

1. PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

Kontaminasi logam berat dalam bahan pangan sudah banyak terjadi dan berakibat buruk pada kesehatan manusia. Kadmium (Cd) dan tembaga (Cu) merupakan contoh logam berat yang dapat mengkontaminasi produk pangan seperti pangan nabati dan dapat terakumulasi dalam tubuh hewan. Pada kasus di Tunisia ditemukan akumulasi Cd tertinggi dalam darah manusia sebesar 10,8 $\mu\text{g/L}$. Akumulasi Cd yang tinggi dalam tubuh banyak terjadi pada pekerja bagian tambang dan perokok berat (Al-Rmalli *et al.*, 2015). Akumulasi Cu yang berlebih dapat menyebabkan kerusakan hati pada penderita penyakit Wilson yang mengalami gangguan metabolisme Cu (Bonnie *et al.*, 2007). Kontaminasi logam berat seperti Cd dan Cu dalam makanan dengan konsentrasi yang melebihi batas aman yang telah ditentukan dapat menimbulkan efek buruk terhadap kesehatan. Paparan yang terus menerus akan mengakibatkan akumulasi logam berat di dalam tubuh dan mengganggu kesehatan manusia.

Pektin merupakan salah satu senyawa yang memiliki kemampuan dalam mengikat logam berat. Pektin secara alami terdapat pada beberapa bagian tumbuhan. Pektin dapat diekstrak dari berbagai jenis buah dan sayur seperti apel, pisang, jambu, pepaya, *strawberry*, jeruk dan wortel (Thakur *et al.*, 1997). Salah satu tumbuhan yang banyak mengandung pektin yaitu buah jeruk keprok. Pada limbah buah jeruk yang berupa ampas jeruk dapat diekstrak pektinnya. Selain pada bagian ampas, bagian kulit juga memiliki kandungan pektin. Akumulasi logam berat dalam tubuh perlu diminimalkan untuk mencegah adanya gangguan kesehatan. Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan Setiawan (2016), pektin jeruk keprok efektif dalam mengikat logam berat dengan perlakuan pengovenan selama 10 jam dan waktu kontak 30 menit. Persentase penyerapan logam Cd dan Cu oleh pektin jeruk keprok berturut-turut yaitu $82,916 \pm 1,825\%$ dan $130,130 \pm 3,039\%$.

Pektin memiliki kemampuan untuk mengikat logam sehingga dapat berperan sebagai *biosorbent* dalam proses pengkelatan logam. Selain itu pektin memiliki sifat *gelling agent* yang sangat kuat dan dapat berperan sebagai bahan pengental. Pektin banyak

digunakan pada industri makanan seperti pada pembuatan *jelly*, selai dan *bakery*. Pektin juga memiliki peran sebagai *fat replacer* pada produk rendah lemak seperti keju dan sosis.

Konsumsi pektin dalam bidang pangan perlu dilakukan pencampuran dengan bahan lain yang dapat disukai oleh konsumen. Oleh karena itu, dilakukan pembuatan *cookies* dengan penambahan pektin jeruk keprok. *Cookies* merupakan salah satu produk pangan yang banyak digemari oleh masyarakat karena memiliki tekstur renyah dan rasa yang gurih, serta banyak dikonsumsi sebagai camilan. Penambahan pektin dalam *cookies* diharapkan dapat berperan sebagai pengikat logam berat, sehingga dengan mengonsumsinya konsentrasi logam berat dalam tubuh dapat diminimalkan. Selain itu penambahan pektin berperan sebagai *fat replacer* untuk menggantikan penggunaan mentega pada *cookies*. Penelitian yang dilakukan mengkaji pengaruh perbedaan konsentrasi pektin *cookies* dalam mengikat dua jenis logam Cd dan Cu. Pemanfaatan *cookies* yang diperkaya dengan pektin diharapkan dapat berperan sebagai produk pangan fungsional yang potensial ditinjau dari daya ikatnya terhadap logam berat.

1.2. Tinjauan Pustaka

1.2.1. Logam Beracun

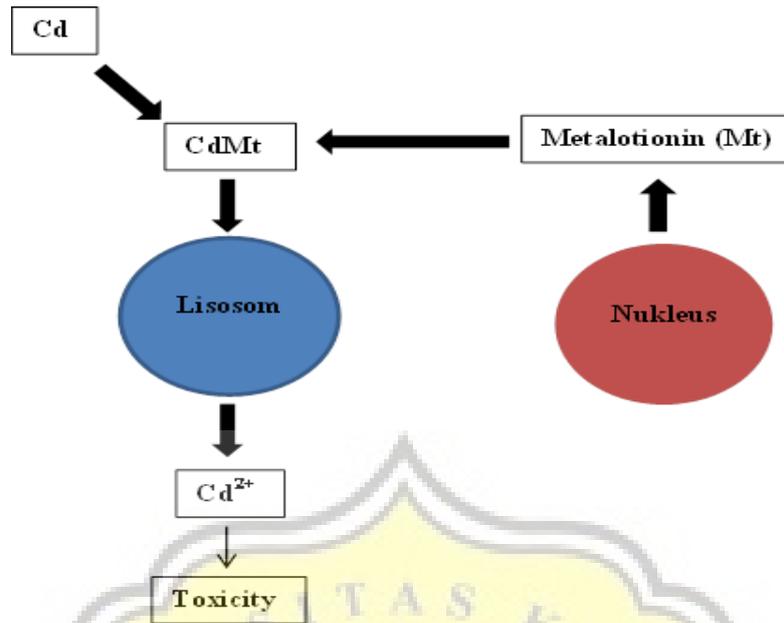
Logam berat dapat masuk ke dalam lingkungan melalui dua cara yaitu secara natural dan antropogenik atau adanya campur tangan manusia. Terlepasnya logam berat secara antropogenik dapat disebabkan oleh beberapa aktivitas manusia seperti pelapisan logam, pertambangan, peleburan, penggunaan pestisida dan pupuk penyubur tanah. Sedangkan kondisi alami terlepasnya logam berat di lingkungan dapat disebabkan karena pelapukan sedimen akibat cuaca, erosi dan aktivitas vulkanik. Logam berat dapat menjadi salah satu sumber kontaminasi yang memberikan efek buruk terhadap kesehatan manusia. Pada sayuran dan buah-buahan yang ditanam pada wilayah yang telah tercemar atau mengkonsumsi daging dari ternak yang mengkonsumsi rumput yang sudah mengandung logam berat dapat menjadi sumber kontaminan logam berat pada makanan manusia (Istarani & Pandebesie, 2014).

- **Kadmium (Cd)**

Cd merupakan logam yang berwarna putih perak, lunak, tidak larut dalam basa, mengkilap dan mudah bereaksi. Cd pada umumnya terdapat dalam bentuk kombinasi dengan klor (Cd klorida) atau belerang (Cd sulfid). Cd membentuk Cd^{2+} yang bersifat tidak stabil. Cd memiliki nomor atom 48, berat atom 112,4, titik leleh $321^{\circ}C$, titik didih $767^{\circ}C$ dan memiliki massa jenis $8,65 \text{ g/cm}^3$. Logam Cd memiliki warna keperakan seperti aluminium, tahan terhadap panas dan tahan terhadap korosi. Cd banyak digunakan dalam industri cat dan plastik untuk elektrolisis bahan pigmen (Istarani & Pandebesie, 2014).

Cd merupakan salah satu logam berat yang berbahaya bagi kesehatan karena beresiko terhadap pembuluh darah. Pada jangka waktu yang panjang dapat terjadi akumulasi dalam organ tubuh seperti hati dan ginjal. Pada orang dewasa, cemaran Cd dapat meningkatkan risiko penyakit kanker payudara, penyakit jantung dan paru-paru. Logam Cd akan mengalami proses biotransformasi dan bioakumulasi dalam organisme hidup yaitu tumbuhan, hewan dan manusia. Cd dapat terakumulasi pada tubuh manusia dan dapat keluar dari tubuh pada jangka waktu berkisar antara 20-30 tahun. Cd akan memberikan efek dalam tubuh yang bermacam-macam yaitu mulai dari hipertensi hingga penyakit kanker.

Organ tubuh yang paling mengalami kerusakan akibat adanya akumulasi logam berat Cd adalah ginjal. Pada jangka waktu yang lama akan menyebabkan proteinuria yaitu kerusakan pada tubulus proksimal ginjal. Cd yang sudah berada di dalam tubuh biasanya akan berikatan dengan protein dalam bentuk metalotionin yang disintesis di hati. Selanjutnya ikatan antara Cd metalotionin (CdMT) akan mengalami filtrasi di glomerulus ginjal dan direabsorpsi oleh sel tubulus proksimal. Kemudian Cd metalotionin akan terakumulasi di lisosom dan terurai menjadi Cd^{2+} . Akibatnya fungsi lisosom akan terhambat dan dapat menyebabkan kerusakan pada sel tubulus proksimal ginjal (Endrinaldi, 2009). Mekanisme Cd dalam tubuh dapat dilihat pada gambar 1.



Gambar 1. Mekanisme Toksisitas Cd dalam Tubuh (Endrinaldi, 2009)

- **Tembaga (Cu)**

Cu merupakan salah satu unsur logam yang berbentuk kristal dan berwarna kemerahan. Logam Cu memiliki nomor atom 29 dan berat atom yaitu 63,546. Pada manusia logam Cu diperlukan dalam sistem enzim oksidatif seperti enzim askorbat oksidase dan amino oksidase. Selain itu logam Cu dibutuhkan sebagai kompleks Cu-protein yang berfungsi pada pembentukan hemoglobin, kolagen dan pembuluh darah. Pada orang dewasa dibutuhkan Cu 30 $\mu\text{g}/\text{kg}$ berat tubuh, pada anak-anak jumlah Cu yang dibutuhkan yaitu 40 $\mu\text{g}/\text{kg}$ berat tubuh dan pada bayi dibutuhkan Cu 80 $\mu\text{g}/\text{kg}$ berat tubuh (Ariansyah *et al.*, 2012).

Namun kelebihan Cu dalam tubuh manusia dapat menyebabkan keracunan, mual, muntah dan mengakibatkan terjadinya kerusakan pada organ bagian hati dan ginjal. Logam Cu dapat mengkontaminasi air minum melalui kontaminasi selama perjalanan pada air baku yang dibawa dalam tangki pengangkut dan adanya kontaminasi dari semua bahan logam yang ada pada alat pengolahan air (Khaira, 2014). Cu dapat bersifat racun terhadap semua jenis tanaman pada konsentrasi larutan diatas 0,1 ppm. Pada air minum konsentrasi Cu yang masih aman yaitu tidak lebih dari 1 ppm. Dirjen Pengawasan Obat dan Makanan (POM) RI telah menetapkan batas maksimum cemaran logam berat Cu pada sayuran segar yaitu 50 ppm. Kadar Cu sebesar 0,05 mg/kg berat

badan tidak akan menyebabkan akumulasi pada tubuh manusia normal (Widaningrum *et al.*, 2007).

Cu memiliki fungsi penting bagi tubuh dan juga dapat berpotensi sebagai racun bagi tubuh. Keracunan Cu akut menunjukkan gejala seperti mual, muntah dan diare. Kelebihan Cu dalam tubuh dapat menyebabkan pembentukan oksigen reaktif yang dapat mengakibatkan peroksidasi lemak dan protein. Organ hati merupakan bagian tubuh tempat terjadinya metabolisme Cu, jika seseorang mengalami gangguan metabolisme Cu maka dapat mengakibatkan penyakit Wilson. Pada penyakit Wilson terjadi mutasi gen yang menyebabkan Cu di dalam sel hati tidak dapat dikeluarkan ke sirkulasi empedu atau diikat oleh ceruloplasmin. Hal ini mengakibatkan Cu terakumulasi di dalam sel hati dan lama kelamaan dapat menyebabkan kerusakan hati. Selain itu ceruloplasmin yang dilepas ke aliran darah dalam bentuk apoceruloplasmin yang lebih cepat dihancurkan karena tidak berikatan dengan Cu, akibatnya terjadi penurunan kadar ceruloplasmin dalam darah (Bonnie *et al.*, 2007).

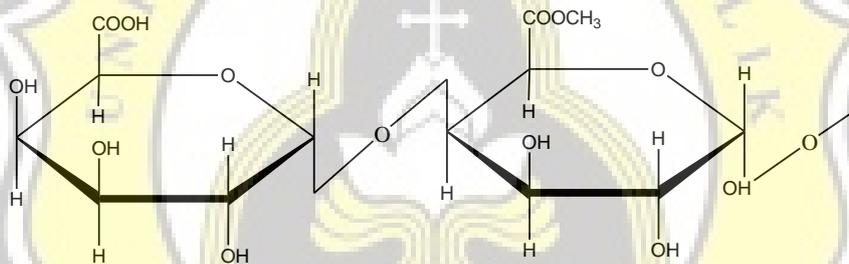
Akumulasi Cd dalam tubuh dapat menimbulkan penyakit kanker payudara, penyakit jantung dan paru-paru. Selain itu kontaminasi Cd dalam tubuh dapat menyebabkan kegagalan pada fungsi ginjal, pembentukan arthritis, kerusakan pada tulang dan encok. Sedangkan adanya akumulasi Cu dalam tubuh akan mengakibatkan hemolisis darah. Kelebihan Cu dalam tubuh juga dapat menyebabkan keracunan yang ditandai dengan mual dan muntah. Selain itu kelebihan Cu dapat menyebabkan kerusakan pada bagian hati dan ginjal (Khaira, 2014).

1.2.2. Pektin

Pektin berasal dari bahasa Latin "*pectos*" yang berarti pengental atau membuat sesuatu menjadi keras. Pektin merupakan senyawa polisakarida dengan bobot molekul tinggi yang banyak terdapat pada tumbuhan. Pektin berperan sebagai pengental dan pembentuk gel dalam industri pangan seperti *jelly*, permen dan makanan rendah kalori. Pada industri pangan, pektin banyak dimanfaatkan sebagai gelling agent, pengental, pemberi tekstur, emulsifier dan penstabil. Pada sekarang ini pektin digunakan sebagai pengganti gula atau lemak pada makanan dengan rendah kalori. Peranan pektin

ditentukan oleh beberapa faktor termasuk derajat methoxyl dan ukuran molekul (Hariyati, 2006).

Pektin merupakan polimer dari asam D-galakturonat yang dihubungkan oleh ikatan 1,4 glikosidik dan banyak terdapat pada lamella tengah dinding sel tumbuhan. Pektin mengandung komponen non gula seperti asam asetat, metanol, asam fenolat dan beberapa gugus amida. Reaksi esterifikasi asam galakturonat dengan asam asetat atau metanol akan menentukan karakteristik struktur pektin yang dihasilkan. Struktur komponen pektin banyak mengandung gugus aktif yang dapat berperan sebagai sumber biosorben. Pektin pada buah jeruk banyak ditemukan pada bagian juring atau lamella (Permatasari, 2012). Pektin mengandung gugus aktif yang dapat mengikat logam yaitu gugus karboksilat (COOH). Struktur kimia asam α -galakturonat dapat dilihat pada gambar di bawah ini.

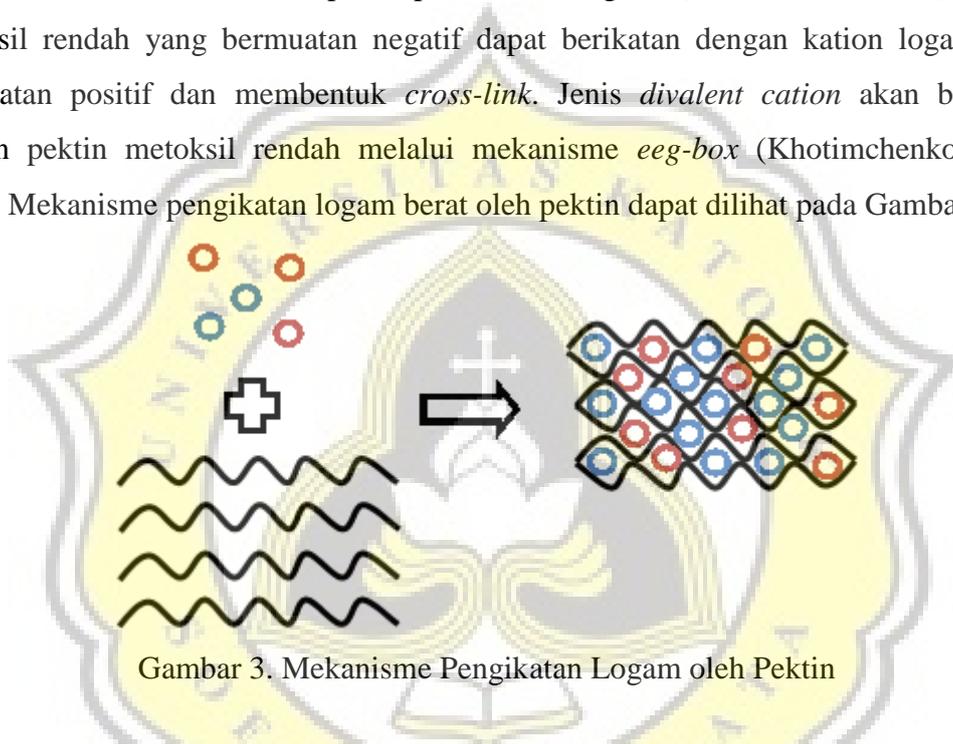


Gambar 2. Struktur Kimia Pektin (Tarigan *et al*, 2012)

Derajat esterifikasi (DE) pektin akan mengindikasikan persentase gugus karbonyl yang diesterifikasi dengan metanol. Pektin dikatakan tergolong dalam *high methoxyl pectin* (HMP) jika lebih dari 50% gugus karboksil dimetilasi. Sedangkan pektin dimetilasi kurang dari 50% tergolong dalam *low methoxyl pectin* (LMP). Demetilasi merupakan proses penurunan kadar metoksil pada pektin. Pada limbah pertanian lebih banyak ditemukan pektin jenis HMP. Pektin jenis HMP akan membentuk gel pada pH rendah dan gel yang terbentuk mudah larut dalam air, sehingga pektin jenis ini tidak dapat berperan sebagai adsorben logam berat. Jenis pektin yang dapat digunakan sebagai adsorben yaitu pektin jenis LMP karena kadar metoksil pektin rendah sehingga pembentukan gelnnya semakin berkurang. Pektin jenis LMP memiliki beberapa

kelebihan yaitu sebagai *gelling agent* pada produk selai rendah gula, biosorben logam berat dan senyawa anti kanker (Kurniasari *et al*, 2012).

Pada pektin terdapat kandungan gugus fungsional seperti karboksil, hidroksil dan metoksil. Gugus fungsional dalam pektin memiliki peran dalam proses adsorpsi logam berat. Pengikatan logam berat oleh pektin terjadi ketika gugus karboksilat dan hidroksil memiliki pasangan elektron bebas sehingga kation logam akan tertarik dan berikatan membentuk suatu ikatan kompleks pektin dan logam (Eliaz *et al.*, 2007). Pektin metoksil rendah yang bermuatan negatif dapat berikatan dengan kation logam yang bermuatan positif dan membentuk *cross-link*. Jenis *divalent cation* akan berikatan dengan pektin metoksil rendah melalui mekanisme *eeg-box* (Khotimchenko *et al.*, 2012). Mekanisme pengikatan logam berat oleh pektin dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Mekanisme Pengikatan Logam oleh Pektin

Beberapa penelitian telah melakukan uji pengikatan logam berat oleh pektin dari berbagai sumber bahan pangan. Berdasarkan penelitian Wong *et al* (2008), pektin yang berasal dari kulit buah durian dapat dimanfaatkan sebagai biosorben logam berat. Persentase kemampuan pektin kulit durian mengikat logam berat Cd dan Cu berturut-turut yaitu $10,52 \pm 0,69\%$ dan $54,94 \pm 4,66\%$. Pada *citrus pectin* memiliki kemampuan mengikat logam Cd dan Cu berturut-turut yaitu $38,43 \pm 2,75\%$ dan $80,01 \pm 1,96\%$. Pada penelitian Setiawan (2016), pektin jeruk keprok efektif dalam mengikat logam Cd dan Cu berturut-turut yaitu $82,916 \pm 1,825\%$ dan $130,130 \pm 3,039\%$. Pada penelitian Ina (2014), pektin kulit jeruk Siam mampu menyerap logam Cu sebesar 26,61%. Persentase tersebut menunjukkan bahwa pektin efektif dalam mengikat logam berat seperti Cd dan Cu.

1.2.3. Pengikatan Logam dengan Asupan Pengkelat

Pektin sebagai senyawa pengkelat mampu mengikat logam berat dalam tubuh. Pada penelitian Eliaz *et al* (2007) menggunakan *modified citrus pectin* (MCP) sebagai suplemen untuk meminimalkan kandungan logam berat dalam tubuh. MCP merupakan suplemen yang terbuat dari bagian dalam kulit buah jeruk yang berwarna putih. Pektin jeruk merupakan polisakarida kompleks yang diperoleh dari bagian dalam kulit dan tergolong dalam serat larut. MCP tersusun dari pektin jeruk yang telah dipecah menjadi rantai yang lebih pendek dan struktur sisi rantai yang telah direduksi menggunakan enzimatis dan modifikasi pH. MCP memiliki kemampuan untuk berikatan dengan logam berat beracun dan mengeluarkannya tanpa mengganggu mineral esensial dalam tubuh. Penggunaan pektin untuk mengikat logam berat masih banyak diaplikasikan dalam bentuk suplemen, sehingga diperlukan alternatif lain yaitu melalui pengembangan produk pangan agar lebih mudah dikonsumsi.

1.2.4. Aplikasi Pektin dalam Cookies

Cookies merupakan salah satu produk pangan yang menggunakan tepung terigu protein rendah (*soft flour*) sebagai bahan utamanya. *Soft flour* cocok digunakan untuk pembuatan *cookies* karena sedikit berikatan dengan air daripada *hard flour*. Jika pada pembuatan *cookies* menggunakan tepung jenis *hard flour* maka akan diperoleh tekstur yang keras dan tidak dapat mengembang selama proses pemanggangan. Kadar air didalam *cookies* tidak boleh terlalu tinggi, hanya berkisar 8% dan adonan yang tidak bersifat elastis, sebab hal ini akan mempengaruhi saat proses pembentukan dan penyebaran *cookies* selama proses pemanggangan. Penyebaran *cookies* sangat dipengaruhi oleh viskositas, rendahnya viskositas akan membuat penyebaran *cookies* selama proses pemanggangan meningkat. Hal ini disebabkan karena *shortening* dalam *cookies* sudah mencair. Proses penyebaran *cookies* dapat terhambat jika viskositas meningkat, hal ini dapat disebabkan karena *cookies* mengalami hidrasi dan adanya perubahan struktur gluten akibat pemanasan (William, 2001).

Pektin merupakan salah satu bahan tambahan alami yang banyak digunakan sebagai *thickener*, *emulsifier*, *stabilizer*, *fat replacer* dan *gelling agent*. Penggunaan pektin dalam

produk *bakery* belum banyak dikembangkan. Menurut penelitian Prihatin (2015), pektin dapat digunakan sebagai *shortening replacement* dalam produk *bakery*. Pertama dilakukan pembuatan *pectin gel* dengan menggunakan pektin bubuk yang dicampurkan ke dalam air dengan perlakuan agitasi. Penambahan *pectin gel* ke dalam *cookies* dapat mempengaruhi karakteristik fisik dan kimia. Semakin besar konsentrasi *pectin gel* yang ditambahkan maka *cookies* akan memiliki warna lebih cerah, penyebaran yang semakin kecil dan luas permukaan yang lebih kecil. Secara kimiawi, semakin banyak pektin yang ditambahkan maka kandungan lemak dalam *cookies* semakin berkurang.

1.3. Tujuan Penelitian

Tujuan dilakukannya penelitian ini adalah:

- untuk mengetahui efektifitas *cookies* yang diperkaya dengan pektin jeruk keprok dalam mengikat kadar Cd dan Cu secara *in vitro*.
- untuk menentukan konsentrasi pektin terbaik dalam *cookies* yang memberikan pengikatan logam Cd dan Cu terbesar.

