

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

A. Hasil Penelitian Terdahulu

Penelitian tentang analisis cemaran logam berat timbal (Pb) pada rempah telah dilakukan di beberapa negara. Berdasarkan penelitian sebelumnya, telah ditemukan di Pontianak cemaran logam berat timbal pada jahe yang berbeda, dengan hasil cemaran logam berat timbal sebesar 1,140 dan $<0,004$ ppm (Cahyanto, 2015). Jahe di Malang mengandung cemaran logam berat timbal sebesar 3,782 ppm (Taufikurrahman, 2016). Jahe di Ethiopia mengandung cemaran logam berat timbal dengan tingkat rata-rata $0,0154 \pm 0,0002$ ppm (Belay, 2014). Jahe di India mengandung cemaran logam berat timbal sebesar 0,01 ppm (Sharda *et al.*, 2017). Jahe yang ditemukan di Ghana mengandung cemaran logam berat timbal sebesar 115 ppm (NKANSAH *et al.*, 2010), dan pada penelitian berbeda yang dilakukan di Ghana ditemukan cemaran logam berat timbal pada jahe dengan tingkat rata-rata $1,8 \pm 0,6$ ppm, $0,9 \pm 0,3$ ppm, dan $1,6 \pm 0,5$ ppm (Darko *et al.*, 2014). Penelitian pada tanaman kencur yang ditemukan di Malang mengandung logam berat timbal sebesar 9,983 ppm (Taufikurrahman, 2016). Penelitian pada kencur yang berbeda di daerah Pontianak mengandung cemaran logam berat timbal sebesar 1,140 dan $<0,004$ ppm (Cahyanto, 2015). Pada kunyit yang ditemukan di Malang mengandung logam berat timbal sebesar 9,015 ppm (Taufikurrahman, 2016). Penelitian pada kunyit yang berbeda ditemukan di Pontianak mengandung cemaran logam berat timbal sebesar 1,140 dan 0,668 ppm (Cahyanto, 2015). Kunyit yang ditemukan di India mengandung logam berat timbal (Pb) sebesar 0,09-0,24 ppm (Sharda *et al.*, 2017). Kunyit yang ditemukan di Iran mengandung logam berat timbal (Pb) rata-rata sebesar $2,05 \pm 0,63$ ppm (Gilani & Alamoti, 2017). Pada lengkuas yang berbeda ditemukan di Pontianak mengandung cemaran logam berat timbal sebesar 0,530 dan $<0,004$ ppm (Cahyanto, 2015). Lengkuas yang terdapat di Malang mengandung cemaran logam berat timbal (Pb) sebesar 9,918 ppm (Taufikurrahman, 2016).

B. Tinjauan Pustaka

1. Rempah

Rempah adalah tanaman atau bagian tanaman yang bersifat aromatik dan digunakan dalam makanan dengan fungsi utama sebagai pemberi cita rasa. Penggunaan rempah-rempah dalam seni kuliner telah diketahui secara luas (Duke *et al*, 2003). Rempah-rempah terutama digunakan sebagai bumbu penyedap rasa makanan, penguat citarasa, pengharum dan beberapa di antaranya adalah pewarna makanan alami. Rempah-rempah tidak hanya memberikan efek kelezatan rasa makanan, tetapi banyak di antaranya telah terbukti berkhasiat dalam pengobatan masyarakat berbasis herbal (Hakim *dkk*, 2015).

Sampai saat ini diperkirakan terdapat 400-500 rempah-rempah di dunia dengan Asia Tenggara sebagai pusat rempah-rempah dunia. Di Asia Tenggara terdapat setidaknya 27 spesies rempah. Rempah-rempah penting dari Asia Tenggara adalah kapulaga Jawa, kayu manis, lengkuas, cengkeh, jahe, pala, lada hitam, kunyit, kencur, dan lainnya. Tanaman rempah menghasilkan akar, rimpang, batang, bunga, buah, biji yang dapat dikomersialkan dalam bentuk kering maupun basah, seluruh bagian mentah atau ekstraknya. Bagian tanaman yang bermanfaat adalah:

a. Akar tanaman

Akar adalah bagian tanaman yang berperan dalam menyerap unsur hara dan nutrisi dalam tanah yang berperan dalam pertumbuhan tanaman.

b. Rimpang

Rimpang adalah modifikasi batang yang tertanam dalam tanah. Rimpang adalah organ tumbuhan yang berfungsi dalam perbanyakan vegetatif tanaman. Rempah dan herba yang bermanfaat dalam bentuk rimpang dikenal sebagai kelompok empon-empon, meliputi antara lain kunyit, kencur, jahe, lengkuas, laos dan lainnya.

c. Umbi

Umbi adalah modifikasi dari akar (umbi akar), batang (umbi batang), atau tumpukan pangkal daun (bulbus, umbi lapis). Fungsi utamanya sering kali terkait dengan penyimpanan makanan.

d. Batang dan Kulit Batang

Batang tanaman yang digunakan sebagai obat antara lain adalah kemukus, brotowali, batang sambiloto, dan tebu. Sejauh ini, kayu manis adalah salah satu contoh rempah yang diperoleh dari kulit batang.

e. Daun

Berbagai jenis daun dimanfaatkan sebagai rempah, meliputi antara lain daun jeruk, pandan, daun salam, dan lainnya.

f. Bunga

Bunga cengkih adalah jenis rempah utama dunia yang mempunyai nilai ekonomi menjanjikan.

g. Buah dan Biji

Berbagai buah adalah sumber rempah dan herba utama untuk beragam pemanfaatan, mulai dari seni kuliner sampai kesehatan (Hakim, 2015).

2. Rimpang

a. Jahe (*Zingiber officinale* Rosc.)

Rimpang jahe memiliki bentuk yang bervariasi, mulai agak pipih sampai bulat panjang, dengan warna putih kekuning-kuningan hingga kuning kemerah-merahan. Di antara jenis rimpang jahe, ada 2 jenis jahe yang telah dikenal secara umum, yaitu jahe merah (*Zingiber officinale* var.rubrum) dan jahe putih (*Zingiber officinale* var.amarum). Rimpang jahe termasuk kelas Monocotyledoneae, bangsa Zingiberales, suku Zingiberaceae, marga Zingiber (Gholib, 2008).

Klasifikasi tanaman jahe:

Kingdom : Plantae

Divisi : Spermatophyta

Sub-divisi : Angiospermae

Kelas : Monocotyledoneae

Ordo : Zingiberales

Famili : Zingiberaceae

Genus : Zingiber

Spesies : *Zingiber officinale* Rosc. (Bapelitbangkes, 2001).

Tanaman jahe cocok ditanam pada tanah yang cukup subur, gembur, banyak mengandung humus bahan organik tinggi serta yang berdrainase baik. Tanah rawa dan tanah yang banyak mengandung pasir kasar atau kerikil tidak baik untuk pertumbuhan tanaman ini. Tekstur tanah yang dikehendaki adalah lempung berpasir, lempung berliat, liat berpasir, dan liat berdebu. Reaksi tanah (pH) yang optimum untuk jahe adalah berkisar antara 6,8-7,0. Apabila jahe ditanam di tempat yang agak terlindung, maka tanaman ini akan berdaun lebar dengan rimpang yang lebih kecil (Effendi, 2000).

b. Kencur (*Kaempferia galanga* L.)

Kencur membentuk rimpang agak liat, berwarna coklat muda hingga tua. Kulitnya licin dan berkilau. Induk rimpang bentuknya silindris. Bentuk cabang atau ranting rimpang semula bulat hingga bulat telur dan akhirnya memanjang menjadi silindris. Kencur membentuk umbi akar. Umbi akar ini bentuknya bulat, bagian tengahnya putih, sedang pinggirannya berwarna coklat kekuningan. Rimpang-rimpangnya sebagian terletak di atas tanah, sebagian lagi di dalam tanah (Haryati, 2013).

Klasifikasi tanaman kencur:

Kingdom : Plantae
Divisi : Spermatophyta
Sub divisi : Angiospermae
Kelas : Monocotyledonae
Ordo : Zingiberales
Famili : Zingiberaceae
Genus : *Kaempferia*
Spesies : *Kaempferia galanga* L. (Bapelitbangkes, 2001).

c. Kunyit (*Curcuma domestica* Val.)

Kunyit merupakan salah satu jenis tanaman temu-temuan yang termasuk dalam famili Zingiberaceae yang mempunyai batang semu yang

dibentuk dari pelepah daun-daunnya. Ketinggian tanamannya dapat mencapai 1,0-1,5 meter, tumbuh tegap dan membentuk rumpun seperti semak yang bergerombol. Daunnya tunggal dan bertangkai, berbentuk lancet yang lebar, bertepi rata, ujung dan pangkalnya meruncing, bertulang menyirip, permukaannya licin, dan berwarna hijau pucat. Panjang daunnya sekitar 20-40 cm dan lebarnya sekitar 15-30 cm. Bunganya merupakan bunga majemuk yang berbentuk kerucut yang muncul dari batang semunya. Panjang bunga berkisar antara 10-15 cm, berwarna putih sampai kuning muda atau kemerahan. Kulit rimpang berwarna kecoklatan dan bagian dalamnya berwarna kuning tua, kuning jingga, atau kuning jingga kemerahan sampai kecoklatan. Rimpang utama berbentuk bulat panjang seperti telur ayam yang merupakan induk rimpang (*bulb*) yang biasa disebut empu atau kunir lelaki. Rimpang induk membentuk cabang yang letaknya lateral yang berbentuk seperti jari (*fingers*) yang lurus atau melengkung. Induk rimpang rasanya agak pahit, getir, kaya akan pigmen dan resin, sedangkan anak rimpang rasanya agak manis dan berbau aromatis (Warta Penelitian dan Pengembangan Tanaman Industri, 2013).

Klasifikasi tanaman kunyit:

Kingdom : Plantae
Divisi : Spermatophyta
Sub divisi : Angiospermae
Kelas : Monocotyledonae
Ordo : Zingiberales
Famili : Zingiberaceae
Genus : Curcuma
Spesies : *Curcuma domestica* Val. (Bapelitbangkes, 2001).

d. Lengkuas (*Alpinia galanga* SW.)

Lengkuas memiliki daun tunggal, lonjong memanjang, tepi rata, berujung lancip, pangkal tumpul, panjangnya 25-50 cm, lebarnya 7-15 cm, pertulangan menyirip, memiliki tangkai pendek, pelepah 15-30 cm, beralur dan berwarna hijau (Bapelitbangkes, 2001). Lengkuas berwarna

merah atau putih dan ukurannya ada yang besar ataupun kecil. Rimpang lengkuas aromanya harum. Jika sudah terlalu tua, rimpangnya menjadi berserat. Rimpang lengkuas yang masih muda dan segar dapat digunakan untuk memberi aroma serta mengawetkan masakan. Komposisi kimia dari lengkuas yaitu mengandung beberapa jenis minyak atsiri diantaranya kamfer, galangi, galangol, eugenol, dan mungkin juga curcumin. Minyak atsiri tersebut menghasilkan aroma khas. Rimpang lengkuas mengandung minyak atsiri sekitar 0,15-1,5% (Haryati, 2013).

Klasifikasi tanaman lengkuas:

Kingdom : Plantae
Divisi : Spermatophyta
Sub Divisi : Angiospermae
Kelas : Monocotyledonae
Ordo : Zingiberales
Famili : Zingiberaceae
Genus : Alpinia
Spesies : *Alpinia galanga* SW. (Bapelitbangkes, 2001).

C. Karakteristik Logam Berat Timbal (Pb)

Timbal adalah logam dalam kelompok IV dan periode 6 dari tabel periodik unsur kimia dengan nomor atom 82, berat atom 207,2 g/mol, berat jenis 11,4 g/cm³, titik leleh 327,4 °C, dan titik didih 1725 °C. Ion timbal, Pb (II), timbal oksida dan hidroksida, serta timbal kompleks oksianion adalah bentuk umum dari Pb dalam tanah, air tanah, dan air permukaan. Bentuk timbal yang paling stabil adalah Pb (II) dan kompleks hidroksi timbal. Timbal (II) adalah bentuk Pb yang paling umum dan reaktif, membentuk oksida dan hidroksida mononuklir dan polinuklir. Sebagian besar senyawa Pb (II) berada dalam bentuk ion (misalnya Pb²⁺ + SO₄²⁻), sedangkan senyawa Pb (IV) cenderung kovalen misalnya, timbal tetraetil, Pb (C₂H₅)₄. Beberapa senyawa Pb (IV), seperti PbO₂, merupakan oksidan yang kuat. Timbal membentuk beberapa garam basa seperti Pb(OH)₂ (Handayanto dkk, 2017).

Toksisitas logam berat timbal (Pb) dapat memberikan pengaruh terhadap laju pertumbuhan, semakin lama pemaparan timbal dan semakin tinggi konsentrasi timbal akan menurunkan laju pertumbuhan. Timbal (Pb) dalam tubuh dengan konsentrasi yang tinggi akan menghambat aktivitas enzim. Timbal yang diabsorpsi oleh tubuh akan mengikat gugus aktif dari enzim ALAD (*Amino Levulinic Acid Dehidratase*), dimana enzim ini berfungsi pada sintesa sel darah merah. Adanya senyawa timbal akan mengganggu kerja enzim ini sehingga sintesa sel darah merah menjadi terganggu (Palaar, 1994). Penghambatan aktivitas enzim akan terjadi melalui pembentukan senyawa antara logam berat dengan gugus sulfhidril (S-H). Hal tersebut disebabkan karena gugus S-H mudah berikatan dengan ion-ion logam berat yang masuk ke dalam tubuh, akibat dari ikatan yang terbentuk antara gugus S-H dan logam berat, daya kerja yang dimiliki oleh enzim menjadi sangat berkurang atau sama sekali tidak bekerja. Timbal dalam aliran darah sebagian besar diserap dalam bentuk ikatan dengan eritrosit. Timbal dapat mengganggu enzim oksidase dan akibatnya menghambat sistem metabolisme sel. Jika metabolisme terganggu maka pertumbuhan juga akan terganggu (Yulaipi dan Aunurohim, 2013).

D. Spektrofotometri Serapan Atom (SSA)

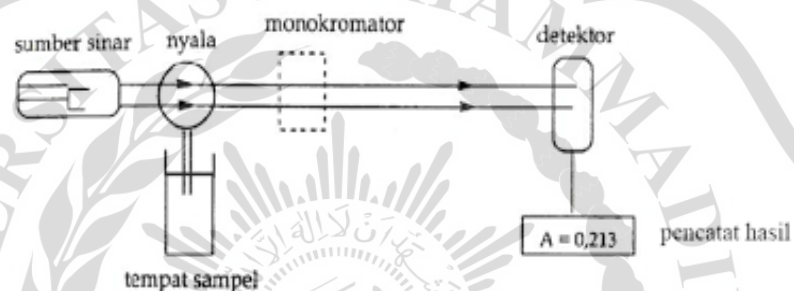
1) Prinsip Spektrofotometri Serapan Atom

Spektrofotometri Serapan Atom diperkenalkan sekitar tahun 1960, dan bertujuan untuk analisis kualitatif juga dapat digunakan untuk kuantitatif secara akurat. Unsur atau atom yang diselidiki dengan Spektrofotometer Serapan Atom ialah terutama unsur-unsur yang garis resonansinya berada di bawah 500 nm dan beroperasi pada suhu nyala berkisar antara 1700-3200 °C (Sari, 2010).

Prinsip kerja Spektrofotometri Serapan Atom yaitu dengan atom-atom logam diuapkan dalam suatu nyala dan radiasi dilewatkan melalui nyala tersebut. Atom-atom yang diuapkan, yang sebagian besar terdapat dalam keadaan dasarnya sehingga tidak memancarkan energi,

akan menyerap radiasi dengan energi yang berkaitan dengan perbedaan antara keadaan dasar dan keadaan tereksitasinya. Karena lebar garis-garis serapan atau emisi dalam spektrum atom sangat sempit, satu-satunya sumber cahaya ketika serapan yang signifikan dapat diamati, setelah melewati sampel, adalah tempat cahaya itu dihasilkan oleh eksitasi atom-atom unsur yang sedang dianalisis. Lampu yang digunakan disebut lampu katoda rongga dan katoda tersebut dilapisi dengan logam yang akan dianalisis (Watson, 2009).

2) Instrumentasi Spektrofotometer Serapan Atom



(Gandjar dan Rohman, 2007)

Gambar 2.1. Instrumen Spektrofotometer Serapan Atom

Komponen dalam spektrofotometer serapan atom:

a) Sumber Sinar

Sumber sinar yang lazim dipakai adalah lampu katoda berongga (*hollow cathode lamp*). Lampu ini terdiri atas tabung kaca tertutup yang mengandung suatu katoda dan anoda. Bila anoda dan katoda diberi suatu selisih tegangan yang tinggi, maka katoda akan memancarkan berkas-berkas elektron yang bergerak menuju katoda akan bertabrakan dengan gas-gas mulia yang diisikan. Akibat dari tabrakan ini, unsur-unsur akan terlempar ke luar dari permukaan katoda. Atom-atom unsur ini kemudian mengalami eksitasi ke tingkat energi-energi elektron yang lebih tinggi dan akan memancarkan spektrum pancaran dari unsur yang sama dengan unsur yang dianalisis (Gandjar dan Rohman, 2007).

b) Tempat Sampel

Dalam analisis spektrofotometri serapan atom, sampel yang akan dianalisis harus diuraikan menjadi atom-atom netral. Ada berbagai macam alat yang dapat digunakan untuk mengubah suatu sampel menjadi uap atom-atom yaitu dengan nyala (*flame*) dan tanpa nyala (*flameless*) (Gandjar dan Rohman, 2007).

Teknik atomisasi dengan nyala digunakan untuk mengubah sampel yang berupa padatan atau cairan menjadi bentuk uap atomnya, dan juga berfungsi untuk atomisasi. Teknik atomisasi dengan nyala bergantung pada suhu yang dapat dicapai oleh gas-gas yang digunakan (Gandjar dan Rohman, 2007).

Teknik atomisasi tanpa nyala dapat dilakukan dengan meletakkan sejumlah sampel di dalam tungku dari grafit kemudian dipanaskan dengan sistem listrik dengan cara melewatkan arus listrik pada tabung grafit. Akibat pemanasan ini, zat yang akan dianalisis akan berubah menjadi atom-atom netral dan dilewatkan suatu sinar yang berasal dari lampu katoda berongga sehingga terjadi proses penyerapan energi (Gandjar dan Rohman, 2007).

c) Monokromator

Monokromator merupakan suatu alat yang diletakkan diantara nyala dan detektor pada suatu rangkaian instrumentasi Spektrofotometer Serapan Atom. Monokromator berfungsi untuk memisahkan dan memilih panjang gelombang yang digunakan untuk analisis, serta dapat digunakan untuk memisahkan radiasi yang tidak diperlukan dari spektrum radiasi lain yang dihasilkan oleh lampu katoda (Sari, 2010 ; Gandjar dan Rohman, 2007).

d) Detektor

Detektor digunakan untuk mengatur intensitas cahaya yang melalui tempat pengamatan. Biasanya detektor yang digunakan adalah tabung penggandaan foton (*photomultiplier tube*) (Gandjar dan Rohman, 2007).

e) *Readout*

Readout merupakan suatu alat penunjuk atau dapat juga diartikan sebagai sistem pencatatan hasil. Hasil pembacaan dapat berupa angka atau kurva dari suatu recorder yang menggambarkan absorbansi atau intensitas emisi (Gandjar dan Rohman, 2007).

3) Gangguan-Gangguan Yang Terjadi Pada Spektrofotometri Serapan Atom

Menurut Gandjar dan Rohman (2007), gangguan-gangguan yang terjadi pada Spektrofotometri Serapan Atom adalah:

- a) Gangguan yang berasal dari matriks sampel yang mana dapat mempengaruhi banyaknya sampel yang mencapai nyala.
- b) Gangguan kimia yang dapat mempengaruhi jumlah atau banyaknya atom yang terjadi di dalam nyala.
- c) Gangguan oleh absorbansi yang disebabkan bukan oleh absorbansi atom yang dianalisis, yakni absorbansi oleh molekul-molekul yang tidak terdisosiasi di dalam nyala.

4) Penyiapan Sampel dalam Spektrofotometer Serapan Atom

Destruksi merupakan suatu perlakuan pemecahan senyawa menjadi unsur-unsurnya sehingga dapat dianalisis. Pada dasarnya ada dua jenis destruksi yang dikenal dalam ilmu kimia yaitu destruksi basah dan destruksi kering.

a) Destruksi Basah

Destruksi basah adalah perombakan sampel dengan asam-asam kuat baik tunggal maupun campuran, kemudian dioksidasi dengan menggunakan zat oksidator. Pelarut-pelarut yang dapat digunakan untuk destruksi basah antara lain asam nitrat, asam sulfat, asam perklorat, dan asam klorida. Kesemua pelarut tersebut dapat digunakan baik tunggal maupun campuran. Kesempurnaan destruksi ditandai dengan diperolehnya larutan jernih pada larutan destruksi, yang menunjukkan bahwa semua konstituen yang ada telah larut

sempurna atau perombakan senyawa-senyawa organik telah berjalan baik (Kristianingrum, 2012).

b) Destruksi Kering

Destruksi kering merupakan perombakan organik logam di dalam sampel menjadi logam-logam anorganik dengan jalan pengabuan sampel dalam muffle furnace dan memerlukan suhu pemanasan tertentu. Pada umumnya dalam destruksi kering ini dibutuhkan suhu pemanasan antara 400-800 °C, tetapi suhu ini sangat tergantung pada jenis sampel yang akan dianalisis (Kristianingrum, 2012).

E. Validasi Metode Analisis

1) Linearitas

Linearitas merupakan kemampuan suatu metode untuk memperoleh hasil-hasil uji yang secara langsung proporsional dengan konsentrasi analit pada kisaran yang diberikan. Linearitas suatu metode merupakan ukuran seberapa baik kurva kalibrasi yang menghubungkan antara respon (y) dengan konsentrasi (x). Data yang diperoleh selanjutnya diproses dengan metode kuadrat kecil, untuk selanjutnya dapat ditentukan nilai kemiringan (*slope*), intersep, dan koefisien korelasinya (Gandjar dan Rohman, 2007).

2) *Limit of Detection* (LOD) dan *Limit of Quantification* (LOQ)

Limit of Detection atau batas deteksi didefinisikan sebagai konsentrasi analit terendah dalam sampel yang masih dapat dideteksi, meskipun tidak selalu dapat dikuantifikasi. *Limit of Quantification* atau batas kuantitasi didefinisikan sebagai konsentrasi analit terendah dalam sampel yang dapat ditentukan dengan presisi dan akurasi yang dapat diterima pada kondisi operasional metode yang digunakan (Gandjar dan Rohman, 2007).

3) Presisi

Presisi merupakan ukuran keterulangan metode analisis dan biasanya diekspresikan sebagai simpangan baku relatif dari sejumlah sampel yang

berbeda signifikan secara statistik (Gandjar dan Rohman, 2007). Penentuan presisi dilakukan dengan mengukur konsentrasi sampel dengan 3 kali pengulangan. Dari nilai absorbansi tersebut kemudian ditentukan nilai konsentrasi, lalu nilai simpangan (SD) dan (RSD) dapat ditemukan. Metode dapat dikatakan teliti jika nilai RSD \leq 2% (Harmita, 2004).

4) Akurasi

Akurasi merupakan ketelitian metode analisis atau kedekatan antara nilai terukur dengan nilai yang diterima baik nilai konvensi, nilai sebenarnya, atau nilai rujukan. Akurasi diukur sebagai banyaknya analit yang diperoleh kembali pada suatu pengukuran dengan melakukan *spiking* pada suatu sampel (Gandjar dan Rohman, 2007).

