

## Analisis Kadar Pb Dan Cu Pada Ikan Serta Saus Kemasan Kaleng terhadap Lama Penyimpanan

### *The Analysis of Pb and Cu in Canned Fish and Sauces on the Storage Time*

Hefinda Erfiandika, Asnawati\*, Anak Agung Istri Ratnadewi

Jurusan Kimia, Fakultas MIPA Universitas Jember

\*Email: asnawati08@yahoo.com

#### ABSTRACT

Lead (Pb) is pollutant that found in canned foods derived from the soldering between Can and lead. Copper (Cu) is one of material packaging can be oxidized and dissolved in acidic foods. Pb and Cu are not dangerous in little but it can cause botulism in gross. The storage time can affect the solubility of the metals. The purpose of the research to know levels Pb and Cu in fishes and sauces canned and compared with limit BPOM. BPOM's limit in canned fish for Pb is 0,3 ppm and for Cu is 5 ppm. The steps of the method are optimization the destruction method and the measurement using Atomic Absorption Spectrofometry (SSA). The result shows that the storage time give effect to the greater of metal Pb and Cu in fish and sauce. The content of metal Pb in all sample exceeded the limit of BPOM. The content of metal Cu in sample "A" does not exceed in fish and sauce. The first month of sample "B" does not exceed, but the sixth month up to the twenty fourth month exceed BPOM's limit in fish and sauce. The precision in all the measurement have on average <2 %, it shows that all the measurements are good repetition.

Keywords: Lead, Copper, Atomic Absorption Spectrofometry, fish, sauce

#### PENDAHULUAN

Sarden merupakan salah satu masakan berbahan dasar ikan dengan bumbu rempah-rempah dengan berbagai jenis rasa seperti tomat, pedas dan ekstra pedas. Sarden memiliki banyak gizi yang selayaknya sangat baik dikonsumsi. Produk olahan sarden dengan berbagai merk banyak beredar di masyarakat. Kemasan kaleng dipilih karena sifatnya yang kedap udara, mudah dibentuk, dan tidak akan mudah pecah.

Hasil beberapa penelitian menunjukkan ikan kemasan kaleng baik produksi Indonesia maupun luar negeri telah tercemar logam berat. Penelitian tersebut diantaranya; terdapat cemaran timbal (Pb) dan tembaga (Cu) pada sampel ikan kaleng di Indonesia (Tehebijuluw *et al.*, 2003), cemaran Pb dan Cd ditemukan pada ikan kemasan kaleng (Samosir, 2011), ditemukan Fe, Zn, Cu, Sn, serta Mn pada ikan kaleng di Brazil (Tarley, 2001), serta logam Fe, Zn Cu, Sn dan Mn pada ikan kemasan kaleng di Turki (Mol, 2011). Konsentrasi logam yang ditemukan sebagian melebihi ambang batas. Menurut Darmono (1995), logam timbal biasanya digunakan sebagai logam campuran dalam pematiran tutup makanan kemasan kaleng. Logam tembaga (Cu) merupakan salah satu komponen terbanyak yang digunakan sebagai bahan baku pembuatan badan kaleng (Syarif *et al.*, 1989). Kedua logam tersebut dapat larut dalam makanan terutama yang bersifat asam.

Data dari Badan Standarisasi Nasional yang mengacu pada SK Dirjen BPOM No. 03725/B/SK/VII/89 mengenai batas maksimum cemaran logam dalam makanan menetapkan batas maksimum cemaran logam untuk Pb adalah 0,3 ppm

dan 5 ppm untuk Cu. Menurut Julianti (2006) lama penyimpanan dapat mempengaruhi terjadinya korosi pada kaleng bagian dalam. Hal tersebut dapat diakibatkan pematiran tutup kaleng dengan badan kaleng yang menggunakan logam timbal (Pb) serta interaksi bahan makanan dengan logam pembentuk kaleng. Korosi dan kelarutan logam pada badan kaleng dalam makanan terutama yang bersifat asam dapat mempengaruhi kualitas makanan.

Pengujian kadar logam pada beberapa penelitian hanya menggunakan sampel ikan, dan belum ada penelitian yang mengidentifikasi logam pada saus dalam ikan kemasan kaleng tersebut. Saus tomat yang digunakan dalam sarden mengandung vitamin C (asam askorbat). Menurut Dewi (2012), penjualan sarden dengan saus tomat lebih banyak dibandingkan sarden dengan jenis saus lainnya. Saus tomat memiliki kandungan asam askorbat yang berasal dari buah tomat. Adanya asam askorbat yang banyak di dalam saus mengakibatkan semakin banyak H<sup>+</sup> untuk mengoksidasi logam dari bagian kaleng. Semakin lama waktu penyimpanan akan semakin banyak logam yang teroksidasi dan semakin banyak logam yang terlarut.

Berdasarkan hasil beberapa penelitian menunjukkan kadar logam terlarut telah melebihi ambang batas pada pengukuran sarden acak tanpa memperhatikan waktu penyimpanan. Oleh karena itu dalam penelitian ini dilakukan analisa kandungan logam pada ikan serta saus kaleng dengan variasi lama simpan.

## METODE

### Alat

Alat yang digunakan dalam percobaan ini adalah spektrofotometer serapan atom (Perkin-Elmer 5100 PC), neraca analitik (Fujitsu), alat gelas, botol semprot, karet penghisap, oven, pemanas listrik, serta mortar.

### Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah ikan kaleng jenis sarden produksi Banyuwangi merek A dan B (sampel dipilih 1, 6, 12, 18 dan 24 bulan setelah masa produksi dan dibeli dari beberapa toko), HNO<sub>3</sub> p.a. (Merck), aquades, Larutan standar Cu (Merck) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> p.a (Merck), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> p.a (Merck), Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Merck).

### Optimasi metode destruksi

Optimasi metode dilakukan dengan cara memilih metode destruksi yang menghasilkan data pengukuran terbaik. Destruksi yang dibandingkan yakni dengan destruksi kering dan destruksi basah. Destruksi kering dilakukan dengan cara menimbang 1 gram sampel kering, dimasukkan dalam kurs porselen serta ditetesi dengan 0,5 mL HNO<sub>3</sub> 14,3 M dan diabukan pada suhu 500°C selama 2 jam. Abu yang terbentuk dilarutkan dan diencerkan dengan HNO<sub>3</sub> 0,5 M pada labu ukur 25 mL hingga tanda batas. Destruksi basah dilakukan dengan melarutkan sampel kering dengan campuran HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dengan perbandingan 10:2:1 selanjutnya dipanaskan pada suhu 135°C hingga larutan agak bersih dan bening. Larutan yang terbentuk dilarutkan dan diencerkan dengan HNO<sub>3</sub> 0,5 M hingga tanda batas pada labu ukur 25 mL.

### Pengukuran kadar timbal (Pb) dan tembaga(Cu) dalam Sampel

Pengukuran kadar timbal (Pb) dan tembaga (Cu) dilakukan dengan Spektroskopi Serapan Atom dari sampel yang telah terdestruksi. Pengukuran absorbansi timbal pada panjang gelombang 283,2 nm dan pengukuran larutan sampel Cu pada panjang gelombang 324,3 nm (Tarley, 2001).

### Recovery

Larutan standar Pb 2, 3 dan 4 ppm masing-masing 2 mL dimasukkan ke dalam setiap 1 gram sampel kering pada krus porselain. Selanjutnya sampel didestruksi kering maupun destruksi basah. Konsentrasi yang didapat dihitung % recovery berdasarkan rumus berikut:

$$\% \text{ Recovery} = \frac{C_s - C_p}{C_q} \times 100 \%$$

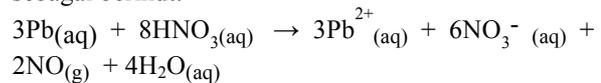
### Presisi

Penentuan presisi dilakukan dengan cara menganalisa sarden dengan 3 kali pengulangan. Pengukuran sampel setiap bulannya dilakukan dengan 3 sampel bulan dan merek yang sama namun dengan kaleng berbeda. Sementara setiap 1 sampel dilakukan 3 kali pengulangan dengan prosedur yang sama baik pada destruksi kering dan destruksi basah pada ikan maupun saus. Data yang didapat dapat ditentukan presisinya sebagai Kv (Koefisien variasi) dari simpangan baku.

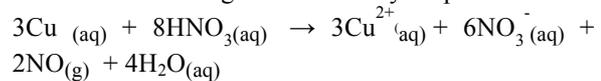
## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Optimasi metode

Optimasi metode destruksi untuk pengukuran logam Pb dan Cu dilakukan dengan membandingkan hasil pengukuran metode destruksi basah dengan destruksi kering. Perbandingan kadar logam Pb dan Cu dinyatakan dalam jumlah kering. Perbandingan metode destruksi kering dan destruksi basah adalah untuk mendapatkan metode yang optimal dalam pengukuran logam Cu dan Pb pada ikan dan saus ikan kaleng. Zat pendestruksi yang digunakan adalah HNO<sub>3</sub>. Reaksi yang terjadi pada destruksi kering dan basah dengan zat pendestruksi yang sama adalah sebagai berikut:



Sementara untuk logam Cu reaksinya seperti berikut:

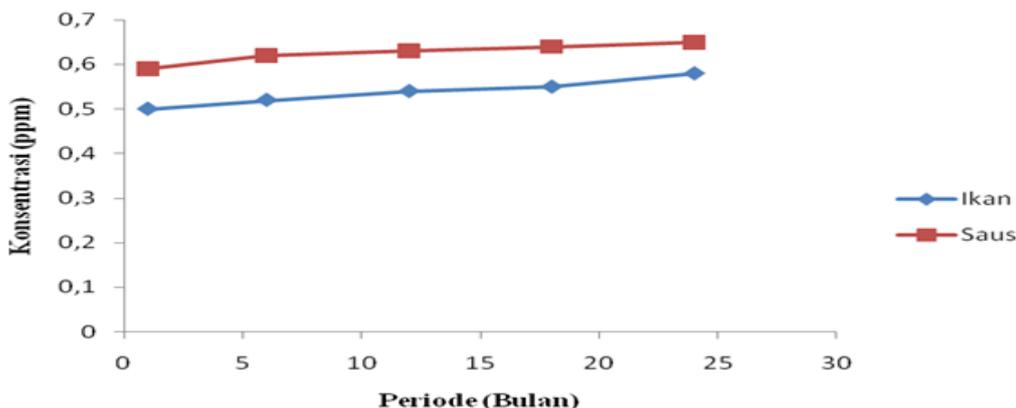


Zat pengoksidasi yang digunakan pada destruksi basah lebih banyak dibandingkan destruksi kering.

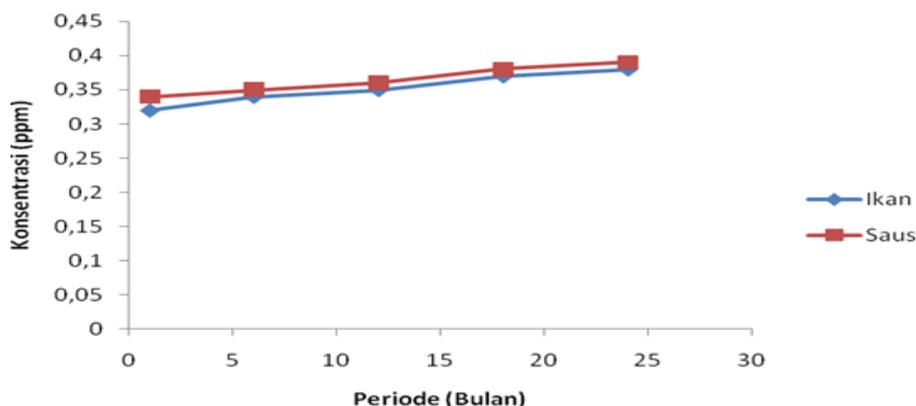
Gambar 1 menunjukkan konsentrasi logam Cu dan Pb yang optimum diperoleh dengan destruksi basah. Rendahnya kandungan logam pada saat menggunakan destruksi kering dapat disebabkan pada saat proses pengabuan dengan tanur ada sebagian dari logam yang semula terikat dengan matriks polimer seperti karbohidrat dan protein belum terdestruksi sempurna karena HNO<sub>3</sub> p.a yang digunakan hanya beberapa tetes sehingga sebagian senyawa organik masih mengikat logam Pb maupun Cu sehingga konsentrasi logam yang terdeteksi cukup kecil.

### Kadar Pb dan Cu dalam ikan dan saus sarden kemasan kaleng berdasarkan lama simpan

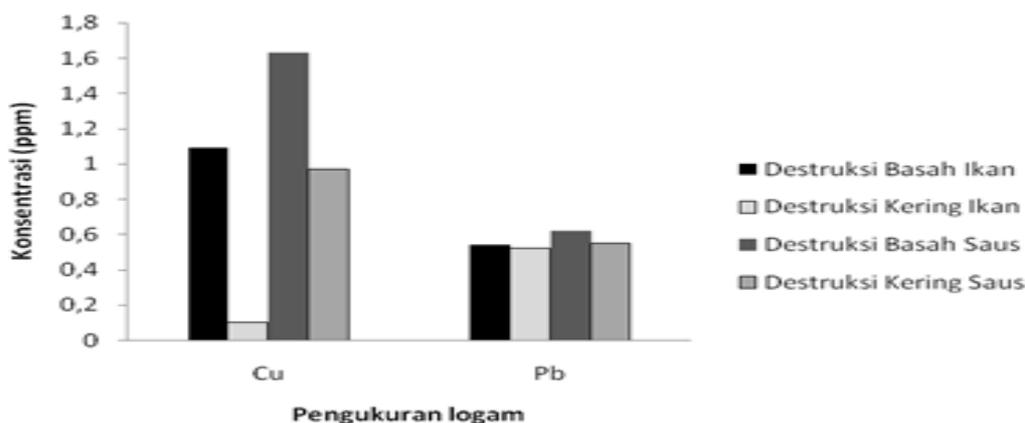
Penetapan kadar logam berat timbal (Pb) dan tembaga (Cu) dalam ikan dan saus pada sarden kemasan kaleng dilakukan secara SSA (Spektrofotometri Serapan Atom). Adanya Pb dan Cu dalam ikan dan saus dapat dikarenakan kelarutan antara bahan makanan di dalam kaleng dengan bahan pengemas kaleng.



Gambar 1. Kandungan logam Cu dan Pb ikan serta saus menggunakan metoda destruksi kering dan destruksi basah pada sarden pada 6 bulan setelah masa produksi



Gambar 2. Kadar timbal (Pb) pada 1-24 bulan setelah masa penyimpanan pada ikan dan saus merek A



Gambar 3. Kadar timbal (Pb) 1-24 bulan setelah masa penyimpanan pada ikan dan saus merek B

Menurut teori energetika kelarutan dapat terjadi apabila energi bebas Gibbs bernilai negatif. Energi bebas Gibbs berhubungan dengan potensial sel. Hubungan antara energi bebas Gibbs dengan potensial reduksi logam/potensial sel adalah sebagai berikut:

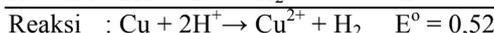
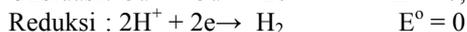
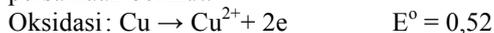
$$\Delta G = -n F E^{\circ}$$

Keterangan:

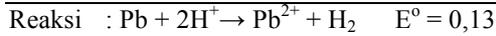
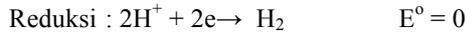
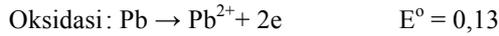
F = 9687 Colomb/ ekivalen, Faraday

n = jumlah e yang terlibat dalam reaksi redoks (Parhusip, 1997).

Reaksi potensial sel antara asam dengan logam Cu dan Pb pada bagian dalam kaleng ditunjukkan oleh persamaan berikut.



Sedangkan untuk reaksi Pb ditunjukkan oleh reaksi berikut:

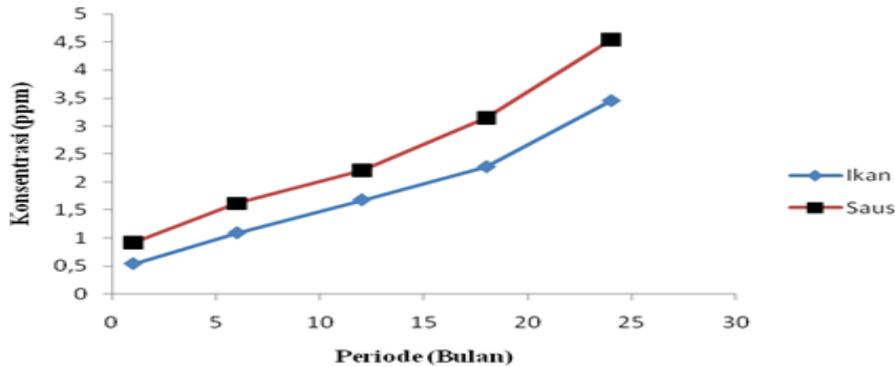


Reaksi reduksi dan oksidasi di atas dapat terjadi dikarenakan ion hidrogen ( $H^{+}$ ) pada asam askorbat yang ada di dalam saus berperan sebagai oksidator yang dapat mengoksidasi logam pada bagian dalam

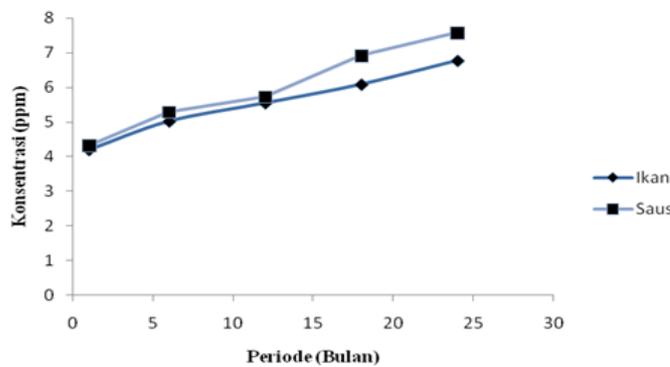
kaleng. Oleh karena  $E^{\circ}$  sel dalam reaksi oksidasi reduksi Pb dan Cu bernilai positif, maka jika dihubungkan dengan persamaan  $\Delta G = -n F E^{\circ}$  nilainya negatif. Oleh karenanya kelarutan antara Pb dan Cu dengan asam dalam bahan pangan bersifat spontan.

Kandungan logam timbal dan tembaga dalam ikan dan saus merek A dan B dapat ditunjukkan oleh gambar 2, 3, 4 dan 5.

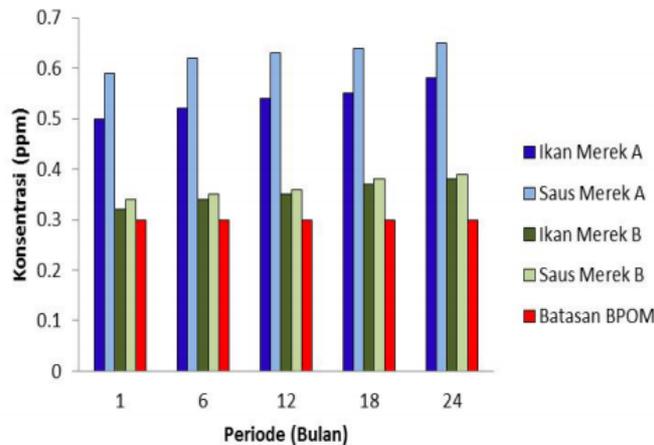
Gambar 2, 3, 4 dan 5 menunjukkan bahwa semakin lama waktu penyimpanan semakin besar kandungan logam timbal dan tembaga baik pada ikan maupun pada sausnya.



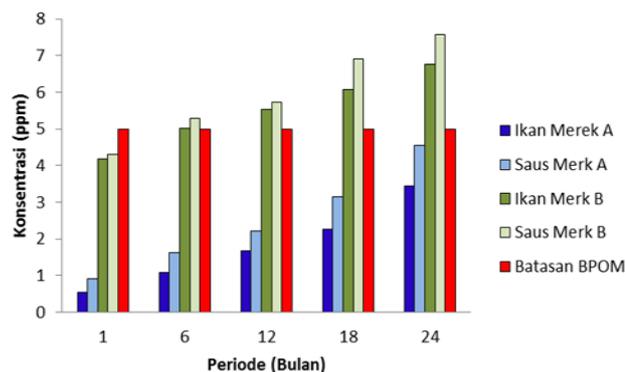
Gambar 4. Kadar tembaga (Cu) 1-24 bulan setelah masa penyimpanan pada ikan dan saus merek A



Gambar 5. Kadar tembaga (Cu) pada ikan dan saus merek A 1-24 bulan setelah masa penyimpanan



Gambar 6. Perbandingan konsentrasi Pb merek A dan B dengan BPOM



Gambar 7. Perbandingan konsentrasi Cu merek A dan B dengan BPOM

Bertambahnya kadar logam timbal (Pb) dan Tembaga (Cu) disebabkan karena semakin banyak  $H^+$  yang mengoksidasi logam dalam bahan pengemas kaleng, sehingga akan semakin banyak logam yang teroksidasi serta semakin banyak pula logam yang dapat larut dalam zat pengoksidasi. Kandungan logam pada saus juga lebih tinggi dibandingkan dengan ikan, hal ini dapat dikarenakan luas permukaan saus yang cair. Kontak antara saus yang cair dengan kemasan kaleng lebih mudah dan lebih cepat melarutkan logam dibandingkan dengan kontak antara ikan dengan kemasan kaleng serta karena bentuk ikan yang padat dan kompleks menyebabkan sulitnya kontak ikan dengan logam penyusun kaleng.

**Kandungan logam Pb dan Cu dalam batasan BPOM**

Batasan cemaran logam dalam setiap Negara berbeda-beda. Kandungan logam berat timbal dan tembaga dibandingkan dengan BPOM, hal ini dikarenakan sarden yang diuji adalah produk dalam negeri dan tersebar di wilayah dalam negeri.

Gambar 6 menunjukkan bahwa kandungan logam Pb pada ikan dan saus merk A jauh lebih tinggi dibandingkan dengan kadar ikan dan saus merk B. Berdasarkan batasan BPOM yakni 0,3 ppm untuk Pb menunjukkan bahwa semua sampel yang teruji telah melebihi ambang batas BPOM. Baik pada ikan maupun saus, dan pada ikan merk A serta merk B. Sampel Pb pada sampel bulan pertama telah melebihi ambang batas BPOM. Hal ini dapat dimungkinkan ikan yang digunakan dalam proses produksi telah tercemar logam Pb di perairan. Berdasarkan jurnal Ruaeny *et al.*(2012) terdapat cemaran Pb dan Cu dalam ikan di sekitar perairan Muncar Banyuwangi dengan jumlah yang kecil dan di bawah ambang batas BPOM. Cemaran logam dalam ikan ini jika diakumulasikan dengan oksidasi logam pada kemasan kaleng akan bertambah besar konsentrasinya, sehingga hasil yang didapat melebihi ambang batas BPOM.

Gambar 7 menunjukkan bahwa kandungan logam Cu pada ikan dan saus merk A jauh lebih kecil dibandingkan dengan kadar ikan dan saus merk B. Berdasarkan batasan BPOM yakni 5 ppm untuk Cu menunjukkan bahwa untuk sampel ikan dan saus merk A semuanya belum melebihi ambang batas.

Sementara pada ikan dan saus merk B belum melebihi ambang batas pada sampel bulan ke 1, namun mulai melebihi ambang batas pada sampel bulan ke 6 dan terus melebihi ambang batas hingga bulan ke 24. Logam dengan jumlah yang kecil dalam tubuh tidak menimbulkan dampak berbahaya bagi tubuh, namun apabila logam yang masuk dalam tubuh jumlahnya melebihi ambang batas akan mengakibatkan gejala-gejala berbahaya pada tubuh, seperti mual, muntah, bahkan kematian.

**Recovery**

Penetapan akurasi dilakukan untuk mengetahui keakuratan suatu metoda pengukuran yang digunakan dalam analisa tertentu. Tabel 1 menunjukkan perbandingan recovery destruksi basah dengan destruksi kering.

Tabel 1. Perbandingan recovery destruksi kering dan destruksi basah

| Metode           | Analisa Cu | Analisa Pb |
|------------------|------------|------------|
| Destruksi Basah  | 97,6%      | 96,3%      |
| Destruksi Kering | 95,1%      | 91,8%      |

Berdasarkan Harmita (2004), untuk analit yang ditambahkan 1-10 ppm maka rentang kesalahan yang diijinkan antara 80-110%. Nilai recovery destruksi basah yang mendekati 100%, ini menunjukkan bahwa metode destruksi basah tersebut memiliki ketepatan yang baik dalam menunjukkan tingkat kesesuaian nilai rata-rata dari suatu pengukuran yang sebanding dengan nilai sebenarnya.

**Presisi**

Presisi dalam penelitian ini dinyatakan dengan keterulangan (repeatability). Jumlah pengulangan yang dilakukan untuk pengukuran adalah tiga kali pengulangan. Metode dikatakan seksama apabila nilai Kv 2% atau kurang (Harmita,2004).

Perolehan data menunjukkan KV yang didapat menunjukkan prosentase KV < 2%. Hal ini menunjukkan bahwa analisis kadar logam Pb dan Cu dengan metode destruksi kering dan destruksi basah dalam pengujian makanan sarden kemasan kaleng

baik dalam sampel saus maupun ikannya memiliki nilai keseksamaan yang baik.

### KESIMPULAN

Lama penyimpanan mempengaruhi konsentrasi logam Pb dan Cu baik di ikan maupun sausnya dalam ikan kemasan kaleng. Jumlah logam semakin meningkat dengan bertambahnya waktu penyimpanan. Hasil analisa kandungan logam Pb dan Cu yang diperoleh jika dibandingkan dengan standar badan POM pada S.K Dirjen BPOM No. 03725/B/SK/VII/89 menunjukkan bahwa konsentrasi logam Pb pada ikan kemasan kaleng merek A dan merek B melebihi ambang batas baik pada ikan maupun sausnya. Sementara untuk konsentrasi logam Cu pada sampel A tidak melebihi ambang batas, namun pada sampel B, setelah bulan ke enam ikan dan sausnya melebihi ambang batas BPOM.

### DAFTAR PUSTAKA

- Badan Pengawas Obat dan Makanan. 2009. *Penetapan Batas Maksimum Cemaran Mikroba dan Kimia dalam Makanan*. Jakarta: Badan Pengawas Obat dan Makanan. Indonesia.
- Darmono. 1995. *Logam dan Sistem Biologi Makhluk Hidup*. Jakarta: Penerbit Universitas Indonesia.
- Dewi, D. C. 2012. Determinasi Kadar Logam Timbal(Pb) dalam Makanan Kaleng Menggunakan Destruksi Basah dan Destruksi Kering. *Alchemy*. Vol. 2(1):12-25.
- Julianti, Elisa, Mimi N. 2006. *Teknologi Pengemasan*. Sumatera: Fakultas Pertanian Sumatera Utara.
- Mol, S. 2011. Levels of Heavy Metals in Canned Bonito, Sardines, and Mackerel Produced in Turkey. *Biol Trace Elem Res* 143(2): 974-982
- Samosir, WS. 2011, Penetapan Kadar Timbal (Pb) dan Kadmium (Cd) pada Ikan Kaleng secara Spektrofotometri Serapan Atom. Tidak Diterbitkan. *Skripsi*. Medan. Universitas Sumatra Utara.
- Syarif, RS., St Ismayana B. 1989. *Teknologi Pengemasan Pangan*. Laboratorium Rekayasa Proses Pangan PAU. IPB.
- Tarley, Cesar RT, Wendell KT, Coltro, Makoto M, & Nilson E. 200. Characteristic Levels of Some Heavy Metals from Bazilian Canned Sardines (*Sardinella Braziliensis*), *J.Food Compost.Analyst*. vol.14(6): 611-617.
- Tehebijuluw, H., Eirene, GF., Samuel, S., 2013. Penentuan Kandungan Logam Cd dan Cu dalam Produk Ikan Kemasan Kaleng secara Spektrofotometri Serapan Atom. *Cakra Kimia Indonesia E-Journal of Applied Chemistry*. Vol.1(1)