

METODE DESTRUKSI GELOMBANG MIKRO MENGGUNAKAN VARIASI KONSENTRASI ASAM NITRAT UNTUK PENENTUAN LOGAM Cd DAN Pb DALAM PRODUK MAKANAN BAYI

Moh. Taufiq*

*Jurusan Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi, Universitas Islam Negeri Maulana Malik Ibrahim
Malang, Indonesia*

*Email: mohtaufiq@uin-malang.ac.id

ABSTRAK

Destruksi sistem gelombang mikro menggunakan variasi konsentrasi asam nitrat (3, 6, 9 mol/L) yang dikombinasikan dengan H₂O₂ 30% (7:1 mL) telah berhasil diaplikasikan pada 4 (empat) jenis sampel produk makanan bayi (A, B, C, D) untuk keperluan analisis Cd dan Pb menggunakan spektroskopi serapan atom (AAS) AA240. Penelitian ini dilakukan untuk mengetahui efektifitas HNO₃ encer pada proses destruksi. Hasil penelitian menunjukkan bahwa pada konsentrasi HNO₃ 3 mol/L proses destruksi tidak sempurna, kandungan Cd dan Pb yang terdeteksi lebih kecil dari batas kuantifikasi AAS-AA240. Sampel A, B, C dan D terdeteksi mengandung Cd dan Pb pada konsentrasi HNO₃ 6 dan 9 mol/L, larutan hasil destruksi jernih dan tidak ada residu padatan sebagai indikasi semua senyawa organik terdestruksi sempurna. Konsentrasi paling efektif diperoleh pada HNO₃ 9 mol/L dengan kandungan Cd dan Pb tertinggi terdapat pada sampel kode B masing-masing sebesar $0,50 \pm 0,0385$ dan $1,75 \pm 0,2472$ mg/L. Metode destruksi ini telah memenuhi kriteria persyaratan validasi dengan nilai perolehan kembali sebesar 89,75 – 105,29% untuk Cd dan 86,93 – 97,31% untuk Pb, metode ini dapat dijadikan sebagai metode alternatif dalam preparasi sampel untuk analisis logam, dapat dikategorikan sebagai metode analitik yang lebih aman, lebih ekonomis, dan menghasilkan limbah beracun yang lebih sedikit.

Kata Kunci: destruksi gelombang mikro, makanan bayi, metode AAS, preparasi sampel.

ABSTRACT

A microwave digestion system using variation of nitric acid (3, 6, 9 mol/L) combined with 30% H₂O₂ has been successfully applied to 4 (four) types of baby food samples (A, B, C, D) for the determination of Cd and Pb using atomic absorption spectroscopy (AAS) AA240. This study was conducted to determine the effectiveness of dilute HNO₃ on the microwave digestion system. The results showed that at a 3 mol/L of HNO₃ the digestion processes incomplete, the Cd and Pb contents is smaller than the limits of quantification of the AAS-AA240. The A, B, C dan D samples were detected Cd and Pb at 6 and 9 mol/L of HNO₃, clear solutions and did not present solid residues, this condition indicates that all organic compounds is completely digested. The most effective concentration was 9 mol/L of HNO₃, the highest of Cd and Pb content were found in the B sample namely 0.50 ± 0.0385 and 1.75 ± 0.2472 mg/L, respectively. This digestion method met the validation requirements with recoveries of 89.75 – 105.29% for Cd and 86.93 – 97.31% for Pb, this method can be used as an alternative for sample preparation of metal analysis, can be categorized as a safer analytical method, more economical, and generate less toxic waste.

Keywords: AAS method, baby food, microwave digestion system, sample preparation.

PENDAHULUAN

Destruksi merupakan salah satu aspek penting dalam prosedur analisis untuk penentuan logam Cd dan Pb pada makanan.

Destruksi logam dapat menggunakan asam tunggal maupun kombinasi yang dibantu dengan pemanasan pada suhu tertentu dengan tujuan mempercepat proses destruksi sehingga logam-logam dalam sampel larut dengan

sempurna. Beberapa penelitian dilaporkan bahwa destruksi sistem gelombang mikro memiliki beberapa keunggulan antara lain cocok untuk logam yang mudah menguap dan mengurangi kontaminasi (Ojeda & Rojas, 2019), penguapan analit dapat dihindari dan polusi akibat reagen dapat dikurangi (Zhong et al., 2016), destruksi berlangsung dalam waktu yang singkat dan memiliki kemampuan destruksi 5 - 7% lebih besar dibandingkan metode konvensional (Dillinger et al., 2020). Penelitian lain melaporkan bahwa destruksi sistem gelombang mikro hanya membutuhkan waktu 25 menit untuk preparasi logam As, Cd, Hg dan Pb dalam beberapa jenis sereal. Proses destruksi yang cepat ini disebabkan oleh energi panas dari gelombang mikro menyebar secara merata ke seluruh permukaan larutan sehingga meningkatkan suhu pemanasan yang berdampak pada semakin cepatnya proses destruksi.

Selama ini proses destruksi menggunakan HNO_3 dengan konsentrasi tinggi dan volume yang besar disertai suhu pemanasan yang tinggi, namun demikian munculnya instrumentasi modern ternyata tidak selalu cocok dengan asam yang terlalu pekat karena menimbulkan gangguan saat proses analisis. Disamping itu penggunaan asam konsentrasi tinggi berpotensi menimbulkan bahaya yang lebih besar, menimbulkan polusi dan limbah yang dihasilkan mengakibatkan kerusakan lingkungan yang lebih parah, sehingga kontribusi terhadap rekomendasi *green chemistry* dalam mengurangi dampak lingkungan tidak dapat tercapai dengan baik. Penelitian tentang penggunaan asam nitrat konsentrasi rendah yaitu 10% (v/v) dikombinasikan dengan H_2O_2 30% pernah diaplikasikan pada ekstraksi logam berat Al, Cd, Ni dan Pb dalam makanan bayi, metode yang digunakan adalah ekstraksi ultrasonik (Kazi et al., 2010). Salah satu upaya dalam mengurangi dan mencegah terjadinya pencemaran lingkungan adalah mengurangi penggunaan bahan-bahan kimia atau mengganti konsentrasi yang pekat menjadi konsentrasi rendah, karena penelitian yang baik adalah penelitian yang tidak menimbulkan dampak buruk bagi lingkungan baik langsung maupun tidak langsung. Hal ini sesuai dengan sistem manajemen lingkungan ISO 14001:2015 yang menyatakan bahwa sebuah

organisasi harus memiliki kepekaan dan kepedulian serta tanggap terhadap perubahan kondisi lingkungan.

Komposisi makanan bayi yang beredar di pasaran sangat bervariasi, hal ini disebabkan oleh beberapa faktor antara lain sumber bahan baku makanan, jenis tanah dan pupuk yang digunakan pada tanaman, serta adanya pencemaran lingkungan (Nardi et al., 2009; Tejera et al., 2013). Oleh sebab itu penentuan logam berat seperti Cd dan Pb dalam makanan bayi sangat penting dilakukan karena kedua jenis logam tersebut dapat terakumulasi dalam tubuh dan membahayakan bagi kesehatan manusia seperti gangguan fungsi otak, penyakit kronis seperti ginjal, jantung, tulang, paru-paru, kardiovaskuler, gangguan reproduksi, teratogenik dan mutagenik (Edward et al., 2013). Hasil penelitian sebelumnya dilaporkan bahwa 49,21% dari 36 produk makanan bayi di Rumania mengandung logam berat Pb dalam kisaran 0,00032 - 0,01064 mg/L, sedangkan logam Cd lebih dari 85% produk makanan bayi yang diteliti terpapar dalam kisaran 0,0003 hingga 0,01037 mg/L (Edward et al., 2013). Makanan bayi berupa bubuk di Polandia telah dilaporkan terpapar beberapa logam berat Pb sebesar 0,005 mg/L, Cd 0,017 mg/L, arsen (As) 0,18 mg/L, dan merkuri (Hg) 0,013 mg/L (Mania et al., 2015). Penelitian lain dengan metode destruksi berbeda (*automatic digester*) telah dilaporkan 60% dari 5 produk makanan pendamping air susu Ibu (MP-ASI) di Indonesia mengandung logam Pb yang melebihi batas maksimum yang ditetapkan oleh SNI (Taufiq et al., 2020).

Berdasarkan pentingnya metode destruksi dengan variasi konsentrasi asam nitrat dan perlunya mengetahui adanya kandungan Cd dan Pb dalam makanan bayi, maka pengetahuan tentang perkembangan prosedur analitik dan penggunaan metode-metode baru dalam proses destruksi sampel secara terus menerus perlu dikembangkan. Oleh karena itu penelitian ini penting dilakukan dengan harapan memberikan alternatif metode destruksi sistem gelombang mikro menggunakan variasi konsentrasi asam nitrat lebih rendah yaitu 3, 6, dan 9 mol/L. Metode ini mendukung terwujudnya *green chemistry* karena menggunakan asam lebih encer dengan volume yang lebih sedikit.

MATERI DAN METODE

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini yaitu HNO₃ 65% (Merck Pro Analysis, Germany), HNO₃ 3, 6, 9 mol/L, H₂O₂ 30% (Perhydrol for analysis, Germany), larutan standar Cd(NO₃)₂ dalam HNO₃ 0,5 mol/L (1000 mg/L Cd certipur SRM from NIST) larutan standar Pb(NO₃)₂ dalam HNO₃ 0,5 mol/L (1000 mg/L Cd certipur SRM from NIST) akuabides pro injection (pharmaceutical laboratories, Jakarta-Indonesia).

Peralatan

Alat yang digunakan dalam penelitian ini meliputi labu ukur, corong gelas, tabung reaksi, pipet tetes, pipet volume, bola hisap, tabung polypropylene, gelombang mikro merek SINEO model MDS-6G dengan frekuensi 2450 MHz dan *power* 500 watt, spektroskopi serapan atom merek Varian model AA240.

Cara Kerja

Perolehan Sampel

Sampel penelitian ini berupa produk makanan bayi jenis biskuit dan bubuk instan untuk bayi usia 6-12 bulan, dengan merek yang sama namun komposisi berbeda, sampel penelitian dibeli dari supermarket di kota Malang. Jenis sampel pada penelitian ini ada 4 (empat) yang selanjutnya diberi kode A, B, C dan D.

Destruksi Sampel dengan Gelombang mikro

Sampel A, B, C dan D ditimbang masing-masing 0,5 g dimasukkan ke dalam vessel kemudian ditambahkan campuran HNO₃ (3; 6; dan 9 mol/L) : H₂O₂ 30% dengan perbandingan 7:1 mL, setelah itu ditutup dan dimasukkan ke dalam *outer vessel* kemudian dikunci menggunakan *safety bold*. Selanjutnya didestruksi dengan gelombang mikro SINEO MDS-6G selama 25 menit. Setelah proses destruksi selesai, didinginkan hingga suhu gelombang mikro mencapai 60 °C lalu sampel dikeluarkan dan dipindahkan ke dalam labu ukur volume 10 mL, dan ditandabatkan dengan akuabides.

Pengukuran Cd dan Pb Menggunakan Spektroskopi Serapan Atom

Disiapkan larutan standar Cd dan Pb dengan konsentrasi 0,0; 0,2; 0,4; 0,6; dan 0,8

mg/L kemudian dilakukan pengukuran absorbansi untuk memperoleh kurva kalibrasi, selanjutnya sampel yang sudah didestruksi dilakukan pengukuran absorbansi pada panjang gelombang 288,8 nm untuk Cd dan 283,3 nm untuk Pb. Kemudian dihitung konsentrasi Cd dan Pb hasil pengukuran menggunakan persamaan garis lurus yang diperoleh dari kurva kalibrasi, selanjutnya dihitung konsentrasi akhir Cd dan Pb menggunakan persamaan berikut.

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

Keterangan:

C = konsentrasi 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)

Uji Akurasi Metode

Akurasi metode ini dilakukan pada sampel hasil destruksi menggunakan konsentrasi HNO₃ terbaik. Disiapkan sampel hasil destruksi dan larutan standar Cd 0,6 mg/L, kemudian dicampur dengan cara dipipet sebanyak 2,5 mL larutan standar Cd dan dimasukkan ke dalam labu ukur volume 5 mL, selanjutnya diencerkan dengan larutan sampel hingga tanda batas. Untuk Pb disiapkan larutan standar Pb 2 mg/L, kemudian dicampur dengan sampel dengan cara dipipet sebanyak 3 mL larutan standar Pb, dimasukkan ke dalam labu ukur volume 5 mL, selanjutnya diencerkan dengan larutan sampel hingga tanda batas. Akurasi metode analitik didasarkan pada perolehan kembali yang dihitung dengan rumus berikut.

$$\text{Recovery } (\%) = \frac{\text{Kons } (S+\text{Std}) - \text{Kons } S}{\text{Kons Std}} \times 100 \quad (2)$$

Keterangan:

(S+Std) = konsentrasi sampel yang ditambahkan standar

S = konsentrasi sampel tanpa penambahan standar

Std = konsentrasi standar yang ditambahkan

HASIL DAN PEMBAHASAN

Destruksi Sistem Gelombang mikro (DSM)

Kondisi pengoperasian gelombang mikro sebagaimana Tabel 1 adalah satu rangkaian proses destruksi yang terdiri dari tiga tahapan kenaikan suhu dengan waktu destruksi 30 menit dan diaplikasikan pada

semua konsentrasi asam yang digunakan. Sampel hasil destruksi yang diperoleh pada 3 jenis konsentrasi adalah bening (*clear solution*) dan tidak mengandung residu atau endapan sehingga tidak perlu dilakukan penyaringan, namun demikian pada konsentrasi 3 mol/L sampel hasil destruksi yang diperoleh berwarna kekuningan.

Tabel 1. Kondisi Pengoperasian Destruksi Gelombang Mikro

Tahap	Suhu (°C)	Waktu (menit)	Daya (watt)
1	130	10	500
2	150	05	500
3	180	15	500



Gambar 1. Hasil destruksi dengan 3 variasi konsentrasi (a) HNO₃ 3 mol/L, (b) HNO₃ 6 mol/L, (c) HNO₃ 9 mol/L

Gambar 1 menunjukkan bahwa penggunaan HNO₃ 3 mol/L menghasilkan larutan sampel dengan warna kekuningan dan sedikit keruh, hal ini disebabkan proses destruksi yang tidak sempurna. Akibatnya saat dilakukan pengukuran menggunakan spektroskopi serapan atom (AAS) tidak terdeteksi adanya Cd dan Pb dalam sampel produk makanan bayi (Tabel 2). Konsentrasi HNO₃ 6 mol/L memperoleh larutan hasil yang lebih jernih dari pada HNO₃ 3 mol/L, kondisi ini merupakan indikasi proses destruksi berlangsung dengan baik yang dibuktikan dengan terdeteksinya Cd dan Pb dalam semua jenis sampel. Adapun penggunaan HNO₃ 9 mol/L menghasilkan larutan yang sangat jernih (*clear solution*) dan tidak terdapat endapan atau residu padatan, hal ini menunjukkan bahwa semua bahan organik dalam sampel telah terdetruksi dengan sempurna, dan logam Cd dan Pb berada dalam bentuk larutannya. Hasil pengukuran dengan spektroskopi serapan atom (AAS) menunjukkan bahwa penggunaan pelarut

HNO₃ 9 mol/L dalam proses destruksi memperoleh kandungan Cd dan Pb yang paling tinggi dibandingkan dengan penggunaan HNO₃ 3 dan 6 mol/L (Tabel 2 dan 3). Tingginya konsentrasi yang dihasilkan merupakan salah satu indikator efektifitas penggunaan pelarut pada konsentrasi tersebut. Hasil tertinggi ini dilakukan uji validasi untuk mengetahui akurasi metode yang digunakan.

Berdasarkan hasil penelitian diketahui bahwa penggunaan gelombang mikro sebagai alat pendestruksi dan kombinasi HNO₃ dengan H₂O₂ sebagai pelarut sangat efektif dan efisien karena volume reagen dan sampel yang diperlukan sedikit, waktu destruksi cepat, dan kontaminasi serta kehilangan analit dapat dihindari. Penggunaan H₂O₂ membantu proses destruksi agar senyawa-senyawa organik larut sempurna menjadi larutan logam yang siap dianalisis, proses destruksi yang sempurna dapat ditunjukkan dengan sampel hasil destruksi berupa larutan yang jernih (*clear solution*). Hasil penelitian ini didukung oleh

penelitian yang dilaporkan oleh Souza *et al.*, (Souza et al., 2020), ia menyatakan bahwa destruksi dengan bantuan gelombang mikro dan kombinasi HNO₃ dengan H₂O₂ sebagai pelarutnya telah mampu mendestruksi semua senyawa organik secara sempurna yang ditunjukkan dengan tidak adanya residu padatan pada sampel hasil destruksi.

Gelombang mikro dengan frekuensi 2450 MHz dan tekanan tinggi saat proses destruksi (1,7 MPa) memiliki peranan penting dalam membantu mempercepat proses destruksi. Radiasi yang dipancarkan tersebar secara merata ke seluruh sampel sehingga terjadi gesekan antar molekul tetapi tidak merubah struktur dari molekul yang ada, akibatnya senyawa organologam berubah menjadi logam-logam anorganik (larutan logam) dan larutan hasil destruksi tidak terdapat residu padatan. Destruksi dengan bantuan (gelombang mikro, HNO₃, H₂O₂) dalam penelitian ini dapat dikategorikan sebagai destruksi yang efektif dan efisien karena volume sampel dan reagen sedikit, waktu destruksi berlangsung 5-7 kali lebih

cepat dari pada destruksi konvensional dengan bantuan hotplate dan *furnace*. Hasil ini diperkuat oleh penelitian sebelumnya bahwa destruksi menggunakan gelombang mikro memiliki keunggulan yang sangat baik terlebih waktu destruksi lebih cepat, konsumsi asam sedikit, kontaminasi dan penguapan analit dapat dihindari (Bizzi et al., 2011; Taufiq et al., 2016).

Penentuan Cd dan Pb dalam Makanan Bayi Menggunakan Spektroskopi Serapan Atom (AAS)

Keempat sampel A, B, C, dan D dengan variasi konsentrasi HNO₃ dilakukan analisis logam Cd dan Pb menggunakan AAS-AA240 yang sudah dilakukan optimasi sesuai buku manual pengoperasian (dilakukan oleh operator). Perbedaan konsentrasi HNO₃ dalam penelitian ini digunakan untuk mengetahui tingkat efektifitas pelarut HNO₃ pada proses destruksi dalam melarutkan senyawa-senyawa organologam menjadi logam-logam anorganik agar terbentuk larutan logam yang siap dianalisis.

Tabel 2. Kondisi Optimum Pengoperasian AAS-AA240

Parameter	Cd	Pb
Lampu	Katoda Cd	Katoda Pb
Panjang gelombang (nm)	288,8	283,3
Arus lampu (mA)	4,0	10
Lebar celah (nm)	0,5	0,5
Gas pembakar	Udara-asetilena	Udara-asetilena
Lama pengukuran (detik)	3	3
Algoritma kalibrasi	Linier	Linier
Koreksi latar	OFF	OFF
Gain	73%	36%
Linieritas	0,9999	0,9996

Berdasarkan Tabel 3 dan 4 diketahui bahwa 4 (empat) jenis sampel produk makanan bayi yang diteliti mengandung Cd dengan kisaran $0,18 \pm 0,0238$ - $0,50 \pm 0,0385$ mg/L dan Pb $0,84 \pm 0,1945$ - $1,75 \pm 0,2472$. Hasil tersebut melebihi batas maksimum yang ditetapkan

oleh SNI 7387:2009 (Badan Standardisasi Indonesia, 2009) dan peraturan badan pengawas obat dan makanan (BPOM), nomor 5 tahun 2018 (BPOM, 2018). Konsentrasi Cd dan Pb tertinggi terdapat pada sampel B yaitu sebesar $0,50 \pm 0,0385$ dan $1,75 \pm 0,2472$ mg/L.

Tabel 3. Rata-rata Hasil Pengukuran Cd Dalam Produk Makanan Bayi (n=3)

Kode sampel	Konsentrasi Cd (mg/L)		
	HNO ₃ 3 mol/L	HNO ₃ 6 mol/L	HNO ₃ 9 mol/L
A	< 0,006*	$0,18 \pm 0,0238$	$0,32 \pm 0,0202$
B	< 0,006*	$0,27 \pm 0,0107$	$0,50 \pm 0,0385$
C	< 0,006*	$0,27 \pm 0,0293$	$0,47 \pm 0,0238$
D	< 0,006*	$0,23 \pm 0,0121$	$0,45 \pm 0,0242$

*) batas kuantifikasi (LOQ) AAS-AA240

Tabel 4. Rata-rata Hasil Pengukuran Pb Dalam Produk Makanan Bayi (n=3)

Kode sampel	Konsentrasi Pb (mg/L)		
	HNO ₃ 3 mol/L	HNO ₃ 6 mol/L	HNO ₃ 9 mol/L
A	< 0,023	0,87 ± 0,1945	0,91 ± 0,0934
B	< 0,023	1,44 ± 0,0539	1,75 ± 0,2472
C	< 0,023	0,91 ± 0,0934	1,72 ± 0,3003
D	< 0,023	0,84 ± 0,1945	1,03 ± 0,1427

*) batas kuantifikasi (LOQ) AAS-AA240

Adanya kandungan Cd dan Pb dalam sampel makanan bayi dapat bersumber dari bahan baku, bahan tambahan, proses produksi dan pengepakan, bahan dasar pembuat makanan bayi yang berpotensi menyerap logam berat selama proses pertumbuhan seperti buah buahan, sayuran, gandum, beras, dan bahan lain yang ditambahkan selama produksi (Kazi et al., 2010; Souza et al., 2020). Hasil penelitian (Tabel 3 dan 4) juga memberikan informasi bahwa penggunaan konsentrasi HNO₃ yang terlalu encer (3 mol/L) tidak mampu melarutkan logam dengan baik dan tidak berhasil mengoksidasi senyawa-senyawa organologam dalam sampel, sehingga proses destruksi tidak berlangsung dengan sempurna. Akibatnya hasil pengukuran Cd dan Pb sangat rendah atau di bawah batas kuantifikasi dari spektroskopi serapan atom (AAS) AA240. Hasil penelitian ini kurang lebih sama dengan hasil penelitian tentang evaluasi penggunaan beberapa konsentrasi asam nitrat encer untuk destruksi sampel sereal, hasil yang dilaporkan menunjukkan bahwa penggunaan konsentrasi HNO₃ (1,4, 3, dan 5 mol/L) tidak efektif karena tidak berhasil mendestruksi logam As, Cd dan Hg dengan baik, hal ini dibuktikan dengan hasil pengukuran yang sangat rendah bahkan di bawah batas kuantifikasi dari instrumen yang digunakan (Souza et al., 2020).

Atas dasar hasil penelitian ini, maka keputusan untuk menggunakan HNO₃ yang terlalu encer pada proses destruksi perlu dipertimbangkan dengan hati-hati, karena dapat berdampak pada kurangnya efektifitas penguraian atau dekomposisi senyawa organik dalam sampel, sampel hasil destruksi cenderung lebih keruh dan bahkan terdapat residu padatan yang dapat mengganggu proses analisa dengan AAS sehingga mengakibatkan terjadinya penyumbatan pada nebulizer. Sarana untuk mengevaluasi efektifitas penggunaan HNO₃ pada penelitian ini didasarkan pada hasil

pengukuran logam Cd dan Pb, kandungan Cd dan Pb yang paling tinggi pada penelitian ini menjadi indikator efektifitas penggunaan HNO₃ pada proses destruksi.

Hasil penelitian ini telah menunjukkan bahwa kandungan Cd dan Pb terdeteksi dengan baik pada penggunaan konsentrasi HNO₃ 6 dan 9 mol/L. Pada konsentrasi HNO₃ 6 mol/L sampel dengan kode A, B, C dan D mengandung Cd berturut-turut sebesar 0,18 ± 0,0238, 0,27 ± 0,0107, 0,27 ± 0,0293, dan 0,26 ± 0,0121 mg/L, sedangkan kandungan Pb sebesar 0,87 ± 0,1945, 1,44 ± 0,0539, 0,91 ± 0,0934 dan 0,84 ± 0,1945 mg/L. Adapun pada konsentrasi HNO₃ 9 mol/L kandungan Cd yang terdapat dalam sampel A, B, C dan D berturut-turut sebesar 0,32 ± 0,0202, 0,50 ± 0,0385, 0,47 ± 0,0238, 0,50 ± 0,0242 mg/L, sedangkan kandungan Pb sebesar 0,91 ± 0,0934, 1,75 ± 0,2472, 1,72 ± 0,3003, 1,03 ± 0,1427 mg/L. Terdeteksinya Cd dan Pb mengindikasikan bahwa proses destruksi berlangsung sempurna yang dibuktikan dengan sampel hasil destruksi jernih (*clear solution*) dan tidak ada residu padatan. Hasil penelitian ini serupa dengan penelitian lain yang menyebutkan bahwa penggunaan asam nitrat encer 7 mol/L sangat efektif, semua senyawa organologam dalam sampel larut dengan sempurna hal ini dibuktikan dengan sampel hasil destruksi yang jernih dan tidak mengandung residu padatan sehingga konsentrasi As, Cd, Hg dan Pb dalam sampel lebih besar dari batas kuantifikasi alat yang digunakan (Bizzi et al., 2011; Souza et al., 2020)

Konsentrasi Cd dan Pb tertinggi (Tabel 3 dan 4) terdapat pada sampel B yaitu masing-masing sebesar 0,50 ± 0,0385 mg/L dan 1,75 ± 0,2472 mg/L. Adanya kandungan Pb dalam produk makanan bayi dapat membahayakan kesehatan bayi karena mengganggu proses pertumbuhan dan perkembangan bayi. Beberapa jenis penyakit yang diakibatkan adanya logam Pb yaitu penurunan mental,

penurunan kecerdasan intelektual, gangguan ginjal, anemia, gangguan pada perkembangan reproduksi, dan gangguan saraf (Dias and Wickramasinghe, 2016; de Paiva, Morgano and Ariseto-Bragotto, 2019; Taufiq, Kiptiyah dan Muti'ah, 2020). Adapun beberapa penyakit akibat logam Cd antara lain mengakibatkan gangguan pernafasan, meracuni tulang dan penyakit paru-paru (Zhong et al., 2016).

Konsentrasi HNO_3 yang paling efektif untuk proses destruksi sampel produk makanan bayi adalah HNO_3 9 mol/L karena mampu menghasilkan kadar logam paling tinggi dibandingkan konsentrasi HNO_3 6 mol/L. Oleh karena itu, hasil penelitian ini menjadi alternatif dalam proses destruksi sampel dengan gelombang mikro khususnya makanan, karena telah berhasil mendestruksi logam dengan baik, mampu melarutkan senyawa-senyawa organik, sampel hasil destruksi jernih dan tidak terdapat residu padatan. Disamping itu penggunaan asam nitrat yang lebih encer merupakan bagian dari upaya mengurangi

bahaya akibat penggunaan bahan kimia konsentrasi tinggi dan mendukung terwujudnya *green chemistry* dengan menggunakan bahan kimia konsentrasi yang lebih rendah.

Uji Akurasi Metode

Suatu metode analitik yang bukan termasuk metode standar perlu dilakukan uji akurasi. Proses ini bertujuan untuk mengkonfirmasi bahwa metode yang digunakan telah memenuhi persyaratan validasi yang dibuktikan dengan nilai perolehan kembali, disamping itu untuk mengetahui adanya pengaruh matrik luar yang dapat mengganggu proses analisis baik selama proses preparasi maupun saat pengujian. Uji akurasi pada penelitian ini menggunakan *spiking method* yaitu menambahkan sejumlah standar Cd dan Pb yang sudah diketahui konsentrasinya pada sampel, kemudian diukur absorbansi dan hasilnya dibandingkan dengan sampel tanpa penambahan standar.

Tabel 5. Hasil Uji Akurasi Metode Analisis Cd (n=3)

Kode Sampel	Spike (mg/L)	Konsentrasi Hasil Pengukuran (mg/L)	Standar Deviasi	Perolehan Kembali (%)
A	-	0,32	0,073	-
	0,30	0,59		90,13
B	-	0,50	0,016	-
	0,30	0,81		105,29
C	-	0,47	0,024	-
	0,30	0,74		89,75
D	-	0,45	0,024	-
	0,30	0,74		99,07

Tabel 6. Hasil Uji Akurasi Metode Analisis Pb (n=3)

Kode Sampel	Spike (mg/L)	Konsentrasi Hasil Pengukuran (mg/L)	Standar Deviasi	Perolehan Kembali (%)
A	-	0,91	0,010	-
	1,20	2,03		93,93
B	-	1,75	0,018	-
	1,20	2,83		90,56
C	-	1,72	0,016	-
	1,20	2,76		86,93
D	-	1,03	0,018	-
	1,20	2,20		97,31

Berdasarkan hasil penelitian (Tabel 5 dan 6) pada tahap validasi diketahui bahwa metode destruksi dengan HNO_3 9 mol/L yang dikombinasikan dengan H_2O_2 30%, perbandingan (7:1 mL) dikategorikan sebagai

metode yang akurat, karena nilai perolehan kembali yang dihasilkan untuk semua kode sampel (A, B, C, dan D) telah memenuhi kriteria persyaratan validasi berturut-turut sebesar 90,13, 105,29, 89,75 dan 99,07%,

sedangkan perolehan kembali untuk Pb masing-masing sebesar 93,93, 90,56, 86,93, dan 97,31%. Hasil ini sesuai dengan pedoman persyaratan kinerja metode standar yang menjelaskan bahwa salah satu kriteria persyaratan metode yang dianggap valid apabila memiliki nilai perolehan kembali berkisar 80 – 110% untuk konsentrasi analit sebesar 100 ppb sampai dengan 1 ppm (AOAC, 2016). Perolehan kembali yang memenuhi persyaratan validasi dapat dijadikan sebagai salah indikator bahwa metode tersebut memiliki akurasi yang tinggi dan dapat dijadikan sebagai metode alternatif dalam tahapan proses analisis logam pada sampel makanan.

SIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian disimpulkan bahwa penggunaan HNO₃ encer konsentrasi 3 mol/L yang dikombinasikan dengan H₂O₂ 30% tidak mampu mendestruksi logam Cd dan Pb pada sampel produk makanan bayi, Cd dan Pb terdeteksi pada konsentrasi HNO₃ 6 dan 9 mol/L. Kandungan Cd dan Pb tertinggi diperoleh pada penggunaan HNO₃ 9 mol/L dan terdapat pada sampel kode B yaitu sebesar $0,50 \pm 0,0385$ dan $1,75 \pm 0,2472$ mg/L. Metode ini telah memenuhi kriteria persyaratan validasi dengan perolehan kembali kisaran 89,75 – 105,29% untuk Cd dan 86,93 – 97,31% untuk Pb, mudah diaplikasikan, sederhana, reagen dan sampel lebih sedikit, penguapan analit dapat dihindari, limbah kimia yang dihasilkan lebih sedikit, dapat dijadikan sebagai metode analisis di laboratorium. Penelitian ini perlu dikembangkan dengan melakukan modifikasi metode destruksi seperti variasi tekanan, besaran daya dan waktu destruksi dengan harapan diperoleh metode yang lebih efektif dan efisien.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada Universitas Islam Negeri Maulana Malik Ibrahim Malang, kementerian agama Republik Indonesia, *Saudi Fund for Development* (SFD) atas bantuan dana penelitian. Penelitian ini sepenuhnya didanai oleh program management unit (PMU) yang bekerjasama dengan SFD tahap 2 melalui

program penelitian kompetitif dan publikasi internasional pada kluster pembinaan/kapasitas dengan nomor register 20-PK3-016 dan Un.03.PMU/OT.01.4/00/2020.

DAFTAR PUSTAKA

- AOAC. 2016. Appendix F: Guidelines for Standard Method Performance Requirements. *AOAC Official Methods of Analysis*. 1–17.
- Badan Standardisasi Indonesia. 2009. Batas Maksimum Cemaran Logam Berat dalam Pangan. In *Standar Nasional Indonesia*.
- Bizzi, C. A., Flores, E. M. M., Barin, J. S., Garcia, E. E., & Nóbrega, J. A. 2011. Understanding the process of microwave-assisted digestion combining diluted nitric acid and oxygen as auxiliary reagent. *Microchemical Journal*. 99(2): 193–196. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2011.05.002>
- BPOM. 2018. Peraturan Badan pengawas Obat dan Makanan Republik Indonesia. *Badan Pengawas Obat Dan Makanan*. 1689–1699. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- de Paiva, E. L., Morgano, M. A., & Ariseto-Bragotto, A. P. 2019. Occurrence and determination of inorganic contaminants in baby food and infant formula. *Current Opinion in Food Science*. 30(December): 60–66. <https://doi.org/10.1016/j.cofs.2019.05.006>
- Dias, A. R. M., & Wickramasinghe, I. 2016. *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*. 5(1): 352–357.
- Dillinger, B., Batchelor, A., Katrib, J., Dodds, C., Suchicital, C., Kingman, S., & Clark, D. 2020. Microwave digestion of gibbsite and bauxite in sodium hydroxide. *Hydrometallurgy*. 192(January): 105257. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105257>
- Edward, M., Muntean, N., Creta, C., & Duda, M. 2013. Occurrence of Lead and Cadmium in some Baby Foods and

- Cereal Products. *ProEnvironment/ProMediu*. 6(16).
- Kazi, T. G., Jalbani, N., Baig, J. A., Arain, M. B., Afridi, H. I., Jamali, M. K., Shah, A. Q., & Memon, A. N. 2010. Evaluation of toxic elements in baby foods commercially available in Pakistan. *Food Chemistry*. 119(4): 1313–1317. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.09.003>
- Mania, M., Wojciechowska-Mazurek, M., Starska, K., Rebeniak, M., Szynal, T., Strzelecka, A., & 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. <https://doi.org/10.15244/pjoes/59306>
- Nardi, E. P., Evangelista, F. S., Tormen, L., SaintPierre, T. D., Curtius, A. J., Souza, S. S. d., & Barbosa, F. 2009. The use of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) for the determination of toxic and essential elements in different types of food samples. *Food Chemistry*. 112(3): 727–732. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.06.010>
- Ojeda, C. B., & Rojas, F. S. 2019. Sample dissolution for elemental analysis | microwave digestion. In *Encyclopedia of Analytical Science*. Issue April. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.00477-7>
- Souza, J. P., Cerveira, C., Miceli, T. M., Moraes, D. P., Mesko, M. F., & Pereira, J. S. F. 2020. Evaluation of sample preparation methods for cereal digestion for subsequent As, Cd, Hg and Pb determination by AAS-based techniques. *Food Chemistry*. 321(March): 126715. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126715>
- Taufiq, M., Kiptiyah, K., & Muti'ah, R. 2020. Pengembangan dan Validasi Prosedur Pengukuran Logam Timbal (Pb) dalam Makanan Pendamping Air Susu Ibu Menggunakan Spektroskopi Serapan Atom. *ALCHEMY Jurnal Penelitian Kimia*. 16(1): 25. <https://doi.org/10.20961/alchemy.16.1.35190.25-37>
- Taufiq, M., Sabarudin, A., & Mulyasuryani, A. 2016. Pengembangan dan Validasi Metode Spektroskopi Serapan Atom (SSA) untuk Penentuan Logam Berat Kadmium (Cd) dan Timbal (Pb) dalam Produk Cokelat. *Alchemy*. 5(2): 31. <https://doi.org/10.18860/al.v5i2.3598>
- Tejera, R. L., Luis, G., González-Weller, D., Caballero, J. M., Gutiérrez, Á. J., Rubio, C., & Hardisson, A. 2013. Metales en harina de trigo; estudio comparativo y control de su seguridad. *Nutricion Hospitalaria*. 28(2): 506–513. <https://doi.org/10.3305/nh.2013.28.2.627>
- Zhong, W. S., Ren, T., & Zhao, L. J. 2016. Determination of Pb (Lead), Cd (Cadmium), Cr (Chromium), Cu (Copper), and Ni (Nickel) in Chinese tea with high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Journal of Food and Drug Analysis*. 24(1): 46–55. <https://doi.org/10.1016/j.jfda.2015.04.010>