

PERBANDINGAN METODE PEMURNIAN DALAM PENENTUAN RESIDU PARAKUAT DIKLORIDA PADA MINYAK SAWIT

Hasrul Abdi Hasibuan dan Aga Prima Hardika

Abstrak - Parakuat diklorida merupakan bahan aktif herbisida yang digunakan untuk membasmi gulma di perkebunan kelapa sawit. Penggunaan parakuat diklorida yang tidak sesuai dengan standar memungkinkan dapat meninggalkan residu pada minyak sawit (*crude palm oil*, CPO) sehingga kadarnya perlu ditentukan untuk keamanan produk pangan. Penelitian ini dilakukan untuk menentukan parakuat diklorida pada matriks minyak sawit dengan proses pemurnian (*clean up*) dan analisa menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Proses *clean up* dilakukan dengan dua cara yaitu adsorpsi dan sentrifugasi. Adsorpsi dilakukan menggunakan Amberlit IR-120 dengan preparasi melalui pemanasan dan tanpa pemanasan. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa kalibrasi menggunakan spektrofotometer cukup akurat dengan koefisien korelasi sebesar 0,997, batas minimum deteksi (*limit of detection*, LOD) sebesar 0,09 ppm dan batas minimum kuantitasi (*limit of quantitation*, LOQ) sebesar 0,29 ppm. Perolehan kembali parakuat diklorida secara adsorpsi dengan tanpa pemanasan (66,14-77,54%) lebih tinggi dibandingkan dengan pemanasan (65,21-71,73%) dan sentrifugasi (65,21-67,67%). Hasil analisis beberapa sampel CPO menunjukkan bahwa sampel tidak terdeteksi mengandung residu parakuat diklorida.

Kata kunci: parakuat diklorida, minyak sawit, spektrofotometer, adsorpsi, amberlite IR-120, sentrifugasi

PENDAHULUAN

Herbisida parakuat diklorida adalah herbisida yang dapat diaplikasikan pada saat gulma tumbuh. Herbisida jenis ini merupakan herbisida kontak yang dapat mematikan jaringan tumbuhan yang terkontaminasi dan beracun pada sel-sel tumbuhan yang hidup (Sarbino dan Syahputra, 2012). Parakuat diklorida merupakan salah satu herbisida yang digunakan untuk membasmi gulma di perkebunan kelapa sawit sehingga dapat meningkatkan produktivitasnya. Wibawa (2013) melaporkan bahwa penggunaan parakuat di perkebunan kelapa sawit dapat menyebabkan kerusakan pada lingkungan (tanah, air dan udara) dan berpengaruh terhadap organisme yang tidak ditargetkan.

Residu bahan aktif pestisida dapat masuk ke dalam tanaman melalui akar pada saat terjadinya penyerapan mineral dari dalam tanah, penetrasi melalui daun dan ranting atau langsung melalui injeksi batang (Sammarie and Akela, 2011)). Tidak hanya itu,

residu pestisida dapat melekat di kulit buah dan akan diabsorpsi melalui kulit buah. Duijn and Dekker (2010) menambahkan bahwa herbisida dapat menjadi kontaminan pada buah yang jatuh di piringan (berondolan). Dengan demikian, residu pestisida yang terdapat pada buah sawit dapat tercampur ke dalam minyak sawit saat pengolahan di Pabrik Kelapa Sawit. Menurut *Environmental Protection Agency* (2012), batas toleransi residu parakuat pada buah dan sayuran cukup kecil yaitu < 1 ppm.

Parakuat diklorida berbahaya untuk kesehatan yang dapat mengganggu saraf sehingga menyebabkan penyakit *Parkinson* (Nistico et al., 2011). Adanya gangguan kesehatan yang ditimbulkan oleh parakuat diklorida maka diperlukan penentuan kadarnya pada bahan pangan. Oleh karena itu, dibutuhkan metode analisis parakuat diklorida pada minyak sawit yang dapat dipertanggungjawabkan untuk menjaga kualitas minyak sawit demi keamanan pangan. Metode yang umum digunakan adalah pemisahan antara bahan aktif pestisida dari matriks minyak secara ekstraksi dan adsorpsi. Kuntom et al. (1999) telah mengembangkan teknik analisa parakuat diklorida dalam minyak sawit secara adsorpsi dengan adsorben Amberlit dan Duolite menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Penelitian ini dilakukan untuk menentukan residu parakuat diklorida pada

Penulis yang tidak disertai dengan catatan kaki instansi adalah peneliti pada Pusat Penelitian Kelapa Sawit

Hasrul Abdi Hasibuan (✉)
Pusat Penelitian Kelapa Sawit
Jl. Brigjen Katamsno No. 51 Medan, Indonesia
Email: hasibuan_abdi@yahoo.com

minyak sawit menggunakan metode yang diadopsi dan dimodifikasi dari teknik yang telah dikembangkan oleh Kuntom et al., (1999) dan ekstraksi secara sentrifugasi.

BAHAN DAN METODE

Bahan

Standar parakuat diklorida (paraquat dichloride- (rings-d8) hydrate, Pestanal, analytical standard) diperoleh dari Sigma Aldrich (Saint Louis, MO 63103, USA). Bahan-bahan kimia yang digunakan adalah Amberlite IR-120, ammonium klorida, natrium ditionite, dan lain-lain diperoleh dari E. Merck. Matriks minyak yang tidak mengandung residu parakuat diklorida yaitu minyak goreng komersial yang diperoleh dari swalayan di kota Medan. *Crude Palm Oil* (CPO) yang digunakan sebanyak 10 sampel diperoleh dari 5 pabrik kelapa sawit (PKS) berbeda di Sumatera Utara.

Pembuatan Kurva Kalibrasi

Parakuat diklorida sebanyak 100 mg dilarutkan dengan ammonium klorida jenuh dalam labu takar 100 ml. Kemudian dibuat larutan stok 100 ppm dan dari larutan stok dibuat larutan seri standar 0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 1; 1,5; 2 ppm dalam labu 10 ml yang dilarutkan dengan ammonium klorida jenuh. Sebanyak 10 ml dari masing-masing larutan seri standar dipindahkan ke dalam beaker kemudian ditambahkan dengan 2 ml larutan natrium ditionit 0,2%, diaduk dan dibaca absorbansinya menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 396 nm. Sebagai kontrol digunakan ammonium klorida jenuh sebanyak 10 ml dan ditambah 2 ml natrium ditionit 0,2%.

Uji Perolehan Kembali Parakuat Diklorida pada Matriks Minyak Sawit

Uji perolehan kembali ditentukan dengan menggunakan metode simulasi (*spiked-placebo recovery*) yaitu dibuat konsentrasi standar bahan aktif dalam minyak sawit (yang digunakan minyak goreng komersial). Konsentrasi parakuat diklorida yang dibuat yaitu 0,1 ppm; 0,5 ppm dan 1,0 ppm (dari standar 100 ppm) yang diencerkan dengan minyak sawit dalam labu 100 mL. Perolehan kembali dilakukan

menggunakan metode adsorpsi dan ekstraksi. Teknik adsorpsi mengadopsi dari Kuntom et al., (1999) sedangkan teknik ekstraksi menggunakan sentrifugasi.

A. Adsorpsi menggunakan resin Amberlit IR-120 dengan preparasi secara pemanasan (adopsi metode Kuntom et al., 1999)

Sebanyak 50 g minyak yang mengandung parakuat diklorida dengan konsentrasi tertentu dimasukkan ke dalam labu alas dan ditambahkan 250 ml air dan 25 ml H_2SO_4 serta 0,1 g NaOH dan 0,2 ml etanol. Campuran dipanaskan hingga mendidih selama 5 jam dan dinginkan. Air sebanyak 50 ml ditambahkan ke dalam campuran melalui kondensor dan campuran dipindah ke dalam corong pisah untuk memisahkan lapisan air.

Elusi dilakukan menggunakan kolom kromatografi. Kolom diisi dengan 3,5 g resin Amberlite IR-120 dalam 25 ml air. Kemudian diekstraksi dengan cara mencuci menggunakan pelarut ammonium klorida sebanyak 20 ml dan dilanjutkan dengan 50 ml air (laju alir eluen 5 ml/menit). Filtrat air dimasukkan ke dalam kolom dan diekstraksi menggunakan 25 ml air dan 100 ml ammonium klorida 2,5% serta 25 ml air (laju alir eluen 3-4 ml/menit). Selanjutnya elusi dilakukan dengan menggunakan ammonium klorida jenuh dengan laju 1 ml/menit. Eluat pertama sebanyak 50 ml dimasukkan ke dalam labu ukur. Sebanyak 10 ml larutan eluat ditambahkan 2 ml natrium ditionit 0,2% dan absorbansinya dibaca menggunakan spektrofotometer pada panjang gelombang 396 nm. Setiap perlakuan dilakukan sebanyak 2 kali ulangan.

B. Adsorpsi menggunakan resin Amberlit IR-120 dengan preparasi tanpa pemanasan (modifikasi metode Kuntom et al., 1999)

Sebanyak 10 g minyak yang mengandung parakuat diklorida pada konsentrasi tertentu dimasukkan ke dalam erlenmeyer dan ditambahkan 50 ml akuades, 5 ml H_2SO_4 pekat dan etanol 0,2 ml kemudian campuran divorteks selama 15 menit. Campuran dipindahkan ke dalam corong pisah untuk memisahkan lapisan minyak dan air. Lapisan air ditambahkan 0,75 g resin Amberlit kemudian divorteks selama 15 menit. Campuran dimasukkan ke dalam kromatografi kolom kemudian ditambahkan 10 ml

ammonium klorida jenuh dan dielusi. Filtrat hasil elusi ditambahkan 2 ml natrium ditionit 0,2% dan absorbansinya dibaca menggunakan spektrofotometer pada panjang gelombang 396 nm. Setiap perlakuan dilakukan sebanyak 2 kali ulangan.

C. Ekstraksi menggunakan sentrifugasi

Sebanyak 2 g minyak yang mengandung parakuat diklorida pada konsentrasi tertentu ditambahkan dengan 6 g ammonium klorida jenuh kemudian disentrifugasi pada 3000 rpm selama 10 menit. Ammonium klorida dipisahkan dan ditambahkan 2 ml natrium ditionit 0,2%. Absorbansi dari sampel dibaca menggunakan spektrofotometer pada panjang gelombang 396 nm. Setiap perlakuan dilakukan sebanyak 2 kali ulangan.

Konsentrasi parakuat klorida ditentukan menggunakan persamaan berikut :

Konsentrasi parakuat diklorida $\mu\text{g/g}$ = volume eluen dari kolom (50 ml) x konsentrasi dalam eluen ($\mu\text{g/ml}$)/berat sampel (g) (Kuntom et al., 1999)

$$\% \text{ Perolehan kembali} = \frac{C_F}{C_A} \times 100\%$$

Keterangan:

C_F = konsentrasi analit yang diperoleh menggunakan perhitungan,

C_A = konsentrasi larutan baku yang ditambahkan

Penentuan Residu Parakuat Diklorida pada Crude Palm Oil (CPO)

Analisis kadar parakuat diklorida pada sampel CPO dilakukan dengan menggunakan proses clean-up yang paling optimal dari prosedur uji perolehan kembali.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Kurva Kalibrasi dan Linearitas Parakuat Diklorida

Gambar 1 menunjukkan data kurva kalibrasi dari larutan standar diplotkan terhadap nilai absorbansinya yang dihasilkan menggunakan spektrofotometer pada panjang gelombang 396 nm. Persamaan garis regresi yang diperoleh yaitu

$y = 0,112 x$ dengan koefisien korelasi sebesar 0,997. Tingginya koefisien korelasi dari kurva kalibrasi menunjukkan bahwa persamaan standar cukup handal untuk menetapkan parakuat diklorida menggunakan spektrofotometer. Koefisien variasi dari masing-masing larutan standar diperoleh $\leq 15\%$. Ini menunjukkan bahwa preparasi dan peralatan yang digunakan memiliki *repeatability* yang tinggi. Dari kurva kalibrasi diperoleh batas minimum deteksi (*limit of detection*, LOD) sebesar 0,09 ppm dan batas minimum kuantitasi (*limit of detection*, LOQ) sebesar 0,29 ppm. Sementara itu, Yuniningsih (2012) melaporkan bahwa LOD dalam penentuan residu parakuat menggunakan spektrofotometer sebesar 0,25 ppm. Nilai ini memenuhi dari batasan minimum parakuat diklorida pada minyak sawit yang diusulkan oleh Malaysia yaitu sebesar 0,1 ppm (Malaysian Palm Oil Board, 2003). Berdasarkan hasil tersebut dapat dinyatakan bahwa metode analisis untuk deteksi parakuat diklorida menggunakan spektrofotometer cukup akurat.

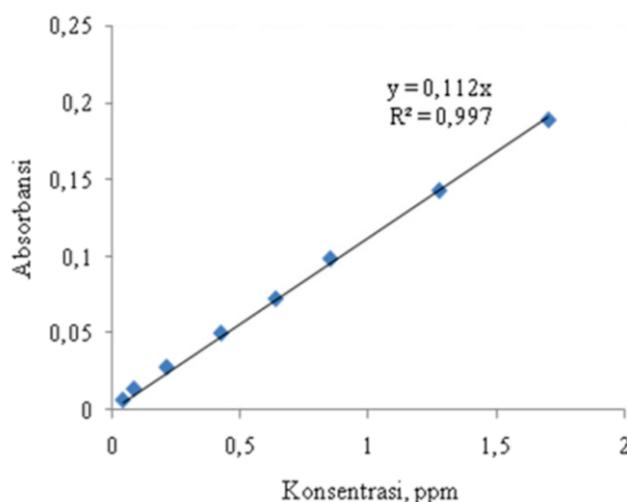
Perolehan Kembali Parakuat Diklorida

Penentuan parakuat diklorida pada matriks minyak sulit dilakukan karena adanya minyak yang dapat mempengaruhi pada saat analisa. Dengan demikian diperlukan proses pembersihan atau pemurnian (*clean up*) bahan aktif pestisida dari matriks minyak. Pada penelitian ini, analisa parakuat diklorida menggunakan spektrofotometer karena relatif mudah dan biaya relatif murah dibandingkan menggunakan kromatografi gas dan kromatografi cair kinerja tinggi (*High Performance Liquid Chromatography*, HPLC). Pemisahan parakuat diklorida dilakukan menggunakan 3 metode yaitu adsorpsi menggunakan Amberlit IR-120 dengan preparasi campuran secara pemanasan dan tanpa pemanasan serta ekstraksi menggunakan sentrifugasi. Keandalan dari ketiga metode ditentukan dengan tingginya perolehan kembali parakuat diklorida yang dihasilkan dari hasil analisa pada matriks minyak.

Tabel 1 menunjukkan perolehan kembali parakuat diklorida berkisar antara 65,21-77,54%. Metode *clean up* tanpa pemanasan relatif lebih tinggi (72,76%) dibandingkan

dengan pemanasan (68,20%) dan sentrifugasi (66,10%). Nilai perolehan kembali dengan metode tanpa pemasaaan relatif lebih tinggi dibandingkan yang dilaporkan oleh Kuntom et al. (1999) menggunakan resin Duolite yaitu sebesar 68,78% (kisaran 50-83%). Sementara itu, Kuntom et al, (1999) juga melaporkan

bahwa perolehan kembali parakuat diklorida menggunakan resin Amberlit sebesar 96,75% (kisaran 90-100%). Widiyanti dan Yuniningsih (2013) melaporkan bahwa perolehan kembali dalam menentukan residu parakuat menggunakan *thin layer chromatography* (TLC) sebesar 113,4%.



Gambar 1. Kurva kalibrasi standar parakuat diklorida

Tabel 1. Perolehan kembali parakuat diklorida dengan metode *clean up* (n=2 kali ulangan)

Konsentrasi	Perolehan kembali (%)		
	Adsorpsi dengan pemanasan	Adsorpsi tanpa pemanasan	Sentrifugasi
0,1	71,73	66,14	65,41
0,5	65,21	74,60	65,21
1,0	67,67	77,54	67,67
Rerata	68,20	72,76	66,10

Analisa Kadar Parakuat Diklorida pada CPO

Dari hasil analisa parakuat diklorida pada sepuluh sampel CPO diperoleh bahwa seluruh sampel tidak terdeteksi mengandung parakuat diklorida (Tabel 2). Duijn and Dekker (2010) juga telah melaporkan bahwa residu pestisida pada minyak sawit tidak terdeteksi dan dapat dikategorikan rendah dibandingkan minyak kedelai, rapeseed dan bunga matahari.

Kandungan residu pestisida pada minyak sawit digolongkan rendah dan tidak terdeteksi dikarenakan oleh buah sawit berada relatif tinggi dari atas tanah dan umumnya aplikasi pestisida tidak mengenai buah sawit. Selain itu, dalam proses pengolahan minyak sawit di PKS, buah sawit direbus terlebih dahulu menggunakan suhu relatif tinggi berkisar 120-135 °C dan penambahan air serta

pemisahan minyak dengan air dan sludge. Pada saat pemisahan, dimungkinkan residu pestisida

terpisah dari minyak karena umumnya pestisida mudah larut dalam air.

Tabel 2. Kadar parakuat diklorida pada CPO

Sampel	Parakuat diklorida (ppm)
CPO 1	Tidak terdeteksi
CPO 2	Tidak terdeteksi
CPO 3	Tidak terdeteksi
CPO 4	Tidak terdeteksi
CPO 5	Tidak terdeteksi
CPO 6	Tidak terdeteksi
CPO 7	Tidak terdeteksi
CPO 8	Tidak terdeteksi
CPO 9	Tidak terdeteksi
CPO 10	Tidak terdeteksi

Keterangan: LOD = 0,09 ppm

KESIMPULAN

Penentuan residu parakuat diklorida pada minyak sawit dapat dilakukan menggunakan proses *clean up* dan yang paling optimal adalah menggunakan resin Amberlit IR-120 tanpa pemanasan dengan perolehan kembali sebesar 72,76%. Dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis diperoleh batas minimum deteksi dan batas minimum kuantitasi parakuat diklorida masing-masing sebesar 0,09 ppm dan 0,29 ppm. Dari hasil analisa sampel CPO komersial tidak terdeteksi mengandung parakuat diklorida.

DAFTAR PUSTAKA

Duijn, G.V., & Dekker, G.D. (2010). Unilever food safety assurance system for refined vegetable oils and fats. *Oilseeds and Fats, Crops and Lipids*, 17(2), 100-103. Doi:10.1051/ocl.2010.0297.

Environmental Protection Agency (EPA). (2012). *Paraquat dichloride, request to add uses on perennial tropical and sub-tropical fruit trees*. Barcode: 381971. USA.

Kuntom, A., Kifli, H., & Tan, Y.A. (1999). Method for the determination of paraquat residue in oil matrix. *Journal of Oil Palm Research*, 2(2), 57-62.

Malaysian Palm Oil Board. (2003). Pesticide residue programme. Proposed National MRL for Palm Oil.

Nistico, R., Mehdawy, B., Piccirilli, S., & Mercuri, N. (2011). Paraquat and rotenone induced models of parkinson disease. *International Journal of Immunopathology and Pharmacology*, 24(2), 315-325.

Sammarie, A.I., & Akela, A.A. (2011). Distribution of injected pesticides in date palm trees. *Agriculture and Biology Journal of North America*, 2(12), 1416-1426. Doi: 10.5251/abjna.2011.2.12.1416.1426.

Sarbino, & Syahputra, E. (2012). Keefektifan parakuat diklorida sebagai herbisida untuk persiapan tanam padi tanpa olah tanah di lahan pasang surut. *Jurnal Perkebunan dan Lahan Tropika*, 2(1), 15-22.

- Wibawa, W. (2013). Development of method for residue analysis of three herbicides in the soil by high performance liquid chromatography (HPLC). *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, 5(8), 220-226. Doi: 10.5897/JECE 2013.0285.
- Widiyanti, P.M., & Yuniningsih. (2013). Pengembangan metode analisis residu herbisida parakuat dalam tanaman secara *thin layer chromatography* (TLC) dan aplikasinya. *Prosiding PPI Standardisasi 2013*, 2013-Medan.
- Yuniningsih. (2012). Validasi metode analisis herbisida parakuat (gramoxone) dalam tanaman secara spektrofotometri. *Prosiding PPI Standardisasi 2012-Jakarta*, 13 November 2012. Jakarta.