

Uji Kualitatif dan Penetapan Kadar dengan Metode *Spiking* pada Logam Pb di Dalam Minuman Kopi Kaleng

Husnafa Patriani^{1*}, Fajar Nugraha², Hadi Kurniawan³

^{1,2,3} Jurusan Farmasi, Fakultas Kedokteran, Universitas Tanjungpura,
Jl. Prof. Dr. H. Hadari Nawawi Kota Pontianak 78124, Indonesia

* Penulis Korespondensi. Email: hpatriani.hp@gmail.com

ABSTRAK

Timbal (Pb) adalah logam berat yang secara alami ada di dalam kerak bumi. Logam ini tersebar di alam dalam jumlah kecil melalui proses alami. Timbal yang terakumulasi di lingkungan tidak dapat terurai secara biologis dan toksisitasnya tidak berubah. Kontaminasi logam timbal (Pb) di dalam minuman kaleng dapat terjadi akibat pengemasan yang kurang sempurna, rusak maupun berkarat. Logam timbal diperoleh dari alat *solder*. Penelitian ini bertujuan untuk mengidentifikasi keberadaan logam Pb yang terdapat di dalam minuman kopi kaleng. Selain itu untuk mengetahui metode preparasi yang dilakukan sudah benar menggunakan metode *spiking*. Sampel diambil di Kota Pontianak dengan teknik *purposive sampling*. Sampel penelitian ini adalah minuman kopi kaleng dengan 3 merek yang berbeda (merek A, B dan C) yang beredar di kota Pontianak. Uji kualitatif dilakukan menggunakan pereaksi KI 0,5 N dan HCl 2 M yang diteteskan ke dalam sampel. Hasil positif pada sampel yang ditetesi pereaksi KI 0,5 N adalah terbentuk endapan kuning, sedangkan hasil positif pada sampel yang ditetesi pereaksi HCl 2 M adalah terbentuk endapan putih. Metode *spiking* dilakukan dengan menambahkan 0,3 mL larutan standar Pb 1000 ppm dan ditambahkan sampel hingga volume 2 mL. Selanjutnya dilakukan destruksi basah menggunakan pelarut HNO₃ 10 mL dan H₂O₂ 2 mL. Hasil penelitian uji kualitatif menunjukkan bahwa semua sampel yang ditetesi pereaksi KI 0,5 N berwarna bening dan terbentuk endapan hitam. Semua sampel yang ditetesi pereaksi HCl 2 M berwarna bening dan tidak terbentuk endapan. Pada penetapan kadar dengan metode *spiking* diperoleh kadar, yaitu 73,54 mg/kg dan % *Recovery* adalah 86,667%. Semua sampel yang diuji tidak mengandung logam Pb dan metode preparasi yang dilakukan sudah benar.

Kata Kunci:

Minuman kopi kaleng; metode *spiking*; SSA; timbal (Pb); uji kualitatif

Diterima:
11-08-2022

Disetujui:
06-01-2023

Online:
10-01-2023

ABSTRACT

Lead (Pb) is a heavy metal that is naturally present in the earth's crust. This metal is dispersed in nature in small amounts through natural processes. Lead that accumulates in the environment is not biodegradable and its toxicity does not change. Contamination of lead (Pb) meta; in canned drinks can occur due to imperfect packaging, damage or rust. Lead metal is obtained from soldering tools. This study aims to identify the presence of Pb metal in canned coffee drinks. In addition, to find out the method of preparation that was carried out correctly the *spiking* method was used. Samples were taken in Pontianak City with *purposive sampling* technique. The sample of this research is canned coffee drinks with 3 different brands (brands A, B and C) circulating in the city of Pontianak. The qualitative test was carried out using 0.5 N KI reagent and 2 M HCl which was dropped into the sample. A positive result on a sample that was dripped with 0.5 N KI reagent was a yellow precipitate, while a positive result on a

sample that was dripped with 2 M HCl reagent was a white precipitate. The spiking method was carried out by adding 0.3 mL of 1000 ppm Pb standard solution and adding the sample to a volume of 2 mL. Then, wet digestion was carried out using 10 mL HNO₃ and 2 mL H₂O₂ as solvent. The results of the qualitative test showed that all samples with 0.5 N KI reagent were clear and black precipitate formed. All samples that were dropped with 2 M HCl reagent were clear and no precipitate was formed. In assay by spiking method, the levels obtained are 73.54 mg/kg and % recovery is 86.667%. All tested samples did not contain Pb metal and the preparation method used was correct.

Copyright © 2023 Jsscr. All rights reserved.

Keywords:

Canned coffee drinks; spiking method; AAS, lead (Pb); qualitative test

Received: 2022 -08-11	Accepted: 2023 -01-06	Online: 2023 -01-10
---------------------------------	---------------------------------	-------------------------------

1. Pendahuluan

Kopi adalah salah satu tanaman perkebunan yang sudah lama dibudidayakan sejak zaman penjajahan Belanda. Indonesia sangat dikenal sebagai salah satu penyedia utama kopi untuk berbagai negara di belahan dunia [1]. Berdasarkan data dari Badan Pusat Statistik (BPS), pada tahun 2020 Indonesia mampu memproduksi kopi dengan total 753,90 ton. Sedangkan untuk Kalimantan Barat mampu memproduksi hingga 3,70 ton kopi [2]. Konsumsi kopi saat ini sudah menjadi gaya hidup masyarakat, baik di Indonesia maupun dunia. Kopi menjadi minuman berbagai kalangan dari anak-anak hingga orang dewasa. Rasa kopi yang nikmat dan manfaatnya yang baik untuk tubuh memunculkan ide baru dalam bisnis perkopian. Ide ini yaitu terciptanya minuman kopi dengan kemasan kaleng. Pada era modern ini, telah banyak teknologi berkembang, contohnya kemasan kaleng. Kemasan ini cukup mendominasi karena memiliki beberapa keuntungan, yaitu cukup praktis, terjangkau dan relatif murah. Namun, banyaknya penggunaan kemasan logam dikhawatirkan terjadinya kontaminasi logam di dalam minuman tersebut. Cemaran logam yang biasanya terjadi, yaitu logam timbal (Pb).

Kontaminasi logam timbal (Pb) di dalam minuman kaleng dapat terjadi akibat pengemasan yang kurang sempurna, rusak maupun berkarat. Logam timbal diperoleh dari alat *solder*. Alat ini biasanya menggunakan campuran persenyawaan timbal dan timah (*alloy*) dengan perbandingan 37:63 atau 70:30. Bagian sambungan kaleng yang *dissolder* dapat menyebabkan terjadinya kontak dengan bahan pangan, sehingga bahan pangan dapat tercemar logam ini. Menurut WHO (*World Health Organization*), timbal yang terdapat di dalam makanan kaleng dapat terjadi akibat penggunaan *solder* timbal pada kemasan kaleng. Selain itu, berdasarkan pada Peraturan BPOM No. 20 Tahun 2019 juga menyatakan bahwa kontaminasi timbal di dalam makanan kemasan logam terjadi akibat penggunaan *solder* timbal pada kemasan tersebut [3-7].

Timbal (Pb) adalah logam berat yang secara alami ada di dalam kerak bumi. Timbal yang terakumulasi di lingkungan tidak dapat terurai secara biologis dan toksisitasnya tidak berubah [8]. Senyawa timbal yang masuk ke dalam tubuh dapat memengaruhi metabolisme tubuh. Efek toksik logam Pb dapat menghambat pembentukan Hb, kerusakan pada sistem saraf, sistem urinaria, sistem reproduksi, sistem kardiovaskuler, dan ginjal [9]. Oleh karena itu, berdasarkan Peraturan BPOM No. 5 Tahun 2018 menetapkan batas maksimum logam timbal (Pb) di dalam minuman, yaitu 0,05 mg/kg sampel [10]. Dalam upaya menjamin mutu kualitas makanan, maka perlu adanya analisis untuk mengidentifikasi keberadaan logam timbal pada minuman kopi kaleng. Identifikasi ini dapat dilakukan dengan melakukan pengujian secara kualitatif. Selain itu, dilakukan juga penetapan kadar menggunakan metode *spiking*. Metode ini

digunakan karena senyawa yang akan diukur memiliki kadar yang sangat kecil. Metode ini memiliki ketelitian yang tinggi. Penelitian ini bertujuan untuk mengidentifikasi logam timbal (Pb) di dalam minuman kaleng dengan pereaksi kimia. Tujuan lainnya yaitu untuk mengetahui metode preparasi yang dilakukan sudah benar menggunakan metode *spiking*. Oleh karena itu, peneliti tertarik untuk melakukan penelitian tentang uji kualitatif dan penetapan kadar dengan metode *spiking* pada logam Pb di dalam minuman kopi kaleng yang beredar di Kota Pontianak.

2. Metode

Alat dan Bahan

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini, yaitu batang pengaduk, *bulb filler*, corong kaca (Pyrex®), gelas beaker 50 mL (Pyrex®), gelas ukur 10 mL (Pyrex®), *hot plate*, kaca arloji (Pyrex®), kertas saring, labu ukur 10 mL (Pyrex®), neraca analitik, pipet tetes, pipet ukur 5 mL (Pyrex®), sendok *stainless*, rak tabung reaksi, tabung reaksi (Pyrex®), dan vial kaca. Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini, yaitu 3 minuman kopi kaleng dengan merek yang berbeda, aquades, HNO₃ (65%) p.a (Merck®), HCl (37%), dan KI.

Populasi dan Sampel

Populasi dalam penelitian ini, yaitu minuman kopi kaleng pada beberapa toko di Kota Pontianak. Sampel dalam penelitian ini adalah minuman kopi kaleng yang beredar di Kota Pontianak dengan 3 merek yang berbeda (merek A, B dan C). Pengambilan sampel ini menggunakan teknik *purposive sampling*. Sampel harus memenuhi kriteria inklusi dan eksklusi.

Kriteria inklusi pada penelitian ini, yaitu Minuman kopi berkemasan kaleng beredar di Kota Pontianak. Produk yang terdaftar maupun tidak terdaftar di BPOM. Penyimpanan produk kurang terjaga atau kemasan produk rusak. Waktu penyimpanan produk sudah cukup lama. Varian rasa yang sama antar sampel.

Kriteria eksklusi pada penelitian ini, yaitu minuman kaleng berperisa kopi dan minuman kopi berkarbonasi.

Preparasi Sampel

Preparasi sampel dilakukan dengan metode destruksi basah. Sampel diambil sebanyak 2 mL dan dimasukkan ke dalam gelas beaker 50 mL. Tambahkan 10 mL HNO₃ (65%) p.a dan H₂O₂ sebanyak 2 mL ke dalam gelas beaker 50 mL. Perbandingan HNO₃ dan H₂O₂ yang digunakan adalah 5:1. Selanjutnya dipanaskan pada suhu $\pm 100^{\circ}\text{C}$ dan dalam durasi 30-45 menit hingga larutan berubah warna menjadi bening. Setelah berwarna bening, larutan tersebut didinginkan pada suhu kamar dan disaring. Larutan ini yang akan dijadikan sebagai sampel [11-13].

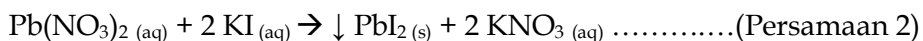
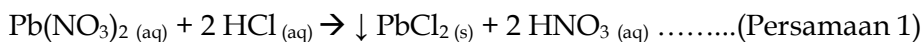
Uji Kualitatif

Sampel 2 mL dimasukkan ke dalam tabung reaksi. Kemudian ditambahkan beberapa tetes pereaksi HCl 2 M. Amati perubahan yang terjadi. Selanjutnya dilakukan uji menggunakan pereaksi KI 0,5 N dengan perlakuan yang sama. Sampel positif mengandung logam Pb apabila terbentuk endapan putih (pereaksi HCl 2 M) dan endapan kuning (pereaksi KI 0,5 N) [14,15].

Destruksi dilakukan menggunakan HNO₃ 10 mL dan H₂O₂ 2 mL (perbandingan pelarut HNO₃ dan H₂O₂ yaitu 5:1). Sampel minuman kopi kaleng yang digunakan sebanyak 2 mL. HNO₃ 65% berfungsi sebagai oksidator kuat atau pengoksidasi. Sedangkan H₂O₂ digunakan sebagai katalis untuk mempercepat dan menyempurnakan proses destruksi [11]. Sampel yang telah ditambahkan dengan HNO₃ 65% dan H₂O₂ dipanaskan menggunakan. Pemanasan dilakukan selama 30-45 menit pada suhu 80-100°C dikarenakan HNO₃ memiliki titik didih 121 °C dan H₂O₂ memiliki titik didih 107 °C. Pemanasan harus dilakukan di bawah titik didih pelarut, agar pelarut tidak menguap sebelum proses destruksi selesai [19]. Pemanasan bertujuan untuk mempercepat reaksi, sehingga proses destruksi menjadi lebih singkat. Pemanasan dilakukan hingga larutan berubah menjadi warna bening. Warna bening yang dihasilkan menandakan bahwa proses destruksi telah berhasil. Pada sampel minuman kopi kaleng yang telah didestruksi terbentuk larutan berwarna bening dengan sedikit kekuningan.

Uji Kualitatif

Uji kualitatif pada penelitian ini menggunakan 2 jenis pereaksi untuk mengidentifikasi keberadaan logam Pb, yaitu KI 0,5 N dan HCl 2 M. Pada uji kualitatif ini terjadi reaksi antara logam Pb dengan masing-masing reagen. Persamaan reaksi yang terjadi pada ketika uji kualitatif, antara lain [20]:



Reaksi yang terjadi pada Persamaan 1 adalah reaksi asam basa dan reaksi presipitasi. Pada reaksi asam basa, Pb(NO₃)₂ berperan sebagai basa dan HCl berperan sebagai asam. Sedangkan dikatakan reaksi presipitasi dikarenakan terbentuknya endapan PbCl₂. Senyawa ini berwarna putih, sehingga apabila terbentuk senyawa ini akan terlihat adanya partikel berwarna putih. Pada Persamaan 2 terjadi reaksi presipitasi. Hal ini dikarenakan terbentuknya endapan berupa PbI₂. Senyawa ini berwarna kuning, sehingga apabila terbentuk senyawa ini akan terlihat adanya partikel berwarna kuning [20].

Tabel 1. Hasil uji kualitatif sampel terhadap logam Pb

Identitas Sampel	HCl 2 M	KI 0,5 N	Hasil jika Sampel Positif [15]	Hasil
A	Larutan bening + tidak terbentuk endapan	Larutan bening + terbentuk endapan hitam	HCL : terbentuk endapan putih	Negatif
B	Larutan bening + tidak terbentuk endapan	Larutan bening + terbentuk endapan hitam	KI : terbentuk endapan kuning	Negatif
C	Larutan bening + tidak terbentuk endapan	Larutan bening + terbentuk endapan hitam		Negatif

Berdasarkan Tabel 1, semua sampel yang ditetesi oleh KI 0,5 N tidak terbentuk endapan kuning. Sedangkan, pada sampel yang ditetesi oleh HCl 2 M tidak ada yang terbentuk endapan putih. Oleh karena itu, semua sampel tidak mengandung logam Pb.

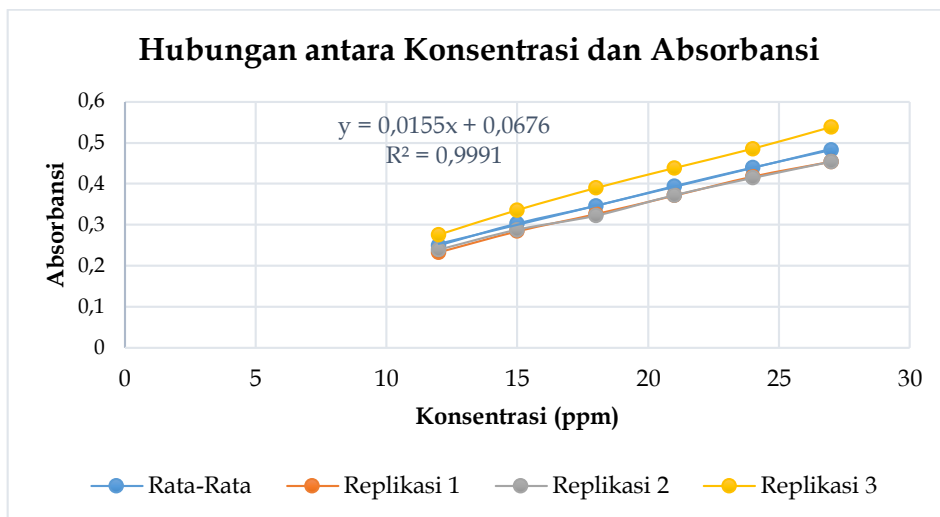
Uji Konfirmasi Teknik Preparasi dengan Metode *Spiking*

Metode *spiking* adalah salah satu metode akurasi dengan menambahkan analit (standar) ke dalam sampel. Penambahan analit bertujuan untuk memberikan pengaruh yang nyata dan mengetahui efek matriks. Pendekatan metode *spiking* melibatkan analisis tunggal menggunakan suatu metode yang akan divalidasi untuk melakukan analisis suatu sampel yang mengandung level analit tertentu yang sudah diketahui. Syarat analit (standar) ke sampel harus memiliki sifat-sifat, yaitu larutan standar yang ditambahkan ke sampel (*spike*) memiliki kemurnian tinggi, memiliki matriks hampir sama dengan sampel, dan memiliki kelarutan hampir sama dengan sampel [21–23].

Tabel 2. Nilai absorbansi seri konsentrasi larutan standar Pb

Konsentrasi (ppm)	Replikasi	Absorbansi	Rata-Rata Absorbansi
12	1	0,2331	0,2493
	2	0,2389	
	3	0,2761	
15	1	0,2843	0,3028
	2	0,2879	
	3	0,3362	
18	1	0,3263	0,3460
	2	0,3220	
	3	0,3898	
21	1	0,3715	0,3940
	2	0,3721	
	3	0,4385	
24	1	0,4180	0,4393
	2	0,4144	
	3	0,4857	
27	1	0,4545	0,4824
	2	0,4542	
	3	0,5385	

Pada penelitian ini, metode *spiking* digunakan untuk memastikan bahwa metode preparasi yang dilakukan sudah benar, sehingga hanya 1 sampel saja yang digunakan dalam pengujian ini. Pada uji kualitatif diperoleh hasil negatif pada semua sampel, sehingga dilakukan metode ini untuk mengetahui bahwa preparasi sampel yang dilakukan sudah baik. Hal ini karena dikhawatirkan preparasi yang dilakukan salah atau tidak sesuai yang menyebabkan logam Pb pada sampel dapat menghilang. Volume akhir yang diperoleh dari proses pemanasan adalah 10 mL. Sampel yang telah dipanaskan tersebut diukur absorbansinya menggunakan SSA pada panjang gelombang maksimum Pb. Panjang gelombang maksimum Pb yang terukur pada alat sebesar 283,40 nm.



Gambar 1. Hubungan antara konsentrasi dan absorbansi

Absorbansi yang diperoleh adalah 0,4951. Absorbansi yang telah diperoleh kemudian dihitung konsentrasinya dengan cara substitusi ke dalam persamaan regresi linier diperoleh konsentrasi Pb di dalam sampel adalah 25,929 ppm. Konsentrasi yang telah diperoleh kemudian dihitung kadarnya dan diperoleh 73,54 mg/kg. Selanjutnya dihitung juga nilai % *Recovery*-nya dengan membandingkan konsentrasi yang diperoleh dari hasil pengujian dan konsentrasi sebenarnya. Diperoleh % *Recovery* yaitu 86,667%. Berdasarkan AOAC, nilai % *Recovery* yang dapat diterima pada satuan 10 ppm yaitu dalam rentang 80-110%. Menurut SNI 6989.78:2011, batas keberterimaan % *Recovery* ≈ 70-125%. Oleh karena itu, % *Recovery* yang telah diperoleh memenuhi persyaratan dari AOAC dan SNI, sehingga dapat disimpulkan bahwa metode preparasi yang telah dilakukan sudah benar.

Nilai absorbansi yang diperoleh dari pengukuran seri konsentrasi memenuhi hukum Lambert-Beer, yaitu pada rentang 0,2-0,8. Nilai absorbansi tersebut disubstitusikan ke dalam persamaan regresi linier dan diperoleh persamaan $y = 0,0155x + 0,0676$. Kurva standar juga memiliki linieritas yang baik, yaitu diperoleh nilai $r = 0,999$. Berikut ini adalah data nilai absorbansi seri konsentrasi larutan standar Pb dan grafik hubungan antara konsentrasi dan absorbansi dapat dilihat pada Tabel 2 dan Gambar 1.

4. Kesimpulan

Kesimpulan dari penelitian ini, yaitu uji kualitatif yang dilakukan terhadap sampel minuman kopi kaleng menggunakan pereaksi KI 0,5 N dan HCl 2 M tidak menghasilkan endapan kuning pada pereaksi KI 0,5 N dan endapan putih pada pereaksi HCl 2 M. Berdasarkan hasil tersebut, maka sampel minuman kopi kaleng memiliki hasil tidak terhadap keberadaan logam Pb. Kadar yang diperoleh dari penetapan kadar logam Pb dengan metode *spiking* adalah 73,54 mg/kg. Sedangkan hasil yang diperoleh dari perhitungan % *Recovery* adalah 86,667% yang telah memenuhi persyaratan % *Recovery* dari AOAC dan SNI. Oleh karena itu, metode preparasi yang dilakukan sudah benar.

Referensi

- [1]. Sunarharum WB, Fibrianto K, Yuwono SS, Nur M. Sains Kopi Indonesia. Malang: UB Press; 2019.
- [2]. Badan Pusat Statistik. Badan Pusat Statistik (BPS-Statistics) [Internet]. Badan

- Pusat Statistika 2021 [cited 2021 Sep 6]; Available from: <https://www.bps.go.id/indicator/54/132/1/produksi-tanaman-perkebunan.html>
- [3]. Perdana WW. Analisis Logam Berat Di Kemasan Kaleng. *Agrosience (Agsci)* 2019;9(2):215-23.
- [4]. Dewi. Analisis Campuran Logam Timbal (Pb), Tembaga (Cu), dan Kadmium (Cd) dalam Tepung Gandum secara Spektrofotometri Serapan Atom. Depok: Universitas Indonesia; 2011.
- [5]. World Health Organization. Exposure to Lead : A Major Public Health Concern. World Health Organization 2019;1-6.
- [6]. BPOM. Badan Pengawas Obat dan Makanan Republik Indonesia No. 20 Tahun 2019 Tentang Kemasan Pangan. Jakarta: 2019.
- [7]. Smallman RE, Bishop RJ. *Metalurgi Fisik Modern dan Rekayasa Material*. Edisi Ke-6. Jakarta: Erlangga; 1999.
- [8]. Cahyadi W. Bahaya Pencemaran Timbal pada Makanan dan Minuman. Bandung: Fakultas Teknik Unpas Departemen Farmasi Pascasarjana ITB; 2004.
- [9]. Ambarwati NF, Sinaga EM, Gultom E. Analisis tingkat keracunan logam berat Pb pada tukang becak dan pedagang asongan di Jalan Kapten Muslim Medan. *Klinikal Sains: Jurnal Analisis Kesehatan* 2021;9(1):8-14.
- [10]. 10. BPOM. Badan Pengawas Obat dan Makanan No. 5 Tahun 2018 Tentang Batas Maksimum Cemaran Logam dalam Pangan Olahan Biji-bijian. Jakarta: Badan Pengawas Obat dan Makanan Republik Indonesia; 2018.
- [11]. Taufiq M, Kiptiyah K, Muti'ah R. Pengembangan dan validasi prosedur pengukuran logam timbal (Pb) dalam makanan pendamping air susu ibu menggunakan Spektroskopi Serapan Atom. *Alchemy: Jurnal Penelitian Kimia* 2020;16(1):25-37.
- [12]. Roslinda R, Humairah, Zulharmitta. Analisis kadmium (Cd), seng (Zn) dan timbal (Pb) pada susu kental manis kemasan kaleng secara Spektrofotometri Serapan Atom (SSA). *Jurnal Farmasi Higea* 2013;5(1):62-71.
- [13]. Dewi DC. Determinasi kadar logam timbal (Pb) dalam makanan kaleng menggunakan destruksi basah dan destruksi kering. *Alchemy: Jurnal Penelitian Kimia* 2012;2(1):12-25.
- [14]. Harmawan T, Lestari D. Pemeriksaan logam berat *cadmium* (Cd) dan *plumbum* (Pb) pada lipstik yang beredar di Pasar Brayon Medan Timur secara Spektrofotometri Serapan Atom (SSA). *Quimica: Jurnal Kimia Sains dan Terapan* 2020;2(2):18-22.
- [15]. Hidayah H, Pratiwi MI, Kusumawati AH, Amal S. Analysis of lead and copper in red grape fruit (*Vitis vinifera* L.) for sale in Karawang City. *Jurnal Ilmiah Farmako Bahari* 2021;12(2):122-31.
- [16]. Widowaty W, Zakaria A, Nurfiana TY. Analisis cemaran logam (Cu dan Zn) pada kopi bubuk. *Agrosience (Agsci)* 2020;10(1):79-83.
- [17]. Syahriana Y, Desnita R, Luliana S. Verifikasi metode analisis larutan alpha arbutin menggunakan Spektrofotometer UV-Vis Shimadzu UV-2450. *Jurnal Untan [Internet]* 2019;4(1):1-7. Available from: <https://jurnal.untan.ac.id/index.php/jmfarmasi/article/download/36961/75676583553>
- [18]. Simatupang L. *Material Silika Abu Vulkanik Sinabung: Karakteristik dan Aplikasi*. Bandung: Media Sains Indonesia; 2021.
- [19]. Wulandari EA, Sukei. Preparasi penentuan kadar logam Pb, Cd dan Cu dalam

- nugget ayam rumput laut merah (*Eucheuma cottonii*). Jurnal Sains dan Seni Pomits 2013;2(2):15-7.
- [20]. Punčochář M. Chemical Equations [Internet]. Chem. Equations2022; Available from: <https://chemequations.com/en/>
- [21]. Riyanto. Validasi dan Verifikasi Metode Uji. Yogyakarta: Deepublish; 2016.
- [22]. Hadi A, Asiah. Statistika Pengendalian Mutu Internal. Bogor: IPB Press; 2018.
- [23]. Gandjar IG, Rohman A. Kimia Farmasi Analisis. Yogyakarta: Pustaka Pelajar; 2017.