**II. TINJAUAN PUSTAKA**

**2.1 Keramik**

Keramik di Indonesia sejarahnya cukup panjang sebagaimana halnya negara-negara lain seperti Cina, India, Jepang, Mesir, Mexico dan negara-negara lainnya. Di Indonesia, keramik sudah dikenal sejak zaman Neolithicum. Keramik rakyat ini dari abad ke abad berkembang secara evolusioner demikian pula dengan bentuk teknik pengolahan maupun pembakarannya.

Perubahan dalam teknologi keramik terjadi ketika pemerintah Belanda memanfaatkan kaolin dari pulau Bangka dan adanya Balai Penelitian Keramik di Bandung.(Suwardono,2002:12).

Bahan mentah keramik adalah lempung atau tanah liat. Lempung diperoleh dari tempat-tempat penggalian lempung. Lempung adalah hasil pelapukan dari batuan keras (beku) dan merupakan batuan sedimen. Berdasarkan atas tempat-tempat pengendapan dan jarak pengangkutannya dari daerah asal, lempung dibagi mejadi 6 (enam) jenis yaitu lempung residual, lempung illuvial, lempung alluvial, lempung rawa, lempung danau dan lempung marin.(Suwardono,2002:20).

Pembentukan keramik umumnya mempergunakan bahan dalam bahan plastis, sesuai dengan sifat dari lempung, yaitu dalam keadaan plastis lempung dapat dibentuk dengan cara bermacam-macam.

Pembentukan dapat dikatakan sebagai tahap kedua setelah pengolahan tanah liat dalam proses terbentuknya sebuah keramik. Secara umum teknik pembentukan dalam keramik dibagi menjadi lima,yaitu :

1).Teknik *pinching* (teknik pijat)

2).Teknik *coiling* (teknik pilin)

3).Teknik *slabbing* (teknik lempeng)

4).Teknik *throwing* (teknik putar)

5).Teknik *cetak* (cetak plastis dan cetak lumpur).(Natas Setiabudhi,2011:18).

Pengglasiran atau pelapisan keramik merupakan salah satu tahap penting dalam pembentukan sebuah keramik. Pada hakikatnya fungsi glasir adalah menambah nilai keramik, baik dari segi konsep maupun segi estetiknya. Meskipun bentuknya sederhana tapi bila diberi glasir yang menarik, maka keramik menjadi lebih indah.

Glasir adalah lapisan seperti kaca yang menempel tipis di atas permukaan keramik. Seperti kaca, dalam glasir terdapat unsur kuarsa. Bahan ini adalah unsur inti atau paling dominan dalam menghasilkan permukaan yang halus, lembut, dan mengkilap. Karakter permukaan ini bisa dicapai dengan cara glasir dipanaskan atau dibakar pada suhu matangnya sehingga meleleh dan menyelimuti permukaan keramik secara merata.(Natas Setiabudhi,2011:59).

Fungsi glasir berkaitan dengan kegunaan produk keramik yang dibuat dengan memberikan nilai teknis dan nilai ektetis.



 **Gambar**

Gambar 1. Aneka mug keramik berglasir

**2.2** **Timbal, Pb**

Timbal adalah logam lunak berwarna abu-abu kebiruan mengkilat serta mudah dimurnikan dari pertambangan. Dengan nomor atom 82, berat molekul 207,19 memiliki titik lebur 327,5◦C, mudah dibentuk dan memiliki sifat kimia yang aktif, sehingga bisa digunakan untuk melapisi logam agar tidak timbul perkaratan (Widowati,2008:109).



 Gambar 2. Logam timbal

**2.2.1 Timbal dalam Industri Keramik**

Pemakaian senyawa timbal untuk bahan glasir mulai berkembang sejak zaman Romawi dan Yunani kuno (abad ke-5 sebelum Masehi). Pada zaman itu berkembang pertambangan galena dan perindustrian yang menggunakan timbal. Orang Romawi waktu itu sudah memproduksi cat merah yang disebut “Pompeian Red” dan cat putih yang disebut “White Lead” yang tidak lain adalah Pb3O4 (meni timbal) dan Pb3(OH)2(CO3)2 (timbal Hidroksi Karbonat). Kedua bahan ini serta galena biasa dipakai untuk glasir timbal. Timbal atau senyawanya merupakan zat racun sudah lama diketahui orang. Dalam buku Farmakope zaman kaisar Nero, tercantum penyakit mulas perut akibat keracunan timbal, di Eropa, sampai abad pertengahan keracunan timbal dianggap penyakit perajin pot yang klasik.

Penggunaan glasir timbal yang telah di frit terlebih dahulu memang akan sangat menurunkan bahaya yang disebabkan keracunan timbal, tapi orang tetap harus berhati-hati, terutama para pekerja pabrik frit yang menangani proses produksi mulai dari bahan mentah harus melindungi diri dari kemungkinan menghirup debu timbal oksida atau uap timbal oksida waktu pengefritan, sedangkan bagi perajin pot sendiri, penggunaan glasir frit tidak seratus persen aman, karena pada suhu tinggi sejumlah uap timbal bisa terlepas dari glasir.

**2.2.1.1 Keuntungan pemakaian glasir timbal**

Penambahan unsur timbal terhadap suatu adonan glasir dalam jumlah tertentu dapat mempengaruhi leburan silikat sebagai berikut :

1). Jumlah timbal yang digunakan untuk menyusun komposisi glasir memiliki jarak pemakaian yang luas (0,3-1,0 ekivalen PbO).

2). Mudah melebur dengan silikat dan alumina silikat.

3). Dapat memberikan efek warna yang unik (leburan silikat yang mencair dengan baik dapat berlaku sebagai oksida pewarna, yakni warna gading).

4). Memberikan kekilapan yang tinggi, karena gelas timbal memiliki indeks bias yang tinggi.

5). Mengurangi daya muai (koefisien ekspansi), apabila dibandingkan dengan bahan-bahan alkali.

6). Menambah daya regang (stetching ability) atau dengan kata lain menambah elastisitas.

7). Mengurangi viskositas pada waktu peleburan.

8). Menurunkan titik lebur glasir, karena merupakan bahan pelebur yang aktif.

9). Jika telah melebur PbO memiliki tegangan permukaan yang rendah, dengan demikian dapat membantu meratakan leburan dalam pembentukan permukaan yang halus.

**2.2.1.2 Kekurangan pemakaian glasir timbal**

Selain ada sifat keuntungannya, ada pula sifat kekurangannya. Sifat-sifat kekurangan tersebut adalah sebagai berikut :

1). Lebih tinggi kadar timbal dalam glasir, bertambah lunak pula glasirnya dan warnanya menjadi kekuning-kuningan. Kekuatan glasir akan berkurang dengan meningkatnya kadar timbal.

2). Glasir timbal yang tidak di frit mudah dipengaruhi atmosfir tungku dalam suasana reduksi (timbulnya warna kehitam-hitaman sampai berbutir-butir logam hitam).

3). Pada waktu pembakaran, dimana glasir melebur, senyawa timbal relatif memiliki tekanan uap yang tinggi. Oleh karena itu timbal dapat menguap dari permukaan barang keramik secara bebas. Barang-barang harus dilindungi selama pembakaran, ditempatkan disuatu wadah untuk menjaga pemisahan glasir dan mengurangi sifat kilapnya.

4). Jika kadar timbal terlalu tinggi, cenderung memberikan warna kekuning-kuningan.

5). Glasir dengan perbandingan kurang tepat antara bahan timbal dengan bahan lainnya sebagai penyusun glasir dapat mudah dipengaruhi pengikisan kimia oleh sari buah-buahan dan sayuran dan tidak akan kuat untuk menyimpan makanan atau minuman dalam waktu yanng lama.

Sedangkan yang dimaksud dengan glasir timbal mentah dan glasir frit timbal adalah :

**1).Glasir timbal mentah (Raw lead glaze)**

Glasir timbal mentah adalah glasir timbal dimana komponen PbO dimasukkan dalam bentuk bahan mentah asli secara langsung, untuk campuran glasir, bahan-bahan yang digunakan harus tidak larut dalam air. Bahan-bahan mentah timbal yang sering digunakan adalah timbal merah Pb3O4, timbal putih Pb3(OH)2(CO3)2 atau timbal monooksida PbO.

Pemakaian timbal putih lebih baik dibandingkan timbal merah atau timbal monooksida, karena timbal putih memiliki daya suspensi yang kuat sehingga sangat membantu dalam pembuatan slip glasir, tetapi pemakaian timbal mentah sangat besar bahayanya :

(1). Dalam penanganannya banyak menimbulkan debu yang mudah diserap oleh tubuh baik melalui jalan nafas maupun secara oral, jika termakan mudah sekali larut dalam asam lambung dan meresap ke dalam aliran darah.

(2). Jika limbahnya terbuang ke lingkungan sekitar akan menimbulkan pencemaran terutama akan mudah larut dalam air dengan pH rendah.

**2).Glasir timbal frit (Fritted lead glaze)**

Glasir frit adalah glasir yang sebelum digunakan, sebagian atau seluruh bahan mentahnya dilebur dulu menjadi suatu massa gelas yang tidak dapat larut dalam air. Hal ini memberi kemungkinan untuk mengunakan bahan-bahan yang mudah larut (seperti; boraks, Na2B4O7.10H2O, soda, Na2CO3 dan sebagainya) sebagai bahan glasir. Adanya bahan–bahan yang mudah larut sangat tidak dikehendaki dalam glasir karena:

(1). Glasir frit memiliki suatu penurunan titik lebur, karena itu dalam aplikasinya akan lebih mendekati kematangan dibandingkan dengan glasir mentah.

(2). Meratakan titik lebur dari masing-masing bahan frit. Zat-zat yang bertitik lebur tinggi, seperti barium dan kalium menjadi pelebur aktif sekali dengan salah satu bagian fritnya.

(3). Zat-zat yang dapat menguap dikeluarkan, sehingga setelah glasir itu dilapiskan diatas permukaan badan, pada waktu peleburannya akan bebas dari gelembung-gelembung gas. Kemungkinan terbentuknya lubang-lubang jarum pada permukaan glasir dapat dikurangi.

(4). Pengefritan membantu distribusi warna secara seragam dalam glasir, bila oksida pewarna di frit bersama-sama.

(5). Kemungkinan keracunan oleh senyawa-senyawa timbal, barium atau antimon dapat dikurangi, dikarenakan adanya efek pengenceran dari bahan berbahaya, serta berubahnya bahan-bahan tersebut menjadi bentuk gelas silikat yang tidak dapat larut baik dalam asam-asam.

(6). Dengan meleburnya bahan-bahan menjadi gelas yang merata, maka kemungkinan mengendapnya oksida timbal atau oksida lain yang berat dalam suspensi dapat dihindari.

**2.2.2 Bahaya timbal**

 Timbal (Pb) adalah logam yang bersifat toksik terhadap manusia, yang bisa berasal dari tindakan mengkonsumsi makanan, minuman, atau melalui inhalasi di udara, debu yang tercemar timbal, kontak lewat kulit, kontak lewat mata dan lewat pariental. *Accidental poisioning* seperti termakannya senyawa timbal dalam konsentrasi tinggi mengakibatkan gejala keracunan timbal seperti iritasi gastrointestinal akut, rasa logam pada mulut, muntah, sakit perut, dan diare (Widowati,2008:119).

Dalam tubuh manusia timbal bisa menghambat aktivitas enzim yang terlibat dalam pembentukan hemoglobin yaitu sebagian kecil timbal diekskresikan lewat urin atau feses karena sebagian terikat oleh protein, sedangkan sebagian lagi terakumulasi dalam ginjal, hati, kuku, jaringan lemak, dan rambut. Tingkat ekskresi timbal melalui sistem urinaria adalah sebesar 76%, gastrointestinal 16% dan rambut, kuku, serta keringat sebesat 8%. (Klaassen *et al*.,1986) dalam Widowati (2008:119-120).

Keracunan akibat kontaminasi logam timbal bisa menimbulkan berbagai macam hal, seperti meningkatnya kadar *ALA (Amino Levulinic Acid)* dalam darah dan urin, meningkatnya kadar protophorphin dalam sel darah merah, memperpendek umur sel darah merah, menurunkan jumlah sel darah merah dan kadar sel-sel darah merah yang masih muda (retikulosit), serta meningkatkan kandungan logam besi dalam plasma darah.(Widowati,2008:120).

 Kandungann timbal dalam darah berkorelasi dengan tingkat kecerdasan manusia. Semakin tinggi kadar timbal dalam darah, semakin rendah poin IQ. Apabila dalam darah ditemukan kadar timbal sebanyak tiga kali batas ambang normal (intake normal sekitar 0,3 mg/hari), maka akan terjadi penurunan kecerdasan intelektual (IQ) di bawah 80. Kelainan fungsi otak terjadi karena timbal secara kompetitif menggantikan peranan seng, tembaga dan besi dalam mengatur fungsi sistem syaraf pusat.(Widowati,2008:122).

**2.2.3 Gejala keracunan timbal**

Di dalam tubuh manusia, timbal masuk melalui saluran pernafasan atau pencernaan menuju sistem peredaran darah, kemudian menyebar ke berbagai jaringan lain seperti : ginjal, hati, otak, saraf dan tulang. Keracunan timbal pada orang dewasa ditandai dengan gejala **”3P”** yaitu pallor (pucat), pain (sakit) dan paralysis (kelumpuhan). Keracunan yang terjadipun bisa bersifat kronis dan akut.(Widowati,2008:119)

**2.2.3.1 Keracunan akut**

Keracunan senyawa timbal akut jarang terjadi. Keracunan senyawa timbal akut secara tidak sengaja yang pernah terjadi adalah karena meminum senyawa timbal asetat. Gejala keracunan akut mulai timbul 30 menit setelah meminum racun. Berat ringannya gejala yang timbul tergantung pada dosisnya. Keracunan biasanya terjadi karena masuknya timbal yang larut dalam asam atau inhalasi uap timbal. (Adiwisastra,1999:74).

**2.2.3.2 Keracunan kronik**

Keracunan kronik dapat terjadi melalui mulut, absorpsi melalui kulit, dan menghirup partikel timbal atau senyawa timbal organik. Gejala timbul, mula-mula nafsu makan berkurang, berat badan tuurun, apatis, iritasi, kadang-kadang muntah-muntah, lelah, sakit kepala, badan lemah, rasa logam, garis-garis hitam pada gusi, dan dapat menyebabkan anemia. Selanjutnya lebih sering muntah-muntah, rasa sakit yang tidak jelas pada kaki, sendi dan perut, gangguan saraf pada kaki dan tangan, kelumpuhan otot kaki dan tangan, dan pada wanita selain aborsi dapat terjadi gangguan siklus haid. (Sartono,2002:211).

**2.2.4 Tindakan penanggulangan keracunan timbal**

Menurut Sartono (2009:2011),tindakan gawat darurat yaitu :

1). Lakukan pengurasan lambung dengan menggunakan larutan encer magnesium sulfat atau natrium sulfat atau usahakan untuk muntah.

2). Atasi edema otak yang terjadi dengan manitol dan prednisolon atau obat golongan kortikosteroid.

3). Pemberian antidot

**2.3 Kadmium, Cd**

Kadmium adalah suatu logam putih, mudah dibentuk, lunak dengan warna kebiruan. Logam kadmium mempunyai berat atom 112,41; titik cair 321◦C dan massa jenis 8,65 g/mL. (Hutagalung,1991).

Keberadaan kadmium di alam berhubungan erat dengan hadirnya logam timbal dan seng. Dalam industri pertambangan timbal dan seng, proses pemurniannya akan selalu memperoleh hasil samping kadmium yang terbuang dalam lingkungan. (Palar,2004).

Kadmium digunakan sebagai pigmen dalam pembuatan keramik, penyepuhan listrik, pembuatan aloi dan baterai alkali .(Lu,1995).

Kadmium merupakan salah satu logam yang berbahaya karena elemen ini berbahaya terhadap pembuluh darah. Kadmium berpengaruh terhadap manusia dalam jangka waktu panjang dan dapat terakumulasi pada tubuh khususnya hati dan ginjal. Keracunan akut yang disebabkan oleh kadmium sering terjadi pada pekerja di industri-industri yang berkaitan dengan logam. Peristiwa keracunan akut ini dapat terjadi karena para pekerja tersebut kena paparan uap logam kadmium atau kadmium oksida. Gejala-gejala keracunan akut yang disebabkan oleh logam kadmium dapat berupa timbulnya rasa sakit dan panas pada bagian dada. Gejala keracunan akut ini muncul setelah 4-10 jam sejak penderita terpapar oleh uap logam kadmium. Akibat dari keracunan uap logam kadmium ini, dapat menimbulkan penyakit paru-paru yang akut. Penyakit paru-paru akut ini dapat terjadi bila penderita terpapar uap kadmium dalam waktu 24 jam. Selain itu, keracunan akut disebabkan oleh uap kadmium atau kadmium oksida dapat menimbulkan kematian bila konsentrasi yang mengakibatkan keracunan tersebut berkisar dari 2500-2900 mg/m3.

Kadmium lebih bersifat toksis bila terhirup melalui pernafasan. Keracunan kronis timbul bila konsentrasi kadmium dalam ginjal mencapai 200 µg per gram terjadi kerusakan ginjal. Keracunan kronis terjadi bila memakan atau inhalasi dosis kecil kadmium dalam waktu yang lama. Gejala akan terjadi setelah selang waktu beberapa lama dan kronik. Kadmium pada keadaan ini menyebabkan nefrotoksisitas, yaitu gejala proteinuria, glikosuria dan aminoasidiuria disertai dengan penurunan laju filtrasi glumerorul ginjal. Toksisitas kadmium dipengaruhi oleh pH dan kesadahan.



 Gambar 3. Logam kadmium

**2.4 Migrasi bahan wadah ke dalam makanan dan minuman**

Dalam terminologi pengemasan pangan, migrasi digunakan untuk menggambarkan perpindahan bahan-bahan (substansi) dari kemasan ke dalam bahan makanan. Bahan–bahan yang berpindah ke makanan sebagai akibat kontak atau interaksi antara makanan dan bahan kemasan disebut migran. (Robertson,1993).

Migrasi diidentifikasi ke dalam tiga kelas migrasi yang berbeda, yaitu kelas 1 (tidak terjadi migrasi), kelas 2 (migrasi bebas yaitu yang tidak ditentukan oleh makanan) dan kelas 3 (migrasi yang dipengaruhi oleh makanan). (Robertson ,1993).

Pengujian migrasi ditujukan untuk memastikan keamanan makanan dan salah satu bentuk perlindungan terhadap konsumen dengan cara mengontrol tingkat atau laju senyawa yang tidak dikehendaki dari kemasan yang masuk ke dalam bahan makanan. (Piringer *and* Banner,1999).

Perusahaan bahan kemasan menerapkan uji migrasi untuk melihat ada atau tidaknya kesesuaian dengan perundang-undangan pangan yang berlaku di negara yang bersangkutan untuk tujuan jaminan mutu atau untuk pengajuan perizinan produk baru. Pada akhirnya pengguna bahan kemasan atau industri sendiri memerlukan uji migrasi untuk kepentingan hal tersebut. (Piringer *and* Banner,1999).

Migrasi bertujuan untuk memperkirakan kontaminasi yanng mungkin terjadi pada makanan dan resiko bagi konsummen. Kemampuan migrasi digunakan untuk mendefinisikan pemindahan komponen kemasan ke dalam makanan, terlepas dari bagaimana mekanisme difusi, pelepasan atau kombinasi keduannya. (Syarief dkk,1989).

Pada prinsipnya kemampuan untuk mengekstraksi komponen kemasan oleh bahan makanan dapat ditentukan dengan menempatkan kemasan yanng diketahui luas permukaannya dalam keadaan kontak dengan makanan di bawah kondisi suhu dan waktu tertentu. Pada akhir pengujian teknik analisis yang tepat digunakan untuk menentukan jumlah komponen yang terdapat pada makanan. (Syarief dkk,1989).

Faktor-faktor yang mempengaruhi migrasi atau pelepasan bahan pengemas ke dalam produk pangan yang di kemas :

1). Jenis dan sifat makanan atau minuman (cair, pasta, padat); sifat asam, basa atau netral dari makanan.

2). Jenis bahan pengemas (plastik, kaleng, botol atau gelas, kertas atau tetra pack).

3). Lingkungan dimana makanan tersebut disimpan ; suhu, kelembaban, oksigen dan lama penyimpanan.

4). Proses pengolahan; misal pada proses sterilisasi produk pangan kemasan kaleng yang tidak dilacquer.

Migrasi bahan pengemas ke dalam makanan menyebabkan timbulnya kerusakan atau perubahan fisik, mikrobiologi dan kimia atau biokimia pada produk pangan berupa perubahan warna, aroma, rasa, berlendir, bentuk atau penampakkan dan beracun. (Piringer *and* Banner,1999).

**2.4.1 Metode peramalan migrasi**

Menurut Linnsen (1992) metode peramalan migrasi (pelepasan) komponen logam berat dari bahan kemasan ke dalam makanan pada suhu konstan adalah mengikuti persamaan :

Mt = 2C0$\sqrt{}Dt/π$ ................................................................. (1)

Dengan :

 Mt = masa logam berat yang dilepaskan dari kemasan ke dalam makanan

 dalam waktu t

 C0 = Konsenttrasi awal logam berat dalam kemasan

 t = Waktu (jam/hari/minggu/bulan)

 D = koefisien difusi logam berat dalam kemasan

Menurut teori Arhennius ;

 D = A.e-E/RT  ................................................................. (2)

Dengan :

 D = Koefisien difusi logam berat dalam kemasan

 T = Suhu absolut

 R = Konstanta gas

 E = Energi aktivasi

 A = Konstanta

 Dari persamaan 1 dan 2 diperoleh rumus sebagai berikut :

 Mt = 2 C0 $\sqrt{}$ t /$ π$.A. e –E/RT  ................................................................. (3)

 Atau :

 Mt = KC0 $\sqrt{}$ t.e –E/RT ................................................................. (4)

Dengan K = konstanta kompleks

**2.4.2 Kecepatan reaksi pelepasan logam berat**

Pelepasan logam berat dari bahan pengemas ke dalam makanan merupakan indikator adanya kinetika (perubahan) kemunduran mutu produk pangan, karena kualitas makanan tidak hanya dipengaruhi oleh kondisinya sebelum diproses dan selama penyimpanan, tetapi juga banyak tergantung pada perubahan selama distribusi (Suyitno,1997).

Dalam beberapa hal kecepatan reaksi pelepasan logam berat dari bahan kemasan ke dalam makanan dapat mengikuti persamaan sebagai berikut :

1).Kecepatan Reaksi Pelepasan Logam Berat dengan Kecepatan Tetap

Kecepatan reaksi pelepasan logam berat dari kemasan bahan makanan mengikuti persamaan umum dengan harga n = 0 . Dalam hal ini disebut dengan reaksi orde nol, sehingga persamaan umumnya menjadi :

dA/ dt = k ................................................................. (5)

Persamaan 5 memberikan petunjuk bahwa pengurangan konsentrasi komponen A konstan terhadap waktu, serta tidak dipengaruhi oleh konsentrasi komponen A itu sendiri. Jika diintregasi persamaan (5) menjadi :

 Ae

 ʃ A = k.dt ................................................................. (6)

 Ao

 A0 – Ae = k ts

 Ae = A0 – k ts ................................................................. (7)

Atau A = A0 – kt ................................................................. (8)

Dengan :

 A0 = harga awal parameter A

 A = harga A yang tersisa setelah waktu t

 Ae = harga A pada akhir masa simpan (dapat nol atau nilai lain tertentu)

 ts  = umur simpan, hari/bulan/tahun

Harga A dapat diukur secara kuantitatif, dalam hal ini A0 ekivalen dengan nilai mutu 100% atau tidak tercemar logam berat timbal, sedangkan Ae  ekivalen dengan nilai mutu yang sudah tercemar oleh logam berat dalam jumlah diatas nilai ambang batas. Plot antara perubahan konsentrasi A dengan waktu t, untuk reaksi orde nol memberikan garis lurus dengan nilai kemiringan (slope) = k ( Man and Jones,1994;Arpah ,2001).

2).Kecepatan Reaksi Pelepasan Logam Berat dengan Kecepatan Tidak Tetap

Dalam beberapa hal kemunduran mutu (kecepatan pelepasan logam berat) tidak langsung menurut reaksi orde nol. Harga n dapat bervariasi dari 0-2. Banyak diantara bahan makanan yang menunjukkan harga n = 1 (orde satu), sehingga persamaannya menjadi :

-dA/dt kA .................................................... (9)

Hasil integrasi persamaan (9) menjadi ;

Ae ts

 ʃ dA/A = - ʃ k.dt ....... ............................................ (10)

A0 o

In A = - kt .................................................... (11)

In (Ae/Ao)= -k ts .................................................... (12)

Dengan :

A = nilai parameter mutu setelah waktu t

Ae = nilai parameter mutu yang tertinggal pada akhir waktu penyimpanan ts

K = konstanta kecepatan/laju pelepasan (seperwaktu)

Untuk reaksi-reaksi orde satu, plot (A) atau log (A) terhadap t merupakan suatu garis lurus. Intersept memberikan konsentrasi pada t = 0 dan k dapat dihitung dari kemiringan tersebut (Man *and* Jones,1994 ; Arpah,2001).

**2.4.3 Pendekatan Arrhenius**

Dalam mengkuantifikasi pengaruh temperatur terhadap reaksi deteriorasi dilakukan pendekatan model Arrhenius. Pendekatan Arrhenius dilakukan dengan jalan menunjukkan ketergantungan konstanta laju reaksi terhadap temperatur dalam kisaran temperatur yang cukup lebar ( Arpah,2001). Menurut kaidah Arrhenius setiap kenaikan suhu sebesar 10oC terjadi kenaikan kecepatan reaksi sebanyak dua kali (Rizal dkk,1989).

Persamaan Arrhenius menunjukkan ketergantungan laju reaksi deteriorasi terhadap temperatur yang dirumuskan sebagai berikut :

K = ko e –Ea/RT ................................................... (13)

In k = In ko - (Ea/RT) ................................................... (14)

In k = In ko -{ (Ea/R).(i/T)} ................................................... (15)

Dimana :

ko = konstanta pre-eksponensial atau konstanta laju absolut

k = konstanta laju reaksi pada temperatur T

Ea = energi aktivasi (kal/mol atau J/mol)

R = konstanta gas ideal (8,314 J/K/mol)

T = suhu absolut

Interpretasi Ea (energi aktivasi) memberikan gambaran mengenai besarnya pengaruh terhadap reaksi. Nilai Ea diperoleh dari slope grafik garis lurus hubungan In k dengan 1/T. Dengan demikian energi aktivasi yang besar mempunyai arti bahwa nilai k berubah cukup besar dengan hanya perubahan beberapa derajat dari temperatur dengan demikian nilai slope akan besar (Arpah,2001).

Reaksi-reaksi yang melibatkan lemak mempunyai energi aktivasi yang rendah, disebabkan karena adanya radikal bebas yang reaktif dalam mekanisme oksidasi lipid, disamping itu oksidasi lipid juga dapat dikatalisis oleh logam. Reaksi-reaksi ini tidak dapat berlangsung pada suhu rendah. Golongan reaksi dengan energi aktivasi menengah dapat berlangsung baik pada suhu kamar, yang termasuk dalam golongan reaksi ini adalah perubahan pigmen, perubahan flavor (reaksi Maillard), pembentukkan pigmen dan kerusakan vitamin. Reaksi yang membutuhkan energi aktivasi yang sangat besar tidak dapat berlangsung pada suhu kamar, misalnya reaksi denaturasi enzim dan inaktivasi spora (Arpah,2001).

Tabel 1. Penggolongan jenis reaksi berdasarkan besaran energi aktivasinya

|  |  |
| --- | --- |
| Golongan | Jenis Reaksi |
| Energi aktivasi rendah (2-15 kkalori/mol) | -Reaksi reaksi enzimatis-Kerusakan pigmen karotenoid-Kerusakan pigmen klorofil-Reaksi oksidasi lemak |
| Energi aktivasi sedang (15-30 kkalori/mol) | -Kerusakan vitamin-Kerusakan pigmen larut air-Reaksi Maillard |
| Energi aktivasi tinggi (50-100 kkalori/mol) | -Inaktivasi enzim-Inaktivasi mikroba dan spora |

Sumber : Arpah (2001)

**2.5 Spektrofotometer Serapan Atom**

 Prinsip dasar Spektrofotometri serapan atom adalah interaksi antara radiasi elektromagnetik dengan sampel. Spektrofotometri serapan atom merupakan metode yang sangat tepat untuk analisis zat pada konsentrasi rendah. Teknik ini adalah teknik yang paling umum dipakai untuk analisis unsur. Teknik ini didasarkan pada emisi dan absorbsi dari uap atom. Komponen kunci pada metode spektrofotometri serapan atom adalah sistem (alat) yang dipakai untuk menghasilkan uap atom dalam sampel. (Aziz,2007:20).

Reaksi yang terjadi yaitu larutan sampel diaspirasikan ke suatu nyala dan unsur-unsur di dalam sampel diubah menjadi uap atom sehingga nyala mengandung atom unsur-unsur yang dianalisis. Beberapa diantara atom akan tereksitasi secara termal oleh nyala, tetapi kebanyakan atom tetap tinggal sebagai atom netral dalam keadaan dasar (ground state). Atom-atom ground state ini kemudian menyerap radiasi yang diberikan oleh sumber radiasi yang terbuat dari unsur-unsur yang bersangkutan. Panjang gelombang yang dihasilkan oleh sumber radiasi adalah sama dengan panjang gelombang yang diabsorbsi oleh atom dalam nyala. Absorbsi ini mengikuti hukum lambert-Beer, yakni absorbansi berbanding lurus dengan panjang nyala yang dilalui sinar dan konsentrasi uap atom dalam nyala. Kedua variabel ini sulit untuk ditentukan tetapi panjang nyala dapat dibuat konstan sehingga absorbansi hanya berbanding langsung dengan konsentrasi analit dalam larutan sampel.(Riyanto.2009.Spektrofotometer Serapan Atom)

**2.5.1 Instrumentasi spektrofotometer serapan atom**

 Dalam analisis dengan metoda AAS yang menggunakan nyala sebagai sumber panas dalam pengatoman, contoh harus berbentuk larutan yang sebaiknya tidak menggandung *suspended matter.*

Sistem peralatan dalam AAS yang menggunakan nyala sebagai sumber panas dalam pengatoman adalah seperti gambar berikut :



Gambar 4. Bagan alat Spektrofotometer serapan atom

Sumber cahaya spektrofotometer serapan atom adalah *hollow chatode lamp*. Sebuah lampu katoda digunakan sebagai sumber radiasi yang digunakan untuk mengeksitasi atom-atom bebas dalam nyala pembakar. Lampu katoda memproduksi sebuah sinar yang memiliki spektra garis yang sempit dan spesifik tergantung dari material katoda yang digunakan. (Riyanto,2009).

Monokromator berfunngsi untuk menyeleksi radiasi yang akan masuk ke dalam detektor, sehingga detektor hanya mengukur radiasi resonansi yang sudah mengalami absorpsi tersebut di atas, sedangkan radiasi dengan panjang gelombang yang lain tidak diukur. Sistem elektronik lainnya (modulator) membantu memecahkan masalah adanya sinar (radiasi) lain yang mengganggu yang dapat ikut masuk ke dalam detektor. Detektor mengukur intensitas radiasi yang masuk, dan output dari detektor setelah diamplifikasi dapat dibaca pada recorder. (Sumardi,1997).

Alat yang dapat membuat atom-atom bebas tersebut disebut *atomizer*. Larutan unsur mula-mula ditarik ke dalam nebulizer, diubah menjadi bentuk kabut (tetesan-tetesan amat halus dalam fase gas atau aerosol) di dalam *spray chamber*, kemudian dengan tambahan gas terjadi campuran homogen sesaat sebelum masuk ke dalam burner. Campuran ini yang mengandung campuran gas oksidan dan bahan bakar dinyalakan di atas burner dimana dicapai suhu tinggi untuk proses pengatoman (Sumardi,1997).

1).**Nebulizer** : nebulizer adalah alat yang lanngsung kontak dengan larutan contoh yang biasanya mengandung asam-asam. Terbuat dari logam yang tahan asam, kapilernya terbuat dari Pt-Ir, bagian lainnya dari platina, di dalamnya terdapat *glass bead* terbuat dari silika ( *fused silica* ). Nebulizer berfungsi untuk mengubah larutan menjadi aerosol. Sistem nebulizer merupakan jantungnya AAS karena disinilah efisiensi pengatoman ditentukan yang langsung berpengaruh terhadap kepekaan analisis.

2).**Spray chamber**: fungsi spray chamber adalah untuk membuat campuran yang sehomogen mungkin antar gas oksidan, bahan bakar serta aerosol yang mengandung contoh sebelum mencapai burner (nyala). Disain *spray chamber* sangat mempengaruhi kepekaan analisis yang dapat dicapai. Desain dibuat sedemikian rupa sehingga butir-butir cairan yang lebih besar dari 5 mikron akan mengembun kembali dan dibuang melalui *drain.* Butiran–butiran yang kecil akan menghasilkan kepekaan yang tinggi.

3).**Burner** ; disain burner harus dapat mencegah bahaya blow back (masuknya nyala ke dalam spray chamber ), burner untuk nyala udara-asetilen harus berbeda dengan untuk nyala nitrousoksida-asetilen dan bila tidak diganti dapat timbul bahaya, burner harus selalu bersih untuk menjamin kepekaan yang tinggi dan keberulangan yang baik.

Seperti terlihat dalam gambar di atas, maka sistem optik sebuah alat AAS pada prinsipnya terdiri atas :

1).**Sumber radiasi resonansi**; sumber radiasi yang banyak dipakai adalah *Hollow Cathoda* *Lamp* (HCL) atau lampu katoda berongga, kemudian *Electrodeless Discharge Tube* (EDT). Lampu HCL memerlukan pemanasan 5-20 menit sebelum dipergunakan, yaitu untuk stabilisasi di daerah katoda–anoda yang berarti stabilisasi intensitas radiasi yang diemisikan. Selain HCL adapula EDT yang dapat dipakai sebagai sumber radiasi resonans.Sumber ini lebih murah daripada HCL,disamping menghasilkan radiasi yang lebih baik yaitu intensitas radiasi resonans lebih besar.

2).**Pre-slit optik** ; dapat berupa salah satu dari sistem *Single beam* AAS (AAS saluran/berkas ganda).

3).**Monokromator** ; dalam AAS mengukur absorpsi yang dialami oleh suatu radiasi resonansi, ketika melewati suatu populasi atom-atom bebas dan dalam pengukuran tidak boleh ada radiasi lain yang masuk ke dalam detektor sehingga hasil pengukuran menjadi berubah. Monokromator berfungsi untuk memisahkan radiasi resonansi yang telah mengalami absorbsi dari radiasi-radiasi lainnya.

4).**Detektor**; berfungsi untuk mengukur intensitas radiasi yang datang. Tipe detektor biasanya berupa photomultiflier tube yang mempunyai faktor amflipikasi lebih dari 106 (Sumardi,1997).

AAS telah diterima sebagai metode universal dalam analisis mayoritas unsur-unsur logam dan metaloid, baik dalam konsentrasi yang besar maupun rendah. Metoda yang cukup spesifik, dalam arti hasil analisis suatu unsur tidak dipengaruhi unsur lain, cara-cara pemisahan seperti dalam metoda lain (misalnya ekstraksi pelarut dalam analisis spektrofotometri) tidak diperlukan dalam AAS. Hal ini membuat metoda AAS sangat menarik karena sederhana dan cara pengukurannya yang mudah (Sumardi,1997).

Dalam beberapa hal pemisahan kimia tidak dapat dihindarkan, yaitu dalam hal memisahkan unsur atau zat pengganggu dan mengkonsentrasikan unsur yang konsentrasinya amat rendah atau dalam jumlah yang terlalu kecil untuk dapat diukur (Sumardi,1997).

Analisis kualitatif dalam AAS berdasarkan pada hasil pengukuran absorbans dari larutan contoh yang diaspirasikan. Menurut hukum Beer, nilai absorbans (A) mempunyai hubungan linear dengan konsentrasi analit dalam larutan (c).

A = k c

dimana k = tetapan

Dengan demikian konsentrasi analit dalam contoh uji dapat ditentukan dengan mengukur A, memplotkannya pada kurva kalibrasi yang sudah dibuat sebelumnya dengan interpolasi. Interpolasi akan memberikan hasil yang akurat jika tidak ada gangguan. (Sumardi,1997).

Cara pembuatan kurva kalibrasi ada tiga macam yang aplikasinya tergantung kepada kondisi analisis yang dihadapi ,yaitu ;

1).**Cara biasa**; sederet larutan baku yang konsentrasinya berada dalam rentanng konsentrasi kerja AAS diukur langsung dan hasilnya diplot sebagai kurva kalibrasi, akan ditemui daerah yang linier dan non linier. Daerah non linier tidak dipakai dan konsentrasi contoh-contoh yang diukur sebaiknya ada dalam daerah linier. Konsentrasi contoh yanng diukur sebaiknya tidak terlalu rendah karena repitabilitasnya (dalam bentuk RSD atau simpangan baku relatif) akan memburuk bila konsentrasi makin rendah serta kurang akurat. Pemekatan contoh dilakukan dalam hal ini, misalnya dengan cara ekstraksi pelarut atau cara lain. Bila dialami gangguan matriks maka cara *matrix matched* dapat ditempuh, dimana komposisi matriks larutan baku disamakan dengan larutan contoh yanng dianalisis, bila tidak maka hasil analisis akan mengalami penyimpangan atau bias.

2).**Metode adisi standar**; metode ini dilakukan jika cara *matrix matched* di atas sulit dilaksanakan. Pada metode ini, kurva dibuat di dalam matriks contoh yang bersangkutan. Larutan contoh ditambahkan analit yang konsentrasinya masing- masing 0,50,100, dan 150% dari konsentrasi analit dalam contoh asalnya. Hasil pengukuran diplot dalam kurva adisi standar yang harus linier. Cara ini tidak dapat dipakai jika kurva tidak linier. Konsentrasi analit ditentukan dengan interpolasi.

3).**Metode high precision rate (bracketting)**; metode ini diperlukan untuk memperoleh hasil analisis yang amat tinggi. Larutan contoh yang konsentrasinya berada dalam batas linier kurva kalibrasi diukur menggunakan dua buah larutan standar yang konsentrasinya masing-masing c1 (5% lebih rendah) dan c2 (5% lebih tinggi) dari pada konsentrasi larutan contoh cs. Hasil pengukuran absorbans masing-masing adalah A1 dan A2 (larutan standar) dan As (larutan contoh ). Nilai cs dihitung dari formula :

$$Cs=\frac{\left(As-A1\right)}{\left(A2-A1\right)}(C2-C1)+C1$$

* + 1. **Gangguan dalam metode spektrofotometer serapan atom**

Gangguan dalam pengukuran menggunakan AAS dapat berupa :

1).**Gangguan fisika**, biasanya berasal dari sifat fisik larutan contoh (viskositas, berat jenis) yang dapat mempengaruhi langsung kepada kecepatan aspirasi larutan contoh ke dalam nyala AAS. Untuk menghindari hal ini, maka sifat fisik larutan baku harus disamakan dengan larutan contoh yang diukur.

2).**Gangguan kimia**, dalam *flame*-AAS ditemui bila larutan contoh mengandung senyawa tertentu yang dapat menghalangi terbentuknya atom-atom bebas dari unsur yang dianalisis, misalnya senyawa fosfat, silikat, sulfat dapat mengikat logam lain misalnya Ca,Pb membentuk senyawa oksi yang stabil dalam nyala udara-asetilen, tetapi tidak stabil dalam nyala nitrousoksida-asetilen yang lebih tinggi suhunya. Maka akan terjadi suppresion effect artinya nilai absorbans lebih rendah daripada bila tidak ada pengganggu secara lebih kuat daripada analit.

M (analit) + OX (oksi) MOX (senyawa pengoksida)

MOX + La atau Sr (*realising agent*) LaOX atau SrOX (senyawa oksi

 dari La,Sr) + M (bebas)

Maka analit bisa dibebaskan dan nilai absorbans yang diperoleh akan kembali normal. *Realising agent* digunakan berupa garam La, Sr dan zat pengompleks (misalnya EDTA).

3).**Gangguan ionisasi**, unsur alkali lebih mudah terionisasi dalam nyala AAS daripada unsur lain. Ionisasi akan mengurangi populasi atom unsur yang bersangkutan sehinga akan terjadi susspension effect terhadap absorbans yang didapat. Penambahan buffer pengion (garam LiCl ) akan mengatasi gangguan ini (ditambahkan ke dalam larutan contoh dan baku).

4).**Gangguan spektral dan koreksi latar belakang**; gangguan spektral adalah gangguan yanng dialami oleh radiasi resonansi dan unsur analit (yang mengalami penyerapan bukan hanya oleh atom-atom analit tetapi juga oleh faktor-faktor lain). Hal ini menyebabkan diperolehnya nilai konsentrasi analit yang lebih tinggi dari pada nilai yang sebenarnya. Sumber gangguan spektral bisa berasal dari : (i) partikel-partikel padat yang terdapat di dalam nyala terkena oleh berkas radiasi resonansi dan radiasi tersebut dihamburkan ke segala arah, akibatnya terjadi pengurangan intensitas radiasi yang diterima detektor dan seolah-olah terjadi absorpsi oleh atom-atom analit, (ii) atom-atom lain yang bukan analit dan ikut menyerap radiasi resonansi yang bersangkutan, (iii) senyawa berbentuk molekul yang terdapat di dalam nyala yang juga dapat menyerap radiasi resonansi suatu analit, serapan oleh molekul ini lebih dominan kalau panjang gelombang radiasi resonansi kurang dari 240 nm, serapan ini disebut *non-spesific* *absorption*, senyawa seperti halida alkali dan halida alkali tanah mudah membentuk molekul dalam nyala. (Sumardi,1997).

* 1. **Validasi dan verifikasi metode analisis**

Validasi metode menurut United States Pharmacopeia (USP) dilakukan untuk menjamin bahwa metode analisis bersifat akurat, spesifik, reprodusibel, dan tahan pada kisaran analit yang akan dianalisis. Secara singkat validasi merupakan aksi konfirmasi bahwa metode analisis yang akan digunakan sesuai dengan tujuan yang diinginkan.

Validasi adalah kegiatan yang membuktikan bahwa suatu prosedur, proses, peralatan, bahan, aktifitas atau sistem menunjukkan fungsi yang sesuai dan konsisten yang mencapai hasil yang seragam sesuai dengan yang diharapkan serta memenuhi persyaratan spesifikasi dan kualitas. Revalidasi atau verifikasi adalah pengulangan proses validasi sebelumnya untuk meyakinkan bahwa perubahan dalam proses dan atau proses lingkungan, apakah sengaja atau tidak, tidak berpengaruh secara nyata terhadap hasil pengujian (Susilowati,2004;Swartz *and* Krull,1997).

Parameter Validasi metode analisis menurut Swartz and Krull 1997 dan kodeks makanan Indonesia tahun 2001, terdiri dari parameter uji sebagai berikut :

1).***Akurasi***adalah kedekatan masing-masing hasil pengujian dengan nilai sebenarnya, sering dinyatakan sebagai % rekoveri atau bias.

2). ***Presisi*** terdiri dari ripitabilitas, presisi antara dan reproduksibilitas merupakan derajat kesesuaian diantara hasil uji masing-masing sampel dengan penggunaan metode analisis yang berulang-ulang terhadap sampel homogen yang di sampling berulang-ulang.

3).***Spesifitas***atau selektifitas adalah kemampuan metode analisis untuk mengukur secara tepat dan spesifik analit yang tercampur dengan komponen lain dalam matriks sampel seperti adanya penggaanggu, prekursor sintetik, produk degradasi dan komponen matriks. Dalam teknik pemisahan, daya pisah (resolusi) antara analit yang dituju dengan pengganggu lainnya harus > 1,5.

4).***Linearitas*** adalah kemampuan suatu metode untuk memperoleh hasil – hasil uji yang secara langsung proporsional dengan konsentrasi analit pada kisaran yang diberikan. Linearitas suatu metode merupakan ukuran ukuran seberapa baik kurva kalibrasi yang menghubungkan antara respon (y) dengan konsentrasi (x). Linearitas dapat diukur dengan melakukan pengukuran tunggal pada konsentrasi yang berbeda-beda. Data yang diperoleh selanjutnya diproses dengan metode kuadrat terkecil, untuk selanjutnya dapat ditentukan nilai kemiringan (*slope*), intersep, dan koefisien korelasinya.

*5).****Rugudness*** adalah derajat reprodusibilitas metode analisis dengan melakukan analisis sampel yang sama dalam variasi kondisi pengujian normal kondisi pengujian yang diharapkan dari laboratorium ke laboratorium dan dari analis ke analis.

*6).****Robustness***adalah ukuran kemampuan metode untuk tetap tidak terpengaruh oleh adanya variasi parameter metode yang kecil. Ketahanan dievaluasi dengan melakukan variasi parameter–parameter metode. Suatu praktek yang baik untuk mengevaluasi ketahanan suatu metode adalah dengan memvariasikan parameter-parameter penting suatu metode secara sistematis lalu mengukur pengaruhnya.

Kategori umum penetapan yang memerlukan data validasi secara umum mencakup :

1).Kategori I : metode untuk kuantifikasi komponen mayor dalam produk, termasuk senyawa-senyawa pengawet dalam produk akhir.

2).Kategori II : ditujukan untuk menentukan pengotor atau pengganggu, dalam kategori ini tercakup uji batas dan penetapan secara kuantitatif.

3).Kategori III : metode-metode yang digunakan untuk menentukan karakteristik kinerja produk akhir jatuh pada kategori III. Presisi merupakan parameter yang dipersyaratkan untuk kategori ini.

4).Kategori IV : uji identifikasi dalam kategori IV hanya membutuhkan uji spesifitas untuk validasinya.

Tabel 2. Elemen-elemen data yang dibutuhkan untuk uji validasi

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Parameter Kinerja Analisis | Pengujian Kategori I | Pengujian Kategori II | Pengujian KategoriIII |
| Kuantitatif | Uji Batas |
| Akurasi | Ya | Ya | \* | \* |
| Presisi | Ya | Ya | Tidak | Ya |
| Spesifitas | Ya | Ya | Ya | \* |
| LOD | Tidak | Tidak | Ya | \* |
| LOQ | Tidak | Ya | Tidak | \* |
| Linearitas | Ya | Ya | Tidak | \* |
| Kisaran | Ya | Ya | \* | \* |
| Ruggudness | Ya | Ya | Ya | Ya |

\*Mungkin dibutuhkan ,tergantung pada uji spesifiknya