

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

A. Formalin

1. Pengertian Formalin

Formalin merupakan larutan komersial dengan konsentrasi 10-40% dari formaldehid. Penggunaan formalin yang sebenarnya bukanlah untuk makanan, melainkan sebagai antiseptik, germisida, dan pengawet non makanan. Formalin mempunyai banyak nama kimia, diantaranya formol, methylene adehyde, paraforin, morbicid, oxomethane, polyoxymethylene glycols, methanal, formoform, superlysoform, formic aldehyde, formalith, tetraoxymethylene, methyl oxide, karsan, trioxane, oxymethylene dan methylene glycol. Di pasaran, formalin bisa ditemukan dalam bentuk yang sudah diencerkan (Yuliarti, 2007).

Formalin adalah nama dagang larutan formaldehid dalam air dengan kadar 30-40 %. Di pasaran, formalin dapat diperoleh dalam bentuk sudah diencerkan, yaitu dengan kadar formaldehidnya 40, 30, 20 dan 10% serta dalam bentuk tablet yang beratnya masing-masing sekitar 5 gram. Formalin adalah larutan yang tidak berwarna dan baunya sangat menusuk. Formalin biasanya diperdagangkan di pasaran. (Saparinto dan Hidayati, 2006).

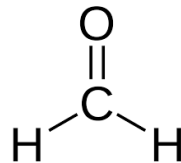
2. Karakteristik Formalin

Rumus Molekul : CH_2O

Nama kimia	: Formaldehyde
Masa molar	: 30,03 g/mol
Titik nyala	: 60°C
Titik didih	: 96°C (pada 7000 mmHg)
pH	: 2,8-4,0
Kelarutan dalam air (g/100 ml)	: bercampur sempurna

Formalin mengandung $\pm 37\%$ gas formaldehid, 10-15% metanol, dan air. Ambang bau formaldehid adalah 0,1-1 ppm. Suhu tinggi mempercepat volatilisasi atau penguapan formaldehid dan juga mempercepat pembentukan senyawa formaldehid. Formalin memiliki bau yang sangat menyengat, dan mudah larut dalam air maupun alkohol. Konsentrasi formalin di udara melebihi 1 ppm bisa menyebabkan iritasi ringan pada mata, hidung dan tenggorokan. Semakin tinggi konsentrasinya, semakin besar bahaya iritasinya (cahyadi, 2008).

3. Sifat Kimia dan Fisika Formalin



Gambar 1. Struktur formalin (Cahyadi, 2008)

Formalin merupakan zat yang memiliki massa molekul relatif sebesar 30,03 Dalton. Formalin memiliki rumus kimia (CH_2O) dapat mendidih pada suhu 300°C dan dapat melebur pada suhu 60°C. Formalin merupakan larutan komersial

dengan konsentrasi 10-40% dari formaldehide. Pada suhu kamar, formaldehid adalah gas tidak berwarna, bau tajam menyengat. Formaldehid sangat reaktif, mudah mengalami polimerisasi, sangat mudah terbakar, dan dapat membentuk ledakan campuran di udara serta terurai pada suhu di atas 150°C. Formaldehid mudah larut dalam air, alkohol, dan pada pelarut polar lainnya (WHO, 2002)

Formalin apabila disimpan di tempat dingin dapat berubah menjadi keruh. Sehingga dalam penyimpanannya formalin dapat disimpan dalam wadah yang tertutup. Larutan formalin stabil pada suhu dan tekanan normal. Mengalami swapolimerisasi, membentuk endapan putih. Formalin tidak boleh dicampurkan dengan asam, basa, bahan pengoksidasi, pereduksi, logam, garam logam, halogen, bahan yang mudah terbakar, dan peroksida (BPOM RI, 2008).

4. Manfaat Formalin.

Formalin banyak terdapat dalam kosmetik, cairan pencuci piring, shampoo, dan detergen. Besarnya manfaat formalin dalam berbagai bidang masih disalahgunakan, salah satunya adalah penggunaan formalin dalam penambahan pangan sebagai pengawet oleh produsen pangan yang tak bertanggung jawab (Mahdi, 2008).

Formalin bukanlah pengawet makanan, sehingga penggunaannya diatur secara hukum dan dilarang penggunaannya sebagai pengawet makanan. Menteri Kesehatan Republik Indonesia telah mengeluarkan peraturan yang melarang penggunaan formalin sebagai pengawet makanan, akan tetapi masih belum bisa

menghilangkan produsen yang tidak bertanggung jawab dan masih banyak yang menggunakan formalin sebagai pengawet makanan untuk mendapatkan untung sebesar-besarnya. Hal ini dapat dilihat dari banyaknya temuan bahan makanan yang mengandung formalin. Hal ini dapat menjadi perhatian di masyarakat di tengah maraknya beredar makanan yang mengandung formalin, baik pasar tradisional maupun swalayan (Republika, 2013)

5. Penggunaan Formalaldehid

5.1. Penggunaan Formaldehid Yang Benar. Formaldehid biasanya digunakan sebagai pembunuh kuman sehingga dimanfaatkan untuk pembersih lantai, kapal, gudang, dan pakaian. Pembasmi lalat dari berbagai serangga lain. Bahan pada pembuatan sutra buatan, zat pewarna, cermin kaca dan bahan peledak. Dunia fotografi biasanya digunakan untuk pengeras lapisan gelatin dan kertas. Bahkan pembuatan pupuk dalam bentuk urea. Bahan untuk pembuatan produk parfum. Bahan pengawet produk kosmetika dan pengeras kuku. Bahan perekat untuk produk kayu lapis. Cairan pembalsam (pengawet mayat). Konsentrasi yang sangat kecil ($< 1\%$) digunakan sebagai pengawet untuk berbagai barang konsumen seperti pembersih rumah tangga, cairan pencuci piring, perawat sepatu, sampo mobil, lilin dan pembersih karpet (Dir. Jen. POM, 2003)

5.2. Penggunaan Formaldehid Yang Salah adalah hal yang sangat disesalkan. Melalui sejumlah survey dan pemeriksaan laboratorium

ditemukan sejumlah produk pangan menggunakan formalin sebagai pengawet. Praktek yang salah seperti ini dilakukan oleh produsen atau pengelola pangan yang tidak bertanggung jawab.

6. Dampak bagi kesehatan. Banyaknya dampak negatif yang dapat ditimbulkan formalin bagi tubuh manusia menyebabkan formalin dilarang digunakan sebagai bahan tambahan makanan. Formalin dalam makanan dapat menyebabkan keracunan dengan gejala sakit perut akut, muntah-muntah, diare, serta depresi susunan saraf. Selain itu formalin juga bersifat korosif, iritatif, dapat menyebabkan perubahan sel dan jaringan tubuh serta bersifat karsinogen. Paparan formalin dapat menyebabkan turunnyanya kadar antioksidan dalam tubuh seperti superoksid, dan meningkatkan produksi senyawa *reactive oxygenspecies* (ROS) yang dapat menyebabkan terjadinya stress oksidatif. Stres oksidatif yang berlangsung dapat menyebabkan terjadinya kerusakan lipid, protein bahkan DNA yang pada akhirnya menyebabkan kerusakan pada hepar (Yulisa *et al.*, 2016).

Formaldehid dalam jaringan tubuh sebagian besar akan dimetabolisir kurang dari 2 menit oleh enzim formaldehid dehidrogenase menjadi asam format yang kemudian diekskresikan tubuh melalui urin dan sebagian diubah menjadi CO₂ yang dibuang melalui nafas. Fraksi formaldehid yang tidak mengalami metabolisme akan terikat secara stabil dengan makromolekul seluler protein DNA yang dapat berupa ikatan silang (*cross-linked*). Ikatan silang formaldehid dengan DNA dan protein ini diduga bertanggung jawab atas terjadinya kekacauan informasi genetik dan konsekuensi lebih lanjut seperti terjadi mutasi genetik dan

sel kanker. Bila gen-gen rusak itu diwariska, maka akan terlahir generasi dengan cacat gen. *International Agency Research on Cancer* (IARC) mengklasifikasikannya sebagai karsinogenik golongan 1 (cukup bukti sebagai karsinogen pada manusia), khususnya pada saluran pernafasan (BPOM, 2006).

B. Ikan Asin

1. Definisi Ikan Asin. Ikan sebagai bahan makanan yang mengandung protein tinggi dan mengandung asam amino essensial yang diperlukan oleh tubuh, disamping itu nilai biologisnya mencapai 90%, dengan jaringan pengikat sedikit sehingga mudah dicerna (Adawyah, 2007).

Ikan asin adalah bahan makanan yang terbuat dari ikan yang diawetkan dengan cara dikeringkan dan dengan menambahkan banyak garam dengan jumlah tinggi. Dengan metode pengawetan ini daging ikan yang biasanya membusuk dalam waktu singkat dapat disimpan dalam suhu kamar untuk jangka waktu berbulan-bulan, dan biasanya harus ditutup rapat (Adawyah, 2008).

Proses pembuatan ikan asin adalah dengan cara penggaraman dan pengeringan. Proses penggaraman dilakukan untuk menarik air dari jaringan daging ikan sehingga protein daging ikan akan mengumpal dan sel daging ikan akan mengerut. Sedangkan proses pengeringan akan mengurangi kadar air ikan yang telah digarami sehingga ikan lebih lebih awet (Widyaningsih dan Murtini, 2006).

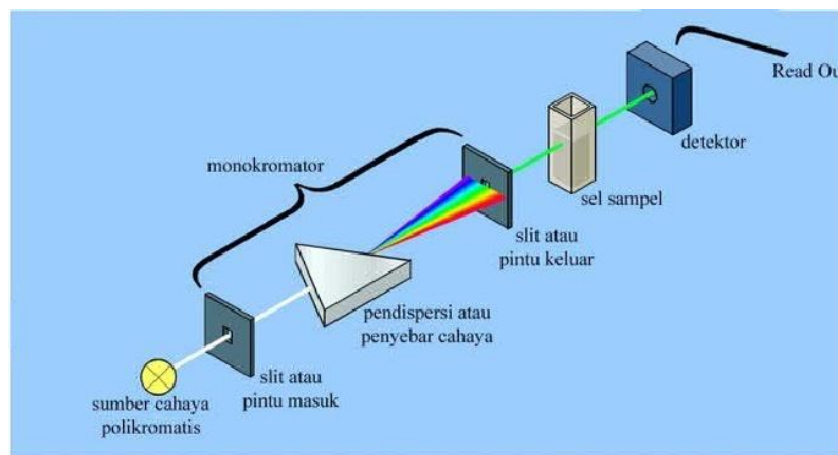
2. Ciri Ikan Asin Tanpa Formalin dan Memakai Formalin. Ciri-ciri visual produk ikan asin tanpa formalin yaitu: tekstur lemas, empuk dan aroma khas, warna buram/merah/alami, lama kering dan digoreng renyah, empuk, lalat mau hinggap, cepat terkena jamur/belatung, hanya bertahan 1 minggu, susut kurang dari 60% dari berat awal, harga lebih murah. (Pipit, 2005)

Ciri-ciri visual produk ikan asin berformalin yaitu : tekstur keras seperti karet & tidak beraroma, warna bagus cerah bening, cepat kering dan bila digoreng keras, lalat tidak mau hinggap, tidak ada jamur/belatung, tahan hingga berbulan bulan, susut 60% lebih dari berat awal, harga lebih mahal (Pipit,2005).

3. Degradasi kadar formalin pada ikan asin. Degradasi kadar formalin dapat dilakukan dengan dikukus, direbus dan digoreng, dan direndam dalam air. Kadar formalin yang direndam dalam air dapat mengurangi kandungan formalin dalam ikan asin sehingga ikan asin lebih aman untuk dikonsumsi namun tidak dapat menghilangkan formalin 100 %. Air yang digunakan pada perendaman ikan asin ini bermacam macam misalnya air panas, air leri, dan air garam. Ikan asin yang direndam air selama 60 menit mampu mendegradasi kadar formalin sampai 61,25%, direndam dalam air leri mampu mendegradasi kadar formalin sampai 66,03 %, dan direndam dalam air garam mampu mendegradasi kadar formalin sampai 89,53 % (Ladyelen, 2007).

C. Spektrofotometer

Spektrofotometer merupakan instrumen yang digunakan untuk mempelajari serapan atau emisi radiasi elektromagnetik sebagai fungsi dari panjang gelombang tertentu meliputi (1) sumber tenaga radiasi yang stabil, (2) sistem yang terdiri atas lensa-lensa, cermin, celah-celah, dan yang lain, (3) monokromator untuk mengubah radiasi menjadi komponen-komponen panjang gelombang tunggal, (4) tempat cuplikan yang transparan, dan (5) detektor radiasi yang dihubungkan dengan sistem meter atau pencatat (Sastrohamidjojo,2007).



Gambar 2. Skema alat spektrofotometer(Sastrohamidjojo,2007).

Spektrofotometri UV-VIS adalah teknik analisis spektroskopik yang memakai sumber radiasi elektromagnetik ultraviolet (190-380nm) dan sinar tampak (380-780 nm) dengan memakai instrument spektrofotometer.

Prinsip dari spektrofotometri UV-VIS adalah mengukur jumlah cahaya yang diabsorpsi atau ditransmisikan oleh molekul-molekul didalam larutan. Ketika panjang gelombang cahaya ditransmisikan melalui larutan, sebagian energi cahaya tersebut akan diserap (diabsorpsi).

1. Analisis secara Spektrofotometer

Metode analisis menggunakan instrumen spektrofotometer dapat digunakan secara kualitatif dan kuantitatif.

1.1. Analisis Kualitatif. Analisis kualitatif dibaca pada daerah ultraviolet dan cahaya tampak yaitu dengan menentukan panjang gelombang maksimum dan minimum atau dengan mengukur rasio absorbansi pada panjang gelombang tertentu dari larutan uji dan larutan baku (Yustisia, 2012)

1.2. Analisis Kuantitatif. Langkah-langkah yang harus diperhatikan adalah pembuatan kurva absorbansi, kurva kalibrasi, dan pengenceran sampel. Pembuatan kurva absorbansi bertujuan untuk memperoleh panjang gelombang maksimum dari senyawa tersebut. Panjang gelombang perlu dicari karena akan digunakan untuk penetapan kadar (Sanjaya, 2009).

1.3. Tipe Instrument dari Spektrofotometri UV-VIS

1.3.1 Single Beam. Spektrofotometri UV-VIS tipe single beam absorbansinya berdasarkan pada sinar tunggal dimana sampel akan ditentukan jumlahnya pada satu panjang gelombang.

1.3.2 Double Beam. Spektrofotometri UV-VIS tipe double beam absorbansi biasanya mempunyai variabel panjang gelombang multi panjang gelombang.

2. Hukum Lambert-Beer. Menurut Hukum Lambert, absorbansi berbanding lurus terhadap ketebalan sel yang disinari. Menurut Beer, absorbansi berbanding lurus dengan konsentrasi. Kedua pernyataan ini dapat dijadikan satu dalam

Hukum Lambert-Beer, sehingga diperoleh bahwa absorbansi berbanding lurus terhadap konsentrasi dan ketebalan sel, yang dapat ditulis dengan persamaan sebagai berikut :

$$A : a.b.c \text{ (g/liter) atau } A : \epsilon.b.c \text{ (mol/liter)}$$

Keterangan :

A = absorbansi

a = absorptivitas

b = ketebalan sel

c = konsentrasi

ϵ = absorptivitas molar

Hukum Lambert-Beer menjadi dasar aspek kuantitatif spektrofotometri di mana konsentrasi dapat dihitung berdasarkan rumus tersebut. Absorptivitas merupakan suatu tetapan dan spesifik untuk molekul pada panjang gelombang dan pelarut tertentu (Dongoran, 2011)

3. Hal-hal yang harus diperhatikan dalam analisis Ada beberapa hal yang harus diperhatikan dalam analisis dengan spektrofotometri UV-Vis terutama untuk senyawa yang semula tidak berwarna yang akan dianalisis dengan spektrofotometri visible, karena senyawa tersebut harus diubah terlebih dahulu menjadi senyawa yang berwarna. Berikut adalah tahapan-tahapan yang harus diperhatikan menurut Gandjar (2007):

3.1. Pembuatan molekul yang dapat menyerap sinar UV-VIS. Hal ini perlu dilakukan jika senyawa yang dianalisis tidak menyerap pada daerah tersebut.

Cara yang digunakan adalah dengan mengubah menjadi senyawa lain atau direaksikan dengan pereaksi tertentu. Pereaksi yang digunakan harus memenuhi beberapa persyaratan yaitu: reaksi selektif dan sensitif, reaksi cepat, kuantitatif dan reproduisibel (konstan), hasil reaksi stabil dalam jangka waktu yang lama.

3.2. Waktu Operasional (*operating time*) digunakan untuk mengukur hasil reaksi atau pembentukan warna. Tujuannya adalah untuk mengetahui waktu pengukuran yang stabil. Waktu operasional ditentukan dengan mengukur hubungan antara waktu pengukuran dengan absorbansi larutan.

3.3. Pemilihan panjang gelombang maksimal. Panjang gelombang yang digunakan untuk analisis kuantitatif adalah panjang gelombang mempunyai absorbansi maksimal. Pemilihan panjang gelombang maksimal, dilakukan dengan pembuatan kurva hubungan antara absorbansi dengan panjang gelombang dari larutan kurva baku yang dibuat.

3.4. Pembuatan kurva baku. Dilakukan dengan cara dibuat seri larutan baku dari zat yang akan dianalisis dengan berbagai konsentrasi. Masing-masing absorbansi larutan dengan berbagai konsentrasi diukur, kemudian dibuat kurva yang menunjukkan hubungan antara absorbansi (y) dengan konsentrasi (x).

3.5. Pembacaan absorbansi sampel. Absorbansi yang terbaca pada spektrofotometri hendaknya antara 0,2 sampai 0,8 atau 15% sampai 70% jika dibaca dengan transmittan. Hal ini disebabkan karena pada kisaran nilai

absorbansi tersebut kesalahan fotometrik yang terjadi adalah paling minimal (Gandjar & Rahman,2007).

4. Validasi Metode

4.1.Pengertian validasi metode adalah suatu tindakan penilaian terhadap parameter tertentu, berdasarkan percobaan laboratorium, untuk membuktikan bahwa parameter tersebut memenuhi persyaratan untuk penggunaannya (Harmita, 2006).

Beberapa parameter analisis yang harus dipertimbangkan dalam validasi metode analisis antara lain kecermatan (*accuracy*), keseksamaan (*precision*), selektivitas (*selectivity*), linearitas (*linearity*) dan rentang (*range*), batas deteksi(*limit of detection/LOD*) dan batas kuantitasi (*limit of quantitation/LOQ*). (Harmita,2006)

4.2. Parameter validasi metode

4.2.1. Akurasi adalah kedekatan hasil penetapan yang diperoleh dengan hasil sebenarnya. Kecermatan dinyatakan sebagai hasil perolehan kembali dari analit yang ditambahkan.

Cara penentuan akurasi dapat dilakukan dengan cara absolute dan cara audisi. Syarat yang baik 80-120%. Hal ini dikarenakan semakin kompleks penyiapan sampel akan semakin sulit metode analisis yang digunakan, maka *recovery* yang diperbolehkan semakin rendah. Perhitungannya sebagai berikut:

$$\% \text{ Perolehan kembali} = \frac{\text{Kadar hasil analisis}}{\text{Kadar sesungguhnya}}$$

(Harmita,2006)

4.2.2. Presisi adalah ukuran yang menunjukkan derajat kesesuaian antara hasil uji individual, diukur melalui penyebaran hasil individual dari rata-rata jika prosedur diterapkan secara berulang pada sampel-sampel yang diambil dari campuran yang homogen. Presisi diukur sebagai simpangan baku atau simpangan baku relatif (*Koefisien Variasi*). Presisi dapat dinyatakan sebagai keterulangan (*repeability*) atau ketertiruan (*reproducibility*). Presisi harus memberikan simpangan baku relatif atau KV sebesar 2% atau kurang.

Presisi dapat dihitung dengan cara sebagai berikut:

- a. Hasil analisis adalah $x_1, x_2, x_3, x_4, \dots, x_n$

Maka simpangan bakunya adalah:

$$SD = \frac{\sqrt{\sum(x-\bar{x})^2}}{n-1}$$

- b. Simpangan baku relatif atau koefisien variasi (KV) adalah:

$$KV = \frac{SD}{\bar{x}} \times 100 \%$$

(Harmita,2006)

4.2.3. Linieritas adalah kemampuan metode analisis memberikan respon proporsional terhadap konsentrasi analit dalam sampel. Linieritas biasanya dinyatakan dalam istilah variansi sekitar arah garis regresi yang dihitung

berdasarkan persamaan matematik data yang diperoleh dari hasil uji analit dalam sampel dengan berbagai konsentrasi analit. Perlakuan matematik dalam pengujian liniaritas adalah melalui persamaan garis lurus dengan metode kuadrat terkecil antara hasil analisis terhadap konsentrasi analit. (Harmita,2006)

4.2.4. Penentuan Batas Deteksi / *Limit of Detection* (LOD) dan Batas Kuantitasi / *Limit of Quantitation* (LOQ). Penentuan Batas Deteksi / *Limit of Detection* (LOD) adalah jumlah terkecil analit dalam sampel yang masih memberikan respon yang cukup bermakna atau dapat diukur dibandingkan dengan blangko. Batas Kuantitasi / *Limit of Quantitation* (LOQ) adalah kuantitas terkecil analit dalam sampel yang masih memberikan respon yang memenuhi kriteria cermat dan seksama. (Harmita,2006)

D. Landasan Teori

Formalin (formaldehid) 37% adalah salah satu zat yang dilarang berada dalam bahan makanan. Formalin dapat bereaksi cepat dengan lapisan lendir saluran pencernaan dan saluran pernafasan. Di dalam tubuh cepat teroksidasi membentuk asam format terutama di hati dan sel darah merah. Pemakaian formalin pada makanan dapat mengakibatkan keracunan yaitu rasa sakit perut yang akut disertai muntah muntah, timbulnya depresi susunan syaraf atau kegagalan peredaran darah (Handayani, 2006).

Pemakaian formalin pada makanan dapat menyebabkan keracunan pada tubuh manusia. Gejala yang biasa timbul antara lain sukar menelan, sakit perut akut disertai muntah-muntah, mencret berdarah, timbulnya depresi susunan saraf, atau gangguan peredaran darah. Konsumsi formalin pada dosis sangat tinggi di atas 660 ppm (1000 ppm setara 1 mg/liter), mengakibatkan *konvulsi* (kejang-kejang), *haematuri* (kencing darah), dan *haimatomesis* (muntah darah) yang berakhir dengan kematian. Injeksi formalin dengan dosis 100 gram dapat mengakibatkan kematian dalam waktu 3 jam (Astrawan dalam Hamidah 2009).

Formalin sering ditemukan pada makanan sehari-hari yang dikonsumsi seperti mi basah, ikan asin, tahu, bakso dan lain-lain. Penggunaan formalin pada ikan asin dimaksudkan untuk memperpanjang umur simpan (Rahman, 2014). Penggunaan formalin sebagai bahan pengawet makanan telah lama dilarang oleh pemerintah, hal ini dinyatakan pada Permenkes RI No.1168/Menkes/Per/X/1999 (Abdullah, 2013).

Ikan merupakan salah satu sumber protein hewani yang banyak dikonsumsi masyarakat, mudah didapat, dan harganya murah. Namun ikan cepat mengalami proses pembusukan, sehingga perlu dilakukan pengawetan. Pengawetan ikan secara tradisional bertujuan untuk mengurangi kadar air dalam tubuh ikan, salah satu caranya adalah pembuatan ikan asin (Suhartini dan hidayat, 2005)

Ikan asin merupakan salah satu makanan yang menggunakan pengawet alami berupa garam. Proses pembusukan dengan garam dapat dihambat sehingga ikan dapat disimpan lebih lama. Penggunaan garam sebagai bahan pengawet terutama

diandalkan pada kemampuannya menghambat pertumbuhan bakteri dan kegiatan enzim penyebab pembusukan ikan yang terdapat dalam tubuh ikan. Maraknya penggunaan formalin dikalangan produsen disebabkan oleh sedikitnya pengeluaran biaya untuk proses pengawetan daripada menggunakan cara yang alami yaitu dengan menggunakan garam. Waktu yang relatif singkat dalam proses pengawetan menggunakan bahan kimia berbahaya menjadi salah satu faktor produsen tetap nekat menambahkan bahan kimia berbahaya tersebut dalam produknya. (Hastuti, S. 2010).

E. Hipotesis

1. Terdapat ikan asin yang dijual di beberapa pasar tradisional daerah Kecamatan Jebres mengandung formalin
2. Kadar formalin pada ikan asin yang dijual di beberapa pasar tradisional wilayah Kecamatan Jebres dapat ditentukan menggunakan instrumen spektrofotometer UV-Vis