



PENENTUAN RESIDU PESTISIDA DELTAMETRIN DAN λ -SIHALOTRIN PADA LADA (*Piper nigrum L.*) MENGGUNAKAN METODE *QuEChERS*

Bayu Refindra Fitriadi*) dan Ayutia Ciptaningtyas Putri

Balai Besar Perbenihan dan Proteksi Tanaman Perkebunan (BBPPTP) Surabaya
Jl. Raya Mojoagung No. 52 Jombang Jawa Timur Indonesia

Info Artikel

Sejarah Artikel:
Diterima April 2016
Disetujui Mei 2016
Dipublikasikan Agustus 2016

Kata kunci:
deltametrin
kromatografi gas
lada
QuEChERS
 λ -sihalotrin

Abstrak

Penggunaan pestisida pada pertanian terutama lada masih menyisakan akumulasi residu pestisida pada pangan dan lingkungan pertanian yang dapat membahayakan kesehatan manusia dan merusak keseimbangan ekologi. Disamping itu, lada dengan kandungan residu pestisida yang tinggi akan ditolak oleh negar-negara tujuan ekspor lada. Penelitian ini dilakukan dalam rangka menentukan kandungan residu deltametrin dan λ -sihalotrin pada lada. Sampel lada diambil dari supermarket dan eksportir lada yang berada di Jawa Timur. Residu pestisida diekstraksi dan di *clean-up* menggunakan metode optimalisasi *QuEChERS* dan dianalisa menggunakan GC-ECD. Deltametrin dan λ -sihalotrin memberikan korelasi linier dengan konsentrasi antara 0,01 $\mu\text{g/mL}$ sampai 1,00 $\mu\text{g/mL}$ (koefisien determinasi, r^2 , 0,9993 dan 0,9950). Batas deteksi dan batas penetapan untuk deltametrin sebesar 0,020 $\mu\text{g/mL}$ dan 0,067 $\mu\text{g/mL}$ sedangkan batas deteksi dan batas penetapan untuk λ -sihalotrin adalah 0,090 $\mu\text{g/mL}$ dan 0,301 $\mu\text{g/mL}$. Perolehan kembali dari residu deltametrin dan λ -sihalotrin antara 99-143%. Semua sampel lada yang diuji tidak terdeteksi mengandung residu deltametrin dan λ -sihalotrin.

Abstract

The use of pesticides in agriculture especially pepper concern of residue accumulation, which may remain in the food and agricultural environment causing human health and damaging ecological balance. Beside that, pepper with high residue pesticide will be rejected by export destination countries. This study reported is based on the determination of deltamethrin and λ -cyhalothrin residue in pepper. Pepper was taken from supermarkets and pepper exporters in East Java. The pesticide residues were extracted and cleaned-up with optimized *QuEChERS* method and determination was carried out on GC-ECD. Deltamethrin and λ -cyhalothrin responses have linear correlation with the concentrations at the range of 0.01 to 1.00 $\mu\text{g/mL}$ (determination coefficient, r^2 , was 0.9993 and 0.9950). Detection and quantitation limits for deltamethrin were 0.020 $\mu\text{g/mL}$ and 0.067 $\mu\text{g/mL}$, respectively, while detection and quantitation limits for λ -cyhalothrin were 0.090 $\mu\text{g/mL}$ and 0.301 $\mu\text{g/mL}$, respectively. Recoveries of these residues are between 99-143%. All pepper samples were tested, was undetected contain residues of λ -cyhalothrin and deltamethrin.

Pendahuluan

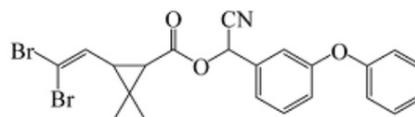
Lada (*Piper nigrum* L.) merupakan salah satu komoditas sub-sektor perkebunan yang telah memberikan kontribusi nyata sebagai sumber devisa, penyedia lapangan kerja, dan sumber pendapatan petani Indonesia. Pada tahun 2012 luas areal lada Indonesia sekitar 112.850 ha dengan total produksi mencapai 75.000 ton dan merupakan negara produsen lada terbesar kedua di dunia setelah Vietnam (Ditjen Perkebunan; 2013). Meskipun berada di urutan kedua sebagai negara produsen lada dunia, volume ekspor lada Indonesia mengalami penurunan pada beberapa tahun terakhir. Menurut Haryono (2014), hal ini berkaitan erat dengan penurunan produktivitas lada dari 1,1 ton/ha menjadi 0,78 ton/ha. Penurunan produktivitas ini diduga akibat gangguan Organisme Pengganggu Tumbuhan (OPT).

Organisme pengganggu tumbuhan pada tanaman lada yang sering ditemukan antara lain penghisap buah (*Dasyneus piperis*) penghisap bunga (*Diplogomphus hewitti*), dan bubuk buah (*Lophobaris piperis*). OPT tersebut dapat dikendalikan dengan menggunakan pestisida deltametrin. Pestisida λ -sihalotrin juga kerap digunakan petani lada untuk mengendalikan OPT penghisap buah (*Dasyneus piperis*) dan penghisap bunga (*Diplogomphus hewitti*) (Ditjen Prasarana dan Sarana Pertanian; 2014). Selain pestisida tersebut, pestisida yang sering digunakan petani lada antara lain insektisida dari golongan piretroid, organofosfat dan karbamat serta herbisida (paraquat dan glifosat) (Wiratno, *et al.*; 2007).

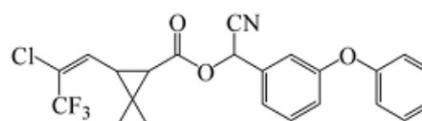
Saat ini, pestisida golongan piretroid sintetis (deltametrin, sipermetrin, λ -sihalotrin dan permetrin) berkembang sebagai insektisida yang penting pada sektor pertanian, kehutanan, hortikultura, kesehatan masyarakat dan rumah tangga (Diaz, *et al.*; 1998). Hal ini dikarenakan piretroid sintetis memiliki interval waktu panen yang lebih pendek dibanding pestisida lainnya (3-5 hari). Akan tetapi, piretroid sintetis dikembangkan sebagai insektisida yang efektif dengan stabilitas yang tinggi terhadap cahaya dan waktu tinggal yang lama (Pakvilai, *et al.*; 2015). Selain itu, λ -sihalotrin bersifat stabil sehingga setelah aplikasi di lahan, senyawa tersebut tidak dapat langsung hilang melalui reaksi fotokimia (Narwanti, *et al.*; 2012).

Penggunaan pestisida piretroid sintetis seperti deltametrin dan λ -sihalotrin yang tidak terkontrol dalam mengendalikan OPT pada tanaman lada dapat meninggalkan residu dalam jumlah besar pada lada. Residu pestisida yang

tertinggal pada lada dapat berbahaya bagi manusia. Oleh karena itu, *FAO/WHO Codex Alimentarius Commission* telah menetapkan Batas Maksimal Residu (BMR) pestisida pada lada yaitu 1 mg/kg untuk DDT; 0,5 mg/kg untuk λ -sihalotrin, fenvalerat, deltametrin; 0,1 mg/kg untuk permetrin, siflutrin, sipermetrin, heptaklor and 5 mg/kg untuk endosulfan (Chai dan Elie; 2013).



Gambar 1. Senyawa deltametrin



Gambar 2. Senyawa λ -sihalotrin

Pengembangan metode analisis residu pestisida deltametrin dan λ -sihalotrin pada lada yang sensitif dan selektif sangat diperlukan. Metode preparasi sampel yang cepat, mudah, murah, efektif, kokoh dan aman atau *QuEChERS* (*Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe*) diperkenalkan oleh Anastassouades, *et al.* (2003) telah digunakan pada analisis multi residu pestisida pada berbagai matrik sampel. Metode *QuEChERS* memiliki keunggulan seperti sederhana, sedikit tahapan analisis dan efektif pada proses *clean-up*. Metode ini juga ramah lingkungan karena hanya membutuhkan sedikit pelarut organik, yang sesuai dengan tren baru saat ini yaitu "*green analytical chemistry*" (Zhang, *et al.*; 2015; Biziuk, dan Stocka; 2015). Metode ini terbukti efektif menganalisis residu pestisida pada sampel matrik buah-buahan dan sayuran.

Masalah utama analisis residu pestisida pada lada hitam dan lada putih adalah keberadaan minyak atsiri dan senyawa piperin yang dapat terbawa bersama pestisida pada saat proses *clean-up*. Senyawa-senyawa ini dapat menimbulkan gangguan yang besar pada alat kromatografi gas (GC) terutama pada *inlet* dan kolom yang digunakan. Selain itu, senyawa-senyawa ini dapat terelusi dengan pestisida sehingga dapat menyebabkan *recovery* dari pestisida yang tidak stabil (Frenich, *et al.*; 2008; Halvorson dan Chambers; 2005).

Oleh karena itu, tantangan penelitian ini adalah mengekstrak pestisida deltametrin dan λ -sihalotrin dari sampel lada tanpa kehilangan

pestisida tersebut dan juga dapat menghilangkan minyak atsiri dan senyawa piperin melalui pengembangan metode ekstraksi dan *clean-up* serta menganalisis kandungan residu pestisida deltametrin dan λ -sihalotrin pada sampel lada dengan kondisi optimal pada GC dengan detektor *Electron Capture Detector* (ECD).

Metode Penelitian

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi asetonitril (*LC gradient grade, Merck Germany*), asam asetat (*Merck Germany*), *EN QuEChERS extraction kit* (4 g MgSO_4 , 1 g NaCl, 0,5 g trisodium citrate dehydrate, 0,5 g disodium hydrogen citrate sesquihydrate, *Restex USA*), *EN QuEChERS dSPE* (900 mg MgSO_4 , 150 mg PSA, *Restex USA*), standar deltametrin (*Fluka Sigma Aldrich Germany*), standar λ -sihalotrin (*Fluka Sigma Aldrich Germany*), sampel lada. Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah blender, *vortex, freezer -20°C (Samsung, Korea Selatan)*, *microcentrifuge (MX-307, Tomy, Japan)*, *micro-pipettes (Eppendorf, USA)*, kromatografi gas (*GC-2010 plus, Shimadzu, Japan*) dengan detektor *Electron Capture Detector* (ECD) dan kolom *Rtx-5* (5% diphenyl 95% dimethyl polysiloxane, *Restex, USA*).

Sampel lada diambil dari 5 supermarket dan 2 perusahaan eksportir lada yang berada di wilayah Jawa Timur. Pengambilan sampel pada supermarket dilakukan secara random sampling terhadap lada bubuk kemasan yang dijual pada supermarket tersebut. Sedangkan pengambilan sampel pada perusahaan eksportir lada dilakukan dengan mengambil sampel sebanyak 200 g pada lada siap kemas. Sampel-sampel tersebut kemudian dimasukkan ke dalam plastik dan diberikan label kode, tanggal dan lokasi pengambilan.

Preparasi sampel lada dilakukan dengan menggunakan metode *QuEChERS*. Sampel lada dihaluskan menggunakan blender. Sampel lada ditimbang 2 g dan ditambahkan dengan 10 mL aquadest dan 10 mL asetonitril. Kemudian dimasukan *EN QuEChERS extraction kit* ke dalam *tube* 50 mL yang berisi sampel dan dikocok/*vortex* selama 1 menit. *Tube* sampel kemudian disentrifus pada kecepatan 3000 *rpm* selama 5 menit. *Aliquot* diambil dan ditempatkan pada vial untuk disimpan pada *freezer -20°C* selama ± 24 jam. Larutan ditambahkan dengan *EN QuEChERS dSPE* dan dikocok/*vortex* selama 1 menit. *Tube* sampel kemudian disentrifus pada kecepatan 3000 *rpm* selama 5 menit. *Aliquot* dipisahkan pada vial dan ditambah dengan 50 μL larutan asetonitril dan 1% asam asetat. Larutan

diambil 1 mL dan dimasukkan ke dalam vial GC.

Deret larutan standar deltametrin dibuat dengan konsentrasi 0,01; 0,05; 0,1; 0,3 dan 0,5 $\mu\text{g/mL}$ sedangkan deret larutan standar λ -sihalotrin dengan konsentrasi 0,1; 0,3; 0,5; 0,7 dan 1,0 $\mu\text{g/mL}$. deret konsentasi tersebut dibuat dari larutan induk 100 $\mu\text{g/mL}$ yang diencerkan dengan pelarut asetonitril.

Sebelum analisa sampel, GC dikondisikan untuk analisa deltametrin dengan parameter volume injeksi 1 μL , split, suhu *injector* 240°C, suhu kolom 280°C, suhu detektor 280°C, *make up* gas N_2 , laju alir gas N_2 30 mL/menit. Sedangkan untuk λ -sihalotrin dengan parameter volume injeksi 1 μL , *splitless*, suhu *injector* 230°C, suhu kolom 270°C, suhu detektor 270°C, *make up* gas N_2 , laju alir gas N_2 22 mL/menit.

Penyuntikan sebanyak 1 μL larutan sampel dan larutan standar ke dalam alat GC untuk diperoleh luas area puncak dan waktu retensi. Kurva standar diperoleh dari hubungan antara konsentrasi standar dengan luas area puncak. Dari hubungan ini juga dapat ditentukan koefisien determinasi (r^2) dan *slope*. Sedangkan batas deteksi (*Limit of Detection/LoD*) dan batas penetapan (*Limit of Quantification/LoQ*) ditentukan dengan pengolahan secara statistik melalui garis regresi linier dari kurva standar. Sedangkan kadar dalam sampel ditentukan dengan menggunakan luas area sampel pada persamaan standar.

Hasil dan Pembahasan

Deltametrin dan λ -sihalotrin merupakan pestisida yang sering digunakan petani lada untuk mengatasi serangan hama pada tanaman lada. Lada dikatakan masih aman untuk dikonsumsi manusia apabila kandungan residu deltametrin dan λ -sihalotrin pada lada lebih kecil dari BMR yang ditetapkan oleh pemerintah atau lembaga yang berwenang. *FAO/WHO Codex Alimentarius Commission* telah menetapkan BMR pestisida deltametrin dan λ -sihalotrin pada lada sebesar 0,5 mg/kg (Chai dan Elie; 2013).

Penentuan residu pestisida deltametrin dan λ -sihalotrin pada lada memerlukan metode ekstraksi dan *clean-up* yang tepat agar dapat menghasilkan nilai perolehan kembali yang baik dan kromatogram yang bebas dari puncak-puncak pengotor. Untuk menghilangkan minyak atsiri dan senyawa piperin dari lada tanpa menghilangkan pestisida yang terkandung didalamnya, metode *QuEChERS* yang dioptimalisasi

diterapkan dalam penelitian ini. Jumlah sampel lada yang digunakan pada penelitian ini sejumlah 2 g. Hal ini berbeda dengan metode *QuEChERS* yang diperkenalkan Anastassiades, *et al.* (2003) yang menggunakan 10 g sampel. Pengurangan jumlah sampel lada yang digunakan, dimaksudkan untuk mengurangi interferensi senyawa piperin dan minyak atsiri lada pada kromatogram.

Penambahan air pada sampel lada merupakan hal yang vital pada proses ekstraksi. Hal ini dikarenakan sampel lada memiliki kandungan air yang kecil. Selain itu, penambahan air dapat menghidrasi sampel, melemahkan interaksi pestisida dengan komponen matriks lada, dan membantu efisiensi pada proses ekstraksi.

Penggunaan asetonitril sebagai pelarut dalam metode ini dikarenakan asetonitril memiliki jangkauan polaritas yang luas bagi residu pestisida dibandingkan dengan pelarut lain seperti aseton dan etil asetat (Mastovska dan Lehotay; 2004). Selain itu, penggunaan pelarut asetonitril menurut Mastovska dan Lehotay, (2004) juga sesuai untuk pestisida deltametrin karena pembentukan isomer dari deltametrin dapat terjadi dan muncul pada kromatogram. Selain itu, pelarut asetonitril dapat dengan mudah dipisahkan dari air.

Ekstraksi pestisida dari sampel lada menggunakan $MgSO_4$ dan $NaCl$ untuk memisahkan air dari sampel. Selain itu digunakan trisodium citrate dehydrate dan disodium hydrogen citrate sesquihydrate sebagai buffer sitrat untuk mempercepat pemisahan air dari sampel dan dari pelarut asetonitril yang mengandung pestisida. Pada penelitian ini, lapisan asetonitril hasil sentrifugasi disimpan pada *freezer* $-20^\circ C$ selama 24 jam, lebih lama dibandingkan metode yang dikemukakan oleh *European Standard* (2008), yaitu ± 12 jam. Hal ini dikarenakan sampel lada memiliki partikel yang lebih ringan sehingga membutuhkan waktu mengendap yang lebih lama. Waktu 24 jam akan memberikan larutan yang lebih bersih dari partikel matriks lada dibandingkan dengan waktu pengendapan 12 jam.

Proses tahapan *clean-up* menggunakan tabung sentrifus ukuran 15 mL dengan jumlah *Primary Secondary Amine* (PSA) dan $MgSO_4$ yang lebih banyak dibandingkan dengan metode *QuEChERS* yang diperkenalkan Anastassiades, *et al.* (2003) yang menggunakan tabung sentrifus ukuran 2 mL dengan jumlah PSA dan $MgSO_4$ yang sedikit. Optimalisasi ini akan meningkat-

kan pemisahan pengotor yang lebih baik. PSA berfungsi untuk memisahkan asam-asam organik, pigmen polar, sebagian gula dan asam lemak dari pelarut. Sedangkan $MgSO_4$ berfungsi untuk menghilangkan air yang masih tertinggal pada larutan. Hasil dari optimisasi proses *clean-up* ini adalah larutan dengan intensitas warna yang lebih jernih dibanding dengan hasil ekstraksi. Larutan yang jernih menandakan pengotor yang terdapat dalam larutan hasil ekstraksi sudah terpisah dari larutan hasil *clean-up*. Selain itu, larutan yang jernih akan lebih memudahkan analisa kromatogram pada GC dan tidak mengotori kolom GC. Larutan hasil *clean-up* ini ditambah dengan campuran larutan asetonitril dan 1% asam asetat. Penambahan asam asetat ini berfungsi untuk menstabilkan pestisida karena beberapa pestisida menjadi tidak stabil pada pH yang tinggi (Mastovska dan Lehotay; 2004).

Analisa residu pestisida deltametrin dan λ -sihalotrin pada GC ini menggunakan kolom *Rtx-5* yang memiliki fase diam 5% diphenyl 95% dimethyl polysiloxane. Kolom *Rtx-5* ini digunakan karena cocok digunakan untuk pestisida halogen dalam konsentrasi kecil. Hal ini sesuai dengan penelitian Chai dan Elie, (2013), yang melaporkan analisa pestisida golongan piretroid menggunakan kolom GC *SPB608* menghasilkan pemisahan dan perolehan kembali yang baik. Sebagaimana diketahui, kolom GC *SPB608* memiliki fasa diam 35% diphenyl 65% dimethyl polysiloxane. Detektor ECD digunakan karena detektor ECD sangat sensitif dalam menganalisa pestisida halogen seperti pestisida golongan piretroid. Detektor ini menghasilkan resolusi puncak kromatogram yang baik dan cepat (Pakvilai, *et al.*; 2015).

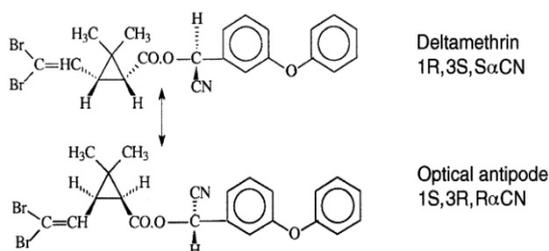
Optimalisasi kondisi pada GC perlu dilakukan agar senyawa deltametrin dan λ -sihalotrin dapat terdeteksi dengan baik dengan puncak yang terpisah sempurna dan resolusi yang tinggi. Hal yang diperhatikan dalam optimalisasi kondisi GC adalah suhu *injector*, suhu kolom dan suhu detektor. Pada penelitian ini diperoleh kondisi optimal GC untuk analisis deltametrin adalah suhu *injector* $240^\circ C$, suhu kolom $280^\circ C$, suhu detektor $280^\circ C$ sedangkan untuk analisis λ -sihalotrin adalah suhu *injector* $230^\circ C$, suhu kolom $270^\circ C$, suhu detektor $270^\circ C$. Optimalisasi kondisi ini juga mempertimbangkan waktu retensi yang dihasilkan oleh puncak analit. Waktu retensi tiap-tiap senyawa berbeda-beda dan bersifat spesifik karena ditentukan oleh karakteristik senyawa yang dianalisa.

Dengan demikian, puncak kromatogram pada GC dapat digunakan sebagai analisa kualitatif terhadap suatu analisa senyawa. Analisa kuantitatif juga dapat dilakukan dengan karakteristik puncak kromatogram karena fakta bahwa luas puncak kromatogram suatu senyawa akan berbanding lurus dengan kadar senyawa tersebut dalam larutan (Willard, *et al.*; 1988). Semakin kecil waktu retensi akan mempercepat waktu analisa/pengujian, suatu hal yang penting pada pelaksanaan pengujian laboratorium dalam hal pelayanan terhadap pelanggan. Waktu retensi yang diperoleh dari deltametrin dan λ -sihalotrin seperti pada Tabel 1.

Tabel 1. Waktu retensi deltametrin dan λ -sihalotrin

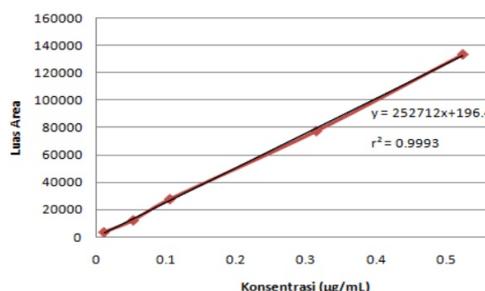
Nama pestisida	Waktu retensi (menit)
Deltametrin	3,947
	4,092
λ -Sihalotrin	8,000

Pada penelitian ini, senyawa deltametrin menghasilkan 2 puncak pada kromatogram GC yaitu pada waktu retensi 3,947 menit dan 4,092 menit. Hal ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Diaz, *et al.* (1998), yang menggunakan HPLC dengan detektor UV dan detektor Polarimeter Laser Dioda menghasilkan dua buah puncak kromatogram dari enantiomer deltametrin yaitu 1R,3S,S α CN(-) dan 1S,3R,R α CN(+), sebagaimana struktur kimia sebagai berikut:

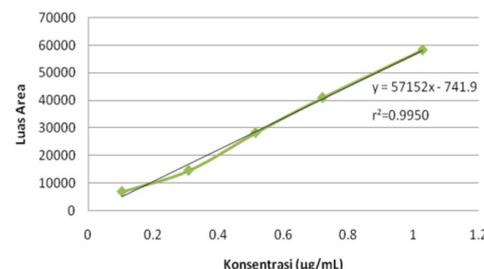


Gambar 3. Enantiomer deltametrin

Kurva standar pestisida dibuat dengan menganalisa deret standar pestisida menggunakan GC dengan kondisi yang sudah dioptimalisasi. Uji linieritas diperlukan untuk mengetahui kemampuan standar, sehingga dapat membuktikan adanya hubungan linier antara konsentrasi analit dengan respon detektor (Ekaputri; 2013). Untuk pestisida deltametrin dibuat deret standar dibuat dengan konsentrasi 0,01; 0,05; 0,1; 0,3 dan 0,5 $\mu\text{g/mL}$. Hasil luas area kemudian diplotkan dengan konsentrasi dan menghasilkan kurva standar seperti Gambar 4. Sedangkan deret standar pestisida λ -sihalotrin dibuat dengan konsentrasi 0,1; 0,3; 0,5; 0,7 dan 1,0 $\mu\text{g/mL}$ dengan kurva standar seperti pada Gambar 5.



Gambar 4. Kurva standar deltametrin



Gambar 5. Kurva standar λ -sihalotrin

Dari masing-masing kurva standar ini diperoleh persamaan linier untuk deltametrin yaitu $y = 252.712x + 196,4$ dengan koefisien determinasi (r^2) sebesar 0,9993 dan untuk λ -sihalotrin persamaan liniernya $y = 57.152x - 741,9$ dengan koefisien determinasi (r^2) sebesar 0,9950. Nilai koefisien determinasi ini lebih dari atau sama dengan 0,995 (Eurachem; 1998) sehingga disimpulkan bahwa metode analisis deltametrin dan λ -sihalotrin memiliki linieritas yang baik.

Akurasi dari metode yang digunakan dalam penelitian ini dilakukan dengan menambahkan standar pestisida deltametrin sebanyak 0,1 $\mu\text{g/mL}$ dan λ -sihalotrin sebanyak 1 $\mu\text{g/mL}$ ke dalam sampel lada untuk mendapatkan nilai perolehan kembali (*recovery*). Persen perolehan kembali sangat penting dilakukan untuk menunjukkan derajat kedekatan hasil analisis dengan kadar analit yang sebenarnya sebagai salah satu parameter keandalan metode (Ekaputri; 2013). Metode penentuan kandungan pestisida pada sampel lada ini dilakukan sesuai dengan metode ekstraksi dan *clean-up* serta kondisi optimum GC yang telah ditentukan pada penelitian ini. Nilai persentase perolehan kembali dari deltametrin sebesar 98,9% sedangkan dari λ -sihalotrin sebesar 143%. Menurut SANCO/10684/2009, akurasi dikatakan baik apabila nilai persentase perolehan kembali antara 70-120%, sehingga metode penentuan deltametrin pada penelitian ini sudah memenuhi kriteria akurat sedangkan metode penentuan λ -sihalotrin kurang memenuhi kriteria akurat karena melebihi nilai perolehan kembali yang ditetapkan SANCO. Meskipun

akurasi kurangnya, nilai perolehan kembali dari λ -sihalotrin sudah mendekati nilai yang dipersyaratkan oleh SANCO.

Batas deteksi (LoD) diperlukan untuk mengetahui konsentrasi analit terendah yang masih dapat terdeteksi oleh alat. Sedangkan batas penetapan (LoQ) merupakan konsentrasi terkecil analit dalam sampel yang masih memenuhi kriteria cermat dan seksama dan dapat dikuantifikasi dengan akurasi dan presisi yang baik (Ekaputri; 2013). Penentuan batas deteksi dan batas penetapan ditentukan dengan pengolahan secara statistik melalui garis regresi linier dari kurva standar. Nilai batas deteksi ditentukan dari tiga kali simpangan baku residual dibagi dengan *slope* dari persamaan regresi linier, sedangkan nilai batas penetapan ditentukan dari 10 kali simpangan baku residual dibagi dengan *slope* dari persamaan regresi linier (Harmita; 2004). Pada penelitian ini nilai batas deteksi dan batas penetapan dari deltametrin adalah 0,02 dan 0,07 $\mu\text{g}/\text{mL}$ sedangkan untuk λ -sihalotrin, batas deteksi dan batas penetapannya sebesar 0,09 dan 0,31 $\mu\text{g}/\text{mL}$. Nilai batas penetapan (LoQ) pada penelitian ini berada dibawah nilai BMR pestisida deltametrin dan λ -sihalotrin pada lada yang ditetapkan oleh *FAO/WHO Codex Alimentarius Commission* sebesar 0,5 mg/kg atau 0,5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (Chai dan Elie; 2013).

Tabel 2. Hasil analisa residu deltametrin dan λ -sihalotrin pada sampel lada

Asal Sampel	Jenis Sampel	Kadar residu		BMR** (mg/kg)	
		Deltametrin	λ -sihalotrin	Deltametrin	λ -sihalotrin
Eksportir	Lada putih	nd*	nd	0,5	0,5
	Lada hitam	nd	nd	0,5	0,5
Supermarket	Lada putih	nd	nd	0,5	0,5
	Lada putih	nd	nd	0,5	0,5
Supermarket	Lada putih	nd	nd	0,5	0,5
	Lada putih	nd	nd	0,5	0,5
Supermarket	Lada putih	nd	nd	0,5	0,5
	Lada putih	nd	nd	0,5	0,5

*ND : Not Detected (tidak terdeteksi)

**BMR mengacu pada *FAO/WHO Codex Alimentarius Commission* untuk lada

Penentuan residu pestisida deltametrin dan λ -sihalotrin pada sampel lada dilakukan terhadap 8 sampel lada hitam dan lada putih menggunakan metode yang sudah dioptimalisasi pada penelitian ini dan diperoleh hasil seperti pada Tabel 2. Semua sampel lada pada penelitian ini memberikan hasil tidak terdeteksi (*not detected*). Hal ini bukan berarti pada sampel lada yang dianalisa tidak mengandung residu pestisida deltametrin dan λ -sihalotrin, akan tetapi kemungkinan terdapat kandungan residu pestisida deltametrin dan λ -sihalotrin pada sampel lada yang berada di bawah nilai batas deteksi yang telah ditetapkan pada penelitian ini yaitu 0,02 $\mu\text{g}/\text{mL}$ untuk deltametrin dan 0,09 $\mu\text{g}/\text{mL}$ untuk λ -sihalotrin. Meskipun demikian, nilai ini masih berada di bawah BMR yang

ditetapkan *FAO/WHO Codex Alimentarius Commission* sehingga sampel lada ini masih dapat dikonsumsi oleh manusia.

Simpulan

Metode optimalisasi *QuEChERS* dapat digunakan untuk ekstraksi dan *clean-up* sampel lada pada analisis residu pestisida deltametrin dan λ -sihalotrin dengan memberikan nilai perolehan kembali 98-143%. Analisa pestisida deltametrin dan λ -sihalotrin menggunakan GC dengan detektor ECD memberikan koefisien determinasi (r^2) yang baik yaitu 0,9993 dan 0,9950. Dalam sampel lada yang diuji tidak terdeteksi residu pestisida deltametrin dan λ -sihalotrin.

Daftar Pustaka

- Anastassiades, M., Lehotay, S.J., Stajnbaher, D. and Schenck, F.J. 2003. Fast and Easy Multiresidue Method Employing Acetonitrile Extraction/Partitioning and "Dispersive Solid-Phase Extraction" for The Determination of Pesticide Residues in Produce. *Journal of AOAC International*, 86: 412-431
- Biziuk, M. and Stocka, J. 2015. Multiresidue Methods for Determination of Currently Used Pesticides in Fruits and Vegetables using QuEChERS Technique. *International Journal of Environmental Science and Development*, 6(1)
- Chai, L.K. and Elie, F. 2013. A Rapid Multi-residue Method for Pesticide Residues Determination in White and Black Pepper (*Piper nigrum L.*). *Food Control*, 32: 322-326
- Diaz, A.N., Sanchez, F.G., and Pareja, A.G. 1998. Resolution of Deltamethrin, Permethrin, and Cypermethrin Enantiomers by High-Performance Liquid Chromatography with Diode-Laser Polarimetric Detection. *Journal of Chromatographic Science*, 36: 210-216
- Direktorat Jenderal Perkebunan. 2013. *Statistik Perkebunan Indonesia, Lada*. Jakarta: Direktorat Jenderal Perkebunan. Kementerian Pertanian
- Direktorat Jenderal Prasarana dan Sarana Pertanian. 2014. *Pestisida Pertanian dan Kehutanan*. Jakarta: Direktorat Jenderal Prasarana dan Sarana Pertanian. Kementerian Pertanian
- Ekaputri, R.A. 2013. *Validasi Analisis Residu Pestisida Karbaril, Klorpirifos, dan Dimetoat dalam Buah Menggunakan Metode QuEChERS dan LC-MS/MS*. Skripsi. Jakarta: Universitas Indonesia
- Eurachem. 1998. *The Fitness for Purpose of Analytical Method: A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics*. Diunduh di: https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/MV_guide_1998_EN.pdf tanggal 9 November 2015

- European Standard. 2008. *Foods of Plant Origin-Determination of Pesticide Residues Using GC-MS and/or LC-MS/MS Following Acetonitrile Extraction/Partitioning and Clean-up By Dispersive SPE-QuEChERS Method. EN 15662:2008*. Brussels: European Committee for Standardization
- Frenich, A.G., Vidal, J.L.M., Montoro, E.P., and Gonzalez, R.R. 2008. High Throughput Determination of Pesticide Residues in Food Commodities by Use of Ultra-Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 390: 947-959
- Halvorson, M., and Chambers, L. 2005. GPC Clean-Up of Black Pepper Prior to Analysis for Organochlorine Pesticides by GC/XSD. *LC-GC North America*, 23(6): 41-42
- Harmita. 2004. Petunjuk Pelaksanaan Validasi Metode dan Cara Perhitungannya. *Majalah Ilmu Kefarmasian*, 1(3): 117-135
- Haryono. 2014. *Memperkuat Daya Saing Produk Pertanian*. Jakarta: IAARD Press
- Mastovska, K., and Lehotay, S.J. 2004. Evaluation of Common Organic Solvents for Gas Chromatographic Analysis and Stability of Multiclass Pesticide Residues. *Journal of Chromatography A*, 1040: 259-272
- Narwanti, I., Sugiharto, E., dan Anwar, C. 2012. Residu Pestisida Piretroid pada Bawang Merah di Desa Srigading Kecamatan Sanden Kabupaten Bantul. *Jurnal Ilmiah Kefarmasian*, 2(2): 119-128
- Pakvilai, N., Prapamontol, T., Thavornyutikarn, P., Mangklabruks, A., Chantara, C., Hong-sibsong, S. and Santasup, C. 2015. A Simple and Sensitive GC-ECD Method for Detecting Synthetic Pyrethroid Insecticide Residues in Vegetable and Fruit Samples. *Chiang Mai J. Sci.*, 42(1) : 196-207
- SANCO/10684/2009. 2009. *Method Validation and Quality Control Procedures for Pesticide Residues Analysis in Food and Feed*. Diunduh di http://ec.europa.eu/food/plant/protection/resources/qualcontrol_en.pdf tanggal 9 November 2015
- Wiratno, Taniwiryono, D., Brink, P.J.V., Rietjens, I.M.C.M., and Murk, A.J. 2007. A Case Study on Bangka Island, Indonesia on the Habits and Consequences of Pesticide Use in Pepper Plantations. *Environ Toxicol.*, 22(4): 405-414
- Willard, H.H., Merritt, Jr., Dean, J.A., and Settle, Jr., F.A. 1988. *Instrumental Method of Analysis*. 7th Edition. California: Wadsworth Publishing Co
- Zhang, Y., Hu, D., Zeng, S., Lu, P., Zhang, K., Chen, L., and Song, B. 2015. Multiresidue Determination of Pyrethroid Pesticide Residues in Pepper Through a Modified QuEChERS Method and Gas Chromatography with Electron Capture Detection. *Biomed. Chromatogr.*