

## UJI EFEKTIFITAS DAYA BERSIH BEBERAPA SEDIAAN SURFAKTAN TERHADAP RESIDU PESTISIDA PADA BUAH APEL SEGAR

### CLEANING EFFECTIVITY OF SEVERAL SURFACTANS TO PESTISIDES RESIDUES ON FRESH APEL FRUITS

**Endang Lukitaningsih, B.S. Ari Sudarmanto, dan Sri Noegrohati**  
Bagian Kimia Farmasi, Fakultas Farmasi Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta

#### ABSTRAK

Usaha intensifikasi di bidang pertanian untuk meningkatkan produktivitas hasil tanam tidak dapat terlepas dari penggunaan pestisida, terutama insektisida dan herbisida. Beberapa pestisida yang masih digunakan diantaranya adalah golongan karbofuran dan beberapa golongan organoklorin.

Beberapa pestisida bersifat lipofil dan dapat mengganggu kesehatan manusia. Oleh karena itu diperlukan usaha untuk menghilangkan pestisida yang terdapat dalam hasil tanam. Pencucian adalah salah satu usaha yang dapat dilakukan. Mengingat sifatnya yang lipofil, maka pencucian menggunakan air saja tidaklah cukup. Diperlukan surfaktan untuk meningkatkan daya bersih air. Dalam penelitian ini dilakukan pengamatan daya bersih beberapa surfaktan yang telah beredar di pasaran masing-masing dengan kode SL, ML dan A.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa sediaan surfaktan yang diteliti memiliki daya bersih terhadap pestisida dalam buah apel segar dengan harga efektivitas daya bersih surfaktan SL, A, dan ML terhadap DDT berturut-turut 79,18 %, 75,19 % dan 67,49 %, sedangkan terhadap  $\delta$ -metrin berturut-turut 85,29 %, 80,48 % dan 64,47 %.

**Kata kunci :** pestisida, daya bersih surfaktan, DDT,  $\delta$ -metrin

#### ABSTRACT

Intensification efforts in farming to increase productivity must consider the pesticide utilization, especially insecticide and herbicide. Several pesticides which are still used include carbofuran and organochlorine, some of them have lipophilic properties and might harm to human health. Therefore, an effort is required to washing off pesticides from farming products is one of the effort which can be performed. Since pesticides has lipophilic properties, therefore cleaning pesticides with water is not sufficient. Surfactant is required to increase washing off ability of water. Wash off ability of several surfactants circulated on the market i. e. SL, ML and A were investigated.

The result showed that the wash off ability values of surfactants to DDT residues on fresh apples were 79.18 %, 75.19 % and 67.49 % for SL, A and ML respectively.

The wash off effectiveness of surfactant A, SL and ML to  $\delta$ -metrine were 85.29 %, 80.48 % and 64.47 % respectively.

**Key words:** pesticide, cleaning efficiency surfactant, DDT,  $\delta$ -metrine.

#### PENDAHULUAN

Pestisida adalah suatu istilah yang amat umum yang dimaksudkan untuk membunuh suatu organisme yang dianggap merugikan manusia. Dimaksudkan untuk berbagai macam tujuan pembasmian hama seperti insektisida untuk membunuh insekta, herbisida untuk membunuh herba liar, fungisida untuk membunuh jamur, bakterisida untuk membunuh bakteri, dan sebagainya. Akibat buruk dari pestisida dimulai dari kurang disadarinya pemakaian zat tersebut secara tepat baik tepat cara pakai maupun tepat dosis yang diberikan, sehingga tidak hanya sasarannya saja yang terbunuh tetapi juga organisme lain yang bermanfaat.

Beberapa jenis pestisida yang digunakan dapat digolongkan menjadi organoklorin, organofosfat dan karbofuran. Contoh pestisida organoklorin adalah diklorodifeniltrikloroetana atau DDT yang dulu digunakan sebagai pembasmi nyamuk *Anopheles* penyebab malaria. Tetapi sekarang sudah mulai ditinggalkan karena ternyata biodegradasinya sangat lambat sekali sehingga persistensinya cukup tinggi. Sifatnya yang lipofil memungkinkan untuk beredar mengikuti rantai makanan. Disamping itu juga dapat menimbulkan gangguan fisiologi pada hewan tingkat tinggi termasuk pada manusia, seperti gangguan embriogenesis, malformasi alat kelamin, dan kanker. Meskipun sudah tidak dipergunakan, bahaya buruk masih dijumpai oleh karena residu pemakaian pada masa yang lalu. (Ramade, 1987). Contoh lain dari golongan organoklorin ini adalah Lindane, aldrin, heptaklor, heksaklorofen, klordane dan sebagainya. Sedangkan contoh dari golongan karbofuran yang biasa dipergunakan adalah senyawa karbamat yang dipakai untuk membunuh serangga tanah. Malation dan diazinon merupakan contoh dari golongan organofosfat.

Bahaya buruk dari pestisida tidak hanya muncul sesaat setelah pemejanan. Akan tetapi lebih sering merupakan bahaya kronik yang timbul dalam kurun waktu yang lama setelah pemejanan. Oleh karena itu usaha pencegahan dan pemutusan distribusi pestisida agar tidak masuk ke dalam tubuh manusia merupakan usaha yang harus dilakukan. Salah satu usaha tersebut adalah dengan mencuci bahan-bahan makanan yang akan dikonsumsi baik secara langsung ataupun dengan pengolahan. Mengingat beberapa pestisida memiliki lipofilisitas yang tinggi maka tidak akan mudah larut dalam air, sehingga proses pencucian memerlukan surfaktan. Surfaktan adalah senyawa kimia yang dalam molekulnya memiliki dua kutub yang masing-masing bersifat hidrofil dan lipofil. Dalam proses pencucian menggunakan air, bagian hidrofil akan berinteraksi dengan air sedangkan bagian lipofil akan berinteraksi dengan kontaminan bersifat lipofil termasuk pestisida. Dengan demikian surfaktan bertindak sebagai jembatan dan dengan sendirinya akan meningkatkan efektifitas pencucian pestisida menggunakan air. Contoh paling sederhana dari surfaktan adalah sabun yaitu garam Na dari asam lemak (asam stearat, asam palmitat, asam oleat). Surfaktan selain sabun dapat diklasifikasikan menjadi empat, yaitu surfaktan anionik (Na-lauryl sulfat, maypon, igepon-T), surfaktan kationik (garam amin, garam amonium kuarterner, garam piridium), surfaktan amfoterik (miranol, garam dari ester amino asam sulfat), dan surfaktan nonionik (ester polialkohol seperti span, ester poligliserol seperti tween).

Problema dalam deteksi polutan pestisida yang kemungkinan mencemari bahan makanan termasuk dalam buah dan sayur mayur adalah konsentrasi pada umumnya sangat rendah sehingga diperlukan metode analisis yang sensitif. Di samping itu matriks yang mengganggu analisis jumlahnya cukup banyak sehingga diperlukan metode analisis yang selektif dengan derajat pemisahan yang tinggi. Untuk mengatasi problema tersebut, maka deteksi kontaminan pestisida paling baik bila dianalisis menggunakan kromatografi gas kolom kapiler dengan detektor tangkapan elektron. Dalam sistem peralatan ini, larutan analit dilewatkan dalam kolom kapiler berisi fase diam yang telah diatur suhunya melalui injektor. Kemudian dialiri gas pembawa dengan kecepatan alir tertentu. Karena tiap-tiap jenis pestisida memiliki titik didih dan afinitas terhadap fase diam yang berlainan maka kecepatan gerakannya juga berlainan, sehingga terjadilah pemisahan. Oleh karena itu, waktu yang dibutuhkan untuk keluar kolom juga berlainan. Setiap komponen dari analit yang keluar dari kolom akan ditangkap detektor. Di sini akan terjadi proses bombardir elektron oleh sumber yang berupa senyawa radioaktif. Selanjutnya analit akan menangkap elektron sehingga bermuatan negatif. Adanya perubahan muatan listrik akan memberikan sinyal yang selanjutnya direkam dan dikeluarkan sebagai kromatogram. Beberapa keuntungan pemakaian kromatografi gas kolom kapiler adalah memiliki derajat resolusi yang tinggi dengan frekuensi transfer masa dalam fase diam dan fase gerak dapat mencapai 5000 kali per meter, kapasitas sangat kecil yaitu 100ng/pita kromatogram sehingga dapat diaplikasikan untuk analit dengan jumlah terbatas (Grob, 1995).

## **METODOLOGI**

### **Bahan**

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah sampel buah apel segar, standar pestisida (aldrin,  $\delta$ -metrin, DDT), metanol, asam sulfat, natrium sulfat anhidrat, etil asetat, florisil resin basa, n-heksana, diklormetan, aseton dan aquades. Semua bahan kimia berkualitas pro analisis dari E.Merck, kecuali aquades diperoleh dari laboratorium MIPA UGM.

### **Alat**

Peralatan yang dipakai dalam penelitian ini adalah seperangkat alat kromatografi gas kolom kapiler

dengan fase diam CP sil 8, kolom gelas diameter 1 cm, maserator, blender, evaporator, neraca, oven, dan peralatan gelas laboratorium.

#### **Cara Penelitian**

Apel segar yang dibeli di supermarket diletakkan dalam selembar kertas saring dan disemprot dengan 100 ml larutan yang berisi pestisida dengan konsentrasi tertentu. Catat volume pestisida yang disemprotkan. Kering anginkan selama semalam. Kertas saring diekstraksi pestisidanya. Selanjutnya buah apel dibagi menjadi dua. Sebagian dicuci dengan air biasa dan sebagian yang lainnya dicuci dengan larutan surfaktan. Pencucian dilakukan dengan meletakkan apel dalam wadah kemudian digojok menggunakan shaker selama 30 menit. Air cucian dan air surfaktan cucian selanjutnya dikumpulkan.

Air cucian diekstraksi menggunakan diklormetan. Fraksi diklormetan dikumpulkan, dievaporasi dan diganti pelarutnya menggunakan heksan. Fraksi heksan yang telah dipekatkan kemudian diperiksa dengan kromatografi gas yang terlebih dahulu dioptimasi.

Air surfaktan cucian dilewatkan kolom resin basa yang telah diaktivasi terlebih dahulu. Diharapkan surfaktan akan tertinggal dalam kolom sedangkan air dan pestisidanya akan lewat ke penampung. Selanjutnya kolom dielusi menggunakan metanol asam untuk mengambil pestisida yang kemungkinan teretensi dalam kolom. Eluat dikumpulkan dan dijadikan satu dengan air bebas surfaktan. Kemudian diekstraksi menggunakan diklormetan. Selanjutnya fraksi diklormetan dievaporasi dan diganti pelarutnya dengan heksan, dipekatkan untuk diperiksa dengan kromatografi gas.

Apel segar yang telah dicuci selanjutnya dikupas, pisahkan daging buah (DB) dan kulit buahnya (KB). Kemudian diambil 50 gram sampel (kulit dan daging buah secara terpisah) untuk diblender dengan ultra turrax menggunakan pelarut etil asetat (100 ml) dan  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidrat (50 g) serta ditambahkan standard internal aldrin ( $\pm 15$  ng/g). Kemudian disaring menggunakan glass wool, cairannya diambil dan diuapkan ( $40^\circ\text{C}$ ), hingga volumenya tinggal 5ml. Filtrat pekat kemudian dilewatkan dalam kolom florisil yang telah diaktifkan. Kolom dielusi beturut-turut menggunakan 20ml campuran heksan: etil asetat (99,8 : 0,2 v/v) dan 35ml campuran heksan : etil asetat (90 : 10 v/v). Masing-masing eluat ditampung secara terpisah dan kemudian dipekatkan. Eluat pekat siap untuk dianalisis menggunakan kromatografi gas.

Optimasi kromatografi gas dilakukan untuk mencari program temperatur pemanasan kolom, temperatur detektor dan injektor, dan kecepatan alir gas pembawa. Dilakukan dengan menginjeksikan larutan standar pestisida dan dicoba menggunakan berbagai variasi kondisi operasional kromatografi gas. Kromatogram yang memperlihatkan pemisahan paling baik dipilih untuk pengamatan sampel selanjutnya. Untuk menghitung secara kuantitatif dilakukan uji korelasi hubungan antara konsentrasi pestisida terhadap respon detektor dengan jalan pembuatan kurva baku. Kurva baku yang terbaik digunakan untuk perhitungan kuantitatif.

## **HASIL DAN PEMBAHASAN**

### **Optimasi Kromatografi Gas Kolom Kapiler**

Hasil penelitian menunjukkan bahwa pemisahan DDT dan  $\delta$ -metrin yang terbaik menggunakan kromatograf gas kolom kapiler diperoleh pada kondisi sebagai berikut :

Fase diam : kolom CP-sil 8 CB, panjang 25m, diameter dalam 0,23 mm, diameter luar 0,35 mm, tebal lapisan 0,12  $\mu\text{m}$

Fase gerak : gas nitrogen dengan kecepatan alir 20 ml/menit

Make up gas : gas nitrogen dengan kecepatan alir 10 ml/menit

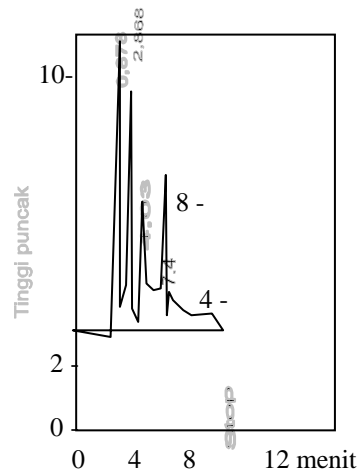
Detektor : *Electrone capture detector (ECD)*

Pengoperasian suhu : Injektor :  $250^\circ\text{C}$

Detektor :  $260^\circ\text{C}$

Kolom : suhu awal  $200^\circ\text{C}$  selama 3 menit, kemudian dinaikkan hingga mencapai  $260^\circ\text{C}$  dengan kecepatan kenaikan suhu  $15^\circ\text{C}/\text{menit}$ , selanjutnya dibiarkan pada suhu akhir tersebut selama 15 menit.

Dengan menggunakan program pengoperasian kromatografi seperti diatas, diperoleh hasil kromatogram standar DDT,  $\delta$ -metrin serta aldrin sebagai standar internal seperti berikut ini :



Gambar 1. Contoh kromatogram standar pestisida. Keterangan puncak: dengan waktu retensi 0,878 adalah aldrin, 2,068 adalah DDT dan 7,4 adalah  $\delta$ -metrin.

Hasil pembuatan kurva baku pestisida hubungan antara kadar pestisida (sebagai sumbu x) versus luas area pita kromatogram (sebagai sumbu y) menunjukkan bahwa linieritas respon cukup bagus, dengan persamaan kurva baku sebagai berikut

Tabel I. Perasamaan regresi linier kurva baku pestisida

| Jenis Pestisida  | Persamaan Kurva Baku   |
|------------------|--|
| DDT              | Y = 1,2889 X - 7,1996 r : 0,9987<br>X : dalam satuan ng Y: dalam satuan volt.sec                   |
| $\delta$ -METRIN | Y = 0,6422 X - 1,0666 r : 0,9987<br>X : dalam satuan ng Y : dalam satuan 10 <sup>-1</sup> volt.sec |

**Analisis pestisida DDT**

Setelah dilakukan determinasi kandungan DDT dalam sampel, diperoleh hasil seperti pada gambar 2.

Keterangan :

K- (tc) = kontrol negatif tanpa pencucian

K+ (tc) = kontrol positif tanpa pencucian

K+ (air) = kontrol positif dicuci air

SL,ML,A = kode sampel surfaktan

Gambar 2. Grafik kandungan DDT dalam sampel buah apel segar

Dari data tersebut, terlihat bahwa DDT ditemukan dalam buah apel yang belum mengalami proses apapun, yaitu sebesar 1,94 ppm dalam kulit buah dan 1,75 ppm dalam daging buahnya. Ini menunjukkan, meskipun DDT telah lama dilarang pemakaiannya tetapi residu sisa-sisa pemakaian DDT di masa lalu masih terdapat di lingkungan dan salah satunya terakumulasi dalam buah apel.

Dari data tersebut di atas, juga dapat diamati adanya pengurangan DDT dalam apel setelah mengalami pencucian. Pencucian apel menggunakan surfaktan ternyata lebih efektif menghilangkan cemaran DDT. Hasil lebih lanjut dapat dilihat pada tabel 1 di bawah ini. Efektifitas daya bersih surfaktan dalam penelitian ini dihitung berdasarkan persentase penyusutan DDT dalam buah apel. Dari perhitungan diperoleh hasil seperti tabel I berikut ini :

**Tabel II. Persentase efektifitas daya bersih surfaktan terhadap DDT**

| Kelompok | % efektifitas daya bersih surfaktan |        |        |
|----------|-------------------------------------|--------|--------|
|          | KB                                  | DB     | Total  |
| Air      | 30,391                              | 42,405 | 33,694 |
| SI       | 84,914                              | 64,049 | 79,179 |
| ML       | 69,402                              | 62,458 | 67,493 |
| A        | 76,406                              | 71,989 | 75,192 |

Catatan : nilai pada kolom total bukan merupakan penjumlahan nilai dari kolom KB dan DB

Dengan memperhatikan tabel II di atas, terlihat bahwa surfaktan umumnya lebih efektif membersihkan DDT yang terdapat dalam kulit buah. Aktifitas membersihkan DDT dalam daging buah relatif lebih kecil. Di antara ketiga macam sediaan surfaktan, ternyata surfaktan SL memiliki daya bersih paling besar, diikuti berturut-turut A dan ML. Surfaktan A memiliki daya bersih menghilangkan DDT dalam daging buah yang paling tinggi yaitu 71,99 %. Hal ini menunjukkan bahwa produk A memiliki kemampuan penetrasi ke dalam daging buah yang paling tinggi, sehingga mampu menghilangkan DDT yang terdapat dalam daging buah.

Besarnya penyusutan DDT dalam buah apel, mestinya sesuai dengan kenaikan DDT dalam air cucian. Tetapi dalam penelitian ini ternyata kenaikan DDT dalam air cucian relatif lebih rendah daripada penyusutan DDT dalam buah apel seperti terlihat pada tabel III di bawah ini.

**Tabel III. Hasil penetapan DDT dala air cucian**

| Kelompok | Penyusutan DDT dalam apel (ppm) | Kadar DDT dalam cucian (ppm) |
|----------|---------------------------------|------------------------------|
| Air      | 0,2617                          | Tidak terdeteksi             |
| SL       | 5,5865                          | 2,9293                       |
| ML       | 4,2185                          | 2,7128                       |
| A        | 5,1198                          | 2,9293                       |

Hal tersebut menunjukkan bahwa proses pengambilan DDT dalam air cucian kurang baik, sehingga tidak semua DDT dapat terambil. Ini dijumpai terutama pada saat *clean up* menggunakan kolom penukar ion.

#### **Analisis pestisida $\delta$ -metrin**

Hasil penelitian menunjukkan bahwa dalam apel segar yang belum menerima perlakuan apapun ternyata juga mengandung  $\delta$ -metrin. Hal ini menunjukkan bahwa sampel apel telah tercemar dengan  $\delta$ -metrin yang besarnya 0,0871 ppm di kulit buahnya dan 0,078 ppm di bagian daging buahnya. Cemaran  $\delta$ -metrin dapat dikurangi dengan pencucian menggunakan air. Perlakuan ini bisa mengurangi sampai 53,73 %. Apabila dibandingkan dengan kemampuan air untuk membersihkan DDT, ternyata  $\delta$ -metrin lebih mudah untuk dicuci dengan air. Hal ini dikarenakan  $\delta$ -metrin lebih bersifat polar daripada DDT, yang dibuktikan dengan perhitungan besarnya harga log P, dimana  $\delta$ -metrin memiliki harga log P 4,667 dan DDT memiliki harga log P 6,392. Pencucian  $\delta$ -metrin akan lebih efektif apabila menggunakan surfaktan. Surfaktan Produk A memiliki

kemampuan membersihkan  $\delta$ -metrin paling besar yaitu 85,29 % diikuti SL sebesar 80,48 % dan ML sebesar 64,47 % (Gambar 3).

Gambar 3 Kadar  $\delta$ -metrin dalam sampel apel

Keterangan : K- (tc) = kontrol negatif tanpa pencucian  
 K+ (tc) = kontrol positif tanpa pencucian  
 K+ (air) = kontrol positif dicuci air  
 SL, ML, A = kode sampel surfaktan

Kemampuan penetrasi Produk A ke dalam buah apel memang terbukti paling besar sehingga mampu membawa kontaminan  $\delta$ -metrin yang ada dalam daging buah dengan persentase efektivitas 78,30 %, (tabel IV). Dengan demikian produk A menjadi potensial untuk dikembangkan menjadi sediaan surfaktan dengan kemampuan daya bersih yang baik.

**Tabel IV. Hasil perhitungan persentase efektifitas daya bersih surfaktan**

| Kelompok | % efektivitas daya bersih surfaktan |       |        |
|----------|-------------------------------------|-------|--------|
|          | KB                                  | DB    | Total  |
| Air      | 48,579                              | 72,19 | 53,728 |
| SL       | 80,638                              | 0     | 80,476 |
| ML       | 68,288                              | 60,32 | 64,467 |
| A        | 78,774                              | 71,72 | 85,294 |
|          |                                     | 3     |        |
|          |                                     | 78,29 |        |
|          |                                     | 6     |        |

Catatan : nilai pada kolom total bukan merupakan penjumlahan dari nilai kolom KB dan DB

### KESIMPULAN

Sediaan surfaktan yang diteliti memiliki kemampuan membersihkan cemaran pestisida yang terdapat dalam buah apel segar dengan harga efektivitas daya bersih surfaktan SL, A dan ML terhadap DDT berturut-turut 79,18 %, 75,19 % dan 67,49%, sedangkan terhadap  $\delta$ -metrin berturut-turut 85,29 %, 80,48 % dan 64,47 %.

**DAFTAR PUSTAKA**

- Grob, R.L., 1995, *Modern Practice of Gas Chromatography*, 3<sup>rd</sup> edition, John Wiley & Sons Inc., USA  
Manahan, S.E., 1984, *Environmental Chemistry*, 4<sup>th</sup> edition, Willard Grant Press, London  
Morel, F.M.M., 1983, *Principles of Aquatic Chemistry*, John Wiley & Sons Inc., USA  
Noegrohati, S., 1988, *Evaluasi Metode Analisis Multiresidu Pestisida*, Dirjen Tanaman Pangan dan Hortikultura, Jakarta  
Ramade, F., 1987, *Ecotoxicology*, 2<sup>nd</sup> edition, John Wiley & Sons Inc., USA  
Stumm, W and J.J. Morgan, 1981, *Aquatic Chemistry*, John Wiley & Sons Inc., USA  
Their, H.S. and Zeumer, H., 1987, *Manual of Pesticide Residue Analysis*, vol 2., Pesticide Commission Deutsche Forschungsgemeinschaft, Germany