

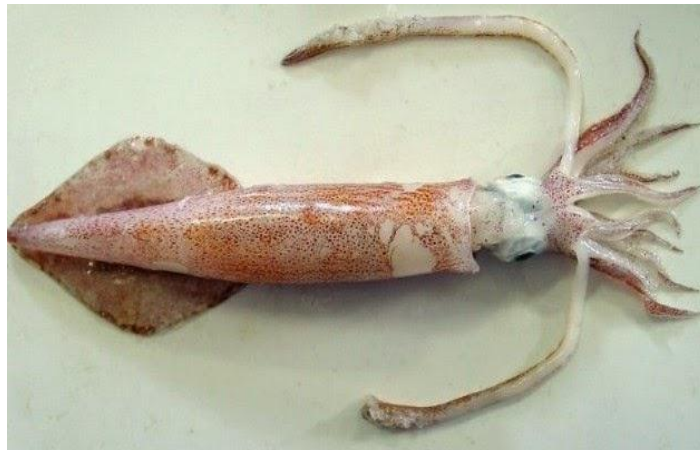
2. TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Cumi-cumi

Menurut Anusha dan Albin (2014), klasifikasi dari cumi-cumi adalah sebagai berikut :

Filum	: Moluska
Kelas	: Cephalopoda
Ordo	: Teuthoidea
Genus	: Loligo
Spesies	: <i>Loligo</i> sp.

Gambar cumi-cumi dapat dilihat pada gambar berikut



Gambar 1. Morfologi cumi-cumi

Cumi-cumi dapat ditemukan hampir pada seluruh perairan di dunia. Faktor yang menjadi penghalang dalam penyebaran cumi-cumi adalah salinitas. Umumnya, cumi-cumi hanya bisa bertahan pada konsentrasi salinitas 27-37%. Habitatnya berkisar pada kedalaman intertidal sampai dengan 5000 m. Banyaknya varietas cumi-cumi pada suatu daerah tergantung dari habitatnya dan musim, serta banyaknya kawanan (Jereb dan Roper, 2010).

Cumi-cumi memiliki habitat di perairan laut terbuka. Cumi-cumi merupakan perenang aktif yang bergerak di massa air untuk mengejar mangsanya. Cumi-cumi merupakan jenis hewan yang tertarik terhadap cahaya (fototaksis).

Sehingga ketika cumi-cumi melihat cahaya maka akan tertarik dan cenderung mendekati sumber cahaya tersebut. Cumi-cumi ketika merasa terancam oleh predator, maka akan berenang mundur dengan cepat dan menyemburkan air dari dalam tubuhnya atau menyemburkan tinta yang berwarna hitam kebiruan. Cairan tinta yang disemburkan tidak akan langsung larut dalam air sehingga dapat mengacaukan pandangan predator. Musim kawin dari cumi-cumi berkisar antara permulaan musim penghujan dan awal musim kemarau (Ghufron dan Kordi, 2010).

2.1.1 Morfologi Cumi-cumi

Menurut Ghufron dan Kordi (2010), tubuh cumi-cumi relatif memanjang dan langsing dengan bagian belakang yang meruncing. Terdapat cangkang yang berwarna putih transparan dan berbentuk pena atau bulu di dalam rongga mantel tubuhnya. Mantel cumi-cumi berwarna putih dengan bintik ungu hingga kehitaman dan diselubungi oleh selaput lendir yang tipis. Pada kedua sisi mantel terdapat sirip lateral yang berbentuk seperti segitiga. Cumi-cumi memiliki delapan lengan dan sepasang tentakel yang panjang. Pada bagian dalam lengan terdapat batil hisap disepanjang lengannya, sedangkan pada kedua tentakelnya hanya terdapat diujungnya saja.

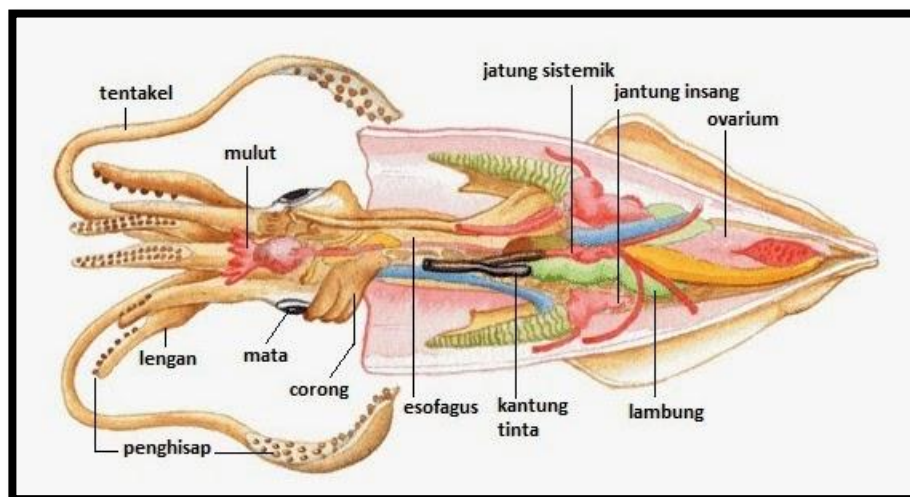
Morfologi cumi hidup pada umumnya berwarna krem kemerahan dengan bentuk tubuh simetri bilateral. Bagian tubuh cumi terdiri dari kepala, leher, dan mantel/badan. Pada bagian kepala cumi terdapat mulut kecil yang dikelilingi oleh sepasang tangan panjang (tentakel) dan delapan lengan pendek. Kepala cumi memiliki lebar yang umumnya hampir sama dengan lebar mantel. Mata terdapat di kepala pada sisi kiri dan kanan. Bagian dorsal leher cumi-cumi terlihat jelas, sedangkan bagian ventralnya tidak dapat terlihat jelas karena tertutup oleh corong atau sifon yang keluar dari mantelnya. Setelah diangkat dari perairan dan

mati warna tubuh cumi-cumi akan berubah menjadi krem kekuningan (Rudiana dan Delianis, 2004).

Setiap spesies cumi-cumi memiliki ukuran tubuh yang bervariasi. Mantel tubuh cumi-cumi berkisar antara 6-28 cm. Sirip lateralnya yang terdapat disamping mantel berbentuk seperti segitiga yang melebar, pendek, besarannya sekitar 50% dari total panjang mantelnya. Lengan cumi-cumi yang memiliki batil pengisap panjangnya antara 14 sampai dengan 17 cm. Terdapat cangkang yang tersusun dari kitin yang berbentuk seperti sebuah pena. Cumi-cumi betina biasanya memiliki 7 buah gigi, sedangkan cumi-cumi jantan bisa memiliki 9-11 buah. Terdapat oval photopore pada masing-masing sisi rektum dan juga memiliki kantung tinta untuk menyimpan cairan tinta sebagai perlindungan dari ancaman predator (Anusha dan Albin, 2014).

2.2 Kantung Tinta

Menurut Lestari *et al.*, (2015), cumi-cumi memiliki kantung tinta yang menampung tinta cumi. Tinta cumi mengandung melanin dengan jenis eumelanin. Kantung tinta cumi ini menampung tinta cumi yang mengandung melanoprotein yang terdiri dari melanin 90%, protein 5,8% dan karbohidrat 0,8%. Tinta cumi-cumi juga bersifat alkaloid, sehingga tidak disukai oleh predator, terutama ikan. Beberapa alkaloid dilaporkan ada yang memiliki manfaat dalam proses pengobatan.



Gambar 2. Bagian Tubuh Cumi-Cumi

Sebenarnya cumi-cumi memiliki dua buah organ yang sama-sama berperan dalam memproduksi cairan tinta yang disebarkan saat ada ancaman. Organ yang pertama yaitu kantung tinta yang didalamnya terdapat kelenjar tinta untuk memproduksi tinta berwarna hitam pekat yang mengandung melanin. Organ yang kedua yaitu sebuah organ yang berbentuk seperti corong, dimana organ tersebut berfungsi untuk menghasilkan cairan lendir (Derby, 2014).

2.2.1 Tinta Cumi

Tinta cumi merupakan sebuah suspensi dari butiran-butiran melanin dalam medium kental yang tidak berwarna. Tinta cumi dihasilkan pada fase dimana cumi telah menjadi dewasa di dalam saluran pencernaan. Proses pengeluaran tinta yang gelap dari dalam tubuh cumi merupakan mekanisme pertahanan untuk menghindari bahaya. Tinta cumi mengandung banyak campuran dari melanin, protein, lipid, glikosaminoglikan, dan berbagai macam mineral. Studi sebelumnya telah membuktikan bahwa melanin yang terdapat pada cumi-cumi mengandung kopolimer 5,6-dihidroxyndole dan 5,6-dihidroxyndole-2-carboxylic acid yang diyakini sebagai monomer utama dari eumelanin (Chisti *et al.*, 2016).

Tinta cumi-cumi memiliki kandungan protein dan asam amino yang cukup baik. Tinta cumi-cumi mengandung protein sebesar 10,88% yang terdiri atas asam amino esensial dan non esensial. Melanoprotein tinta cumi mengandung asam amino esensial yang dominan berupa lisin, leusin, arginin, dan fenilalanin. Sementara kadar asam amino non esensial yang dominan adalah asam glutamat dan asam aspartat. Untuk memperoleh asam amino tersebut dapat dilakukan dengan cara hidrolisis (Kurniawan *et al.*, 2012).

Tinta cumi memiliki banyak sekali manfaat. Menurut Nair *et al.*, (2011), tinta cumi dapat digunakan untuk mengobati ketidakseimbangan hormon yang sering terjadi pada wanita, selain itu juga dipercaya dapat mengobati penyakit lain seperti kencing batu dan gonore. Dalam bidang pangan, tinta cumi digunakan sebagai bahan pengawet makanan karena tinta cumi juga memiliki kemampuan sebagai antibakteri.

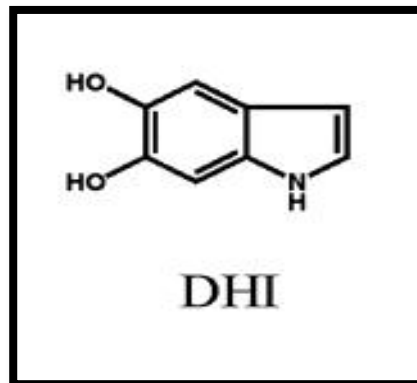
Hasil samping dari cumi-cumi seperti tinta cumi dapat dijadikan bahan bioaktif yang menjanjikan. Tinta cumi telah terbukti dapat menjadi bahan pengobatan alternatif dan juga memiliki kemampuan aplikasi terapeutik yang luas. Sebuah protein yang diekstraksi dari tinta *S. lessoniana* terbukti dapat menghambat pertumbuhan bakteri *S. aureus*. Enzim tironase yang terdapat dalam tinta cumi diketahui memiliki peran penting dalam menghambat mikroba tersebut (Vate dan Sootawat, 2013).

2.2.2 Melanin

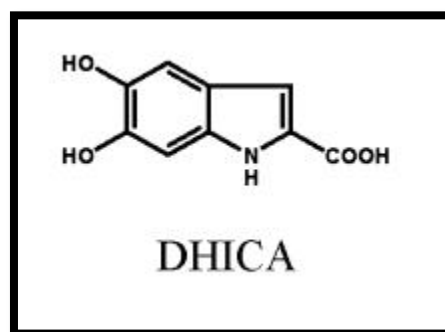
Pigmen melanin secara umum terbagi menjadi dua jenis, yaitu eumelanin yang menghasilkan warna coklat kehitaman dan feomelanin yang berwarna kuning kemerahan. Istilah melanin pertama kali diajukan oleh Berzelius pada tahun 1840 yang merujuk pada bulu binatang yang berpigmen warna hitam atau coklat kehitaman. Melanin berfungsi untuk melindungi kulit manusia ataupun rambut dari paparan sinar *ultra violet* (UV) dengan mengabsorpsi foton dan

menangkap radikal bebas. Mekanisme tersebut akan melindungi DNA dari kerusakan akibat paparan sinar UV. Melanin juga berfungsi memberi warna pada kulit, rambut, dan mata pada makhluk hidup (Suryaningsih dan Soebono, 2016).

Melanin adalah pigmen utama pada kulit, rambut, dan mata, serta kromofor lainnya seperti hemoglobin, melanin memiliki peran dalam proses pigmentasi kulit. Melanin bukanlah senyawa tunggal, melainkan gabungan dari biopolimer yang disintesis di melanosit yang terletak pada lapisan basal epidermis, buluh rambut, dan iris. Dalam melanosit sintesis melanin terjadi di melanosom. Melanosom merupakan organel mirip lisosom dimana butiran melanin disintesis menggunakan asam amino tirosin sebagai substrat utama (Parra, 2007). Melanin merupakan sebuah pigmen yang terdapat dalam banyak organisme termasuk hewan, tumbuhan, jamur, dan bakteri. Senyawa melanin merupakan sebuah derivat asam amino, namun tidak termasuk pada golongan protein, melainkan sebuah biopolimer kompleks yg terbagi menjadi eumelanin dan feomelanin. Perbedaan antara eumelanin dan feomelanin adalah pada prekursor molekularnya. Eumelanin tersusun atas kopolimer yang terdiri dari 5,6-dihidroxyndole-2 carboxylic acid (DHICA) yang asalnya dari tirosin. Feomelanin tersusun dari berbagai monomer, benzotianine, dan benzothiazole yang terbentuk saat adanya sistein. Selain itu, perbedaan lainnya adalah dari segi ekspresi warna melanin, eumelanin berwarna coklat tua dan feomelanin cenderung berwarna oranye kemerahan (Derby, 2014)



Gambar 3. Struktur dari 5,6-dihydroxyndole



Gambar 4. Struktur dari 5,6-dihidroxyndole-2-carboxylic acid

2.3 Mekanisme Penambahan FeCl_3 kedalam Melanin

Dalam penelitian yang dilakukan oleh Wang *et al.*, (2014), dimana melanin murni telah diekstraksi dari tinta cumi dan dirubah menjadi *squid* melanin-Fe (SM-Fe) untuk mengetahui efek dari SM-Fe tersebut terhadap tikus yang terkena anemia. Dalam prosesnya, cumi-cumi yang sebelumnya didapatkan dari pasar lokal kemudian diambil tinta cuminya. Kemudian melanin dari tinta cumi tersebut dipurifikasi dengan cara sentrifugasi kecepatan tinggi. Kemudian sampel melanin tersebut ditambahkan ke larutan FeCl_3 konsentrasi 10 mmol L^{-1} dengan rasio 1:250 (w/v). Kemudian sampel dilakukan proses slow stirring pada suhu 4°C selama 24 jam. Setelah itu sampel disentrifus kembali pada kecepatan 8000 g selama 30 menit, kemudian didapatkan ekstrak SM-Fe kasar. Sampel melanin

kemudian dibilas kembali dengan air distilasi dan disentrifus kembali. Kemudian sampel diliofilisasi dengan *freeze drying* dan diuji IR Spectra.

Di dalam tinta cumi terkandung sekitar 15,5% melanin yang merupakan sebuah polimer irregular yang memiliki struktur indol yang bisa mencegah terjadinya reaksi pembentukan rantai radikal bebas dan juga sebagai akseptor dari radikal bebas, serta dapat mengkhelat berbagai ion logam. Melanin yang berasal dari tinta cumi merupakan produk alam dan bisa dikombinasikan dengan penambahan konten zat besi karena kemampuannya dalam mengkhelat ion logam. Karena kemampuannya ini, melanin tinta cumi dapat dikembangkan sebagai suplemen zat besi yang aman dan efisien (Wang *et al.*, 2014).

2.3.1 Zat Besi

Zat besi (Fe) termasuk dalam salah satu jenis mineral yang melimpah (makro) di kerak bumi, tetapi di dalam sistem biologi tubuh besi termasuk dalam jenis mineral mikro. Pada manusia, hewan, dan tumbuhan, zat besi merupakan logam esensial yang bersifat kurang stabil dan secara perlahan berubah menjadi ferro (Fe (II)) atau ferri (Fe (III)). Pada tubuh hewan, kandungan besi dapat bervariasi, tergantung pada tingkat kesehatan, umur, nutrisi, jenis kelamin, dan spesies. Besi yang ada di dalam tubuh bisa didapatkan dari tiga sumber, yakni perusakan sel-sel darah merah (hemolisis), penyerapan dari makanan di saluran pencernaan, dan penyimpanan di dalam tubuh (Arifin, 2008).

Zat besi berperan dalam proses oksidasi-reduksi (redoks). Secara kimiawi, besi merupakan sebuah unsur yang sangat reaktif pada oksigen. Besi akan kehilangan dua elektron dalam proses reduksi, sehingga tersisa dua muatan positif yang disebut ferro (Fe^{2+}). Besi akan kehilangan tiga elektron dalam proses oksidasi, sehingga memiliki tiga muatan positif yang disebut ferri (Fe^{3+}). Selain itu zat besi juga berperan dalam proses respirasi sel. Dalam proses

respirasi sel za besi berperan sebagai kofaktor bagi enzim-enzim yang terlibat dalam reaksi redoks. Zat besi di dalam tubuh sebagian besar terdapat dalam hemoglobin. Zat besi juga berperan dalam imunitas dalam pembentukan sel-sel limfosit (Ridwan, 2012).

Peran zat besi berhubungan dengan proses oksidasi – reduksi. Secara kimiawi, besi merupakan sebuah unsur yang sangat reaktif terhadap oksigen. Dalam keadaan tereduksi, besi akan kehilangan dua elektron sehingga tersisa dua muatan positifnya yang disebut ferro (Fe^{2+}). Sedangkan dalam keadaan teroksidasi, besi kehilangan tiga elektron sehingga memiliki tiga sisa muatan positif atau yang disebut ferri (Fe^{3+}). Zat besi berperan dalam proses respirasi sel, yaitu sebagai kofaktor bagi enzim-enzim yang terlibat dalam reaksi oksidasi-reduksi. Sebagian besar zat besi di dalam tubuh berada dalam hemoglobin. Zat besi juga berperan dalam imunitas dalam pembentukan sel-sel limfosit (Ridwan, 2012).

Senyawa kompleks dari besi organik terdiri dari dua bentuk yaitu besi heme dan non heme. Besi heme merupakan bagian dari sel-sel darah seperti hemoglobin, mioglobin, dan enzim-enzim yang mengandung heme seperti sitokrom, peroksidase, dan katalase. Besi heme dapat terkandung dalam makanan sehari-hari dengan presentase sebesar 10-15%. Zat besi heme lebih mudah larut dalam pH netral seperti pada cairan usus dibandingkan dengan pH rendah pada cairan lambung, sehingga absorpsi besi heme akan lebih tinggi dibanding dengan absorpsi besi non heme. Besi non heme terdapat pada bahan pangan nabati dan sedikit dijumpai pada bahan pangan hewani. zat besi non heme dapat diabsorpsi apabila mencapai mukosa duodenum dalam keadaan terlarut, sehingga ketersediaannya sangat tergantung pada bentuk dan sifat kimia dari zat besi tersebut (Listyawati, 2003).

2.3.2 Faktor yang Mempengaruhi Pengkelatan

Pengkelatan merupakan proses pengikatan logam dengan cara menambah senyawa pengkelat yang membentuk kompleks logam (Alam, 2007). Proses pengkelatan dipengaruhi oleh beberapa faktor. Beberapa faktor tersebut antara lain konsentrasi senyawa yang ada, jenis pengkelat, kecepatan dan cara pengadukan, pH, waktu kontak dan teknik penyaringan (Karmelita, 1991).

Pengadukan merupakan salah satu hal yang mempengaruhi proses keterikatan antar partikel. Menurut Dewi *et al.*, (2010), pengadukan bertujuan untuk memperbanyak kontak antara bahan dengan pelarut dan mendapatkan derajat homogenitas yang tinggi. Semakin cepat putaran pengaduk maka semakin besar perpindahan panas yang terjadi pada waktu tertentu dan semakin besar kontak bahan dengan pelarut maka hasil yang diperoleh akan semakin meningkat.

Melanin yang ada di dalam cumi-cumi merupakan jenis eumelanin alami yang memiliki kemampuan afinitas atau membentuk ikatan kimia yang tinggi dengan ion logam. Di dalam eumelanin setidaknya terdapat tiga gugus fungsional yang berperan penting dalam membuat ikatan dengan ion logam. Gugus-gugus fungsional tersebut antara lain gugus asam karboksilat, gugus hidroksil dan gugus amina (Liu *et al.*, 2004).

Pada penelitian Mawardi *et al.*, (2014) dalam proses biopsorpsi kation dari logam berat, gugus karbonil dan karboksil memegang peranan yang penting. Dalam proses absorpsi ion logam melibatkan berbagai macam interaksi seperti interaksi ionik, kepolaran, gabungan, dan mineralisasi antara logam dengan biopolimer (makromolekul), sebagai sumber gugus fungsional. Gugus fungsiinal yang berperan penting dalam pengikatan ion logam tersedia pada makromolekul seperti gugus karboksil, amina, hidroksil, tiolat, fosfodiester, karbonil, imidazol, dan gugus fosfat.

2.3.3 Uji Spektrofotometri IR

Fourier Transform Infra Red (FTIR) merupakan salah satu instrumen yang menggunakan prinsip spektroskopi. Spektroskopi yang digunakan pada uji FTIR adalah jenis spektroskopi inframerah yang dilengkapi dengan transformasi *fourier* untuk mendeteksi dan analisis spektrumnya. Spektroskopi inframerah bermanfaat dalam hal identifikasi senyawa-senyawa organik karena memiliki spektrum yang sangat kompleks dan terdiri dari banyak puncak. Selain itu masing-masing kelompok fungsional juga menyerap sinar infra merah pada frekuensi yang unik (Silviah, 2014).

Teknik pemrosesan data seperti *Fourier Transform Infra Red* (FTIR) memberikan informasi dalam hal kimia seperti struktur dan formasi pada polimer dan berbagai paduan perubahan induksi tekanan dan reaksi kimia. Dalam proses FTIR padatan diuji dengan cara merefleksikan sinar infra merah yang melalui tempat kristal sehingga dapat terjadi kontak dengan permukaan cuplikan. Degradasi ataupun induksi yang disebabkan oksidasi panas maupun cahaya dapat diikuti dengan cepat melalui sinar infra merah. FTIR memiliki sensitivitas sebesar 80-200 kali lebih tinggi dari instrumentasi dispersi standar karena resolusinya lebih tinggi (Gunawan dan Citra, 2010). Berikut ini merupakan tabel gugus fungsi spesifik pada bilangan gelombang tertentu.

Tabel 1. Gugus fungsi spesifik pada bilangan gelombang tertentu

Gugus	Jenis senyawa	Daerah serapan (cm ⁻¹)
C-H	Alkana	2850-2960, 1350-1470
C-H	Alkena	3020-3100, 675-870
C-H	Aromatik	3000-3100, 675-870
C-H	Alkuna	3300
C=C	Alkena	1640-1680
C=C	Aromatik	1500-1600
C-O	Alkohol, eter, asam karboksilat, ester	1080-1300
C=O	Aldehida, keton, asam karboksilat, ester	1690-1760
O-H	Alkohol, fenol (monomer)	3610-3640
O-H	Alkohol, fenol (ikatan H)	2000-3600 (lebar)
O-H	Asam karboksilat	3000-3600 (lebar)
N-H	Amina	3310-3500
C-N	Amina	1180-160
NO ₂	nitro	1515-1560, 1345-1386

Sumber : Sastrohamidjojo, (1992).

2.3.4 Uji *Atomic Absorption Spectrophotometry* (AAS)

Spektrokopi serapan atom (AAS) adalah suatu metode analisis atom / unsur tunggal (*single element*) yang didasarkan pada pengukuran absorpsi dan emisi atom. Secara kuantitatif, intensitas cahaya sumber yang diserap oleh atom berbanding langsung dengan konsentrasi atom dalam larutan. Intensitas cahaya yang diserap oleh atom sangat dipengaruhi unsur matriks tergantung pada suhu, pH, dan konsentrasi ion asing (Djuhariningrum, 2004).

Analisis dengan menggunakan metode spektrofotometer serapan atom (*atomic absorption spectrophotometry*) merupakan metode yang populer untuk menganalisa logam. Disamping karena metodenya cukup sederhana, metode ini juga selektif dan sangat sensitif. Oleh karena itu AAS menjadi metode analisis yang sering digunakan untuk mengukur sampel logam dengan kadar yang sangat kecil (Broekaert, 2002).

Menurut Sari (2010), beberapa komponen utama pada instrumentasi spektrofotometer serapan atom adalah sebagai berikut

a) Sumber Cahaya

Salah satu instrumen yang penting adalah sumber cahaya berupa lampu yang dapat memancarkan energi yang cukup. Ada jenis lampu yang dapat memancarkan spektrum kontinyu dan ada lampu yang memancarkan spektrum garis. Pada spektrofotometer tipe serapan atom digunakan jenis lampu katoda dengan spektrum garis. Dalam hal seperti ini diperlukan sinar dengan berkas yang sangat sempit dimana garis emisinya harus sesuai dengan garis resonansi atau atom yang sedang diuji. Lampu katoda terdiri atas sebuah katoda berongga yang berbentuk tabung dan berhadapan dengan anoda dari kawat wolfram. Baik katoda maupun anoda, keduanya terbungkus dengan bahan gelas. Pada anoda dipasang tegangan kira-kira sebesar 300 V dan pada katoda dialirkan arus sebesar 10 mA. Oleh sebab itu katoda menjadi pijar dan mengakibatkan penguapan atom logam yang elektron-elektronnya mengalami proses eksitasi dalam rongga katoda.

b) Monokromator

Monokromator merupakan sebuah instrumen yang diletakkan diantara nyala dan detektor pada suatu rangkaian instrumentasi spektrofotometer serapan atom. Terdapat dua jenis monokromator, yakni monokromator celah dan kisi difraksi.

c) Gas dan Alat pembakar

Pada spektrofotometer Terdapat dua jenis gas dan alat pembakar, yakni yang bersifat oksidasi dan bahan bakar. Gas pengoksidasi misalnya adalah udara (O_2) atau campuran O_2 dan N_2O dengan asetilen. Alat pembakar pada spektrofotometer ada kalanya dipakai teknik tanpa nyala yang dikembangkan pada alat yang lebih modern. Namun baik teknik nyala api maupun teknik tanpa nyala api diharapkan memperoleh uapatom netral suatu unsur dalam sampel.

d) Kuvet

Kuvet merupakan tempat untuk nyala api dan atom-atom yang ada didalamnya, seolah-olah berfungsi sebagai kuvet.

e) Detektor

Detektor merupakan alat penguat dari spektrum cahaya yang melewati sampel.

Detektor dalam alat spektrofotometer memiliki respon linear terhadap energi sinar dala kawasan spektrum yang bersangkutan. Pada spektrofotometer serapan atom detektor yang lazim dipakai adalah Detektor Tabung Pengadaan.