

VALIDASI METODE ANALISIS UNSUR LOGAM Pb, Cu, DAN Zn PRODUK SAUS TOMAT Z DARI PASAR TRADISIONAL A DI KOTA SOLO DENGAN ICPS

Michelle Margaret Sidarta

Farmasi

mecil_92@yahoo.com

Abstrak - Saus tomat merupakan pelengkap makanan seperti mie, pizza, dan bakwan. SNI 01-3546-2004 mengatur batasan-batasan yang berhubungan dengan saus tomat meliputi bau, rasa, warna, jumlah padatan terlarut, keasaman, bahan tambahan makanan seperti pengawet, dan pewarna tambahan, serta cemaran oleh mikroba dan logam. Penelitian ini mengembangkan metode analisis logam yang mengacu pada AOAC 2005 yaitu untuk *solid waste*, sedangkan sampel saus tomat yang digunakan merupakan sediaan *semisolid*, sehingga perlu dilakukan validasi metode analisis unsur logam Pb, Cu, dan Zn dengan ICPS. Validitas metode ditunjukkan melalui parameter selektivitas, linearitas, LLOD, LLOQ, presisi, dan akurasi (*% recovery*). Panjang gelombang selektif yang digunakan yaitu Pb 283,306 nm, Cu 324,754 nm, dan Zn 213,856 nm. Linearitas kurva baku unsur logam Pb memberi nilai $r = 0,9996$ dan $V_{xo} = 2,27\%$, unsur logam Cu memberi nilai $r = 0,9998$ dan $V_{xo} = 1,68\%$, serta unsur logam Zn memberi nilai $r = 0,9997$ dan $V_{xo} = 2,17\%$. Nilai LLOD dan LLOQ yang dihasilkan unsur Pb adalah 0,291 ppm dan 0,971 ppm, unsur Cu adalah 0,215 ppm dan 0,718 ppm, serta unsur Zn adalah 0,279 ppm dan 0,930 ppm. *% Recovery* unsur Pb berkisar antara 84,09-91,54% ($= 88\%$), unsur Cu berkisar antara 90,97-92,98% ($= 91,89\%$), dan unsur Zn berkisar antara 91,34-93,44% ($= 92,61\%$). Presisi yang ditunjukkan dengan nilai KV memenuhi persyaratan validasi. Dengan hasil tersebut, maka dapat disimpulkan bahwa metode analisis unsur logam Pb, Cu, dan Zn dalam saus tomat memenuhi persyaratan validasi.

Kata Kunci: Validasi Metode, Saus Tomat, Pb, Cu, Zn, ICPS

PENDAHULUAN

Saus tomat merupakan salah satu pelengkap untuk makanan lain seperti mie, bakwan, dan lainnya. Cemaran oleh logam dapat terjadi pada saus tomat melalui buah tomat, alat maupun kemasan terutama kaleng yang digunakan dalam proses pembuatan saus tomat, dimana batasan untuk cemaran logam terdapat di dalam SNI 01-3546-2004 tentang saus tomat.

Dengan adanya logam dalam makanan yang kemudian masuk ke tubuh dapat menyebabkan gangguan-gangguan pada tubuh meliputi gusi berwarna biru, bahkan dapat menyebabkan kematian. Oleh karenanya pemerintah berusaha

meningkatkan keamanan makanan salah satunya dengan membuat kebijakan khususnya untuk memonitor dan membatasi kandungan logam berat dalam makanan (Reilly, 2002).

Penelitian ini mengembangkan metode dari AOAC 2005 yaitu untuk analisis logam pada *solid waste*, karena perbedaan bentuk sampel yang digunakan, dimana saus tomat merupakan produk *semisolid*, maka metode ini perlu dilakukan validasi agar metode tersebut dapat diaplikasikan. Setelah suatu metode tervalidasi, metode tersebut dapat digunakan secara rutin dan dapat memberikan hasil yang tidak bias (Yuwono dkk., 1999).

METODE PENELITIAN

Bahan penelitian yang digunakan adalah larutan baku Pb 1000 ppm, larutan baku Cu 1000 ppm, larutan baku Zn 1000 ppm, HNO₃ pekat p.a, HNO₃ 50% (v/v), HCl pekat p.a, H₂O₂ 30% p.a, aqua demineralisata, dan gas argon.

Instrumen yang digunakan dalam penelitian ini untuk mengamati unsur logam adalah ICPS, dengan panjang gelombang tiap unsur logam Pb, Cu, dan Zn yang digunakan adalah 283,306 nm, 324,754 nm, dan 213,856 nm. Dalam menganalisis logam dalam sampel berupa makanan, perlu dilakukan preparasi sampel terlebih dahulu untuk membuat logam yang larut dalam air.

Metode preparasi yang digunakan tersebut adalah metode destruksi basah. Sampel dihomogenkan dengan *blender* lalu ditimbang secara akurat kira-kira 2 g dan dimasukkan ke dalam *beaker glass* 250 ml, dan dicatat hasil penimbangan. Ditambahkan 10 ml 50% HNO₃, kemudian ditutup dengan kaca arloji, panaskan hingga 95°C, dan biarkan larutan direfluks selama 10-15 menit. Larutan dibiarkan dingin, ditambahkan 5 ml HNO₃ pekat dan ditutup kembali dengan kaca arloji yang baru, direfluks selama 30 menit pada suhu 95°C. Larutan dibiarkan dingin, ditambahkan 5 ml HNO₃ pekat dan ditutup kembali dengan kaca arloji yang baru, direfluks kembali selama 30 menit pada suhu 95°C. Larutan diuapkan hingga tersisa kurang lebih 5 ml. Larutan dibiarkan dingin, ditambahkan 2 ml air dan 3 ml 30% H₂O₂, ditutup dengan kaca arloji dan dihangatkan pada suhu 45°C sampai gelembung berkurang atau mereda. Larutan dibiarkan dingin, ditambahkan 7 ml 30% H₂O₂ yang dibagi menjadi 7 kali, masing-masing 1 ml ke dalam larutan

sambil dihangatkan pada suhu 45°C. Larutan dibiarkan dingin, ditambahkan 5 ml HCl pekat dan 10 ml air, ditutup dengan kaca arloji dan direfluks kembali selama 15 menit tanpa mendidih. Larutan dibiarkan dingin dan diencerkan sampai 100,0 ml dengan air dalam labu ukur dan dihomogenkan. Larutan disaring untuk menghilangkan partikel-partikel sisa. Hasil penyiapan sampel kemudian dianalisis dengan menggunakan ICPS untuk mengetahui kandungan logam Pb, Cu, dan Zn dalam sampel.

Dalam melakukan penetapan akurasi (*% recovery*), maka perlu ditambahkan baku kerja dengan konsentrasi tertentu dan dipreparasi seperti pada preparasi sampel.

HASIL DAN PEMBAHASAN

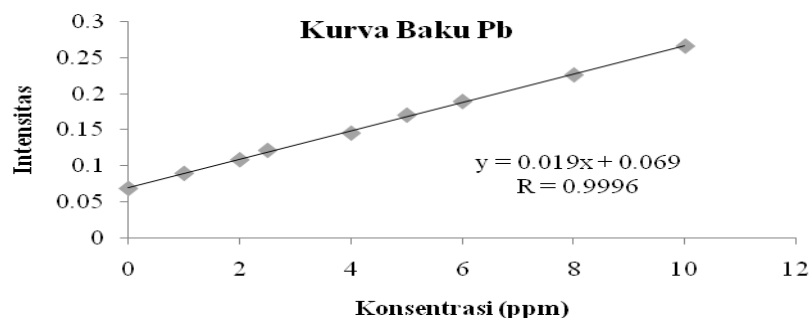
Pada saat menggunakan ICPS, panjang gelombang yang selektif perlu dipilih sehingga pengamatan intensitas unsur logam yang diinginkan tidak diganggu dengan unsur logam yang lain. Panjang gelombang tersebut adalah Pb 283,306 nm, Cu 324,754 nm, dan Zn 213,856 nm.

Perhitungan kurva baku unsur logam Pb memberikan hasil:

Tabel 1. Kurva Baku Unsur Logam Pb

Konsentrasi (ppm)	Intensitas
0	0,068
1	0,089
2	0,108
2,5	0,121
4	0,145
5	0,170
6	0,189
8	0,226
10	0,266

nilai $r = 0,9996$, nilai $V_{xo} = 2,27\%$, dengan LLOD adalah 0,291 ppm, dan nilai LLOQ adalah 0,971 ppm.



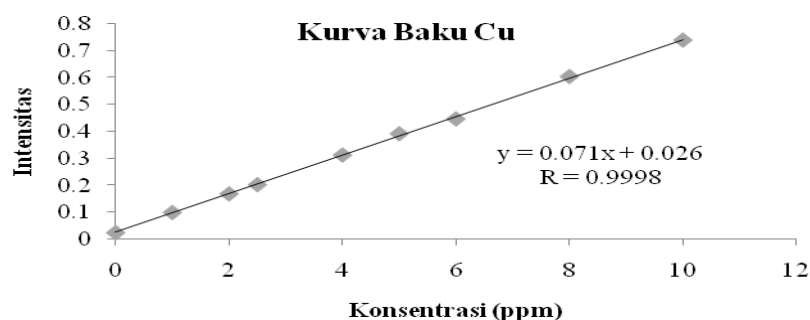
Gambar 1. Kurva Hubungan Intensitas dan Konsentrasi Baku Kerja Unsur Logam Pb

Perhitungan kurva baku Cu memberikan hasil:

Tabel 2. Kurva Baku Unsur Logam Cu

Konsentrasi (ppm)	Intensitas
0	0,025
1	0,100
2	0,169
2,5	0,203
4	0,313
5	0,392
6	0,447
8	0,604
10	0,739

nilai $r = 0,9998$, nilai $V_{x_0} = 1,68\%$, dengan LLOD adalah 0,215 ppm, dan nilai LLOQ adalah 0,718 ppm.



Gambar 2. Kurva Hubungan Intensitas dan Konsentrasi Baku Kerja Unsur Logam Cu

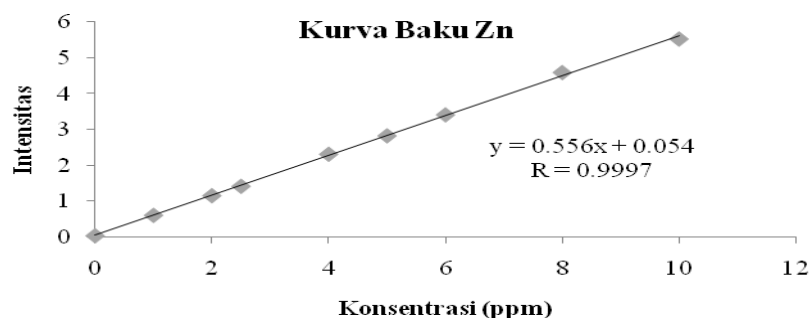
Perhitungan kurva baku Zn memberikan hasil:

Tabel 3. Kurva Baku Unsur Logam Zn

Konsentrasi (ppm)	Intensitas
0	0,039
1	0,609
2	1,158
2,5	1,420

4	2,317
5	2,830
6	3,416
8	4,598
10	5,533

nilai $r = 0,9997$, nilai $V_{x_0} = 2,17\%$, dengan LLOD adalah 0,279 ppm, dan LLOQ adalah 0,930 ppm.



Gambar 3. Kurva Hubungan Intensitas dan Konsentrasi Baku Kerja Unsur Logam Zn

Uji presisi suatu metode dapat ditentukan dengan melakukan pengamatan minimal tiga kali pada tiga kadar yang sama (Tabel 4, Tabel 5 dan Tabel 6). Presisi yang baik ditunjukkan oleh KV kurang dari 2% (Harmita, 2004).

Table 4. Presisi Intensitas dan Konsentrasi Kurva Baku Unsur Logam Pb

Konsentrasi (ppm)	Intensitas	, SD, KV	(ppm)	, SD, KV
1,0	0,089	= 0,089 SD = $5,774 \times 10^{-4}$ KV = 0,65%	1,006093835	= 1,023 ppm SD = 0,029 ppm KV = 2,86%
	0,089		1,006093835	
	0,090		1,056773965	
4,0	0,151	= 0,150 SD = 1×10^{-3} KV = 0,67%	4,14826189	= 4,098 ppm SD = 0,051 ppm KV = 1,24%
	0,150		4,09758176	
	0,149		4,04690163	
8,0	0,225	= 0,227 SD = $3,786 \times 10^{-3}$ KV = 1,67%	7,898591504	= 7,983 ppm SD = 0,192 ppm KV = 2,40%
	0,224		7,847911374	
	0,231		8,202672284	

Tabel 5. Presisi Intensitas dan Konsentrasi Kurva Baku Unsur Logam Cu

Konsentrasi (ppm)	Intensitas	, SD, KV	(ppm)	, SD, KV
1,0	0,100	= 0,1 SD = 0 KV = 0%	1,027931301	= 1,028 ppm SD = 0 ppm KV = 0%
	0,100		1,027931301	
	0,100		1,027931301	
4,0	0,313	= 0,316 SD = $3,056 \times 10^{-3}$ KV = 0,97%	4,005921595	= 4,053 ppm SD = 0,043 ppm KV = 1,05%
	0,317		4,061846296	
	0,319		4,089808646	
8,0	0,595	= 0,600 SD = $5,033 \times 10^{-3}$ KV = 0,84%	7,948612972	= 8,023 ppm SD = 0,070 ppm KV = 0,88%
	0,605		8,088424723	
	0,601		8,032500022	

Tabel 6. Presisi Intensitas dan Konsentrasi Kurva Baku Unsur Logam Zn

Konsentrasi (ppm)	Intensitas	, SD, KV	(ppm)	, SD, KV
1,0	0,603	= 0,609 SD = $5,292 \times 10^{-3}$ KV = 0,87%	0,985414049	= 0,996 ppm SD = $9,507 \times 10^{-3}$ ppm KV = 0,95%
	0,611		0,999786825	
	0,613		1,003380019	
4,0	2,328	= 2,311 SD = 0,023 KV = 0,98%	4,084543794	= 4,053 ppm SD = 0,041 ppm KV = 1,01%
	2,285		4,007290125	
	2,319		4,068374422	
8,0	4,679	= 4,647 SD = 0,028 KV = 0,60%	8,308343232	= 8,251 ppm SD = 0,050 ppm KV = 0,61%
	4,627		8,214920191	
	4,635		8,229292966	

Metode preparasi seperti destruksi basah perlu dilakukan dalam menganalisis sampel berupa makanan, dimana tujuan dari destruksi tersebut adalah untuk melepaskan ikatan logam dari matriks sampel dan membuat logam yang larut dalam air. Metode destruksi basah ini memerlukan penambahan bahan pendestruksi seperti asam nitrat, hidrogen peroksida ke dalam matriks sampel yang kemudian dilakukan pemanasan pada lemari asam.

Asam nitrat merupakan asam yang kuat dan merupakan pengoksidasi yang baik, dimana logam nitrat yang terbentuk dapat larut dalam air. Penggunaan H₂O₂ dapat meningkatkan kemampuan oksidasi serta meningkatkan kinerja disolusi dari asam nitrat (Anderson, 1991).

Pengamatan hasil preparasi sampel menunjukkan intensitas yang berada di bawah intensitas LLOD tiap unsur logam (Tabel 7), sehingga dapat disimpulkan bahwa sampel saus tomat Z ini tidak mengandung unsur logam Pb, Cu dan Zn.

Tabel 7. Analisis Kadar Unsur Logam Pb, Cu, dan Zn dalam Produk Sampel Saus Tomat Z

Konsentrasi Sampel (ppm)	Unsur Logam	Intensitas	, SD, KV (%)
20110	Pb	0,063	= 0,065 SD = 2×10^{-3} KV = 3,08
		0,067	
		0,065	
	Cu	0,024	= 0,024 SD = $5,774 \times 10^{-4}$ KV = 2,37
		0,024	
		0,025	
	Zn	0,076	= 0,076 SD = $5,77 \times 10^{-4}$ KV = 0,76
		0,076	
		0,077	
20108	Pb	0,063	= 0,064 SD = 1×10^{-3} KV = 1,56
		0,065	
		0,064	
	Cu	0,025	= 0,064 SD = $5,773 \times 10^{-4}$ KV = 2,37
		0,024	
		0,024	
	Zn	0,082	= 0,079 SD = $2,517 \times 10^{-3}$ KV = 3,17
		0,079	
		0,077	
20104	Pb	0,063	= 0,065 SD = $1,732 \times 10^{-3}$ KV = 2,66
		0,066	
		0,066	
	Cu	0,025	= 0,025 SD = $5,774 \times 10^{-4}$ KV = 2,34
		0,024	
		0,025	
	Zn	0,091	= 0,088 SD = $3,606 \times 10^{-3}$ KV = 4,10
		0,089	
		0,084	

Akurasi suatu metode dapat ditunjukkan dengan hasil % *recovery*, dimana karena pada penelitian ini sampel yang digunakan tidak mengandung unsur logam

Pb, Cu dan Zn, maka penentuan *% recovery* dilakukan dengan *placebo method*. *% Recovery* yang dihasilkan berkisar antara 84,09-91,54% untuk unsur logam Pb dengan rata-rata 88% (Tabel 8), unsur logam Cu berkisar antara 90,97-92,98% dengan rata-rata 91,89% (Tabel 9), dan unsur logam Zn berkisar antara 91,34-93,44% dengan rata-rata 92,61% (Tabel 10), dimana *% recovery* yang baik adalah antara 80-120% (Harmita, 2004). Dalam perhitungan *% recovery*, digunakan rumus:

$$\% Recovery = \frac{\text{Konsentrasi baku yang ditemukan kembali}}{\text{Konsentrasi baku yang ditambahkan}} \times 100\%$$

Tabel 8. Data *% Recovery* Unsur Logam Pb

Konsentrasi Sampel (ppm)	Konsentrasi baku yang ditambahkan (ppm)	Intensitas	Konsentrasi baku yang ditemukan kembali (ppm)	<i>% Recovery</i>	, SD, KV (%)
20731	2,0	0,103	1,715615654	85,78	= 84,09
		0,102	1,664935524	83,25	SD = 1,46
		0,102	1,664935524	83,25	KV = 1,74
20240	3,0	0,123	2,729218253	90,97	= 91,54
		0,123	2,729218253	90,97	SD = 0,98
		0,124	2,779898382	92,66	KV = 1,07
20582	5,0	0,362	4,45234267	89,05	= 88,37
		0,356	4,35098241	87,02	SD = 1,17
		0,359	4,45234267	89,05	KV = 1,33

Tabel 9. Data *% Recovery* Unsur Logam Cu

Konsentrasi Sampel (ppm)	Konsentrasi baku yang ditambahkan (ppm)	Intensitas	Konsentrasi baku yang ditemukan kembali (ppm)	<i>% Recovery</i>	, SD, KV (%)
20683	2,0	0,157	1,824858281	91,24	= 91,71
		0,160	1,866801806	93,34	SD = 1,46
		0,156	1,810877106	90,54	KV = 1,59
20596	3,0	0,219	2,691691137	89,72	= 90,97
		0,221	2,719653487	90,65	SD = 1,42
		0,225	2,775578187	92,52	KV = 1,57
20614	5,0	0,362	4,690999175	93,82	= 92,98
		0,356	4,607112124	92,14	SD = 0,84
		0,359	4,64905565	92,98	KV = 0,90

Tabel 10. Data % Recovery Unsur Logam Zn

Konsentrasi Sampel (ppm)	Baku yang ditambahkan (ppm)	Intensitas	Konsentrasi baku yang ditemukan kembali (ppm)	% Recovery	, SD, KV (%)
20155	2,0	1,106	1,889102317	94,46	= 93,05
		1,075	1,833407812	91,67	SD = 1,39
		1,090	1,860356766	93,02	KV =
20192	3,0	1,588	2,755062049	91,84	= 91,34
		1,575	2,731706288	91,06	SD = 0,43
		1,576	2,733502885	91,12	KV =
20179	5,0	2,661	4,68281058	93,66	= 93,44
		2,657	4,675624192	93,51	SD = 0,26
		2,647	4,657658223	93,15	KV =

KESIMPULAN DAN SARAN

Metode analisis unsur logam Pb, Cu dan Zn dalam saus tomat Z dari pasar tradisional A di kota Solo memberikan hasil yang memenuhi persyaratan validasi yang meliputi selektivitas dengan menggunakan panjang gelombang Pb = 283,306 nm, Cu = 324,754 nm, dan Zn = 213,856 nm; linearitas kurva baku Pb memberi nilai $r = 0,9996$ dan $V_{x_0} = 2,27\%$, kurva baku Cu memberi nilai $r = 0,9998$ dan $V_{x_0} = 1,68\%$, serta kurva baku Zn memberi nilai $r = 0,9997$ dan $V_{x_0} = 2,17\%$; LLOD dan LLOQ Pb adalah 0,291 ppm dan 0,971 ppm, Cu adalah 0,215 ppm dan 0,718 ppm, serta Zn adalah 0,279 ppm dan 0,930 ppm; presisi yang dihasilkan memenuhi persyaratan KV yaitu kurang dari 2%; sampel saus tomat yang digunakan tidak mengandung unsur logam Pb, Cu dan Zn; dan akurasi (% recovery) Pb berkisar antara 84,09-91,54% ($\bar{x} = 88\%$), Cu berkisar antara 90,97-92,98% ($\bar{x} = 91,89\%$), dan Zn berkisar antara 91,34-93,44% ($\bar{x} = 92,61\%$), sehingga dapat digunakan untuk analisis logam dalam sampel saus tomat.

Dengan hasil penelitian yang menunjukkan bahwa metode analisis yang digunakan adalah valid, maka penulis menyarankan menganalisis cemaran mikroba dan unsur logam lain seperti Sn, Hg, dan As dalam saus tomat Z, serta menyarankan untuk melakukan analisis unsur logam pada saus tomat lain terutama yang belum terdaftar.

DAFTAR RUJUKAN

- Anderson R, 1991, *Sampel Pretreatment and Separation: Analytical Chemistry by Open Learning*, John Wiley & Sons, Singapore, Chapter 3-4.
- Desrosier NW, 1988, *Teknologi Pengawetan Pangan*, Penerbit Universitas Indonesia, Jakarta, 52.
- Eaton AD, Clesceri LS, Rice EW, Greenberg AE, 2005, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21st edition, Port City Press, Maryland, 3-7.
- Ebdon L, Evans EH, Fisher AS, Hill SJ, 1998, *An Introduction to Analytical Atomic Spectrometry*, John Wiley & Sons, New York, 1-2, 78-79.
- Gandjar IG., Rohman A, 2007, *Kimia Farmasi Analisis*, Pustaka Pelajar, Yogyakarta, 299; 463-480.
- Hadi, S., 2000, *Analisis Regresi*, Jilid 1, Cetakan ke-7, Penerbit Andi, Yogyakarta, 70.
- Harmita, 2004, *Petunjuk Pelaksanaan Validasi Metode dan Cara Perhitungannya*, Majalah Ilmu Kefarmasian, Vol. I, No. 3.
- Horwitz W, Latimer GW, 2005, *Official Methods of Analysis of AOAC International*, 18th edition, Vol. 1, Gaithersburg: AOAC International, Chapter 9, 46-50.
- James CS, 1999, *Analytical Chemistry of Foods*, Aspen Publisher Inc., Maryland.
- Jasa, 2008, *Sajian Kuliner Resep Masak: Cara Pembuatan Saus Tomat*, (online), (<http://sajiankuliner.blogspot.com/2008/04/cara-pembuatan-saos-tomat.html> diakses tanggal 5-04-2012).
- Mitra S, 2003, *Sample Preparation Techniques in Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons Inc., New Jersey, Chapter 5.
- Nielsen SS, 1994, *Introduction to the Chemical Analysis of Foods*, Jones and Bartlett Publishers, Inc., USA, Chapter 8, 25.
- Palar H, 2008, *Pencemaran dan Toksikologi Logam Berat*, PT Rineka Cipta, Jakarta, Bab 3, 4, 6.
- Pearson D, 1976, *The Chemical Analysis of Foods*, Churchill Livingstone, New York, 68-100.

- Pomeranz Y, Meloan CE, 1992, *Food Analysis: Theory and Practice*, Second edition, Van Nostrand Reinhold Company, New York, Chapter 10, 34.
- Reilly C, 2002, *Metal Contamination of Food: Its Significance for Food Quality and Human Health*, Third edition, Blackwell Science, UK, Chapter 2, 3.
- Robinson JW, 1996, *Atomic Spectroscopy*, Second edition, Marcel Dekker Inc., USA, Chapter 6.
- SNI (Standar Nasional Indonesia), 2004, Saus Tomat, 01-3546-2004.
- The Center for International Environmental Law, 2008, *Lead and Cadmium Need for International Action?*, (online), (http://www.who.int/ifcs/documents/standingcommittee/lyc_09.pdf diakses tanggal 20-5-2012)
- United State Food and Drug Administration, 2011, *Reported Findings of Low Levels of Lead in Some Food Products Commonly Consumed by Children*, November 2011, (online), (<http://www.fda.gov/Food/FoodSafety/Product-SpecificInformation/FruitsVegetablesJuices/ucm233520.htm> diakses tanggal 4-05-2012)
- Widowati IM, Sastiono MD, Jusuf R MD, 2008, *Efek Toksik Logam: Pencegahan dan Penanggulangan Pencemaran*, Penerbit ANDI, Yogyakarta, Bab 1.
- Winarno, FG, 1992, *Kimia Pangan dan Gizi*, Penerbit PT Gramedia Pustaka Utama, Jakarta.
- World Health Organization, 2010, *Childhood Lead Poisoning*, WHO Document Production Service, Switzerland.
- World Health Organization, 2001, *Environmental Health Criteria 221*, (online), (http://www.who.int/ipcs/publications/221_Zinc_part_3.pdf diakses tanggal 15-05-2012)
- World Health Organization, *Chemical Risks in Food*, (online), (<http://www.who.int/foodsafety/chem/en/> diakses tanggal 4-05-2012)
- World Health Organization Europe, 2009, *Exposure of Children to Chemical Hazards in Food*, Desember 2009, (online), (http://www.euro.who.int/_data/assets/pdf_file/0004/97042/4.4.-Exposure-of-children-to-chemical-hazards-in-food-EDITED_layouted.pdf diakses tanggal 15-05-2012)

- World Health Organization, *Water Sanitation Health*, (online),
(http://www.who.int/water_sanitation_health/diseases/lead/en/ diakses tanggal 4-05-2012)
- World Health Organization, 2003, Zinc in Drinking-water Background Document for Development of WHO *Guidelines for Drinking-water Quality*, (online),
(http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/zinc.pdf diakses tanggal 15-05-2012)
- Yuwono M, Mulja M, Indrayanto G, 1999, *HPLC*, Unit Layanan Konsultasi dan Kerjasama Penelitian Fakultas Farmasi Universitas Airlangga, Surabaya.