

Optimasi Metode Ekstraksi untuk Analisis Triadimefon pada Kubis Secara Kromatografi Gas-Spektrometri Massa

Adistia Laili SUSILOWATI*, Riesta PRIMAHARINASTITI, Juniar SOERJONO

Departemen Kimia Farmasi, Fakultas Farmasi Universitas Airlangga, Surabaya, Jawa Timur

adistia6@gmail.com

A simple, fast and economical method was developed for the determination of triadimefon in cabbage. The method is based on extraction with ultrasonic solvent extraction (USE). The extraction procedure was optimized with regard to the solvent type, duration of sonication and number of extraction. Ethyl acetate extracted high percentage extraction of triadimefon and lower relative standard deviation (RSD) compared to acetonitrile and acetone. The results also show that the percentage extraction of triadimefon on cabbage was more efficient in 10 minutes compared to 5 minute and 15 minute and also more efficient with once extraction compared to twice and three times extraction. The highest recovery from cabbage sample was fortified at 20 mg kg⁻¹ obtained when samples were extracted once by ultrasonication for 10 minutes with 20 mL ethyl acetate. The recoveries of triadimefon from fortified sample obtained ranged from 79 % - 88 % for one fortification level, and relative standard deviation of the recoveries lower than 6 %. Analytical determination of triadimefon was carried out by gas chromatography using mass selective detector (GC-MS). This method showed satisfactory extraction efficiencies combined with simplicity of use and low solvent consumption. Therefore this method is suitable for routine analysis of triadimefon in cabbage.

Keywords : *cabbage, extraction, triadimefon, GC-MS*

PENDAHULUAN

Pestisida telah digunakan secara luas untuk mencegah dan memberantas hama selama penanaman dan perawatan setelah pemanenan pada komoditas pertanian dan perkebunan. Di Indonesia, terjadi peningkatan penggunaan pestisida yaitu pada tahun 2006 tercatat sebanyak 1.557 formulasi pestisida yang terdaftar meningkat menjadi 2.628 pada tahun 2010. Padahal, penggunaan pestisida dapat

meninggalkan residu yang dapat menyebabkan pencemaran lingkungan, menyebabkan gangguan pada kesehatan manusia, dan menghambat perdagangan (Chen *et al.*, 2011; Departemen Pertanian, 2011). Oleh karena itu, perlu dilakukan pengawasan terhadap penggunaan pestisida melalui pemenuhan nilai BMR sehingga dapat menjamin keamanan pangan dengan cara membatasi kadar residu pestisida pada komoditas pangan.

Triadimefon merupakan fungisida sistemik berspektrum luas yang digunakan untuk mengatasi karat atau *powdery mildew* (embun tepung) pada sereal, buah, sayur, rumput, semak, dan pohon (United State Environmental Protection Agency, 2006; Salama *et al.*, 1997; Al – Saleh *et al.*, 1999). Namun, perlu diketahui bahwa triadimefon dapat menyebabkan toksisitas akut maupun kronis, seperti iritasi mata, iritasi kulit dan sensitisasi kulit, depresi, *hot flush*, *vaginal dryness*, dan *menopause* dini. Triadimefon mempunyai gugus klorfenoksi yang dapat menyebabkan iritasi saluran cerna seperti mual, muntah, nyeri dada, dan diare. Triadimefon juga bersifat teratogenik, neurotoksik dan bersifat karsinogenik (United State Environmental Protection Agency, 2006). Triadimefon dapat meninggalkan residu yang bersifat toksik pada tubuh manusia sehingga perlu dilakukan pengawasan keamanan pangan terhadap residu triadimefon agar tetap dalam batas BMR yang telah ditetapkan WHO yaitu 1 mg/kg. Untuk memenuhi nilai BMR tersebut diperlukan metode analisis yang tepat dan akurat.

Di Indonesia, triadimefon digunakan untuk mengatasi penyakit karat dan embun tepung pada tanaman pertanian, perkebunan, dan hortikultura, antara lain kubis, bayam, tomat, selada, terong,

brokoli, seledri, jagung, kedelai, serta kacang tanah (Chen *et al.*, 2011; Burhanuddin, 2009; Sudjadi, 2006; Adisarwanto, 2011). Kubis merupakan salah satu komoditas utama perkebunan di Indonesia yang diekspor ke negara lain. Produksi kubis di Indonesia pada tahun 2010 sekitar 1.385.044 ton dan diekspor ke negara Taiwan, Singapura, Malaysia, Brunei Darussalam, dan China (Balai Pusat Statistik, 2011). Namun, kubis sering terserang jamur *Erysiphe cruciferarum* yang dapat menyebabkan kerusakan yang sangat parah dan dapat mengurangi hasil panen. Sehingga perlu penanganan yang tepat untuk mengatasi jamur tersebut. Fungisida yang digunakan untuk mengatasi jamur ini yaitu triadimefon, pyrazophos, atau triforin (European Mediterranean Plant Protection Organization, 1998).

Sampel makanan, seperti sayuran, memiliki susunan matriks yang sangat kompleks sehingga membutuhkan ekstraksi yang optimal akurat, ekonomis, dan efisien untuk analisis rutin. Berbagai prosedur ekstraksi triadimefon yang sudah dipublikasikan di artikel ilmiah antara lain, ekstraksi pestisida dari buah dan sayur dengan SPE dengan pelarut asetonitril (Supelco, 1997), preparasi sampel untuk analisis residu pestisida pada sayur dan buah dengan menggunakan asetonitril

(Takatou *et al.*, 2011), ekstraksi 229 pestisida dalam buah dan sayur dengan pelarut asetonitril (Lehotay, *et al.*, 2005), ekstraksi 19 fungisida dalam buah dan sayur dengan pelarut aseton (Sannino, *et al.*, 1999), ekstraksi residu pestisida dalam buah dan sayur dengan pelarut etil asetat (Chen, *et al.*, 2011), ekstraksi 186 pestisida dalam 11 produk perkebunan dengan pelarut etil asetat (Hirahara, *et al.*, 2005). Artikel - artikel tersebut menyebutkan proses ekstraksi menggunakan metode *solid phase extraction* (SPE). SPE mempunyai beberapa kelemahan, antara lain material pengemas (*packing*) SPE harus seragam untuk mencegah efisiensi yang jelek, komponen padat atau komponen minyak dari sampel dapat menyumbat *catridge* SPE atau menghalangi pori-pori sorben yang dapat menyebabkan *overload* sehingga reproduibilitas sistem menurun, matriks sampel dapat mempengaruhi kemampuan sorben untuk mengekstraksi analit, serta *catridge* SPE hanya dapat digunakan sekali (*disposable*) sehingga biaya yang digunakan untuk analisis menjadi mahal (Tan & Chai, 2011). Berdasarkan hasil tersebut maka dibutuhkan alternatif lain untuk proses ekstraksi dan metode ekstraksi yang dapat digunakan untuk mengekstraksi

triadimefon dari kubis tanpa menggunakan SPE.

Metode ekstraksi pestisida, dapat menggunakan pelarut antara lain asetonitril, aseton, dan etil asetat. Secara umum, pestisida dianalisis dengan KG atau KCKT. Namun, sekarang ini analisis multiresidu pestisida lebih sering menggunakan KG dengan detektor SM (Spektrometri Massa) karena SM memiliki sensitifitas dan selektivitas yang tinggi untuk analisis kualitatif maupun kuantitatif. SM mampu menyajikan informasi tentang struktur molekul organik, anorganik, dan biologis serta komposisi penyusun suatu zat sehingga dapat digunakan untuk identifikasi pestisida (Lesueur, 2009; Parada, *et al.*, 2011; Skoog, *et al.*, 1998).

Dalam penelitian ini dilakukan optimasi metode ekstraksi, yaitu optimasi jenis pelarut pengekstraksi, waktu ekstraksi dan jumlah ekstraksi untuk dapat mengekstraksi triadimefon dari sampel kubis secara optimal dan digunakan KG-SM sebagai instrumen untuk menganalisis triadimefon sehingga dapat digunakan sebagai kontrol kualitas keamanan pangan secara rutin.

BAHAN DAN METODE

Bahan. Kubis (*Brassica oleracea*), diambil dari daerah Batu-Malang, Jawa

Timur, bagian kubis yang digunakan yaitu seluruh bagian daun dari kubis; Triadimefon p.a (Sigma-Aldrich; 99,8 %); Asetonitril p.a (Merck; $\geq 99,9$ %); Etil asetat p.a (Mallinckrodt; 99,9 %); Aseton p.a (Merck; $> 99,5$ %); Na_2SO_4 anhidrat p.a (Riedel-de Haen; > 99 %); NaCl p.a (Merck; $\geq 99,9$ %).

Alat. Timbangan mikro : *Microgram Balance* Mettler Toledo AB204-S, Mikropipet : Thermo Scientific FJ76476, Ultrasonik : Sakura US – 10E, Rotavapor : Heidolph Laborota 4000.KG Agilent Technologies 6890 N, kolom kapiler Agilent 19091J-413 HP-5 30,0 m x 320 μm x 0,25 μm ; SM Agilent Technologies 5973 *inert Mass Selective Detector*; *Autosampler Injector* Agilent Technologies 7683 Series G2613A. *Splitless*, volume injeksi 1,0 μl , suhu inlet 280⁰ C, Gas Pembawa Helium, kemurnian $\geq 99,999\%$; kecepatan aliran 1,3 $\mu\text{l}/\text{menit}$, Oven : 75⁰ C ditahan selama 3 menit, dinaikkan sampai 180⁰ C dengan kecepatan 25⁰ C/menit, dinaikkan sampai 300⁰ C dengan kecepatan 5⁰ C/menit, ditahan selama 3 menit; total *run time* 34,20 menit, suhu detektor 250⁰ C, *Ion Source Temperature* 230⁰ C, *Electron Energy* 70 eV.

Preparasi Sampel Kubis. Kubis dicuci dan ditiriskan selama 5 menit. Setelah itu

dihomogenkan dan ditimbang sejumlah tertentu untuk proses ekstraksi.

Metode Ekstraksi Pestisida. Kubis ditimbang sebanyak 20,00 g, dimasukkan ke dalam Erlenmeyer 50 ml dan ditambah 20,0 μl larutan standar triadimefon 1000,0 ppm sehingga konsentrasi yang ditambahkan 20,0 ppm, ditambah 20 ml asetonitril. Kemudian Erlenmeyer ditutup rapat dan disonikasi selama 10 menit. Setelah itu, disaring secara gravitasi dengan menggunakan corong dan kertas saring dan ditampung di tabung reaksi. Filtrat yang ditampung ditambah 2 gram NaCl dan diaduk hingga fase air dan fase organik terpisah. Lapisan atas berupa fase organik dipisahkan dari lapisan bawah berupa fase air dan ditampung ke dalam tabung reaksi. Fase organik yang ditampung ditambah 2 gram Na_2SO_4 anhidrat lalu diaduk. Kemudian disaring secara gravitasi dengan menggunakan corong dan kertas saring untuk memisahkan Na_2SO_4 . Filtrat diuapkan dengan menggunakan penangas air pada suhu 70⁰ C sambil dialiri gas N_2 hingga kering. Kemudian dilarutkan dengan aseton 1,0 ml dan disonikasi selama 1 menit. Sampel siap disuntikkan ke KG-SM sebanyak 1,0 μl .

Optimasi Pelarut Pengekstraksi. Prosedur diulangi dengan pelarut aseton

dan etil asetat, dilakukan replikasi masing-masing tiga kali. Dari ketiga pelarut tersebut dipilih pelarut pengestraksi yang paling banyak mengekstraksi triadimefon berdasarkan nilai rata-rata % rekovery dan % koefisien variasi (%KV).

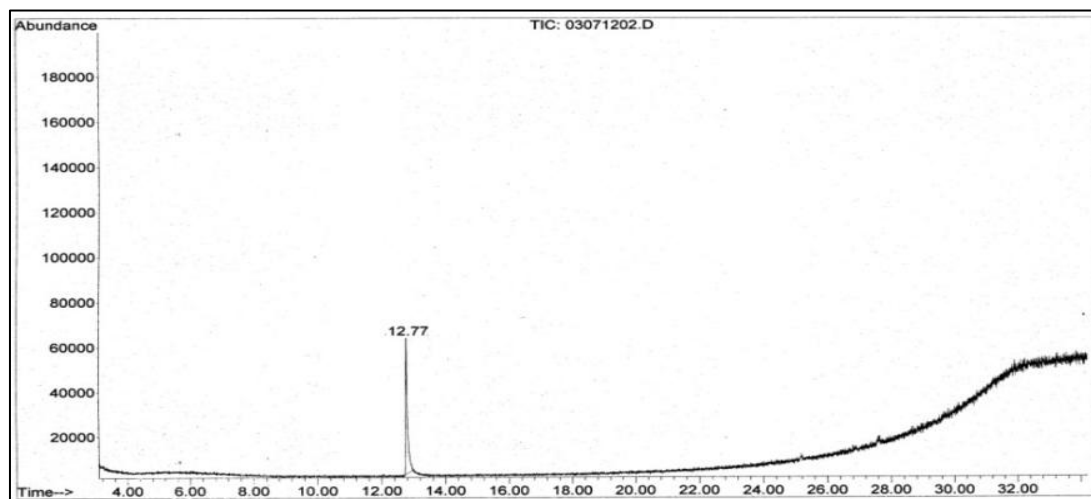
Optimasi Waktu Ekstraksi. Setelah dipilih pelarut pengestraksi yang paling optimal, dilakukan optimasi waktu ekstraksi 5, 10, dan 15 menit.

Optimasi Jumlah Ekstraksi. Setelah dipilih pelarut pengestraksi dan waktu ekstraksi yang paling optimal, maka dilakukan optimasi jumlah ekstraksi sebanyak 1 dan 2 kali ekstraksi.

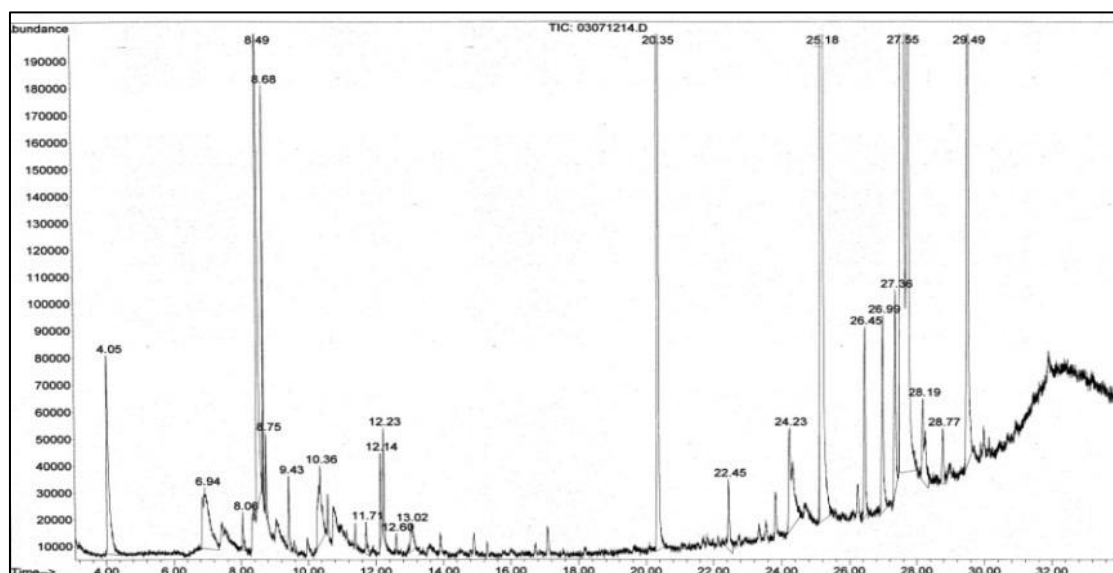
HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada penelitian ini telah dilakukan optimasi ekstraksi untuk analisis triadimefon pada kubis dengan menggunakan kromatografi gas-spektrometer massa. Analisis yang digunakan untuk perhitungan kadar triadimefon pada semua proses optimasi dalam penelitian ini dilakukan dengan cara perbandingan area. Validasi metode telah dilakukan pada penelitian lain dan semua parameter validasi telah memenuhi persyaratan. Dari kromatogram yang dihasilkan pada gambar 2, dapat dilihat bahwa tidak terdapat puncak pada waktu retensi 12,77 yang merupakan waktu

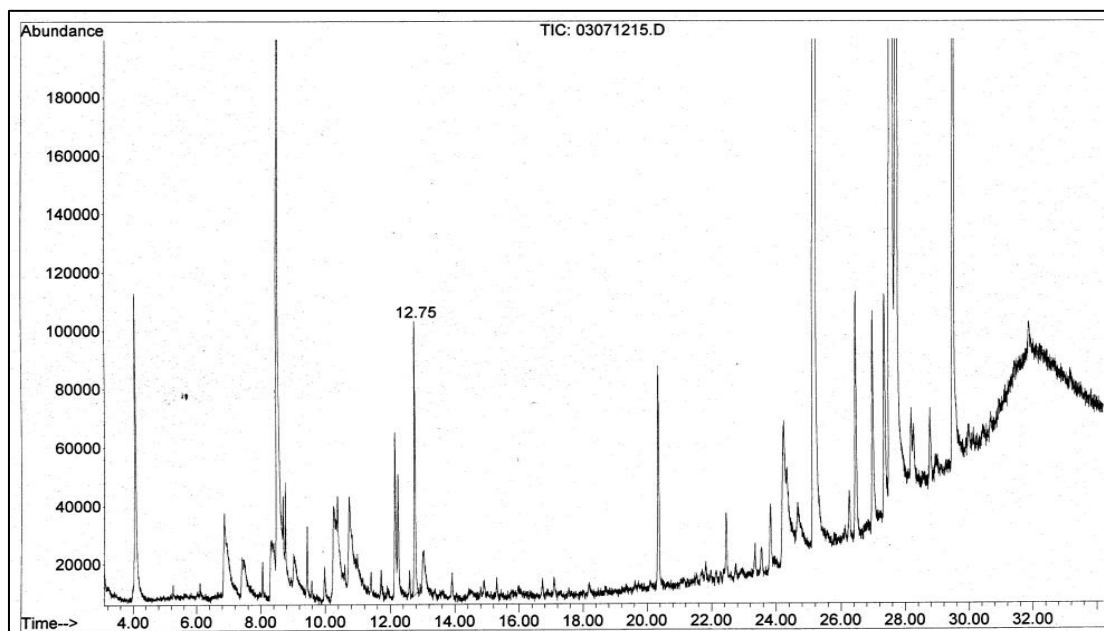
retensi triadimefon. Maka dapat dipastikan bahwa kubis yang digunakan tidak mengandung triadimefon. Karena kubis yang digunakan tidak mengandung triadimefon maka metode yang digunakan untuk perhitungan persen perolehan kembali pada tiap optimasi dilakukan dengan metode penambahan baku (The United State Pharmacopeial Convention, 2008).



Gambar 1. Kromatogram Standar Triadimefon 20 ppm



Gambar 2. Kromatogram Matriks Kubis



Gambar 3. Kromatogram Ekstrak Kubis dengan Penambahan Baku Triadimefon

Pada optimasi pelarut pengestraksi, diantara ketiga pelarut pengestraksi etil asetat, asetonitril, dan aseton, etil asetat merupakan pelarut terpilih karena menghasilkan % rekoverti dan % KV yang paling baik dibandingkan dengan asetonitril dan aseton, seperti terlihat pada tabel 1. Asetonitril memiliki % rekoverti yang memenuhi persyaratan namun memiliki nilai % KV yang tidak memenuhi persyaratan, yaitu $>11\%$. Hal ini dapat disebabkan karena penambahan NaCl yang tidak jenuh air, sehingga pada saat filtrat ditambah NaCl, fase organik, yaitu asetonitril, tidak terpisah dari air seluruhnya, masih terdapat fase organik yang campur dengan fase air, sehingga triadimefon yang terlarut dalam fase organik tersebut tidak tertarik ke fase

organik secara sempurna dan menyebabkan hasil ekstraksi yang kurang presisi dilihat dari nilai % KV yang besar. Selain itu metode ini digunakan untuk analisis rutin triadimefon sehingga harus dapat menyajikan metode yang optimal, valid, mudah dilaksanakan, ekonomis, efisien dan aman. Asetonitril mempunyai biaya analisis yang lebih mahal dibanding etil asetat dan pada proses penguapan ekstrak, ekstrak dengan pelarut asetonitril membutuhkan waktu penguapan yang lebih lama dibandingkan dengan etil asetat. Selain itu asetonitril mempunyai toksisitas yang sangat tinggi dan bersifat karsinogenik, yang tidak dimiliki etil asetat (Sweetman, 2009). Berdasarkan hasil tersebut maka dipilih pelarut pengestraksi etil asetat untuk analisis selanjutnya.

Tabel 1. Optimasi Pelarut Pengekstraksi Triadimefon dengan Waktu Ekstraksi 10 Menit

Pelarut Pengekstraksi	Area	Area standar 20,0 ppm	% Rekoveri	Rata-rata % Rekoveri
Asetonitril	2589878	3700217	70,00 %	81,19 %
	2383815	2882472	82,72 %	
	3360709	3700217	90,84 %	
			SD = 10,50	
			% KV = 12,93 %	
Etil asetat	2411944	2882472	83,66 %	84,04 %
	3097040	3700217	83,71 %	
	2448465	2882472	84,75 %	
			SD = 0,62	
			% KV = 0,74 %	
Aseton	1558460	2882472	54,06 %	58,13 %
	2182901	3700217	59,00 %	
	2268678	3700217	61,34 %	
			SD = 3,72	
			% KV = 6,40 %	

Keterangan : SD = standar deviasi % KV = rata-rata standar deviasi

Pada optimasi waktu ekstraksi dilakukan dengan cara sonikasi dengan waktu sonikasi 5 menit, 10 menit, dan 15 menit. Ekstraksi dengan waktu 10 menit menghasilkan rata-rata % rekoveri dan % KV paling baik dibandingkan waktu ekstraksi 5 menit dan 15 menit, seperti terlihat pada tabel 2. Waktu ekstraksi 5 menit menghasilkan rata-rata % rekoveri yang lebih rendah dibandingkan dengan waktu ekstraksi 10 menit dapat disebabkan kurangnya waktu getaran ultrasonik untuk melarutkan analit dalam pelarut pengekstraksi, yaitu etil asetat, sehingga persen perolehan kembalinya menjadi lebih kecil (Zhang L., *et al.*, 2009). Sedangkan untuk waktu ekstraksi 15 menit juga menghasilkan rata-rata % rekoveri lebih rendah dibanding waktu ekstraksi 10 menit dapat disebabkan semakin lama waktu sonikasi maka dapat meningkatkan

permeabilitas jaringan, sehingga ekstrak tanaman dapat berdifusi keluar sel dan mengakibatkan pecah atau rupturnya dinding sel matriks, yaitu kubis, sehingga dapat meningkatkan jumlah pengotor atau impuritis dan mengganggu rekoveri dari analit. Selain itu, penurunan % rekoveri dengan semakin lamanya waktu sonikasi dapat disebabkan karena hilangnya analit atau pelarut akibat penguapan atau karena rusaknya analit akibat panas yang dihasilkan ultrasonik (Zhang L., *et al.*, 2009; Zhang J., *et al.*, 2011; Qin L., *et al.*, 2012). Berdasarkan hasil tersebut maka dipilih waktu ekstraksi 10 menit untuk analisis selanjutnya.

Tabel 2. Optimasi Waktu Ekstraksi dengan Pelarut Pengekstraksi Etil Asetat

Pelarut Pengekstraksi	t (menit)	Area	Area standar 20,0 ppm	% Rekoveri	Rata-rata % Rekoveri
Etil Asetat	5	2397193	3618686	66,24 %	79,70 %
		2627034	3618686	72,57 %	
		2469929	2817333	87,67 %	
		2601767	2817333	92,33 %	
	SD = 12,32 % KV = 15,46 %				84,36 %
	10	2411944	2882472	83,66 %	
		3097040	3700217	83,71 %	
		2448465	2882472	84,75 %	
		3086797	3618686	85,30 %	
	SD = 0,81 % KV = 0,96 %				67,70 %
	15	2404136	3618686	66,44 %	
		1404623	2090695	67,18 %	
		2439418	3618686	67,43 %	
		2336598	3349324	69,75 %	
	SD = 1,43 % KV = 2,11 %				

Keterangan : t = waktu ekstraksi (menit)

Setelah terpilihnya pelarut pengekstraksi, yaitu etil asetat dan waktu ekstraksi 10 menit, maka tahap selanjutnya adalah optimasi jumlah ekstraksi dengan tujuan untuk mengetahui berapa kali sampel diekstraksi untuk mendapatkan perolehan kembali triadimefon yang paling optimal. Pada penelitian ini dilakukan optimasi satu kali ekstraksi dan dua kali ekstraksi dengan hasil seperti terlihat pada tabel 3. Untuk dua kali ekstraksi, karena filtrat yang diperoleh lebih banyak, maka tidak memungkinkan diuapkan dengan gas N₂ karena gas yang dibutuhkan banyak dan waktu yang dibutuhkan juga lama sehingga tidak efisien. Maka dilakukan penguapan filtrat dengan rotavapor pada suhu 40⁰ C hingga kering lalu ekstrak dalam labu rotavapor dilarutkan dengan

aseton untuk disuntikkan ke KG-SM. Pada pengulangan ekstraksi, rata-rata % rekoveri yang dihasilkan besar dan jauh melebihi persyaratan yang telah ditentukan, yaitu >110 %, hal ini dapat disebabkan karena pada pengulangan jumlah ekstraksi, sampel disonikasi sebanyak dua kali masing-masing selama 10 menit, sehingga semakin lama sampel disonikasi maka semakin banyak pula impuritis atau pengotor yang berasal dari matriks kubis sehingga dapat mempengaruhi besar % rekoveri triadimefon dan menjadi lebih besar, yaitu >100 % (Qin L., *et al.*, 2012).

Tabel 3. Optimasi Jumlah Ekstraksi dengan Pelarut Pengekstraksi Etil Asetat selama 10 menit

Pelarut Pengekstraksi	Waktu Ekstraksi	Replikasi Ekstraksi	Area	Area standar 20 ppm	% Rekoveri	Rata-rata % Rekoveri
Etil asetat	10 menit	1 kali	2411944	2882472	83,66 %	84,04 %
			3097040	3700217	83,71 %	
			2448465	2882472	84,75 %	
						SD = 0,62
						% KV = 0,74 %
		2 kali	4666739	3976676	117,38 %	121,73 %
			6396393	5345500	119,65 %	
			6850206	5345500	128,17 %	
						SD = 5,69
						% KV = 4,67 %

KESIMPULAN

Metode ekstraksi yang optimal untuk mengekstraksi triadimefon pada kubis yaitu dengan menggunakan pelarut pengekstraksi etil asetat selama 10 menit dengan jumlah ekstraksi sebanyak satu kali ekstraksi.

SARAN

Berdasarkan pada hasil yang diperoleh dalam penelitian ini, maka disarankan untuk analisis rutin residu triadimefon dalam sayur kubis dengan metode KG-SM dapat menggunakan metode ekstraksi dengan pelarut pengekstraksi etil asetat selama 10 menit sebanyak satu kali ekstraksi.

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih penulis sampaikan pada Project Grant Fakultas Farmasi Universitas Airlangga 2012.

DAFTAR PUSTAKA

- Adisarwanto, T. 2011. Strategi peningkatan produksi kedelai sebagai upaya untuk memenuhi kebutuhan di dalam negeri dan mengurangi impor. *Pengembangan Inovasi Pertanian* 3(4) : 319-331.
- Al-Saleh, I., Al-Doush., A. Echeverria, Q. 1999. Residues of pesticide in grains locally grown in Saudi Arabia. *Bulletin Environmental Contamination and Toxicology*. Springer-Verlag New York Inc., 63 : 451-459.
- Anonim, 1998. *Guideline on Good Plant Protection Practice Vegetable*

- Brassica PP 2/7 (1) English*. Paris : European and Mediterranean Plant Protection Organization.
- Anonim, 2006. *Reregistration Eligibility Decision (RED) for Triadimefon and Tolerance Reassessment for Triadimenol*. USA : United State Environmental Protection Agency.
- Apriyantono, A. 2001. *Keputusan Menteri Pertanian tentang Syarat dan Tata Cara Pendaftaran Pestisida*, No.434.1.Jakarta : Menteri Pertanian.
- Balai Pusat Statistik RI. 2009. Luas Panen, Produksi dan Produktivitas Kubis.http://www.bps.go.id/tab_sub/view.php?tabel=1&daftar=1&id_subyek=55¬ab=16, diakses tanggal : 22 Desember 2011.
- Bayer Cropscience. 2009. *Crop Compendium*.
<http://compendium.bayercropscience.com/BAYER/CropScience/CropCompendium/BCSCropComp.nsf/id/triadimefon.htm>, diakses tanggal : 7 Desember 2011.
- Burhanuddin, 2009. Penyakit karat *Puccinia polysora* Underw (Uredinales : Pucciniaceae) pada tanaman jagung dan pengendaliannya. *Prosiding Seminar Ilmiah dan Pertemuan Tahunan PEI dan PFI XVIII Komda Sul-sel*, hal.281-289.
- Chen, C., Qian, Y., Chen, Q., Tao, C., Li, C., and Li, Y. 2011. Evaluation of pesticide residues in fruits and vegetables from Xiamen, China. *Food Control*, No. 22, p. 1114-20.
- Hirahara, Y., Kimura, M., Inoue, T., Uchikawa, S., Otani, S., Haganuma, A., Matsumoto, N., Hirata, A., Maruyama, S., Iizuka, T., Ukyo, M., Ota, M., Hirose, H., Suzuki, S., and Uchida, Y. 2005. Validation of multiresidue screening methods for the determination of 186 pesticides in 11 agricultural products using gas chromatography (GC). *Journal of Health Science*, Vol. 51, No. 5, p. 617-627.
- Lehotay, S.J., Kok, A.D., Hiemstra, M., and Bodegraven, P.V., 2005. Validation of a fast and easy method for the determination of residues from 229 Pesticides in fruits and vegetables using gas and liquid chromatography and mass spectrometric detection. *Journal of AOAC International*, Vol. 8, No. 2, p. 595-614.
- Lesueur, C., and Gartner, M., 2009. Routine identification and quantification of pesticide multiresidues in fruit and vegetable samples with full scan, SIM and deconvolution reporting

- software. *Nutrition*, Vol. 29/NR. 11, p. 466-471.
- Parada, A.P., Colazzo, M., Besil, N., Dellacassa, E., Cesio, V., Heinzen, H., Alba, A.R.F., 2011. Pesticide residues in natural products with pharmaceutical use : Occurrence, analytical advance and perspectives. *Pesticides in the Modern World-Trends in Pesticides Analysis*, pp. 357-390.
- Qin, L., Kang, W., Zhang, Z., Qi, Y., Wang, F., 2012. Ultrasonic-assisted extraction flavonoids and ability to scavenge 1,1-dihenyl 2-picrylhydrazyl (DPPH) radicals from medlar (a Miller) leaves and fruits. *Journal of Medicinal Plants Research*, Vol. 6, pp. 3295-3300.
- Salama, A.K., Al-Rokaibah, A.A., Al-Ghomiz, N.M., and Soliman, S.A., 1997. Persistence of triadimefon residue in vegetable fruit grown in green house : A study demonstrating hazard of pesticide misuse in Saudi Arabia. *J. King Saud Univ.*, Vol. 9, Agric. Sci (1), pp. 177-186.
- Sannino, A., Bandini, M., and Bolzoni, L., 1999. Multiresidue determination of 19 fungicide in processed fruits and vegetables by cappilary gas chromatography after gel permeation chromatography. *Journal of AOAC International*, Vol. 82, No. 5, p.1229-1238.
- Skoog, D.A., West D.M., and Holler, F.J., 1998. *Fundamental of Analytical Chemistry*, Ed.6th, Orlando : Saunders College Publishing, p. 563-569.
- Sudjadi, M., dan Supriyati, Y., 2006. Perbaikan Teknologi Produksi Kacang Tanah di Indonesia. *Buletin Agrobio* 4(2) : 62-68.
- Supelco, 1997. *Solid Phase Extraction of Pesticide from Fruits and Vegetables, for Analysis by KG or KCKT*. Sigma-Aldrich Co.
<http://www.sigmaaldrich.com/Graphic/s/Supelco/objects/4600/4532.pdf>, diakses tanggal : 3 Desember 2011.
- Sweetman, S.C., 2009. *Martindale The Complete Drug Reference*, Ed.^{36th}, London : Pharmaceutical Press, p. 2034.
- Tan, G.H., & Chai, M.K., 2011. Sample preparation in the analysis of pesticide residue in food by chromatographic techniques. *Strategies for Pesticide Analysis*, p. 27-58.
- Zhang, J., Gao, H., Peng, B., Li, S., Zhou, Z., 2011. Comparison of the performance of conventional, temperature-controlled, and ultrasound-assisted ionic liquid dispersive liquid-liquid microextraction combined with high-

performance liquid chromatography in analyzing pyrethroid pesticides in honey samples. *Journal of Chromatography A*. No. 1218, pp. 6621-6629.

Zhang, L., Shan, Y., Tang, K., Putheti, R., 2009. Ultrasound-assisted extraction flavonoids from (*Nelumbo nuficera* Gaertn) leaf and evaluation of its anti-fatigue activity. *International Journal of Physical Sciences*, Vol. 4, pp. 418-422.

