

## **BAB I**

### **PENDAHULUAN**

#### **1.1. Latar belakang**

Pestisida adalah semua zat kimia dan bahan lain serta jasad renik dan virus yang digunakan untuk memberantas atau mencegah hama dan penyakit yang merusak tanaman atau hasil pertanian (Adriyani, 2006). Penggunaan pestisida, termasuk insektisida, fungisida, herbisida dan rodentisida, adalah untuk melindungi tanaman dari hama sehingga meningkatkan hasil pertanian seperti tanaman pangan, sayuran, buah-buahan dan kapas (Carvalho, 2006). Peningkatan permintaan bahan makanan menuntut peningkatan produktivitas agrikultural. Hal tersebut dapat diperoleh dengan penggunaan pestisida secara ekstensif (Lesueur *et al.*, 2007). Penggunaan pestisida di seluruh dunia terus meningkat, baik dalam jumlah penggunaan maupun jumlah senyawa kimia yang digunakan sebagai pestisida. Lebih dari 800 senyawa kimia teregistrasi sebagai pestisida di Uni Eropa dan produksi pestisida di seluruh dunia mencapai 6 juta ton per tahun (Carvalho, 2006).

Pestisida yang ideal hanya bekerja secara spesifik pada organisme sasaran yang dikehendaki saja dan tidak pada organisme lain yang bukan sasaran. Namun pada kenyataannya, kebanyakan bahan kimia yang digunakan sebagai pestisida tidak selektif dan justru merupakan toksikan umum pada berbagai organisme, termasuk manusia dan organisme lain yang diperlukan lingkungan (Adriyani, 2006). Hal tersebut diperparah dengan penggunaan pestisida yang berlebihan dalam pertanian sehingga menyebabkan

produk pertanian terkontaminasi oleh residu pestisida (Yuningsih dan Yuliasuti, 2004). Residu pestisida mengkontaminasi tanah dan air, berada di dalam tanaman, masuk ke dalam rantai makanan dan akhirnya dikonsumsi manusia melalui makanan dan air (Carvalho, 2006).

Pestisida yang masih umum digunakan dalam pertanian adalah golongan karbamat, organoklorin, organofosfat dan piretroid (Isnawati dan Alegantina, 2005). Organoklorin merupakan jenis pestisida yang memiliki gugus dan komponen klorin (Hassan, 2006). Jenis-jenis pestisida organoklorin terdiri dari aldrin,  $\alpha$ -BHC,  $\beta$ -BHC,  $\delta$ -BHC, dieldrin, Endosulfan 1, Endosulfan 2, Endosulfan sulfat, endrin, endrin aldehid,  $\gamma$ -BHC, heptaklor, heptaklor epoksida, metoksiklor, DDD, DDE dan DDT (EU Commission, 2014). Semua organoklorin merupakan racun syaraf dengan mekanisme terjadinya efek umumnya pada syaraf perifer yaitu pada sistem syaraf sensor, kemudian akan menghasilkan negatif potensial yang lama dengan menghambat enzim yang diperlukan untuk transport ion (Isnawati dan Alegantina, 2005). Pestisida organoklorin memiliki efek toksik pada tubuh dengan gejala sianosis, pusing, sakit kepala, susah tidur, tremor, sawan, mual, muntah, kardiak aritmia dan asidosis (Thundiyil *et al.*, 2008).

Organisasi kesehatan dunia (WHO) memperkirakan setiap tahun terjadi 25 juta kasus keracunan pestisida atau sekitar 68.493 kasus setiap hari. Peristiwa keracunan yang terjadi di Indonesia adalah kematian misterius yang menimpa 9 warga pada bulan Juli 2007 di Desa Kanigoro, Kecamatan Ngablak, Magelang. Hasil

pemeriksaan para korban membuktikan kematian karena keracunan pestisida (Raini, 2007).

Organoklorin merupakan pestisida yang sangat lama terurai. Kecepatan degradasi pestisida organoklorin sangat lama karena waktu paruhnya adalah 2 - 4 tahun. Hasil degradasi senyawa organoklorin bersifat racun sehingga dapat mencemari lingkungan (Hassan, 2006). Organoklorin juga dapat mengalami bioakumulasi 70.000 kali dalam tubuh manusia dan hewan yang berada dalam rantai makanan (Rekha and Prasad, 2006). Pemerintah Republik Indonesia melalui Peraturan Menteri Pertanian No : 01/Permentan/OT. 140/1/2007 telah melarang penggunaan beberapa jenis pestisida organoklorin yaitu aldrin, dieldrin, DDT, endrin, heptaklor, lindan dan metoksiklor (Deptan RI, 2007).

Organoklorin masuk tanaman melalui proses penguapan residu selama berada di dalam tanah atau saat penyimpanan (Mishra *et al.*, 2007). Pestisida organoklorin dapat bergerak dari lahan pertanian menuju aliran sungai dan danau yang dibawa oleh hujan atau penguapan. Residu organoklorin tertinggal atau larut pada aliran permukaan, terdapat pada lapisan tanah dan larut bersama dengan aliran tanah (Rahayu dkk., 2009).

Menurut penelitian yang telah dilakukan oleh Rahayu dkk. pada tahun 2009, kadar residu pestisida organoklorin yang terdapat dalam rimpang kunyit yang didapat dari pasaran terbukti berada di atas batas maksimal residu organoklorin. Kadar organoklorin dalam rimpang kunyit dapat ditimbulkan oleh penggunaan pestisida secara langsung dan tak langsung karena pencemaran pestisida di sekitarnya (Rahayu dkk., 2009). Batas maksimal residu pestisida organoklorin

dalam kunyit berkisar diantara 0,1-1 ppm tergantung pada jenisnya (EU Commission, 2014).

Kunyit (*Curcuma domestica* Val.) tergolong dalam famili Zingiberaceae merupakan salah satu tanaman obat unggulan Indonesia (BSN, 2014). Manfaat utama tanaman kunyit, yaitu sebagai bahan obat tradisional, bahan baku industri jamu, serta bahan bumbu masakan (Pribadi, 2009). Bagian pada tanaman kunyit yang paling banyak memberikan manfaat sebagai obat adalah rimpang kunyit. Rimpang tanaman kunyit itu bermanfaat sebagai anti inflamasi, anti oksidan, anti mikroba, pencegah kanker, anti tumor, dan menurunkan kadar lemak darah dan kolesterol, serta sebagai pembersih darah (Kemenristek RI, 2014).

Kunyit termasuk tanaman obat yang dibudidayakan di Indonesia. Total luas penanaman kunyit di Indonesia pada tahun 2013 adalah 51.130.384 m<sup>2</sup> dengan jumlah produksi sebesar 120.726.111 kg sehingga rata-rata produktivitasnya adalah 2,22 kg/m<sup>2</sup>. Sentra penanaman kunyit di Indonesia berada di Jawa Tengah dengan produksi mencapai 38 ton pada tahun 2013. (BPS, 2013).

Kunyit merupakan salah satu tanaman obat yang digunakan secara luas pada berbagai industri jamu maupun non jamu. Penggunaan kunyit pada industri kecil obat tradisional pada tahun 2003 sebanyak 1.531 kg/tahun dalam bentuk simplisia dan 10.717 kg/tahun dalam bentuk terna. Industri obat tradisional di Jawa, Bali dan Nusa Tenggara menggunakan rimpang kunyit sejumlah 94 ton/tahun dalam bentuk simplisia dan 661 ton/tahun dalam bentuk terna. Industri besar dan menengah selain jamu juga menggunakan

simplisia kunyit untuk bahan baku produksi sejumlah 8.778 ton/tahun (Pribadi, 2009).

Kunyit merupakan salah satu tanaman yang menjadi ramuan berbagai jamu di Indonesia. Menurut survei Pribadi tahun 2009, rimpang kunyit merupakan bahan utama ramuan lima jamu yaitu beras kencur, kunir asem, sinom, cabe puyang dan uyup-uyup/gebyokan. Kunyit yang digunakan tiap pedagang per hari untuk tiap ramuan adalah 0,20 kg sehingga jumlah kunyit untuk jamu tradisional mencapai 6.709 ton/tahun dalam bentuk simplisia dan 46.690 ton/tahun dalam bentuk terna. Kunyit juga digunakan sebagai bumbu masakan untuk menambah cita rasa masakan di Indonesia. Penggunaan kunyit sebagai bumbu masakan di Indonesia sejumlah 0,07 kg per kapita/tahun dengan kebutuhan total mencapai 15.820 ton/tahun (Pribadi, 2009).

Kunyit merupakan salah satu tanaman obat Indonesia yang menjadi komoditi ekspor. Ekspor kunyit dari Indonesia sejumlah 83 ton/tahun dengan nilai mencapai US\$ 62.000. Ekspor kunyit dan tanaman obat lain dilakukan secara kontinu ke beberapa negara yaitu Belanda, Jepang, Jerman, Arab Saudi, Singapura dan Amerika Serikat (Pribadi, 2009).

Prakiraan penggunaan kunyit dalam bentuk terna basah selama setahun mencapai 72.312 ton dengan sektor permintaan dan penggunaan di jamu, industri obat tradisional, industri kecil obat tradisional, industri non jamu, bumbu masakan dan ekspor (Pribadi, 2009). Untuk memenuhi kebutuhan pasar terhadap produk kunyit yang bermutu dan berdaya saing diperlukan adanya suatu standar mutu kunyit segar. Salah satu standar mutu kunyit segar adalah

metode penentuan kadar residu pestisida organoklorin pada kunyit (BSN, 2014).

Penggunaan instrumen kromatografi gas merupakan metode yang efektif dan efisien dalam analisis kadar residu pestisida organoklorin. Komponen pestisida organoklorin memiliki sifat mudah menguap. Teknik analisis yang menjadi pilihan pertama untuk memisahkan senyawa-senyawa yang mudah menguap adalah menggunakan kromatografi gas. Namun, sistem kromatografi gas tidak dapat mengidentifikasi struktur senyawa dari tiap puncak dalam kromatogram. Spektrometri massa digunakan untuk mengidentifikasi kandungan senyawa pada tiap puncak kromatogram dengan menggunakan data spektra berdasarkan berat molekul di tiap puncak (McNair and Miller, 2009).

Penentuan kadar pestisida pada matriks tanaman secara umum merupakan hal yang tidak mudah karena kuantitas analit yang sedikit dan senyawa pengganggu yang berjumlah banyak sehingga dapat ikut terekstraksi bersama analit. Namun, masih banyak laboratorium menggunakan cara determinasi pestisida yang kurang ideal. Prosedur tersebut masih menggunakan waktu yang lama, pekerja laboratorium yang banyak, rumit dan mahal, memproduksi banyak limbah serta deteksi analit yang terlalu rendah dan tidak sesuai standar (Wilkowska and Biziuk, 2010).

Anastassiades, Lehotay, Stajnbaher dan Schenck mengembangkan metodologi analisis dengan menggabungkan ekstraksi pestisida dari matriks bahan makanan dan *clean up* ekstrak. Metode analisis tersebut adalah QuEChERS, yaitu sebuah akronim untuk *Quick* (cepat), *Easy* (mudah), *Cheap* (murah), *Effective*

(efektif), *Rugged* (tahan) dan *Safe* (aman). Teknik ini mencakup ekstraksi skala mikro menggunakan pelarut seperti asetonitril dan purifikasi ekstrak menggunakan *dispersive Solid-Phase Extraction* (dSPE) (Wilkowska and Biziuk, 2010).

Prosedur preparasi QuEChERS terdiri dari proses ekstraksi dan *clean-up*. Proses ekstraksi sampel dengan pelarut dilakukan dengan pengocokan dengan tangan atau vorteks dan dilanjutkan dengan sentrifugasi. Ekstraksi dibantu dengan penambahan garam-garam anorganik yaitu magnesium sulfat ( $MgSO_4$ ) dan natrium asetat ( $CH_3COONa$ ) yang dikombinasi. Penambahan kombinasi garam anorganik dapat menghasilkan pemisahan terbaik antara analit yang terlarut dalam pelarut terhadap endapan matrik sampel. Proses *clean-up* dan penghilangan residu air dilakukan dengan prinsip *dispersive Solid Phase Extraction* (dSPE) dibantu dengan penambahan kombinasi adsorben berupa *Primary Secondary Amine* (PSA) dan garam  $MgSO_4$  anhidrat. Prinsip dSPE merupakan pengembangan *Solid Phase Extraction* (SPE). Keunggulan dSPE daripada SPE adalah adsorben dapat langsung ditambahkan ke ekstrak tanpa proses pengkondisian terlebih dahulu dan proses *clean-up* lebih mudah dengan proses pengocokan vorteks dan sentrifugasi (Lambropoulou and Albanis, 2007).

Metode QuEChERS menjadi metode pilihan untuk analisis bahan pangan karena mengkombinasikan beberapa langkah-langkah analisis dan meningkatkan *recovery* atau perolehan kembali residu pestisida saat analisis. QuEChERS mengurangi langkah-langkah prosedur analisis residu pestisida seperti pencampuran, filtrasi, perpindahan volume dalam jumlah banyak, evaporasi dan kondensasi

serta penggantian pelarut. QuEChERS juga mengurangi jumlah penggunaan sampel dan jumlah alat-alat laboratorium. Hal-hal tersebut sangat signifikan dalam mengurangi resiko kesalahan sistematis (Wilkowska and Biziuk, 2010).

QuEChERS telah digunakan pada analisis residu pestisida dalam berbagai jenis sampel. Residu pestisida organoklorin pada dalam beberapa jenis buah-buahan mampu dianalisis dengan metode preparasi QuEChERS dan dianalisis dengan instrumen kromatografi yang dilengkapi dengan spektrometri massa (Cieslik *et al.*, 2011). Proses validasi residu pestisida pada tomat dengan menggunakan kromatografi gas-spektrometri massa (KG-SM) juga dapat menggunakan QuEChERS (Restrepo *et al.*, 2014). Penelitian Lehotay *et al.* pada tahun 2010 membuktikan bahwa metode preparasi sampel menggunakan QuEChERS dapat dilakukan untuk proses analisis residu pestisida pada buah-buahan dan sayur-sayuran (Lehotay *et al.*, 2010).

Prosedur preparasi dan metode analisis residu pestisida dengan kit QuEChERS telah memiliki metode standar yang terdapat pada AOAC 2007.01. Metode tersebut menggunakan ekstraksi dengan pelarut asetonitril dan partisi dengan magnesium sulfat. Metode analisis yang dilakukan dengan menggunakan instrumen kromatografi gas-spektrometri massa dan kromatografi cair-spektrometri massa. Namun, metode tersebut masih ditujukan untuk analisis residu pestisida pada anggur, kubis dan jeruk serta menggunakan instrumen yang memiliki detektor spektrometri massa (AOAC, 2007). Pada penelitian ini dilakukan penyesuaian terhadap metode tersebut dan metode sejenis untuk analisis residu pestisida



organoklorin dalam rimpang kunyit menggunakan instrumen kromatografi gas dengan detektor ionisasi nyala atau *Flame Ionization Detector* (FID). Penggunaan kromatografi gas dengan detektor ionisasi nyala bertujuan untuk memperoleh metode analisis residu pestisida organoklorin yang efektif dalam pembiayaan dan ketersediaan instrumen yang lebih umum dalam laboratorium untuk analisis rutin (Gaber, 2014).

Prosedur preparasi dan metode analisis residu pestisida organoklorin dengan kit QuEChERS pada kunyit perlu dilakukan proses validasi. Validasi merupakan proses yang dilakukan dalam studi laboratorium untuk menentukan karakteristik metode telah sesuai dengan aplikasi analitis. Validasi perlu dilakukan untuk menjamin kebenaran dan reproduisibilitas metode yang dilakukan dalam kondisi berbeda telah sesuai dengan standar (Yuwono and Indrayanto, 2005).

Menurut *International Conference on Harmonisation* tahun 2005 (ICH, 2005), parameter-parameter validasi yang harus dianalisis untuk penetapan kadar meliputi akurasi, presisi, spesifisitas, linieritas dan rentang. Namun, tetap dibutuhkan tes identifikasi untuk memastikan identitas dan kadar minimal analit dan residu dalam sampel. Analisis batas deteksi dan batas kuantitasi tetap perlu dilakukan (Yuwono and Indrayanto, 2005).

Kunyit yang diproduksi di Indonesia merupakan salah satu komoditi ekspor dan tanaman obat yang perlu dijamin kadar residu pestisida yang terkandung (BSN, 2014). Proses validasi perlu dilakukan untuk menjamin bahwa metode kromatografi gas untuk analisis residu pestisida organoklorin dalam rimpang kunyit

(*Curcuma domestica* Val.) dengan menggunakan kit QuEChERS sesuai dengan persyaratan validasi serta terbukti reproduibel (Chan *et al.*, 2004).

## **1.2. Rumusan masalah**

Apakah metode kromatografi gas dengan detektor ionisasi nyala untuk analisis residu pestisida organoklorin dalam rimpang kunyit menggunakan kit QuEChERS memenuhi persyaratan validasi metode analisis ?

## **1.3. Tujuan**

Memperoleh metode kromatografi gas dengan detektor ionisasi nyala untuk analisis residu pestisida organoklorin dalam rimpang kunyit menggunakan kit QuEChERS yang memenuhi persyaratan validasi metode analisis.

## **1.4. Manfaat**

Memberikan informasi berupa metode kromatografi gas dengan detektor ionisasi nyala untuk analisis residu pestisida organoklorin dalam rimpang kunyit menggunakan kit QuEChERS yang telah tervalidasi.