

**Pertemuan dan Presentasi Ilmiah
Standardisasi 2015
Jakarta**



Penelitian dan Pengembangan Standardisasi
Mendukung Akses Produk Nasional
Ke Pasar Global



PROSIDING

PERTEMUAN DAN PRESENTASI ILMIAH STANDARDISASI

Jakarta, 10 November 2015

PEMBINA

Drs. Kukuh S. Achmad, M.Sc
(Deputi Bidang Penelitian dan Kerjasama Standardisasi)

PENYUNTING AHLI

- | | | | |
|----------|--|-----------|----------------------------------|
| 1 | Prof. Dr. Ir. Tien R. Muchtadi, MS | 8 | Dr. Ing Amir Partowiyatmo |
| 2 | Prof. Ir. Sasi Kirono, M.Sc | 9 | Dr. Tience Darmiati, M.Sc |
| 3 | Prof. Ir. Jimmy Pusaka, M.Sc | 10 | Dr. Paribotro |
| 4 | Prof. Dr. Ir. Carunia M. Firdausy, MA | 11 | S u r y a d i , M . S c |
| 5 | Prof. Dr. Ir. Suprpto, M.Sc | 12 | Ir. Soemaryanto, MM |
| 6 | Prof. Dr. Rosmawaty Peranginangin, MS | 13 | Ir. Nurasiah S. Samhudi |
| 7 | Dr. Wiwik Hartatik | | |

ANALISIS RESIDU DIOXINS (TCDDS/FS) PADA DAGING SAPI MENGUNAKAN GAS CHROMATOGRAPHY MASS SPECTROMETRY (GC MS/MS)

Indraningsih dan Yulvian Sanil

Abstrak

Tujuan penelitian ini adalah mempelajari tingkat pencemaran TCDDs/TCDFs (dioksin) pada daging sapi yang dikoleksi dari Rumah Potong Hewan — Giwanagan (Yogyakarta), RPH — Kota Klaten (Jawa Tengah) dan RPH — Kota Kupang (Nusatenggara Timur). Analisis residu dioksin dilakukan dengan menggunakan GC — MSMS. Sebanyak 50 sampel telah dikoleksi yang terdiri dari 20 sampel dari RPH-Giwanagan, 15 sampel dari RPH-Kota Klaten dan 15 sampel dari RPH Kota Kupang. Rataan total TEQ residu TCDDs/TCDFs pada sampel asal RPH — Giwanagan (Yogyakarta) mencapai 13.624,381 pg.g⁻¹ dengan kisaran 4.496,661 — 20.642,395 pg.g⁻¹ lebih tinggi dibanding sampel pool asal RPH — Kota Kupang (Nusatenggara Timur) yang mencapai 6.495,871 pg.g⁻¹ dengan kisaran 0,828 — 6.471,066 pg.g⁻¹. Sementara itu, residu dioksin tidak terdeteksi pada sampel pool asal RPH — Kota Klaten meskipun terdapat 3 jenis POPs yang terdeteksi. Total TEQ residu TCDDs/TCDFs pada sampel pool asal RPH — Giwanagan (Yogyakarta) mencapai 54.497,552 pg.g⁻¹ dan sampel pool asal RPH — Kota Kupang (Nusatenggara Timur) mencapai 6.495,871 pg.g⁻¹.

Kata kunci: *dioxins*, TCDDs/TCDFs, daging, GC MS/MS.

Abstract

This research was to investigate the residue level of TCDDs/TCDFs in beef collected from Animal Slaughtering Houses at Giwanagan (Yogyakarta), Oaten (Central Java) and Kupang (East Nusatenggara). and Giwanagan (Yogyakarta). The residue of dioxins was analysed with with GC MSMS. Fifty samples were collected form Giwanagan (20), Klaten (15) and Kupang (15). The average of total TEQ for TCDDs/TCDFs in beef from Giwanagan was 13,624.381 pg.g⁻¹ with a range between 4,496.661 to 20,642.395 pg.g⁻¹ higher than Kupang at 1,623.968 pg.g⁻¹ with a range between 0.828 to 6,471.066 pg.e. On the other hand, dioxins were not detected in beef from Klaten. The total TEQ of TCDDs/TCDFs in beef samples from Giwanagan was 54,497.552 pg.g⁻¹ and Kupang was 6,495.871 pg.e.

Keywords: *dioxins*, TCDDs/TCDFs, beef, GC MS/MS. **1. PENDAHULUAN**

Dioxins adalah senyawa kimia berbahaya berupa gugus trisiklik aromatik hidrokarbon yang terdiri dari *tetrachloro dibenzo-p-dioxins* (TCDDs), *tetrachloro dibenzofurans* (TCDFs) serta *polychloro biphenyls* (PCBs). Dalam satu dasawarsa ini telah dilaporkan sejumlah kasus pencemaran dioksin pada mata rantai pangan dan pakan (DeVries *et al.*, 2006), seperti pencemaran *dioxins* pada kulit jeruk di Brasil (Malisch, 2000), bahan baku pakan tembak di Belgia (Bernard *et al.*, 1999, 2002; Van Larebeke *et al.*, 2001) dan telur organik di Belanda (DeVries, 2002). Sementara itu, European Commission (2001) melaporkan bahwa 80 — 95% paparan dioksin pada manusia melalui pangan terutama melalui *intake* lemak hewan yang berasal dari daging dan susu.

1 Balai Besar Penelitian Veteriner

Untuk mendeteksi dioxins diperlukan metoda analisis dengan standar tinggi seperti *High Resolution Gas Chromatography* (HRGC); *High Resolution Mass Spectrometry* (FIRMS); *Gas Chromatography Coupled Mass Spectrometry* (GC MS/MS); atau *Ion Trap Gas Chromatography Mass Spectrometry* (Iontrap GCMS). Teknik GC MS/MS dan GC FIRMS merupakan teknik rujukan (*technique of reference*) untuk analisis *dioxins* karena sensitifitas dan selektifitasnya yang tinggi (Santos *et al.*, 2004). Analisis *dioxins* dilakukan melalui serangkaian proses seperti ekstraksi, pemurnian dan pendeteksian analit berdasarkan kriteria yang ketat dalam *quality assurance/quality control* (Focant *et al.*, 2004). Namun kedua teknik analisis rujukan tersebut belum dapat dilakukan di Indonesia karena keterbatasan perangkat laboratorium yang memadai. Sejak beberapa tahun belakangan ini, perangkat GC MS/MS yang dilengkapi dengan program Xcalibur telah tersedia di Indonesia yang memungkinkan analisa dioxins dapat dilakukan. Masyarakat Uni Eropa telah menetapkan bahwa GC MS/MS dapat direkomendasikan sebagai perangkat untuk uji konfirmatif dalam menetapkan kontaminasi dioxins pada lingkungan maupun produk pangan. Oleh karena itu, hasil penelitian Int membahas kemungkinan adanya pencemaran dioksin (TCDDs/TCDFs) pada daging sapi yang dikoleksi dari kawasan bencana alam serta penggunaan GC — MS/MS dalam mendiagnosa pencemaran tersebut.

2. METODE PENELITIAN 2.1 Koleksi Sampel

Lapangan

Sampel analisis terdiri dari daging sapi yang dikoleksi dari beberapa Rumah Potong Hewan seperti RPH Kotamadya — Giwangan (Yogyakarta); RPH Kota Kupang (Nusa Tenggara Timur); dan RPH — Kabupaten Klaten (Jawa Tengah) yang asal sapi tercatat dalam buku catatan RPH setempat. Sampel daging asal Yogyakarta sebanyak 20 sampel dipilih berdasarkan asal sapi dari daerah yang mengalami erupsi Gunung Merapi antara lain Ambarketawang, Bantu!, Prambanan dan Kulonprogo. Sampel daging asal Nusa Tenggara Timur sebanyak 15 sampel dipilih tanpa kriteria tertentu berasal dari Kota Kupang, Kabupaten Kupang, Kupang Timur dan Timor Timur Selatan. Sedangkan sampel daging asal Klaten sebanyak 15 sampel berasal dari Kota Klaten dan Kecamatan Pedan.

Sampel daging masing — masing sebanyak 100 gram dibungkus dengan aluminium foil dan dimasukkan ke dalam kantong plastik *polyethylene* (*thermoplastic*) untuk disimpan di dalam freezer suhu -20°C sampai diproses lebih lanjut. Daging digiling menggunakan blender dan dimasukkan ke dalam gelas kaca untuk dikering-bekukan dengan mesin freeze drying. Ekstraksi 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 pg.g^{-1} yang telah terpasang pada peralatan GC MS/MS.

2.2 Analisis Dioksin (TCDDs/TCDFs) pada Matriks Padat (Daging Sapi) Menggunakan GC MS/MS

Analisis dioksin pada daging sapi mengikuti metoda EPA 1613 (US-EPA, 1992) yang meliputi 3 tahap prosedur, yaitu:

- | | |
|----------|---|
| Tahap I | Proses ekstraksi (2x) — 45 menit: menggunakan <i>Fluid Management Systems/FMS</i> (US-EPA, 2002). |
| Tahap II | Purifikasi dan evaporasi — 4,5 jam: <u>Purifikasi</u> (selama 4 jam) menggunakan 3 macam kolom: silica, karbon dan alumina sesuai metoda EPA 1613 (US-EPA, 1992). <u>Evaporasi</u> (selama 30 menit) menggunakan gas nitrogen. <u>Pencinceraan</u> analit ditepatkan dengan |

menambahkan larutan *nonane* sebanyak 250 μ l dan internal standar sebanyak 1011

Tahap III

Deteksi (20 — 30 menit): menggunakan GC-MSMS. Injek sampel sebanyak 2 μ l menggunakan autosampler system. Penghitungan residu dioksin menggunakan program X-Calibur (EPA 1613) dalam satuan

Ringkasan persiapan ekstraksi sampel terlihat pada Gambar 1 berikut ini:

Lemak

1. Landikan dalam n-heksan, 5 ml.
2. Tambahkan asam drat, 3 ml.

Alirkan ke dalam silver nitratetimpregnasi silica gel column (0,5 g).

1. Final dengan Hexane, 15 ml.
2. Pekatkan

fraksi ke dalam active carbon column (0,5 g).

Fraksi —1
Mono-ortho Co-PCBs

Fraksi— 2
PCDDs/PCDFs
Non-ortho Co-PCBs

I. Pekatkan

2. Tambahkan 1,2,3,1-TCDD HitGOTIRMSIGC-MSMS

Gambar 1 Metoda purifikasi PCDDs, PCDFs dan Co-PCBs dalam matriks analisis (Iida and Tokada, 2003).

Persiapan Sampel (daging)

Sebanyak 100 gram sampel daging asal lapangan dicincang halus dan dikering-bekukan menggunakan *freeze dryer*. Sampel daging yang telah dikering-bekukan dengan mesin freeze drying ditimbang sebanyak 5 gram, dimasukkan ke dalam mortar serta ditambahkan *hydromatrix grant* sebanyak 10 gram dan sodium sulfat anhidrat sebanyak 10 gram. Campuran 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*, metode 1613 untuk mendeteksi TCDDs/Fs dan *dioxins-like* sebanyak 20 μ g. Tabung ekstraksi ditutup rapat dan dipasang pada mesin FMS yang telah dipersiapkan dengan bermacam — macam pelarut organik *suprasolv grade* antara lain larutan n-heksan 100%, diklorometan dalam heksan 1:1, 2% etil asetat dalam toluen, 2% diklorometan dalam heksan, dan toluen 100%. Masing — masing larutan disediakan sebanyak 1000 ml. Semua pelarut organik tersebut dibuat dalam volume 1000 ml.

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

Deteksi Dioksin menggunakan GC MS/MS

Seluruh sampel daging dianalisis menggunakan *gas chromatography* yang dilengkapi dengan mass spectrometry (GC — MS/MS). Identifikasi dan kuantifikasi senyawa target (17 PCDDs/Fs) mengikuti metoda pengenceran isotop. Standar internal ¹³C — label ditambahkan sebelum ekstraksi sampel. Pengukuran GC — MS/MS menggunakan alat elektromagnetik pada resolusi 10.000 setelah elektronisasi (40 eV).

Sebanyak 2 µl larutan ekstrak diinjeksi ke sistem kromatografi. Suhu injektor pada 260°C. *Splitless mode* diaktifkan pada 0,75 menit. Suhu awal *column* adalah 70°C (selama 3.5 menit). Suhu tersebut dinaikkan pada kecepatan 50°C/menit sampai 180°C; kemudian, dinaikkan sampai 280°C (selama 5 menit) pada kecepatan 30°C/menit. Kondisi slat diatur sesuai Tabel 1 berikut:

Table 11. Kondisi operasi/ alat GC-MS/MS (Triple Quadrupole)

Chromatography	Mode injeksi	Splitless	Kurva kalibrasi disiapkan untuk evaluasi pengaruh interferensi matriks dalam ekstrak pada kuantifikasi dan Identifikasi analit. Pada penelitian ini dilakukan 3 tahap penentuan kurva kalibrasi, yakni: 1) Kurva Kalibrasi — A, kalibrasi standar dalam solven disiapkan dengan menambah 5; 10; 20; 50 µg/l <i>working standard</i> (100 pg/l) dan 10; 20; 50 µg/l <i>working standard</i> (1000 Rg/l) ke dalam 1000 µl <i>n-hexane</i> , untuk menghasilkan konsentrasi akhir 0.5; 1.0; 2.0; 5.0; 10.0; 20.0; dan 50.0 pg/l. 2) Kurva Kalibrasi — B , menyiapkan
	Suhu injeksi	260°C	
	Gas perovra	He, 0.8 trd/min.	
	Kolom	SP-2331: Cyanopropyl polysiloxane 60 m (panjang) x 0.32 EOM (diameter dalam) x 0.2 µm (ketebalan lapisan)	
	Program suhu	SP-2331: 120°C (3 min.) - 20°C/min. - 220°C (0 min.) - 4°C/min. - 260°C (32 min.)	
MS/MS	Kode ionisasi	Electron impact (EI)	
	Arus ionisasi	0.6 mA	
	Mode deteksi	Selected Ion Monitoring (SIM)	
	Energi elektron	40 eV	
	Tegangan akselerasi	4 kV	
	Resolusi	>10,000 (10% valley)	

matriks standar yang sesuai dengan kalibrasi (*standard matrix-matched calibration*) tanpa cleanup. Standar kalibrasi dalam matriks blanko dari sampel yang dianalisa disiapkan dalam pola yang sama seperti Kurva Kalibrasi — A, mengganti *n-hexane* dengan ekstrak blanko. 3) Kurva Kalibrasi — C, menyiapkan matriks standar yang sesuai dengan kalibrasi (*standard matrix-matched calibration*) dengan *cleanup*. Standar kalibrasi *dispike* dengan 0.5; 1.0; 2.0; 5.0; 10.0; 20.0; dan 50.0 Rg/l *standard dioxins* dalam *n-hexane* ke dalam 10 ml daging sapi dan disiapkan sesuai EPA *Method* 1813.

Linearitas kurva kalibrasi dievaluasi pada konsentrasi antara 0.50 dan 50.0 pg/l menggunakan 7 larutan kalibrasi dan penghitungan dilakukan berdasarkan *peak areas*. Kurva

kalibrasi dibuat tanpa memasukan titik awal. Akurasi dan presisi dari metode dikaji dengan menggunakan TCDDs/TCDFs — bebas *spike* daging terhadap seluruh TCDDs/TCDFs.

Recovery dihitung untuk mengetahui akurasi dari metode tersebut. Sampel diperlakukan sama seperti sampel analisa hanya pada sampel ini ditambahkan standar *recovery* dengan bermacam macam konsentrasi untuk semua komponen dioksin (*dioxin* dan *congener*) sesuai dengan metode EPA 1613 untuk *recovery metode*. Nilai *recovery* dan simpangan relatif standar (RSD) dihitung untuk masing — masing tingkatan. *Recovery* (penemuan kembali): sampel (*blank*) ditambah beberapa tingkatan konsentrasi (0; 0,01; dan 0,02 pg.g⁴) *dioxins* standar yang diperlakukan sebagai sampel uji dengan hasil minimal 75%. Hasil *recovery* dengan *matrix* daging adalah 120%.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Dioxins (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 (European Commission, 2001). Begitupula dengan proses pengapian pada kendaraan bermotor dapat pula menghasilkan *dioxins* dan *dioxins-like* (Felder, 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 pemaparan dioksin pada manusia. Sementara itu, pakan ternak seperti rumput dan konsentrat merupakan sumber utama pencemaran *dioxins* pada hewan dan produknya (Adekunte et al., 2010; DeVries et al., 2006; Kijlstra, 2004; Brandsma et al., 2004). Keracunan *dioxins* dapat menimbulkan gangguan kesehatan seperti gangguan reproduksi, pertumbuhan, neurologis, tingkah laku, kerusakan kulit (dermal), dan imunomodulator (van den Berg et al., 1998; World Health Organization, 1998; Bencko, 2003). *Dioxins* 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 imunotoksisitas (Schwarz and Appel, 2005; EU Scientific Committee on Food, 2001).

Penetapan lokasi koleksi sampel dilakukan berdasarkan informasi kemungkinan keberadaan sumber pencemaran dioksin pada lingkungan seperti RPH — Giwangan, Yogyakarta dan RPH — Klaten, Jawa Tengah yang merupakan kawasan meletusnya Gunung Merapi pada tahun 2010 dan RPH — Kupang merupakan lokasi pencemaran akibat bencana meledaknya ladang minyak lepas pantai pada tahun 2009 (Tempo, 2010).

Tabel 2 Residu TCDDs/TCDFs pada daging asal RPH - Giwangan (Yogyakarta), RPH - Kota Klaten (Jaws Tengah) dan RPH - Kota Kupang (Nusatenggara Timur) yang dideteksi dengan GC MS/MS.

No.	Komponen Dioxins	Residu TCDDs/TCDFs dalam daging sapi (pg.p1 ⁻¹)								
		RPH-Giwangan				RPH-Klaten	RPH-Kupang			
		A	B	C	D	E	F	G	H	I
1 .	2378 - TCDF	0	0	0	0	0	0	0,008741	0	0,135269
2 .	2378 - TCDD	80,378	10,133	77,572	0	0	0	0,049227	0	0,106234
3 .	12378 - PeCDF	15,237	0,013	0	0	0	0	0,023004	0	0,044817
4 .	23478 - PeCDF	759,746	166,908	31,462	52,065	0	0	0246042	0	0294792
5 .	12378 - PeCDO	0	0	0	0	0	77,3247	0,520721	0	0,67908
6 .	123478 - HxCDF	307,578	214,413	450,463	0	0	1258,836	0,121256	0	0,255965
7 .	123678 - HxCDF	38,496	230,745	0	0	0	511,6664	0,130629	0	0,199557
8 .	123789 - HxCDD	0	0	0	0	0	0	0,061573	0	0,278736
9 .	234678 - HxCDF	83,297	2621,700	0	0	0	0	0,096731	0	0
10 .	123478 - HxCDD	0	0	0	0	0	0	0,131074	0	0,597801
11 .	123678 - HxCDD	0	0	0	4727,959	0	0	0,086728	0,143494	0,535405
12 .	123789 - HxCOF	0	0	0	0	0	0	0,100732	0	0,22737
13 .	1234678 - HpCDF	0	0	4585,690	1117,782	0	0	0,010829	0	0,039007
14 .	1234678 - HpCDD	0	0	0	0	0	0	0,004789	0	0,001556
15 .	1234789 - HpCDF	0	0	0	0	0	0	0,011648	0	0,003329
16 .	OCDD	0	0	0	0	0	0	0,00022	0	0,00069
17 .	OCDF	0,01	0,02	0,01	0,02	0	0	0,000302	0	0,000203
	TOTAL TEQ (pg.u1¹)	1284,75	3242,93	5145,20	5897,83	0	1848,88	1,60	0,17	3,20
	TOTAL TEQ (Pg411)	4.496,66	11.350,26	18.008,21	20.642,40	0	6.471,07	7,98	0,83	16,00

Keterangan:

A = Kabupaten Kulonprogo (No. 6 & 8)

B = Kabupaten Bantul (No. 12)

C = Ambarketawang -1 (No. 20)

D = Ambarketawang - 2 (No. 9, 13, 14, 16 & 17)

E = Klaten (15 sampel)

F = Kota Kupang (8 sampel)

G = Kabupaten Kupang (5 sampel)

H = Kabupaten Kupang Timur (1 sampel)

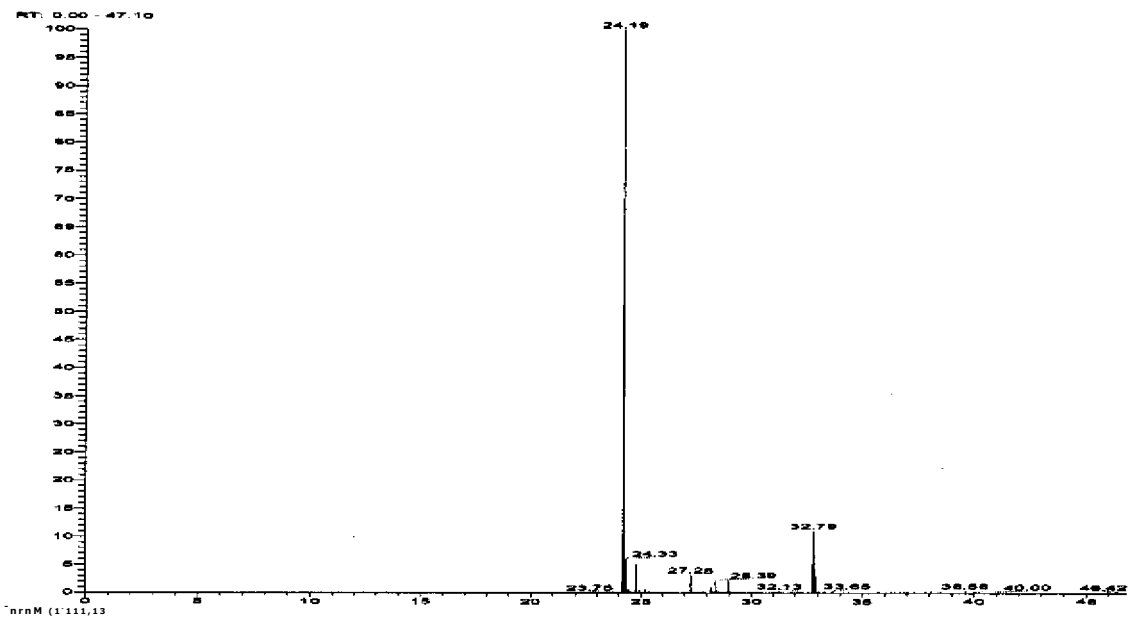
I = Kabupaten Timor Timur Selatan (1 sampel)

Analisis residu *dioxins* pada daging sapi dilakukan berdasarkan pool sampel dari masing - masing lokasi (RPH - Giwangan; RPH - Kota Klaten; dan RPH - Kupang) yang terdiri dari 4 *pool* sampel (RPH - Giwangan); 1 *pool* sampel (RPH - Kota Klaten); dan 4 *pool* sampel (RPH Kota Kupang). Hasil analisis dioksin (TCDDs/TCDFs) pada daging sapi terlihat pada Tabel 2. Rataan total TEQ residu TCDDs/TCDFs pada seluruh *pool* sampel asal RPH - Giwangan (Yogyakarta) mencapai 13.624,381 pg.g⁻¹ dengan kisaran 4.496,661 - 20.642,395 pg.g⁻¹ lebih tinggi dibanding sampel *pool* asal RPH - Kota Kupang (Nusatenggara Timur) yang mencapai 1.623,968 pg.g⁻¹ dengan kisaran 0,828 - 6.471,066 pg.g⁻¹. Sementara itu, residu TCDDs/TCDFs pada sampel pool asal RPH - Kota Klaten tidak terdeteksi sama sekali.

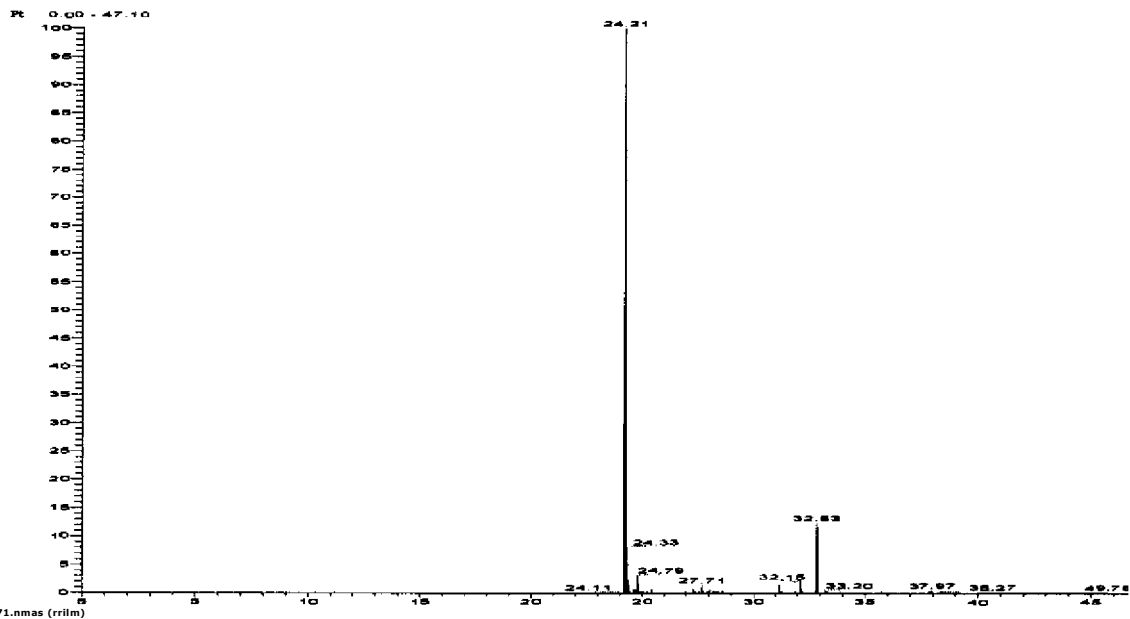
Total TEQ residu TCDDs/TCDFs pada seluruh *pool* sampel asal RPH — Giwangan (Yogyakarta) mencapai 54.497,552 pg.g⁻¹ dimana sampel asal Ambarketawang-2 yang terdiri dari 5 sampel daging memiliki total TEQ residu TCDDs/TCDFs tertinggi sebesar 20.642,395 pg.g⁻¹, kemudian diikuti oleh Ambarketawang-1 (18.008,207 pg.g⁻¹), Kabupaten Bantul (11.350,259 pg.g⁻¹) dan Kabupaten Kulonprogo (4.496,661 pg.g⁻¹). Sampel Ambarketawang— 1 merupakan sampel daging yang memiliki residu DDT tertinggi sebesar 19,78 pg.g⁻¹ dan hanya terdiri 1 sampel untuk analisis residu dioksin (TCDDs/TCDFs). Sementara itu, total TEQ residu TCDDs/TCDFs pada sampel *pool* daging sapi asal RPH — Kota Kupang (Nusa Tenggara Timur) mencapai 6.495,871 pg.g⁻¹ dengan konsentrasi residu dioksin tertinggi terdapat pada sampel daging asal Kota Kupang (6.471,066 pg.g⁻¹) dan diikuti oleh Kabupaten Timor Timur Selatan (15,999 pg.g⁻¹), Kabupaten Kupang (7,978 pg.g⁻¹) dan Kabupaten Kupang Timur (0,828 pg.g⁻¹).

Gambar 2, 3, 4 dan 5 adalah kromatogram hasil analisis residu dioksin (TCDDs/TCDFs) pada sampel *pool* daging masing — masingnya berasal dari Ambarketawang-1 (Gambar 2), Ambarketawang-2 (Gambar 3), Kota Kupang (Gambar 4) dan Kabupaten Kupang (Gambar 5) menggunakan GC MS/MS (*Thermo Fisher Scientific GC-MS/MS TSQ Quantum*). Gambar tersebut menunjukkan jenis *congener* dari dioksin yang terdeteksi pada sampel *pool* yang dianalisis. Interpretasi kromatogram tersebut berdasarkan label 3 diatas untuk menetapkan konsentrasi residu TCDDs/TCDFs pada masing — masing sampel *pool* daging. Gambar 2 menunjukkan 4 *congener* yang terdeteksi oleh GC MS/MS yakni 2378 — TCDD (77,572 pg. p1⁻¹); 23478 — PeCDF (31,462 pg.1.11⁻¹); 123478 — HxCDF (450,463 pg.m1⁻¹); dan 1234678 — HpCDF (4585,690 pg.A1⁻¹). Setelah dijumlahkan keseluruhan *congener* yang terdeteksi, dikalikan dengan faktor pengenceran (17,5) dan dibagi dengan berat sampel awal (5 gram) berdasarkan program X-Calibur (EPA 1613). Sehingga total TEQ residu TCDDs/TCDFs pada sampel *pool* asal Ambarketawang-1 terhitung sebesar 18.008,207 pg.g⁻¹. Selanjutnya pada Gambar 3 terdeteksi 4 *congener* dari dioksin pada sampel asal Ambarketawang-2 yakni 23478 — PeCDF, 123678 — HxCDD, 1234678 — HpCDF, dan OCDF dengan total TEQ residu TCDDs/TCDFs sebesar 5897,827 pg.g⁻¹. Sedangkan pada sampel daging asal Kota Kupang (Gambar 4) terdeteksi 3 *congener* dari TCDDs/TCDFs adalah 12378 — PeCDD; 123478 — 1-1xCDF; dan 123678 — HxCDF dengan total TEQ residu TCDDs/TCDFs sebesar 1848, 876 pg.g⁻¹ dan sebanyak 17 *congener* dari TCDDs/TCDFs terdeteksi pada sampel daging asal Kabupaten Kupang (Gambar 5) dengan total TEQ residu TCDDs/TCDFs sebesar 7,978 pg.g⁻¹.

Nilai total TEQ residu TCDDs/TCDFs pada sampel daging sapi asal RPH — Giwangan (Yogyakarta) dan RPH — Kota Kupang (Nusatenggara Timur) tersebut diatas (label 3) melampaui batas maksimum residu yang ditetapkan oleh pemerintah Republik Indonesia yakni 3 pg.g⁻¹ (Badan Pengawasan Obat dan Makanan, 2006) maupun oleh Badan Kesehatan Dunia sebesar 2 pg.g⁻¹ (WHO, 2002). Dan 8 sampel *pool* daging sapi yang dianalisis terhadap TCDDs/TCDFs, hanya 1 sampel *pool* daging yakni dari Kabupaten Kupang Timur (0,828 pg.g⁻¹) yang berada dibawah batas maksimum residu yang ditetapkan oleh Badan Pengawas Obat dan Makanan (2006).

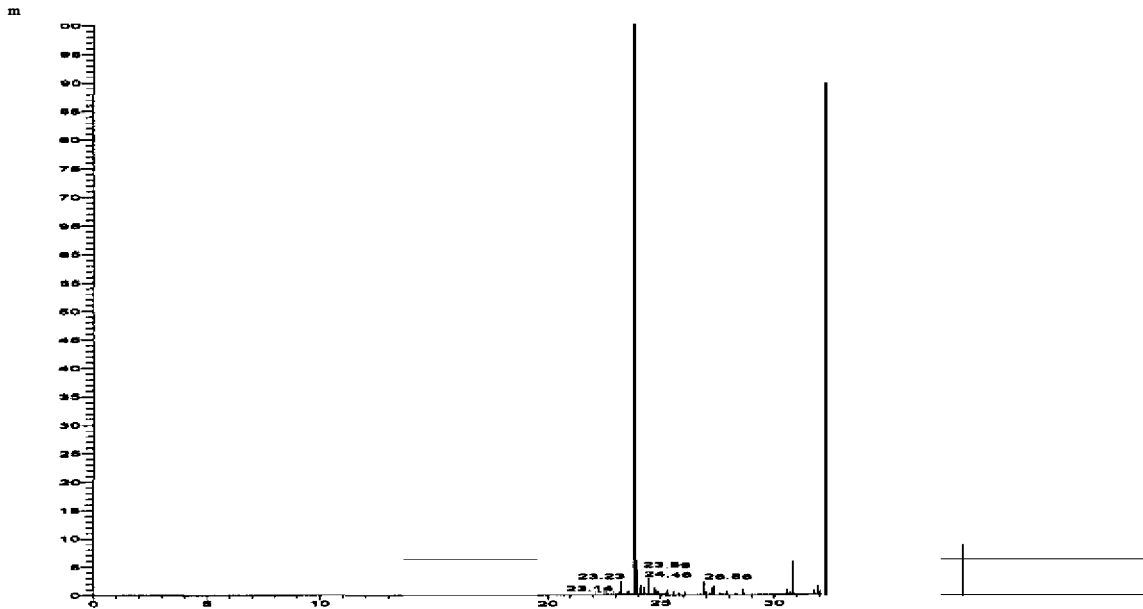


Gambar 2 Kromatogram hasil analisis residu TCDDs/TCDFs pada daging sapi asal Ambarketawang-1 (C), Yogyakarta menggunakan GC MSMS.

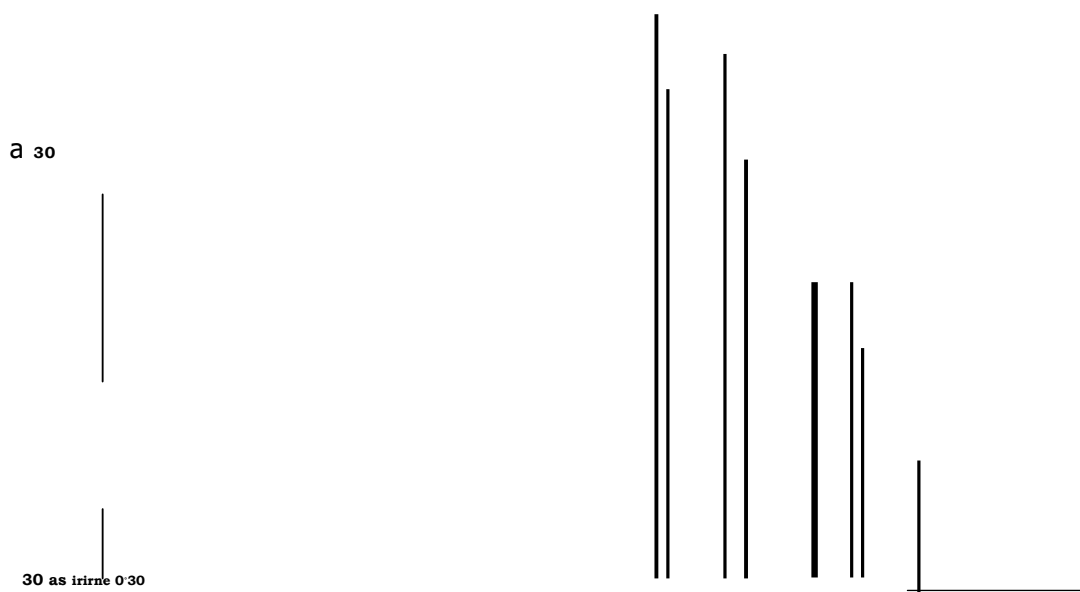


..171:91!"4r

Gambar 3 Kromatogram hasil analisis residu TCDDs/TCDFs pada daging sapi asal Ambarketawang-2 (D), Yogyakarta menggunakan GC MSMS.



Gambar 4 Kromatogram hasil analisis residu TCDDs/TCDFs pada daging sapi asal Kota Kupang, Nusatenggara Timur (F) menggunakan GC MSMS.



Gambar 5 Kromatogram hasil analisis residu TCDDs/TCDFs pada daging sapi asal Kabupaten Kupang, Nusatenggara Timur (G) menggunakan GC MSMS.

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; Warner *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 *ata/.*, 1991; Tsutsumi *at 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 imunotoksitas (Schwarz and Appel, 2005; EU Scientific Committee on Food, 2001).

Liem *ata/.* (2000) melaporkan bahwa 90% paparan senyawa *dioxin-like* pada manusia disebabkan karena *intake* makanan yang tercemar. *Intake* makanan merupakan rute utama kejadian intoksikasi senyawa *dioxins* pada makhluk hidup seperti melalui konsumsi daging, telur, susu dan ikan tercemar (DeVries *et at*, 2006; Eduljee and Gair, 1996). Oleh karena itu semakin tinggi konsentrasi kontaminasi *dioxins* pada mats rantai pangan semakin besar jumlah yang terakumulasi di dalam tubuh (European Commission, 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.

4. KESIMPULAN

Analisis residu dioxins pada pangan asal hewan ini merupakan laporan pertama yang disampaikan di Indonesia, mengingat sangat terbatasnya informasi dan alat pengujian konfirmatif yang tersedia untuk mempelajari tingkat pencemaran *dioxins* pada produk peternakan. Hasil analisis residu *dioxins* pada sampel daging sapi yang sama menunjukkan bahwa rata-rata total TEQ residu TCDDs/TCDFs pada sampel pool asal RPH — Giwangan (Yogyakarta) mencapai 13.624,381 pg.g⁻¹ dengan kisaran 4.496,661 — 20.642,395 pg.g⁻¹ lebih tinggi dibanding sampel pool asal RPH — Kota Kupang (Nusa Tenggara Timur) yang mencapai 1.623,968 pg.g⁻¹ dengan kisaran 0,828 — 6.471,066 pg.g⁻¹. Sementara itu, residu TCDDs/TCDFs tidak terdeteksi pada sampel *pool* asal RPH — Kota Klaten meskipun terdapat 3 jenis POPs yang terdeteksi. Total TEQ residu TCDDs/TCDFs pada sampel pool asal RPH — Giawangan (Yogyakarta) mencapai 54.497,552 pg.g⁻¹ dan sampel *pool* asal RPH — Kota Kupang (Nusa Tenggara Timur) mencapai 6.495,871 pg.g⁻¹.

5. UCAPAN TERIMA KASIH

Penelitian ini didanai oleh anggaran DIPA APBN T.A. 2012 dan 2013 dengan kode ROPP 1806.024.011B (TA. 2012) dan 1806.025.013A (T.A. 2013). Untuk kegiatan penelitian di Nusatenggara Timur didanai oleh Kemenristek melalui program PIKPP T.A. 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 Yulastuti (BBLitvet) dalam melaksanakan persiapan sampel dan analisis POPs dengan GC — ECD. Begitupula ucapan terimakasih disampaikan kepada:

1. Kepala Dinas Peternakan Propinsi Daerah Istimewa Yogyakarta.
2. Kepala UPTD RPH — Giwangan, Yogyakarta.
3. Kepala Dinas Peternakan dan Perikanan Kabupaten Klaten.
4. BAPEDA Propinsi Nusatenggara Timur.
5. Kepala Dinas Peternakan dan Kesehatan Hewan Propinsi Nusatenggara Timur.

atas bantuan dan perijinannya dalam melaksanakan kegiatan ini di lokasi terkait. **6. DAFTAR PUSTAKA**

- Adekunte, A.O., B.K. Tiwari and C.P. O'Donnell, (2010). *Exposure assessment of dioxins and dioxin-like PCBs in pasteurised bovine milk using probabilistic modeling. Chemosphere* 81: 509 — 516.
- ATSDR. (1998). *Toxicological Profile for Chlorinated Dibenzo-p-dioxins*. US Department of Health and Human Service; Atlanta, GA.
- Badan Pengawas 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.
- Bencko, V., (2003). *Risk assessment and human exposure to endocrine disrupters. In: Jedrychowski, W.A., F.P. Petera and U. Maugeri (Eds.), Molecular Epidemiology in Preventive Medicine. International Center for Studies and Research in Biomedicine in Luxemburg*. pp. 315-327.
- Bernard, A., C. Hermans, F. Broeckert, G. de Poorter, A. de Cock and G. Hoins. (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., and S. Fierens. (2002). *The Belgian PCB/dioxins incident: a critical review of health risks evaluations. Int. J. Toxicol.* 21: 333 — 340.
- Bernes, C. (1998). *Persistent Organic Pollutants: A Swedish View of an International Problem*. Swedish Environmental Protection Agency; Stockholm.
- Brandsma, E.M., G.P. Binnendijk, F.E. De Buissonje, M.F. Mul, M.H. Bokma-Bakker, L.A.P. Hoogenboom, W.A. Traag, C.A. Kan, J. De Bree and A. Kijlstra, (2004). *Factors that can Influence the Dioxin Contents of Organic Eggs. Praktijkonderzoek, Lelystad*, 29 pp. (in Dutch with English Summary).
<http://www.biofoon.nl/biobieb/pdf/DioxinegehalteBiologischeEieren.pdf>.
- Costopoulou, D., I. Vassiliadou, A. Padopoulous, Makropoulos and L. Leondiadis. (2006). *Levels of dioxins, furans and PCBs in human serum and milk of people living in Greece. Chemosphere.* 65: 1462 —1469.
- DeVries, J.M., (2002). *Monitoring Dioxin Contents of Organic Eggs*. Food and Consumer Product Safety Authority (VWA). The Hague, pp. 7. (in Dutch).
- DeVries, J. M., R.P. Kwakkel and A. Kijlstra, (2006). *Dioxins in organic eggs: a review. NJAS* 54 (2): 207 — 221.
- Eduljee G.H., and A.J. Gair. (1996). *Validation of a methodology for modeling PCDD and PCDF intake via the foodchain. Science of the Total Environment.* 183 (3): 211 — 29.
- European Commission. (2001). *Commission proposes strategy to reduce dioxin in feed and food.*
http://europa.eu.int/komm/dgs/heafth_consumerflibraty/press/press_169_en/pdf.
- EU Scientific Committee on Food [EU-SCF], 2001. European Commission, *Scientific Committee on Food, Brussels, Belgium. Opinion on the Risk Assessment of Dioxins and Dioxin-like PCBs in food* (22 November, 2000). <http://www.europa.eu.int/corn_mifoodifs/sc/scifout78.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, W.E., Marlow, D.A., Piacitelli, L.A., Honchar, P.A., Sweeney, M.H., Greife, A.L., Dill, P.A., Steenland, K., Suruda, A.J., (1991). *Cancer modality in workers exposed to 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxins*. *New Engl J. Med.* 324: 212 - 218.
- Focant, C. Pirard, G. Eppe and E. DePauw, (2004). *Recent advances in mass spectrometric of dioxins*. *J. Of Chromatography A* (1067): 265 - 275.
- Kijlstra, A., (2004). *The role of organic and free poultry production systems on the dioxin levels in eggs*. *Proceedings of the 3rd SAFO Workshop, 16-18 September 2004*, Falenty. University of Reading, Reading, pp. 83-90.
- Liem, A.K., P. Furst and C. Rappe. (2000). *Exposure of populations to dioxins and related compounds*. *Food Additives and Contaminants* 17: 241 - 259.
- Malisch R., (2000). *Increase of the PCDD/F-contamination of milk, butter and meat samples by use of contaminated citrus pulp*. *Chemosphere* 40: 1041 - 53.
- Parzefall, W.,(2002). *Risk assessment of dioxins contamination in human food*. *Food Chem. Toxicol.* 40 (8): 1185 - 1189.
- Santos, F.J., J. Malavia, M. Abalos, E. Abad, J. Rivera and M.T. Galceran, (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.
- Schwarz, M., and K.E. Appel. (2005). *Carcinogenic risks of dioxin: mechanistic considerations*. *Regul Toxicol Pharmacol.* 43 (1): 19 - 34.
- Tempo, (2010). *Penelitian BLHD NTT Pastikan Pencemaran Minyak Montara di Laut Timur*. *Senin 06 Desember 2010*.
- Tsutsumi, T., T. Yanagi, M. Nakamura, Y. Kono, H. Uchibe, T. Iida, T., Hori, R. Nakagawa, K. Tobiishi, R. Matsuda, K. Sasaki and M. Toyoda, M. (2001). *Update of daily intake of PCDDs, PCDFs, and dioxins-like PCBs from food in Japan*. *Chemosphere* 45: 1129 - 1137.
- US-EPA.(1992). *Health Assessment Document for 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-Dioxin (TCDD) and Related Compounds Volume 1, 1i, and 111*. US Environmental Protection Agency; Washington, D.C. EPA/600/BP-92/001a,b,c.
- Van den Berg, M., L. Birnbaum, A.T.C. Bosveld, B. Brunstrom, R. Cook, M. Feeley, J.P. Giesy, A. Hanberg, R. Hasegawa, S.W. Kennedy, T. Kubiak, J.C. Larsen, F.X.R. Van Leeuwen, A.D.K. Liem, C. Nolt, R.E. Peterson, L. Poellinger, S. Safe, D. Schrenk, D. Tillitt, M. Tylskind, M. Younes, F. Waern and T. Zacharewski. (1998). *Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife*. *Environ. Health Perspect.* 106 (12): 775 - 792.
- Van Larebeke, N., L. Hens, P. Schepens, A. Covaci, J. Bayens, K. Everaert, J.L. Bemheim, R. Vlietinck and G. De Poorter.(2001). *The Belgian PCB and dioxin incident of January-June 1999: exposure data and potential impact on health*. *Environ. Health Persp.* 109: 265 - 273.
- Wang, I.C., Y.L. Wu, L.F. Lin and G.P. Chang-Chien. (2009). *Human dietary exposure to polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans in Taiwan*. *J. Hazard. Mater.* 164: 621 - 626.
- Warner, M., B. Eskenazi, P. Mocarelli, P.M. Gerthoux, S. Samuels, L. Needham. D. Patterson, and P. Brambilla. (2002). *Serum dioxin concentrations and breast cancer risk in the Seveso women's health study*. *Environ Health Persp.* 110: 625 - 628.
- World Health Organization, (1998). *Consultation on assessment of the health risk of dioxins; reevaluation of the tolerable daily intake (TDI)*. *Food Additives and Contaminants* 17 (4): 223 - 240.