

2. TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Ekosistem Mangrove

2.1.1 Pengertian dan Karakteristik Habitat

Mangrove adalah sebutan untuk tanaman yang hidup di daerah pasang surut ekstrim, hembusan angin kencang, kondisi tanah berlumpur dan anaerobik, salinitas serta temperatur tinggi. Hutan mangrove dikenal juga dengan hutan pasang surut, *coastal woodland*, atau juga hutan payau. Oleh karena tanaman mangrove hidup di tempat dengan kadar garam yang tinggi, tanaman mangrove juga biasa disebut sebagai tanaman halofit (Bayu, 2009).

Menurut Risnandar (2010), hutan mangrove dapat ditemukan di pesisir pantai wilayah tropis sampai sub tropis, terutama pada pantai yang landai, dangkal, terlindung dari gelombang besar dan muara sungai. Secara umum hutan mangrove dapat berkembang dengan baik pada habitat dengan ciri-ciri sebagai berikut :

- a. Jenis tanah berlumpur, berlempung atau berpasir, dengan bahan bentukan berasal dari lumpur, pasir atau pecahan karang/koral
- b. Habitat tergenang air laut secara berkala, dengan frekuensi sering (harian) atau hanya saat pasang purnama saja. Frekuensi genangan ini akan menentukan komposisi vegetasi hutan mangrove
- c. Menerima pasokan air tawar yang cukup, baik berasal dari sungai, mata air maupun air tanah yang berguna untuk menurunkan kadar garam dan menambah pasokan unsur hara dan lumpur
- d. Berair payau (2-22 ‰) sampai dengan asin yang bisa mencapai salinitas 38 ‰

2.1.2 Struktur Vegetasi dan Zonasi

Hutan mangrove meliputi pohon-pohonan dan semak yang terdiri atas 12 generatumbuhan berbunga (*Avicennia*, *Sonneratia*, *Rhizophora*, *Bruguiera*, *Ceriops*, *Xylocarpus*, *Lumnitzera*, *laguncularia*, *Aegiceras*, *Aegiatilis*, *Snaida* dan *Conocarpus*) yang termasuk kedalam delapan family. Vegetasi hutan mangrove di Indonesia memiliki keanekaragaman yang tinggi, dengan jumlah jenis tercatat sebanyak 202 jenis terdiri ats 89 jenis pohon, 5 jenis palem, 19 jenis liana, 44 jenis epifit, dan 1 jenis sikas (Murdianto, 2004).

Hutan mangrove di daerah tropis relatif heterogen. Spesies yang tumbuh di bibir pantai cenderung berhabitus rendah, sedang yang jauh berhabitus tinggi. Pada ekosistem alami tumbuhan mangrove membentuk zonasi. Zona luar yang terbuka didominasi *Avicennia* dan *Sonneratia*, diikuti *Rhizophora* pada bagian sedikit agak dalam. Zona tengah didominasi *Bruguiera gymnorrhiza*. Zona tiga didominasi *Xylocarpus* dan *Heritiera*. Zona dalam didominasi *Bruguiera cylindrica*, *Scyphiphora hydrophyllacea*, dan *Lumnitzera*. Adapun zona transisi didominasi *Cerbera manghas*. Pada perbatasan hutan mangrove dengan rawa air tawar tumbuh tegakan *Nypa fruticans*, diikuti *Cyperus portulacastrum*, *Fimbristylis ferruginea*, *Scirpus litoralis* dan *S. malaccensis* (Setyawan et.al.,2002).

2.1.3 Adaptasi Pohon Mangrove Terhadap Lingkungan

Tumbuhan mangrove mempunyai daya adaptasi yang khas terhadap lingkungan. Bengen (2000), menguraikan adaptasi tersebut dalam bentuk :

- a. Adaptasi terhadap kadar kadar oksigen rendah, menyebabkan mangrove memiliki bentuk perakaran yang khas : (1) bertipe cakar ayam yang mempunyai pneumatofora (misalnya : *Avecennia* spp., *Xylocarpus*., dan

Sonneratia spp.) untuk mengambil oksigen dari udara; dan (2) bertipe penyangga/tongkat yang mempunyai lentisel (misalnya *Rhizophora* spp.).

b. Adaptasi terhadap kadar garam yang tinggi :

- Memiliki sel-sel khusus dalam daun yang berfungsi untuk menyimpan garam.
- Berdaun kuat dan tebal yang banyak mengandung air untuk mengatur keseimbangan garam.
- Daunnya memiliki struktur stomata khusus untuk mengurangi penguapan.

c. Adaptasi terhadap tanah yang kurang strabil dan adanya pasang surut dengan cara mengembangkan struktur akar yang sangat ekstensif dan membentuk jaringan horisontal yang lebar. Di samping untuk memperkokoh pohon, akar tersebut juga berfungsi untuk mengambil unsur hara dan menahan sedimen.

2.1.4 Manfaat Mangrove

Hutan mangrove merupakan salah satu ekosistem paling produktif dan memiliki nilai ekonomi tinggi, antara lain sebagai sumber bahan bangunan, kayu bakar, arang, tanin, zat warna, bahan makanan, bahan obat, bahan baku dan lain-lain (Setyawan *et.al.*, 2002)

Ekosistem hutan mangrove bermanfaat secara ekologis dan ekonomis.

Fungsi ekologis dan ekonomis hutan mangrove adalah (Santoso dan Arifin, 1998) :

1. Fungsi ekologis :

- a. Pelindung garis pantai dari abrasi
- b. Mempercepat perluasan pantai melalui pengendapan
- c. Mencegah intrusi air laut ke daratan

- d. Tempat berpijah aneka biota laut
 - e. Tempat berlindung dan berkembangbiak berbagai jenis burung, mamalia, reptil, dan serangga
 - f. Sebagai pengatur iklim mikro
2. Fungsi ekonomis :
- a. Penghasil keperluan rumah tangga (kayu bakar, arang, bahan bangunan, bahan makanan, obat-obatan)
 - b. Penghasil keperluan industri (bahan baku kertas, tekstil, kosmetik, penyamak kulit, pewarna)
 - c. Penghasil bibit ikan, nener udang, kepiting, kerang, madu, dan telur burung
 - d. Pariwisata, penelitian, dan pendidikan

2.2 *Rhizophora mucronata*

Rhizophora mucronata merupakan salah satu jenis mangrove dari famili Rhizophoraceae yang tergolong ke dalam genus rhizophora. Nama lain dari *Rhizophora mucronata* adalah *bakau betul* atau *bakau hitam*. Pada umumnya tumbuh dalam kelompok, dekat atau pada pematang sungai pasang surut dan di muara sungai, jarang sekali tumbuh pada daerah yang jauh dari air pasang surut.

Klasifikasi ilmiah *Rhizophora mucronata* adalah sebagai berikut:

Kerajaan	:Plantae
Divisi	:Magnoliophyta
Kelas	:Magnoliopsida
Ordo	:Malpighiales
Famili	:Rhizophoraceae
Genus	:Rhizophora
Spesies	: <i>Rhizophora mucronata</i>
(Anonymous, 2009)	

Rhizophora mucronata merupakan salah satu jenis tumbuhan mangrove yang paling penting dan paling tersebar luas. Pohonnya mempunyai ketinggian

mencapai 27 m. Batangnya memiliki diameter hingga 70 cm dengan kulit kayu berwarna gelap hingga hitam dan terdapat celah horizontal. *Rhizophora mucronata* memiliki akar tunjang dan akar udara yang tumbuh dari percabangan bagian bawah. Gagang daun rhizopora berwarna hijau dengan panjang 2,5-5,5 cm. Gagang kepala bunga seperti cagak, bersifat biseksual, masing-masing menempel pada gagang individu yang panjangnya 2,5-5 cm. Bunga dari *Rhizophora mucronata* terletak di ketiak daun yang membentuk formasi kelompok (4-8 bunga per kelompok). Bunganya memiliki daun mahkota berjumlah 4 dan ada rambut sepanjang 9 mm. Kelopak bunganya berjumlah 4 dan berwarna kuning pucat dengan panjang 13-19 mm. Buah dari *Rhizophora mucronata* berbentuk lonjong/panjang hingga berbentuk telur berukuran 5-7 cm, berwarna hijau kecoklatan, seringkali kasar di bagian pangkal dan berbiji tunggal. *Rhizophora mucronata* tersebar di daerah Afrika Timur, Madagaskar, Mauritania, Asia tenggara, seluruh Malaysia dan Indonesia, Melanesia dan Mikronesia. Pohon, bunga, daun dan buah dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. (a) Pohon; (b) Bunga; (c) Daun dan Buah *Rhizophora mucronata*

Rhizophora mucronata memiliki fungsi ekonomis yang cukup tinggi, diantaranya kayunya digunakan sebagai bahan bakar dan arang. Tanin dari kulit kayu digunakan untuk pewarnaan, dan kadang-kadang digunakan sebagai obat dalam kasus hematuria (perdarahan pada air seni). Kadang-kadang ditanam di

sepanjang tambak untuk melindungi pematang (Anonymous, 2007). Purnobasuki (2004), menyatakan bahwa buah dari *Rhizophora mucronata* dapat digunakan sebagai obat bengkak atau keseleo. Ditambahkan oleh Agoramoorthy *et.al* (2008), di dalam *Rhizophora mucronata* megandung polifenol sebesar 157,4 mg/g berat kering dan aktivitas penangkal radikal bebas sebesar 79,7 µg/mL.

2.3 Antioksidan

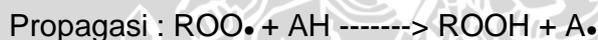
Zat antioksidan adalah substansi yang dapat menetralsir atau menghancurkan radikal bebas. Radikal bebas merupakan jenis oksigen yang memiliki tingkat reaktif yang tinggi dan secara alami ada didalam tubuh sebagai hasil dari reaksi biokimia di dalam tubuh. Radikal bebas juga terdapat di lingkungan sekitar kita yang berasal dari polusi udara, asap tembakau, penguapan alkohol yang berlebihan, bahan pengawet dan pupuk, sinar Ultra Violet, X-rays, dan ozon. Radikal bebas dapat merusak sel tubuh apabila tubuh kekurangan zat antioksidan atau saat tubuh kelebihan radikal bebas. Hal ini dapat menyebabkan berkembangnya sel kanker, penyakit hati, arthritis, katarak, dan penyakit degeneratif lainnya, bahkan juga mempercepat proses penuaan. Radikal bebas dapat merusak membran sel serta merusak dan merubah DNA. Merubah zat kimia dalam tubuh dapat meningkatkan resiko terkena kanker serta merusak dan menonaktifkan protein (Anonymous, 2010^o).

Menurut Gordon (1990), mekanisme kerja antioksidan memiliki dua fungsi. Fungsi pertama merupakan fungsi utama dari antioksidan yaitu sebagai pemberi atom hidrogen. Antioksidan (AH) yang mempunyai fungsi utama tersebut sering disebut sebagai antioksidan primer. Senyawa ini dapat memberikan atom hidrogen secara cepat ke radikal lipida (R^* , ROO^*) atau mengubahnya ke bentuk lebih stabil, sementara turunan radikal antioksidan (A^*) tersebut memiliki keadaan lebih stabil dibanding radikal lipida. Fungsi kedua

merupakan fungsi sekunder antioksidan, yaitu memperlambat laju autooksidasi dengan berbagai mekanisme diluar mekanisme pemutusan rantai autooksidasi dengan pengubahan radikal lipida ke bentuk lebih stabil. Penambahan antioksidan (AH) primer dengan konsentrasi rendah pada lipida dapat menghambat atau mencegah reaksi autooksidasi lemak dan minyak. Penambahan tersebut dapat menghalangi reaksi oksidasi pada tahap inisiasi maupun propagasi. Radikal-radikal antioksidan (A•) yang terbentuk pada reaksi tersebut relatif stabil dan tidak mempunyai cukup energi untuk dapat bereaksi dengan molekul lipida lain membentuk radikal lipida baru. Reaksi antioksidan primer terhadap radikal lipida disajikan pada Gambar 2.



Radikal lipid



Gambar 2. Reaksi Penghambatan Antioksidan Primer Terhadap Radikal Lipida (Gordon, 1990).

Mekanisme umum penghambatan reaksi autooksidasi oleh antioksidan adalah inisiasi, propagasi dan terminasi. Inisiasi merupakan tahap awal suatu reaksi radikal bebas yaitu pembentukan radikal bebas. Energi pada tahap ini berasal dari sinar ultraviolet atau karena pemanasan pada temperature yang sangat tinggi. Propagasi adalah reaksi perambatan karena radikal bebas hasil dari tahap inisiasi akan mengawali sederetan reaksi lain dan membentuk radikal bebas yang baru. Tahap terakhir reaksi adalah terminasi. Pada tahap ini reaksi terhenti karena keberadaan produk non radikal yang tidak reaktif atau stabil dari pengubahan terhadap radikal bebas reaktif sehingga reaksi autooksidasi dapat dihambat (Andriyana, 2006).

Beberapa tipe bahan kimia efektif menghambat proses autooksidasi lemak tidak jenuh dan menghambat polimerisasi. Pada umumnya, antioksidan mengandung struktur inti yang sama, yaitu mengandung cincin benzene tidak jenuh disertai gugusan hidroksi atau gugusan amino. Beberapa golongan antioksidan dapat dibagi menjadi golongan phenol, golongan amin, dan golongan amino-phenol (Ketaren, 2004).

Sumber-sumber antioksidan dapat dikelompokkan menjadi dua kelompok, yaitu antioksidan sintetik (antioksidan yang diperoleh dari hasil sintesa reaksi kimia) dan antioksidan alami (antioksidan hasil ekstraksi bahan alami). Beberapa contoh antioksidan sintetik yang diijinkan penggunaannya untuk makanan dan penggunaannya telah sering digunakan, yaitu butil hidroksi anisol (BHA), butil hidroksi toluen (BHT), propil galat (PG), tert-butil hidroksi quinon (TBHQ) dan tokoferol. Antioksidan-antioksidan tersebut merupakan antioksidan alami yang telah diproduksi secara sintesis untuk tujuan komersial. Senyawa antioksidan alami tumbuhan umumnya adalah senyawa fenolik atau polifenolik yang dapat berupa golongan flavonoid, turunan asam sinamat, kumarin, tokoferol dan asam-asam organik polifungsional. Golongan flavonoid yang memiliki aktivitas antioksidan meliputi flavon, flavonol, isoflavon, kateksin, dan kalkon. Sementara turunan asam sinamat meliputi asam kafeat, asam ferulat, asam klorogenat, dan lain-lain (Rohman dan Rianto, 2005).

Proses penuaan dan penyakit degeneratif seperti kanker kardiovaskuler, penyumbatan pembuluh darah yang meliputi hiperlipidemik, aterosklerosis, stroke, dan tekanan darah tinggi serta terganggunya system imun tubuh dapat disebabkan oleh stress oksidatif. Stress oksidatif adalah keadaan tidak seimbangny jumlah oksidan dan prooksidan dalam tubuh. Pada kondisi ini, aktivitas molekul radikal bebas atau *reactive oxygen species* (ROS) dapat menimbulkan kerusakan seluler dan genetika. Kekurangan zat gizi dan adanya

senyawa xenobiotik dari makanan atau lingkungan yang terpolusi akan memperparah keadaan tersebut. Peran positif antioksidan terhadap penyakit kanker dan kardiovaskuler (terutama yang diakibatkan oleh aterosklerosis / penyumbatan dan penyempitan pembuluh darah) juga banyak diteliti. Antioksidan berperan dalam melindungi lipoprotein densitas rendah dan sangat rendah dari reaksi oksidasi. Pencegahan aterosklerosis ini dapat dilakukan dengan menghambat oksidasi lipoprotein densitas rendah menggunakan antioksidan yang banyak ditemukan pada bahan pangan. Ilmuwan spesialis setuju bahwa penyakit kanker dan tumor berawal dari mutasi gen atau DNA sel. Perubahan pada mutasi gen dapat terjadi melalui mekanisme kesalahan replikasi dan kesalahan genetika yang berkisar 10-15%, atau factor dari luar yang merubah struktur DNA seperti virus, polusi, radiasi, dan senyawa xenobiotik dari konsumsi pangan sebesar 80-85%. Radikal bebas dan reaksi oksidasi berantai yang dihasilkan jelas berperan pada proses mutasi ini. Resiko ini sebenarnya dapat dikurangi dengan mengkonsumsi antioksidan dalam jumlah yang cukup (Anonymous, 2010^d)

2.4 Fungsi Antioksidan dalam Produk Perikanan

Ikan merupakan salah satu hasil perairan yang banyak dimanfaatkan oleh manusia karena beberapa kelebihanannya, antara lain merupakan sumber protein hewani yang sangat potensial karena pada daging ikan dapat dijumpai senyawa yang sangat penting bagi manusia yaitu karbohidrat, lemak, protein, garam-garam mineral dan vitamin. Kandungan zat-zat gizi tersebut menyebabkan ikan sangat diminati oleh masyarakat sehingga kebutuhan ikan semakin meningkat dengan berjalannya waktu (Wulandari, 2005).

Winarno (1993) menyatakan bahwa berdasarkan kandungan lemaknya, ikan terbagi menjadi 3 golongan yaitu : ikan dengan kandungan lemak rendah

(kurang dari 2%) terdapat pada kerang, cod, lobster, bawal, gabus, ikan dengan kandungan lemak sedang (2 – 5 %) terdapat pada rajungan, oyster, udang, ikan mas, lemuru, salmon dan ikan dengan kandungan lemak tinggi (4 – 5%) terdapat pada hering, mackerel, salmon, tuna, sepat, tawes dan nila.

Ikan banyak mengandung asam lemak bebas berantai karbon lebih dari 18. Asam lemak ikan lebih banyak mengandung ikatan rangkap atau asam lemak takjenuh (PUFA) dari pada mamalia. Keseluruhan asam lemak yang terdapat pada daging ikan kurang lebih 25 macam. Jumlah asam lemak jenuh 17 – 21% dan asam lemak tidak jenuh 79 – 83 % dari seluruh asam lemak yang terdapat pada daging ikan. Asam lemak tidak jenuh mempunyai ikatan rangkap 1-6 (Hadiwiyoto, 1993).

Bahan makanan berlemak merupakan medium yang baik bagi pertumbuhan beberapa jenis jamur dan bakteri. Kerusakan lemak di dalam bahan pangan dapat terjadi selama proses pengolahan, misalnya pada proses pemanggangan, penggorengan dengan cara *deep frying* (menggoreng dengan minyak goreng yang banyak sekali) dan selama penyimpanan. Kerusakan ini menyebabkan bahan pangan berlemak mempunyai bau dan rasa yang tidak enak sehingga menurunkan mutu dan nilai gizi bahan pangan berlemak. Ketengikan dalam bahan pangan berlemak disebabkan oleh: oksidasi (*oksidative rancidity*), enzim (*enzymatic rancidity*) dan proses hidrolisis (*hidrolitic rancidity*) (Ketaren, 1986).

Adanya kandungan lemak pada ikan menyebabkan ikan maupun produk-produk perikanan mudah mengalami oksidasi lemak yang dapat menimbulkan bau tengik. Oksidasi lipid merupakan penyebab utama kerusakan mutu daging dan produk-produknya yang disimpan termasuk ikan. Oksidasi lipida merupakan proses yang cukup kompleks, karena asam-asam lemak tak jenuh bereaksi

etanol daun *Rhizophora mucronata* didapatkan beberapa senyawa antara lain flavonoid, asam fenolat dan tannin.

2.6 Metode Ekstraksi

Ekstraksi adalah penyarian zat-zat aktif dari bagian tanaman obat. Adapun tujuan dari ekstraksi yaitu untuk menarik komponen kimia yang terdapat dalam simplisia. Ekstraksi ini didasarkan pada perpindahan massa komponen zat padat ke dalam pelarut dimana perpindahan mulai terjadi pada lapisan antar muka, kemudian berdifusi masuk ke dalam pelarut. Proses pengekstraksian komponen kimia dalam sel tanaman yaitu pelarut organik akan menembus dinding sel dan masuk ke dalam rongga sel yang mengandung zat aktif, zat aktif akan larut dalam pelarut organik di luar sel, maka larutan terpekat akan berdifusi keluar sel dan proses ini akan berulang terus sampai terjadi keseimbangan antara konsentrasi cairan zat aktif di dalam dan di luar sel dan di dalam sel. Selama proses maserasi dilakukan pengadukan dan penggantian cairan penyari setiap hari. Endapan yang diperoleh dipisahkan dan filtratnya dipekatkan (Dinda, 2008).

Maserasi merupakan proses perendaman sampel menggunakan pelarut organik pada temperatur ruangan. Proses ini sangat menguntungkan dalam isolasi senyawa bahan alam karena dengan perendaman sampel tumbuhan akan terjadi pemecahan dinding dan membrane sel akibat perbedaan tekanan antara di dalam dan di luar sel, sehingga metabolit sekunder yang ada dalam sitoplasma akan telarut dalam pelarut organik dan ekstraksi senyawa akan sempurna karena dapat diatur lama perendaman yang dilakukan. Pemilihan pelarut untuk proses maserasi akan memberikan efektivitas yang tinggi dengan memperhatikan kelarutan senyawa bahan alam dalam pelarut tersebut. Secara umum pelarut methanol merupakan pelarut yang banyak digunakan dalam proses isolasi

senyawa organik bahan alam karena dapat melarutkan seluruh golongan metabolit sekunder (Anonymous, 2009^b).

Maserasi merupakan cara penyarian yang sederhana. Maserasi dilakukan dengan cara merendam serbuk simplisa dalam cairan penyari. Cairan penyari akan menembus dinding sel dan masuk ke dalam rongga sel yang mengandung zat aktif dan zat aktif akan larut. Simplisia yang akan diekstraksi ditempatkan pada wadah atau bejana yang bermulut lebar bersama larutan penyari yang telah ditetapkan, bejana ditutup rapat kemudian dikocok berulang-ulang sehingga memungkinkan pelarut masuk ke seluruh simplisa. Rendaman tersebut disimpan terlindung dari cahaya langsung (mencegah reaksi yang dikatalis oleh cahaya atau perubahan warna). Waktu maserasi pada umumnya 5 hari. Setelah waktu tersebut keseimbangan antara bahan yang diekstraksi pada bagian dalam sel dengan luar sel telah tercapai. Dengan pengocokan dijamin keseimbangan konsentrasi bahan ekstraksi lebih cepat dalam cairan. Keadaan diam selama maserasi menyebabkan turunnya bahan aktif (Indraswari, 2008).

2.7 Pelarut

Pelarut merupakan salah satu faktor yang menentukan hasil ekstraksi sehingga banyak faktor yang harus diperhatikan. Pemilihan pelarut didasarkan pada kemampuannya melarutkan ekstrak yang diinginkan saja serta mempunyai kelarutan yang besar (Guenther, 1987).

Pelarut yang baik untuk ekstraksi adalah pelarut yang mempunyai daya melarutkan yang tinggi terhadap zat yang diekstraksi. Daya melarutkan yang tinggi tersebut berhubungan dengan kepolaran pelarut dan kepolaran senyawa yang diekstraksi. Terdapat kecenderungan kuat bagi senyawa polar larut ke dalam pelarut polar, dan bagi senyawa non polar larut dalam pelarut non polar (Vogel, 1987). Sifat-sifat umum pelarut dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Sifat-Sifat Pelarut Umum

Solvent	Rumus kimia	Titik didih	Konstanta Dielektrik	Massa jenis
Pelarut Non-Polar				
Heksana	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	69 °C	2.0	0.655 g/ml
Benzena	C_6H_6	80 °C	2.3	0.879 g/ml
Toluena	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$	111 °C	2.4	0.867 g/ml
Dietil eter	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$	35 °C	4.3	0.713 g/ml
Kloroform	CHCl_3	61 °C	4.8	1.498 g/ml
Etil asetat	$\text{CH}_3\text{-C(=O)-O-CH}_2\text{-CH}_3$	77 °C	6.0	0.894 g/ml
Pelarut Polar Aprotic				
1,4-Dioksana	$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$	101 °C	2.3	1.033 g/ml
Tetrahidrofuran (THF)	$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$	66 °C	7.5	0.886 g/ml
Diklorometana (DCM)	CH_2Cl_2	40 °C	9.1	1.326 g/ml
Acetona	$\text{CH}_3\text{-C(=O)-CH}_3$	56 °C	21	0.786 g/ml
Acetonitril (MeCN)	$\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{N}$	82 °C	37	0.786 g/ml
Dimetilformamida (DMF)	$\text{H-C(=O)N(CH}_3)_2$	153 °C	38	0.944 g/ml
Dimetil sulfoksida (DMSO)	$\text{CH}_3\text{-S(=O)-CH}_3$	189 °C	47	1.092 g/ml
Pelarut Polar Protic				
Asam asetat	$\text{CH}_3\text{-C(=O)OH}$	118 °C	6.2	1.049 g/ml
<i>n</i> -Butanol	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	118 °C	18	0.810 g/ml
Isopropanol (IPA)	$\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH}_3$	82 °C	18	0.785 g/ml
<i>n</i> -Propanol	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	97 °C	20	0.803 g/ml
Etanol	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$	79 °C	30	0.789 g/ml
Metanol	$\text{CH}_3\text{-OH}$	65 °C	33	0.791 g/ml
Asam format	H-C(=O)OH	100 °C	58	1.21 g/ml
Air	H-O-H	100 °C	80	1.000 g/ml

Sumber: Wikipedia (2007)

Menurut Rivai (1995), salah satu ciri penting dari pelarut yang akan digunakan untuk mengekstraksi suatu zat/ senyawa adalah tetapan dielektriknya. Tetapan dielektrik pelarut adalah nisbah gaya yang bekerja pada dua muatan atau kutub dalam ruangan hampa dengan gaya bekerja pada dua muatan tersebut dalam pelarut. Jadi umumnya pelarut-pelarut yang berkutub (polar) dapat melarutkan zat-zat yang berkutub, dan pelarut yang tak berkutub dapat melarutkan zat-zat yang tidak berkutub. Beberapa tetapan dielektrik bahan-bahan pelarut dapat dilihat pada Tabel 2.

Menurut Susanto (1999), jumlah pelarut berpengaruh terhadap efisiensi ekstraksi, tetapi jumlah yang berlebihan tidak akan mengekstrak lebih banyak, dalam jumlah tertentu pelarut dapat bekerja optimal. Ditambahkan Komara (1991), banyaknya pelarut yang akan digunakan mempengaruhi

konsentrasi jenuh larutan selama ekstraksi, makin banyak pelarut yang digunakan makin banyak zat terlarut yang terekstrak.

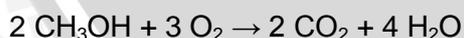
Tabel 2. Konstanta Dielektrik Beberapa Bahan Pelarut

Pelarut	Konstanta Dielektrik (D)	Tingkat Kelarutan Dalam Air
Kloroform	4,806	Sedikit
Etil asetat	6,02	Sedikit
n-butanol	17,80	Sedikit
2-propanol	18,30	Misibel
1-propanol	20,10	Sedikit
Aceton	20,70	Misibel
Etanol	24,30	Misibel
Metanol	33,60	Misibel
Air	80,40	Misibel

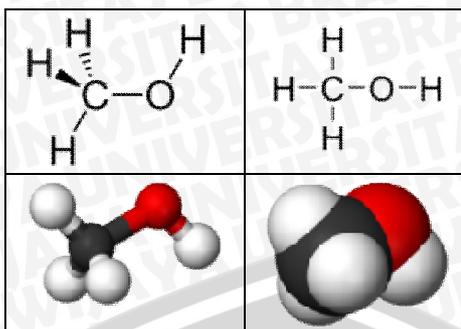
Keterangan : Misibel = dapat bercampur dengan air dalam berbagai proporsi
Sumber : Sudarmadji, *et al.* (1997)

2.7.1 Metanol

Menurut Vogel (1987), metanol atau yang lebih dikenal dengan alkohol kayu atau metil alkohol adalah asam lemah turunan alkohol yang paling sederhana. Metanol adalah cairan yang tidak berwarna, volatil, mudah terbakar serta dapat diubah menjadi formaldehid. Rumus kimia metanol adalah CH₃OH. Pada keadaan atmosfer metanol berbentuk cairan yang ringan, mudah menguap, tidak berwarna, mudah terbakar, dan beracun dengan bau yang khas (berbau lebih ringan daripada etanol). Reaksi kimia metanol yang terbakar di udara dan membentuk karbon dioksida dan air adalah sebagai berikut:



Rumus molekul dan rumus bangun metanol dapat dilihat pada Gambar 3, sedangkan sifat-sifat pelarut metanol dapat dilihat pada Tabel 3.



Gambar 4. Rumus Molekul dan Rumus Bangun Metanol (Wikipedia, 2009)

Tabel 3. Sifat-Sifat Pelarut Metanol

Sifat Metanol	
Nama IUPAC	Metanol
Nama lain	Hydroxymethane, metil alkohol, metil hidrat kayu, alkohol carbinol
Molecular formula	CH ₄ O
Massa molar	32,04 g mol ⁻¹
Penampilan	cair berwarna
Kepadatan	0,7918 g / cm ³
Titik lebur	-97 ° C, -142,9 ° F (176 K)
Titik didih	64,7 ° C, 148,4 ° F (337,8 K)
Kelarutan dalam air	<i>miscible</i>
Keasaman (p K _a)	15,5 ~
Kelekatkan	0,59 MPa ° S pada 20 ° C
Momen dipol	1,69 D (gas)
Klasifikasi EU	Mudah terbakar (F) <i>Toxic</i> (T)
Titik nyala	12 ° C (54 ° F) (ditutup cangkir)
Terkait alkohol	Etanol, Propanol, Butanol
Terkait senyawa	Klorometana, Methoxymethane

Sumber: Wikipedia (2009)

2.8 Uji Senyawa Antioksidan

Radikal bebas merupakan suatu molekul yang sangat reaktif karena mempunyai satu atau lebih elektron yang tidak berpasangan. Radikal bebas sangat reaktif karena kehilangan satu atau lebih electron yang bermuatan listrik, dan untuk mengembalikan keseimbangannya maka radikal bebas berusaha mendapatkan electron dari molekul lain atau melepas electron yang tidak berpasangan tersebut. Radikal bebas dalam jumlah berlebih di dalam tubuh

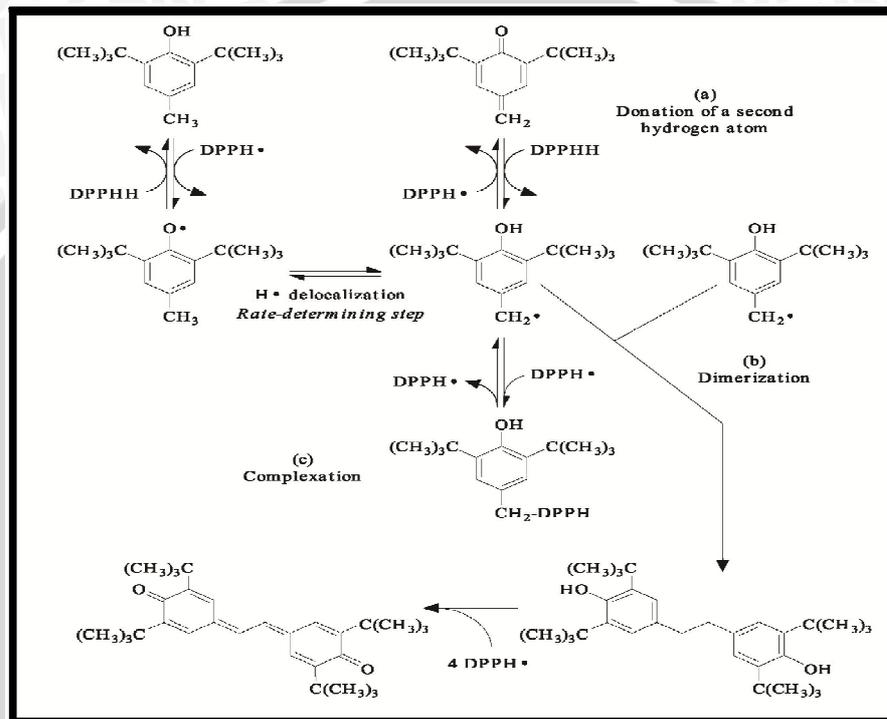
sangat berbahaya karena menyebabkan kerusakan sel, asam nukleat, protein atau jaringan lemak (Pratiwi *et.al.*, 2006).

Radikal bebas yang umumnya digunakan sebagai model dalam penelitian antioksidan atau peredam radikal bebas adalah 1,1-difenil-2-pikrilhidrazil (DPPH). Metode DPPH merupakan metode yang sederhana, cepat, dan mudah untuk skreaning aktivitas penangkap radikal beberapa senyawa, selain itu mereka ini terbukti akurat, reliable dan praktis (Pratimasari, 2009).

DPPH merupakan radikal bebas yang stabil pada suhu kamar dan sering digunakan untuk mengevaluasi aktivitas antioksidan beberapa senyawa atau ekstrak bahan alam. DPPH menerima elektron atau radikal hidrogen akan membentuk molekul diamagnetic yang stabil. Interaksi antioksidan dengan DPPH baik secara transfer elektron atau radikal hidrogen pada DPPH, akan menetralkan karakter radikal bebas dari DPPH. Jika semua elektron pada radikal bebas DPPH menjadi berpasangan, maka warna larutan berubah dari ungu tua menjadi kuning terang dan absorbansi pada panjang gelombang 517 nm akan hilang. Perubahan ini dapat diukur secara stoikiometri sesuai dengan jumlah elektron atau atom hidrogen yang ditangkap oleh molekul DPPH akibat adanya zat antioksidan (Suratmo, 2005)

Menurut Brand-Williams (1995) ada tiga langkah reaksi antara DPPH dengan zat antioksidan, dicontohkan senyawa monofenolat. Langkah pertama meliputi delokalisasi satu elektron pada gugus yang tersubstitusi para dari senyawa tersebut, kemudian memberikan atom hidrogen untuk mereduksi DPPH. Langkah berikutnya meliputi dimerisasi antara dua radikal fenoksil, yang akan mentransfer radikal hydrogen yang akan bereaksi kembali dengan radikal DPPH. Langkah terakhir adalah pembentukan kompleks antara radikal aril dengan radikal DPPH. Pembentukan dimer maupun kompleks antara zat antioksidan dengan DPPH tergantung pada kestabilan dan potensial reaksi dari struktur

molekulnya,. Berdasarkan mekanisme tersebut, maka dapat dikatakan bahwa senyawa antioksidan mempunyai sifat yang relatif stabil dalam bentuk radikalnya. Senyawa-senyawa yang berpotensi sebagai antioksidan dapat diprediksi dari golongan fenolat, flavonoid dan alkaloid, yang merupakan senyawa-senyawa polar.



Gambar 5. Contoh mekanisme reaksi senyawa antioksidan dengan DPPH (Suratmo, 2008).

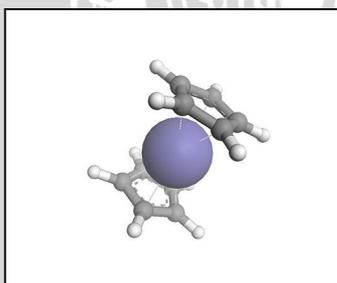
Menurut Kresnawati dan Zainuddin (2009), pengujian aktivitas antioksidan dengan metode penangkapan radikal menggunakan DPPH adalah sebagai berikut, sebanyak 1 ml larutan DPPH 0,0010 M ditambahkan 4 ml larutan ekstrak (untuk kontrol ekstrak digantikan metanol). Larutan dikocok sampai homogen dan dibiarkan selama 30 menit. Kemudian absorbansinya diukur terhadap metanol pada panjang gelombang 517 nm menggunakan spektrofotometer UV-Visible. Nilai persentase inhibisi yang diwakili oleh nilai IC_{50} dihitung dengan rumus sebagai berikut :

$$\% \text{ Inhibisi} = \frac{(\text{abs.blanko} - \text{abs.sampel})}{\text{abs.blanko}} \times 100\%$$

Dari nilai persen inhibisi absis (x) dan konsentrasi ekstrak sebagai ordinat (y) maka dengan model LR (Linear Regresion) diperoleh persamaan garis dan ditentukan konsentrasi saat persen inhibisi 50% (IC₅₀). Ditambahkan Hanani *et.al* (2005), aktivitas antioksidan dapat dikatakan kuat apabila mempunyai IC₅₀ kurang dari 200µg/ml

2.9 Timbal dan Penyerapannya pada Tumbuhan

Timbal atau dikenal sebagai logam Pb dalam susunan unsur merupakan logam berat yang terdapat secara alami di dalam kerak bumi dan tersebar ke alam dalam jumlah kecil melalui proses alami termasuk letusan gunung berapi dan proses geokimia. Pb merupakan logam lunak yang berwarna kebiru-biruan atau abu-abu keperakan dengan titik leleh pada 327,5 °C dan titik didih 1.740 °C pada tekanan atmosfer. Timbal mempunyai nomor atom terbesar dari semua unsur yang stabil, yaitu 82. Namun logam ini sangat beracun (Bramono, 2009). Struktur timbal disajikan pada Gambar 6.



Gambar 6. Struktur Timbal (Bramono, 2009)

Menurut Connel dan Miller (1995), logam berat (Hg dan Pb) dalam air kebanyakan berbentuk ion. Sifat toksik logam Hg dan Pb dikarenakan logam tersebut sangat efektif berikatan dengan gugus sulfhidril (SH) yang terdapat

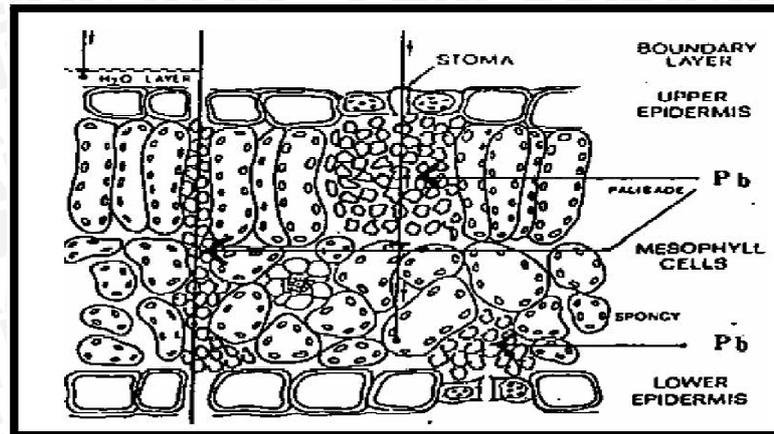
dalam sistem enzim sel membentuk ikatan metalloenzim dan metaloprotein sehingga aktivitas enzim untuk proses kehidupan sel tidak dapat berlangsung. Pencemaran lingkungan oleh timbal biasanya berasal dari aktifitas manusia yang mengekstraksi dan mengeksploitasi logam tersebut. Timbal digunakan untuk berbagai kegunaan terutama sebagai bahan perpipaan, bahan aditif untuk bensin, baterai, pigmen dan amunisi.

Menurut Amin (2001), mangrove merupakan tumbuhan tingkat tinggi di kawasan pantai yang dapat berfungsi untuk menyerap bahan-bahan organik dan non-organik sehingga dapat dijadikan bioindikator logam berat. Penyerapan logam Pb dapat melalui akar dan daun. Melalui akarnya, vegetasi ini dapat menyerap logam-logam berat yang terdapat pada sedimen maupun kolom air dan dapat pula berpengaruh pada mangrove itu sendiri. Daun juga dapat mengabsorpsi logam Pb dari udara melalui stomata.

Menurut Charlena (2004), logam berat dalam tanah pada prinsipnya berada dalam bentuk bebas (mobil) maupun tidak bebas (immobil). Dalam keadaan bebas, logam berat dapat bersifat racun dan terserap oleh tanaman. Sedangkan dalam bentuk tidak bebas dapat berikatan dengan hara, bahan organik, ataupun anorganik lainnya. Dengan kondisi tersebut, logam berat selain akan mempengaruhi ketersediaan hara tanaman juga dapat mengkontaminasi hasil tanaman. Jika logam berat memasuki lingkungan tanah, maka akan terjadi keseimbangan dalam tanah, kemudian akan terserap oleh tanaman melalui akar, dan selanjutnya akan terdistribusi kebagian tanaman lainnya. Timbal sebagian besar diakumulasi oleh organ tanaman, yaitu daun, batang, akar, dan akar umbi-umbian (bawang merah). Perpindahan Pb dari tanah ke tanaman tergantung komposisi dan pH tanah serta KTK. Konsentrasi timbal yang tertinggi (100-1000 mg/kg) akan mengakibatkan pengaruh toksik pada proses fotosintesis dan pertumbuhan.

Masuknya partikel Pb ke dalam jaringan daun karena ukuran stomata daun yang cukup besar dan ukuran partikel Pb yang lebih kecil daripada ukuran stomata. Timbal masuk ke dalam daun melalui proses penyerapan pasif. Partikel yang menempel pada permukaan daun berasal dari tiga proses yaitu (1) sedimentasi akibat gaya gravitasi (2) tumbukan akibat turbulensi angin, dan (3) pengendapan yang berhubungan dengan hujan. Celah stomata mempunyai panjang sekitar 10 μm dan lebar antara 2 –7 μm . Oleh karena ukuran Pb yang demikian kecil, yaitu kurang dari 4 μm dan rerata 0,2 μm maka partikel akan masuk ke dalam daun lewat celah stomata serta menetap dalam jaringan daun dan menumpuk di antara celah sel jaringan pagar/*polysade* dan atau jaringan bunga karang/*spongi tissue* (Smith, 1981). Oleh karena partikel Pb tidak larut dalam air, maka senyawa Pb dalam jaringan terperangkap dalam rongga antarsel sekitar stomata. Proses akumulasi partikel Pb pada jaringan daun disajikan pada Gambar 7.

Beberapa penelitian menunjukkan bahwa pencemaran udara mengakibatkan menurunnya pertumbuhan dan produksi tanaman serta diikuti dengan gejala yang tampak (*visible symptoms*). Kerusakan tanaman karena pencemaran udara berawal dari tingkat biokimia (gangguan proses fotosintesis, respirasi, serta biosintesis protein dan lemak), selanjutnya tingkat ultrastruktural (disorganisasi sel membran), kemudian tingkat sel (dinding sel, mesofil, pecahnya inti sel) dan diakhiri dengan terlihatnya gejala pada jaringan daun seperti klorosis dan nekrosis (Widagdo, 2005).



Gambar 7. Akumulasi Partikel Pb Pada Jaringan Daun

2.10 Unsur Hara dan Peranannya dalam Pertumbuhan Tanaman

Unsur hara merupakan unsur-unsur mineral anorganik yang diperoleh dari tanah melalui proses penyerapan oleh sistem perakaran untuk digunakan dalam proses pertumbuhan dan perkembangan tanaman (Delvin, 1975). Sebagian besar unsur hara yang dibutuhkan tanaman diserap dari larutan tanah melalui akar kecuali karbon, oksigen dan hidrogen yang diserap dari udara oleh daun. Penyerapan unsur hara secara umum lebih lambat dibandingkan dengan penyerapan air oleh akar tanaman (Lakitan, 1995).

Fungsi unsur hara secara umum adalah sebagai penyusun jaringan tanaman, katalisator dalam bermacam-macam pengaturan reaksi osmosa, dan merupakan bagian atau unsur dari sistem penahan atau pengatur permeabilitas membran (Kramer dan Koziowski, 1960)

Terdapat 60 unsur hara yang penting untuk pertumbuhan tanaman yang berdasarkan keperluannya dibedakan ke dalam unsur esensial dan unsur non esensial. Dari 16 unsur esensial yang ada, 9 diantaranya termasuk esensial makro, yaitu C, H, O, N, P, K, Ca, Mg dan S sedangkan 7 unsur termasuk dalam unsur esensial mikro yaitu Fe, Mn, B, Mo, Cu, Zn, dan Cl (Buckmant dan Brady, 1982).

2.9.1 Peranan C organik pada Tanaman

Kandungan bahan organik dalam tanah merupakan salah satu faktor yang berperan dalam menentukan keberhasilan suatu budidaya pertanian. Hal ini dikarenakan bahan organik dapat meningkatkan kesuburan kimia, fisika maupun biologi tanah. Penetapan kandungan bahan organik dilakukan berdasarkan jumlah C-organik. Bahan organik tanah sangat menentukan interaksi antara komponen abiotik dan biotik dalam ekosistem tanah. Kandungan bahan organik dalam bentuk C-organik di tanah harus dipertahankan tidak kurang dari 2 persen, agar kandungan bahan organik dalam tanah tidak menurun akibat proses dekomposisi mineralisasi maka sewaktu pengolahan tanah penambahan bahan organik mutlak harus diberikan setiap tahun. Kandungan bahan organik antara lain sangat erat berkaitan dengan Kapasitas Tukar Kation (KTK) dan dapat meningkatkan KTK tanah. Tanpa pemberian bahan organik dapat mengakibatkan degradasi kimia, fisik, dan biologi tanah yang dapat merusak agregat tanah dan menyebabkan terjadinya pemadatan tanah (Andre, 2010).

2.9.2 Peranan Unsur Nitrogen Pada Tanaman

Nitrogen adalah unsur yang paling mendapat perhatian dalam hubungannya dengan pertumbuhan tanaman. Unsur nitrogen dijumpai dalam jumlah besar di dalam bagian yang muda daripada jaringan tua pada suatu tanaman terutama terakumulasi pada biji dan daun (Hakim, et.al, 1986).

Nitrogen tanah secara umum dapat dibagi dalam dua bentuk yaitu: organik dan anorganik. Bentuk anorganik terdapat sebagai bentuk ammonium, nitrit, nitrat, N_2O , NO, dan gas N_2 yang hanya dapat digunakan oleh rhizobium. Bentuk N, NO dan N_2O merupakan bentuk-bentuk yang hilang dari tanah dalam bentuk gas akibat proses denitrifikasi. Tanaman menyerap nitrogen terutama

dalam bentuk NH_4^+ dan NO_3^- . Ion-ion ini dalam tanah berasal dari pupuk yang ditambahkan serta dekomposisi bahan organik (Sarief, 1989).

Fungsi nitrogen memperbaiki tumbuhan vegetatif tanaman, merupakan unsure penyusun protein dan enzim. Nitrogen juga terkandung dalam klorofil dan hormon auksin. Kekurangan unsur nitrogen pertumbuhan akan lambat, klorosis dan daun kuning seluruhnya lalu agak kecoklatan saat mati (Hardjowigeno, 1989).

2.9.3 Peranan Unsur Fosfor bagi Tanaman

Peranan fosfor dalam tanah adalah untuk memacu pertumbuhan akar dan pembentukan sistem perakaran yang baik dari benih dan tanaman muda, mempercepat pematangan dan pemasakan buah atau biji, memperbesar persentase bunga menjadi buah atau biji dan sebagai penyusun inti sel, lemak dan protein (Setyamidjaja, 1986).

Fosfor diserap terutama sebagai anion fosfat valensi satu (H_2PO_4^-) dan diserap lebih lambat dalam bentuk valensi dua (HPO_4^{2-}). (H_2PO_4^-) tersedia di tanah dengan pH lebih kecil 7 dan (HPO_4^{2-}) dengan pH lebih besar 7. Fosfat diubah menjadi bentuk organik ketika masuk ke dalam akar atau sesudah diangkut melalui xilem menuju tajuk, jadi tetap menjadi fosfat. Kekurangan fosfor tanaman menjadi kerdil dan berwarna hijau tua. Kelebihan fosfor pertumbuhan akar melebihi pertumbuhan tajuk (Hakim, 1986).

2.10 Tekstur Tanah

Tanah terdiri dari butir-butir tanah sebagai ukuran. Bagian tanah yang berukuran lebih dari 2 mm disebut bahan kasar (kerikil sampai batu). Bahan-bahan tanah yang lebih halus dapat dibedakan menjadi: pasir (2 mm-50 μm), debu (50 μm – 2 μm) dan liat (kurang dari 2 μm). Tekstur tanah menunjukkan kasar

halusnya tanah. Berdasar atas perbandingan banyaknya butir-butir pasir, debu, dan liat maka tanah dikelompokkan ke dalam beberapa macam kelas tekstur. Tanah yang bertekstur pasir mempunyai luas permukaan yang kecil sehingga sulit menyerap (menahan) air dan unsur hara. Tanah bertekstur liat mempunyai luas permukaan yang besar sehingga kemampuan menahan air dan menyediakan unsur hara lebih tinggi. Tanah bertekstur halus lebih aktif dalam reaksi kimia daripada tanah bertekstur kasar (Hardjowigeno, 1995).

