

2. TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Mangrove Api-api (*Avicennia alba*)

Mangrove merupakan sumber karbohidrat. Nilai gizi buah mangrove cukup memadai sebagai bahan pangan yaitu memiliki kandungan karbohidrat yang cukup tinggi. Adapun kandungan gizi dari buah mangrove dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Kandungan gizi buah mangrove / 100 g

Kandungan Gizi	Kandungan
Karbohidrat (g)	85,1
Protein (g)	4,8
Lemak (g)	0,6

Sumber : Aprillia (2008)

Selain itu menurut Kartika (2008) kandungan energi buah mangrove adalah 371 kilokalori/100 g atau lebih tinggi dari beras yang hanya 360 kilokalori/100 g serta jagung yang hanya 307 kilokalori/100 g. Namun pemanfaatannya sebagai bahan pangan di Indonesia masih sangat terbatas.

Api-api ialah sekelompok tumbuhan dari marga *Avicennia* suku Acanthaceae. Api-api biasa tumbuh di tepi atau dekat laut sebagai bagian dari komunitas hutan bakau. Pohon kecil atau besar dengan tinggi hingga 30m dengan tajuk yang agak renggang. Akar nafas (*pneumatophores*) yang muncul 10-30 cm dari substrat. Kulit batang halus keputihan sampai dengan abu-abu kecoklatan dan retak-retak. Ranting dengan buku-buku bekas daun yang menonjol seperti sendi tulang. Daun tunggal, bertangkai, berhadapan, bertepi rata, berujung runcing atau membulat, helai daun seperti kulit, hijau mengkilap di atas, abu-abu atau keputihan di sisi bawahnya dengan kristal garam yang terasa asin, biji tumbuh pada saat buah masih di pohon (vivipar), buah seperti kapsul yang memecah (*dehiscent*) menjadi dua (Anonymous, 2007^a). Sedangkan buah

Avicennia alba bentuk membulat/ ellipsoid memanjang, kerucut panjang, melengkung, puncak pendek berparuh, tomentose padat (seperti cabe/ mente), umumnya robek ke bawah, berbulu seperti beludru halus, tipe panjang lurus tegak, dengan panjang 2,5-4,0 cm, buah berwarna hijau muda kekuningan (kuning kehijauan) hijau kusam pucat merata, genus ini kadang-kadang bersifat vivipar, dimana sebagian buah berbiak ketika masih menempel di pohon, biji soliter, tegak, kotiledon besar. Adapun klasifikasi dari *Avicennia alba* ialah :

Kingdom : Plantae

Subkingdom : Tracheobionta

Superdivisi : Spermathophyta

Divisi : Magnoliophyta

Kelas : Magnoliopsida

Sub kelas : Asteridae

Ordo : Scrophulariales

Famili : Acanthaceae

Genus : *Avicennia*

Spesies : *Avicennia alba* Blume. (Plantamor, 2009)

Avicennia alba Blume. termasuk tingkatan pohon yang tumbuh menyebar dengan ketinggian mencapai 25 m. Kumpulan pohon membentuk perakaran horizontal dan akar nafas. Akar nafas biasanya tipis, berbentuk jarum yang ditutupi oleh lentisel. Kulit kayu berwarna keabu-abuan atau gelap kecoklatan, beberapa ditumbuhi tonjolan kecil, sementara yang lain kadang-kadang memiliki permukaan yang halus. Pada bagian batang tua, kadang-kadang ditemukan serbuk tipis. Daun permukaan halus, bagian atas hijau mengkilat, bawahnya pucat, unitnya sederhana, letak berlawanan, bentuk lanset kadang elips, ujung meruncing, panjang ± 16 cm dan lebar ± 5 cm. Bunga seperti trisula dengan gerombolan bunga (kuning) hampir di sepanjang ruas tandan, letak di ujung atau pada tangkai bunga, formasi bulir (ada 10-30 bunga per tandan), daun mahkota 4

warna kuning kekuningan, ukuran 4 x 2 cm (Wiki.Detik, 2009). Morfologi *Avicennia alba* dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. *Avicennia alba*

Pohon api-api memiliki upaya penanggulangan materi toksik dengan melemahkan efek racun melalui pengenceran (*dilusi*), yaitu dengan menyimpan banyak air untuk mengencerkan konsentrasi logam berat dalam jaringan tubuhnya sehingga mengurangi toksisitas logam tersebut. Pengenceran dengan penyimpanan air di dalam jaringan biasanya terjadi pada daun dan diikuti dengan terjadinya penebalan daun. Ekskresi juga merupakan upaya yang mungkin terjadi, yaitu dengan menyimpan materi toksik logam berat di dalam jaringan yang sudah tua seperti daun yang sudah tua dan kulit batang yang mudah mengelupas, sehingga dapat mengurangi konsentrasi logam berat di dalam tubuhnya. Metabolisme atau transformasi secara biologis (*biotransformasi*) logam berat dapat mengurangi toksisitas logam berat. Logam berat yang masuk ke dalam tubuh akan mengalami pengikatan dan penurunan daya racun, karena diolah menjadi bentuk persenyawaan yang lebih sederhana. Proses ini dibantu dengan aktivitas enzim yang mengatur dan mempercepat jalannya proses tersebut (Lembaga Kajian Ekologi dan Konservasi Lahan Basah, 2001).

2.2 Tepung Buah Mangrove

Tepung adalah suatu produk padat kering yang dihasilkan dengan jalan mengeluarkan sebagian besar cairan dan sebagian atau seluruh lemak yang terkandung dalam bahan (Afrianto dan Liviawaty, 2005). Tepung adalah partikel padat yang berbentuk butiran halus tergantung pemakaiannya. Biasanya digunakan untuk keperluan penelitian, rumah tangga, dan bahan baku industri. Tepung biasa berasal dari bahan nabati misalnya tepung terigu dari gandum, tapioka dari singkong, maizena dari jagung atau hewani misalnya tepung tulang dan tepung ikan (Anonymous, 2010^b). Kandungan gizi tepung mangrove dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Komposisi Gizi Tepung Mangrove

No	Jenis Analisis Kimia	Jumlah
1.	Kadar Karbohidrat (%)	85,12
2.	Kadar Air (%)	5,70
3.	Kadar Protein (%)	4,48
4.	Kadar Lemak (%)	0,41
5.	Kadar Abu (%)	1,62
6.	Kadar Tanin (ppm)	209

Sumber : Laboratorium kimia organik fakultas matematika dan ilmu pengetahuan (MIPA), 2014

Dewasa ini penerapan teknologi dalam pembuatan makanan berbahan dasar buah mangrove sudah mulai dikembangkan. Salah satunya melalui proses pengeringan untuk dijadikan tepung sebagai bahan dasar pembuatan kue (Setiawan, 2008). Adapun buah mangrove yang dapat dijadikan sebagai tepung adalah jenis *Avicennia alba* (api-api).

Tepung mangrove juga mempunyai kelebihan ialah mampu menyerap air yaitu berkisar antara 125 - 145%. Hal tersebut berarti untuk membuat adonan 100 g tepung mangrove yang kalis dibutuhkan 125 – 145 ml air. Kemampuan menyerap air ini menunjukkan seberapa besar air yang dibutuhkan oleh tepung

untuk membentuk adonan yang kalis (Purnobasuki, 2011). Adapun syarat mutu tepung sebagai bahan makanan dapat dilihat pada Tabel 3.

Tabel 3. Syarat Mutu Tepung Sebagai Bahan Makanan

No	Jenis Uji	Satuan	Persyaratan
1	Keadaan		
1.1	Bentuk		Serbuk normal (bebas dari bau asing)
1.2	Bau		putih, khas terigu
1.3	Warna		Normal
1.4	Rasa		tidak ada
2	Benda Asing		tidak ada
3	Serangga dalam semua bentuk stadia dan potongan – potongannya yang tampak		tidak ada
4	Jenis pati lain selain pati sagu		tidak ada
5	Kehalusan, lolos ayakan 100 mesh (b/b)	%	min 95
6	Kadar air (b/b)	%	maks 13
7	Kadar abu (b/b)	%	maks 0,5
8	Kadar pati	%	min 65
9	Kadar serat kasar (b/b)	%	maks 0,5
10	Derajat keasaman	ml NaOH 1 N/100g	maks 4,0
11	Residu O ₂	Detik	min 300
12	Cemaran logam		
12.1	Timbal (Pb)	mg/kg	maks 1,00
12.2	Tembaga (Cu)	mg/kg	maks 10,0
12.3	Raksa (Hg)	mg/kg	maks 0,05
13	Cemaran arsen	mg/kg	maks 0,50
14	Cemaran mikroba		
14.1	Angka lempeng total	koloni/g	maks 106
14.2	E coli	APM/ g	maks 10
14.3	Kapang	koloni/g	maks 104

Sumber : SNI tahun 2008

2.3 Asam Jawa (*Tamarindus Indica Linn*)

Asam jawa merupakan salah satu tumbuhan tropis. Tanaman ini memiliki beberapa nama lain selain asam jawa seperti tamarind (Inggris), tamarinier (Perancis), asam jawa (Indonesia), celangi, tangkal asem (Sunda), asem (Jawa). Tanaman asam jawa tumbuh baik di daerah semi kering dan iklim muson basah, dapat tumbuh di kisaran tipe tanah luas. Suhu rata-rata 47 derajat celcius. Sangat

sensitif terhadap es. Umumnya pohon asam jawa tumbuh di daerah bercurah hujan 500-1.500 mm/tahun, bahkan bisa tetap hidup pada curah hujan 350 mm/tahun jika diberikan irigasi saat penanaman. di daerah tropika basah bercurah hujan lebih dari 4.000 mm, pembungaan dan pembuahan benih lebih banyak jika hidup dengan periode kering.

Tanaman asam jawa (*Tamarindus indica* Linn) dikenal masyarakat sebagai pohon rindang dan ditemukan hampir di seluruh wilayah Indonesia. Di beberapa daerah digunakan sebagai pohon pelindung. Hampir seluruh bagian tanaman ini bermanfaat, kayunya dapat digunakan untuk bahan bangunan, buahnya yang masak sebagai bumbu masak atau makanan yang dicampur gula pasir atau obat yang terlebih dahulu dibuat asam kawak. Daunnya yang disebut "sinom" dalam bahasa jawa juga digunakan sebagai sayur maupun obat. Secara empiris asam jawa digunakan untuk encok, borok, bisul, pencahar, demam, obat menggugurkan, radang dan pembersih logam. Dan dari informasi ternyata asam jawa mempunyai potensi untuk ekspor ke luar negeri (Sundari dan Wien, 2010).

Asam jawa menurut Soemardji (2007), memiliki klasifikasi sebagai berikut:

Kingdom : Plantae
Sub Kingdom : Tracheobionta
Division : Spermatophyta
Sub Division : Magnoliophyta
Class : Magnoliopsida
Sub Class : Risidae
Ordo : Fabales
Family : Fabaceae
Genus : *Tamarindus* L.
Species : *Tamarindus indica* L

Di dalam asam jawa terdapat asam tatarat, asam malat, asam sitrat, asam suksinat, dan asam asetat. Asam dominan yang terdapat daging buah asam jawa adalah asam sitrat 15% (Napitupulu, 2011). Keberadaan asam yang dominan ini menyebabkan asam jawa dapat dijadikan sebagai bahan untuk mereduksi kadar logam berat timbal. Asam sitrat memiliki 3 gugus karboksilat sehingga daya ikatnya terhadap Pb sangatlah kuat jika dibandingkan dengan sekuestran yang lainnya. Gugus karboksilat ini melepas proton dan menghasilkan ion sitrat. Kemudian ion sitrat dapat bereaksi banyak ion logam membentuk garam sitrat. Biji asam jawa memiliki kandungan tanin yaitu senyawa fenolik yang larut dalam air. Dengan berat molekul antara 500-3000 dapat mengendapkan protein dari larutan (Nurika, 2007). Adapun komposisi kimia asam jawa dapat dilihat pada tabel 4.

Tabel 4. Komposisi kimia asam jawa dalam 100 gram bahan

Komponen	Jumlah
Kalori (kal)	239,00
Protein (g)	2,80
Lemak (g)	0,60
Karbohidrat (g)	62,50
Kalsium (mg)	74,00
Zat besi (mg)	0,60
Vitamin A (SI)	30,00
Vitamin B (mg)	0,34
Vitamin C (mg)	2,00
Air (g)	31,40
Fosfor (mg)	113,00
Bagian dapat dimakan (%)	48,00

Sumber : Departemen Kesehatan R.I., 1996

2.4 Asam Pada Asam Jawa

Asam sitrat merupakan asam trikarboksilat yang sangat efektif sebagai pengikat logam (*chelating agent*). Asam sitrat merupakan asam tribasa yang membentuk kompleks dengan logam. Asam sitrat memiliki tiga pasang ion pada bagian karboksilat yang dapat diberikan pada ion logam untuk membentuk ion kompleks yang larut air. Asam sitrat secara serempak berkoordinasi dengan tiga

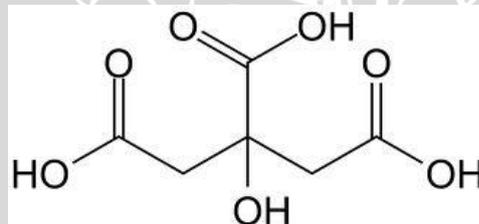
tempat pada atom logam dengan koordinasi ketiga yang paling stabil kompleks. Asam trikarboksilat setiap molekulnya mengandung tiga gugus karboksil dan satu gugus hidroksil yang berikatan dengan atom karbon di tengah (Indasah *et al.*, 2011). Sifat fisik asam sitrat dapat dilihat pada Tabel 6.

Tabel 5. Sifat Fisik Asam Sitrat

Rumus Kimia	$C_6H_8O_7$ atau $CH_2(COOH) \cdot COH(COOH) \cdot CH_2(COOH)$
Rumus Bobot	192,13 u
Nama lain	asam 2-hidroksi-1,2,3-propanatrikarboksilat
Titik Lebur	426 K (153 °C)
Temperatur penguraian termal	448 K (175 °C)

Sumber: Indasah *et al.*, 2011

Rumus kimia asam sitrat adalah $C_6H_8O_7$ atau $CH_2(COOH)-COH(COOH)-CH_2(COOH)$, struktur asam ini tercermin pada nama IUPAC nya asam 2-hidroksi-1,2,3-propanatrikarboksilat. Keasaman asam sitrat didapatkan dari tiga guguskarboksil COOH yang dapat melepas proton dalam larutan. Jika hal itu terjadi, ion yang dihasilkan adalah ion sitrat. Struktur molekul asam sitrat dapat dilihat pada Gambar 2.



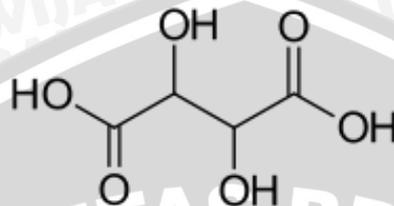
Gambar 2. Struktur molekul Asam Sitrat

Sumber : (Khasanna., 2013)

Asam tartrat merupakan senyawa organik turunan asam askorbat, seperti asam oksalat dan asam treonat. Asam tartarat memiliki 4 gugus hidroksil dan merupakan salah satu asam primer yang dijumpai pada anggur selain asam malat dan asam sitrat (Siahaan, 2013).

Asam tartrat meleleh pada suhu $168^{\circ}C$ ($334,4^{\circ}F$) – $172^{\circ}C$. Berat molekulnya adalah sekitar 150,09 g/mol. Kepadatannya adalah 1,76, lebih padat 0,76 daripada air yang kepadatannya 1. Selain dapat larut dalam air dan etanol,

asam tartrat juga dapat larut dalam gliserol. Walaupun begitu, asam ini tak larut dalam kloroform. Secara kimia atau menurut IUPAC, asam tartrat bernama asam 2,3- dihidroksibutanadioat dengan rumus kimia $C_4H_6O_6$ dan rumus struktur seperti yang ditunjukkan pada Gambar 3.



Gambar 3. Struktur molekul asam tartrat
Sumber : Subarjati (2012)

Asam tartrat menjadi tak stabil bila terkena panas secara terus-menerus. Asam ini juga dapat bereaksi dengan agen-agen oksidatif, reduktif, dan zat - zat alkali. Larutan asam tartrat dapat membebaskan gas H_2 yang mudah meledak, terutama bila larutan ini terpapar dengan logam-logam yang reaktif seperti besi, seng, dan aluminium. Polimerisasi tak akan terjadi pada asam tartrat. Asam ini juga bersifat korosif, kecuali pada bahan yang terbuat dari gelas/kaca (Siahaan, 2013).

2.5 Kualitas Tepung

Kualitas pangan ialah keseluruhan sifat pangan yang dapat berpengaruh terhadap penerimaan pangan oleh konsumen. Kualitas pangan sangat menentukan apakah pangan tersebut disukai atau tidak oleh konsumen. Pada umumnya pengolahan makanan selalu diusahakan agar dapat menghasilkan produk dengan kualitas yang baik, karena akan lebih disukai konsumen dan harganya pun akan lebih tinggi (Afrianti, 2008).

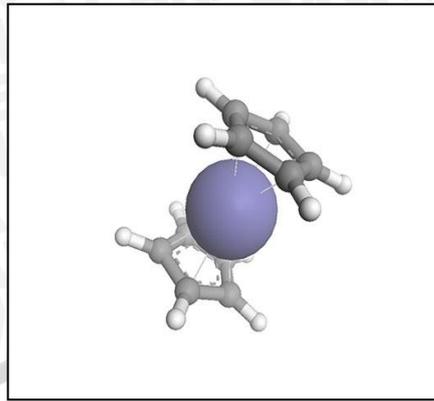
Kualitas tepung sangat ditentukan oleh beberapa faktor, yaitu: (SNI, 2006)

1. Warna Tepung; tepung yang baik berwarna putih.

2. Kandungan Air; tepung harus dijemur sampai kering sehingga kandungan airnya rendah. Kadar air maksimal sebesar 14,5%.
3. Kadar abu; maksimal 0,6%.
4. Bau; normal (bebas dari bau asing).
5. Keasaman; maksimal 50 mg KOH/100 g
6. Cemaran logam; kadar Pb maksimal 1 mg/kg, kadar Cu maksimal 10 mg/kg
7. Tidak terdapat benda asing
8. Tingkat kekentalan; usahakan daya rekat tepung tetap tinggi. Untuk ini hindari penggunaan air yang berlebih dalam proses produksi

2.5.1 Logam Berat Pb

Logam berat dapat didefinisikan sebagai unsur-unsur yang mempunyai nomor atom 22 - 92 dan terletak pada periode 4 - 7 pada susunan berkala Mendeleev. Logam berat mempunyai efek racun terhadap manusia dan makhluk hidup lainnya. Logam berat yang berbahaya dan sering mencemari lingkungan adalah merkuri (Hg), timbal (Pb), arsenik (As), kadmium (Cd), kloronium (Cr) dan nikel (Ni). Logam tersebut dapat menggumpal di dalam tubuh organisme dan tetap tinggal dalam tubuh dalam jangka waktu yang lama sebagai racun yang terakumulasi (Fardiaz, 1992). Logam ini mempunyai sifat resistan terhadap korosi, oleh karena itu seringkali dicampur dengan cairan yang bersifat korosif seperti asam sulfat (Anonymous, 2010^o). Struktur timbal dapat dilihat pada Gambar 4.



Gambar 4. Struktur timbal (Sumber : Bramono, 2010)

Timbal merupakan logam putih kebiru-biruan dengan pancaran yang terang. Timbal sangat lunak, mudah dibentuk, *ductile*, dan bukan konduktor listrik yang baik. Timbal memiliki resistansi tinggi terhadap korosi. Timbal yang tertimbun dalam tubuh dapat menjadi racun (Mohsin, 2008).

Timbal mudah dibentuk, memiliki sifat kimia yang aktif, sehingga bisa digunakan untuk melapisi logam agar tidak timbul perkaratan. Logam ini termasuk ke dalam kelompok logam-logam golongan IV-A pada Tabel Periodik unsur kimia. Logam ini mempunyai nomor atom 82 dengan bobot atau berat atom 207,2. Timbal meleleh pada suhu 328°C(662°F), dan titik didih 1740°C (3164°F) (Jannah, 2010).

Timbal atau timah hitam atau Plumbum (Pb) adalah salah satu bahan pencemar utama saat ini di lingkungan. Hal ini bisa terjadi karena sumber utama pencemaran timbal adalah dari emisi gas buang kendaraan bermotor. Selain itu timbal jugater dapat dalam limbah cair industri yangpada proses produksinya menggunakan timbal, seperti industri pembuatan baterai, industri cat, dan industri keramik. Timbal digunakan sebagai aditif pada bahan bakar, khususnya bensin di mana bahan ini dapat memperbaiki mutu bakar. Bahan ini sebagai anti *knocking* (anti letup), pencegah korosi, anti oksidan, diaktifator logam, anti pengembunan dan zat pewarna (Naria, 2005).

Produksi limbah Pb sekitar 20 kali lebih tinggi dibandingkan laju peruraiannya, sehingga sejumlah besar Pb antropogenik terakumulasi di biosfer, dan menjadi pencemar utama (Cao, *et al.*, 2003). Sumber utama limbah Pb adalah komponen gugus alkil-Pb yang digunakan sebagai bahan tambahan bensin, untuk menaikkan nilai oktan agar mudah dibakar. Umumnya Pb masuk ke tubuh melalui makanan dan minuman (Widle dan Benemann, 1993).

Menurut Buwono (2005) besarnya kandungan logam berat yang terakumulasi dalam jaringan tubuh hewan air yang masih layak dikonsumsi manusia ditentukan oleh suatu standar. Jumlah logam Pb yang boleh dikonsumsi oleh manusia di seluruh dunia berdasarkan WHO adalah sebesar 0,015 mg/hari hingga 0,316 mg/hari (Lihan., *et al.*, 2006).

Api-api mampu bertahan terhadap kondisi lingkungan yang tercemar, tingginya kandungan logam berat pada bagian tumbuhan (akar, batang dan daun) menunjukkan adanya usaha untuk melokalisasi materi toksik yang masuk kedalam tubuh kedalam bagian yang lebih kebal terhadap pengaruh toksik, sehingga tidak mempengaruhi bagian tubuh yang rawan terhadap materi toksik (Arisandi, 2002).

Penggunaan Pb dalam skala yang besar dapat mengakibatkan polusi baik di daratan maupun perairan. Pb yang masuk dalam perairan dalam bentuk limbah akan mengalami pengendapan yang ddikenal dengan istilah sedimen (Wulandari., *et al.*, 2005).

Senyawa Pb dapat masuk kedalam tubuh manusia dengan cara melalui saluran pernafasan, saluran pencernaan makanan maupun kontak langsung dengan kulit. Masuknya partikel Pb melalui saluran pernafasan adalah sangat penting dan merupakan jalan masuk kedalam tubuh yang dominan. Keracunan Pb yang akut dapat menimbulkan gangguan fisiologis dan efek keracunan yang

kronis pada anak yang sedang mengalami tumbuh kembang akan menyebabkan gangguan pertumbuhan fisik dan mental (Sudarmadji *et al*, 1997).

2.5.2 Dampak Timbal (Pb) Terhadap Kesehatan

Dampak timbal (Pb) terhadap kesehatan sangat membahayakan dan merusak lingkungan. Pb yang terhirup oleh manusia setiap hari akan diserap, disimpan dan kemudian ditampung dalam darah. Tidak semua Pb yang terisap atau tertelan ke dalam tubuh akan tertinggal dalam tubuh. Secara umum efek timbal terhadap kesehatan dapat dikelompokkan sebagai berikut (Anonymous, 2010^d):

1. Sistem syaraf dan kecerdasan

Efek timbal terhadap sistem syaraf telah diketahui, terutama dalam studi kesehatan kerja dimana pekerja yang terpajan kadar timbal yang tinggi dilaporkan menderita gejala kehilangan nafsu makan, depresi, kelelahan, sakit kepala, mudah lupa dan pusing. Pada tingkat pajanan yang lebih rendah, terjadi penurunan kecepatan bereaksi, memburuknya koordinasi tangan-mata, dan menurunnya kecepatan konduksi syaraf. Efek timbal terhadap kecerdasan anak dan studi menunjukkan timbal memiliki efek menurunkan IQ bahkan pada tingkat pajanan rendah. Peningkatan kadar timbal dalam darah sebesar 10 µg/dl hingga 20 µg/dl dapat menurunkan IQ sebesar 2.6 poin. Studi lebih lanjut menunjukkan bahwa kenaikan kadar timbal dalam darah di atas 20 µg/dl dapat mengakibatkan penurunan IQ sebesar 2-5 poin.

2. Efek sistemik

Studi menunjukkan hubungan antara meningkatnya tekanan darah dengan BLL (Blood Lead Level) paling banyak ditemukan pada kasus pajanan terhadap laki-laki dewasa.

3. Efek timbal terhadap reproduksi

Efek timbal terhadap reproduksi dapat terjadi pada pria dan wanita dan telah diketahui sejak abad 19, dimana pada masa itu timbal bahkan digunakan untuk menggugurkan kandungan. Pajanan timbal pada wanita dimasa kehamilan telah dilaporkan dapat memperbesar resiko keguguran, kematian bayi dalam kandungan dan kehamilan prematur. Pada laki-laki, efek timbal antara lain menurunkan jumlah sperma dan meningkatnya jumlah sperma abnormal.

Adanya timbal pada komponen lingkungan yaitu air, tanah, dan udara memungkinkan berkembangnya transmisi pencemaran menjadi lebih luas kepada berbagai makhluk hidup, termasuk manusia sehingga menimbulkan gangguan kesehatan, seperti terganggunya sintesa darah merah, anemia, dan penurunan intelegensia pada anak. Dampak kronis dari keterpaparan timbal diawali dengan kelelahan, kelesuan, iritabilitas, dan gangguan gastrointestinal. Keterpaparan yang terus-menerus pada sistem syaraf pusat menunjukkan gejala insomnia (susah tidur), bingung atau pikiran kacau, konsentrasi berkurang, dan gangguan ingatan. Beberapa gejala lain yang diakibatkan keterpaparan timbale secara kronis di antaranya adalah kehilangan libido, infertilitas pada laki-laki, gangguan menstruasi, serta aborsi spontan pada wanita. Pada laki-laki telah terbukti adanya perubahan dalam spermatogenesis, baik dalam jumlah, gerakan, dan bentuk spermatozoa, semuanya mempunyai nilai yang lebih rendah dari standar normal. Pada wanita hamil yang terpapar, timbale melewati plasenta wanita hamil tersebut yang dapat menyebabkan janin dalam kandungannya ikut terpapar sehingga dapat menyebabkan kelahiran prematur, berat bayi lahir rendah (BBLR), toksisitas dan bahkan kematian. Adanya timbal yang berlebihan dalam tubuh anak akan mengakibatkan kejadian anemia yang terus menerus, dan akan berdampak pada penurunan intelegensia (Naria,2005).

Pb (timbal/ timah hitam) bersifat toksik karena menimbulkan gejala anemia, defisiensi hemoglobin, gangguan ginjal, memunduran mental pada anak-anak, gangguan jiwa, kerusakan pada hati dan gangguan susunan syaraf (Indasah., *et al*, 2011).

Pada jaringan atau organ tubuh, timbal juga akan terakumulasi pada tulang, karena logam ini dalam bentuk ion Pb^{2+} mampu menggantikan keberadaan ion Ca^{2+} (kalsium) yang terdapat dalam jaringan tulang. Di samping itu, pada wanita hamil, timbal dapat melewati plasenta dan kemudian akan ikut masuk dalam sistem peredaran darah janin dan selanjutnya setelah bayi lahir, timbal akan dikeluarkan bersama air susu (Jannah, 2010).

2.5.3 Mekanisme Perjalanan Logam Berat Pada Mangrove

Umumnya logam-logam di alam ditemukan dalam bentuk persenyawaan dengan unsur lain, sangat jarang yang ditemukan dalam elemen tunggal. Unsur ini dalam kondisi suhu kamar tidak selalu berbentuk padat melainkan ada yang berbentuk cair, misalnya merkuri (Hg). Dalam perairan, logam berat dapat ditemukan dalam bentuk ion-ion terlarut dan tidak terlarut. Sebagian logam berat seperti timbal (Pb), kadmium (Cd), dan merkuri (Hg) merupakan zat pencemar yang berbahaya. Limbah industri merupakan salah satu sumber pencemaran logam berat yang potensial bagi perairan. Pembuangan limbah industri secara terus menerus tidak hanya mencemari lingkungan perairan tetapi menyebabkan terkumpulnya logam berat dalam sedimen dan biota perairan. Logam berat yang masuk ke sistem perairan, baik disungai maupun lautan akan dipindahkan dari badan airnya melalui tiga proses yaitu pengendapan, adsorpsi dan absorpsi oleh organisme-organisme perairan. Pada saat buangan limbah industri masuk kedalam suatu perairan, maka akan terjadi proses pengendapan dalam sedimen. Hal ini menyebabkan konsentrasi bahan pencemar dalam sedimen meningkat.

Logam berat mempunyai sifat yang mudah mengikat bahan organik dan mengendap didasar perairan dan bersatu dengan sedimen sehingga kadar logam berat dalam sedimen lebih tinggi dibanding dalam air (Pararaja, 2009).

Logam yang ada pada perairan suatu saat akan turun dan mengendap pada dasar perairan, membentuk sedimentasi, hal ini akan menyebabkan organisme yang mencari makan di dasar perairan (udang, rajungan, dan kerang) akan memiliki peluang yang besar untuk terpapar logam berat yang telah terikat di dasar perairan dan membentuk sedimen. Hasil laut jenis krustasea perlu diwaspadai terhadap pencemaran logam berat (Rachman, 2006). Logam masuk ke dalam jaringan tubuh makhluk hidup melalui beberapa jalan, yaitu melalui saluran pernafasan, pencernaan dan penetrasi melalui kulit. Absorpsi logam melalui saluran pernafasan biasanya cukup besar, baik pada hewan air yang masuk melalui insang maupun hewan darat yang masuk melalui debu di udara kesaluran pernafasan (Fitriyah, 2007).

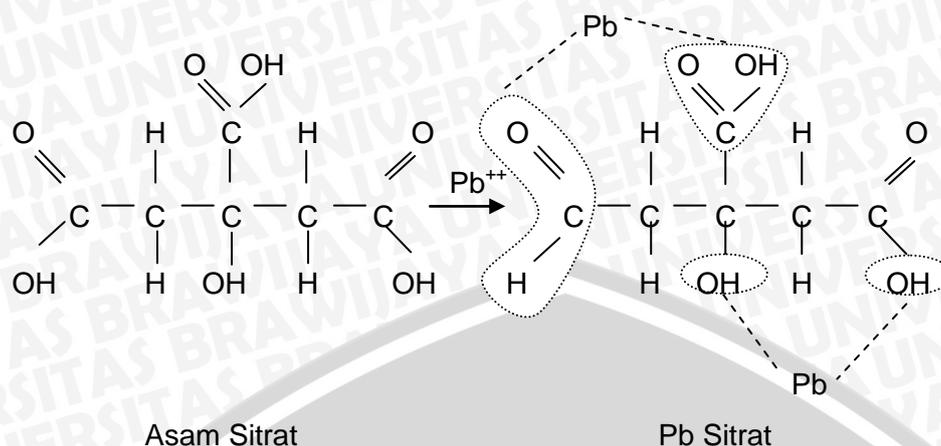
2.5.4 Mekanisme Pengikatan Logam Berat Pb oleh Asam Sitrat

Salah satu metode menurunkan kandungan logam adalah metode *treatmentsorpsi*. Metode *treatment sorpsi* yaitu melibatkan interaksi antara analit dengan permukaan zat padat (adsorben). Sorben yang sekarang ini banyak digunakan adalah dari bahan organik. Beberapa contoh yang dapat digunakan dalam penanganan limbah adalah khitosan, serbuk gergaji, mikroalga dan rumput laut (Diantariani *et al.*, 2008).

Asam sitrat bersifat korosif terhadap banyak logam seperti besi, magnesium, seng, dan cadmium, yang membentuk gas hidrogen dan garam-garam sitrat (disebut logam sitrat). Logam sitrat juga dapat diperoleh dengan asam sitrat dengan suatu basa yang cocok. Asam sitrat adalah pelarut protik hidrofilik (polar), mirip seperti air dan etanol. Asam sitrat memiliki konstanta

dielektrik yang sedang yaitu 6,2, sehingga ia bisa melarutkan baik senyawa polar seperti garam anorganik dan gula maupun senyawa non-polar seperti minyak dan unsur-unsur seperti sulfur dan iodin (termasuk Timbal (Pb) di dalamnya). Asam sitrat bercampur dengan mudah dengan pelarut polar atau nonpolar lainnya seperti air, kloroform dan heksana. Sehingga sifat kelarutan dan kemudahan bercampur dari asam sitrat ini digunakan sebagai pelarut logam berat. Sifat toksik logam Timbal terikat dalam gugus sulfhidril (-SH) dalam enzim seperti karboksil sisteinil, histidil, hidroksil, dan fosfatil dari protein dan purin. Toksisitas dan sifat letal logam berat Timbal (Pb) dapat dihilangkan dengan penambahan larutan asam sitrat. Terjadinya reaksi antara zat pengikat logam dengan ion logam menyebabkan ion logam kehilangan sifat ionnya dan mengakibatkan logam berat tersebut kehilangan sebagian besar toksisitasnya (Alpatih *et al.*, 2010).

Asam sitrat merupakan *foodaditif* yang bersifat mengikat logam sehingga dapat membebaskan bahan makanan dari cemaran logam. Asam sitrat dengan logam berat berpeluang untuk terjadi senyawa kompleks. Senyawa kompleks adalah senyawa yang terbentuk karena penggabungan dua atau lebih senyawa yang masing-masing dapat berdiri sendiri. Karena asam sitrat dapat membentuk senyawa kompleks yang mantap, yang mana asam sitrat mempunyai 4 pasang elektron bebas pada molekulnya yaitu pada gugus karboksilat yang dapat diberikan pada ion logam sehingga menyebabkan terbentuknya ion kompleks yang dengan mudah larut dalam air. Asam sitrat secara bersamaan mengkoordinasi keempat tempat pada sebuah atom logam dengan empat bilangan koordinasi yang merupakan kompleks yang mantap (Indasah *et al.*, 2011). Adapun mekanisme pengikatan logam Pb oleh asam sitrat dapat dilihat pada Gambar 5.



Gambar 5. Mekanisme Pengikatam Logam Berat Pb oleh Asam Sitrat

2.5.5 Metode AAS

Metode Spektrofotometer Serapan Atom (AAS) adalah suatu alat yang digunakan pada metode analisis untuk penentuan unsur-unsur logam dan metaloid yang berdasarkan pada penyerapan absorpsi radiasi oleh atom bebas. Peristiwa serapan atom pertama kali diamati oleh Fraunhofer, ketika menelaah garis hitam pada spectrum matahari. Sedangkan yang memanfaatkan prinsip serapan atom pada bidang analisis adalah seorang Australia bernama Alan Walsh pada tahun 1955. Sebelumnya ahli kimia banyak tergantung pada cara-cara spektrofotometrik atau analisis spektrografik. Beberapa cara ini sulit dan memakan waktu, kemudian digantikan dengan spektroskopi serapan atom. Metode ini sangat tepat untuk analisis zat pada konsentrasi rendah. Teknik ini mempunyai beberapa kelebihan dibandingkan dengan metode spektroskopi emisi konvensional. Pada metode konvensional, emisi tergantung pada sumber eksitasi. Bila eksitasi dilakukan secara termal, maka ia bergantung pada temperatur sumber. Selain itu eksitasi termal tidak selalu spesifik, dan eksitasi secara serentak pada berbagai spesies dalam suatu campuran dapat saja terjadi. Sedangkan dengan nyala, eksitasi unsur-unsur dengan tingkat eksitasi yang rendah dapat dimungkinkan. Tentu saja perbandingan banyaknya

atom yang tereksitasi terhadap atom yang berada pada tingkat dasar harus cukup besar, karena metode serapan atom hanya tergantung pada perbandingan ini dan tidak bergantung pada temperatur. Logam-logam yang membentuk campuran kompleks dapat dianalisis dan selain itu tidak selalu diperlukan sumber energi yang besar (Putra, 2010).

Metode AAS berprinsip pada absorpsi cahaya oleh atom. Atom-atom menyerap cahaya tersebut pada panjang gelombang tertentu, tergantung pada sifat unsurnya. Dengan absorpsi energi, berarti memperoleh lebih banyak energi, suatu atom pada keadaan dasar dinaikan tingkat energinya ke tingkat eksitasi. Keberhasilan analisis ini tergantung pada proses eksitasi dan memperoleh garis resonansi yang tepat (Puspita, 2007).

Spektrofotometri serapan atom adalah suatu metode yang digunakan untuk mendeteksi atom logam dalam fase gas. Metode ini seringkali mengandalkan nyala untuk mengubah logam dalam larutan sampel menjadi atom-atom logam berbentuk gas yang digunakan untuk analisis kuantitatif dari logam dalam sampel (Jannah, 2010).

Prinsip utama dari metode AAS adalah bila larutan suatu senyawa tertentu diaspirasikan ke dalam nyala maka senyawa ini akan menguap lalu akan terurai menjadi uap atom bebas (proses atomisasi). Uap atom bebas tersebut akan menyerap energi radiasi yang berasal dari lampu katoda cekung (*Hollow Cathode Lamp*) pada panjang gelombang yang khas dan karakteristik untuk setiap unsur. Akibat dari proses penyerapan radiasi tersebut elektron dari atom-atom bebas tereksitasi ke tingkat energi yang lebih tinggi. Elektron pada tingkat tereksitasi ini tidak stabil dan akan kembali ke keadaan semula sambil memancarkan energi radiasi dengan panjang gelombang yang khas dan tertentu untuk setiap unsur (Asminar dan Hadijaya, 2000).