

Tingkat Keamanan Konsumsi Residu Karbamat dalam Buah dan Sayur Menurut Analisis Pascakolom Kromatografi Cair Kinerja Tinggi

Safe Level Consumption of Carbamate Residues in Fruits and Vegetables Based in Post Column High Performance Liquid Chromatography Analysis

Bambang Wispriyono* Arry Yanuar** Laila Fitria*

*Laboratorium Kesehatan Lingkungan Fakultas Kesehatan Masyarakat Universitas Indonesia, **Laboratorium Kimia Farmasi Analisis Kuantitatif Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Indonesia

Abstrak

Karbamat merupakan salah satu jenis pestisida yang banyak digunakan untuk membasmi hama buah dan sayur. Untuk menentukan bahwa residu karbamat dalam sayuran masih aman dikonsumsi manusia, telah dilakukan analisis beberapa residu karbamat seperti metomil, karbaril, karbofuran, dan propoksur. Sampel-sampel tomat, apel, selada air, kubis, dan sawi hijau dikumpulkan dari tiga supermarket dan satu pasar tradisional di Depok, Jawa Barat. Analisis dilakukan serempak untuk ke empat residu karbamat menggunakan kromatografi cair kinerja tinggi dengan pereaksi o-ftalaldehida dan 2-merkaptotanol dalam reaktor pascakolom dengan detektor fluoresensi. Dari sampel-sampel buah dan sayur yang dianalisis, hanya sawi hijau asal pasar tradisional yang positif mengandung propoksur dengan kadar 1,2 mg/25 gram berat basah (0,048 mg/g berat basah). Dengan *Acceptable Daily Intake* (ADI) propoksur 0,005 mg/kg berat badan/hari, konsumsi sawi hijau harian seberat 20 g/hari masih cukup aman dari gangguan kesehatan akibat paparan kronik propoksur dengan *margin of safety* 298,7 (> 100 sebagai batas aman).

Kata kunci: Karbamat, kromatografi cair kinerja tinggi, propoksur, sawi hijau.

Abstract

Carbamate is a group of pesticides which is commonly used to control fruits and vegetables pests. To determine that carbamate residues in fruits and vegetables are safe for human consumption, carbamate residues such as methomyl, carbaryl, carbofuran, and propoxur in vegetables and fruits have been analyzed. Samples of tomato, apple, water lettuces, cabbage, and mustard greens were collected from three supermarkets and one traditional market in Depok, West Java. The analysis was carried out simultaneously for all four carbamate residues by high performance liquid chromatography using o-phthalaldehyde and 2-mercaptoethanol reagents in post-column reactor with a fluorescence detector. Of fruits and vegetable samples analyzed, only mustard greens from traditional market positively contained

propoxur at 1.2 mg/ 25 gram wet weight (0,048 mg/gram wet weight). With Acceptable Daily Intake (ADI) of 0.005 mg/kg body weight/day, mustard greens consumption of 20 g/day is safe from adverse health effect from chronic exposure to propoxur with Margin of Safety of 298.7 (> 100 as safe limit).

Keywords: Carbamate, high performance liquid chromatography, propoxur, mustard greens

Pendahuluan

Pestisida telah lama digunakan oleh para petani untuk mengendalikan hama tanaman buah-buahan dan sayur-mayur. Sejak tahun 1973, pestisida organik sintetis, terutama golongan organofosfat dan karbamat yang lebih toksik daripada golongan organoklor, paling banyak digunakan oleh para petani dibandingkan dengan jenis lainnya. Karbamat umumnya digunakan untuk membasmi hama tanaman pangan dan buah-buahan.¹ Untungnya, senyawa tersebut kurang persisten di lingkungan dan dapat mengalami dekomposisi alami dalam waktu singkat sehingga mempunyai risiko keracunan yang lebih kecil.² Dibandingkan dengan organoklor, pengaruh karbamat terhadap enzim bersifat lebih reversibel dan tanda-tanda toksisitasnya muncul lebih cepat. Rentang dosis yang menyebabkan efek toksik dilaporkan lebih kecil dengan efek letal yang cukup besar.

Berdasarkan struktur kimianya, insektisida yang banyak digunakan saat ini adalah golongan organofosfat seperti malation, paration, paraoxon, diazinon, dan

Alamat Korespondensi: Bambang Wispriyono, Laboratorium Kesehatan Lingkungan FKM Universitas Indonesia, Gd. C Lt. 2 Kampus Baru UI Depok 16424, Hp. 08121356454, e-mail: bwispri@ui.ac.id

TEPP, diikuti oleh golongan karbamat seperti karbaril dan karbafuran. Dilihat dari cara kerjanya, insektisida golongan organofosfat dan karbamat dapat dikategorikan dalam antikolinesterase. Keracunan pestisida kadang dapat menimbulkan kematian karena terjadi dehidrasi, kejang bronkus, paralisis otot pernafasan, ataupun koma yang berkepanjangan.¹ Di antara kedua golongan ini, pengaruh karbamat terhadap enzim tersebut lebih reversibel dan tanda-tanda toksisitas muncul lebih cepat. Rentang dosis yang menyebabkan efek toksik lebih kecil meskipun efek letal nya cukup besar. Karbamat diklasifikasikan menjadi subkelompok meliputi naftil karbamat (karbaril), fenil karbamat (misalnya metiokarb dan propuksur), karbamat pirazol (misalnya dimetilan isolan dan pirolan), karbamat metil heterosiklik (contohnya, bendiokarb, dan karbofuran), oksim (contohnya, aldicarb, dan metomil).³

Pestisida karbamat merupakan pestisida antikolinesterase yang ditemukan setelah fosfat organik. Saat ini, di pasaran terdapat banyak pestisida golongan karbamat yang merupakan derivat fisostigmin alkaloid utama tanaman *Physostigmina venenosum*.⁴ Seperti insektisida lain golongan organofosfa, insektisida golongan karbamat sangat banyak digunakan. Dari aspek aktivitas dan daya racun, sifat senyawa golongan ini tidak banyak berbeda dengan senyawa organofosfat. Kedua golongan tersebut juga mempunyai residu yang tidak dapat bertahan lama di alam. Gejala keracunan senyawa karbamat yang merupakan turunan asam karbamat HO-CO-NH₂ hampir tak terlihat jelas.⁵ Proses kerjanya juga menghambat enzim kolinesterase dalam tubuh, tetapi reaksi yang ditimbulkannya bersifat *reversible* (dapat balik) dan bekerja lebih banyak pada jaringan, bukan dalam plasma darah. Termasuk kategori senyawa ini adalah *aldicarb*, karbofuran, *methomil*, *propoksur*, dan karbaril.⁶

Karbamat bekerja mengikat asetilkolinesterase atau sebagai inhibitor asetilkolinesterase. Asetilkolinesterase adalah enzim yang diperlukan untuk menjamin kelangsungan fungsi sistem saraf manusia, vertebrata, dan insekta. Fungsi asetilkolinesterase adalah mengatur produksi dan degradasi asetilkolin (Ach), suatu neurotransmitter pada sistem saraf otonom (parasimpatik) dan somatik (otot rangka). Tanda-tanda keracunan akut pestisida karbamat timbul setelah 1 – 12 jam inhalasi atau absorpsi melalui kulit dan proses lebih cepat melalui saluran pencernaan dengan gejala salivasi yang berlebihan, nyeri lambung (berlebihan), mual, dan diare. Asetil-kolinesterase juga dapat menimbulkan efek muskarinik berupa bronkokonstriksi dan peningkatan sekresi bronkus, sedangkan efek nikotinik menimbulkan gerakan yang tidak teratur dan kontraksi otot (kejang). Gejala klinik yang timbul pada keracunan pestisida karbamat meliputi depresi pernapasan, mulut berbusa, dia-

re, dan depresi jantung karena perangsangan parasimpatik yang berlebihan. Namun, dalam hal ini karbamat lebih selektif dan diskriminatif dalam penghambatan Ach dan efek penghambatan Ach oleh karbamat bersifat dapat terpulihkan (reversibel).⁷

Karbamat merupakan insektisida berspektrum luas dengan aplikasi luas dalam pertanian. Insektisida ini diproduksi dari asam karbamat. Dua golongan karbamat yang digunakan secara luas dalam pertanian adalah karbaril dan karbofuran. Karbaril mempunyai toksisitas yang rendah pada manusia dan merupakan insektisida yang digunakan di dalam rumah dan diperkebunan. Karbaril dapat membunuh insektisida dan membuat kulit buah menjadi lebih tipis. Dalam tumbuhan, karbofuran yang bersifat sistemik biasa digunakan sebagai insektisida tanah untuk menyerang nematoda dan hama-hama tanah yang lain. Toksisitas pada manusia cukup tinggi sehingga penggunaannya harus dilakukan secara berhati-hati.⁸ Pestisida ini menembus bagian luar tumbuhan melalui epidermis batang, kulit kayu dan akar. Pestisida ini bersifat lipofilik sehingga dapat masuk lebih cepat melalui komponen lipid kutikula yang juga bersifat permeabel terhadap molekul polar. Pengambilan pestisida melalui akar dapat terjadi melalui zona bulu-bulu akar.⁹

Untuk memperoleh metode yang baik untuk menganalisis suatu senyawaan termasuk pestisida, diperlukan upaya optimasi agar didapatkan kondisi analisis yang optimum. Dengan demikian, untuk metode yang dipilih, sebelum menganalisis residu pestisida yang terdapat dalam sampel sayur-sayuran dan buah-buahan perlu dilakukan validasi. Metode pilihan untuk analisis residu karbamat dalam makanan dan air adalah kromatografi cair kinerja tinggi (KCKT) atau *high performance liquid chromatography* (HPLC) yang menggunakan sistem reaktor pascakolom.¹⁰ Pengelusan karbamat dari kolom *reverse-phase* yang dihidrolisis dengan larutan basa kuat (NaOH) pada suhu yang tinggi bertujuan melepaskan alkohol, CO₂ (membentuk karbonat) dan metilamin. Pada tahap kedua, metilamin akan bergabung dengan *o-phthalaldehyd* (OPA) dan nukleofilik 2-merkaptotanol (ME) untuk membentuk derivat isoindol yang berfluoresensi kuat.⁵ Penelitian ini bertujuan untuk menganalisis residu pestisida karbamat yang ada dalam beberapa sampel sayur dan buah dari supermarket di Depok secara kromatografi cair kinerja tinggi pascakolom. Hasilnya digunakan untuk menentukan apakah buah-buahan dan sayur-mayur yang mengandung pestisida golongan karbamat masih aman dikonsumsi.

Metode

Validasi metode analisis yang dilakukan meliputi pencarian kondisi analisis, uji kesesuaian sistem, uji linearitas, uji ketepatan (akurasi) dan keseksamaan (presisi), dan uji stabilitas. Metode Penetapan Kadar karbamat

dalam buah dan sayur ditentukan menggunakan seperangkat alat KCKT Waters 2695 dengan kolom analisis karbamat 3,9 x 150 mm, laju alir 1,5 mL/menit, volume injeksi 400 µL, laju reaktor pascakolom 0,5 mL/menit, detektor fluoresensi (Waters 2475) pada panjang gelombang eksitasi 339 nm dan emisi 445 nm. Analisis N-metilkarbamat kromatografi cair pascakolom dilakukan menggunakan kolom Pickering Cat.No. 0840250 dengan volum injeksi 10 µL dalam metanol, fase gerak air-metanol, air-asetonitril, laju alir 0,8 mL/menit, suhu kolom 37°C, laju reaktor pascakolom 0,3 mL/menit, detektor fluoresensi pada panjang gelombang eksitasi 330 nm dan emisi 465 nm. Kolom analisis karbamat menggunakan C₁₈, 4,6 x 250 mm, temperatur kolom 42°C, laju alir 1,0 mL/menit, volum injeksi 400 µL, laju reaktor pascakolom 0,3 mL/menit, detektor fluoresensi pada panjang gelombang eksitasi 330 nm dan emisi 465 nm. Larutan standar yang digunakan adalah carbofuran (Dr. Ehrenstorfer, Jerman), propoxur (Accu Standard, USA), carbaryl (Accu Standard, USA), dan methomyl. Metode analisis risiko kesehatan lingkungan (ARKL) memperkirakan besar risiko paparan lingkungan bersifat toksik terhadap kesehatan adalah metode memperkirakan besar risiko kesehatan yang terjadi akibat mengkonsumsi sayur dan buah yang mengandung pestisida karbamat.

Pembuatan Larutan Standar

Larutan standar yang dibuat meliputi larutan stok standar propoksir, metomil, karbaril dan karbofuran 1 g/mL serta larutan stok baku dalam 4-bromo-3,5-dimetilfenil-N-metilkarbamat (BDMC) 100 g/mL. Sejumlah 100 µL larutan standar propoksir, metomil, karbaril dan karbofuran dengan konsentrasi 100 g/mL diambil secara terpisah dan dimasukkan ke dalam labu ukur 10 mL serta ditambahkan metanol sampai tanda batas. Larutan tersebut disimpan dalam botol berwarna gelap (coklat) dan selanjutnya ditutup rapat sehingga terhindar dari kelembaban dan udara. Botol ini ditempatkan dalam lemari pendingin pada suhu -10°C. Selanjutnya, dilakukan pengenceran larutan induk (stok) untuk mendapatkan larutan dengan konsentrasi yang lebih rendah, sebagai berikut. Sebanyak 10 mg BDMC ditimbang secara seksama, dimasukkan ke dalam labu ukur 100 mL dan dilarutkan dengan asetonitril sampai tanda batas, kemudian dikocok hingga larut sempurna, disimpan dalam botol coklat, dan ditutup rapat sehingga terhindar dari kelembaban dan udara, ditempatkan dalam lemari pendingin pada suhu -10°C.

Pembuatan Pereaksi

Pereaksi yang digunakan meliputi larutan kalium dihidrogen sitrat, larutan natrium hidroksida (NaOH) 0,05 N dan 0,05 N, dan reagen ortoftalaldehid. Seberat

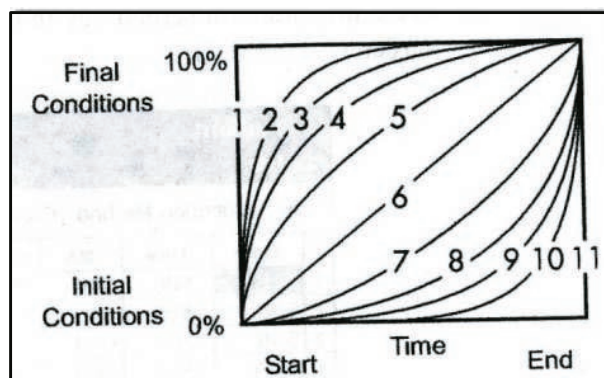
9,35 gram kalium dihidrogen sitrat dan 200 mg natrium tiosulfat yang ditimbang secara seksama dicampurkan dan dilarutkan dalam aquabides 1 L. Larutan ini digunakan untuk pengenceran larutan stok standar propoksir dan larutan stok baku dalam BDMC. Sebanyak 1 gram NaOH ditimbang secara seksama, dimasukkan ke dalam gelas piala, dilarutkan dalam aquabides hingga volum 500 mL, lalu diaduk sampai homogen. Larutan disaring dengan membran filter (0,45 µm), kemudian oksigennya dihilangkan dengan menggunakan ultrasonik selama kurang lebih 15 menit. Seberat 19,1 gram natrium tetraborat dekahidrat ditimbang secara seksama dan dimasukkan ke dalam gelas piala, dilarutkan dengan aquabides sampai volum 1 L dengan bantuan pengaduk magnetik (*magnetic stirrer*). Larutan stok ini dapat disimpan dalam botol tertutup rapat dan dapat disimpan selama 3 bulan. Seberat 50 mg ortoftalaldehid ditimbang secara seksama, dimasukkan ke dalam gelas piala, dilarutkan dengan 5 mL metanol, kemudian dipindahkan ke dalam labu ukur 500 mL. Stok dapar borat ditambahkan sampai tanda batas, dan dicampurkan dengan seksama. Larutan ini disaring dengan filter membran (0,45 µm), lalu oksigennya dihilangkan menggunakan ultrasonik selama lebih kurang 15 menit. Dalam larutan ini, ditambahkan 500 L 2-merkaptotanol dan dikocok perlahan agar bercampur dengan baik. Larutan dipindahkan ke dalam reservoir pelarut wadah gelas tertutup, dibungkus dengan aluminium foil untuk melindunginya dari cahaya dan dibuat baru (*fresh*) setiap hari.

Kondisi Analisis

Campuran larutan standar propoksir, metomil, karbaril, karbofuran, dan BDMC dengan konsentrasi 100,0 ng/mL disuntikkan sebanyak 100,0 L ke dalam KCKT dengan elusi secara gradien dari fase gerak air-metanol-asetonitril dengan komposisi seperti tertera pada Tabel 1 dan Gambar 1. Kecepatan alir yang digunakan adalah 1,5 mL/menit, suhu kolom 30°C, suhu reaktor pascakolom 80°C, kecepatan alir reagen pascakolom masing-masing 0,5 mL/menit, dan dideteksi pada panjang gelombang eksitasi 339 nm dan emisi 445 nm.

Tabel 1. Komposisi Fase Gerak Selama Elusi

Waktu (menit)	Laju Alir (mL/menit)	Komposisi Fase Gerak			Kurva Gradien
		Air (%)	Metanol (%)	Asetonitril (%)	
0	1,5	88	12	0	-
5,30	1,5	88	12	0	1
5,40	1,5	68	16	16	5
14,00	1,5	68	16	16	3
16,10	1,5	50	25	25	7
20,00	1,5	50	25	25	6
22,00	1,5	88	12	0	5
30,00	1,5	88	12	0	1



Gambar 1. Kurva Gradien yang Dapat Dipilih Selama Elusi

Uji Kesesuaian Sistem

Campuran larutan standar propoksur, metomil, karbaril, dan karbofuran dengan konsentrasi 100 ng/mL dan BDMC dengan konsentrasi 100,0 ng/mL disuntikkan sebanyak 100,0 L ke dalam KCKT dengan elusi secara gradien dari fase gerak air-metanol-asetonitril dengan komposisi seperti tertera Tabel 1. Kecepatan alir yang digunakan adalah 1,5 mL/menit, suhu kolom 30°C, suhu reaktor pascakolom 80°C, kecepatan alir reagen pascakolom masing-masing 0,5 mL/menit dan dideteksi pada panjang gelombang eksitasi 339 nm dan emisi 445 nm. Prosedur diulangi sebanyak lima kali, kemudian dicatat waktu retensi (t_R), dihitung faktor ikutan (T_f), ditentukan efisiensi kolom (N dan HETP), resolusi (R) dan koefisien variasi keterulangan.

Uji Linearitas

Campuran larutan standar propoksur, metomil, karbaril dan karbofuran dengan konsentrasi 10,0; 20,0; 40,0; 60,0; 80,0; 100,0 ng/mL dan BDMC dengan konsentrasi 100,0 ng/mL disuntikkan sebanyak 100,0 L ke dalam KCKT. Perbandingan luas puncak yang diperoleh dicatat dan dibuat kurva kalibrasinya antara *Peak Area Ratio* dan konsentrasi, kemudian dihitung koefisien korelasinya (r) serta nilai *Limit of Detection* (LOD) dan *Limit of Quantitation* (LOQ).

Uji Ketepatan (Akurasi) dan Keseksamaan (Presisi)

Campuran larutan standar propoksur, metomil, karbaril dan karbofuran dengan konsentrasi 20,0; 60,0 dan 100,0 ng/mL dan BDMC dengan konsentrasi 100,0 ng/mL disuntikkan sebanyak 100,0 L ke dalam KCKT. Prosedur diulangi sebanyak enam kali. Dari perbandingan luas puncak yang diperoleh, dihitung simpangan baku relatif (koefisien variasi). Konsentrasi larutan standar propoksur dihitung dengan menggunakan kurva kalibrasi standar, lalu dihitung perolehan kembalinya dan % *diff*-nya.

Uji Stabilitas

Campuran larutan standar propoksur, metomil, karbaril dan karbofuran dengan konsentrasi 100,0 ng/mL dan BDMC dengan konsentrasi 100,0 ng/mL disuntikkan sebanyak 100 L ke dalam KCKT. Larutan disimpan dalam lemari pendingin. Prosedur diulangi pada hari ke-0, ke-13 dan ke-30 dengan frekuensi penyuntikkan masing-masing tiga kali. Diamati adanya ketidakstabilan zat dengan mengamati luas puncak dan menghitung simpangan baku relatif (koefisien variasi).

Sampel Sayur dan Buah

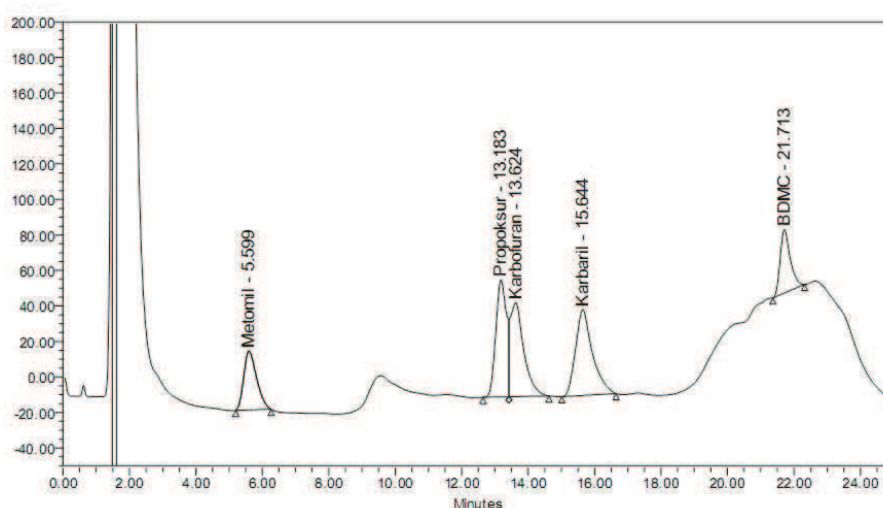
Buah dan sayur yang diambil sebagai sampel meliputi tomat, kubis, apel, selada air, dan sawi hijau. Sampel hanya dipilih dari tiga supermarket besar di wilayah Depok yang menyediakan sayur dan buah-buahan, mengingat tidak semua supermarket menyediakan sayur dan buah-buahan. Sampel dari pasar tradisional juga diambil sebagai pelengkap. Sampel yang diperoleh diekstraksi menggunakan metode yang diuraikan dalam *Food Safety Application Notebook*, 2008. Sampel dicuci bersih dengan akuades, dikeringkan dengan tisu, dan diambil bagian kulit serta daging buah atau daun serta batang. Ke dalam sekitar 25 gram sampel ditambahkan 50 mL asetonitril, dihomogenkan selama 2 – 5 menit menggunakan blender, kemudian disaring dengan kertas saring.

Selanjutnya, sekitar 40 – 50 mL filtrat dimasukkan ke dalam corong pisah, kemudian ditambahkan larutan standar karbaril/metomil/ karbofuran/propoksur dan BDMC dengan konsentrasi 800,0 ng/mL masing-masing sebanyak 250,0 L. Setelah itu, ditambahkan 5 – 6 gram NaCl, dikocok kuat selama 1 menit dan didiamkan hingga terbentuk 2 lapisan. Sebanyak 10,0 mL lapisan asetonitril (lapisan atas) diambil dan diuapkan hingga kering diatas penangas air pada suhu 80°C. Selanjutnya, dilakukan rekonstitusi dengan 2,0 mL metanol-diklormetan (1 : 99). Larutan ini disebut sebagai sampel A. Selanjutnya SPE aminopropil dilewatkan dengan 4 mL metanol-diklormetan (1 : 99), kemudian 2 mL sampel A dimasukkan ke dalam SPE. Larutan yang keluar dibuang, selanjutnya dielusi dengan 2 mL metanol-diklormetan (1 : 99) sebanyak 10 kali. Larutan yang telah melewati SPE dikumpulkan dan diuapkan hingga kering di atas penangas air pada suhu 50°C, kemudian direkonstitusi dengan 2,0 mL metanol, disaring dengan PTFE 0,45 μ m dan dimasukkan ke dalam botol vial. Sebanyak 100 μ L larutan sampel disuntikkan ke dalam alat KCKT. Cara yang sama dilakukan juga pada SPE C-18 dan hasil yang diperoleh dibandingkan.

Hasil

Penentuan Kondisi Optimum Analisis

Kondisi analisis optimum untuk pestisida karbofuran, karbaril, metomil dan propoksur diperoleh menggunakan



Gambar 2. Kondisi Optimum untuk Analisis Karbofuran, Karbaril, Metomil, dan Propoksur

kolom *dimethyloctadecylsilyl* (Waters Carbamate Column, 3,9 x 150 mm) menghasilkan kromatogram seperti pada Gambar 2.

Uji Kesesuaian Sistem

Uji kesesuaian sistem dilakukan berdasarkan kromatogram yang diperoleh, jumlah lempeng teoretis yang diperoleh melebihi 2.000, dengan faktor ikutan yang diperoleh tidak melebihi 2. Pemisahan memberikan resolusi yang baik ($R > 2$) kecuali pada propoksur dan karbofuran.

Uji Linieritas

Uji linieritas dilakukan dengan membuat kurva kalibrasi karbofuran, karbaril, propoksur, dan metomil yang terdiri dari enam konsentrasi, meliputi 10,00 ng/mL, 20,00 ng/mL, 40,00 ng/mL, 60,00 ng/mL, 80,00 ng/mL, dan 100,00 ng/mL. Pada rentang konsentrasi tersebut, keempat standar karbamat ini memberikan hasil yang linier.

Uji Akurasi dan Presisi

Akurasi merupakan metode analisis yang menggambarkan kedekatan rata-rata hasil analisis dengan kadar analit sebenarnya yang dapat dilihat melalui parameter perolehan kembali. Uji akurasi dan presisi digunakan pada tiga tingkat konsentrasi yaitu konsentrasi rendah, sedang, dan tinggi, masing-masing 20 ng/mL, 60 ng/mL, dan 100 ng/mL dengan jumlah penyuntikan sebanyak 6 kali dari masing-masing konsentrasi. Hasil uji perolehan kembali menggambarkan derajat kedekatan hasil analisis yang sesungguhnya karena semua hasil uji akurasi yang diperoleh memberikan nilai perolehan kembali yang berada pada rentang $100 \pm 2\%$.

Uji Stabilitas

Untuk memperoleh hasil-hasil analisis yang dapat dipercaya, perlu dilakukan uji stabilitas pada larutan standar sehingga dapat diketahui kestabilan larutan standar pada waktu tertentu. Uji stabilitas pada karbofuran dengan konsentrasi sebesar 104,0 ng/mL pada hari pertama, ke-2, dan ke-24 memberikan nilai koefisien variasi (KV) masing-masing 0,0381%; 0,0410%; dan 0,0526%. Uji stabilitas standar karbaril dengan konsentrasi sebesar 100,00 ng/mL pada hari ke nol, ke-12, dan ke-27 memberikan nilai koefisien variasi (KV) masing-masing 0,19%; 0,21%; dan 0,70%.

Data hasil uji stabilitas propoksur memberikan nilai koefisien variasi di bawah 2%. Nilai koefisien variasi yang diperoleh pada hari pertama, ke-13, dan ke-30 berturut-turut adalah 0,36%; 0,31%; 0,33%. Nilai koefisien variasi yang diperoleh menunjukkan bahwa larutan standar propoksur dan BDMC relatif stabil karena koefisien variasi yang diperoleh di bawah 2%. Berdasarkan hasil uji stabilitas ini dapat dikatakan bahwa hasil analisis dapat dipercaya karena larutan standar propoksur yang digunakan stabil selama 30 hari penyimpanan.

Uji stabilitas standar metomil dilakukan pada hari ke nol, ke-14, dan ke-28. Konsentrasi metomil yang digunakan untuk uji stabilitas adalah sebesar 100,6 ng/mL dan BDMC 109,0 ng/mL dengan frekuensi penyuntikan 3 kali. Hasil analisis menunjukkan nilai KV pada hari ke nol, ke-14, dan ke-28 masing-masing 0,39%; 0,41%; dan 0,34%. Parameter koefisien variasi yang diperoleh menunjukkan bahwa larutan standar metomil dan BDMC relatif stabil karena nilai koefisien variasi (KV) yang diperoleh di bawah 2% sehingga larutan standar metomil dapat digunakan untuk analisis karena selama penyimpanan 28 hari masih stabil.

Analisis Sampel Sayur-sayuran dan Buah-buahan

Dari semua sampel yang diperiksa (tomat, kubis, apel, selada air, dan sawi hijau) hanya satu sampel sawi hijau asal pasar tradisional yang positif mengandung karbamat, yaitu propoksur sebesar 1,2 mg/25 g berat basah atau 0,048 mg/g berat basah. Selain karbamat pada sawi hijau, tidak ditemukan pestisida yang lain dalam semua jenis buah dan sayur yang diperiksa.

Pembahasan

Propoksur merupakan pestisida dengan toksisitas sedang dengan LD₅₀ 95 – 104 mg/kg berat badan, dengan nilai dosis referensi (RfD, sebelumnya disebut Acceptable Daily Intake, ADI) 0,005 mg/kg berat badan/hari atau 0,35 mg/hari untuk orang dengan berat badan 70 kg (0,275 mg/hari bagi orang dengan berat badan 55 kg).¹¹ Sejauh ini, tidak ada data yang dapat digunakan untuk mengestimasi jumlah konsumsi buah-buahan dan sayuran per kapita per hari penduduk Indonesia. Beberapa penelitian hanya melaporkan pola konsumsi buah dan sayur dalam jumlah porsi (bukan berat per jenis buah dan sayur) atau dampaknya terhadap kesehatan.¹²⁻¹⁵ Sementara itu, nilai *default* konsumsi semua jenis sayuran orang Amerika adalah 80 g/hari untuk orang dengan berat badan 70 kg.¹⁶ Jika misalnya konsumsi sawi hijau untuk orang dengan berat badan 55 kg hanya 20 g/hari (seperempatnya), asupan rata-rata harian propoksur dari sawi hijau yang mengandung 0,048 mg/g adalah $1,67 \times 10^{-5}$ mg/kg/hari. Dengan jumlah asupan ini maka *Margin of Safety* (MOS) mencapai 298,7.¹⁷ Ini berarti konsumsi kronik sawi hijau yang mengandung propoksur tersebut masih cukup aman karena MOS >100, batas aman bagi pajanan kronik.

Apabila masuk ke dalam tubuh bersama dengan sayur-sayuran dan buah-buahan dalam jumlah yang melebihi batas maksimal, pestisida ini dapat menimbulkan keracunan karena bersifat sebagai racun saraf. Oleh sebab itu, penggunaan pestisida ini dalam sektor pertanian diawasi dengan ketat agar keracunan akibat penggunaan pestisida ini dapat ditekan.³ Dampak penggunaan propoksur terhadap lingkungan tidak terlalu bahaya karena pestisida ini tidak menyebabkan bioakumulasi dan persistensi dalam tanah. Dalam tanah residu pestisida ini hilang atau terurai. Berbagai faktor yang menyebabkan residu pestisida ini hilang atau terurai meliputi pencucian, pelapukan, penguapan, degradasi enzimatis, dan translokasi.³ Akan tetapi, di Indonesia penggunaan insektisida berlebihan selama tahun 1080 sampai 1985 telah menyebabkan meledaknya populasi musuh alami serangga sehingga produksi beras menurun drastis.¹⁸

Gejala keracunan ringan pestisida karbamat ditandai oleh gejala nonspesifik seperti lelah, badan terasa sakit, sakit kepala, pusing, dada sesak, gelisah, rasa ingin muntah, keringat keluar berlebihan, diare, dan pupil mata mengecil.

Gejala keracunan sedang ditandai dengan pengecilan pupil mata, otot-otot gemetar, sulit berjalan, pandangan mata kabur serta denyut jantung melambat. Gejala keracunan berat ditandai dengan pengecilan pupil mata, kesadaran hilang, reaksi terhadap cahaya hilang, kejang, paru-paru membengkak, tekanan darah meningkat, dan tenaga hilang.³

Propoksur merupakan jenis insektisida yang digunakan untuk mengendalikan kecoa, lalat, nyamuk, dan serangga lain. Dampak pajanan pada manusia meliputi dampak jangka pendek (akut) dan jangka panjang (kronik). Dampak akut pajanan propoksur melalui jalur ingesti adalah terjadi penghambatan kolinesterase dari sel darah merah, dengan gejala kholinergik ringan meliputi pandangan kabur, mual, muntah, berkeringat, dan takikardia (jantung berdebar). Namun, gejala akan menghilang apabila pajanan dihentikan. Dampak pajanan kronik propoksur adalah penurunan level kolinesterase, sakit kepala, muntah, dan mual. Studi pada hewan percobaan memperlihatkan bahwa dampak kronik akibat pajanan propoksur melalui jalur ingesti adalah penurunan level kolinesterase, penurunan berat badan, kerusakan hati dan kandung kemih, dan gejala-gejala gangguan syaraf. Namun, tidak ditemukan laporan tentang dampak pajanan propoksur terhadap organ reproduksi, tumbuh kembang, ataupun dampak karsinogenik pada manusia. Studi tentang kanker pada binatang menemukan efek campuran akibat pajanan propoksur. US-EPA mengklasifikasikan propoksur sebagai *probable human carcinogen* (grup B2) dengan nilai *unit risk* $3,7 \times 10^{-3}$ berdasarkan tumor kandung kemih pada mencit jantan.¹¹

Pada penelitian ini, analisis risiko kesehatan (*risk assessment*) akibat pajanan residu pestisida karbamat dalam sayur dan buah yang dikonsumsi tidak dapat dilakukan, karena hampir seluruh sampel sayur dan buah yang diperiksa tidak positif mengandung residu karbamat, kecuali sawi hijau dari salah satu pasar tradisional di wilayah Kota Depok yang mengandung residu propoksur. Berdasarkan temuan tersebut, perlu disarankan penelitian yang akan datang dilakukan terhadap sampel sayur dan buah yang diperjualbelikan di pasar-pasar tradisional, dengan menganalisis jenis pestisida yang lebih beragam.

Kajian potensi bahaya pajanan propoksur dengan metode analisis risiko (*risk assessment*) pernah dilakukan oleh *California Environmental Protection Agency* terhadap penduduk (pekerja dan non pekerja) di California yang terpajan pestisida propoksur.¹⁹ Analisis risiko dilakukan karena berdasarkan hasil studi ditemukan bahwa pajanan kronik propoksur berpotensi menyebabkan efek onkogenik atau kanker. Proses analisis risiko terdiri dari empat aspek: identifikasi bahaya, penilaian dosis respon, evaluasi pajanan, dan karakterisasi risiko. Identifikasi bahaya meliputi penelaahan dan evaluasi sifat toksikologi setiap pestisida. Penilaian dosis-respons dilakukan dengan mempertimbangkan sifat toksikologi dan perki-

raan jumlah yang berpotensi menyebabkan efek buruk. Evaluasi pajanan bertujuan menentukan jalur pajanan yang potensial dan jumlah pestisida ditransmisikan melalui jalur tersebut. Karakterisasi risiko kemudian mengintegrasikan efek toksik yang teramati melalui penelitian laboratorium (yang dilakukan dengan pajanan pestisida dosis tinggi) dengan potensi pajanan pada manusia dengan dosis rendah.

Kemungkinan potensi yang terjadi, efek kesehatan non-onkogenik pada manusia umumnya dinyatakan sebagai MOS yang merupakan margin keamanan rasio dosis yang dihasilkan tidak ada efek dalam studi laboratorium dibagi dengan dosis pajanan pada manusia. Untuk efek onkogenik, risiko muncul kanker dalam rentang waktu seumur hidup (*excess lifetime risk of cancer*) ditentukan dengan mengalikan potensi kanker akibat pajanan pestisida dengan perkiraan dosis pajanan. Hasil analisis risiko propoksor oleh *California Environmental Protection Agency* menunjukkan bahwa penggunaan data toksisitas saat ini dan data eksposur, margin keamanan terhitung untuk pajanan akut pada pekerja adalah lebih besar dari 10, yang merupakan nilai batas yang disarankan untuk melindungi masyarakat dari efek racun bahan kimia yang ditentukan berdasarkan studi pada manusia.¹⁹ Nilai margin keamanan untuk pajanan kronis adalah lebih besar dari 100, yang merupakan nilai yang disarankan untuk melindungi masyarakat dari efek racun suatu bahan kimia (ditentukan berdasarkan studi pada hewan percobaan). Dengan demikian, disimpulkan bahwa margin keselamatan terhitung untuk pajanan akut dan kronis pada pekerja dan masyarakat umum adalah lebih besar dari nilai yang disarankan untuk melindungi masyarakat dari efek racun propoksor. Sebaliknya, risiko terjadi kanker dalam seumur hidup (*lifetime excess risk of cancer*) akibat pajanan propoksor belum melebihi batas aman.

Kesimpulan

Metode pengujian pestisida golongan karbamat telah divalidasi untuk karbofuran, karbaril, metomil dan propoksor di Laboratorium Kesehatan Lingkungan Fakultas Kesehatan Masyarakat Universitas Indonesia. Hasil analisis sampel sayur-sayuran dan buah-buahan pada pasar tradisional dan pasar modern (supermarket) di Kota Depok, Jawa Barat, memperlihatkan bahwa hampir seluruh sampel yang diperiksa tidak mengandung residu karbamat, kecuali sawi hijau yang diperoleh dari pasar tradisional yang mengandung residu propoksor. Jenis sayuran ini masih aman dikonsumsi seberat 20 g/hari dari efek negatif pajanan kronik propoksor dengan MOS > 100.

Ucapan Terima Kasih

Penulis berterima kasih atas pendanaan yang diberikan melalui Riset Kolaboratif Internal Universitas Indonesia dengan nomor kontrak 928H/DRPM-UI/C/N1.4/2009.

Daftar Pustaka

1. Indraningsih. Pengaruh penggunaan insektisida karbamat terhadap kesehatan ternak dan produknya. *Wartazoa*. 2008; 18(2): 101-14.
2. Kusnidar. Keracunan pestisida pada petani di berbagai daerah di Indonesia. *Cermin Dunia Kedokteran*. 1989; 55: 24-6.
3. Djojsumarto P. Pestisida dan aplikasinya. Jakarta: Agromedia Pustaka; 2008.
4. Tarumingkeng RC. Insektisida: sifat, mekanisme kerja, dan dampak penggunaannya. Jakarta: Ukrida; 1992.
5. Sastroutomo SS. Pestisida dasar-dasar dan dampak penggunaan. Jakarta: Gramedia Pustaka Utama; 1992
6. Saenong MS, Hipi A. Kerusakan lingkungan dan gangguan kesehatan sebagai dampak penggunaan pestisida pertanian [Cited 2012 December 10]. Available from: <http://ntb.litbang.deptan.go.id/2005/SP/-kerusakan.doc>. 2013.
7. Priyanto, Sunaryo H. Toksikologi mekanisme, terapi antidotum dan penilaian risiko. Yogyakarta: Leskonfi; 2009.
8. Pedigo LP. Entomology and pest management. 3rd ed. Upper Saddle River: Prentice Hall; 1999.
9. Connell DW, Miller GJ. Kimia dan ekotoksikologi pencemaran. Jakarta: Penerbit Universitas Indonesia; 1995.
10. US-EPA. Reregistration eligibility decision for carbofuran. Washington, DC: US Environmental Protection Agency, Office of Pesticide Programs; 2007.
11. US-EPA. Reregistration eligibility decision (RED) propoxur. EPA738-R-97-009. 1997, Washington, DC: US Environmental Protection Agency, Office of Pesticide Programs.
12. Ulfa M, Latifah M. Hubungan pola asuh makan, pengetahuan gizi, persepsi, dengan kebiasaan makan sayuran ibu rumah tangga di perkotaan dan pedesaan Bogor. *Media Gizi & Keluarga*. 2007; 31(1): 30-41.
13. Badan Penelitian dan Pengembangan Kesehatan. Riset Kesehatan Dasar (RISKESDAS) 2007, Laporan Nasional 2007. Jakarta: Departemen Kesehatan, Republik Indonesia; 2008.
14. Ruhendi D. Faktor determinan aktivitas kolinesterase darah petani hortikultura di Kabupaten Majalengka. *Kesmas, Jurnal Kesehatan Masyarakat Nasional*. 2008; 2(5): 215-9.
15. Suhartono, Dharminto. Keracunan pestisida dan hipotiroidisme pada wanita usia subur di daerah pertanian. *Kesmas, Jurnal Kesehatan Masyarakat Nasional*. 2010; 4(5): 217-22.
16. Kolluru RV. Health risk assessment: principles and practices. In: Kolluru RV, Bartell SM, Pitlalo RM, Stricott RC, editors. Risk assessment and management handbook for environmental, health, and safety professionals. McGraw-Hill: New York; 1996.
17. US-EPA. Exposure Factors Handbook, EPA 600/8-89/043. Washington DC: US Environmental Protection Agency; 1997. p. 3-41
18. Pimentel D. Environmental and economic costs of the application of pesticides primarily in the United States. *Environment, Development and Sustainability*. 2005; 7: 229-52.
19. California Environmental Protection Agency. Propoxur (Baygon®), Risk Characterization Document [monograph on internet]. California: Medical Toxicology and Worker Health and Safety Branches, Department of Pesticide Regulation, California Environmental Protection Agency; 2007 [cited 2012 Dec 8]. Available from: <http://www.cdpr.ca.gov/docs/risk/rcd/propoxur.pdf>