

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

A. Tinjauan Umum Tanaman

1. Morfologi Singkong (*Manihot esculanta* Cranz.)



Gambar 1. Singkong (*Manihot esculanta* Cranz.)

(<https://kesbangpol.kulonprogokab.go.id/detil/638/singkong-juru-selamat-pangan-dunia>)

Singkong tergolong tanaman terna (perdu) yang tidak bercabang atau bercabang sedikit dengan tinggi 2 – 7 m dan merupakan tanaman bergetah. Singkong memiliki daun tunggal, setiap helaian daun sampai dekat pangkal berbagi menjari 3 – 9 (daun yang tertinggi kerap kali bertepi rata), dengan tajuk yang bentuknya berbeda dan tangkai daun 6 – 28 cm serta batang dengan tanda bekas daun yang bertonjolan. Tanaman ini mempunyai kelopak bunga majemuk yang tidak terlalu lebat, dengan 3-5 tandan terkumpul di ujung batang. Pada bagian pangkal terdapat bunga betina, sedangkan pada bagian atas terdapat bunga jantan. Tenda bunga tunggal panjangnya sekitar 1 cm. Bunga jantan mempunyai tenda bunga berbentuk lonceng dengan lima taji dan sepuluh benang sari, tersusun berdampingan, panjang dan pendek. Benang sari menempel di sekitar pangkal bunga yang berwarna kuning dan beralur. Pada bunga betina, tenda bunga terbagi menjadi lima bagian, dan bakal buah dikelilingi pangkal bunga tebal berwarna kuning sehingga membentuk cincin. Putiknya menyatu dan pendek, dengan kepala putik lebar berwarna mentega dan banyak lekukan. Ubi kayu mempunyai akar tunggang dengan beberapa akar bercabang yang kemudian membesar menjadi umbi akar. Umbi akar berukuran besar, memanjang, dan memiliki kulit berwarna coklat tua. Bagian dalam umbi berwarna putih

atau kekuningan. Ukuran umbi rata-rata mempunyai diameter sekitar 2-3 cm dan panjang antara 50-80 cm.

2. Klasifikasi Singkong (*Manihot esculanta* Cranz.)

Singkong (*Manihot esculanta* Cranz.) dalam ilmu taksonomi diklasifikasikan sebagai berikut (Agroteknologi, 2017) :

Kingdom	: Plantae
Super Divisi	: Spermatophyta
Divisi	: Magnoliophyta
Kelas	: Magnoliopsida
Ordo	: Euphorbiales
Famili	: Euphorbiaceae
Genus	: Manihot
Spesies	: <i>Manihot esculenta</i> Crantz.

3. Nama Daerah Tumbuhan Singkong

Beberapa nama daerah singkong yaitu (ketela pohon, antara lain ubi kayu (Sumatera), pohong, budin (Jawa), sampek, boled (Sunda) dan kasper (Papua), Kasbi (Ambon) dan Enbal (Kab. Maluku Tenggara) (Sarjiyah dkk., 2016).

4. Kandungan Pada Singkong

Singkong mempunyai peran yang cukup besar dalam menunjang ketahanan pangan suatu daerah. Hal ini disebabkan fungsi singkong sebagai sumber pangan menggantikan peran beras yang merupakan bahan makanan utama masyarakat Indonesia. Disamping sebagai bahan makanan, singkong juga dapat digunakan sebagai bahan baku industri dan pakan ternak. Umur panen dan lokasi tanam singkong yang berbeda akan menghasilkan sifat kimia dan fisik yang berbeda (Susilawati *et al*, 2008). Singkong segar memiliki kandungan kimiawi terdiri dari kadar air 60 %, serat kasar 2,5 %, pati 35 %, protein 1%, lemak, 0,5 % dan abu 1 % (Anindita dkk, 2019). Akan tetapi banyaknya varietas singkong mengakibatkan kandungan nutrisi dan sifat fisik singkong yang bervariasi.

Ahli agronomi tanaman umbi-umbian di Indonesia telah mengembangkan berbagai varietas singkong selama beberapa tahun. Salah satu contohnya adalah varietas Adira I dan Adira II yang dihasilkan melalui persilangan singkong Maluku dan singkong Brazil. Adira I merupakan salah satu jenis singkong manis dengan kandungan asam sianida sebesar 27,5 mg/kg pada umbi segar. Sedangkan Adira II merupakan varietas singkong yang pahit dengan kandungan asam

sianida hingga 124,0 mg/kg pada umbi basah. Adira I memiliki bentuk tanaman tidak bercabang dan dapat dipanen setelah berumur tujuh bulan. Sebaliknya Adira II mempunyai cabang dan memerlukan masa pertumbuhan yang lebih singkat (Rahayu, 2009).

Singkong juga mengandung senyawa glikosida sianogenik dan bila terjadi proses oksidasi oleh enzim linamarase maka akan dihasilkan glukosa dan asam sianida (HCN) yang ditandai dengan bercak warna biru, akan menjadi toxin (racun) bila dikonsumsi pada kadar HCN lebih dari 50 ppm. Ada korelasi antara kadar HCN singkong segar dengan kandungan pati, yaitu semakin tinggi kadar HCN maka semakin pahit dan kadar pati meningkat dan sebaliknya (Zarkasie dkk, 2017).

Singkong memiliki berbagai manfaat dan dapat digunakan secara luas. Batang, daun dan umbi singkong dapat dimanfaatkan dalam berbagai industri. Batang singkong dapat dimanfaatkan untuk produksi bibit, papan partikel, kerajinan tangan, brket dan arang. Daun singkong dapat dimanfaatkan dalam industri pangan, farmasi dan pakan ternak (Soekartawi, 2005 dalam Restiani dkk, 2014). Biji singkong berpotensi menghasilkan minyak (Popoola & Yangomodou, 2006 dalam Restiani dkk, 2014). Kulit umbi singkong dapat dimanfaatkan sebagai pakan ternak, sedangkan daging umbinya dapat diolah menjadi berbagai produk seperti makanan, tepung singkong, tapioka, dekstrin, bioethanol dan sebagainya (Restiani dkk, 2014).

B. Sianida

1. Definisi Sianida

Sianida merupakan senyawa kimia yang mempunyai sifat toksik dan merupakan salah satu jenis racun yang dapat dengan cepat menjadi aktif di dalam tubuh sehingga menyebabkan kematian dalam waktu singkat (akut). Sianida juga termasuk dalam kelompok senyawa goitrogenik, yaitu mengandung gugus siano (-CN), dan dapat ditemukan dalam berbagai bentuk alami (Luque-Almagro, *et al.*, 2011). Senyawa sianida ada yang berbentuk gas, padat maupun cair, ada pula yang berbentuk molekul atau ion. Sianida dapat berupa gas tidak berwarna seperti hidrogen sianida (HCN) atau sianogenik klorida (CNCl), atau dalam bentuk kristal seperti natrium sianida (NaCN) atau kalium sianida (KCN) (Hlaing, *et al.*, 2011).

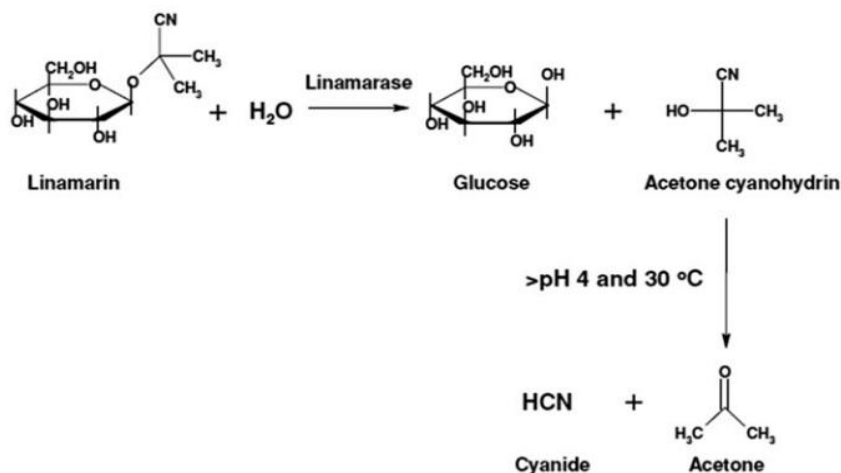
Di lingkungan alam, sianida dapat dikelompokkan menjadi sianida bebas, sianida sederhana, kompleks sianida, dan senyawa

turunan sianida. Sianida bebas merupakan faktor penentu toksisitas sianida yang dapat dijelaskan sebagai bentuk molekul (HCN) dan ion (CN) sianida yang dilepaskan melalui proses pelarutan dan disosiasi senyawa sianida (Smith dan Murder, 1991). Kedua jenis spesies ini berada dalam kesetimbangan yang bergantung pada pH, sehingga konsentrasi HCN dan CN dipengaruhi oleh keasaman (pH). Pada pH di bawah 7, semua sianida berada dalam bentuk HCN, sedangkan pada pH di atas 10,5, semua sianida berada dalam bentuk CN (Kyle, 1988).

Sianida (CN) merupakan senyawa yang berpotensi fatal dan dapat menyebabkan gangguan kesehatan (Zulfah *et al.*, 2015). Menurut Badan Pengawasan Obat dan Makanan (2006) batas maksimum hidrogen sianida (HCN) yang diperbolehkan untuk dikonsumsi adalah 1 mg/kg BB per hari. Batas maksimum asam sianida (HCN) pada tepung singkong adalah 40 mg/kg (Badan Standar Nasional, 1997).

Asam sianida hanya akan dilepaskan ketika tanaman rusak sebagai mekanisme perlindungan. Tahap awal proses degradasi melibatkan pelepasan molekul glukosa yang dipercepat oleh enzim glukosidase. Sianohidrin yang dihasilkan dapat mengalami disosiasi nonenzimatik, menghasilkan asam sianida dan aldehida atau keton. Namun, pada tanaman, reaksi ini umumnya dikatalisis oleh enzim. Sianida dapat berada sebagai asam sianida (HCN) dalam bentuk bebas, atau terikat sebagai senyawa glikosida seperti linamarin dan lotausralin. Asam sianida ini merupakan zat anti nutrisi yang timbul melalui hidrolisis senyawa glukosida sianogenik, seperti linamarin, lotaustralin, dan durin (Widodo, 2005).

Aksi enzim linamarase menyebabkan linamarin terhidrolisis menjadi glukosa dan sianohidrin. Sianohidrin kemudian dapat diuraikan menjadi HCN dan aseton. Linamarase yang merupakan enzim ekstraseluler akan berinteraksi dengan linamarin di dalam sel ketika terjadi kerusakan pada dinding sel sehingga memicu terjadinya proses hidrolisis (Bradbury dan Holloway seperti yang diuraikan oleh Kencana Putra, 1996).



Gambar 2. Reaksi kimia: Linamarin dalam kontak dengan linamarase dihidrolisis menjadi glukosa dan aseton sianohidrin yang kemudian terdegradasi menjadi aseton dan sianida dalam kondisi tertentu (Bradbury dan Holloway dalam Kencana Putra, 1996).

Pembentukan HCN melibatkan aktivitas enzim glukosidase, yang dapat dipengaruhi oleh air. Seperti halnya enzim lain, glukosidase juga dapat dipengaruhi oleh perubahan pH dan suhu. Menurut Bergstrom seperti yang dijelaskan oleh Pambayun (2007), enzim glukosidase mencapai pH optimum sekitar 6,6. Liener sebagaimana dikutip oleh Pambayun (2007) menyatakan bahwa suhu optimum glukosidase berkisar antara 32-48°C. Namun, beberapa sumber menyebutkan bahwa pH optimum glukosidase berada pada kisaran 6,8-7,2 dengan suhu optimum antara 30-45°C. Tentu saja, perbedaan ini dapat dipengaruhi oleh asal sumber enzim.

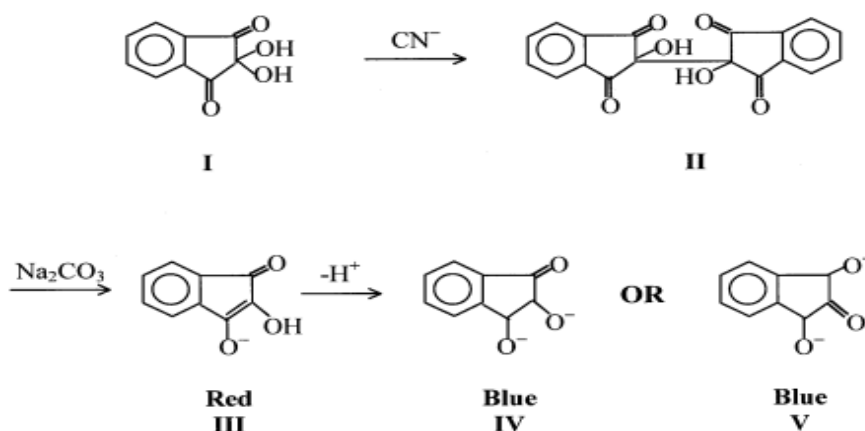
2. Prinsip Analisis Sianida (CN) Dengan Ninhydrin

Teknik penentuan sianida dengan menggunakan spektrofotometer dianggap lebih unggul dibandingkan dengan pendekatan lain, seperti titrimetri, polarografi, fluorometri, dan kromatografi. Metode spektrofotometer sering digunakan untuk menentukan jumlah sianida yang tersisa, dengan menggunakan teknik seperti piridin-benzidin, piridin-pirazolon, dan piridin-fenilenadiamin. Meskipun demikian, metode-metode ini masih memiliki beberapa kekurangan, seperti sifat karsinogenik benzidin, ketidakstabilan reagen piridin-pirazolon, dan perkembangan warna yang lambat dari piridin-p-fenilenadiamin. Oleh karena itu, metode-metode ini masih memiliki keterbatasan dalam keakuratan penentuan hasil analisis (Kyle, 1988).

Ninhidrin ($C_9H_6O_4$) dengan nomor atom 178,1 pertama kali ditemukan pada tahun 1910 dan telah digunakan untuk analisis yang signifikan dalam berbagai bidang ilmu pengetahuan, termasuk kimia, biokimia, dan forensik. Metode ini telah digunakan selama hampir lima puluh tahun untuk mendeteksi asam amino. Ninhidrin juga dikenal sebagai triketohidrin hidrat atau lebih sistematis disebut sebagai 2,2-dihidroksi-1,3-indanedione (Widodo, 2005).

Metode penentuan kadar sianida menggunakan spektrofotometri umumnya menggunakan metode piridin-asam barbiturat karena pereaksi ini memiliki biaya yang terjangkau. Prinsip dasar metode asam barbiturat-piridin adalah konversi sianida bebas menjadi sianogen klorida (CNCl) dengan menambahkan kloramin T pada pH kurang dari 8. Selanjutnya, campuran tersebut direaksikan dengan pereaksi asam barbiturat-piridin sehingga terjadi perubahan warna dari merah menjadi kebiruan. Warna tersebut kemudian diukur pada panjang gelombang 570 nm (SNI, 2006).

Ninhidrin (I) bereaksi dengan sianida yang ditularkan melalui air (CN^-) untuk membentuk hidrindantin yang tidak berwarna (II). Hidrindantin ini menghasilkan warna merah yang stabil dalam larutan natrium karbonat (Na_2CO_3) (III). Ketika natrium hidroksida ditambahkan ke dalam larutan, warna larutan berubah menjadi biru dalam lingkungan natrium hidroksida (IV) (Nagaraja *et al.*, 2002). Proses reaksi antara ninhidrin dan sianida yang menghasilkan hidrindantin dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Reaksi sianida dengan ninhydrin (Nagaraja *et al.*, 2002)

Spektrofotometri adalah metode analisis instrumental yang memanfaatkan prinsip interaksi antara energi dan materi. Metode ini dapat digunakan untuk mengukur konsentrasi suatu larutan dengan mengamati intensitas serapan pada panjang gelombang tertentu. Panjang gelombang yang digunakan biasanya adalah panjang gelombang maksimum dimana terjadi absorbansi maksimum (Pecsok dan Shield, 1968).

3. Optimasi Analisis Pada Metode Spektrofotometer UV-Vis

Dalam analisis menggunakan metode spektrofotometer UV-Vis, beberapa parameter perlu dioptimasi, antara lain panjang gelombang, waktu kestabilan kompleks, konsentrasi pereaksi, dan pH. Optimasi panjang gelombang diperlukan karena setiap larutan berwarna akan menyerap radiasi sinar tampak pada panjang gelombang tertentu untuk warnanya masing-masing. Selain itu, perubahan absorbansi akan lebih responsif terhadap perubahan konsentrasi pada panjang gelombang maksimum (Larry, 1988).

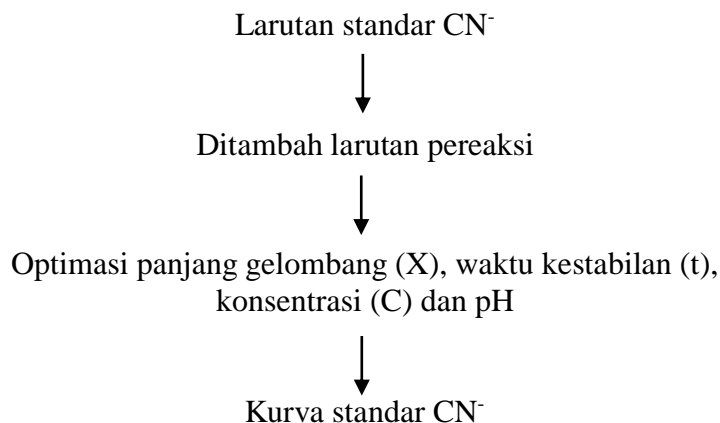
Dalam analisis menggunakan metode spektrofotometer UV-Vis, beberapa parameter perlu dioptimasi, antara lain panjang gelombang, waktu kestabilan kompleks, konsentrasi pereaksi, dan pH. Optimasi panjang gelombang diperlukan karena setiap larutan berwarna akan menyerap radiasi sinar tampak pada panjang gelombang tertentu untuk warnanya masing-masing. Selain itu, perubahan absorbansi akan lebih responsif terhadap perubahan konsentrasi pada panjang gelombang maksimum (Larry, 1988).

Optimalisasi konsentrasi reagen diperlukan, karena jika konsentrasinya masih kurang, maka tidak akan cukup untuk membentuk senyawa yang sempurna. Sebaliknya, jika konsentrasi reagen berlebihan, kadang-kadang dapat menekan pembentukan senyawa, mengarahkan reaksi ke kiri. Akibatnya, jumlah senyawa yang terbentuk akan berkurang, dan akibatnya, absorbansi akan menurun. Selain itu, konsentrasi pereaksi juga dapat mempengaruhi warna akhir larutan, sehingga absorbansi tidak sesuai dengan yang diharapkan (Christian, 1971).

Absorbansi suatu larutan sangat dipengaruhi oleh nilai pH, oleh karena itu, penting untuk mengoptimalkan pH, seperti dalam mengoptimalkan pH sianida dengan menggunakan metode fenolftalein. Absorbansi yang diukur berkaitan dengan fenolftalein yang dihasilkan dari oksidasi senyawa. Fenolftalein merupakan indikator basa dengan

rentang pH antara 8,3-10, yang memberikan warna merah dalam kondisi basa. Oleh karena itu, penentuan kandungan sianida harus dilakukan dalam lingkungan pH basa (Rejeki, 1997).

Skematika optimasi pada metode spektrofotometer Larutan UV-Vis adalah sebagai berikut:



Gambar 4. Skematika optimasi spektrofotometer UV-Vis (Rejeki, 1997)

4. Prinsip Metode Spektrofotometer UV-Vis

Spektrofotometri adalah suatu metode untuk menentukan konsentrasi atau kandungan suatu larutan berwarna dengan mengukur serapan cahaya pada panjang gelombang tertentu yang hampir monokromatis (Poedji, 1995). Analisis spektrofotometri meliputi metode analisis kualitatif dan kuantitatif yang didasarkan pada pengukuran absorbansi senyawa kimia terhadap radiasi dengan energi tertentu dengan menggunakan sinar monokromatik. Metode spektrofotometri didasarkan pada pengukuran intensitas cahaya yang diserap oleh suatu larutan, yang terkait dengan konsentrasi senyawa. Saat cahaya melewati senyawa, elektron pada tingkat dasar akan dipromosikan ke tingkat tereksitasi, dan sebagian energi cahaya yang sesuai dengan panjang gelombang ini akan diserap. Karena energi tingkat dasar dan tingkat tereksitasi spesifik untuk setiap senyawa, maka setiap senyawa juga akan menyerap cahaya pada panjang gelombang tertentu. Ketika cahaya melewati larutan dengan ketebalan b cm, intensitasnya berkurang karena cahaya yang diserap oleh partikel-partikel dalam larutan. Jika intensitas cahaya yang masuk pada awalnya adalah I_0 , setelah melewati larutan setebal b cm, intensitasnya menjadi I_t .

Penurunan intensitas cahaya dalam larutan memiliki hubungan linier dengan konsentrasi dan ketebalan larutan, yang dapat dirumuskan seperti yang dinyatakan dalam karya Vogel (1985).

$$\frac{I_t}{I_0} = -kcb$$

$$\frac{dI}{I_0} = -kcdb$$

$$\frac{f dL}{I_0} = -k J^*dbc$$

$$\ln \frac{I_t}{I_0} = -kbc$$

$$2,303 \log \frac{I_t}{I_0} = -kbc$$

$$-\log \frac{I_t}{I_0} = \frac{k}{2,303} bc$$

Jika dinyatakan $-\log \frac{I_t}{I_0} = -\log T = A$ dan $\frac{k}{2,303} = a$ maka persamaannya menjadi :

$$A = abc$$

Persamaan ini dikenal sebagai hukum (perumusan) *Lambert-Beer*, dimana:

A = Absorbansi c = Konsentrasi (mg/L) b = Tebal kuvet (cm)

T = Transmittansi a = Absorptivitas

5. Instrumen Spektrofotometer UV-Vis

Spektrofotometer terdiri dari berbagai komponen, antara lain sumber spektrum, monokromator, sel absorpsi untuk mengukur larutan sampel atau blangko, serta alat untuk mengukur perbedaan absorpsi antara sampel dan blangko (Sastrohamidjoyo, 1991).

a. Sumber Spektrum

Radiasi ultraviolet biasanya dihasilkan dengan menggunakan lampu hidrogen dan lampu deuterium, yang terdiri atas sepasang elektroda yang terbungkus dalam tabung kaca dan diisi dengan gas hidrogen atau deuterium pada tekanan rendah. Untuk sumber radiasi yang tampak, lampu filamen tungsten biasanya digunakan. Filamen ini dipanaskan oleh sumber radiasi searah dan menghasilkan radiasi kontinu pada rentang panjang gelombang 350 nm - 2500 nm (Sastrohamidjoyo, 1991).

b. Monokromator

Monokromator digunakan untuk menghasilkan sumber cahaya monokromatik. Untuk mengarahkan cahaya monokromatik yang diinginkan dari dispersi, celah optik dapat digunakan. Jika posisi celah tetap maka prisma dapat diputar sehingga diperoleh panjang gelombang yang diinginkan (Sastrohamidjoyo, 1991).

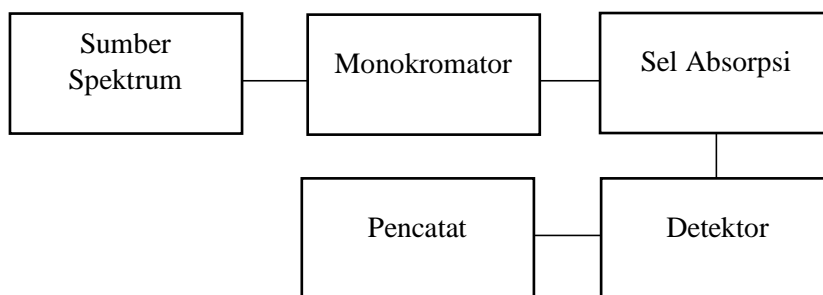
c. Sel Absorpsi

Untuk pengukuran pada area cahaya tampak dapat digunakan kuvet kaca atau kuvet Corex. Namun untuk pengukuran pada area sinar ultraviolet (UV), penggunaan sel kuarsa diperlukan karena kaca tidak dapat mentransmisikan cahaya pada rentang panjang gelombang tersebut (Sastrohamidjoyo, 1991).

d. Detektor

Detektor adalah penerima atau memberi respon terhadap cahaya pada berbagai panjang gelombang.

Instrumental spektrofotometer UV-Vis adalah sebagai berikut :



Gambar 5. Bagan spektrofotometer UV-Vis (Sastrohamidjoyo, 1991).

C. Landasan Teori

Masyarakat Maluku Tenggara mengkonsumsi singkong hampir setiap hari karena harganya yang relatif lebih terjangkau dibandingkan beras, sehingga singkong sering dijadikan alternatif pengganti nasi (Panghal *et al*, 2018). Tanaman tersebut mengandung senyawa glukosida sianogenik (CNglc) seperti linamarin dan lotaustralin. CNglc membebaskan hidrogen sianida (HCN) melalui hidrolisis oleh enzim degradatifnya yang umumnya terlokalisasi secara terpisah dari CNglc.

Singkong basah mengandung antara 50 dan lebih dari 100 mg/kg asam sianida (HCN) (Makfoel, 1985). Sesuai peraturan Standar Nasional Indonesia (SNI), batas maksimal kandungan sianida yang diperbolehkan pada makanan dan minuman siap saji adalah 1 ppm. Sedangkan batas

aman olahan kacang-kacangan dan umbi-umbian adalah 50 ppm (Badan Standardisasi Nasional, 2006).

Penelitian yang dilakukan oleh Quinn *et al.* (2022) menemukan bahwa beberapa produk singkong siap saji melebihi batas kandungan sianida yang direkomendasikan. Sianida terdeteksi di semua kategori produk berbasis singkong seperti keripik, sementara tingkat sianida yang rendah terdeteksi pada produk berbasis tapioka yang mengalami banyak proses seperti tepung.

Pada penelitian yang dilakukan oleh Rohmah (2018), Kinerja analisis sianida menggunakan ninhidrin dapat dijelaskan sebagai berikut: waktu kestabilan hidrindantin dicapai pada rentang 0-10 menit, konsentrasi pereaksi ninhidrin optimal adalah 1500 ppm untuk warna biru dan 400 ppm untuk warna merah, serta jangkauan deteksi. sensor sianida mencakup konsentrasi 0,1-1,5 ppm. Hasil analisis menunjukkan konsentrasi sianida pada ekstrak sampel sebesar 0,509 ppm atau setara dengan 50,9 mg/Kg.

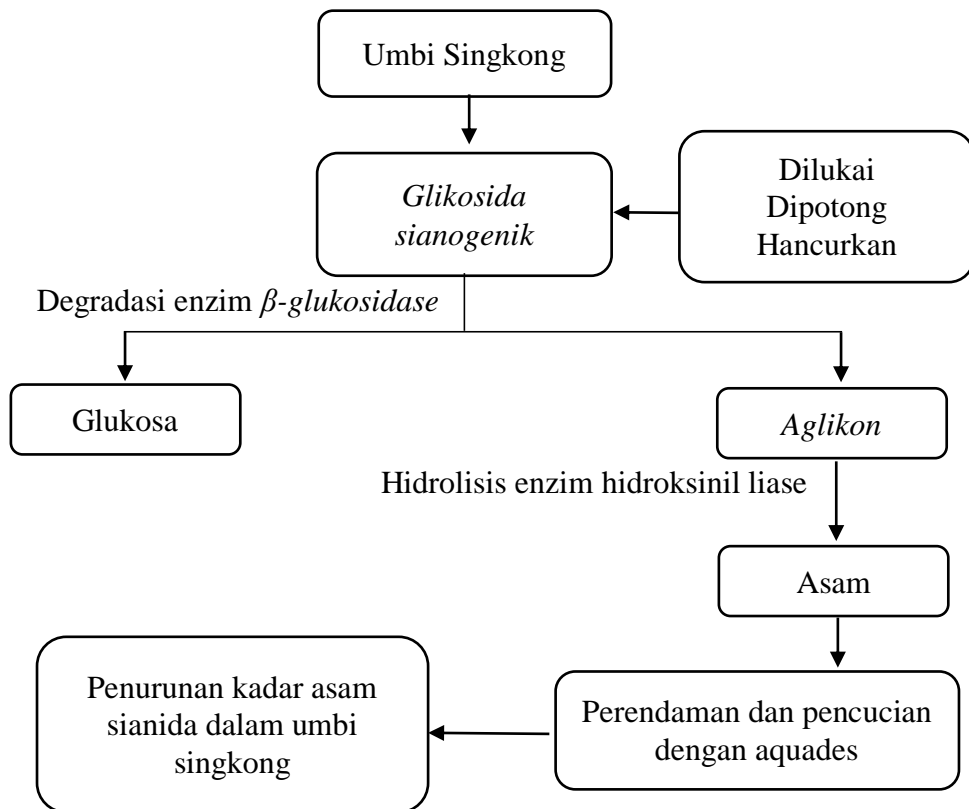
D. Hipotesis

Pertama, terdapat kadar sianida pada umbi singkong (*Manihot esculanta* Cranz)

Kedua, adanya kadar sianida pada umbi singkong (*Manihot esculanta* Cranz) sebelum perlakuan. Adanya perubahan kadar sianida pada umbi singkong (*Manihot esculanta* Cranz) setelah menjadi tepung dan olahan makanan siap saji.

Ketiga, Adanya pengaruh lama uji perendaman dalam mengurangi kadar sianida pada umbi singkong (*Manihot esculanta* Cranz).

E. Kerangka Konsep



Gambar 6. Kerangka konsep