

Deteksi Dioksin Trichloro dibenzo-p-dioxins dan Trichloro dibenzofurans pada Daging Sapi dengan Gas Chromatography Tandem Mass Spectrometry

Indraningsih, Sani Y

Balai Besar Penelitian Veteriner
Jl. RE. Martadinata 30. Bogor 16114
E-mail: indra_ningsih@yahoo.com

(Diterima 30 September 2014 ; disetujui 15 Desember 2014)

ABSTRACT

Indraningsih, Sani Y. 2014. Detection of dioxins *Trichloro dibenzo-p-dioxins* and *Trichloro dibenzofurans* in beef with Gas Chromatography Tandem Mass Spectrometry. JITV 19(4): 302-314. DOI: <http://dx.doi.org/10.14334/jitv.v19i4.1098>

This study is to investigate the residue level of TCDDs/TCDFs in beef collected from Animal Slaughter Houses in Giwangan (Yogyakarta), Klaten (Central Java) and Kupang (East Nusa Tenggara). Residue of persistent organic pollutants (POPs) was also analysed with GC-ECD, and dioxins with GC-MSMS. Fifty samples were collected from Giwangan (20), Klaten (15) and Kupang (15). Results shows that POPs were detected in beef samples including aldrin, dieldrin, DDT, endrin and heptachlor. The highest total residues of POPs were detected in beef from Giwangan (Yogyakarta) at 93.11 ng/g, followed by Klaten (17.79 ng/g) and Kupang (12.87 ng/g). Residues of POPs were below the maximum residue limit stated by the SNI 7313: 2008. Average of total TEQ for TCDDs/TCDFs in beef from Giwangan was 13,624.38 µg/g with a range between 4,496.66 to 20,642.40 µg/g was higher than that from Kupang at 1,623.98 µg/g with a range between 0.83 to 6,471.07 µg/g. On the other hand, dioxins were not detected in beef from Klaten. The total TEQ of TCDDs/TCDFs in beef samples from Giwangan was 54,497.52 µg/g and Kupang was 6,495.9 µg/g. These results indicated that there was an association between the presence of endrin and heptachlor with the presence of TCDDs/TCDFs residues in beef that this is may be new information for further studied.

Key Words: Dioxins, TCDDs/TCDFs, Beef, GC MS/MS

ABSTRAK

Indraningsih, Sani Y. 2014. Deteksi dioksin *Trichloro dibenzo-p-dioxins* dan *Trichloro dibenzofurans* pada daging sapi dengan Gas Chromatography Tandem Mass Spectrometry. JITV 19(4): 302-314. DOI: <http://dx.doi.org/10.14334/jitv.v19i4.1098>

Tujuan penelitian ini untuk mempelajari tingkat pencemaran TCDDs/TCDFs (dioksin) pada daging sapi yang dikoleksi dari Rumah Potong Hewan-Giwangan (Yogyakarta), RPH-Kota Klaten (Jawa Tengah) dan RPH-Kota Kupang (Nusa Tenggara Timur). Analisis residu *persistent organic pollutants* (POPs) menggunakan GC-ECD, dan residu dioksin menggunakan GC-MSMS. Sebanyak 50 sampel yang terdiri dari 20 sampel dari RPH-Yogyakarta, 15 sampel dari RPH-Jawa Tengah dan 15 sampel dari RPH-Nusa Tenggara Timur. Hasil analisis menunjukkan bahwa residu POPs terdeteksi pada daging yang terdiri dari aldrin, dieldrin, DDT, endrin dan heptaklor. Total residu POPs tertinggi terdeteksi pada sampel daging sapi asal RPH-Yogyakarta sebesar 93,11 ng/g, diikuti oleh Jawa Tengah (17,79 ng/g) dan Nusatenggara Timur (12,87 ng/g). Residu POPs yang terdeteksi masih berada dibawah batas maksimum residu (BMR) yang ditetapkan berdasarkan SNI 7313: 2008. Selanjutnya rata-rata total residu TCDDs/TCDFs pada sampel asal RPH-Yogyakarta mencapai 13.624,38 µg/g dengan kisaran 4.496,66-20.642,40 µg/g lebih tinggi dibandingkan dengan sampel pool asal RPH-Nusatenggara Timur yang mencapai 1.623,98 µg/g dengan kisaran 0,83-6.471,07 µg/g. Residu dioksin tidak terdeteksi pada sampel pool asal RPH-Kota Klaten meskipun terdapat 3 jenis POPs yang terdeteksi. Total residu TCDDs/TCDFs pada sampel pool asal RPH-Yogyakarta mencapai 54.497,52 µg/g dan sampel pool asal RPH-Nusatenggara Timur mencapai 6.495,9 µg/g. Hasil ini mengindikasikan bahwa terdapat keterkaitan keberadaan residu endrin dan heptaklor terhadap terbentuknya residu TCDDs/TCDFs pada sampel daging sapi yang kemungkinan merupakan informasi baru yang perlu dipelajari lebih lanjut.

Kata Kunci: Dioksin, TCDDs/TCDFs, Daging Sapi, GC MS/MS

PENDAHULUAN

Dioksin adalah senyawa kimia berbahaya berupa gugus trisiklik aromatik hidrokarbon yang terdiri dari *trichloro dibenzo-p-dioxins* (TCDDs), *trichloro*

dibenzofurans (TCDFs) dan *polychloro biphenyls* (PCBs). De Vries et al. (2006) melaporkan telah terjadi sejumlah kasus pencemaran dioksin pada mata rantai pangan dan pakan. Pencemaran dioksin diawali di Brasil pada kulit jeruk (Malisch 2000), kemudian

diikuti dengan pencemaran PCBs pada tanah liat kaolin yang digunakan sebagai bahan baku pakan ternak di Belgia (Bernard et al. 1999; 2002). Selanjutnya, De Vries (2002) melaporkan bahwa telur organik di Belanda tercemar dioksin lebih tinggi dibanding telur konvensional. Sebanyak 34 peternakan ayam petelur organik yang disurvei, 25% diantaranya menghasilkan telur dengan kandungan dioksin melebihi standar EU, terutama pada peternakan ayam kecil. Sementara itu, EC (2001) melaporkan bahwa 80-95% paparan dioksin pada manusia melalui pangan terutama melalui asupan lemak hewan yang berasal dari daging dan susu.

Kontaminasi dioksin yang terjadi di berbagai negara menjadi perhatian masyarakat secara global karena sifatnya yang sangat persisten di dalam lingkungan (De Vries 2002). Dioksin merupakan senyawa lipofilik non-polar dimana solubilitasnya akan menurun di dalam air dan meningkat di dalam pelarut organik/lemak seperti heksan karena disertai dengan peningkatan kandungan khlorin (Geyer et al. 2002; McKay 2002). Sehubungan dengan sifat lipofilik dan waktu paruh yang panjang, maka dioksin (PCDD/Fs) dan *dioxin-like* (PCBs) dapat terakumulasi dalam mata rantai pangan (Froescheis et al. 2000; Startin & Rose 2003). Liem et al (2000) melaporkan bahwa 90% paparan senyawa dioksin pada manusia disebabkan karena *intake* makanan yang tercemar. *Intake* makanan seperti daging, telur dan susu yang tercemar merupakan jalur utama timbulnya keracunan dioksin pada makhluk hidup (De Vries et al. 2006).

Intoksikasi dioksin dapat menimbulkan penyakit kulit yang parah (*chloracne*), gangguan proses kelahiran dan kanker (US-EPA 1992; ATSDR 1998; Bernes 1998; Warmer et al. 2002). Toksisitas kronik PCDD/Fs dan *dioxin-like* PCBs dapat menimbulkan gangguan kesehatan karena dioksin merupakan senyawa karsinogenik (Van Den Berg et al. 1998; WHO 1998; Bencko 2003; Fingerhut et al. 1991; Tsutsumi et al. 2001; Parzefall 2002; Wang et al. 2009) yang dapat menimbulkan tumor, teratogen, atrophy thymus, induksi enzim metabolisme, disfungsi endokrin dan imunotoksitas (Schwarz & Appel 2005; EU-SCF 2001).

Sumber-sumber kontaminasi dioksin pada produk ternak umumnya berasal dari pakan ternak, rumput, tanah dan air (Kijlstra 2004). Pakan dianggap sebagai sumber utama kontaminasi dioksin pada pangan asal hewan dan produk hewan, meskipun hewan tersebut juga dapat terpapar secara langsung melalui tanah, udara dan air yang tercemar. Susu sebagai sumber nutrisi kaya gizi yang banyak dikonsumsi manusia dapat membawa senyawa beracun menjadi faktor risiko tertinggi dalam kesehatan masyarakat (Licata et al. 2004). Dioksin dapat masuk ke dalam susu sapi perah

melalui pakan ternak yang tercemar (Fürst et al. 1993; McLachlan 1993; Schuler et al. 1997; Durand et al. 2000). Kandungan dioksin di dalam susu bergantung pada konsentrasinya di dalam hijauan pakan ternak atau konsentrat yang dikonsumsi oleh sapi laktasi (van Larebeke et al. 2001; Schmid et al. 2003). Oleh karena itu, isu keamanan pangan menjadi penting dalam mata rantai produk sapi perah (Ashraf 1999; Malisch 2000; Bernard & Fierens 2002; Lorber & Winters 2007; Kleter et al. 2009).

Untuk mendeteksi dioksin diperlukan metoda analisis dengan standar tinggi seperti High Resolution Gas Chromatography (HRGC); High Resolution Mass Spectrometry (HRMS); Gas Chromatography Coupled Mass Spectrometry (GC MS/MS); atau Ion Trap Gas Chromatography Mass Spectrometry (Iontrap GCMS). Proses analisis dioksin yang meliputi ekstraksi sampel, pemurnian sampel dan pendeteksian analit harus mengikuti kriteria yang ketat dalam *quality assurance/quality control* (Focant et al. 2004). Teknik GC MS/MS dan GC HRMS merupakan teknik rujukan (*technique of reference*) untuk menentukan dioksin karena sensitifitas dan selektifitasnya (Santos et al. 2004).

Sementara itu, senyawa *persistent organic pollutants* (POPs) antara lain DDT, dieldrin, heptaklor, aldrin dan endrin diketahui sebagai prekursor untuk senyawa dioksin dan *dioxin-likes* (Shaw et al. 2013; Schmid et al. 2007). Pembentukan PCDDs/Fs umumnya melalui proses pembakaran suhu tinggi terhadap materi organik yang mengandung khlorin seperti senyawa POPs (Bumb et al. 1980; Weber & Kuch 2003). Meskipun seluruh senyawa POPs telah dilarang penggunaan dan peredarannya untuk kegiatan pertanian sejak tahun 90-an, residu senyawa ini masih dapat terdeteksi baik pada matriks lingkungan (Indraningsih et al. 2004) maupun produk ternak (Indraningsih & Sani 2006). Analisis residu POPs dalam daging sapi khususnya DDT, dieldrin, heptaklor, aldrin dan endrin dilakukan pada penelitian ini untuk mempelajari keterkaitan residu POPs terhadap pembentukan residu dioksin pada produk ternak tersebut.

Informasi tentang pencemaran dioksin pada pangan khususnya produk ternak di Indonesia sangat terbatas. Keterbatasan informasi tersebut karena belum tersedianya alat yang bersifat konfirmatif di Indonesia untuk deteksi cemaran dioksin pada produk pangan. Sementara itu bencana alam seperti kebakaran hutan, erupsi gunung berapi dan kebocoran ladang minyak telah terjadi diberbagai wilayah Indonesia seperti Sumatera, Kalimantan, Yogyakarta, Jawa Tengah dan Nusatenggara Timur. Bencana tersebut dilaporkan merupakan sumber pencemaran dioksin pada lingkungan (Fielder 2007). Oleh karena itu, penelitian

ini membahas kemungkinan timbulnya pencemaran dioksin (TCDD/Fs) pada daging sapi yang dikoleksi dari kawasan bencana alam tersebut menggunakan GC-MSMS.

MATERI DAN METODE

Koleksi sampel lapangan

Sampel analisis terdiri dari 50 sampel daging sapi lokal antara lain sapi Bali, sapi Peranakan Ongole dan Simental. Sampel daging masing-masing sebanyak 100 gram dikoleksi dari Rumah Potong Hewan (RPH) yakni RPH-Kotamadya Kupang (Provinsi Nusa Tenggara Timur) sebanyak 15 sampel terdiri dari sapi asal Kota Kupang (8), Kabupaten Kupang (5), Kabupaten Kupang Timur (1) dan Kabupaten Timor Timur Selatan (1). Sampel RPH-Giwangan (Provinsi Daerah Istimewa Yogyakarta) sebanyak 20 sampel: sapi berasal dari Kabupaten Kulonprogo (5), Kabupaten Bantul (2), Kotamadya Ambarketawang (12) dan Prambanan/Kabupaten Sleman (1). Sampel dari RPH-Klaten (Provinsi Jawa Tengah) sebanyak 15 sampel: seluruh sapi berasal dari Kecamatan Pedan.

Sampel daging asal RPH-Kabupaten Klaten merupakan salah satu kabupaten yang terkena dampak letusan Gunung Merapi. Sementara itu, sampel daging asal RPH – Kota Kupang (Nusa Tenggara Timur) dipilih karena lokasi ini pernah mengalami bencana kebocoran ladang minyak bumi lepas pantai pada tahun 2010 (Tempo 2010) dan banjir besar pada tahun 2011.

Sampel daging dikoleksi masing – masing sebanyak 100 gram dan dibungkus dengan *aluminium foil* serta dimasukkan ke dalam kantong plastik polyethylene

(*thermoplastic*). Selanjutnya di simpan di dalam freezer suhu -20°C sampai diproses lebih lanjut. Daging digiling dengan menggunakan *blender* dan masing-masingnya dimasukkan ke dalam gelas kaca untuk dikering-bekukan dengan mesin *freeze drying*. Ekstraksi dioksin dalam daging dilakukan mengikuti metoda EPA 1613 menggunakan *Fluid Management System/FMS* (US-EPA 1992). Residu dioksin dideteksi dengan *Gas Chromatography Tandem Mass Spectrometry* (GC MS/MS) dan dihitung konsentrasinya menggunakan Program Xcalibur dalam satuan TEQ $\mu\text{g/g}$ yang telah terpasang pada peralatan GC MS/MS. Residu dioksin dihitung setelah dikalikan dengan faktor pengenceran dan dibagi berat sampel.

Analisis *persistent organic pollutants* (POPs) pada daging menggunakan *Gas Chromatography-Electron Captured Detector* (GC-ECD)

Persiapan sampel

Sampel daging dikoleksi dari Rumah Potong Hewan setempat, dimasukkan ke dalam kantong plastik dan disimpan di dalam freezer -20°C , sampai dianalisis lebih lanjut. Preparasi sampel mengikuti metoda Schenck et al. (1996) dimana sebanyak 5 g sampel dilarutkan dan dihomogenkan dalam 15 ml asetonitril menggunakan homogenizer selama 30 detik dengan kecepatan 11.000 putaran per menit (rpm). Kemudian disentrifuse selama 10 menit pada kecepatan 3000 rpm. Filtrat diencerkan dengan aquades dan dialirkan ke dalam *cartridge* C_{18} yang telah dikondisikan dengan 6 ml petroleum eter, 6 ml aseton, 2 x 6 ml metanol dan 2x 6 ml aquades dengan kecepatan alir 3 tetes per detik.

Tabel 1. Jumlah dan asal sampel daging sapi untuk analisis POPs dan dioksin (PCDDs/Fs)

Lokasi	Jumlah sampel	Status lokasi
RPH Giwangan (Yogyakarta):	20	Erupsi Gunung Merapi
Kabupaten Kulonprogo	5	
Kabupaten Bantul	2	
Kabupaten Ambarketawang	12	
Kabupaten Prambanan	1	
RPH Kabupaten Klaten (Jawa Tengah):	15	Dampak erupsi Gunung Merapi
RPH Kota Kupang (Nusatenggara Timur):	15	Kebocoran ladang minyak dan banjir besar
Kota Kupang	8	
Kabupaten Kupang	5	
Kabupaten Kupang Timur	1	
Kabupaten Timor Timur Selatan	1	

Kemudian *cartridge* dicuci dengan 2 x 5 ml aquades. Pemurnian sampel dilakukan dengan florisisil dalam syringe berisi *glass wool*. Lapisan atas ditutup dengan Na₂SO₄ anhidrat dan dibasahi dengan 5 ml petroleum eter. Selanjutnya dielusi kembali dengan 2% dietil eter dalam petroleum eter. Hasil residu ditepatkan menjadi volume 2 ml dengan heksan untuk dideteksi dengan GC-ECD (Thermo Finnigan).

Deteksi POPs menggunakan GC - ECD

Seluruh sampel yang telah dipersiapkan diatas, dilarutkan dan ditepatkan volumenya dengan heksan menjadi 2 ml. Kemudian diinjeksikan ke GC-ECD sebanyak 2 µl menggunakan *microsyringe*. Kondisi operasional alat meliputi suhu injektor 230°C, suhu detektor 250°C, suhu kolom 175-280°C, gas pembawa helium 1 ml/menit dan gas alir nitrogen 30 ml/menit. Konsentrasi POPs dihitung berdasarkan perbandingan *peak area* sampel terhadap *peak area* standar POPs dikali faktor pengenceran dan dibagi berat sampel sesuai petunjuk alat.

Analisis dioksin (TCDD/Fs) pada matriks padat (daging sapi) menggunakan GC MS/MS

Analisis dioksin pada daging sapi potong mengikuti metoda EPA 1613 (US-EPA 1992). Ekstraksi dilakukan sebanyak dua kali selama 45 menit menggunakan *Fluid Management Systems/FMS*. Purifikasi menggunakan 3 jenis kolom yang berbeda yakni silica, karbon dan alumina sesuai metoda EPA 1613 dan evaporasi dilakukan selama 30 menit menggunakan gas nitrogen. Pengenceran analit menggunakan larutan *nonane* sebanyak 250 µL dan internal standar sebanyak 10 µL. Deteksi TCDDs/Fs menggunakan GC-MS/MS yang dilengkapi dengan *autosampler system* (Thermo Fisher Scientific GC-MS/MS TSQ Quantum). Penghitungan residu dioksin menggunakan program X-Calibur (EPA 1613) dalam satuan hasil residu µg/g.

Persiapan sampel (daging)

Sampel daging sebanyak 5 g yang telah dicincang halus dan dikering-bekukan dengan mesin *freeze drying*, dimasukkan ke dalam mortar dan ditambahkan hydromatrix granul sebanyak 10 gram serta Na₂SO₄ anhidrat sebanyak 10 g kemudian digerus halus secara manual hingga homogen.

Ekstraksi dan purifikasi

Sampel daging homogen yang telah dipersiapkan sebelumnya dimasukkan ke dalam tabung stainless steel dan ditambahkan label standar yakni *labelled compounds*, *methode* 1613 untuk mendeteksi

TCDDs/Fs dan *dioxins-like* sebanyak 20 µl. Tabung ekstraksi ditutup rapat dan dipasang pada mesin FMS yang telah dipersiapkan dengan pelarut organik *suprasolv grade* terdiri dari *n*-heksan 100%, diklorometan dalam heksan 1 : 1,2% etil asetat dalam toluen, 2% diklorometan dalam heksan, dan toluen 100%.

Volume analit murni ditepatkan menjadi 0,25 ml dalam nonane dan ditambahkan dengan internal standar 10 µl dalam larutan Nonane, untuk diinjek kedalam GC-MS/MS sebanyak 2 µl. GC MS/MS dipersiapkan dengan program X-Calibur (EPA 1613) untuk deteksi dan analisis data.

Deteksi dioksin menggunakan GC MS/MS

Analisis dioksin pada sampel daging dilakukan pada gas chromatography yang dilengkapi dengan mass spectrometry (GC-MS/MS). Identifikasi dan kuantifikasi senyawa target sebanyak 17 *congeners* PCDDs/Fs mengikuti metoda pengenceran isotop. *Spiking* menggunakan standar internal ¹³C-label yang ditambahkan ke dalam sampel dan pengukuran GC-MS/MS menggunakan alat elektromagnetik pada resolusi 10.000 setelah elektronisasi sebesar 40 eV.

Kondisi operasional *gas chromatography* (GC) meliputi moda injeksi *splitless*, suhu injeksi 260°C, gas pembawa adalah helium pada kecepatan alir 0,8 ml/menit, kolom berupa SP-2331 Cyanopropyl polysiloxane dengan ukuran 60 m (panjang) × 0,32 mm (diameter dalam) × 0,2 µm (ketebalan lapisan), dan program suhu kolom SP-2331 adalah 120°C (3 menit) - 20°C/menit - 220°C (10 menit) - 4°C/menit - 260°C (32 menit). Sementara itu, kondisi operasional *mass spectrometry* (MS/MS) meliputi moda ionisasi *electron impact* (EI) dengan kecepatan alir ionisasi 0,6 mA, moda deteksi *selected ion monitoring* (SIM), energi elektron sebesar 40 eV, voltase 4 kV dan resolusi >10.000 (10% *valley*).

Larutan ekstrak sebanyak 1 µl diinjeksikan ke dalam GC MS/MS yang telah dikondisikan untuk deteksi dioksin. Kurva kalibrasi disiapkan untuk evaluasi pengaruh interferensi matriks dalam ekstrak menggunakan 5 jenis standar kalibrasi yaitu CS1 - CS5 yang diperoleh secara komersial dari Cambridge Isotope Laboratory (USA) dan disertai dengan *data sheet* konsentrasi dalam satuan ng/ml. Preparasi standar kalibrasi dilakukan mengikuti EPA Methode 1613.

Linearitas kurva kalibrasi dievaluasi pada konsentrasi antara 0,50 dan 200,0 ng/ml untuk *congeners* 2,3,7,8 TCDD dan 2,3,7,8 TCDF; antara 2,5 dan 1000 ng/ml untuk *congeners* 1,2,3,7,8 PeCDD, 1,2,3,7,8 PeCDF, 2,3,4,7,8 PeCDF, 1,2,3,4,7,8 HxCDD, 1,2,3,6,7,8 HxCDD, 1,2,3,7,8,9 HxCDD, 1,2,3,4,7,8 HxCDF, 1,2,3,6,7,8 HxCDF, 1,2,3,7,8,9 HxCDF, 2,3,4,6,7,8 HxCDF, 1,2,3,4,6,7,8 HpCDD, 1,2,3,4,6,7,8

HpCDF, 1,2,3,4,7,8,9 HpCDF; serta antara 5 dan 2000 ng/ml untuk *congeners* OCDD dan OCDF. Penghitungan dilakukan berdasarkan *peak areas*. Sementara itu, akurasi dan presisi dari metoda dievaluasi menggunakan sampel daging bebas *spike* TCDDs/TCDFs terhadap seluruh TCDDs/TCDFs. Lebih lanjut *recovery* dilakukan terhadap sampel yang diperlakukan sama seperti sampel analisa dengan penambahan standar *recovery* pada beberapa tingkatan konsentrasi untuk semua komponen dioksin dan *congener* sesuai dengan metode EPA 1613 untuk *recovery metode*. Nilai *recovery* dan simpangan relatif standar (RSD) dihitung untuk masing-masing tingkatan.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Tabel 2 menunjukkan hasil analisis residu senyawa *persistent organic pollutants* (POPs) pada daging sapi dari ketiga lokasi RPH tersebut menggunakan GC-ECD. Residu POPs antara lain aldrin, dieldrin, endrin, DDT dan heptachlor terdeteksi pada daging yang berasal dari ketiga RPH tersebut (Yogyakarta, Jawa Tengah dan Nusatenggara Timur). Hasil analisis residu POPs menggunakan GC-ECD menunjukkan bahwa rata-rata konsentrasi residu POPs tertinggi pada sampel positif POPs dijumpai pada sampel asal RPH-Giwangan (Yogyakarta) sebesar 10,13 ng/g dan diikuti oleh daging sapi asal RPH-Kota Kupang (2,30 ng/g) dan RPH-Klaten (0,77 ng/g). Jenis POPs yang terdeteksi pada daging asal RPH-Giwangan terdiri dari dieldrin, DDT, endrin dan heptaklor dengan kisaran konsentrasi residu antara 0,27-20,45 ng/g. Pada daging asal RPH-Kota Kupang terdeteksi 2 jenis POPs yaitu endrin dan heptaklor antara 0,36-3,57 µg/g dan RPH-Klaten terdeteksi aldrin, dieldrin dan DDT antara 0,06-8,14 ng/g. Residu POPs pada seluruh sampel daging sapi yang dianalisa masih berada dibawah batas maksimum residu (BMR) yang ditetapkan berdasarkan SNI 7313: 2008 (BSN 2008). Akan tetapi keberadaan residu POPs tersebut dalam daging perlu menjadi perhatian mengingat seluruh jenis POPs telah lama dilarang penggunaan dan peredarannya di Indonesia untuk kegiatan pertanian, termasuk peternakan (Permentan 2007). Berdasarkan Peraturan Menteri Pertanian Nomor 01/Permentan/OT.140/1/2007 tentang Daftar Bahan Aktif Pestisida yang Dilarang dan Pestisida Terbatas terdapat 6 dari 33 jenis pestisida yang dilarang penggunaannya untuk kegiatan pertanian adalah golongan POPs.

Salah satu jenis POPs yang berperan penting dalam proses pembentukan senyawa dioksin adalah DDT. Senyawa ini menjadi perhatian bagi masyarakat luas karena merupakan pestisida golongan organoklorin yang bersifat sangat toksik terhadap kesehatan makhluk

hidup (ATSDR 2002), merupakan pestisida golongan organoklorin yang pertama dilarang penggunaan dan peredarannya untuk kegiatan pertanian (Instruksi Presiden Republik Indonesia Nomor 3 Tahun 1986), serta merupakan prekursor utama dalam pembentukan senyawa dioksin (Schmid et al. 2007). Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa residu DDT terdeteksi pada daging sapi asal RPH Giwangan pada 1 dari 20 sampel dengan konsentrasi sebesar 19,78 µg/g dan sampel daging asal RPH Klaten (12 dari 15 sampel) dengan rata-rata sampel positif sebesar 2,05 µg/g. Sedangkan pada sampel daging asal RPH-Kota Kupang tidak terdeteksi residu DDT pada daging. Meskipun rata-rata konsentrasi residu DDT pada sampel daging positif asal RPH-Giwangan merupakan konsentrasi tertinggi dibanding sampel lainnya, distribusi residu DDT pada daging sapi asal RPH-Kota Klaten (12 dari 15 sampel yang dianalisis) lebih luas dibanding RPH-Giwangan (1 dari 20 sampel yang dianalisis).

Terdeteksinya DDT pada daging sapi sering dikaitkan dengan penggunaan pestisida dimasa lalu yang sering tidak sesuai dengan aturan pakai secara berlebihan serta beredarnya senyawa yang sama secara ilegal. Disamping itu, senyawa DDT merupakan salah satu senyawa pestisida yang persisten di dalam lingkungan yang tahan terhadap proses degradasi. DDT pertama kali dilarang penggunaan dan peredarannya untuk kegiatan pertanian pada tahun 1976-an yang diikuti secara bertahap oleh jenis pestisida organoklorin lainnya seperti aldrin, endrin, dieldrin dan heptaklor sehingga pada akhir tahun 80-an sebagian besar pestisida golongan organoklorin telah dilarang untuk digunakan dalam kegiatan pertanian.

Hasil analisis POPs pada penelitian ini yang perlu mendapat perhatian adalah residu DDT disamping senyawa POPs lainnya yang terdeteksi pada sampel daging asal RPH-Giwangan dan RPH-Kota Klaten, karena DDT merupakan prekursor utama dalam pembentukan dioksin. Shaw et al. (2013) melaporkan bahwa terdapat korelasi antara keberadaan PCDDs/PCDFs dengan pp-DDE (metabolit DDT) pada serum pekerja pemadam kebakaran. Begitupula dengan laporan Schmid et al. (2007) bahwa terdapat transformasi DDT dan metabolitnya DDE maupun dieldrin dan heptachlor exo-epoxide (HEPX) yang dideteksi dari ikan danau air tawar menjadi PCDDs/PCDFs dan PCBs.

Berkaitan dengan hal tersebut, maka analisis dioksin dilakukan pada sampel yang sama yang mengandung residu POPs menggunakan GC MS/MS. Analisis residu dioksin dilakukan berdasarkan pool sampel dari masing-masing lokasi (4 pool sampel RPH-DIY; 1 pool sampel RPH-Kota Klaten; dan 4 pool sampel RPH-Kupang). Hasil analisis dioksin (TCDDs/TCDFs) pada daging sapi terlihat pada Tabel 3.

Tabel 2. Residu POPs pada daging sapi di RPH Giwangan (Yogyakarta), Klaten (Jateng) dan Kota Kupang (NTT)

Jenis POPs	Konsentrasi residu POPs (ng/g)									BMR (ng/g)
	RPH Giwangan (Yogyakarta)			RPH Klaten (Jawa Tengah)			RPH Kupang (Nusa Tenggara Timur)			
	ΣP/S	Řpos. (ng/g)	Kisaran (ng/g)	ΣP/S	Řpos. (ng/g)	Kisaran (ng/g)	ΣP/S	Řpos. (ng/g)	Kisaran (ng/g)	
Aldrin	0/20	Tt	Tt	5/15	0,12	0,12-0,83	0/15	Tt	Tt	200
Dieldrin	2/20	12,60	10,30-14,10	5/15	0,16	0,06-0,26	0/15	Tt	Tt	200
DDT	1/20	19,78	Tt-19,78	12/15	2,05	0,19-8,14	0/15	Tt	Tt	5000
Endrin	1/20	2,40	Tt-2,40	0/15	Tt	Tt	1/15	3,57	Tt – 3,57	200
Heptaklor	8/20	5,72	0,27-20,45	0/15	Tt	Tt	9/15	1,03	0,36 – 1,59	200
Total POPs		10,13	0,27-20,45		0,77	0,06-8,14		2,30	0,36 – 3,57	

RPH : Rumah Potong Hewan
 tt : Tidak terdeteksi
 ΣP/S : Jumlah sampel positif per jumlah sampel
 Řpos. : Rataan residu POPs pada sampel positif.
 BMR : Batas Maksimum Residu.
 Limit deteksi (LOD) GC-ECD untuk aldrin = 0.02 ng/g
 Dieldrin = 0.02 ng/g;
 ppDDE = 0.02 ng/g;
 Endrin = 0,69 ng/g;
 Heptaklor = 0.02 ng/g

Pada Tabel 3 terlihat bahwa rata-rata total TEQ untuk residu TCDDs/TCDFs pada seluruh pool sampel asal RPH-Giwangan (Yogyakarta) mencapai 13.624,38 µg/g dengan kisaran 4.496,66-20.642,40 µg/g lebih tinggi dibanding sampel pool asal RPH-Kota Kupang (Nusatenggara Timur) yang mencapai 1.623,97 µg/g dengan kisaran 0,83-6.471,07 µg/g. Sementara itu, residu TCDDs/TCDFs pada sampel pool asal RPH-Kota Klaten tidak terdeteksi meskipun 3 jenis POPs terdeteksi pada sampel daging asal RPH-Kota Klaten dan distribusi residu DDT mencapai 12 dari 15 sampel yang dianalisis.

Total TEQ residu TCDDs/TCDFs pada seluruh pool sampel asal RPH-Giwangan (Yogyakarta) mencapai 54.497,55 µg/g dimana sampel asal Ambarketawang-2 yang terdiri dari 5 sampel daging memiliki total TEQ residu TCDDs/TCDFs tertinggi sebesar 20.642,40 µg/g, kemudian diikuti oleh Ambarketawang-1 (18.008,21 µg/g), Kabupaten Bantul (11.350,26 µg/g) dan Kabupaten Kulonprogo (4.496,66 µg/g). Sampel Ambarketawang-1 merupakan sampel daging yang memiliki residu DDT tertinggi sebesar 19,78 ng/g dan hanya terdiri 1 sampel untuk analisis residu dioksin (TCDD/Fs). Sementara itu, total TEQ residu TCDDs/TCDFs pada sampel pool daging sapi asal RPH-Kota Kupang (Nusatenggara Timur) mencapai 6.495,87 µg/g dengan konsentrasi residu dioksin tertinggi terdapat pada sampel daging asal Kota Kupang

(6.471,07 µg/g) dan diikuti oleh Kabupaten Timor Timur Selatan (16,0 µg/g), Kabupaten Kupang (7,98 µg.g⁻¹) dan Kabupaten Kupang Timur (0,83 µg/g).

Hasil analisis residu dioksin (TCDDs/Fs) pada daging sapi menunjukkan bahwa konsentrasi residu dioksin pada daging asal RPH-Giwangan (9 dari 20 sampel) dan daging asal RPH-Kota Kupang (14 dari 15 sampel) melebihi batas maksimum residu (BMR) yakni 3 µg.g⁻¹ (BPOM 2006). Sebaliknya, residu dioksin tidak terdeteksi pada 15 sampel daging asal RPH-Klaten dan hanya 1 sampel daging asal RPH-Kota Kupang yang mengandung residu dioksin (0,83 µg/g) lebih rendah dari nilai BMR. Tingginya kandungan residu dioksin pada daging asal RPH-Giwangan dan RPH-Kota Kupang disebabkan karena sapi yang dagingnya dikoleksi untuk analisis berasal dari daerah yang pernah mengalami bencana alam antara lain erupsi Gunung Merapi di Yogyakarta dan bencana kebocoran ladang minyak bumi lepas pantai pada tahun 2010 (Tempo 2010) yang diikuti dengan banjir besar di Nusatenggara Timur pada tahun 2011. Meskipun residu dioksin pada sebagian sampel daging melebihi nilai BMR, tidak ada laporan kasus keracunan dioksin maupun gejala klinis lainnya pada sapi tersebut sesuai persyaratan pemotongan hewan yang diterapkan di RPH. Disamping itu, konsentrasi residu POPs pada sampel daging yang sama masih dibawah nilai BMR (Tabel 2) sehingga sapi tersebut tidak mengalami atau menunjukkan gejala keracunan pestisida.

Tabel 3. Residu TCDDs/TCDFs pada daging asal RPH-Giwangan (DIY), RPH-Kota Klaten (Jateng) dan RPH-Kota Kupang (NTT) yang dideteksi dengan GC MS/MS

Komponen Dioxins	Residu TCDDs/TCDFs dalam daging sapi (µg/g)								
	RPH-Giwangan (DIY)				RPH-Klaten (Jateng)		RPH-Kupang (NTT)		
	A	B	C	D	E	F	G	H	I
2378-TCDF	0	0	0	0	0	0	0,009	0	0,14
2378-TCDD	80,38	10,13	77,57	0	0	0	0,05	0	0,11
12378-PeCDF	15,24	0,01	0	0	0	0	0,02	0	0,04
23478-PeCDF	759,75	166,91	31,46	52,07	0	0	0,25	0	0,29
12378-PeCDD	0	0	0	0	0	77,32	0,52	0	0,68
123478-HxCDF	307,58	214,41	450,46	0	0	1258,84	0,12	0	0,26
123678-HxCDF	38,50	230,75	0	0	0	511,67	0,13	0	0,20
234678-HxCDF	83,30	2621,70	0	0	0	0	0,10	0	0
123478-HxCDD	0	0	0	0	0	0	0,13	0	0,60
123678-HxCDD	0	0	0	4727,96	0	0	0,087	0,14	0,54
123789-HxCDD	0	0	0	0	0	0	0,06	0	0,28
123789-HxCDF	0	0	0	0	0	0	0,10	0	0,23
1234678-HpCDF	0	0	4585,69	1117,78	0	0	0,01	0	0,04
1234678-HpCDD	0	0	0	0	0	0	0,005	0	0,002
1234789-HpCDF	0	0	0	0	0	0	0,01	0	0,003
OCDD	0	0	0	0	0	0	0,0002	0	0,0007
OCDF	0,01	0,02	0,01	0,02	0	0	0,0003	0	0,0002
Total TEQ (µg/g)	1284,74	3242,93	5145,20	5897,83	0	1848,88	1,60	0,14	3,20
Total Residu (µg/g)	4.496,66	11.350,26	18.008,21	20.642,40	0	6.471,07	8,0	0,83	16,0

Batas Maksimum Residu dioksin pada daging = 3 µg/g (BPOM 2006)

Sampel analisis merupakan pool sampel dari beberapa sampel positif POPs,

A-I = Asal (kabupaten) sapi yang dagingnya dikoleksi sebagai sampel analisis,

A = Kabupaten Kulonprogo (2 sampel),

D = Ambarketawang – 2 (5 sampel),

G = Kabupaten Kupang (5 sampel),

B = Kabupaten Bantul (1 sampel),

E = Klaten (15 sampel),

H = Kabupaten Kupang Timur (1 sampel),

C = Ambarketawang – 1 (1 sampel),

F = Kota Kupang (8 sampel),

I = Kabupaten Timor Timur Selatan (1 sampel).

Gambar 1 adalah salah satu kromatogram hasil analisis residu dioksin (TCDD/Fs) pada pool sampel dari Kabupaten Kupang, Nusa Tenggara Timur menggunakan GC MS/MS (Thermo Fisher Scientific GC-MS/MS TSQ Quantum). Gambar tersebut menunjukkan jenis *congener* dari dioksin yang terdeteksi dengan interpretasi data berdasarkan Tabel 4 untuk menetapkan konsentrasi residu TCDD/Fs pada masing-masing pool sampel daging. Sampel daging asal Ambarketawang (kolom C) berisi 4 *congener* yang terdeteksi oleh GC MS/MS yakni 2378-TCDD (77,57 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$); 23478-PeCDF (31,46 $\mu\text{g}/\text{g}$); 123478-HxCDF (450,46 $\mu\text{g}/\text{g}$); dan 1234678-HpCDF (4585,69 $\mu\text{g}/\text{g}$). Berdasarkan hasil perhitungan menggunakan program X-Calibur (EPA 1613) maka total TEQ residu TCDD/Fs pada pool sampel C ini adalah sebesar 18.008,21 $\mu\text{g}/\text{g}$. Pool sampel D asal Ambarketawang juga terdeteksi sebanyak 4 *congener* dioksin yakni 23478-PeCDF, 123678-HxCDD, 1234678-HpCDF, dan OCDF dengan total TEQ residu TCDD/Fs sebesar 5897,83 $\mu\text{g}/\text{g}$. Sementara itu pada sampel daging asal Kota Kupang (pool sampel F) terdeteksi 3 *congener* dari TCDD/Fs adalah 12378-PeCDD; 123478-HxCDF; dan 123678-HxCDF dengan total TEQ residu TCDD/Fs sebesar 1848, 88 $\mu\text{g}/\text{g}$. Dilain pihak sampel daging G asal Kabupaten Kupang (Gambar 1) terdeteksi 17 *congener* dari TCDD/Fs dengan total TEQ residu TCDD/Fs sebesar 7,98 $\mu\text{g}/\text{g}$.

Tabel 3 juga menggambarkan sebaran dan posisi toksisitas *congener* dari TCDDs/Fs yang terkandung di dalam sampel yang diuji dengan GC MS/MS. Derajat toksisitas *congener* TCDDs/Fs sesuai dengan urutannya, semakin tinggi urutan *congener* maka semakin tinggi derajat toksisitasnya. Sementara itu posisi Cl pada gugus trisiklik dioksin menunjukkan derajat toksisitas senyawa dioksin tersebut, dalam hal ini posisi 2, 3, 7, 8 merupakan *congener* paling toksik yang dapat menimbulkan gangguan kesehatan. Berdasarkan Tabel 4 tersebut terlihat bahwa 2 pool sampel asal Nusa Tenggara Timur (sampel G dan I) mengandung seluruh *congener* (1-17) yang perlu diwaspadai karena dapat menimbulkan gangguan kesehatan. Sementara itu 3 pool sampel asal Yogyakarta (sampel A, B dan C) juga perlu diwaspadai mengingat ketiga pool sampel tersebut mengandung *congener* toksik yakni 2378-TCDD dengan total TEQ berkisar antara 4.496,66-18.008,21 $\mu\text{g}/\text{g}$.

Nilai total TEQ residu TCDDs/TCDFs pada sampel daging sapi asal RPH-Giwangan (Yogyakarta) dan RPH-Kota Kupang (Nusa Tenggara Timur) tersebut diatas (Tabel 3) melampaui batas maksimum residu yang ditetapkan oleh pemerintah Republik Indonesia yakni 3 $\mu\text{g}/\text{g}$ (BPOM 2006) maupun oleh Badan Kesehatan Dunia sebesar 2 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (WHO 2002). Dari 8

sampel pool daging sapi yang dianalisis terhadap TCDDs/TCDFs, hanya 1 sampel pool daging yakni dari Kabupaten Kupang Timur (0,83 $\mu\text{g}/\text{g}$) yang berada dibawah batas maksimum residu yang ditetapkan oleh BPOM (2006).

Kisaran nilai *recovery* untuk seluruh komponen dioxins sebanyak 17 *congener*s (komponen) antara 87,6 -17,4% dengan kisaran konsentrasi akhir standar antara 80-800 $\mu\text{g}/\text{g}$. Hasil *recovery* dengan kisaran antara 87,6-117,4% menunjukkan bahwa proses pengujian dioksin pada sampel daging dapat diterima sesuai dengan pedoman yang ditetapkan oleh AOAC (2002) dan Joint FAO/WHO CAC (1993) (Tabel 4). Dioksin (TCDDs/TCDFs) dan *dioxins-like* (PCBs) merupakan senyawa beracun yang berasal dari limbah hasil kegiatan industri, proses pembakaran suhu tinggi maupun aktivitas alam seperti kebakaran hutan, erupsi gunung berapi dan kebocoran ladang minyak. Senyawa ini mempunyai sifat lipofilik, persisten atau sulit terurai dan memiliki gugus trisiklik aromatik hidrokarbon (Costopoulou et al. 2006). Kebakaran lahan pertanian maupun hutan yang tidak terkendali dapat menaikkan tingkat pencemaran dioksin pada lingkungan. Begitupula dengan proses pengapian pada kendaraan bermotor dapat pula menghasilkan dioksin dan *dioxins-like* (Fielder 2007).

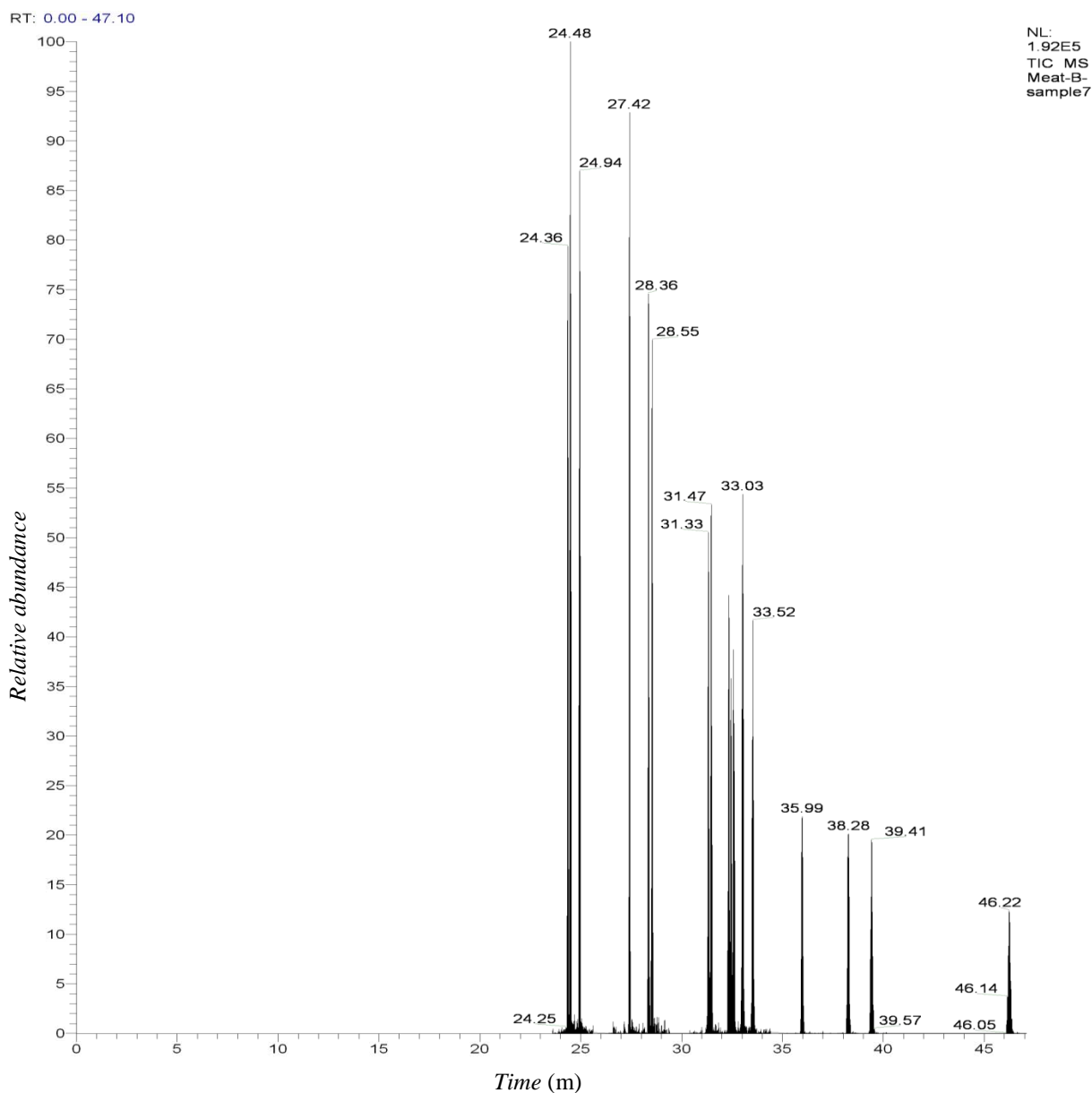
Sehubungan dengan sifat lipofilik dan persistensinya, dioksin dan *dioxins-like* dapat terakumulasi di dalam jaringan lemak hewan dan manusia. Pangan hewani seperti susu, daging dan telur merupakan sumber utama paparan dioksin pada manusia. Sementara itu, pakan ternak seperti rumput dan konsentrat merupakan sumber utama pencemaran dioksin pada hewan dan produknya (Adekunte et al. 2010; De Vries et al. 2006; Kijlstra 2004). Keracunan dioksin dapat menimbulkan gangguan kesehatan seperti gangguan reproduksi, pertumbuhan, neurologis, tingkah laku, kerusakan kulit (dermal), dan imunomodulator (Van Den Berg et al. 1998; WHO 1998; Bencko 2003). Dioksin juga dilaporkan bersifat karsinogenik (Fingerhut et al. 1991; Tsutsumi et al. 2001; Parzefall 2002; Wang et al. 2009) yang dapat menimbulkan pertumbuhan tumor, teratogen, atrofi thymus, disfungsi kelenjar endokrin dan imunotoksitas (Schwarz & Appel 2005; EU-SCF 2001).

Dilain pihak, senyawa POPs terutama DDT, aldrin, dieldrin, endrin dan heptaklor merupakan pestisida golongan organoklorin yang persisten atau sulit terurai di alam bebas serta dapat termetabolisme menjadi senyawa dioksin dan *dioxins-like*. Schmid et al. (2007) melaporkan bahwa dioksin merupakan metabolit dari POPs khususnya DDT yang mengalami metabolisme. Hasil analisis residu POPs pada daging sapi potong (Tabel 2) menggunakan GC-ECD dan analisis residu TCDDs/TCDFs pada sampel yang sama dengan GC

Tabel 4. Kriteria aseptabilitas untuk metoda *recovery* kuantitatif

AOAC Guidelines*		Codex Alimentarius**	
Konsentrasi	Limit recovery	Konsentrasi	Kisaran aseptabilitas
10 µg/g (ppm)	10-115%	≤1 ng/g (ppb)	50-120%
1 µg/g (ppm)	75-120%	≥1 s/d <10 ng/g (ppb)	60-120%
10 µg/kg (ppb)	70-125%	≥10 s/d <100 ng/g (ppb)	70-110%
		≥100 ng/g (ppb)	80-110%

AOAC Guidelines for Single Laboratory Validation of Chemical Methods for Dietary Supplements and Botanicals
 The Codex Alimentarius Volume 3 "Residues of Veterinary Drugs in Foods"



Gambar 1. Kromatogram hasil analisis residu TCDDs/TCDFs pada daging sapi asal Kabupaten Kupang, Nusa Tenggara Timur (G) menggunakan GC MSMS

MS/MS (Tabel 4) mengindikasikan bahwa semakin tinggi residu POPs dan semakin beragamnya jenis POPs yang terdeteksi pada sampel, maka semakin tinggi kemungkinannya terdeteksi residu dioksin pada sampel tersebut. Pada Tabel 2 terlihat bahwa residu endrin dan heptaklor secara konsisten terdeteksi pada sampel daging dari kedua RPH-Giwangan dan RPH-Kota Kupang. Pada sampel daging asal RPH-Giwangan terdeteksi secara konsisten 4 jenis POPs yaitu dieldrin, DDT, endrin dan heptaklor pada seluruh pool sampel daging (4 pool sampel) kecuali untuk aldrin. Sebaliknya pada pool sampel daging dari RPH-Kota Kupang (4 pool sampel) hanya 2 jenis POPs yang terdeteksi secara konsisten yakni endrin dan heptaklor dengan GC-ECD. Hasil ini menunjukkan bahwa terdapat keterkaitan keberadaan residu endrin dan heptaklor terhadap terbentuknya residu TCDDs/TCDFs pada sampel daging tersebut. Meskipun keberadaan residu DDT telah dilaporkan oleh Shaw et al. (2013) dan Schmid et al. (2007) mempunyai korelasi dalam pembentukan dioksin pada sampel yang sama, namun pada hasil penelitian ini menunjukkan bahwa keberadaan DDT pada sampel daging asal Yogyakarta sebesar 19,78 µg/g dapat terdeteksi dioksin pada sampel tersebut tetapi dioksin tidak terdeteksi pada sampel daging asal RPH-Kota Klaten (Jawa Tengah) meskipun konsentrasi residu DDT pada sampel tersebut mencapai 16,43 µg/g. Sebaliknya residu DDT tidak terdeteksi pada sampel daging asal Kupang (Nusa Tenggara Timur) tetapi residu dioksin terdeteksi pada sampel tersebut. Keberadaan residu endrin pada sampel daging terhadap terdeteksinya residu TCDDs/TCDFs pada sampel yang sama kemungkinan merupakan informasi baru yang perlu dipelajari lebih lanjut.

Terdeteksinya residu TCDDs/TCDFs pada sampel daging pada penelitian ini perlu menjadi perhatian mengingat dioksin merupakan senyawa kimia toksik yang berbahaya bagi kesehatan. Intoksikasi dioksin dilaporkan dapat menimbulkan penyakit kulit yang parah (*chloracne*), gangguan proses kelahiran dan kanker (US-EPA 1992; ATSDR 1998; Bernes 1998; Warmer et al. 2002). Toksisitas kronik PCDDs/PCDFs dan dioxin-like PCBs dapat menimbulkan berbagai pengaruh terhadap kesehatan termasuk pengaruh reproduksi, pertumbuhan, neurologis, tingkah laku, dermal, imunomodulator dan karsinogenik (Van Den Berg et al. 1994; WHO 1998; Bencko 2003). *Dioxins* merupakan senyawa toksik yang bersifat karsinogenik (Fingerhut et al. 1991; Tsutsumi et al. 2001; Parzefall 2002; Wang et al. 2009) dan dapat menimbulkan gangguan kesehatan seperti tumor, teratogen, atrophy thymus, induksi enzim metabolisme *xenobiotics*, disfungsi endokrin dan imunotoksisitas (Schwarz & Appel 2005; EU-SCF 2001).

Liem et al (2000) melaporkan bahwa 90% paparan senyawa *dioxin-like* pada manusia disebabkan karena

intake makanan yang tercemar. *Intake* makanan merupakan rute utama kejadian intoksikasi senyawa dioksin pada makhluk hidup seperti melalui konsumsi daging, telur, susu dan ikan tercemar (De Vries et al. 2006; Eduljee & Gair 1996). Oleh karena itu semakin tinggi konsentrasi kontaminasi dioxins pada mata rantai pangan semakin besar jumlah yang terakumulasi di dalam tubuh (EC 2001) yang pada suatu saat menimbulkan residu pada produk pangan dan gangguan kesehatan. *Intake* dioksin melalui makanan sangat bergantung pada tingkat relatif *intake* pangan yang terkontaminasi maupun jumlah pangan yang dikonsumsi. Lebih lanjut analisis residu dioksin pada pangan asal hewan ini merupakan laporan pertama yang disampaikan di Indonesia, mengingat sangat terbatasnya informasi yang tersedia mengenai tingkat pencemaran dioksin pada pangan asal ternak.

KESIMPULAN

Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa konsentrasi residu dioksin (TCDDs/Fs) daging sapi asal RPH-Giwangan (9 dari 20 sampel) dan RPH-Kota Kupang (14 dari 15 sampel) melebihi batas maksimum residu yang ditetapkan oleh pemerintah Republik Indonesia yakni 3 µg/g maupun oleh Badan Kesehatan Dunia sebesar 2 µg/g pemerintah, tetapi tidak terdeteksi pada daging sapi asal RPH-Kabupaten Klaten. Nilai total TEQ residu TCDDs/TS pada daging sapi NTT lebih rendah dibandingkan sapi dari Yogyakarta, walaupun mengandung toksik lebih tinggi yaitu contoh TCDF dan TCDD.

Sementara itu, konsentrasi residu POPs yang terdeteksi masih berada dibawah batas maksimum residu (BMR) yang ditetapkan berdasarkan SNI 7313: 2008. Hasil analisis residu POPs pada daging dan residu TCDDs/TCDFs pada sampel yang sama mengindikasikan bahwa semakin tinggi residu POPs, maka semakin tinggi kemungkinannya terdeteksi residu dioksin pada sampel tersebut. Keberadaan endrin dan residu heptaklor mungkin terkait dengan pembentukan TCDDs/TCDFs.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penelitian ini didanai oleh anggaran DIPA APBN TA. 2012 dan 2013 dengan kode ROPP 1806.024.011B (TA. 2012) dan 1806.025.013A (TA. 2013). Untuk kegiatan penelitian di Nusatenggara Timur didanai oleh Kemenristek melalui program PIKPP TA. 2012 Kode Topik 20.05.

Ucapan terimakasih disampaikan kepada Sdr. Rachmat Firmansyah SSi (BBLitvet) atas bantuannya dalam melaksanakan analisis dioksin dengan GC MS/MS, Sdr. Tatang Tarmidi SSi dan Sdri. Sri

Yuliastuti (BBLitvet) dalam melaksanakan persiapan sampel dan analisis POPs dengan GC-ECD. Begitu pula ucapan terimakasih disampaikan kepada: Kepala Dinas Peternakan Propinsi Daerah Istimewa Yogyakarta, Kepala UPTD RPH-Giwangan, Yogyakarta, Kepala Dinas Peternakan dan Perikanan Kabupaten Klaten, BAPEDA Propinsi Nusatenggara Timur, Kepala Dinas Peternakan dan Kesehatan Hewan Propinsi Nusatenggara Timur, atas bantuan dan perijinannya dalam melaksanakan kegiatan ini di lokasi terkait

DAFTAR PUSTAKA

- Adekunte AO, Tiwari BK, O'Donnell CP. 2010. Exposure assessment of dioxins and dioxin-like PCBs in pasteurised bovine milk using probabilistic modeling. *Chemosphere*. 81:509-516.
- Ashraf H. 1999. European dioxins-contaminated food crisis grows and grows. *Lancet* 353 (9169), 2049. Konya-Turkey. *Fresenius Environ Bull*. 13:118.
- [AOAC] Association of Official Analytical Chemistry. 2002. AOAC guidelines for single laboratory validation of chemical methods for dietary supplements and botanicals. p. 1-38.
- [ATSDR] Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 1998. Toxicological profile for chlorinated dibenzo-*p*-dioxins. Atlanta (USA): US Department of Health and Human Service.
- [ATSDR] Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 2002. Toxicological profile for DDT, DDE and DDD. Atlanta (USA): US Department of Health and Human Services. Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- [BPOM] Badan Pengawasan Obat dan Makanan. 2006. Peraturan Kepala Badan Pengawas Obat dan Makanan Republik Indonesia Nomor HK.00.06.1.52.4011 tentang Penetapan Batas Maksimum Cemaran Mikroba dan Kimia dalam Makanan. Badan Pengawas Obat dan Makanan Republik Indonesia.
- [BSN] Badan Standardisasi Nasional. 2008. Batas maksimum residu pestisida pada hasil pertanian. SNI 7313:2008.
- Bencko V. 2003. Risk assessment and human exposure to endocrine disrupters. In: Jedrychowski WA, Petera FP, Maugeri U (Editors.), *Molecular Epidemiology in Preventive Medicine*. International Center for Studies and Research in Biomedicine in Luxemburg. p. 315-327.
- Bernard A, Hermans C, Broeckaert F, de Poorter G, de Cock A, Hoins G. 1999. Food contamination by PCBs and dioxins; an isolated episode in Belgium is unlikely to have affected public health. *Nature*. 401:231-232.
- Bernard A, Fierens S. 2002. The Belgian PCB/dioxins incident: a critical review of health risks evaluations. *Int J Toxicol*. 21:333-340.
- Bernard A, Broeckaert F, Poorter G, de Cock A, Hermans C, Saegerman C, Hoins G. 2002. The Belgian PCB/dioxin incident: analysis of the food chain contamination and health risk evaluation. *Environ Res Section*. 88:1-18.
- Bernes C. 1998. Persistent organic pollutants: A Swedish view of an international problem. Swedish Environmental Protection Agency. Stockholm.
- Bumb RR, Crummett WB, Cutie SS, Gledhill JR, Hummel RH, Kagel RO, Lamparski LL. 1980. Trace chemistries of fire: a source of chlorinated dioxins. *Science*. 210:385-390.
- Costopoulou D, Vassiliadou I, Padopoulous A, Makropoulos, Leondiadis L. 2006. Levels of dioxins, furans and PCBs in human serum and milk of people living in Greece. *Chemosphere*. 65:1462-1469.
- De Vries JM. 2002. Monitoring Dioxin Contents of Organic Eggs. Food and Consumer Product Safety Authority (VWA). The Hague. p. 7. (in Dutch).
- De Vries JM, Kwakkel RP, Kijlstra A. 2006. Dioxins in organic eggs: A review. *NJAS*. 54:207-221.
- Durand B, Dufour B, Vindel E, Fraisse D. 2000. A survey of PCDD and PCDF in French long-life half-skimmed drinking milk. *Chemosphere*. 41:865-869.
- Eduljee GH, Gair AJ. 1996. Validation of a methodology for modeling PCDD and PCDF intake via the foodchain. *Sci Total Environ*. 183:211-229.
- [EC] European Commission. 2001. "Commission proposes strategy to reduce dioxin in feed and food. http://europa.eu.int/comm/dgs/health_consumer/library/press/press_169_en/pdf.
- [EU SCF] EU Scientific Committee on Food. 2001. European Commission, Scientific Committee on Food, Brussels, Belgium. Opinion on the Risk Assessment of Dioxins and Dioxin-like PCBs in food. [diakses pada 22 November 2000]. <http://www.europa.eu.int/comm/food/fs/sc/scf/out78.en.pdf>
- Fielder H. 2007. National PCDD/PCDF release inventories under the Stockholm convention on persistent organic pollutants. *Chemosphere*. 67:S96-S108.
- Fingerhut MA, Halperin WE, Marlow DA, Piacitelli LA, Honchar PA, Sweeney MH, Greife, AL, Dill, PA, Steenland K, Suruda AJ. 1991. Cancer mortality in workers exposed to 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxins. *New Engl J Med*. 324:212-218.
- Focant JF, Pirard C, Eppe G, De Pauw E. 2004. Recent advances in mass spectrometric of dioxins. *J Chromatography*. 1067:265-275.
- Froescheis O, Looser R, Cailliet GM, Jarman WM, Ballschmiter K. 2000. The deep-sea as a final global sink of semivolatile persistent organic pollutants? Part 1. PCBs in surface and deep-sea dwelling fish of North and South Atlantic and the Monterey Bay Canyon (California). *Chemosphere*. 40:651-660.

- Fürst P, Krause GHM, Hein D, Delschen T, Wilmers K. 1993. PCDD/PCDF in cow's milk in relation to their levels in grass and soil. *Chemosphere*. 27:1349-1357.
- Geyer HJ, Schramm KW, Feicht EA, Behechti A, Steinberg C, Bruggemann R, Poiger H, Henkelmann B, Kettrup A. 2002. Half-lives of tetra-, penta-, hexa-, hepta-, and octachlorodibenzo-p-dioxin in rats, monkeys, and humans-A critical review. *Chemosphere*. 48:631-644.
- Indraningsih, Sani Y, Widiastuti R, Masbulan E, Bonwick GA. 2004. Minimalization of pesticide residues in animal products. Sani Y, Darminto, Luckins AG, penyunting. *Prosiding Seminar Parasitologi dan Toksikologi Veteriner*. Balai Penelitian Veteriner dan Department for International Development, UK. hlm. 105-126.
- Indraningsih, Sani Y. 2006. Residu pestisida pada produk sapi: masalah dan alternatif penanggulangannya. *Wartazoa*. 14:1-13.
- [Joint FAO/WHO CAC] Joint Food and Agricultural Organisation/World Health Organisation Codex Alimentarius Commission. 1993. *Codex Alimentarius: Residues of veterinary drugs in food*. Volume. 3. ISSN 0259-2916. p. 1-75.
- Kijlstra A. 2004. The role of organic and free poultry production systems on the dioxin levels in eggs. *Proceedings of the 3rd SAFO Workshop*, Falenty. Reading (UK): University of Reading. p. 83-90.
- Kleter GA, Groot MJ, Poelman M, Kok EJ, Marvin HJP. 2009. Timely awareness and prevention of emerging chemical and biochemical risks in foods: proposal for a strategy based on experience with recent cases. *Food Chem Toxicol*. 47:992-1008
- Licata PD, Trombetta, Cristani M, Giofrè F, Martino D, Calò M, Naccari F. 2004. Levels of "toxic" and "essential" metals in samples of bovine milk from various dairy farms in Calabria, Italy. *Environ Int*. 30:1-6.
- Liem AK, Furst P, Rappe C. 2000. Exposure of populations to dioxins and related compounds. *Food Addit Contam*. 17:241-259.
- Lorber M, Winters D. 2007. Survey of dioxins-like compounds in dairy feeds in the United States. *J Agric Food Chem*. 55:386-395.
- Malisch R. 2000. Increase of the PCDD/F-contamination of milk, butter and meat samples by use of contaminated citrus pulp. *Chemosphere*. 40:1041-1053.
- McKay G. 2002. Dioxin characterization, formation and minimization during municipal solid waste (MSW) incineration: review. *Chem Engineering J*. 86:343-368.
- McLachlan MS. 1993. Mass balance of polychlorinated biphenyls and other organochlorine compounds in a lactating cow. *J Agric Food Chem*. 41:474-480.
- Parzefall W. 2002. Risk assessment of dioxins contamination in human food. *Food Chem Toxicol*. 40:1185-1189.
- [Permentan] Peraturan Menteri Pertanian, 2007. Peraturan Menteri Pertanian Nomor: 01/Permentan/OT.140/1/2007 tentang Daftar Bahan Aktif Pestisida yang Dilarang dan Pestisida Terbatas.
- Santos FJ, Malavia J, Abalos M, Abad E, Rivera J, Galceran MT. 2004. Ion-trap tandem mass spectrometry: A reliable technique for the analysis of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs in food and feed samples. *Organohalogen Compounds*. 66:240-245.
- Schenck FJ, Calderon L, Podhorniak LV. 1996. Determination of organochlorine pesticide and polychlorinated residues in fatty fish by tandem solid-phase extraction cleanup. *JAOC Int*. 79:1209-1213.
- Schmid P, Gujer, Zennegg M, Studer C. 2003. Temporal and local trends of PCDD/F concentrations in cows milk in Switzerland. *Chemosphere*. 53:129-136.
- Schmid P, Kohler M, Gujer E, Zennegg M, Lanfranchi M. 2007. Persistent organic pollutants, brominated flame retardants and synthetic musks in fish from remote alpine lakes in Switzerland. *Chemosphere*. 67:S16-S21.
- Schuler FP, Schmid P, Schlatter C. 1997. Transfer of airborne polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans into dairy milk. *J Agric Food Chem*. 45:4162-4167.
- Schwarz M, Appel KE. 2005. Carcinogenic risks of dioxin: mechanistic considerations. *Regul Toxicol Pharmacol*. 43:19-34.
- Shaw SD, Berger ML, Harris JH, Yun SH, Wu Q, Liao C, Blum SA, Kannan K, Shaw SD. 2013. Persistent organic pollutants including polychlorinated and polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in firefighters from Northern California. *Chemosphere*. 91:1386-1394.
- Startin JR, Rose MD. 2003. Dioxins and dioxin-like PCBs in food. In: Schecter, A, Gasiewicz TA, editors. *New York (USA): Wiley-Interscience*. p. 89-136.
- Tempo. 2010. Penelitian BLHD NTT pastikan pencemaran minyak Montara di Laut Timur. *Senin 06 Desember 2010*.
- Tsutsumi TT, Yanagi, Nakamura M, Kono Y, Uchibe H, Iida T, Hori T, Nakagawa R, Tobiishi K, Matsuda R, K. Sasaki K, Toyoda MM. 2001. Update of daily intake of PCDDs, PCDFs, and dioxins-like PCBs from food in Japan. *Chemosphere*. 45:1129-1137.
- [US-EPA] United States Environmental Protection Agency. 1992. *Health Assessment Document for 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-Dioxin (TCDD) and Related Compounds Volume I, II, and III*. US Environmental Protection Agency. Washington DC (USA). EPA/600/BP-92/001a,b,c.
- Van den Berg MB, Bosveld ATC, Brunström B, Cook P, Feeley M, Giesy JP, Hanberg A, Hasegawa R, Kennedy SW, Kubiak T, Larsen JC, Van Leeuwen FXR, Liem ADK, Nolt C, Peterson RE, Poellinger L, Safe S, Schrenk D, Tillitt D, Tylskind M, Younes M, Waern F, Zacharewski T. 1998. Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. *Environ Health Perspect*. 106:775-792.

- Van Larebeke N, Hens L, Schepens P, Covaci A, Bayens J, Everaert K, Bernheim, JL, Vlietinck R, De Poorter G. 2001. The Belgian PCB and dioxin incident of January–June 1999: exposure data and potential impact on health. *Environ Health Perspect.* 109:265-273.
- Wang IC, Wu YL, Lin LF, Chang-Chien GP. 2009. Human dietary exposure to polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans in Taiwan. *J Hazard Mater.* 164:621-626.
- Warner M, Eskenazi B, Mocarelli P, Gerthoux PM, Samuels S, Needham L, Patterson D, Brambilla P. 2002. Serum dioxin concentrations and breast cancer risk in the Seveso women's health study. *Environ Health Perspect.* 110:625-628.
- Weber R, Kuch B. 2003. Relevance of BFRs and thermal conditions on the formation pathways of brominated and brominated-chlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans. *Environ Int.* 29:699-710.
- [WHO] World Health Organization. 1998. Consultation on assessment of the health risk of dioxins; reevaluation of the tolerable daily intake (TDI). *Food Add Contamin.* 17:223-240.
- [WHO] World Health Organization. 2002. Limits on presence of dioxin in food and feed enter into force on 1 July 2002. The World Health Organization. Reference: IP/02/959. [diakses pada 12 Maret 2012]. http://europa.eu.int/comm/dgs/health_consumer/library/press/press170_em.pdf