



Pengembangan dan Validasi Prosedur Pengukuran Logam Timbal (Pb) dalam Makanan Pendamping Air Susu Ibu Menggunakan Spektroskopi Serapan Atom

Moh. Taufiq^a, Kiptiyah Kiptiyah^b, Roihatul Muti'ah^c

^aJurusan Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi, Universitas Islam Negeri Maulana Malik Ibrahim Malang, Jl. Gajayana 50 Malang 65145

^bJurusan Biologi, Fakultas Sains dan Teknologi, Universitas Islam Negeri Maulana Malik Ibrahim Malang, Jl. Gajayana 50 Malang 65145

^cJurusan Farmasi, Fakultas Kedokteran dan Ilmu-ilmu Kesehatan, Universitas Islam Negeri Maulana Malik Ibrahim Malang, Jl. Gajayana 50 Malang 65145

*Corresponding author

E-mail: mohtaufiq84@gmail.com

DOI: 10.20961/alchemy.16.1.35190.25-37

Received. 26 October 2019, Accepted 08 February 2019, Published 01 March 2020

ABSTRAK

Validasi metode analisis telah berhasil dilakukan untuk pengukuran logam timbal (Pb) dalam 5 jenis makanan pendamping air susu Ibu (MP-ASI). Logam timbal (Pb) dianalisis menggunakan spektroskopi serapan atom setelah didestruksi dengan asam nitrat dan dipanaskan menggunakan *automatic digester* pada suhu 130 °C dan lama pemanasan 60 menit. Tujuan dilakukan penelitian ini untuk menghasilkan suatu metode analisis baru yang lebih sederhana, mudah diaplikasikan, dan waktu analisis lebih cepat. Hasil penelitian menunjukkan bahwa semua sampel dengan kode SBM, SKI, CBM, CKI dan ProAKB terdapat logam timbal (Pb) dengan konsentrasi berturut-turut sebesar 0,87; 1,02; 1,44; 1,48 dan 2,00 mg/L. Tiga dari 5 sampel tersebut, memiliki konsentrasi Pb yang melebihi ambang batas SNI 7387:2009. Hasil pengembangan metode ini telah memenuhi persyaratan validasi seperti linieritas, akurasi, presisi, batas deteksi dan kuantisasi. Linieritas dikonfirmasi melalui larutan standar Pb 0,2 – 1,0 mg/L dengan perolehan koefisien korelasi (r^2) 0,9994, persen perolehan kembali 88,0 – 95,1%, standar deviasi relatif (RSD) 5,7 – 7,3%, batas deteksi (LOD) metode 0,007 sedangkan nilai batas kuantisasi (LOQ) sebesar 0,023 mg/L. Metode destruksi ini dapat dikategorikan sebagai metode preparasi yang tepat, teliti, sederhana dan dapat dijadikan sebagai metode analisis Pb pada sampel berbeda.

Kata Kunci: destruksi basah, MP-ASI, spektroskopi serapan atom, timbal, validasi metode

ABSTRACT

The Improvement and Validation Procedure of Lead (Pb) Determination in a Complementary Food for Breast Milk Using Atomic Absorption Spectroscopy. The validation of the analytical method was successfully carried out for the measurement of lead (Pb) in five types of complementary foods for breast milk (MP-ASI). This element was measured by the atomic absorption spectrometer after the digestion process with nitric acid by automatic digester at 130 °C for 60 minutes. The purpose of this research is to develop a new measurement method that is simpler and faster analysis. The results showed that all samples with SBM, SKI,

CBM, CKI and ProAKB codes contained lead (Pb) 0.87; 1.02; 1.44; 1.48 and 2.00 mg/L respectively. Three of the five samples contained Pb levels that exceeded the SNI 7387:2009 threshold. The development of this method met the validation requirements such as linearity, precision, accuracy, detection and quantification limits (LOD and LOQ). The response of linearity was verified for concentrations ranging from 0.2 to 1.0 mg/L of the lead standard solution. The correlation coefficient (r^2) of the calibration straight lines was 0.9994. Repeatability of the method gave a relative standard deviation (RSD) of 5.7 – 7.3%. The recovery of lead obtained after the spiking method with increasing amounts of the lead rate of 88.0 – 95.1%. Limits of detection and quantification were 0.007 and 0.023 mg/L respectively. This method can be categorized as appropriate, thorough, fast, and can be used in different samples.

Keywords: atomic absorption spectrometry, lead, infant food, method validation, wet digestion

PENDAHULUAN

Validasi metode merupakan hal penting yang perlu dilakukan di dalam laboratorium karena validasi merupakan kontrol kualitas dari suatu metode uji, di samping itu validasi dapat memberikan jaminan bahwa data yang dihasilkan dari suatu pengukuran dapat dipertanggungjawabkan dan mampu menghasilkan data yang valid sesuai tujuan tertentu. Adapun parameter proses validasi antara lain uji batas deteksi instrumen, uji akurasi, uji presisi, linieritas, uji batas deteksi (LOD) metode, dan batas kuantisasi (LOQ) (Riyanto, 2014). Apabila hasil uji dari parameter tersebut memperoleh data yang memenuhi persyaratan validasi maka kualitas metode yang sedang dikembangkan dapat dikategorikan sebagai metode yang valid. Sehingga dapat meningkatkan kepercayaan konsumen (pengguna jasa analisis baik mahasiswa, dosen, peneliti, dan industri) terhadap metode analisis yang digunakan khususnya untuk analisis logam timbal (Pb) dalam makanan pendamping air susu ibu (MP-ASI).

Makanan pendamping air susu ibu (MP-ASI) adalah makanan bergizi yang diberikan pada bayi berusia 6 – 24 bulan untuk memenuhi kebutuhan gizi selain dari ASI. MP-ASI olahan pabrik seperti bubuk instan diperdagangkan dalam keadaan kering dan sudah dimasak. Hal ini dikhawatirkan terpapar logam timbal (Pb) karena sudah mengalami serangkaian proses yaitu penambahan bahan pangan lain seperti pemanis dan pewarna, serta pengaruh proses produksi (Dias *and* Wickramasinghe, 2015). Padahal bisa terjadi karena faktor lain yaitu kemasan yang digunakan dan tanaman bahan pembuat MP-ASI yang tumbuh di tanah dan di lingkungan yang udaranya tercemar oleh logam timbal (Pb) (Agustina, 2014). Adanya logam timbal (Pb) dalam makanan sangat berbahaya bagi kesehatan karena logam timbal (Pb) dapat menyebabkan penyakit serius bagi usia muda seperti mengurangi tingkat perkembangan otak, mengurangi tingkat kecerdasan, merusak ginjal, bahkan kematian (Suherni, 2010).

Berdasarkan banyaknya risiko yang ditimbulkan dari bahaya logam timbal (Pb), maka peneliti melakukan suatu pengembangan metode analisis baru yaitu proses destruksi basah yang lebih mudah dilakukan (sederhana) dan cepat namun menghasilkan data yang akurat. Alasan peneliti melakukan pengembangan metode ini karena metode standar yang sudah ada membutuhkan waktu destruksi yang lama hingga mencapai 4 – 5 jam, dan dilakukan pada suhu tinggi yaitu 450 °C sehingga berpotensi menghilangkan sebagian analit dalam sampel.

Mehrnia *and* Bashti (2014) telah melakukan penelitian tentang analisis beberapa jenis logam yang terdapat dalam bubuk makanan bayi instan. Hasilnya menunjukkan bahwa beberapa bubuk makanan bayi instan yang dijual di pasaran Iran mengandung logam beracun berupa kadmium (Cd), nikel (Ni), Mangan (Mn) dan timbal (Pb) dengan konsentrasi berturut-turut sebesar 40,3 – 58,0; 4479,1 – 6415,0; 2300 – 4875; dan 31,83 – 31,85 µg/Kg. Penelitian lain telah dilakukan oleh Mania *et al.* (2015) di Polandia, hasilnya menunjukkan bahwa makanan bayi berupa bubuk teridentifikasi adanya logam berat timbal (Pb), kadmium (Cd), arsen (As), dan merkuri (Hg) dengan konsentrasi masing-masing sebesar 0,005; 0,017; 0,18; dan 0,013 mg/Kg.

Penelitian-penelitian seperti di atas belum banyak dilakukan di Indonesia, sehingga perlu dilakukan penelitian tentang cemaran logam timbal (Pb) yang terkandung di dalam makanan MP-ASI sebagai salah satu bentuk pengawasan dan perhatian terhadap kesehatan manusia khususnya bayi.

Metode standar penentuan logam timbal (Pb) dalam makanan mengacu pada metode SNI 7934:2014 yaitu menggunakan metode destruksi kering pada suhu 450 °C, selama 4 – 5 jam (Grinberg *et al.*, 2015). Metode ini kurang cocok untuk sampel dalam jumlah banyak, karena membutuhkan waktu yang cukup lama sehingga pengerjaan di laboratorium tidak efisien. Salah satu alternatif yang perlu dilakukan adalah menggunakan metode destruksi basah pada suhu 130 °C selama 60 menit menggunakan *automatic digester*. Penggunaan suhu 130 °C mengacu pada penelitian yang dilakukan oleh Ramtahal *et al.* (2015), namun dilakukan modifikasi pada lama proses destruksi menjadi 60 menit. Metode ini lebih efisien karena dapat menghasilkan beberapa sampel dalam waktu yang lebih singkat. Keunggulan metode ini lebih mudah diaplikasikan, suhu lebih rendah, dan waktu lebih singkat. Metode destruksi dalam penelitian ini merupakan pengembangan dari metode standar, sehingga perlu dilakukan validasi untuk mengkonfirmasi dan menjamin bahwa metoda uji yang dikembangkan memenuhi persyaratan yang ditentukan ISO/IEC 17025: 2005. Hal ini

dilakukan untuk memperoleh penyediaan data yang objektif sesuai persyaratan dengan hasil yang valid (Riyanto, 2014) dan dapat dipertanggung jawabkan (Supriyanto *et al.*, 2006).

Pada ISO/IEC 17025:2017 (2017) menyebutkan bahwa terdapat 3 (tiga) jenis metode yang perlu dilakukan validasi oleh laboratorium yaitu metode tidak standar, metode yang dikembangkan oleh laboratorium, dan metode standar yang digunakan di luar ruang lingkup yang dimaksudkan atau dimodifikasi.

METODE PENELITIAN

Pengumpulan Sampel

Sampel berupa MP-ASI diperoleh dari salah satu supermarket di wilayah Merjosari Malang dan dipilih MP-ASI bubuk instan kode SBM, SKI, CBM, CKI dan ProAKB.

Penyiapan Sampel

Sampel MP-ASI bubuk instan sebanyak 2 g dimasukkan ke dalam plastik dan dilabeli sesuai kode sampel.

Proses Destruksi dan Analisis Sampel

Sampel MP-ASI bubuk instan yang sudah ditimbang dimasukkan ke dalam tabung digester, ditambah 10 mL asam nitrat (HNO₃) 65% (merck Germany) dan 2 mL peroksida (H₂O₂) (merck Germany), dipanaskan menggunakan *automatic digester* (merek FOSS) pada suhu 130 °C selama 60 menit. Campuran dinginkan kemudian disaring dan dimasukkan labu ukur 20 mL dan diencerkan dengan akuabides sampai tanda batas. Absorbansi diukur pada panjang gelombang 283 nm menggunakan spektroskopi serapan atom (SSA) Varian AA240 Australia dan dihitung konsentrasi logam timbal (Pb) menggunakan persamaan 1.

$$\text{Konsentrasi logam timbal (Pb) } (\mu\text{g/g}) = \frac{C \times VC \times V}{W \quad W} \quad (1)$$

Keterangan:

C = konsentrasi hasil pengukuran mg/L (ppm) dikonversi ke dalam satuan $\mu\text{g/L}$ (ppb)

V = volume total sampel (mL) dikonversi ke dalam satuan liter (L)

W = berat sampel (g)

Proses Validasi Metode

Uji Linieritas

Dibuat 5 deret larutan standar logam timbal (Pb) dengan konsentrasi 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; dan 1,0 mg/L, kemudian dianalisis dengan SSA Varian AA240, Australia pada panjang gelombang 283 nm. Dibuat kurva kalibrasi hubungan antara konsentrasi versus absorbansi, ditentukan nilai koefisien korelasi (r^2) dan persamaan regresi $y = ax + b$.

Uji Akurasi

Proses uji akurasi dilakukan dengan cara menyiapkan 6 buah tabung digester, masing-masing diisi 2 g sampel, ditambahkan 10 mL asam nitrat (HNO₃) 65% (merck Germany) dan 2 mL peroksida (H₂O₂) 30% (merck Germany). Langkah selanjutnya, 5 tabung yang sudah berisi sampel masing-masing ditambahkan 2 mL larutan standar logam timbal (Pb) 10 ppm. Dilanjutkan pemanasan menggunakan *automatic digester* (merek FOSS) pada suhu 130 °C selama 60 menit, didinginkan, lalu disaring ke dalam labu ukur ukuran 20 mL dan diencerkan dengan akuabides sampai tanda batas. Sampel diukur pada panjang gelombang 283 nm menggunakan SSA Varian AA240 Australia. Dihitung akurasi yang dinyatakan dengan persen perolehan kembali (persamaan 2). Kriteria perolehan kembali yang diterima untuk konsentrasi 100 µg/L dan 1 – 10 mg/L adalah sebesar 80 – 110% (AOAC, 2016).

Uji Presisi

Uji presisi atau ketelitian metode dalam penelitian ini dilakukan dengan cara analisis logam timbal (Pb) pada semua jenis sampel, masing-masing diulang sebanyak 5 kali dan diukur pada hari yang sama (*intra day*) dengan interval waktu kurang dari 1 jam dibawah kondisi percobaan dan laboratorium yang sama. Data hasil konsentrasi dihitung *relative standard deviation* (RSD) menggunakan persamaan 2. Menurut AOAC (2016) nilai RSD yang diterima untuk konsentrasi analit 1 – 9 mg/L adalah sebesar 11%.

$$RSD = X/SD \times 100\% \quad (2)$$

Dimana:

X= rata-rata konsentrasi

SD= standard deviasi

Uji Batas Deteksi (LOD) dan Kuantisasi (LOQ) Metode

Uji batas deteksi metode dilakukan dengan cara mengukur 10 larutan blangko yang di *spike* dengan 0,033 mg/L standar logam timbal (Pb), kemudian didestruksi dalam kondisi yang sama dengan destruksi sampel (Taufiq *et al.*, 2016), diukur absorbansi pada panjang gelombang 283 nm menggunakan SSA Varian AA240.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Optimasi Kinerja Instrumen SSA-AA240 Menggunakan Larutan Standar Logam Timbal (Pb)

Proses optimasi kinerja instrumen SSA meliputi optimasi lampu katoda, burner, nebulizer, sensitivitas dan verifikasi standar Pb untuk proses kalibrasi.

Tabel 1. Kondisi instrumen SSA-AA240 untuk pengukuran logam timbal (Pb)

| Parameter | |
|-------------------------|-----------------|
| Sumber lampu | Katoda Pb |
| Panjang gelombang (nm) | 283 |
| Arus lampu (mA) | 10 |
| Lebar celah (nm) | 0,5 |
| Gas pembakar | Udara-asetilena |
| Batas deteksi (mg/L) | 0,023 |
| Lama pengukuran (detik) | 3 |

Berdasarkan hasil optimasi diketahui bahwa kondisi SSA-AA240 masih dalam kondisi baik, hal ini ditunjukkan dengan nilai sensitivitas standar yang memenuhi kriteria yang dipersyaratkan sehingga dapat digunakan untuk analisis logam timbal (Pb) dalam sampel MP-ASI. Uji verifikasi dilakukan menggunakan larutan standar Pb dengan konsentrasi tertentu (dalam penelitian ini digunakan 0,6 mg/L). Proses ini bertujuan untuk memastikan tingkat kevalidan atau akurasi dari alat SSA-AA240 cukup baik atau tidak, kevalidan hasil analisis dilihat dari nilai persen perolehan kembali. Berdasarkan hasil penelitian menunjukkan bahwa hasil pembacaan memiliki akurasi yang cukup tinggi, dibuktikan dengan persen perolehan kembali yang mencapai 99,90%. Hasil tersebut memenuhi kriteria yang dipersyaratkan sesuai petunjuk pengoperasian alat yaitu 95 – 105% (Instruction manual AAS-AA240, 1989).

Proses Destruksi Sampel Menggunakan *Automatic Digester*

Penggunaan asam nitrat saat destruksi berfungsi untuk melarutkan logam timbal (Pb) yang terdapat dalam sampel dan memutuskan ikatan senyawa organologam menjadi logam-logam anorganik sehingga berada dalam bentuk larutan logam, sedangkan penambahan hidrogen peroksida digunakan untuk meningkatkan kekuatan oksidator daripada asam nitrat agar proses destruksi berlangsung sempurna yang ditunjukkan dengan jernihnya larutan hasil destruksi. Metode destruksi dalam penelitian ini merupakan pengembangan dari metode standar yaitu *dry ashing* sehingga perlu dilakukan validasi.

Analisis Logam Timbal (Pb) dalam MP-ASI

Makanan bayi atau sering kita sebut pendamping ASI diberikan guna membantu proses tumbuh kembang bayi, umumnya diberikan pada bayi usia di atas 6 bulan. Beberapa tambahan asupan gizi dari makanan pendamping untuk bayi sangat diperlukan seperti karbohidrat, vitamin, protein, dan lemak. Bahkan beberapa mineral atau logam juga diperlukan seperti besi (Fe), seng (Zn), kalsium (Ca) dan natrium (Na) namun dalam kadar tertentu sesuai yang dipersyaratkan oleh Peraturan Menteri Kesehatan Nomor. 224/Menkes/SK/II/2007 pada tahun 2007. Disamping logam-logam tersebut terdapat pula logam lain seperti Cd dan Pb yang dalam konsentrasi tinggi sangat membahayakan bagi kesehatan karena dapat merusak ginjal, perkembangan otak, dan kehilangan nafsu makan pada bayi. Oleh karena itu sangat penting dilakukan sebuah penelitian untuk mengetahui lebih lanjut adanya kandungan logam timbal (Pb) dalam sampel MP-ASI.

Hasil pengukuran logam timbal (Pb) terhadap sampel MP-ASI (Tabel 2) dihitung menggunakan rumus persamaan 1. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa semua sampel yang diteliti yaitu kode SBM, SKI, CBM, CKI dan ProAKB mengandung logam timbal (Pb) dengan konsentrasi berturut-turut sebesar 0,87; 1,02; 1,44; 1,48 dan 2,00 mg/L. Dua sampel SBM dan SKI mengandung logam timbal (Pb) yang masih memenuhi ambang batas yang ditentukan oleh SNI: 7387:2009 yaitu 1,14 mg/Kg (SNI Nomor 7387:2009), sedangkan 3 sampel yang lain melebihi nilai ambang batas yang ditentukan. Tingginya konsentrasi logam timbal (Pb) dalam sampel MP-ASI sangat berbahaya bagi tumbuh berkembangnya bayi yang mengkonsumsinya, hal ini diperkuat oleh Edward *et al.* (2013) yang mengatakan bahwa dalam jangka panjang akumulasi logam timbal (Pb) dalam tubuh dapat mempengaruhi fungsi fisiologis terutama pada bayi dan anak-anak. Logam timbal berbahaya bagi otak, ginjal, sistem reproduksi, dan juga dapat mengakibatkan gangguan fungsi intelektual.

Tabel 2. Hasil pengukuran logam timbal (Pb) MP-ASI (n=3)

| Kode sampel | Absorbansi | Konsentrasi (mg/L) | Standar deviadi (SD) | Batas maksimum SNI 7387:2009 |
|-------------|------------|--------------------|----------------------|------------------------------|
| SBM | 0,0034 | 0,87 | 0,0733 | 1,14 mg/Kg |
| SKI | 0,0038 | 1,02 | 0,0704 | |
| CBM | 0,0050 | 1,44 | 0,0352 | |
| CKI | 0,0052 | 1,48 | 0,0813 | |
| ProAKB | 0,0066 | 2,00 | 0,0538 | |

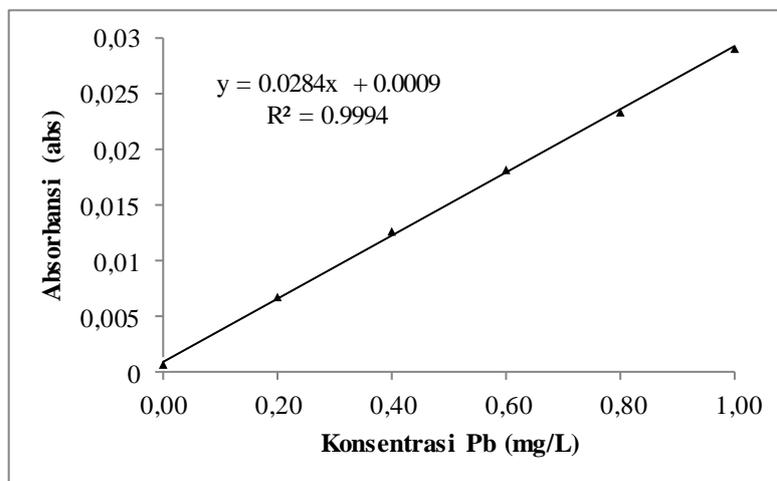
Hasil penelitian ini diperkuat oleh penelitian lain yang melaporkan adanya beberapa logam berat dalam makanan bayi yaitu Al, Pb dan Ni. Rentang konsentrasi masing-masing logam sebesar 1,054 – 2,156 $\mu\text{g/g}$ untuk Al, Pb 0,018 – 0,059 $\mu\text{g/g}$ dan Ni sebesar 0,022 – 0,032 $\mu\text{g/g}$. Enam dari tujuh merek sampel yang diteliti terdapat konsentrasi logam timbal (Pb) yang melebihi nilai ambang batas yang dipersyaratkan (Odhiambo *et al.*, 2015).

Hasil pengamatan peneliti terhadap label kemasan sampel MP-ASI bubuk instan terdapat informasi adanya beberapa logam yaitu kalsium (Ca), besi (Fe), seng (Zn), fosfor (P) dan magnesium (Mg) disertai kandungan gizi lainnya seperti protein, vitamin A, B, C, D, dan E. Namun tidak tercantum adanya kadar logam berat seperti Pb. Atas dasar itulah penulis menyimpulkan bahwa informasi yang terdapat dalam label kemasan bahan pangan khususnya MP-ASI tidak selalu menunjukkan keseluruhan isi dari makanan tersebut. Oleh karena itu pemerintah khususnya kementerian kesehatan perlu memberikan perhatian yang serius dan sungguh-sungguh untuk mengontrol dan mengawasi peredaran makanan bayi yang terpapar logam berat, agar masyarakat memperoleh jaminan keamanan dan kesehatan makanan yang dikonsumsi bayi-bayi Indonesia.

Validasi Metode

Validasi metode merupakan langkah penting dalam mengendalikan kualitas analisis kuantitatif di dalam laboratorium, hal ini untuk memastikan bahwa metode analisis yang digunakan mampu menghasilkan data-data yang valid dan sesuai dengan tujuan. Adapun parameter validasi yang dilakukan dalam penelitian ini antara lain linieritas, akurasi, presisi, batas deteksi (LOD), dan batas kuantisasi (LOQ).

Uji linieritas ini bertujuan untuk mengetahui hubungan antara konsentrasi dan absorbansi, kemudian keduanya diinterpolasikan agar menjadi sebuah Grafik yang menghasilkan persamaan garis lurus yaitu $y = ax + b$.



Gambar 1. Kurva kalibrasi standar logam timbal (Pb)

Hasil pengukuran larutan standar logam timbal (Pb) menunjukkan bahwa nilai absorbansi meningkat secara eksponensial sesuai dengan konsentrasi logam timbal (Pb) yang diukur, dengan nilai koefisien korelasi (r^2) yang diperoleh sebesar 0,9994. Hasil ini sesuai dengan hukum Lambert-Beer yang menyatakan bahwa semakin tinggi konsentrasi maka semakin tinggi pula absorbansi yang dihasilkan, sehingga bentuk kurva kalibrasi yang dihasilkan linier (Gambar 1). Koefisien korelasi (r^2) yang dihasilkan dalam penelitian ini sudah memenuhi persyaratan validasi yaitu lebih besar dari 0,99; kondisi ini menunjukkan bahwa instrumen SSA Varian AA240 berada dalam kondisi baik dan dapat digunakan untuk menghitung konsentrasi analit dalam sampel MP-ASI.

Penentuan batas deteksi (LOD) metode dalam penelitian ini disesuaikan dengan pedoman validasi yang ditulis oleh Bratinova *et al.* (2009) yaitu menghitung standar deviasi dari respon blangko yang diukur dengan ketentuan 6 kali pengulangan atau lebih banyak ($n \geq 6$). Pengukuran batas deteksi (LOD) bertujuan untuk mengetahui batas kemampuan terkecil instrumen dalam mengukur konsentrasi namun memberikan respon signifikan dibandingkan dengan blangko yang digunakan, sedangkan batas kuantisasi (LOQ) merupakan batas terkecil analit yang mampu dideteksi oleh instrumen secara kuantitatif (Riyanto, 2014). Nilai LOD dihitung dengan cara hasil rata-rata absorbansi dari 10 kali pengukuran blangko ditambah tiga kali standar deviasi, sedangkan untuk LOQ ditambah sepuluh kali standar deviasi. Nilai yang dihasilkan dikonversi menjadi konsentrasi yang dihitung menggunakan persamaan regresi linier dari kurva kalibrasi logam timbal (Pb) (Gambar 1).

Berdasarkan Tabel 3 dapat diketahui bahwa kemampuan terkecil atau batas deteksi (LOD) instrumen SSA Varian AA240 dalam mendeteksi logam timbal (Pb) adalah 0,10, sedangkan batas kuantisasi (LOQ) yaitu 0,30 mg/L. Hasil pengukuran logam timbal (Pb) dalam penelitian ini memberikan respon lebih tinggi dari pada nilai LOQ sehingga pembacaan dan pengukuran logam timbal (Pb) dalam MP-ASI dikategorikan valid atau akurat karena memenuhi persyaratan validasi metode analitik. Namun apabila hasil pengukuran lebih kecil dari nilai LOQ maka dapat dipastikan hasil tersebut bukan sebagai analit melainkan *noise*. Konsentrasi 0,30 mg/L merupakan konsentrasi terendah yang dapat dipercaya apabila menggunakan instrumen SSA Varian AA240.

Uji akurasi metode dalam penelitian ini dikonfirmasi melalui persen perolehan kembali yang dilakukan menggunakan *spiking method*. Pengujian akurasi metode dalam

penelitian ini bertujuan untuk memastikan bahwa metode destruksi basah menggunakan *automatic digester* selama 1 jam pada suhu 130 °C memiliki ketelitian yang baik, sehingga dapat digunakan untuk analisis logam timbal (Pb) dalam sampel MP-ASI.

Tabel 3. Hasil pengujian batas deteksi (LOD) dan batas kuantisasi (LOQ) metode

| Blangko dengan spike | Absorbansi | Rata-rata absorbansi | Standar deviasi (SD) | LOD | LOQ (mg/L) |
|-----------------------------|-------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------|-------------------|
| <i>Spike 1</i> | 0,0002 | | | | |
| <i>Spike 2</i> | 0,0019 | | | | |
| <i>Spike 3</i> | 0,0019 | | | | |
| <i>Spike 4</i> | 0,0002 | | | | |
| <i>Spike 5</i> | 0,0018 | 0,0014 | 0,0008 | 0,10 | 0,30 |
| <i>Spike 6</i> | 0,0017 | | | | |
| <i>Spike 7</i> | 0,0019 | | | | |
| <i>Spike 8</i> | 0,0019 | | | | |
| <i>Spike 9</i> | 0,0002 | | | | |
| <i>Spike 10</i> | 0,0018 | | | | |

Berdasarkan data pada Tabel 4 diketahui bahwa metode analisis logam timbal (Pb) menggunakan SSA-AA240 cukup bagus untuk kelima jenis sampel MP-ASI, dibuktikan dengan hasil kisaran perolehan kembali yang dihitung menggunakan rumus persamaan 2 yaitu 88,0 – 95,1%. Semua sampel yang dianalisis menghasilkan persen perolehan kembali yang memenuhi kriteria persyaratan validasi yaitu 80 – 110% (AOAC, 2016), hal ini menunjukkan bahwa analisis logam timbal (Pb) dengan SSA menggunakan metode destruksi basah memiliki ketepatan atau akurasi yang cukup baik. Apabila pengembangan metode yang dihasilkan memenuhi kriteria persyaratan validasi maka metode tersebut sama dengan metode standar yang sudah ada, sehingga dapat dijadikan metode analisis rutin di dalam laboratorium.

Tabel 4. Hasil perolehan kembali metode pengukuran logam timbal (Pb) (n=5)

| Kode Sampel | Konsentrasi standar yang ditambahkan (mg/L) | Hasil pengukuran (mg/L) | Standar deviasi (SD) | Perolehan kembali (%) |
|-------------|---|-------------------------|----------------------|-----------------------|
| SBM | 0 | 0,85 | 0,0826 | - |
| | 1,0 | 1,76 | | 91,5 |
| SKI | 0 | 1,02 | 0,0763 | - |
| | 1,0 | 1,93 | | 90,8 |
| CBM | 0 | 1,41 | 0,0557 | - |
| | 1,0 | 2,29 | | 88,0 |
| CKI | 0 | 1,48 | 0,1245 | - |
| | 1,0 | 2,43 | | 95,1 |
| ProAKB | 0 | 1,97 | 0,0848 | - |
| | 1,0 | 2,87 | | 90,1 |

Uji presisi metode dalam penelitian ini dilakukan dengan mengukur sampel MP-ASI dengan metode analisis yang sama, kondisi laboratorium sama dan dilakukan pada hari yang sama dengan lima kali ulangan kemudian dihitung nilai standar deviasi relatif (RSD) (persamaan 3). Hasil perhitungan nilai RSD dari semua sampel berada dalam kisaran kisaran 5,7 – 6,8% (Tabel 5). Nilai tersebut masih lebih kecil dari pada ambang batas yang dipersyaratkan oleh AOAC, (2016) yaitu 11% untuk konsentrasi sampel 1 mg/L.

Tabel 5. Hasil uji presisi metode pengukuran logam timbal (Pb) (n=5)

| Kode sampel | Konsentrasi (mg/L) | Standar deviasi (SD) | Standar deviasi relative (RSD) |
|-------------|--------------------|----------------------|--------------------------------|
| SBM | 0,94 | 0,0640 | 6,8 |
| SKI | 1,01 | 0,0730 | 7,3 |
| CBM | 1,45 | 0,0579 | 5,7 |
| CKI | 1,52 | 0,0911 | 6,0 |
| ProAKB | 1,98 | 0,1303 | 6,6 |

Nilai RSD yang dihasilkan menjadi acuan untuk mengetahui seberapa teliti suatu metode analisis yang diaplikasikan di dalam laboratorium, semakin kecil nilai RSD yang dihasilkan maka metode analisis tersebut semakin teliti, dengan demikian, metode analisis yang dikembangkan dalam penelitian ini tergolong metode yang teliti karena telah memperoleh nilai RSD yang lebih kecil dari pada kriteria yang dipersyaratkan.

KESIMPULAN

Semua sampel MP-ASI bubuk instan dengan kode SBM, SKI, CBM, CKI dan ProAKB yang diteliti terbukti mengandung logam timbal (Pb) masing-masing sebesar 0,87; 1,02; 1,44; 1,48; dan 2,00 mg/L. Tiga dari 5 kode sampel yang dianalisis, konsentrasi yang

dihasilkan melebihi ambang batas yang dipersyaratkan oleh SNI 7387:2009 yaitu 1,14 mg/Kg. Metode destruksi basah sistem *automatic digester* yang dikembangkan telah memenuhi persyaratan validasi dengan linieritas (r^2) 0,9994, kisaran akurasi 88 – 95,1%, *relative standard deviation* (RSD) lebih kecil dari 11%, konsentrasi Pb yang terukur lebih besar dari nilai kuantisasi (LOQ). Metode yang dikembangkan dalam penelitian ini dapat dikategorikan sebagai metode analisis yang tepat, akurat, teliti dan dapat dijadikan sebagai metode analisis logam dalam sampel MP-ASI dengan jenis dan merek yang lain.

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih disampaikan kepada LP2M UIN Maulana Malik Ibrahim Malang yang telah mendanai penelitian ini melalui program penerimaan bantuan dana BOPTN Litapdimas Kementerian Agama tahun 2019.

DAFTAR PUSTAKA

- Agustina, T., 2014. Kontaminasi Logam Berat pada Makanan dan Dampaknya pada Kesehatan. *TEKNOBUGA: Jurnal Teknologi Busana dan Boga* 1(1), 53-65.
- AOAC, 2016. *Appendix F: Guidelines for Standard Method Performance Requirements*, AOAC Official Methods of Analysis. Washington D.C.
- Bratinova, S., Raffael, B., and Simoneau, C., 2009. Guidelines for Performance Criteria and Validation Procedures of Analytical Methods Used in Controls of Food Contact Materials. *Joint Research Centre Scientific and Technical Reports* 24105.
- Dias, A.R.M., and Wickramasinghe, I., 2015. Determination of Toxic Metals in Chocolate Confectionery Wrappers Used by the Chocolate Manufacturers in Sri Lanka, and it's Migration to Chocolates Under Different Storage Conditions. *International Journal of Science and Research (IJSR)* 5(1), 352-357.
- Edward, M., Nicoleta, M., Calina, C., Marcel, D., 2013. Occurrence of Lead and Cadmium in some Baby Foods and Cereal Products. *ProEnvironment* 6, 587-590.
- Grinberg, P., Sturgeon, R. E., Diehl, L. D. O., Bizzi, C. A., and Flores, E. M., 2015. Comparison of Sample Digestion Techniques for the Determination of Trace and Residual Catalyst Metal Content in Single-Wall Carbon Nanotubes by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 105, 89-94. doi: 10.1016/j.sab.2014.09.009
- General Requirement for the Competence of Testing and Calibration Laboratories, 2017. *International Standard ISO/IEC 17025 Third Edition*. Switzerland.
- Instructions Manual AAS Varian AA240. 1989. *Analytical Methods of Flame Atomic Absorption Spectrometry*, Australia.
- Keputusan Menteri Kesehatan RI Nomor 224/Menkes/SK/II/2007. *Spesifikasi Teknis MP-ASI*, 2007. Jakarta.

- Mania, M., Wojciechowska-Mazurek, M., Starska, K., Rebeniak, M., Szynal, T., Strzelecka, A., and Postupolski, J., 2015. Toxic Elements in Commercial Infant Food, Estimated Dietary Intake, and Risk Assessment in Poland. *Polish Journal of Environmental Studies* 24(6), 2525-2536. doi: 10.15244/pjoes/59306
- Mehrnia, M. A., and Bashti, A., 2014. Evaluation of toxic element contents in infant foods commercially available in Iran. *Bulletin of Environment, Pharmacology and Life Sciences* 3, 249-253.
- Odhiambo, V. O., Wanjau, R., Odundo, J. O., and Nawiri, M. P., 2015. Toxic Trace Elements in Different Brands of Milk Infant Formulae in Nairobi Market, Kenya. *African Journal of Food Science* 9(8), 437-440. doi: 10.5897/AJFS2015.1315
- Ramtahal, G., Yen, I. C., Bekele, I., Bekele, F., Wilson, L., Sukha, B., and Maharaj, K., 2015. Cost-Effective Method of Analysis for the Determination of Cadmium, Copper, Nickel and Zinc in Cocoa Beans and Chocolates. *Journal of Food Research* 4(1), 193-199. doi: 10.5539/jfr.v4n1p193
- Riyanto, 2014. *Validasi & Verifikasi Metode Uji Sesuai dengan ISO/IEC 17025 Laboratorium Pengujian dan Kalibrasi*. Deepublish, Yogyakarta.
- Standar Nasional Indonesia (SNI) Nomor SNI 7934:2014*. ICS 67.190, 2014. Badan Standarisasi Nasional (BSN). Jakarta.
- Standar Nasional Indonesia (SNI) Nomor SNI: 7387:2009 Tentang Batas Maksimum Cemaran Logam Berat dalam Pangan*. ICS 67.220.20, 2009. Badan Standarisasi Nasional (BSN). Jakarta.
- Suherni, 2010. *Keracunan Timbal di Indonesia, the Global Lead Advice and Support Service (GLASS)*. Macquarie University, Sydney, Australia.
- Supriyanto, C., Samin, B.K., and Purwanto, A., 2006. Estimasi Ketidakpastian Pengukuran Logam Berat Cd, Cr, Cu, Pb, dan Zn dalam Contoh Uji Limbah Padat Secara FAAS, *Prosiding PPI-PDIPTN*. 10 Juli 2006, ISSN 0216-3128, Pustek Akselerator dan Proses Bahan-BATAN, Yogyakarta, pp. 246-251.
- Taufiq, M., Sabarudin, A., and Mulyasuryani, A., 2016. Pengembangan dan Validasi Metode Spektroskopi Serapan Atom (SSA) untuk Penentuan Logam Berat Kadmium (Cd) dan Timbal (Pb) dalam Produk Cokelat. *ALCHEMY: Journal of Chemistry* 5(2), 31-37. doi: 10.18860/al.v5i2.3598