompok Sikloartanoid (Nishizawa *et al.*, 1989)

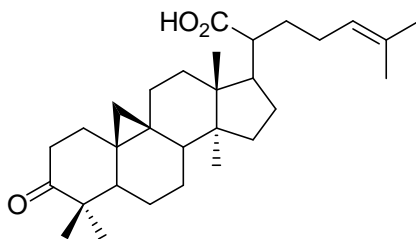
Triterpen minor dari daun *L. domesticum* dikarakterisasi sebagai asam karboksilat jenis sikloartanoid baru, dinamai 3-okso-24-sikloarten-21-olat (31), melalui studi spektra dan difraksi sinar X.

Beberapa senyawa yang diturunkan daripadanya menunjukkan aktivitas menghambat kemajuan tumor kulit terhadap virus Epstein-Barr.

Senyawa tersebut diisolasi dengan perolehan 0,43% dari daun duku kering melalui kromatografi kolom dengan silika gel dan rekristalisasi. Isolat diperoleh sebagai kristal tak berwarna dengan titik leleh 185-186°C [α]_D¹² +18,7°, memberikan rumus molekul C₃₀H₄₆O₃ didasarkan pada MS. Karakteristik asam karboksilat diamati dari spektrum IR (ν max 3200, 1710 cm⁻¹). Tiga puluh sinyal diobservasi pada ¹³C-NMR, enam merupakan *kuartet*, sebelas *triplet*, lima *doublet*, dan delapan *singlet*. Sepasang sinyal karbon ikatan rangkap trisubstitusi (123,6 *d*, 132,9 *s*) dan dua sinyal karbon karbonil (δ 182,6: asam karboksilat; δ 216,5: keton) yang teramati pada daerah sp².

Pada spektrum ¹H-NMR sebuah sinyal *doublet* AB yang karakteristik dideteksi pada 0,50 dan 0,79 ($J=4,3$ Hz) yang diberikan sebuah proton geminal dari cincin siklopropana 1,1,2,2-tetrasubstitusi. Empat sinyal metil diamati pada daerah medan tinggi (δ 0,90; 1,06; 1,08; 1,08) dan dua metil diamati pada daerah vinil metil (δ 1,57; 1,67) sebagai *singlet*. Sebuah vinil proton dideteksi sebagai *triplet* ($J=7,3$ Hz) pada 5,81. Dari data spektra diduga bahwa senyawa adalah triterpen sikloartanoid dengan gugus keton dan karboksilat.

Struktur terkoreksi akhirnya diturunkan dari studi difraksi sinar X kristal tunggal. Data kristal adalah $M = 454,7$, monoklinik, gugus ruang $C2$, $a = 23,355(7)$, $b = 7,142(2)$, $c = 16,568(4)$ °A, $\beta = 103,37^\circ$, $V = 2689(1)$ °A, $D_c = 1,123$ g cm⁻³, $Z = 4$ dan ukuran kristal 0,45 x 0,15 x 0,1 mm. Intensitas data dikumpulkan melalui difraktometer Rigaku AFC-5R dengan monokromat grafit Cu radiasi $K\alpha$ ($\lambda = 1,54178$ °A). Suatu refleksi unik total 2138 pada kisaran $2\theta \leq 120^\circ$ telah diukur; pada tahun 1936 struktur ditentukan dengan metode MULTAN84.



(31)

5 AKTIVITAS ANTIFEEDANT TUMBUHAN *Lansium*

Senyawa *Antifeedant*

Pada mulanya senyawa *antifeedant* didefinisikan sebagai suatu zat yang apabila diujikan terhadap serangga akan menghentikan aktivitas makan secara sementara atau permanen tergantung potensi zat tersebut (Miles *et al.*, 1985). Menurut (Isman *et al.* 2002) senyawa *antifeedant* adalah substansi pengubah perilaku yang mencegah makan melalui aksi langsung pada *peripheral sensilla* (organ perasa) serangga. Selain *antifeedant*, istilah lain seperti "*feeding deterrent*", "*feeding inhibitor*", "*gustatory repellent*" juga digunakan untuk zat yang menghambat proses makan.

Keuntungan penggunaan *antifeedant* terhadap serangga dibanding dengan pengendali lain adalah:

- (1) Tingginya tingkat kekhususan dari senyawa ini adalah sedemikian rupa sehingga tidak ada satu pun dari senyawa ini yang menaklukkan semua serangga.
- (2) Oleh karena tidak membunuh serangga maka tidak ada masalah yang muncul seperti apabila digunakan hormon, pestisida, agen biologis atau manipulasi genetik.
- (3) Dengan *antifeedant* maka serangga hanya makan sedikit saja bagian tanaman sehingga hanya menimbulkan sedikit kerusakan.
- (4) Dengan adanya *antifeedant* maka supaya tidak mati serangga mencari sumber makanan lain sehingga terbuka terhadap gangguan.
- (5) *Antifeedant* alami dapat bersifat sistemik di dalam tanaman dan dapat terurai di lingkungannya.
- (6) *Antifeedant* bersifat sangat khusus dan memengaruhi jalur metabolisme atau struktur anatomis yang khusus pada serangga, tidak memengaruhi mamalia atau segi ekologi sehingga dapat menyatu secara serasi dengan cara pengendalian lain.

Antifeedant merupakan suatu faktor penting dalam pengendalian serangga hama dan vektor meskipun metode atau teknik ini masih dalam tingkat permulaan. Beberapa segi yang masih harus diteliti adalah:

- (1) Pengetahuan dasar tentang perilaku makan serangga dan dasar indera
- (2) Usaha yang terus-menerus dari peneliti kimia organik dalam mengidentifikasi senyawa produk alami tanaman untuk produksi skala besar atau sintesis (Ruslan, 1989).

Uji Hayati *Antifeedant*

Pentingnya peran senyawa kimia pada tanaman dalam kaitannya dengan perilaku pemilahan tanaman oleh serangga telah lama dikenal. Terdapat tiga sasaran dalam kegiatan uji hayati *antifeedant*:

- a. Mempelajari peran dari senyawa alami yang terdapat dalam inang yang dipilih serangga.
- b. Mencari mekanisme resistensi pada tanaman.
- c. Mencari senyawa kimia *antifeedant* dari tanaman guna pengendalian serangga hama.

Rancangan dasar yang digunakan untuk studi tentang *antifeedant* pada dasarnya adalah menyajikan suatu substrat yang yang diberi perlakuan senyawa kimia kepada serangga dan kemudian mengukur respons dari serangga tersebut. Untuk kontrol digunakan substrat yang tidak diberi perlakuan senyawa *antifeedant* dan disukai oleh serangga. Substrat berupa bahan buatan atau asli dan biasanya tidak dicerna.

Substrat dan Aplikasi

Secara ideal, dampak dari senyawa kimia tanaman terhadap serangga perlu diuji dengan menggunakan galur tanaman isogen, kecuali untuk allel yang bertanggung jawab terhadap kehadiran senyawa kimia tersebut. Apabila hal tersebut tidak dilakukan maka sebaiknya senyawa kimia tersebut secara selektif dikeluarkan dari tanaman atau dikenakan pada substrat buatan.

Senyawa kimia di dalam daun dapat diaktifkan oleh enzim yang dilepaskan oleh serangga sewaktu makan, atau

bergabung dengan ion organik, protein, atau senyawa lain yang dapat memengaruhi persepsi serangga percobaan. Ternyata konsentrasi dari suatu senyawa kimia tanaman dapat memengaruhi perannya sebagai senyawa netral, *phagostimulant*, atau *antifeedant*. Hal inilah yang sering menyebabkan adanya ketidakcocokan antara penelitian terhadap senyawa kimia murni dengan ekstrak kasar dari tumbuhan.

Sasaran uji senyawa *antifeedant* bukanlah mencobakan konsentrasi alami tetapi lebih kepada konsentrasi yang efektif untuk keperluan ini. Masalah kepekaan dari alat reseptor kimia pada serangga tidak perlu terlalu dipertimbangkan untuk pengujian suatu senyawa kimia tumbuhan sebab pengetahuan di bidang ini sangat sedikit. Terdapat serangga yang bereaksi terhadap konsentrasi senyawa di bawah konsentrasi rangsang alat indera ini.

Substrat Alami

Terdapat pendapat yang menekankan pentingnya senyawa *antifeedant* yang bersifat sistemik. Senyawa kimia yang diuji diperlakukan terhadap tanaman utuh atau cangkokan ataupun akar yang diletakkan pada suatu larutan makanan. Telah ditemukan suatu fakta bahwa cara pemasukan senyawa kimia ke dalam tanaman merupakan suatu hal yang penting juga. Misalnya azadirachtin yang diaplikasikan kepada biji atau kecambah yang ditanam di tanah kering tidak menunjukkan aktivitas sistemik, tetapi bila direndam bersama akar akan efektif terhadap serangga. Cara-cara yang sangat umum dilakukan adalah dengan menyemprotkan larutan pada permukaan daun atau bagian lain dari tanaman dengan cara mencelup (*dipping*).

Dalam hal ini diperlukan pencampuran larutan senyawa uji dengan surfaktan seperti Tween atau Triton.

Beberapa peneliti menambahkan atau membubuhkan tepung kentang sebanyak 2% pada larutan uji. Untuk senyawa *antifeedant* perlu diuji pula kepindahan atau translokasi dari senyawa ini dan juga kemampuan fitotoksitasnya.

Daun dapat diperlakukan dengan cara infiltrasi di bawah suatu tekanan meskipun pada umumnya hanya mendapat perlakuan senyawa kimia pada bagian permukaan dengan cara mencelup (*dipping*), menyemprot (*spraying*) dan memulas (*painting*). Untuk uji hayati ini perlu dilakukan pemilihan daun secara baik. Adanya kerusakan, kelayuan, kehadiran jamur atau kualitas dari daun itu sendiri dapat memengaruhi atau menjadi sumber dari kelainan dalam proses perilaku makan serangga percobaan. Luka akibat pemotongan pada daun dapat memengaruhi daya tangkap dari indera kimia serangga, tetapi kalau daun tetap segar dan tidak layu pengaruh ini tidak terlampau besar.

Keping daun atau *leaf disc* lebih sering digunakan daripada daun utuh terutama untuk menyeragamkan luasnya. Meskipun demikian perlu diingat bahwa reaksi serangga percobaan terhadap keping daun dapat menyebabkan hasil yang sangat berbeda dibanding dengan hasil daun utuh.

Untuk mengatasi masalah tersebut dapat digunakan suatu “*sangkar*” yang ditempatkan pada daun dengan ukuran seragam untuk percobaan tersebut. Untuk keperluan ini sering digunakan cawan petri yang dibuat dari plastik. Keping daun tidak dianjurkan untuk

percobaan dengan serangga menusuk menghisap karena pemotongan akan memengaruhi kondisi fisiologis dari floem. Selain daun dapat juga digunakan potongan ranting, papan, kayu atau kertas untuk percobaan dengan rayap.

Substrat Buatan

Agar atau agar selulosa yang diberikan dalam cawan petri atau dalam bentuk kepingan (*disc*) sudah sering digunakan untuk uji *antifeedant*. Senyawa uji dapat diberikan pada permukaannya atau dicampurkan ke dalam larutan yang masih panas. Ada pula cara yang menggunakan kubah dari agar yang dilapisi dengan lilin. Senyawa uji dapat diberikan pada agar dan lilin.

Untuk uji coba ulat kapas dan ulat buah sering digunakan bahan makanan yang diletakkan pada mangkuk kecil atau dapat juga kepingan. Dianjurkan untuk mencampur senyawa kimia yang diuji ke dalam makanan sehingga terkena senyawa uji dibandingkan jika senyawa hanya diletakkan di bagian permukaan substrat saja. Untuk senyawa uji yang tidak larut dalam air dianjurkan membuang pelarut dengan penguapan.

Makanan buatan dikembangkan terutama untuk uji coba serangga penusuk-penghisap. Seringkali untuk mengembangkan makanan buatan diperlakukan waktu yang cukup lama sehingga sering dipilih suatu pembawa atau *carrier* yang tidak mempunyai nilai gizi.

Bahan yang sering digunakan adalah kertas saring, *fiber glass* dan busa polistiren. Bahan lain yang pernah dikembangkan misalnya adalah gelas objek dan manik-manik gelas. Bahan-bahan yang tidak mengandung gizi tersebut kemudian dicampurkan dengan makanan serangga uji.

Pengukuran dan Pengamatan

Untuk serangga menggigit-mengunyah yang diukur adalah luas atau berat substrat yang dimakan. Secara tidak langsung, jumlah yang dimakan dapat diukur dari berat feses atau bentuk ekskresi lainnya. Di samping mengukur materi yang dimakan, perilaku serangga percobaan sebaiknya juga diamati. Peralatan yang digunakan mulai dari yang sederhana hingga yang mencatat secara otomatis, misalnya oktograf yang dapat mencatat gerakan alat mulut.

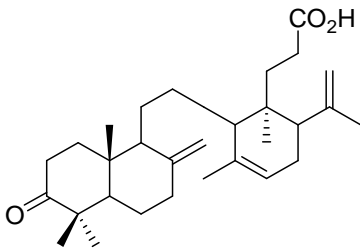
Terhadap serangga menusuk-menghisap, makanan buatan ditimbang sebelum dan sesudah pengujian. Bila serangga yang digunakan relatif kecil, dapat digunakan 10 ekor serangga dalam satu kali pengujian (Ruslan, 1989).

Senyawa-senyawa Antifeedant dari Tanaman Duku

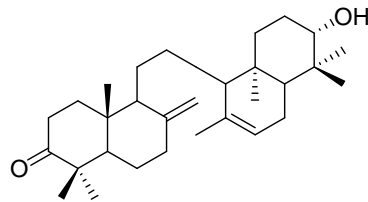
Melalui penelitian baru-baru ini sejumlah triterpenoid diketahui memiliki aktivitas penolak makan yang kuat (Arnason *et al.*, 1987). Hasil penolakan makan *S. oryzae* oleh ekstrak kasar dan enam senyawa murni yang diisolasi dari *L. domesticum* diperlihatkan pada Tabel 5.1.

Cakram tepung yang diberi pelakuan ekstrak kasar, seperti ekstrak etil asetat dan ekstrak *n*-heksana, menunjukkan total hambatan dari konsumsi dengan konsentrasi 0,50% (w/w), tetapi ekstrak air ditemukan sebagai *phagostimulator*. Lima senyawa murni, isonoceratrien (32), 3-keto-22-hidroksionoceradien (14), onocerandiendion (33), asam lansiolat (34), dan asam lansiolat A (35), menunjukkan aktivitas *antifeedant* yang berarti pada konsentrasi 0,50% (w/w). Akan tetapi asam 3-

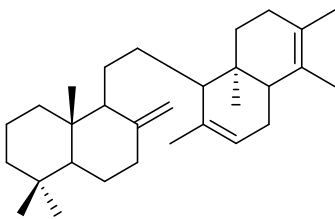
keto-lansiolat (12) tidak aktif pada konsentrasi ini. Ekstrak kasar lebih aktif daripada senyawa isolat. Ini mungkin karena hasil dari efek sinergis (bersamaan) dari senyawa-senyawa dalam campuran (Xie *et al.*, 1996) dan/atau adanya senyawa aktif lain yang tidak teridentifikasi. Bagaimanapun juga hubungan struktur yang tidak jelas terbukti pada penelitian ini. Konsentrasi yang digunakan untuk pengamatan efek *antifeedant* ini juga terlalu tinggi dibandingkan untuk produk komersial yang tersedia seperti margosan-O, aktif pada tingkat konsentrasi 3,75 ppm azadirachtin (Xie *et al.*, 1996) atau toosendanin pada 20 ppm (Champagne *et al.*, 1992).



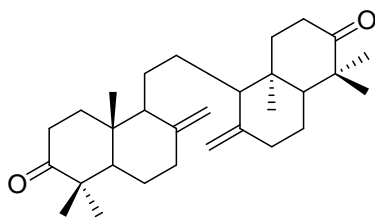
12



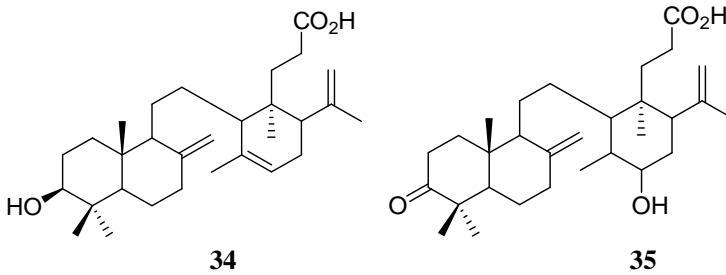
14



32



33



Tabel 5.1. Aktivitas *antifeedant* ekstrak dan senyawa dari *L. domesticum* terhadap *S. oryzae* pada konsentrasi 0,50% (w/w) (Omar *et al.*, 2005).

Perlakuan	Konsumsi (% control \pm SEM)	<i>P</i>
Kontrol	100,0 \pm 10,2a	
Asam 3-ketolansiolat	68,9 \pm 17,4a,b	>0,05
Isoonoceratrien	64,7 \pm 7,5b	<0,05
Asam lansiolat	63,2 \pm 3,8b	<0,01
Asam lansiolat A	56,1 \pm 4,5b	<0,01
3-keto-22-hidroksionoceradien	53,8 \pm 3,4b	<0,01
Onoceradiendion	40,1 \pm 6,2b	<0,001

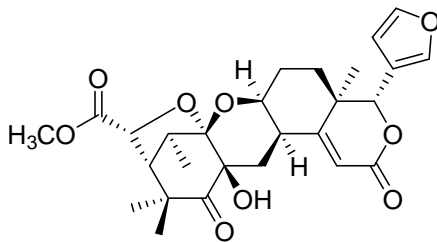
Senyawa-senyawa *Antifeedant* dari Tanaman Kokosan

Kokosan merupakan varietas lain dari *L. domesticum*. Buah kokosan berukuran lebih besar dari duku, berbentuk bulat peluru, daging buahnya tebal serta mengandung cairan yang rasanya agak keasam-asaman (Heyne 1987). Tumbuhan ini merupakan tumbuhan khas Indonesia yang

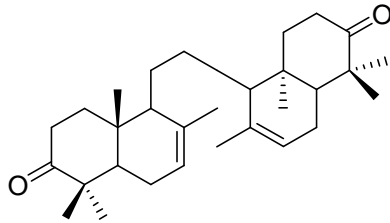
tumbuh di pulau Jawa. Penelitian terhadap kandungan kimia dan aktivitas kokosan belum banyak dilaporkan.

Mayanti (2009 b) pada disertasinya meneliti kandungan kimia serta aktivitas *antifeedant* biji buah dan kulit batang kokosan. Dari bagian biji buah kokosan telah berhasil diisolasi suatu senyawa yang bersifat *antifeedant* terhadap larva *Epilachna vigintioctopunctata* instar ke-4 sebesar 78% pada konsentrasi larutan uji 1%. Senyawa tersebut merupakan tetranortriterpenoid (36) dengan rangka baru yang diberi nama kokosanolid (Mayanti *et al*, 2007; 2009 a).

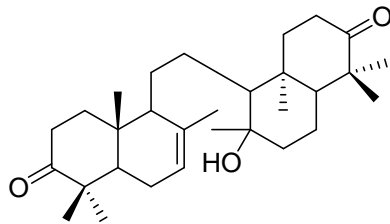
Dari bagian kulit batang kokosan telah diisolasi dua senyawa triterpen yaitu 8,14-secogammacera-7,14-dien-3,21-dion (37) dan 8,14-secogammacera-7-en-14-hidroksi-3,21-dion (38) yang menunjukkan aktivitas *antifeedant* terhadap larva *E. vigintioctopunctata* instar ke-4 berturut-turut sebesar 99% dan 85% pada konsentrasi larutan uji 1% (Mayanti *et al*, 2008).



36



37



38

6 BIOAKTIVITAS LAIN DARI TANAMAN DUKU

Aktivitas Pengendali Serangga

Pudjiastuti *et al.* (1995) telah melakukan penelitian mengenai pengaruh ekstrak kulit buah dan biji duku *L. domesticum* terhadap aktivitas makan, penetasan telur dan fekunditas ulat grayak (*Spodoptera litura*). Ekstrak kulit buah dan biji duku dengan konsentrasi 100% menyebabkan telur ulat grayak (*S. litura*) tidak menetas sama sekali. Makin rendah konsentrasi ekstrak makin tinggi persentase penetasan telur, sebaliknya umur telur semakin pendek. Pemberian ekstrak kulit buah pada larutan madu terhadap produksi telur menunjukkan hasil berbeda nyata pada konsentrasi 100, 50, 25 dan 12,5% dibanding kontrol. Pada konsentrasi yang sama ekstrak kulit buah mempengaruhi umur ngemat. Pengujian ekstrak biji duku sebagai perakuan pakan ngemat, produksi telur berbeda nyata pada setiap perlakuan, sedangkan umur ngemat tidak berbeda nyata. Ekstrak

kulit buah dan biji duku memiliki efek racun terhadap ulat grayak (*Spodoptera litura*) dengan uji topikal dan residual serta mengurangi jumlah larva yang menjadi pupa. Sifat *repellent* ekstrak juga terlihat, sedangkan aktivitas antimakan ekstrak biji lebih tinggi dibandingkan ekstrak kulit buahnya (Pudjiastuti *et al.*, 1995).

Aktivitas Antimalaria

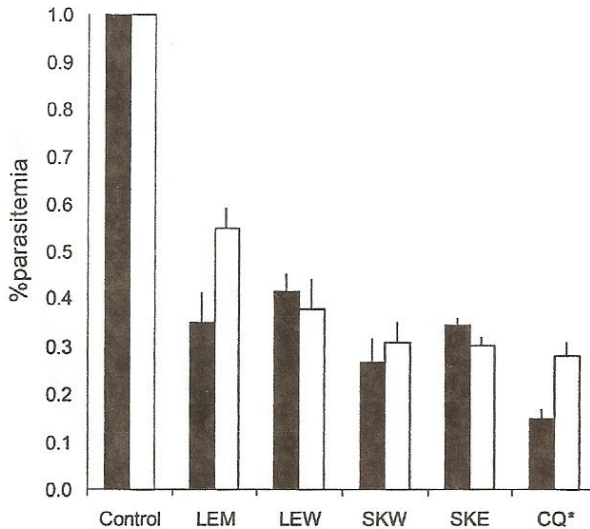
Malaria adalah masalah kesehatan masyarakat terutama di daerah subtropik dan tropik. Kematian yang disebabkan oleh malaria berkisar dari 0,7 hingga 2,7 juta per tahun. Pada daerah tropis di Afrika, lebih dari 75% kematian akibat malaria terjadi pada anak-anak di bawah 5 tahun (Yapp dan Yap, 2002).

Pada manusia, penyakit malaria disebabkan oleh empat spesies parasit yaitu: *Plasmodium falciparum*, *P. vivax*, *P. malariae*, *P. ovale*. Parasit *P. falciparum* adalah yang terbanyak dan berpotensi menyebabkan kematian. Pengembangan terhadap obat malaria baru, potensial dan murah terus dilakukan untuk mengontrol perkembangan malaria di masa mendatang oleh karena parasit lama kelamaan menjadi resisten terhadap obat-obat antimalaria. Identifikasi bahan alam yang digunakan sebagai obat antimalaria tradisional merupakan dasar untuk memilih senyawa atau kelompok senyawa yang dapat dikembangkan sebagai antiplasmodial baru. Bagian biji, daun dan kulit batang *Lansium* biasa digunakan oleh masyarakat Sabah untuk mengobati malaria bila obat antimalaria yang standar sedang tidak ada.

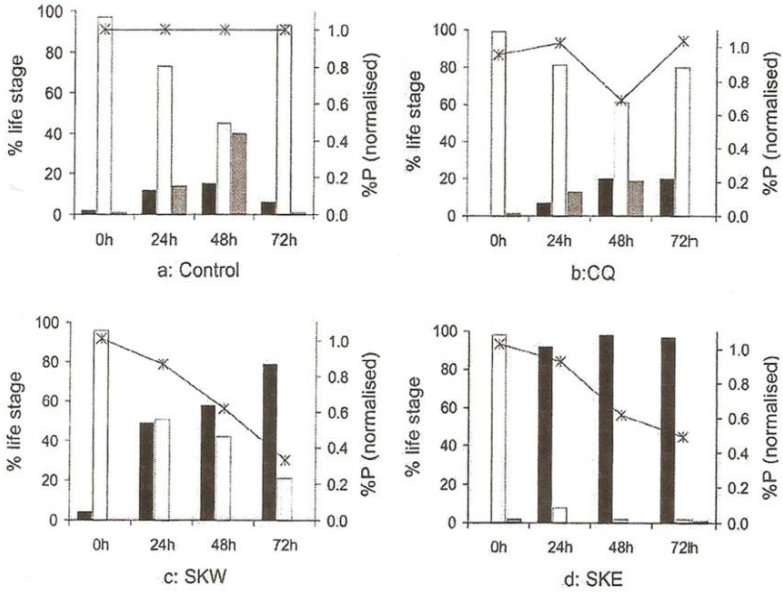
Aktivitas ekstrak metanol daun, ekstrak air daun, ekstrak air kulit buah dan ekstrak eter kulit buah *L.*

domesticum terhadap *P. falciparum* strain 3D7 dan T9 telah diteliti oleh Yapp dan Yap (2002). Keempat ekstrak tersebut dapat mereduksi populasi parasit malaria lebih dari 50% secara *in vitro* (Gambar 6.1).

Efek ekstrak kulit buah (SKE) terhadap daur hidup parasit diamati pertama kali selama uji *in vitro*, kultur parasit yang diperlakukan dengan SKE menunjukkan adanya cincin-cincin rapat yang lebih banyak dibanding dengan ekstrak lain. Ekstrak kulit buah selanjutnya diuji terhadap kultur T9 dan hasilnya tercantum dalam Gambar 6.2.

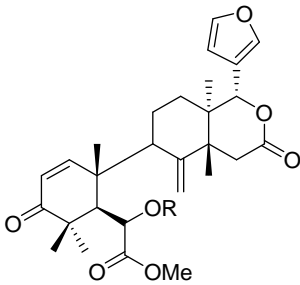


Gambar 6.1 Efek ekstrak-ekstrak *L. domesticum*, LEM (daun-metanol), LEW (daun-air), SKW (kulit buah-air), SKE (kulit buah-beter) terhadap obat WHO dan strain resisten-CQ *P. falciparum*, 3D7 (■), T9 (□).

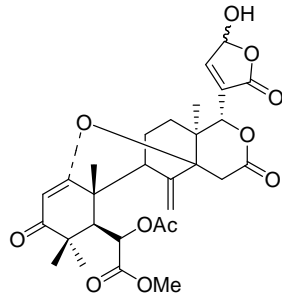


Gambar 6.2. Perubahan daur hidup parasit T9 terhadap waktu.

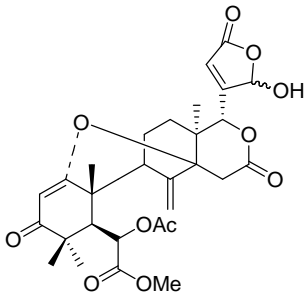
Kelompok senyawa antimalaria yang berhasil diisolasi dari bagian biji *L. domesticum* yang tumbuh di hutan Thumbon Nopitum, Thailand adalah domesticulid. Tumbuhan yang dikenal sebagai *Langsat Khao* di Thailand ini menunjukkan aktivitas yang signifikan menghambat perkembangan *Plasmodium falciparum* dengan nilai IC_{50} pada konsentrasi $9,9 \mu\text{g/mL}$. Struktur senyawa domesticulid digambarkan sebagai berikut:



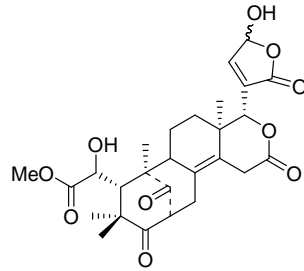
26 R = H
27 R = Ac



28



29



30

Terhadap beberapa senyawa yang telah berhasil diisolasi dari tanaman duku dilakukan uji aktivitas antimalaria terhadap *P. falciparum* (Tabel 6.1). Domesticulid C (28) menunjukkan aktivitas tertinggi dengan nilai IC_{50} sebesar 2,4 $\mu\text{g/mL}$.

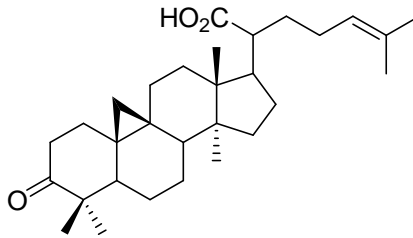
Tabel 6.1. Aktivitas antimalaria senyawa-senyawa dari duku

Senyawa	Antimalaria IC ₅₀ (μg/mL)
Domesticulid A	>20
Domesticulid B	3,2
Domesticulid C	2,4
Domesticulid D	6,9
Domesticulid E	>20
Asam lansiolat	>20
Lansiosida B	>20
Dukunolid C	5,2

Aktivitas Lainnya

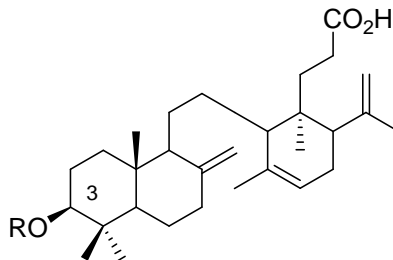
Pada tahun (1989) Nishizawa *et al.* telah berhasil mengisolasi senyawa golongan triterpen sikloartanoid baru dari daun *L. domesticum* kultivar duku. Senyawa tersebut adalah asam 3-okso-24-sikloarten-21-olat (39) yang memiliki aktivitas sebagai penghambat timbulnya tumor kulit. Beberapa senyawa turunannya juga memperlihatkan aktivitas yang sama.

Senyawa asam 3-okso-24-sikloarten-21-olat diperoleh dalam bentuk kristal yang tidak berwarna, memiliki rumus molekul C₃₀H₄₆O₃ dan titik lelehnya terukur pada suhu 185-186 °C.



39

Beberapa turunan glikosida asam lansiolat yang diberi nama lansioida A (12), B (13) dan C (14) memperlihatkan aktivitas penghambatan leukotrien D₄ yang menginduksi kontraksi usus babi pada konsentrasi efektif 2,4 ppm (Nishizawa *et al.*, 1983). Lansioida A (C₃₈H₆₁NO₈.H₂O) mengikat *N*-asetil- β -D-glukosamin pada C-3. Lansioida B (C₃₆H₅₈O₈) mengikat gula β -D-glukosa pada C-3. Lansioida C (C₃₅H₅₆O₇) berupa padatan amorf mengikat gula β -D-xilosa pada C-3.



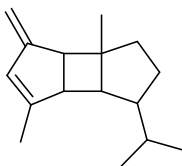
lansioida

A: R = *N*-asetil β -D-glukosamin

B: R = β -D-glukosa

C: R = β -D-xilosa

Vyehara *et al.* (1988) menemukan senyawa yang bersifat toksik yaitu cis-cisoid-cis isomer dari 3-okso- α -bourbonen (40).



40

Fraksi diklorometan, etanol dan etil asetat dari ekstrak biji duku menunjukkan aktivitas antimikroba terhadap bakteri *Echericia coli*, bahkan 1 mg fraksi diklorometan menunjukkan nilai kesetaraan dengan antibiotika tetrasiklin anhidrat 45,8 mg (Loekitowati dan Hermansjah, 2000). Ekstrak biji juga memberikan efek hipoglikemik terhadap tikus Wistar jantan (Sasmito, 1998).

DAFTAR PUSTAKA

- Adam, P., Hecht, S., Eisenreich, W., Kaiser, J., Grawert, T., Arigoni, D., Bacher, A. & Rohdich, F. 2002. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 99, 12108-12113
- Bach, T.J., Boronat, A.J., Campos, N.J., Ferrer, A.J. & Vollack, K.-U.J. (1999) Mevalonate Biosynthesis in Plants. *Crit. Rev. Biochem. Mol. Biol.* 34, 107-122.
- Berg, J.M., Tymoczko J.L., & Stryer, L. 2002. *Biochemistry*. 5th edition W.H. Freeman. New York.
- Champagne, D. E., Koul, O., and Isman, M. B. 1992. Biological Activity Of Limonoids From The Rutales. *Review Article Number 65. Phytochemistry.* 31(2), 377-394.
- Fessenden, R. J. & Fessenden, J. S.. 1979. *Organic Chemistry*. Willard Grant Press. Boston.

Habaguchi, K., M. Watanabe, Y. Nakadaira, K. Nakanishi. 1968. The full structures of linsic acid and its minor congener, an unsymmetric onoceradienedione. *Tetrahedron Letter*. 34: 3731-34.

Harborne, J.B. 1984. *Phytochemical Methods : A guide to Modern Techniques of Plant Analysis*. Chapman & Hall. New York.

Heyne, K. 1987. *Tumbuhan berguna Indonesia*. Jakarta: Badan Litbang Kehutanan Jakarta.

([http://viozaak.wordpress.com/2008/12/26/budidaya duku](http://viozaak.wordpress.com/2008/12/26/budidaya_duku))

(<http://www.iptek.net.id>)

Kosela, S., N. Wendri dan Riswanto. 2001. Studi isolasi dan penentuan struktur molekul senyawa kimia dalam fraksi *n*-heksan kulit buah kokosan (*C. domesticum* Var). *Jurnal Penelitian*. 5(1): 329-335. Jurusan Kimia FMIPA UI. Depok.

Kiang, A.K., Tan, E. L., Lim F.Y., Habaguchi, K., Nakanishi K., Fachan L., & Ourisson, G. 1967. Linsic acid, a bicyclic tritepene. *Tetrahedron Letters*. **37**, 3571-3574.

Lichtenthaler, H.K. 2000. The non-mevalonate isoprenoid biosynthesis: enzymes, genes and inhibitors *Biochem. Soc. Transactions*. **28**, 787-792.

- Loekitowati, H.P. dan Hermansih. 2000. Studi pemanfaatan biji duku (*Lansium domesticum*) untuk obat diare secara in vitro. *Jurnal Penelitian Sains*. 7: 41-48.
- Mabberley, D.J., C.M. Pannell dan A.M Sing. 1995. Meliaceae. *Flora Malesiana*. 12(1): 1-407.
- Manitto, P. 1992. *Biosintesis Produk Alami*, diterjemahkan oleh Koensomardiyah. IKIP Semarang Press. Semarang.
- Mayanti, T., W. Drajat Natawigena, U. Supratman dan R. Tjokronegoro. 2007. Senyawa tetranortriterpenoid yang bersifat antimakan dari biji buah *Lansium domesticum* Corr cv kokossan (Meliaceae). Seminar Nasional Kimia dan Pendidikan Kimia III. B. Bandung, 11 April 2007. Jurusan Pendidikan Kimia FMIPA UPI.
- Mayanti, T., W. Drajat Natawigena, U. Supratman dan R. Tjokronegoro. 2008. Antifeedant terpenoid from the bark of *Lansium domesticum* Corr cv. Kokossan (Meliaceae). International Seminar on Chemistry 2008. Bandung, 30-31 Oktober 2008. Jurusan Kimia FMIPA Unpad.
- Mayanti, T., U. Supratman, M.R. Mukhtar, K. Awang dan S.W. Ng. 2009 a. Kokosanolide from the seed of *L. domesticum* Corr. *Acta Crystallographica*. E.65. o750.

- Mayanti, T. 2009 b. Beberapa triterenoid baru dari biji buah dan kulit batang kokosan (*Lansium domesticum* cv *kokossan*), Meliaceae, yang beraktivitas *antifeedant* terhadap larva *Epilachna vigintioctopunctata*. Disertasi. Universitas Padjadjaran Bandung.
- Morton, J. 1987. *Fruits of warm climates*. J.F.M, 201.
- Nakagawa, N. and Tatsu Myamoto 1996. Hair growth-stimulating cosmetics containig bisabolol hydrogenation product. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 08 48. 616.
- Nishizawa, M., H. Nishide., S. Kosela and Y. Hayashi. 1983. Structures of lansiosides : biologically active new triterpene glycosides from *Lansium domesticum*. *Journal Organic Chemistry* 48: 4462-66.
- Nishizawa, M., Y. Nademoto., S. Sastrapradja., M. Shiro, and Y. Hayashi. 1985. Structure of dukunolide, bitter principles of *Lansium domesticum*. *Journal Organic Chemistry*, 50(26): 5487-90. Washington DC.
- Nishizawa, M., Y. Nademoto., S. Sastrapradja., M. Shiro and Y. Hayashi. 1988. Dukunolide D, E and F: new tetranortriterpenoids from the seeds of *Lansium domesticum*. *Phytochemistry*. 27(1): 23739. Pergamon Journal Ltd. Great Britain.

- Nishizawa, M., M. Emura., H. Yamada., M. Shiro., Chairul, Y. Hayashi and H. Tozuda. 1989. Isolation of a new cycloartanoid triterpenes from leaves *Lansium domesticum*: novel skin-tumor promotion inhibitors. *Tetrahedron Letter*. 30 (41): 5615-18.
- Omar, S., M. Marcotte, P. Fields, P.E.Sanchez, L.Poveda, R. Matta, A. Jimenez, T. Durst, J.Zhang, S. Mac Kinnon, D.Leaman, J.T.Arnason, and B.J.R.Philogene. 2005. Antifeedant activities of terpenoids isolated from tropical Rutales. *Journal of Stored Products Research*.
- Pridham, J. B. 1967. *Terpenoids in Plants*. Academic Press. London
- Pujiastuti, Y., E. Martono, dan S. Mangoendiharjo. 1995. Kajian bioaktivitas tanaman duku *Lansium domesticum* terhadap ulat gayak (*Spodophtera litura*). Berkala Penelitian Pascasarjana UGM. 71-82. Yogyakarta: Universitas Gadjah Mada.
- Ruslan, K., S. Soetarno dan S. Sastrodihardjo. 1989. *Insektisida dari produk alami*. PAU Bidang Ilmu Hayati. Institut Teknologi Bandung.
- Sasmito, E. 1998. Efek hipoglikemik biji duku (*Lansium domesticum* Corr) pada tikus wistar jantan. *Majalah Obat Tradisional*. 3(6): 174-183.

- Sastrohamidjojo, H. 1996. *Sintesis Bahan Alam*. Edisi pertama. Gajah Mada University Press. Yogyakarta.
- Schwender, J., Müller, C., Zeidler, J. and Lichtenthaler, H.K. 1999 Cloning and heterologous expression of a cDNA encoding -deoxy-D-xylulose-5-phosphate reductoisomerase of *Arabidopsis thaliana*. *FEBS Letters* **455**, 140-144.
- Saewan, N., J.D. Sutherland and K. Chantrapromma. 2006. Antimalarial tetranortriterpenoids from the seeds of *Lansium domesticum* Corr. *Phytochemistry*. 67: 2288-2293.
- Sunarti, S. 1987. Anatomi daun dan taksonomi duku, kokosan dan pisan. *Floribunda*. **1**(4): 13-16.
- Tanaka, T., M. Ishibashi, H. Fujimoto, E. Okuyama, T. Koyano, T. Kowithayakorn, M. Hayashi, and K. Komiyama. 2002. New onoceranoid triterpene constituents from *Lansium domesticum*. *Journal Natural Product*. 65: 1709-11.
- Verheij, E.W.M., dan R.E. Coronel. 1992. Edible fruits and nuts. *Lansium domesticum* Correa. Plant Resources of South-East Asia. No: 2. Prosea Bogor Indonesia.

- Vyehara, Tadao, Suzuki, Ichiro, Yamamoto, Yoshinori. 1988. Stereospecific synthesis of 3oxo- α -bourbone and the cisoid isomer for structural determination of the toxic component of *Lansium domesticum*. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*
- Widyastuti, Y.E. dan Regina K. 2000. *Duku, Jenis dan Budaya*. Penebar Swadaya Jakarta.
- Yapp, D.T.T. and S.Y. Yap. 2002. *Lansium domesticum*: skin and leaf extracts of this fruit interrupt the lifecycle of *Plasmodium falciparum*, and are active towards a chloroquine-resistant strain of the parasite (T9) in vitro. *Journal of Ethnopharmacology*. 85:145-50.