

## TEMUAN SENYAWA TOKSIK DALAM PESTISIDA PERTANIAN: STUDI KASUS KERACUNAN TERNAK DI KABUPATEN LAMONGAN TAHUN 2019

Sugeng Zunarto\*, Arrum Perwitasari Muladi\*, Tri Widayati\*\*, Hendra Wibawa\*\*,  
Maria Avina Rachmawati\*\*, Gugus Eka Prayitno\*\*  
email: s.zunarto@gmail.com

\*Paramedik Veteriner, \*\*Medik Veteriner

BALAI BESAR VETERINER WATES

Jl. Raya Yogya-Wates Km. 27, Wates, Kulonprogo, D. I. Yogyakarta 55602

### ABSTRAK

Telah dilakukan investigasi kasus oleh Tim Investigasi Kasus Balai Besar Veteriner Wates (BBVet Wates) dan dilakukan pengambilan sampel-sampel berupa tanah, darah, isi rumen, pakan, urin, dan pestisida pertanian. Dugaan kasus keracunan muncul setelah hasil uji bakteriologi menunjukkan negatif *Bacillus anthracis* dan hasil uji parasitologi menunjukkan negatif berbagai parasit darah. Selanjutnya pengujian diarahkan pada uji yang mendukung dugaan diagnosa keracunan pakan (hijauan) ternak yang terkontaminasi pestisida. Studi ini bertujuan untuk mengetahui adanya senyawa kimia berbahaya yang bersifat racun/toksik bagi ternak sehingga menyebabkan kematian. Sampel selanjutnya diuji di Laboratorium Kesmavet BBVet Wates. Sampel diekstraksi menggunakan metode *Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe (QuEChERS)*, kemudian dilanjutkan pembacaan fraksi senyawa menggunakan alat *Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GCMS-QP2010)*. Dari hasil pengujian sampel menunjukkan bahwa ditemukan senyawa protiofos, *delta BHC*, dan aldrin pada sampel tanah, endosulfan dan karbamat pada sampel isi rumen, serta senyawa terbufos pada darah sapi yang menunjukkan gejala klinis keracunan. Berdasarkan temuan ini dilanjutkan dengan pengujian terhadap 5 (lima) merk pestisida pertanian yang sering digunakan petani di sekitar kasus keracunan ternak. Hasil pengujian menunjukkan bahwa pestisida pertanian terdeteksi senyawa endrin, aldrin, terbufos, endosulfan, dan *arsenous acid (arsenic compound)*. Senyawa-senyawa ini termasuk dalam klasifikasi bahan aktif berbahaya bagi kesehatan manusia/ternak dan telah dilarang peredarannya oleh Kementerian Pertanian melalui Permentan Nomor 39 tahun 2015. Hasil uji laboratorium ini mengkonfirmasi bahwa kematian ternak yang terjadi di Kabupaten Lamongan pada Bulan Januari 2019 adalah akibat keracunan senyawa berbahaya yang bersifat toksik yang terdapat dalam pestisida pertanian yang digunakan oleh petani-peternak. Untuk mencegah kasus ini terulang di masa mendatang perlu kerjasama dan koordinasi instansi yang membidangi pertanian dan peternakan/ kesehatan hewan dengan meningkatkan pengawasan dan peredaran pestisida serta melakukan komunikasi dan edukasi bagi petani-peternak terhadap penggunaan pestisida sesuai dengan dosis dan aturan yang tepat.

Kata kunci: keracunan, pestisida, *quechers*, *gas chromatography*

### PENDAHULUAN

Pada Bulan Januari 2019 telah dilaporkan kasus kematian ternak sapi di Kabupaten Lamongan dengan tanda klinis mati mendadak dan pendarahan dari lubang anus yang diduga akibat keracunan pakan. Investigasi kasus kemudian dilakukan oleh Tim Investigasi Kasus Balai Besar Veteriner Wates (BBVet Wates) dengan mengambil sampel-sampel berupa tanah, darah, isi rumen, pakan, urin, dan pestisida yang biasa digunakan petani-peternak (petani yang memiliki ternak sapi). Berbagai dugaan terhadap penyebab kasus kematian yang muncul diantaranya adalah terjadinya keracunan yang menyebabkan kematian pada ternak.

Pestisida adalah senyawa yang digunakan untuk membasmi organisme pengganggu seperti tikus, serangga, gulma, dan mikroba tertentu. *Food and Agriculture Organization / FAO (2002)* mendefinisikan pestisida sebagai zat atau campuran zat yang bertujuan untuk mencegah, membunuh, atau mengendalikan hama tertentu, termasuk vektor penyakit bagi manusia dan hewan, spesies tanaman atau hewan yang tidak diinginkan yang dapat menyebabkan kerusakan selama produksi, pemrosesan, penyimpanan, transportasi, atau pemasaran bahan pertanian (termasuk hasil hutan, hasil perikanan, dan hasil peternakan). Istilah ini juga mencakup zat yang mengendalikan pertumbuhan tanaman, merontokkan daun, mengeringkan tanaman, mencegah kerontokkan buah, dan sebagainya yang berguna untuk mengendalikan hama dan memitigasi efek dari keberadaan hama, baik sebelum maupun setelah panen.

Indonesia adalah negara agraris yang sebagian besar penduduknya bercocok tanam. Selain itu sebagian dari petani ini memelihara hewan ternak, inilah yang disebut sebagai petani peternak. Kegiatan bercocok tanam pada masa sekarang ini tidak bisa luput dari penggunaan pestisida untuk membasmi organisme pengganggu yang sering muncul. Di samping itu, petani peternak juga memanfaatkan limbah pertanian sebagai pakan ternak. Selain menghasilkan keuntungan, pemanfaatan limbah pertanian ini berpotensi mendatangkan kerugian bagi petani. Salah satu akibat penggunaan pestisida pertanian yang berlebihan dapat meninggalkan residu pestisida yang terakumulasi pada hasil pertanian termasuk limbah pertanian. Secara tidak langsung residu pestisida akan mempengaruhi kelangsungan hewan ternak yang mengkonsumsi pakan yang berasal dari limbah pertanian.

Melalui Peraturan Menteri Pertanian Nomor 39/Permentan/SR.330/7/2015 tentang pendaftaran pestisida, pemerintah memberi regulasi tentang jenis pestisida yang diperbolehkan beredar untuk kegiatan pertanian. Beberapa jenis pestisida dilarang penggunaannya karena dapat menimbulkan bahaya terhadap manusia, hewan, maupun lingkungan. Hal ini dilakukan supaya pestisida yang beredar di Indonesia dapat dikendalikan sehingga tidak menyebabkan terjadinya keracunan dan pencemaran bagi lingkungan yang dapat berakibat buruk bagi manusia dan lingkungan.

## TUJUAN

Studi ini bertujuan untuk mengetahui jenis senyawa berbahaya yang terdapat dalam pestisida pertanian yang mengakibatkan keracunan pada ternak dengan metode preparasi sampel QuEChERS di Kabupaten Lamongan tahun 2019.

## MATERI DAN METODE

### Pengambilan Sampel

Sampel yang diambil adalah yang terkait dengan kecurigaan kasus antara lain: darah, urin, dan sisa pakan ternak korban kematian. Tanah pertanian dari area persawahan tempat petani mencari pakan ternak. Pestisida pertanian diambil dari beberapa merk yang biasa digunakan oleh para petani (dalam hal ini diambil 5 merk dengan kode A, B, C, D, E). Sampel-sampel tersebut kemudian disimpan di dalam wadah yang bersih dan steril dengan kondisi segar dingin untuk dibawa ke BBVet Wates.

### Alat dan Bahan

Peralatan yang digunakan adalah mikropipet set 100-1000 ul, pipet 10 ml, vortex, sentrifus, tabung vial 1,5 ml, dan *Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GCMS-QP 2010 merk Shimadzu)*.

Bahan yang digunakan pada penelitian ini meliputi asetonitril, *QuEChERS Extract Tubes, EN Method* (Merk Agilent, Part No.: 5982-0650), dan reagen *clean up* menggunakan *Dispersive 15 ml Universal Kit* (Merk Agilent, Part No.: 5982-0029CH).

### Ekstraksi Metode QuEChERS

Sampel tanah, isi rumen, darah, urin, dan pakan diekstraksi menggunakan metode *QuEChERS* yang dimodifikasi. Yaitu dengan menimbang 2-5 gram (untuk sampel padat) dan 2-5 ml (sampel cairan) kemudian masukkan ke dalam *QuEChERS Extract Tubes, EN Method* (Merk Agilent, Part No.: 5982-0650) ditambahkan dengan 10 ml asetonitril, setelah divortex 3 menit kemudian disentrifus dengan kecepatan 4000 rpm selama 5 menit. Dilanjutkan proses *clean-up* dengan cara mengambil 6 ml cairan di lapisan atas dan dimasukkan ke dalam tabung *Dispersive 15 ml Universal Kit* (Merk Agilent, Part No.: 5982-0029CH). Divortex 3 menit kemudian disentrifus selama 3 menit dengan kecepatan 4000 rpm. Diambil 1 ml cairan pada lapisan atas dan dimasukkan ke dalam vial 1,5 ml. Larutan dalam vial ini siap dianalisa menggunakan GCMS.

Untuk sampel pestisida pertanian, preparasi dilakukan dengan melarutkan 100 ul (sampel cair) atau 100 mg (sampel padat/serbuk) menggunakan aquabides di dalam labu ukur 10 ml kemudian homogenkan. Pindahkan 2-5 ml larutan ini kemudian ditambahkan dengan 10 ml asetonitril, setelah divortex 3 menit kemudian disentrifus dengan kecepatan 4000 rpm selama 5 menit. Diambil 6 ml cairan di lapisan atas dan dimasukkan ke dalam tabung *clean up*. Divortex sekitar 3 menit kemudian disentrifus selama 3 menit dengan kecepatan 4000 rpm. Diambil 1 ml cairan pada lapisan atas dan dimasukkan ke dalam vial 1,5 ml. Larutan dalam vial ini siap dianalisa menggunakan GCMS.

## Analisa Menggunakan GCMS

Vial berisi ekstrak sampel kemudian dianalisa menggunakan alat GCMS-QP 2010 dengan kondisi: fase gerak menggunakan gas helium dengan kolom *Rtx*<sup>®</sup> 5MS ukuran 30 m x 0,25 mm, suhu oven 150°C (2,5 menit) secara berangsur dinaikkan menjadi 190°C (5 menit) dan 290°C (2 menit), dengan detektor *Mass Spectrometry (MS)* pada suhu *ion surface* 200°C dan *interface* 310°C. Kromatogram yang diperoleh kemudian dianalisa menggunakan *data base* yang terdapat di dalam *library* alat GCMS sehingga didapatkan senyawa spesifik yang diduga sebagai racun.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Kasus kematian ternak sapi di Kabupaten Lamongan pertama kali dilaporkan pada bulan Januari 2019. Dengan berbekal tanda klinis yaitu mati mendadak dan pendarahan pada lubang anus. Investigasi dilakukan oleh tim dari Balai Besar Veteriner (BBVet) Wates dimulai dengan pengumpulan data di lapangan melalui wawancara dengan peternak, petani, dan petugas kesehatan hewan yang melaporkan atau yang menangani kasus pertama kali. Kemudian dilanjutkan dengan pengambilan sampel diantaranya adalah darah, isi rumen ternak yang mati, sisa pakan, urin sapi, tanah area pertanian/padang rumput dan juga sampel pestisida lapangan (pestisida yang umum digunakan oleh petani setempat) untuk dilakukan analisa di laboratorium BBVet Wates.

Dugaan kasus keracunan muncul setelah hasil uji bakteriologi dan parasitologi didapatkan hasil negatif *Bacillus anthracis* dan negatif parasit darah. Oleh karena itu pengujian selanjutnya diarahkan pada uji yang mendukung dugaan diagnosa keracunan pestisida.

Berdasarkan pengujian sampel yang telah dilakukan, didapatkan hasil temuan pestisida seperti pada tabel 1 berikut ini.

Tabel 1. Hasil pengujian pestisida secara kualitatif pada sampel

No	Contoh	Temuan Pestisida	Keterangan / Bahan Aktif
1	Tanah	Aldrin, delta BHC, Protiofos	Tanah sawah pertanian
2	Darah	Terbufos	Darah sapi yang menunjukkan gejala
3	Isi Rumen	Endosulfan, Karbamat	Isi rumen ternak yang mati
4	Pestisida A	Endrin, Aldrin, Tebukonazol, Klorantraniliprol	Klorantraniliprol
5	Pestisida B	Trisiklazol	Trisiklazol
6	Pestisida C	Terbufos, Tebukonazol	Tebukonazol
7	Pestisida D	Difenokonazol	Difenokonazol
8	Pestisida E	<i>Arsenous acid</i> , Endosulfan	Tidak diketahui

Dari hasil pengujian sampel dapat diketahui bahwa sampel tanah dan darah terdapat kecocokan dengan kandungan pestisida pertanian yang digunakan para petani di Kabupaten Lamongan. Senyawa tersebut adalah aldrin dan terbufos. Selain itu juga ditemukan 2 (dua) merk pestisida yang memiliki bahan aktif tambahan selain yang tercantum pada label kemasan. Pestisida tersebut adalah merk A dengan bahan aktif klorantraniliprol terdeteksi senyawa endrin, aldrin, tebukonazol, dan klorantraniliprol. Merk C dengan bahan aktif tebukonazol terdeteksi senyawa terbufos dan tebukonazol.

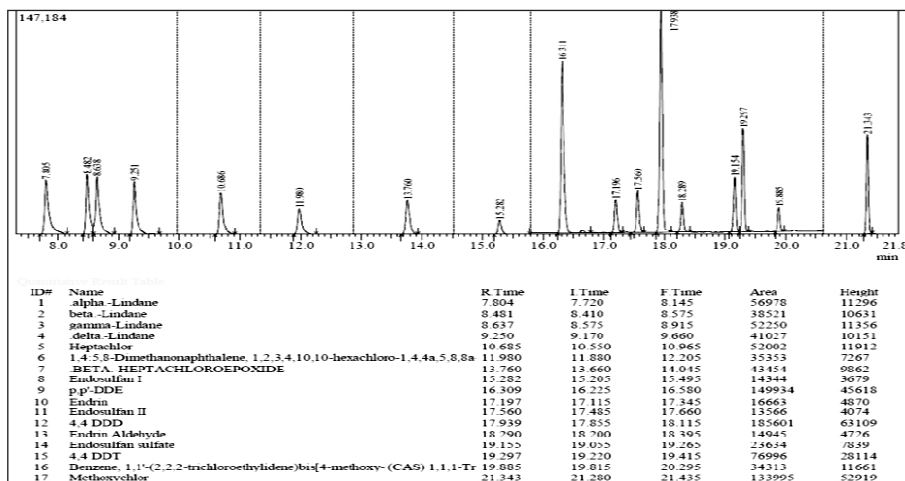
Tahapan ekstraksi pada pengujian sampel yang dilakukan menggunakan metode *QuEChERS* yang diperkenalkan Anastassiades, *et al.* (2003) dengan beberapa modifikasi diantaranya berat sampel dikurangi menjadi 2 – 5 gram. Pengurangan jumlah sampel ini, dimaksudkan untuk mengurangi interferensi senyawa selain pestisida pada kromatogram. Selain itu juga dilakukan penambahan air suling (*aquabides*) pada sampel pestisida lapangan untuk mencegah konsentrasi bahan aktif yang tinggi pada saat diekstraksi yang akan mengakibatkan kolom menjadi kotor. Penambahan air juga dimaksudkan untuk menghidrasi sampel, melemahkan interaksi pestisida dengan komponen matriks sampel, dan membantu efisiensi pada proses ekstraksi.

Pemilihan asetonitril sebagai pelarut karena memiliki jangkauan polaritas yang luas bagi residu pestisida dibandingkan dengan pelarut lain seperti aseton dan etil asetat (Mastovska dan Lehotay, 2004). Selain itu, pelarut asetonitril dapat dengan mudah dipisahkan dari air. Ekstraksi pestisida dari sampel menggunakan  $MgSO_4$  dan  $NaCl$  untuk memisahkan air dari sampel. Selain itu digunakan *sodium citrate* dan *sodium hydrogencitrate sesquihydrate* sebagai buffer sitrat untuk mempercepat pemisahan air dari sampel dan dari pelarut asetonitril yang mengandung pestisida.

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 meningkatkan 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 *cleanup* 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 GCMS. Pengujian pestisida secara kualitatif pada GCMS ini menggunakan kolom *Rtx5* yang cocok digunakan untuk pestisida halogen dalam konsentrasi kecil.

Pada pengujian pestisida ini menggunakan kondisi optimal GCMS suhu oven 150°C (2,5 menit) yang secara berangsur dinaikkan menjadi 190°C (5 menit) dan 290°C (2 menit), dengan detektor *Mass Spectrometry (MS)* pada suhu *ion surface* 200°C dan *interface* 310°C. Kromatogram yang diperoleh kemudian dianalisa kecocokannya menggunakan *data base* yang terdapat di dalam *library* alat GCMS sehingga didapatkan senyawa spesifik yang diduga sebagai senyawa berbahaya.

Untuk menguji stabilitas/optimasi alat dilakukan injeksi terhadap standar mix multiresidu pestisida organoklorin dengan konsentrasi 2 ppm. Penampakan kromatogram dari mix standar organoklorin tersaji pada gambar 1.



Gambar 1. Kromatogram standar mix organoklorin sesuai dengan kondisi optimasi alat.

Dari gambar 1, dapat diketahui bahwa kondisi alat mampu mendeteksi 17 (tujuh belas) jenis pestisida yang terdapat di dalam mix standar organoklorin. Oleh karena itu alat GCMS QP 2010 dapat digunakan untuk pengujian pestisida secara kualitatif.

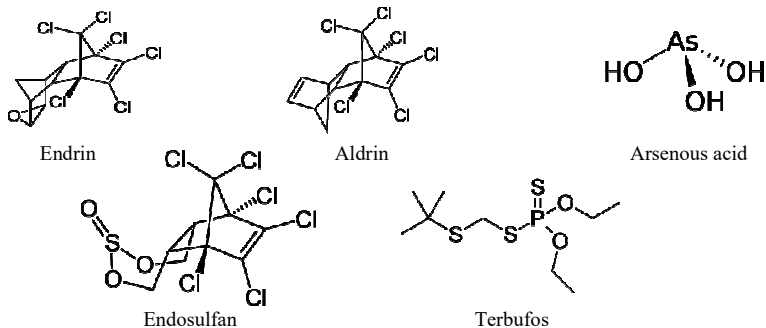
Fakta temuan di lapangan ditemukan merk pestisida yang tidak menggunakan label dalam bahasa Indonesia (masih dengan tulisan asing) terdeteksi senyawa *arsenous acid* dan endosulfan di dalamnya. Sesuai Permentan nomor 39/Permentan/SR.330/7/2015 tentang pendaftaran pestisida pasal 49 ayat 3 bahwa pestisida yang beredar di Indonesia harus diberi label menggunakan bahasa Indonesia, maka pestisida merk E ini tidak sesuai dengan ketentuan dalam permentan tersebut.

Pestisida dapat dikelompokkan sesuai senyawa kimianya yaitu organoklorin, organofosfat, dan karbamat. Senyawa organoklorin dapat dibagi menjadi diklorodifeniletana (DDT), senyawa siklodiena, dan lainnya.

Organoklorin bekerja dengan mengganggu keseimbangan ion kalium-natrium di dalam jaringan saraf. Tingkat keracunan senyawa ini dapat bervariasi, tetapi seluruh senyawa organoklorin bersifat persisten dan dapat terakumulasi secara biologi. Jenis senyawa yang termasuk dalam organoklorin antara lain *BHC/Lindhane*, *Heptachlor*, Endosulfan, Aldrin, Endrin, DDT, dll. Organofosfat dan karbamat bekerja dengan menghambat kerja enzim asetilkolinesterase yang mengirimkan asetilkolin ke jaringan saraf, mampu menyebabkan kelumpuhan. Organofosfat secara umum beracun bagi vertebrata. Yang termasuk organofosfat antara lain terbufos, prefenofos, klorpirifos, dll. Pestisida golongan organofosfat ini tidak persisten di alam / *biodegradeable*. Sama seperti organofosfat, tetapi efeknya bersifat *reversible* dan dapat disembuhkan.

Senyawa lain yang ditemukan pada sampel pestisida lapangan adalah *arsenous acid* (nama lain: arsenous trioksid, arsen (III) oksida). Merupakan senyawa anorganik yang mengandung arsenic bersifat beracun dan korosif. Dalam sektor pertanian, senyawa ini digunakan sebagai bahan campuran untuk membuat pupuk dan pestisida. Racun arsenik yang masuk ke dalam tubuh makhluk hidup akan menimbulkan dampak berbeda-beda, tergantung dosis dan jangka waktu paparannya. Paparan arsenik dalam kadar yang sangat rendah mungkin tidak berdampak serius pada kesehatan. Namun bila paparannya dalam jumlah sedang atau besar, dapat terjadi keracunan arsenik. Jika tidak segera mendapat pertolongan, keracunan arsenik dapat menyebabkan kematian.

Penampakan ikatan molekul endrin, aldrin, terbufos, endosulfan dan *arsenous acid* ditampilkan pada gambar 2 berikut ini.



Gambar 2. Ikatan kimia senyawa pestisida temuan pada sampel.

Senyawa-senyawa yang tersebut pada gambar 2 di atas termasuk dalam klasifikasi bahan aktif berbahaya bagi kesehatan manusia/ternak dan telah dilarang peredarannya oleh Kementerian Pertanian melalui Permentan Nomor 39 tahun 2015.

## KESIMPULAN DAN SARAN

Dari hasil studi ini dapat disimpulkan bahwa kematian ternak yang terjadi di Kabupaten Lamongan pada bulan Januari 2019 karena keracunan senyawa berbahaya yang terdapat pada pestisida pertanian, yaitu endrin, aldrin, terbufos, endosulfan, dan *arsenous acid*.

Untuk mengendalikan senyawa berbahaya yang berasal dari pestisida pertanian perlu dilakukan pemantauan, pengawasan, dan penelitian berkelanjutan tentang peredaran pestisida pertanian secara kuantitatif dengan metode yang lebih spesifik. Disamping itu, instansi terkait yang membidangi pertanian dan peternakan perlu meningkatkan komunikasi dan edukasi kepada petani-peternak tentang penggunaan pestisida sesuai dengan dosis dan aturan yang tepat sehingga tidak menimbulkan pencemaran bagi lingkungan.

## KETERBATASAN/LIMITASI

Studi ini terbatas pada pengujian secara kualitatif berdasarkan kesesuaian antara kromatogram berdasarkan waktu retensi dan berat molekul senyawa dengan *data base* pada software *library* alat GCMS QP 2010.

## DAFTAR PUSTAKA

- Anastassiades, M., Lehotay, S.J., Štajnbaher, 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 Residue in Produce*. J. AOAC Int: 86, 412-31
- AOAC Official Method. 2007. *Pesticide Residues in Foods by Acetonitrile Extraction and Partitioning with Magnesium Sulfate*. J. AOAC Int: 10.1.04
- Bayu Refindra Fitriadi, Ayutia Ciptaningtyas Putri. 2016. *Penentuan Residu Pestisida Deltametrin dan o-Sihalotrin pada Lada (Piper nigrum L.) Menggunakan Metode QuEChERS*. Indo. J. Chem. Sci. 5 (2)
- Biziuk, M. and Stocka, J. 2005. *Multiresidue Methods for Determination of Currently Using Pesticides in Fruits and Vegetables using QuEChERS Technique*. International Journal of Enviromental Science and Development, 6(1)
- EN 15662. *Foods of Plant Origin-Determination of Pesticide Residues Using GCMS and/or LCMS Following Acetonitrile/Partitioning and Clean-up by Dispersive SPE-QuEChERS method*.
- Food and Agriculture Organization of the United Nations. 2002. *International Code of Conduct on the Distribution and Use of Pesticides*. Retrieved on 2007-10-25.
- Putra, MRP. 2019. *Hindari 5 Hal Penyebab Keracunan Pada Hewan Ternak*, [internet]. [Diunduh 2019 Juni 12] Tersedia pada <http://paktanidigital.com/artikel/penyebabkeracunan-pada-hewan-ternak/#.XP9TmVUZbIU>

- Komisi Pestisida. 1997. *Pestisida Higiene Lingkungan*. Komisi Pestisida, Departemen Pertanian, Jakarta: Hlm. 1.
- 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
- Yuningsih dan S. Yuliasuti. 2005. *Analisis cepat residu pestisida linden (insektisida organoklorin) dalam produk ternak (daging dan susu) dengan teknik ekstraksi fase padat kromatografi gas*. *JITV* 10(1): 79-83.