

Analisis Mikroba, Timbal, Kadmium, dan Raksa pada Es Balok dan Bahan Pembuatannya

Dinny Andriany¹, Jutti Levita², Sohadi Warya², Firdha S. Maelaningsih²

¹Balai Besar Pengawasan Obat dan Makanan di Bandung, Bandung, Jawa Barat, Indonesia

²Fakultas Farmasi, Universitas Padjadjaran, Sumedang, Jawa Barat, Indonesia

Abstrak

Telah dilakukan penetapan kadar timbal, kadmium, dan raksa pada sampel es balok dan sumber air bahan baku pembuatan es balok yang berasal dari salah satu pabrik di Bandung menggunakan metode spektrofotometri serapan atom tanpa nyala. Penetapan kadar dilakukan berdasarkan persyaratan air minum yang terdapat dalam Permenkes RI No. 492/MENKES/PER/VI/2010. Hasil penelitian menunjukkan bahwa cemaran logam terbanyak yaitu es balok dari depot. Kadar timbal tertinggi dalam es balok berasal dari depot adalah 15,5 ppb dan kadar kadmium tertinggi adalah 11 ppb, sedangkan kadar timbal tertinggi pada air bahan baku adalah 4,32 ppb dan 5,77 ppb pada es balok, dan kadar kadmium tertinggi pada air bahan baku adalah 1,85 ppb, dan pada es balok sebesar 0,88 ppb. Kadar raksa tertinggi untuk air bahan baku dan es balok adalah 0,06 ppb. Dari hasil tersebut diketahui bahwa ketiga logam yang diperiksa tidak melebihi batas yang ditetapkan yaitu 10 ppb untuk timbal, 3 ppb untuk kadmium, dan 1 ppb untuk raksa.

Kata kunci: Es balok, kadmium, raksa, timbal

Determination of Microbe, Lead, Cadmium, and Mercury in Ice Blocks and in Water for Manufacture

Abstract

The determination of lead, cadmium, and mercury in water for ice block and in ice blocks from ice block factory in Bandung using flameless atomic absorption spectrophotometric method has been carried out. The experiments were based on the qualification of drinking water in Regulation of Ministry of Health Republic of Indonesia No. 492/MENKES/PER/VI/2010. Results showed that the highest concentration of lead from different storages was 15.5 ppb and cadmium was 11 ppb, both were in sample number 11, whereas the highest concentration of lead in water was 4.32 and ice block was 5.77 ppb and cadmium in water was 1.85 ppb and in ice block was 0.88 ppb, whereas mercury was 0.06 ppb both in water and ice block. Result showed that the three of metals that was measured did not exceed the regulations which were 10 ppb for lead, 3 ppb for cadmium, and 1 ppb for mercury.

Keywords: Cadmium, ice block, lead, mercury

Pendahuluan

Es balok adalah hasil pembekuan air pada suhu di bawah 0 °C. Es balok banyak digunakan untuk mengawetkan makanan seperti buah-buahan, daging, serta ikan, digunakan pada pengolahan makanan serta minuman, dapat juga dikonsumsi langsung di dalam minuman.¹ Es balok digunakan untuk dikonsumsi langsung, maka air yang digunakan sebagai bahan baku es balok haruslah air layak minum.

Air layak minum harus memenuhi syarat kesehatan yang meliputi persyaratan mikrobiologi, fisika, kimia, dan radioaktif seperti yang ditetapkan di dalam Peraturan Menteri Kesehatan Republik Indonesia (Permenkes) No. 492/MENKES/PER/VI/2010 tentang persyaratan kualitas air minum, bahwa air minum harus bersih, tidak berbau serta tidak berasa, dan kadar maksimum dari logam berat di dalam air minum yang diperbolehkan untuk timbal adalah 0,01 mg/L, untuk kadmium adalah 0,003 mg/L, dan untuk raksa adalah 0,001 mg/L.²

Logam berat (timbal, kadmium, dan raksa) jika terkandung di dalam air minum, akan terakumulasi di dalam tubuh, dapat mengakibatkan keracunan pada manusia. Ion dari logam berat akan mendenaturasi protein atau kation bervalensi banyak lainnya dari ikatan kompleks dengan protein, maka akan memengaruhi pusat katalitik enzim. Keracunan logam berat ini pada manusia dapat mengakibatkan efek negatif, yaitu timbulnya kerusakan pada jaringan, terutama jaringan hati dan ginjal.³

Menurut Peraturan Menteri Kesehatan Republik Indonesia No. 492/MENKES/PER/VI/2010 tentang persyaratan kualitas air minum, air yang akan digunakan untuk kepentingan umum wajib diuji kualitas airnya. Begitu juga halnya dengan air yang digunakan sebagai bahan baku es balok. Konsumen banyak yang tidak mengetahui apakah air yang digunakan oleh industri es balok merupakan air yang layak minum atau tidak, termasuk kandungan logam berat yang terdapat di dalamnya apakah

telah memenuhi syarat kesehatan pada Peraturan Menteri Kesehatan Republik Indonesia No.492/MENKES/PER/VI/2010 tentang persyaratan kualitas air minum.²

Metode

Alat yang digunakan pada penelitian ini adalah spektrofotometer serapan atom dan alat gelas yang biasa digunakan di laboratorium.

Sampel es balok diambil dari wilayah Kota Bandung yang dibagi menjadi empat kuadran dan dari masing-masing kuadran diambil tiga buah sampel.

Penyiapan sampel untuk parameter kandungan kadmium dan timbal dilakukan pengambilan 1 kg es balok lalu dicairkan hingga suhu 25 °C, lalu dipipet sebanyak 10 mL dimasukkan ke dalam vial plastik. Sedangkan untuk parameter kandungan raksa, diambil 1 kg es balok dan dicairkan hingga suhu 25 °C, lalu dipipet sebanyak 50 mL, kemudian dimasukkan ke dalam labu erlenmeyer 100 mL, setelah itu ditambahkan sebanyak 2,5 mL asam sulfat 96% p.a, 1 mL kalium persulfat 5%, 1 mL kalium permanganat 5%, dan 2,5 mL asam nitrat 65%. Labu erlenmeyer yang berisi bahan uji tersebut kemudian dipanaskan di atas pelat pemanas pada suhu 70 °C selama 2 jam dan didinginkan.⁴

Dalam pembuatan kurva baku, terlebih dahulu larutan baku dibuat. Larutan baku kadmium dibuat dengan pengenceran pada larutan kadmium oksida kadar 1000 ppm hingga diperoleh larutan kadmium oksida dengan kadar 10 ppb, 20 ppb, 30 ppb, 40 ppb, dan 50 ppb. Serapan masing-masing larutan diukur.

Larutan baku timbal dibuat dengan cara pengenceran dari larutan timbal nitrat 1000 ppm hingga diperoleh larutan timbal nitrat dengan kadar 50 ppb, 60 ppb, 70 ppb, 80 ppb, 90 ppb, dan 100 ppb. Kemudian serapan dari masing-masing larutan diukur.

Larutan baku raksa dibuat dengan cara pengenceran dari larutan raksa nitrat 1000 ppm hingga diperoleh larutan raksa nitrat dengan kadar 0,4 ppb; 0,8 ppb; 1,6 ppb;

dan 2 ppb kemudian serapan dari masing-masing larutan diukur.

Selanjutnya penetapan kadar logam dalam sampel dengan parameter kadmium dan timbal. Lampu katoda dipasang sesuai dengan logam yang akan ditetapkan. Pilih program yang sesuai dengan logam yang akan ditetapkan, lalu sampel dimasukkan dalam batang grafit, ditambahkan asam fosfat 1% berfungsi sebagai *modifier*. Instrumen dikondisikan nol. Serapan dan konsentrasi sampel yang akan ditetapkan dicatat.

Kemudian dilakukan penetapan kadar logam dalam sampel dengan parameter raksa. Lampu katoda raksa dipasang, lalu dilakukan pengaturan panjang gelombang maksimum. Pada sampel yang akan diukur ditambahkan timah diklorida sebanyak 3 mL dikocok. Sampel dimasukkan ke dalam alat *mercury analyser*, serta instrumen dikondisikan nol. Serapan yang diperoleh dicatat.

Ketelitian merupakan ukuran yang menunjukkan derajat kesesuaian antara hasil uji individual. Cara pengukur melalui penyebaran hasil individual dari rata-rata jika prosedur diterapkan secara berulang pada sampel-sampel yang diambil dari campuran yang homogen. Ketelitian dari alat dilakukan dengan mengukur serapan larutan baku masing-masing logam dengan replikasi lima kali, kemudian tentukan serapan rata-rata dan simpangan baku dari masing-masing logam. Hitung ketelitian alat dengan persamaan:

$$\text{Ketelitian alat} = 100\% \times \left(\frac{1 - SB}{\bar{A}} \right)$$

Di mana SB adalah simpangan baku, dan \bar{A} adalah serapan rata-rata.⁵

Batas deteksi adalah jumlah terkecil dari analit dalam sampel yang dapat dideteksi, yang masih memberikan respon signifikan dibandingkan dengan blanko. Batas deteksi ditentukan dengan mengukur serapan dari konsentrasi larutan blanko dengan replikasi pengukuran 10 kali sehingga diperoleh hasil rata-rata dari pengukuran serta simpangan baku, lalu dihitung dengan persamaan:

$$\text{Batas deteksi} = \frac{k \times SB}{a}$$

Di mana SB adalah simpangan baku, $k=3$, dan a adalah garis linier (kepekaan arah) dari kurva antara serapan terhadap konsentrasi.⁵

Analisis data digunakan *software* statistik Minitab 6.0 *for Windows*, dengan menggunakan rancangan percobaan dua faktor pada *General Linear Model*. Jenis logam dan tempat digunakan sebagai faktor, kadar sebagai respon. Model ditulis sebagai berikut:

$$Y_{ij} = \mu + \alpha_i + \beta_j + (\alpha\beta)_{ij} + \varepsilon_{ij}$$

Di mana Y_{ij} merupakan respon berupa kadar logam pada taraf ke i hingga ke j , μ adalah rataan umum, α_i adalah pengaruh faktor jenis logam, β_j adalah pengaruh faktor jenis tempat, ε_{ij} adalah galat.

Hasil

Penetapan ketelitian alat dilakukan dengan cara mengukur serapan larutan baku timbal (Pb), kadmium (Cd), dan raksa (Hg) sebanyak 5 kali. Hasil ketelitian alat untuk timbal sebesar 99,26%; kadmium 99,78%; dan raksa sebesar 97,14%.

Hasil perhitungan persamaan regresi linier untuk kurva baku memberikan harga koefisien korelasi dengan rentang antara 0,996–0,999 untuk logam timbal; logam kadmium 0,995–0,999; dan 0,992–1 untuk logam raksa.

Hasil penetapan kadar logam dari sampel sampel air bahan baku dapat dilihat pada Tabel 1 dan hasil penetapan kadar logam dari sampel es balok ditunjukkan pada Tabel 2.

Batas deteksi ditentukan dengan mengukur serapan dari konsentrasi larutan blanko dengan replikasi pengukuran 10 kali sehingga diperoleh hasil rata-rata pengukuran dan simpangan baku. Nilai batas deteksi pada pengukuran timbal adalah 0,634 ppb, kadmium 0,163 ppb, dan raksa 0,057 ppb. Perbandingan kadar logam pada setiap tempat dapat dilihat pada Gambar 1.

Tabel 1 Hasil Penetapan Kadar Logam dari Sampel Air Bahan Baku

Minggu		Timbal (Pb)		Kadmium (Cd)		Raksa (Hg)	
		Pipa		Pipa		Pipa	
Hari		I	II	I	II	I	II
I	1	3,45	1,75	1,37	1,44	<0,06	<0,06
	2	3,22	1,85	1,42	1,85	<0,06	<0,06
II	1	2,63	2,15	1,21	1,07	<0,06	<0,06
	2	2,98	1,69	1,36	0,79	0,06	<0,06
III	1	1,90	1,94	1,29	0,70	<0,06	<0,06
	2	1,66	1,87	0,68	0,95	<0,06	<0,06
IV	1	2,36	1,62	0,64	0,56	<0,06	<0,06
	2	4,32	1,83	0,66	0,68	0,06	<0,06

Pembahasan

Berdasarkan hasil pengujian ketelitian alat, alat spektrofotometer serapan atom *graphite furnace* yang digunakan memiliki ketelitian yang baik. Persentase ketelitian alat yang semakin tinggi (mendekati 100%), menunjukkan tingkat ketelitian yang semakin baik.⁵

Nilai batas deteksi untuk logam timbal adalah 0,634 ppb, nilai ini memenuhi syarat nilai batas deteksi timbal pada instrumen spektrofotometri serapan atom *graphite furnace* yaitu 0,025 ppb.⁶ Nilai batas deteksi untuk logam kadmium adalah 0,163 ppb, nilai ini memenuhi syarat nilai batas deteksi kadmium pada alat spektrofotometri serapan atom *graphite furnace* yaitu 0,00036 ppb.⁶ Nilai batas deteksi untuk logam raksa adalah 0,057 ppb, nilai tersebut memenuhi syarat dari nilai batas deteksi raksa pada instrumen spektrofotometri serapan atom *graphite furnace* yaitu 0,04 ppb.⁶

Pengukuran sampel ini dilakukan dengan menggunakan instrumentasi spektrofotometer serapan atom *graphite*

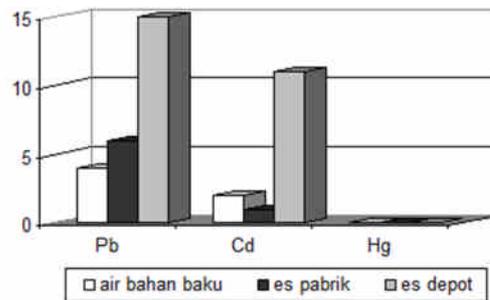
furnace yang memiliki sensitivitas lebih tinggi daripada spektrofotometer serapan atom dengan nyala, karena pengukuran sampel dilakukan dalam satu waktu, sedangkan spektrofotometer serapan atom dengan nyala di mana pengukuran sampel dilakukan selama proses penyemprotan sampel ke dalam nyala hingga didapatkan serapan yang tetap.⁷

Sensitivitas dari alat spektrofotometer serapan atom *graphite furnace* berkurang dengan bertambahnya pemakaian batang grafit karena lapisan pirolisis dari batang grafit akan terlepas secara perlahan akibat pemanasan pada suhu yang tinggi sehingga atom-atom lain dapat masuk ke dalam batang grafit.⁸

Modifier yang ditambahkan pada penetapan kadar timbal dan kadmium adalah asam fosfat 1%, dimaksudkan untuk Meningkatkan suhu pada atomisasi puncak dan hasil penelitian diketahui bahwa suhu pada atomisasi puncak untuk logam timbal dan kadmium meningkat. Suhu logam timbal pada atomisasi puncak meningkat dari suhu 800 °C menjadi 940 °C dengan penambahan *modifier*. *Modifier* juga dapat

Tabel 2 Hasil Penetapan Kadar Logam dari Sampel Es Balok

Pengambilan ke-		Timbal (Pb)		Kadmium (Cd)		Raksa (Hg)	
		Es		Es		Es	
		I	II	I	II	I	II
I	1	2,76	3,17	0,88	0,12	0,06	0,06
	2	3,92	3,80	0,70	0,16	0,06	<0,06
Rata-rata		3,34	3,49	0,79	0,14	0,06	0,06
III	1	4,98	3,14	0,28	0,44	0,06	0,06
	2	5,77	4,15	0,36	0,29	0,06	0,06
Rata-rata		5,38	3,65	0,32	0,37	0,06	0,06



Gambar 1 Perbandingan Kadar Logam pada Setiap Tempat

berperan untuk mengurangi volatilitas dari timbal dan kadmium agar dapat dihasilkan puncak atomisasi tunggal.

Untuk beberapa logam yang memiliki sifat volatilitas, maka perlu dilakukan modifikasi secara kimia dengan cara penambahan *modifier* untuk menghindari timbulnya serapan atomik dan non-atomik yang berulang dengan cara menggeser suhu atomisasi ke suhu yang lebih tinggi, meminimalkan zat-zat nonatomik sebelum proses atomisasi, dengan meningkatkan proses pengabuan, meningkatkan sifat sensitivitas analisis karena puncak yang muncul adalah puncak tunggal yang tajam bukan puncak lebar yang merupakan hasil dari dekomposisi dan atomisasi dari spesies molekuler yang berbeda di dalam sampel.⁹

Terhadap hasil kadar yang didapat dari penetapan kadar dengan menggunakan alat spektrofotometer serapan atom *graphite furnace* dan *mercury analyzer unit*, lalu dilakukan analisis statistik menggunakan rancangan percobaan dua faktor pada *General Linear Model* dengan *software* statistik *Minitab 6.0 for Windows* dan uji lanjut *Tukey* dengan *SPSS Version 11*.

Berdasarkan hasil pengujian statistik menggunakan ANAVA, dengan H_0 bahwa tidak terdapat perbedaan kadar yang nyata dari logam karena adanya interaksi jenis logam dan tempat, serta hipotesa alternatif (H_1) bahwa terdapat perbedaan kadar yang nyata dari logam karena adanya interaksi jenis logam dan waktu. Dari perhitungan diperoleh nilai taraf signifikan sebesar 0,000. Dengan mengambil nilai $\alpha=0,05$, maka nilai signifikansi $0,000 < \alpha = 0,05$ yang

menyebabkan H_0 ditolak, berarti bahwa peneliti memiliki keyakinan 95% terdapat perbedaan kadar yang nyata dari masing-masing logam karena adanya interaksi jenis logam dan tempat.

Dari perhitungan pada jenis logam, didapatkan nilai taraf signifikan sebesar 0,000. Dengan mengambil nilai $\alpha=0,05$, maka nilai signifikansi $0,000 < \alpha = 0,05$ yang menyebabkan H_0 ditolak, berarti bahwa peneliti memiliki keyakinan 95% terdapat perbedaan kadar yang nyata antara masing-masing jenis logam, artinya bahwa logam timbal, kadmium dan raksa memiliki kadar yang tidak sama. Jika dilakukan pengujian lanjutan dengan uji *Tukey* maka dapat diketahui ketiga jenis logam tersebut yaitu timbal, kadmium dan raksa memiliki kadar yang berbeda, berikut hasil uji *Tukey* untuk jenis logam terhadap kadarnya.

Berdasarkan analisis dari varian tempat pengambilan sampel, nilai taraf signifikan sebesar 0,000. Dengan nilai $\alpha=0,05$, maka nilai signifikansi $0,000 < \alpha = 0,05$ yang akan menyebabkan H_0 ditolak, berarti bahwa peneliti memiliki keyakinan 95% terdapat perbedaan kadar yang nyata dari masing-masing logam setiap tempat pengambilan sampel (depot es balok).

Dari Gambar 1, terlihat bahwa rata-rata kadar tertinggi logam timbal, kadmium, dan raksa terdapat pada sampel es balok yang berasal dari depot es balok yang telah diteliti sebelumnya, yaitu masing-masing sebesar 15,5 ppb untuk logam timbal, 11 ppb logam kadmium, dan 0,145 ppb logam raksa. Kadar tertinggi untuk air bahan baku sebesar 4,32 untuk logam timbal, 1,85 ppb untuk logam kadmium, dan 0,065 ppb

untuk logam raksa, sedangkan yang pada sample es balok yang berasal dari pabrik kadar tertinggi untuk logam timbal sebesar 5,77 ppb, 0,88 ppb untuk logam kadmium, dan 0,006 ppb untuk logam raksa.

Hal ini menunjukkan bahwa kadar sampel es balok yang berasal dari depot es balok yang telah diteliti sebelumnya lebih tinggi dari sampel yang berasal dari pabrik es dan air sebagai bahan bakunya. Artinya, kontaminasi diduga berasal dari udara pada saat es tersebut didistribusikan, dan juga pada saat kondisi penyimpanan es balok di masing-masing depot es balok.

Perbedaan yang utama dari metode spektrofotometri serapan atom tanpa nyala adalah pada proses pengukuran sampel. Pada atomisasi tanpa nyala, sampel diukur pada satu waktu, sedangkan pada atomisasi dengan nyala kondisi di mana sampel dimasukkan secara terus-menerus, serta pengukuran sampel dilakukan selama selang waktu pemasukkan sampel. Metode spektrofotometri serapan atom tanpa nyala menggunakan batang grafit merupakan tempat pemasukkan sampel yang akan ditentukan.¹⁰

Simpulan

Dari hasil penelitian terhadap sampel air bahan baku dan es balok yang berasal dari pabrik es balok di Kota Bandung, sebagai salah satu kemungkinan sumber cemaran logam timbal, kadmium, dan raksa pada es balok yang berasal dari depot es balok. Didapatkan hasil kadar timbal tertinggi dalam air bahan baku adalah 4,32 ppb dan pada es balok sebesar 5,77 ppb, sedangkan kadar kadmium tertinggi adalah 0,06 ppb. Seluruh kadar logam berat dalam sampel air bahan baku dan es balok yang berasal dari pabrik es balok, berada di bawah kadar es balok yang berasal dari depot es balok.

Berdasarkan Permenkes RI No.492/MENKES/PER/VI/2010 kandungan rata-rata timbal, raksa dan kadmium pada seluruh sampel air bahan baku dan es

balok di pabrik tidak melebihi batas yang telah ditetapkan.

Daftar Pustaka

1. Hadi B, Bahar E, Semiarti R. Uji bakteriologis es batu rumah tangga yang digunakan penjual minuman di pasar lubuk buaya Kota Padang. 2014;3(2):119–122
2. Departemen Kesehatan RI. Permenkes Republik Indonesia No. 492/MENKES/PER/VI/2010. Persyaratan kualitas air minum. Jakarta: Departemen Kesehatan Republik Indonesia; 2010.
3. Agustina T. Kontaminasi logam berat pada makanan dan dampaknya pada kesehatan. Teknubuga. 2010;2(2):53–65.
4. Badan Standardisasi Nasional 01-3554-2006. Cara uji air minum dalam kemasan. Jakarta: Badan Pengawasan Makanan dan Minuman; 2006.
5. Harmita. Petunjuk pelaksanaan validasi metode dan cara perhitungannya. Majalah Ilmu Kefarmasian. 2004;1(3): 117–135.
6. Firmansyah MA, Sabikis, Utami PI. Analisis kadar logam berat timbal di mata air Pegunungan Guci dengan metode spektrofotometri serapan atom. Pharmacy. 2012;9(3):100–110.
7. Bakurdere S, Yaroglu T, Tırık N, Demiröz M, Fidan AK, Maruldaı O, et al. Determination of As, Cd, and Pb in tap water and bottled water samples by using optimized GFAAS system with Pd-Mg and Ni as matrix modifiers. Journal of Spectroscopy. 2013; 1–7.
8. World Health Organization. Brief guide to analytical methods for measuring lead in blood. WHO Library Cataloguing in Publication Data; 2011.
9. Elsherif K. Simultaneous determination of trace elements using multi-element graphite furnace atomic absorption spectrometry. (dissertation). German: Universität Duisburg-Essen; 2008

10. Dakashev AD, Pavlov SV, Stancheva KA. Flame atomic absorption spectrometry based on self-absorption in the flame and using the flame as a light emission source. *Advances in Analytical Chemistry*. 2012;2(4): 37–40.