

Bab VI Hasil dan Pembahasan

VI.1. Pengambilan Sampel

Sampel ikan diambil dari daerah Palabuhanratu, Kabupaten Sukabumi, karena daerah tersebut merupakan salah satu daerah penghasil ikan segar maupun olahan terbesar di daerah Jawa Barat. Salah satu produk ikan olahan yang di produksi masal yaitu ikan olahan pindang yang di distribusikan ke seluruh daerah Kabupaten Sukabumi, Kota Bogor, Cianjur dan Bandung.

Sampel yang dijadikan penelitian diambil dari lima produsen ikan pindang yang berbeda, dengan jenis ikan dan cara pengolahan yang relatif sama. Dari kelima produsen tersebut ikan di bungkus dengan satu jenis kertas yang sama, yaitu kertas kuning dengan tulisan tinta hitam.

Sampel ikan pindang yang dipilih adalah ikan pindang tongkol dengan berat rata-rata 200 gram, karena ikan pindang tongkol berukuran kecil atau dengan berat sekitar 200 gram ini adalah ikan yang paling banyak di produksi dan dipasarkan. Sekitar 70% ikan pindang yang diolah adalah ikan pindang yang berukuran kecil.

Sampel kertas koran diambil dan dikumpulkan dari produsen ikan pindang. Kertas koran yang dijadikan sampel simulasi adalah kertas koran kuning yang bertinta hitam karena kertas koran jenis ini adalah kertas koran yang paling sering digunakan sebagai pembungkus ikan pindang karena sifatnya yang tidak rusak ketika proses perebusan.

VI.2. Pembuatan Larutan Standar Induk Timbal 1000 bpj

Pembuatan larutan induk timbal bertujuan untuk menghindari penimbangan secara berulang setiap kali akan membuat larutan standar timbal sehingga akan meminimalisir kesalahan. Pembuatan Larutan standar induk timbal 1000 bpj dibuat dengan cara menimbang dengan seksama 79,92 mg timbal nitrat dimasukkan ke dalam labu ukur 50 mL kemudian di di tambahkan sampai HNO_3 0,1 N. Penggunaan pelarut HNO_3 0,1 N karena HNO_3 yang membentuk ikatan yang stabil dengan ion pb dengan membentuk ikatan $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Dari larutan standar timbal 1000 bpj kemudian diencerkan menjadi larutan standar timbal 10 bpj dengan cara mempipet 0,1 mL larutan standar timbal 1000 bpj dimasukkan ke labu ukur 10 mL dan di di tambahkan sampai HNO_3 0,1 N sampai tanda batas.

VI.3 Validasi Metode

VI.3.1 Uji Spesifisitas/Selektifitas

Pengukuran dilakukan dengan lampu *hollow cathode lamp* Pb dengan kekuatan 10 uA. Tipe nyala udara-asetilen dengan laju alir masing-masing 10,0 L/menit dan 2,0 L/menit. Tinggi burner 2,0 mm dan panjang gelombang 217 nm.

VI.3.2. Batas Deteksi Dan Batas Kuantifikasi

Tabel VI.1 Nilai Batas Deteksi dan Batas Kuantifikasi

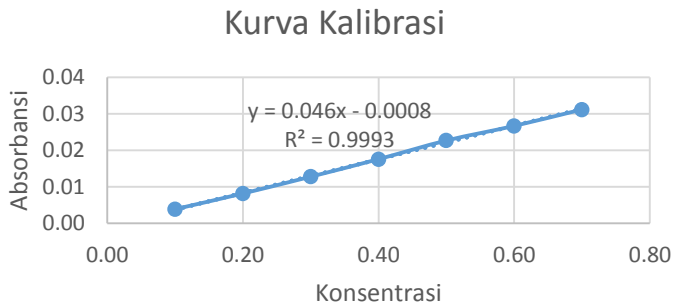
Standar	Absorbansi	y'	$(y-y')$	$(y-y')^2$
Standar 1	0,0039	0,0040	-0,0001	0,00000001
Standar 2	0,0082	0,0085	-0,0003	0,00000016
Standar 3	0,0128	0,0131	-0,0003	0,00000009
Standar 4	0,0176	0,0177	-0,0001	0,00000001
Standar 5	0,0227	0,0223	0,0005	0,00000025
Standar 6	0,0267	0,0268	-0,0001	0,00000001
Standar 7	0,0312	0,0314	-0,0002	0,00000001
			$\Sigma(y-y')^2$	0,00000054
			Sy/x	0,000329
BD	BK	SX_0	VX_0	
0,0214	0,0662	0,0067	0,0168	

Batas deteksi (LoD) adalah parameter uji batas dengan jumlah analit terkecil dalam sampel yang dapat terdeteksi dan masih memberikan respon signifikan dibandingkan dengan blanko. Nilai batas deteksi yang diperoleh dari pembuatan kurva standar timbal adalah 0,02143 bpj artinya apabila konsentrasi timbal yang terukur dalam instrument $> 0,02143$ bpj, maka dapat dipastikan bahwa sinyal tersebut berasal dari logam timbal (Pb). Sebaliknya, apabila konsentrasi timbal (Pb) yang terukur dalam instrument berada dibawah batas deteksi, maka sinyal yang ditangkap oleh alat sepenuhnya berasal dari pengganggu (*noise*). (Harmita, 2004)

Batas kuantifikasi (LoQ) merupakan konsentrasi atau jumlah terendah dari analit yang masih dapat ditentukan sehingga memenuhi kriteria akurasi dan presisi,. Nilai batas kuantifikasi yang diperoleh pada pembuatan kurva standar timbal adalah 0,0662 bpj.

VI.3.3 Uji Linearitas

Uji linieritas dilakukan dengan membuat grafik hubungan antara konsentrasi dan absorbansi dari data kurva kalibrasi, seperti gambar VI.1



Gambar VI.1. Grafik Kurva Kalibrasi Pb dalam HNO_3 0,1 N

Berdasarkan Gambar VI.1 didapatkan persamaan linear $y = 0,046x - 0,0008$, dimana y adalah absorbansi, b adalah slope, x adalah konsentrasi dan a adalah intersep. Hasil pengukuran kurva kalibrasi sesuai dengan hukum Lambert-Beer karena nilai linearitas yang diperoleh telah memenuhi syarat yang ditetapkan yaitu $R^2 > 0,98$, artinya alat instrument Spektrofotometer serapan atom (SSA) dalam

kondisi baik dan persamaan garis yang diperoleh dapat digunakan untuk menghitung konsentrasi sampel.

VI.3.4. Uji Akurasi

Pada penelitian ini akurasi dilakukan dengan mengadisi baku ke dalam sampel ikan dengan tiga tingkat konsentrasi (0,15; 0,2; 0,25 µg/mL) yang akan dinyatakan dalam persen akurasi dari baku yang ditambahkan. Sampel yang telah diadisi dengan baku standar kemudian di destruksi menggunakan metode destruksi kering. Hasil destruksi kemudian diukur menggunakan Spektrofotometer serapan atom pada panjang gelombang 217 nm.

Tabel. VI.2 Data Penentuan Akurasi Timbal

No	Konsentrasi (ug/mL)	Recovery (%)	Rata-rata ± SD	Faktor koreksi
1	0,15	96,6184	97,6919 ± 3,3521	0,0102
		95,0081		
		101,4493		
2	0,2	97,8261	99,4363 ± 1,8448	0,0101
		99,0338		
		101,4493		
3	0,25	97,5845	99,5169 ± 2,5562	0,0100
		98,5507		
		102,4155		

Berdasarkan hasil yang didapatkan, rata-rata persen perolehan kembali (*recovery*) sebesar 97,6919-99,5169%. Perolehan kembali yang didapatkan berkurang, namun masuk di dalam rentang yang ditentukan yaitu 80-110%.

VI.3.5. Uji Presisi

Uji Presisi dilakukan dengan menghitung respon dari pengulangan injeksi sampel paling sedikit 6 replika sampel yang diambil dari campuran sampel dengan matriks yang homogen, yaitu sampel standar adisi 0,2 bpj. Kriteria presisi dinyatakan dengan koefisien variansi (%KV), yaitu 2% atau kurang. (Harmita, 2004)

Tabel. VI.3 Data Penentuan Presisi Timbal Adisi 0,2 bpj

Pengulangan	Absorbansi	Konsentrasi (ug/mL)
1	0,0130	0,1957
2	0,0131	0,1981
3	0,0133	0,2029
4	0,0132	0,2005
5	0,0131	0,1981
6	0,0131	0,1981
Rata-rata		0,1989
SD		0,0025
%kv		1,254

Berdasarkan hasil yang diperoleh dari uji presisi dapat dinyatakan bahwa metode yang digunakan mendapatkan hasil keterulangan yang baik dengan nilai koefisien variansi sebesar 1,254 %.

VI.4. Pembuatan Sampel Uji Migrasi Pb Pada Kertas Koran Terhadap Ikan Pindang

Sampel ikan pindang simulasi menggunakan ikan dengan jenis dan berat yang sama dengan sampel yang berada di pasaran. Sampel pindang simulasi dibedakan atas ikan yang kontak dengan kertas koran dan ikan yang tidak kontak dengan kertas koran (kontrol).

Sampel ikan pindang simulasi yang kontak dengan kertas koran maupun kontrol dibuat dengan cara ikan segar yang telah dibersihkan kemudian di rebus menggunakan 2 liter air selama 3 jam. Sampel simulasi ikan pindang ini dibuat untuk mengetahui jumlah migrasi timbal dari kertas koran sebagai pembungkus terhadap ikan pindang yang dibungkusnya.

VI.5. Preparasi Sampel

VI.5.1 Destruksi Sampel Kertas Koran

Destruksi sampel kertas koran dilakukan dengan metode destruksi kering dengan cara 1 lembar kertas koran yang biasa digunakan untuk pembungkus ikan pindang ditimbang 1,95 gr. Masukkan ke tabung krus dan didestruksi selama 6 jam. Setelah 6 jam sampel di tambahkan 5 mL HNO_3 65%, uapkan di atas *hotplate* sampai kering. Setelah abu terbentuk sempurna kemudian larutkan dengan HNO_3 0,1 secukupnya. Saring dengan filter membran 0,45 μL dan masukkan ke labu 10 mL, di tambahkan sampai HNO_3 0,1 N sampai tanda batas.

Senyawa Pb yang terkandung dalam kertas koran yang betinta dapat berupa senyawa PbS , PbCO_3 , Pb_3O_4 , atau PbCrO_4 . (BPOM, 2011)

VI.5.2 Destruksi Sampel Ikan Pindang

Destruksi kering dilakukan dengan cara sampel digerus menggunakan mortir untuk mendapatkan campuran homogen atau representatif dari seluruh bagian ikan. Ikan yang telah digerus kemudian ditimbang 5 gram dalam cawan porselein yang ditara terlebih dahulu. Berat (w) sampel dicatat kemudian masukkan ke *muffle furnace*. Sampel di destruksi selama 18 jam pada suhu 450°C . Setelah 18 jam sampel ditambahkan 1 mL HNO_3 65%. HNO_3 merupakan oksidator kuat.

Setelah ditambahkan HNO_3 , sampel diuapkan diatas hotplate sampai kering, kemudian sampel dimasukkan kembali ke dalam *muffle furnace* dan destruksi kembali selama 3 jam untuk mendapatkan abu yang putih dan hasil destruksi yang sempurna. Setelah 3 jam di destruksi kembali, sampel kemudian ditambahkan HCl sebanyak 5 mL. HCl sebagai destruktur akan menghancurkan bagian sampel yang tidak terdestruksi.

Setelah ditambahkan 5 mL HCl pekat kemudian sampel diuapkan kembali diatas *hot plate* sampai kering. Setelah kering, sampel kemudian di bilas HNO_3 0,1 N sebanyak 5 mL, saring dengan filter membran 0,45 μL lalu masukkan ke labu takar 10 mL dan di tambahkan HNO_3 0,1 N sampai tanda batas.

Penambahan masing-masing asam mempunyai tujuan tersendiri, HNO_3 sebagai agen pereduksi utama karena HNO_3 merupakan pelarut logam yang baik. Pb teroksidasi oleh HNO_3 sehingga menjadi larut. Sementara, HCl bertindak sebagai oksidator untuk membantu HNO_3 mendekomposisi matriks organik. Pb yang terkandung dalam senyawa

organik berupa $\text{Pb}(\text{CH}_2\text{O})_2$, sehingga reaksi yang terjadi pada saat proses destruksi adalah :



Pada proses pemanasan, terjadi perubahan warna yang semula pudar menjadi berwarna cokelat dan terjadi perubahan fasa, yaitu dari fasa cair menjadi fasa gas. Warna cokelat dan uap yang terbentuk dimungkinkan dari proses perombakan senyawa organik, sehingga senyawa organik yang akan mengganggu proses analisis akan hilang.

VI.6 Pengukuran Kadar Logam Timbal

VI.6.1 Pengukuran Logam Timbal dalam Kertas Koran

Tabel VI.4 Kadar Timbal dalam Sampel Kertas Koran

Berat	Absorbansi	Konsentrasi ($\mu\text{g/mL}$) $\pm$ SD	Kadar (mg/kg)
	0,0057		
1,94	0,0060	$0,1449 \pm 0,0033$	0,7431
	0,0059		

Pengukuran kadar logam berat timbal pada sampel kertas koran dilakukan dengan cara satu lembar sampel di destruksi dengan menggunakan destruksi kering. Satu lembar kertas koran yang digunakan sebagai pembungkus ikan pindang mempunyai berat rata-rata 1,94 g. Pengukuran pada sampel kertas koran ini untuk memastikan bahwa sampel kertas koran yang digunakan sebagai

pembungkus ikan mengandung logam berat timbal, agar dapat diketahui terjadi atau tidaknya migrasi dari kertas sebagai pembungkus terhadap sampel ikan pindang. Berdasarkan hasil pengukuran, kertas koran mengandung 0,7431 mg/kg logam berat timbal.

VI.6.2 Pengukuran Logam Timbal dalam Sampel Uji Migrasi Pb pada Kertas Koran Terhadap Ikan Pindang

Sampel ikan pindang uji migrasi menggunakan satu jenis ikan yang sama yaitu adalah ikan tongkol dengan berat rata-rata 200 gram. Kedua sampel didiamkan selama 3 hari, dan di destruksi dengan destruksi kering.

Tabel VI.7 Kadar Timbal dalam Sampel Ikan Pindang Uji Migrasi

Nama	Absorbansi	Konsentrasi (ug/mL) ± SD	Kadar (mg/kg)
Sampel tidak kontak	0.0024	0,0761 ± 0,0058	0,1516
	0,0029		
	0,0028		
Sampel kontak	0,0065	0,1507 ± 0,0003	0,3008
	0,0061		
	0,0058		
Migrasi			20,08%

Berdasarkan tabel VI.7 dapat diketahui terdapat peningkatan kadar timbal pada sampel yang kontak dengan kertas koran dibandingkan dengan sampel yang tidak kontak dengan kertas koran. Jumlah logam

timbal yang termigrasi dari kertas koran terhadap ikan pindang adalah 20,08%. Hal tersebut dapat disebabkan oleh adanya proses pemanasan dan kontak langsung dari kertas koran sebagai pembungkus terhadap ikan pindang.

VI.6.3 Pengukuran Logam Timbal dalam Sampel Ikan di Pasaran

Tabel VI.8 Kadar Timbal dalam Sampel Ikan Pindang di Pasaran

Nama	Absorbansi	Konsentrasi (ug/mL) $\pm$ SD	Kadar (mg/kg)	Keterangan
Sampel 1	0,0042	0,1123 $\pm$ 0,0033	0,2233	TMS
	0,0045			
	0,0044			
Sampel 2	0,0046	0,1188 $\pm$ 0,0025	0,2371	TMS
	0,0046			
	0,0048			
Sampel 3	0,0053	0,1290 $\pm$ 0,0032	0,2575	TMS
	0,0050			
	0,0051			
Sampel 4	0,004	0,1058 $\pm$ 0,0013	0,2095	TMS
	0,0041			
	0,0041			
Sampel 5	0,0058	0,1399 $\pm$ 0,0034	0,2787	TMS
	0,0056			
	0,0055			

Keterangan : TMS = Tidak Memenuhi Syarat, menurut Peraturan Badan Pengawasan Obat dan Makanan No. 23 Tahun 2017. Kadar maksimum timbal dalam produk ikan olahan $<0,2$ bpj.

Berdasarkan hasil data yang diperoleh dari 5 produsen ikan pindang, semua sampel mengandung logam berat timbal dan tidak memenuhi persyaratan yang ditetapkan oleh BPOM. Logam timbal dalam sampel ikan pindang dari pasaran dimungkinkan karena terjadinya migrasi dari kertas koran sebagai pembungkus terhadap ikan pindang yang dibungkusnya atau berasal dari migrasi timbal dari lingkungan perairan yang masuk ke dalam ikan melalui makanan, insang, dan difusi permukaan kulit.

Sampel 1 mengandung $0,2233$ ug/g logam timbal, jika satu ikan pindang yang dikonsumsi kurang lebih 100 g dari berat total 200 g maka jumlah timbal yang dikonsumsi $22,33$ ug. Berkenaan dengan peraturan WHO bekerjasama dengan FAO mengenai kadar maksimum timbal yang dapat ditoleransi dalam tubuh yaitu tidak lebih dari 25 ug/orang/minggu maka konsumsi ikan pindang yang dibungkus dengan kertas koran perlu dibatasi tidak lebih dari satu ikan pindang per minggu.