

II. TINJAUAN PUSTAKA

A. Kepiting (*Scylla olivacea* Herbst.)

Kepiting merupakan salah satu pilihan makanan yang banyak digemari oleh masyarakat dunia. Banyaknya konsumsi kepiting menyebabkan banyak pula limbah kepiting yaitu cangkangnya. Keseluruhan daging kepiting ditutupi oleh cangkangnya yang cukup keras. Oleh sebab itu cangkang kepiting dapat dimanfaatkan mulai dari kepala sampai jari-jari kepiting.

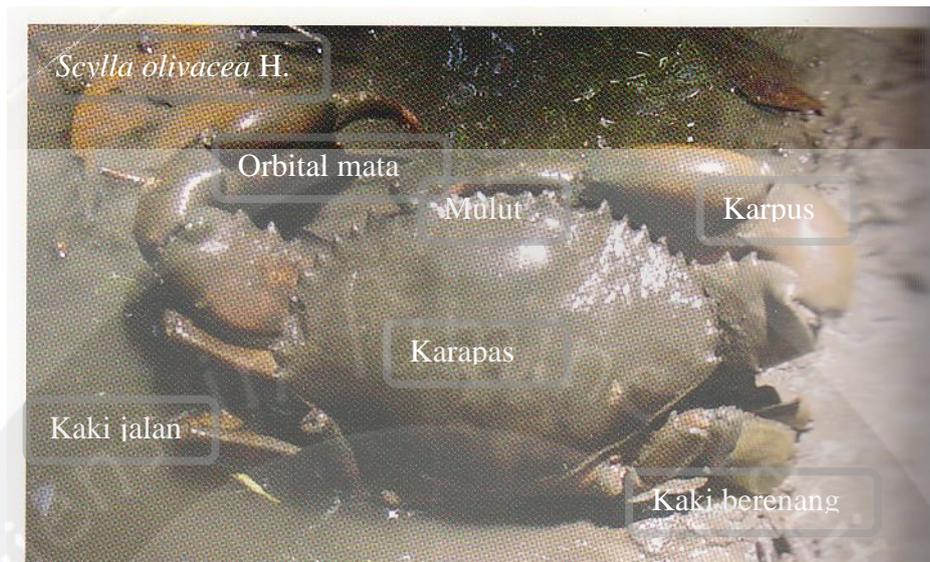
Scylla olivacea memiliki warna karapas hijau tua kecokelatan. Dengan panjang maksimum 150 mm, dan sering ditemukan di daerah hutan mangrove (Rahayu dan Setyadi, 2009). *Scylla olivacea* memiliki sistematika sebagai berikut.

Filum	: Arthropoda
Class	: Crustacea
Ordo	: Decapoda
Family	: Portunidae
Genus	: <i>Scylla</i>
Spesies	: <i>Scylla olivacea</i> H.

Menurut Mossa dkk (1985), genus *Scylla* memiliki ciri-ciri sebagai berikut : panjang pasangan kaki jalan lebih pendek daripada capit, pasangan kaki terakhir berbentuk dayung, karapas berbentuk lebar, dilengkapi dengan 3–9 buah gigi anterolateral, ruas dasar dari antena biasanya lebar, sudut anteroexternal seringkali berlobi, flagel kadang-kadang berada pada orbital mata.

Scylla olivacea, merupakan kepiting yang sangat penting di negara-negara Asia Tenggara, dapat mencapai lebar karapas 15 cm. Karapas berbentuk oval sempit, cembung, halus, mengkilap, tidak berbulu atau bergranula; daerah gastric, cardiac intestinal dan branchial dibatasi oleh alur yang lebar tetapi dangkal. Bagian frontal bergigi tumpul 4 buah. Tepi anterolateral mempunyai 9 gigi yang tidak sama besarnya. Capit kuat, pada capit yang kecil terdapat gigi-gigi yang tajam pada sisi pemotongnya, sedangkan pada capit yang besar gigi berbentuk seperti geraham pada sisi pemotongnya; carpus tanpa 2 duri besar pada sisi luarnya. Capit dan kaki jalan berwarna merah bata tanpa pola polygonal yang berwarna lebih gelap (Rahayu dkk,2009).

Kepiting bakau (*Scylla olivacea*) merupakan salah satu dari keempat spesies kepiting bakau di dunia. Kepiting ini memiliki keunggulan dari ketiga spesies kepiting lainnya, yakni proses reproduksinya lebih singkat dan dapat bertahan hidup dalam kondisi ekstrim (Farizah, 2010).



Gambar 1. Bagian-bagian tubuh *Scylla olivacea* H.
(Sumber : Rahayu dan Setyadi, 2009)

Spesies ini memiliki warna yang relatif sama dengan warna lumpur, yaitu coklat kehitam-hitaman pada karapasnya dan putih kekuning-kuningan pada abdomennya. Pada propodus bagian atas terdapat sepasang duri yang runcing dan satu buah duri pada propodus bagian bawah. Selain itu, habitat kepiting bakau jenis ini sebagian besar di hutan-hutan bakau di perairan Indonesia (Kanna, 2002).

Pada cangkang kepiting ditemukan zat yang mampu berfungsi sebagai kitin terdeasetilasi yaitu kitin dan kitosan. Kitin dan kitosan adalah biopolimer yang secara komersial potensial dalam berbagai bidang industri. Zat ini tidak beracun dan dapat terurai di alam. Biopolimer tersebut bila diolah akan memberikan produk dengan nilai ekonomi yang tinggi dan dapat dimanfaatkan untuk berbagai keperluan, contohnya menurut Henny (2004) kitin dapat digunakan di bidang kesehatan yang merupakan bahan dasar pembuatan benang operasi. Benang operasi ini mempunyai keunggulan dapat

diuraikan dan diserap dalam jaringan tubuh, tidak toksik, dapat disterilisasi dan dapat disimpan lama. Menurut Anonim (2006), berdasarkan data tersebut di atas, maka salah satu aplikasi dari cangkang kepiting yang mengandung kitin dan kitosan adalah bioremediasi limbah logam berat.

B. Kitin dari Kepiting

Wilayah perairan Indonesia merupakan sumber cangkang hewan invertebrata laut berkulit keras (Crustacea) yang mengandung kitin secara berlimpah. Kitin yang terkandung dalam Crustacea berada dalam kadar yang cukup tinggi berkisar 20-60% tergantung spesies. Limbah berkitin di Indonesia yang dihasilkan saat ini sekitar 56.200 ton pertahun (Rochima, 2006).

Kitin adalah polimer dari β -1,4-N-asetilglukosamin, polimer kedua terbesar di alam setelah selulosa. Kitin terdapat terutama pada limbah hasil laut khususnya golongan udang, kepiting, ketam, dan kerang. Secara hayati, polimer sakarida ini disintesis sampai satu miliar ton per tahun di dunia (Rochima, 2006).

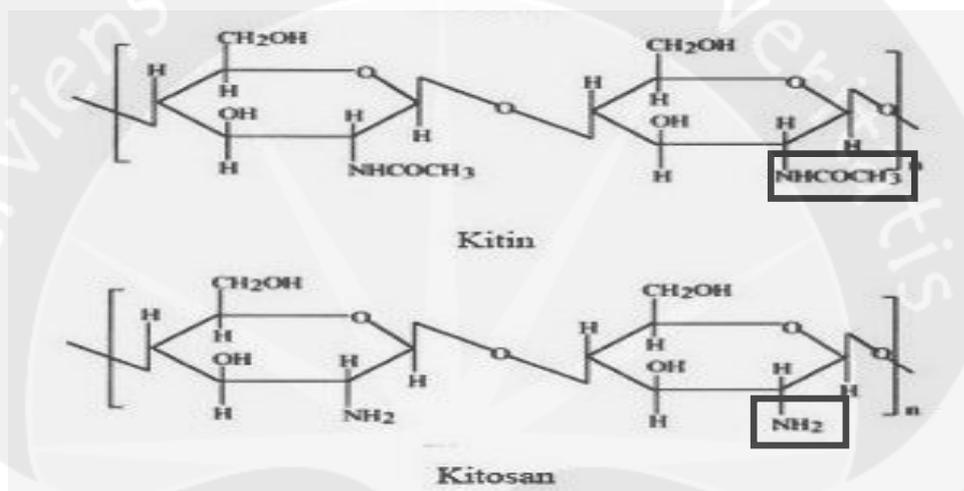
Diperkirakan limbah hasil laut terutama kulit udang dan batok kepiting dunia sebesar 1,5 juta ton per tahun (Hyeon-Woo dkk, 1996; Somashekar dan Joseph, 1996). Kadar kitin dalam kulit udang dan kepiting diperkirakan mencapai 40-60 persen (Angka dan Suhartono, 2000) dan 22- 44 persen pada dinding sel fungi (Patil dkk 2000).

Penyelidikan kitin untuk penggunaan berbagai bidang telah berkembang dengan pesat seperti bioteknologi, elektronik, farmasi, kedokteran, kosmetik, pertanian dan pengelolaan limbah (Zikakis, 1984). Monomer dari kitin ini adalah disakarida dari N-asetil-D-glukosamin yang disebut kitobiosa (Suhardi,1992). Kitin dapat larut dalam HCl kuat, asam sulfat dan asam asetat glasial dan tidak larut dalam air, larutan asam encer, pelarut alkali dan pelarut organik (Suhardi, 1992).

Keberadaan kitin dapat diuji dengan menambahkan KI yang memberikan warna coklat, kemudian jika ditambahkan asam sulfat berubah warnanya menjadi violet (Marganof, 2003). Kitosan bersifat polikationik sehingga dapat dimanfaatkan sebagai agen penggumpal dalam penanganan limbah terutama limbah protein yang selanjutnya dapat dimanfaatkan sebagai pakan ternak. Pada penanganan limbah cair, kitosan sebagai *chelating agent* dapat menyerap logam beracun seperti merkuri, timah, tembaga dan kobalt dalam perairan dan untuk mengikat zat warna tekstil dalam air limbah (Henny, 2004).

Perbedaan kitin dan kitosan didasarkan pada kandungan nitrogennya. Bila nitrogen kurang dari 7%, maka polimer disebut kitin dan apabila kandungan total nitrogennya lebih dari 7% maka disebut kitosan. Kitosan disebut juga dengan β -1,4-2 amino-2-dioksi-D-glukosa merupakan senyawa yang tidak larut dalam air, sedikit larut dalam HCl, HNO₃, dan H₃PO₄, dan tidak larut dalam H₂SO₄. Kitosan tidak beracun, mudah mengalami biodegradasi dan bersifat polielektrolitik, yang artinya memiliki muatan

elektron yaitu muatan negatif sehingga mampu berikatan dengan logam berat yang bermuatan positif, disamping itu kitosan dapat dengan mudah berinteraksi dengan zat-zat organik lainnya seperti protein, oleh karena itu kitosan relatif lebih banyak digunakan pada berbagai bidang industri terapan dan industri kesehatan (Zakaria, 2000). Struktur kimianya antara lain sebagai berikut :



Gambar 2. Struktur kitin dan kitosan (Sumber : Anonim, 2006).

Gambar di atas menunjukkan bahwa kitin dan kitosan berbeda, pada kitin ikatan C no 5 berikatan dengan NHC(=O)CH₃ sedangkan pada kitosan ikatan C no 5 berikatan dengan NH₂, antara molekul kitin dan molekul kitosan disatukan oleh ikatan hidrogen.

Menurut Anonim (2006), isolasi kitin dari kulit udang atau kepiting biasanya dilakukan dalam tiga tahap. Tahap pertama adalah penghilangan mineral (demineralisasi). Tahap ini dapat dilakukan dengan penambahan larutan asam klorida. Tujuannya untuk menghilangkan mineral-mineral yang ada dalam kulit udang atau kepiting, terutama kalsium, karena itu ada

beberapa sumber menyebut tahap ini dengan nama tahap dekalsifikasi. Tahap kedua adalah tahap penghilangan protein (deproteinasi). Tahap ini bertujuan untuk menghilangkan protein. Biasanya dilakukan dengan menambahkan larutan natrium hidroksida (NaOH), sambil dipanaskan pada suhu yang tidak terlalu tinggi $\pm 60-70^{\circ}\text{C}$. Tahap ketiga adalah tahap penghilangan warna. Tahap ini dapat dilakukan atau tidak, tergantung keperluan. Penghilangan warna dapat menggunakan larutan oksidator, seperti asam oksalat, kaporit atau KMnO_4 . Tahap penghilangan warna untuk tujuan tertentu cukup dengan menggunakan alkohol atau aseton. Setelah melalui ketiga tahap tersebut, biasanya akan diperoleh kitin, dari 1 kg kulit udang, akan diperoleh kitin sebanyak 200-300 gram (Hartati, dkk, 2002).

Kulit kepiting mengandung protein (15,60% - 23,90%), kalsium karbonat (53,70% - 78,40%) dan kitin (18,70% - 32,20%), sedangkan kulit udang mengandung protein (25% - 40%), kalsium karbonat (45% - 50%) dan kitin (15% - 20%) (Focher dkk, 1992).

C. Logam Berat Tembaga (Cu)

Logam berat ialah benda padat atau cair yang mempunyai berat 5 gram atau lebih untuk setiap cm^3 , sedangkan logam yang beratnya kurang dari 5 gram adalah logam ringan (Darmono, 1995). Logam berat sukar mengalami proses pelapukan baik secara kimia, fisika maupun biologi. Hal ini disebabkan bentuk senyawa ikatan logam mempunyai sifat yang berbeda-beda, termasuk daya larutnya terhadap air, perubahan ikatan logam yang

terikat dalam bahan organik, ikatan dengan oksida, hidroksida dan fosfat (Darmono, 1995).

Keberadaan tembaga (Cu) di perairan secara alami sebagai akibat aberasi batuan yang banyak mengandung tembaga (Cu). Konsentrasi normal Cu dalam perairan adalah 0,03 ppm. Cu dalam bentuk bebas dapat membentuk kompleks dengan bahan organik maupun anorganik, biasanya unsur alam yang paling kuat membentuk kompleks dengan Cu adalah ammonia, piridine, dan ethilendiamine. Salah satu karakteristik Cu, bila membentuk kompleks dengan unsur lain akan mudah mengendap pada sedimen. Tembaga (Cu) dalam bentuk ion hidrogen (CuOH^+ ; $\text{Cu}_2\text{OH}_2^{2+}$) merupakan racun mematikan bagi ikan, terlebih dalam bentuk Cu^{2+} (More dan Ramamoorthy, 1984).

Menurut Sutrisno dkk (1996), tembaga (Cu) dalam jumlah besar dapat menyebabkan rasa tidak enak di lidah. Logam berat tembaga (Cu) dapat menyebabkan kerusakan pada hati. Konsentrasi Cu 2,5 – 3,0 ppm dalam badan perairan dapat membunuh ikan.

Menurut Effendi (2003), tembaga atau *copper* (Cu) merupakan logam berat yang dijumpai pada perairan alami dan merupakan unsur yang esensial bagi tumbuhan dan hewan, artinya logam berat ini dibutuhkan oleh makhluk hidup, namun dalam jumlah yang sedikit sekali. Bila kebutuhan tersebut tidak terpenuhi akan berakibat fatal bagi tubuh, sebaliknya, bila terdapat dalam jumlah banyak akan berubah menjadi racun bagi tubuh. Tembaga (Cu)

banyak digunakan dalam industri metalurgi, tekstil, elektronika, dan sebagai pengawet bahan pewarna metalik.

Tembaga (Cu) bersifat racun terhadap semua tumbuhan pada konsentrasi larutan di atas 0,1 ppm. Konsentrasi yang aman bagi air minum manusia tidak lebih dari 1 ppm. Bersifat racun bagi domba pada konsentrasi di atas 20 ppm (Widaningrum dkk, 2007).

Tembaga (Cu) pada konsentrasi 2,3 – 2,5 mg/l dapat mematikan ikan dan akan menimbulkan efek keracunan, yaitu kerusakan pada selaput lendir. Tembaga dalam tubuh berfungsi sebagai sintesis hemoglobin dan tidak mudah disekresikan dalam urine karena sebagian terikat dengan protein, sebagian disekresikan melalui empedu ke dalam usus dan di buang ke feses, sebagian lagi menumpuk dalam hati dan ginjal, hingga menyebabkan penyakit anemia dan tuberkolosis (Saeni, 1997).

Dirjen Pengawasan Obat dan Makanan (POM) RI telah menetapkan batas maksimum cemaran logam berat tembaga pada sayuran segar yaitu 50 ppm. Namun demikian, tembaga merupakan konstituen yang harus ada dalam makanan manusia dan dibutuhkan oleh tubuh (*Acceptance Daily Intake/ADI* = 0,05 mg/kg berat badan). Pada kadar ini tidak terjadi akumulasi pada tubuh manusia normal. Akan tetapi asupan dalam jumlah yang besar pada tubuh manusia dapat menyebabkan gejala-gejala yang akut (Astawan, 2005).

Menurut Darmono (1995), toksisitas logam tembaga pada manusia, khususnya anak-anak biasanya terjadi karena tembaga sulfat. Beberapa gejala

keracunan tembaga adalah sakit perut, mual, muntah, diare dan beberapa kasus yang parah dapat menyebabkan gagal ginjal dan kematian.

D. *Tailing* Tambang Emas

Tailing adalah satu jenis limbah cair dan padat yang dihasilkan oleh kegiatan tambang, dan kehadirannya dalam dunia pertambangan tidak bisa dihindari (Pohan dkk, 2007). Menurut Herman (2006), *tailing* berasal dari sisa pengolahan bijih setelah target mineral utama dipisahkan dan biasanya terdiri atas beraneka ukuran butir, yaitu: fraksi berukuran pasir, lanau, dan lempung.

Ketika *tailing* dibuang dalam bentuk bubur, fraksi pasir cenderung mengendap di sekitar titik pembuangan dan lumpur akan mengendap jauh dari titik pembuangan sebagai suspensi dalam waktu lama. Fraksi pasir kadang-kadang dimanfaatkan untuk pembuatan konstruksi tanggul atau sebagai bahan pengisi *backfilling* pada tambang bawah permukaan atau bekas galian-galian pada tambang terbuka. *Tailing* sering mengandung konsentrasi mineral berharga yang tidak memenuhi syarat untuk diambil pada saat ditambang, tetapi disimpan untuk penggunaan di masa mendatang (Herman, 2006).

Untuk mengetahui kadar tembaga yang terkandung di dalam *tailing*, maka perlu dilakukan pengukuran kadar tembaga tersebut. Salah satu alat yang dapat digunakan untuk melihat kadar tembaga adalah dengan

spektrofotometri serapan atom (AAS), selain itu juga ada alat *Anodic Stripping Voltametry* (ASV) (Bramono, 2010).

E. *Anodic Stripping Voltametry*

Prinsip dasar ASV adalah interaksi antara radiasi elektromagnetik dengan sampel. Cara kerja ASV ini sama halnya dengan prinsip cara kerja AAS yang bekerja berdasarkan atas penguapan larutan sampel, kemudian logam yang terkandung di dalamnya diubah menjadi atom bebas. Atom tersebut mengabsorpsi radiasi dari sumber cahaya yang dipancarkan dari lampu katoda (*Hollow Cathode Lamp*) yang mengandung unsur yang akan ditentukan. Banyaknya penyerapan radiasi kemudian diukur pada panjang gelombang tertentu menurut jenis logamnya (Darmono, 1995).

Larutan sampel diaspirasikan ke suatu nyala dan unsur-unsur di dalam sampel diubah menjadi uap atom, sehingga nyala mengandung atom unsur-unsur yang dianalisis. Beberapa di antara atom akan tereksitasi secara termal oleh nyala, tetapi kebanyakan atom tetap tinggal sebagai atom netral dalam keadaan dasar (*ground state*). Atom-atom tersebut ini kemudian menyerap radiasi yang diberikan oleh sumber radiasi yang terbuat oleh unsur-unsur yang bersangkutan (Anonim, 2003).

Panjang gelombang yang dihasilkan oleh sumber radiasi adalah sama dengan panjang gelombang yang diabsorpsi oleh atom dalam nyala. Absorpsi ini mengikuti hukum Lambert-Beer, yaitu absorbansi berbanding lurus dengan panjang nyala yang dilalui sinar dan konsentrasi uap atom dalam

nyala. Kedua variabel ini sulit untuk ditentukan tetapi panjang nyala dapat dibuat konstan sehingga absorpsi hanya berbanding langsung dengan konsentrasi analit dalam larutan sampel. Teknik-teknik analisisnya yaitu kurva kalibrasi, standar tunggal dan kurva adisi standar dengan penambahan konsentrasi pada larutan standar (Anonim, 2003).

F. Penelitian sejenis

Penggunaan limbah udang, kepiting, dan sotong dalam mengatasi masalah pencemaran lingkungan dinilai aman sebab limbah-limbah tersebut mampu diolah menjadi kitin dan kitosan yang telah terbukti mampu menyerap logam berat dari proses industri.

Penelitian ini telah dilakukan oleh beberapa orang yaitu Benaissa dan Benguella (2003), yang melaporkan bahwa penggunaan kitin sebanyak 2 gram yang dimasukkan dalam 100 ml sampel limbah, ternyata mampu menyerap logam berat kadmium (Cd). Begitu pula yang dilakukan oleh Cahyanto (2008), yang menyatakan bahwa kitin mampu menyerap logam berat Pb dan Cu pada industri tekstil dengan penambahan kitin sebesar 4 gram dalam 100 ml sampel limbah tekstil, juga penelitian yang dilakukan oleh Rusdianto (2010), yang menggunakan kitin dan terbukti mampu menyerap logam berat berupa Cd yang optimal dengan penambahan kitin 8 gram dalam 100 ml dan Zn yang optimal dengan penambahan kitin 6 gram dalam 100 ml pada industri tekstil. Semua penelitian tersebut di atas menggunakan limbah udang.

Penelitian yang menggunakan kitin dan kitosan dalam menyerap logam berat antara lain : penelitian Agusnar (2005), dengan judul “Analisis Sumber Kitin dari Limbah Industri Perikanan di Sumatra Utara” dengan hasil kulit udang, kulit kepiting, tulang sotong sangat potensial dikembangkan karena kitin yang dihasilkan cukup tinggi sekitar 70% untuk tulang sotong dan 10% untuk tulang belangkas. Penelitian Rochima (2006) dengan judul “Karakterisasi Kitin dan Kitosan Asal Limbah Ranjungan Cirebon, Jawa Barat” dengan hasil karakteristik kitin dan kitosan asal cangkang rajungan yang meliputi kelarutan, derajat deasetilasi, viskositas intrinsik dan berat molekul masing-masing adalah 28%, 39,02%, 8,57 ml/g, 11×10^3 dan 79,39%; 70,70%; 6,93 ml/g dan $8,75 \times 10^3$.

Adapun penelitian yang meninjau tentang logam berat dan pengaruhnya adalah sebagai berikut; Widaningrum, Miskiyah dan Suismono (2007), tentang “Bahaya Kontaminasi Logam Berat dalam Sayuran dan Alternatif Pencegahan Cemarannya”, dari hasil penelitian yang dilakukan dapat diketahui seberapa besar suatu tanaman telah tercemar oleh logam berat dan melihat pengaruh buruk dari cemaran tersebut.

G. Hipotesis

Hipotesis yang diajukan dalam penelitian ini adalah sebagai berikut :

1. Kitin dari cangkang kepiting bakau (*Scylla olivacea*) dapat menurunkan kadar logam berat tembaga (Cu) dari limbah *tailing* industri pertambangan.
2. Kitin sebanyak 4 g dalam 100 ml *tailing* tambang dapat menurunkan kadar logam berat tembaga (Cu) secara optimal.