

Analisis Residu Klorpirifos pada Tanah dan Validasinya

Asep Kurnia

Balai Penelitian Lingkungan Pertanian

Jl. Raya Jakenan-Jaken Km 5. Pati

*Alamat korespondensi: asepe_balingtan@yahoo.co.id

ABSTRACT

Analysis of chlorpyrifos residues on soil and its method validation

Chlorpyrifos is an insecticide active ingredient that is still widely used by farmers to control pests in various commodities. However, its presence in agricultural land can cause pollution to soil and water. Therefore, it is necessary to continuously develop effective methods in analysing the residual content in the soil. The aims of this study was to find out the presence of chlorpyrifos residues in soil samples and to validate the analytical methods used. The result showed that soil samples did not contain pesticide residues of chlorpyrifos active ingredient. Correlation coefficient value showed the performance of the method used for the measured concentration range was very good. Precision value was not accepted so that the method cannot be used as a fixed method in the laboratory as well as the accuracy value was not accurate. Based on the LOD calculation, the measurement of analytes in the sample in the table still gave a significant response. Based on the calculation of LOQ, the measurement results in the table did not meet the criteria of accurate and precise.

Keywords: Residue, Chlorpyrifos, Soil

ABSTRAK

Klorpirifos merupakan bahan aktif insektisida yang masih banyak digunakan oleh petani untuk mengendalikan hama pada berbagai komoditas. Akan tetapi keberadaannya di lahan pertanian dapat menimbulkan pencemaran terhadap tanah maupun air. Oleh karena itu perlu untuk terus mengembangkan metode yang efektif dalam menganalisis kandungan residunya dalam tanah. Tujuan penelitian ini adalah untuk mengetahui adanya residu klorpirifos pada contoh tanah yang diambil dan validasi terhadap metode analisis yang digunakannya. Hasil penelitian menunjukkan bahwa sampel tanah tidak mengandung residu pestisida berbahan aktif klorpirifos. Nilai koefisien korelasi menunjukkan kinerja metode yang digunakan untuk rentang konsentrasi yang diukur sangat baik. Nilai presisi tidak diterima sehingga metode tersebut tidak bisa digunakan sebagai metode tetap pada laboratorium dan nilai akurasi tidak diterima sehingga metode yang digunakan tidak akurat. Berdasarkan hasil perhitungan LOD pengukuran analit dalam sampel pada tabel masih memberikan respon signifikan. Berdasarkan perhitungan LOQ hasil pengukuran pada tabel tidak memenuhi kriteria cermat dan seksama.

Kata Kunci: Residu, Klorpirifos, Tanah

PENDAHULUAN

Pestisida merupakan bahan yang dipercaya dapat menurunkan dengan cepat populasi hama, gulma atau organisme pengganggu tanaman lainnya. Pada prakteknya petani masih menggunakan pestisida secara berlebihan, meskipun pengendalian

hama terpadu yang mengisyaratkan penggunaan pestisida secara bijaksana sudah dikenal dan bahkan sudah banyak yang menerapkan. Tingkat penggunaan insektisida pada tanaman pangan selama 25 tahun terakhir mengalami peningkatan 20 kali (Direktorat Pupuk dan Pestisida, 2012). Jenis insektisida yang sering digunakan di Indonesia yaitu

golongan organofosfat hingga mencapai 22,29% karena mempunyai daya basmi kuat dan cepat (Ardiwinata & Nursyamsi, 2012).

Penggunaan pestisida sangat bermanfaat khususnya di bidang pertanian, akan tetapi penggunaan yang terlalu sering dan berlebih meninggalkan residu. Pestisida yang digunakan pada tanaman dapat terserap tanaman dan terbawa oleh hasil panen berupa residu pestisida yang dapat dikonsumsi oleh konsumen melalui makanan. Residu pestisida tersebut tidak saja berasal dari bahan pestisida yang diaplikasikan, namun juga berasal dari penyerapan akar dari dalam tanah, terutama pada tanaman yang dipanen umbinya (Soejitno & Ardiwinata, 2000). Kadar residu pestisida dalam tanah akan dipengaruhi oleh sifat-sifat tanah.

Residu pestisida untuk golongan organofosfat (klorpirifos) masih diperbolehkan ada di dalam tanah dalam konsentrasi yang telah ditentukan. Pestisida klorpirifos dapat bertahan cukup lama dalam tanah sekitar 60 sampai 120 hari dan bahkan ada yang bertahan sekitar dua minggu sampai lebih satu tahun, tergantung iklim dan kondisi lainnya (Connel & Miller, 1995). Residu pestisida menimbulkan efek yang bersifat tidak langsung terhadap konsumen, namun dalam jangka panjang dapat menyebabkan gangguan kesehatan diantaranya berupa gangguan pada syaraf dan metabolisme enzim. Residu pestisida yang terbawa bersama makanan akan terakumulasi pada jaringan tubuh yang mengandung lemak. Akumulasi residu pestisida ini pada manusia dapat merusak fungsi hati, ginjal, sistem syaraf, menurunkan kekebalan tubuh, menimbulkan cacat bawaan, alergi dan kanker. Dengan demikian, kadar residu pestisida dalam tanah merupakan sesuatu yang harus terus dipelajari sehingga upaya pencegahan terhadap bahaya yang lebih buruk dari residu pestisida dapat diatasi (WHO, 2000).

Klorpirifos adalah insektisida golongan organofosfat yang bersifat non sistemik yang bekerja ketika terjadi kontak dengan kulit, termakan, dan terhirup. Penerapan klorpirifos pada bibit dan tumbuhan dilakukan dengan penyemprotan langsung atau tidak langsung. Klorpirifos adalah kristal putih yang memiliki bau yang tajam, yang tidak bercampur dengan air tapi bercampur dengan liquid berminyak. Penggunaan utama klorpirifos adalah mengontrol berbagai jenis hama pertanian dan hama rumah tangga (Blattellidae, Muscidae, dan Isoptera), serta larva dalam air (Stenersen, 2004).

Tujuan eksperimen ini adalah untuk mengetahui adanya residu klorpirifos pada contoh tanah yang diambil dan validasi terhadap metode analisis yang digunakannya.

BAHAN DAN METODE

Preparasi dan Ekstraksi Sampel

Sebanyak 50 g sampel tanah ditimbang delapan kali dan masing-masing dimasukkan ke dalam labu Erlenmeyer 250 ml. Kemudian larutan standar klorpirifos 0,1 ml dimasukkan ke dalam tujuh labu Erlenmeyer yang berisi sampel tanah, satu sampel yang tidak diberi larutan standar merupakan blanko. Setelah itu, pelarut aseton ditambahkan sebanyak 99,7 ml.

Sampel yang telah ditambah pelarut aseton di-*shaker* selama 30 menit dengan kecepatan 150 rpm. Hasil ekstraksi disaring menggunakan cawan Goch yang telah diberi kertas saring dan bubuk celite. Hasil saringan dikeringkan menggunakan rotary evaporator. Residu yang ada dalam labu bulat diencerkan menggunakan aseton sebanyak 8 ml, untuk menghilangkan kandungan air dalam contoh ditambahkan 3 g natrium sulfat (Na_2SO_4) ke dalam labu bulat. Contoh kemudian dipindahkan ke dalam tabung reaksi dan ditambahkan aseton sampai volume 10 ml.

Pengukuran dengan *Gas Chromatography*

Sampel yang ada dalam tabung reaksi diambil, kemudian dimasukkan ke dalam botol vial sampai leher vial, selanjutnya diinjeksi ke dalam *Gas Chromatography* (GC) untuk dilakukan pengukuran. GC yang digunakan adalah Shimadzu 2014 yang dilengkapi dengan detektor ECD dan kolom kapiler 30 m. Suhu yang digunakan adalah suhu tetap dimana injektor 250°C, kolom 230°C dan detektor 250°C. Fase gerak yang digunakan adalah nitrogen dan fase diam dimetil polisiloksan.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil Pengukuran *Gas Chromatography*

Hasil dari pengukuran sampel menggunakan GC didapatkan sampel tanah sebagai blanko (IKM 0) tidak mengandung pestisida klorpirifos dengan nilai ppm kurva -0,0592 (Tabel 1). Pada tiga sampel (IKM 1, IKM 2, IKM 3) yang di-*sipike* standar klorpirifos 0,2 ppm didapatkan hasil ppm kurva berturut-turut 0,0803, 0,0618, dan 0,0512.

Ketiga sampel tersebut digunakan untuk mengetahui nilai presisi dan akurasi dari metode yang digunakan. Validasi terhadap suatu metode analisa menjadi faktor penting karena metode analisa yang telah dibuktikan validasinya maka hasil pengukurannya bisa dipertanggungjawabkan dan dipergunakan sebagai landasan dalam perhitungan berikutnya. Menurut Harmita (2004) beberapa parameter dalam melakukan verifikasi meliputi presisi, akurasi, linearitas, LOD, LOQ dan estimasi ketidakpastian.

Tabel 1. Hasil pengukuran sampel menggunakan *Gas Chromatography*.

Kode contoh	Waktu retensi	Area	Ppm kurva
IKM 0	0,00	0,00	-0,0592
IKM 1	7,544	16903,2	0,0803
IKM 2	7,546	14659,1	0,0618
IKM 3	7,549	13375,7	0,0512

Linearitas

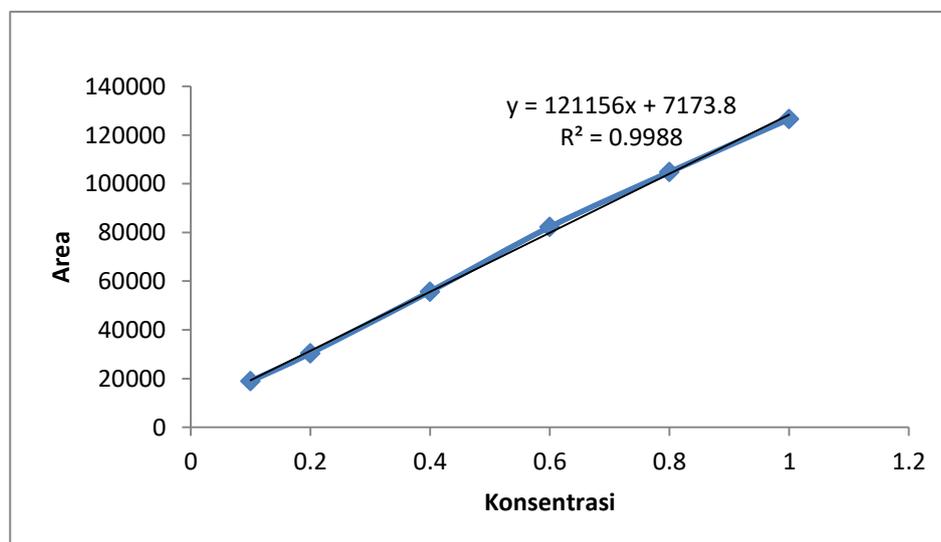
Perhitungan nilai linearitas dilakukan dengan mengukur larutan standar klorpirifos yang konsentrasinya dibuat menjadi enam deret yaitu 1

ppm, 0,8 ppm, 0,6 ppm, 0,4 ppm, 0,2 ppm, dan 0,1 ppm (Tabel 2; Gambar 1).

Tabel 2. Pengukuran larutan standar untuk perhitungan linearitas.

Larutan standar	C (ppm)	Area
1	1	126562
2	0,8	104781
3	0,6	82240,4
4	0,4	55726,9
5	0,2	30397,1
6	0,1	18918,3
Slope		121155,789
Intercept		7173,792329
R		0,998838503
R		0,999419083

Hasil pada Gambar 1 menunjukkan grafik yang linier dimana hubungan antara konsentrasi dan area berbanding lurus selama rentang konsentrasi (jangkauan kerja). Nilai koefisien korelasi yang didapat adalah 0,998 mendekati satu dan sesuai dengan syarat keberterimaan yaitu >0,997 (Harmita, 2004) yang artinya kinerja metode yang digunakan untuk rentang konsentrasi yang diukur sangat baik.



Gambar 1. Kurva kalibrasi standar.

Presisi

Nilai presisi dapat dicari menggunakan data pengukuran sampel yang telah di-*spike* dengan larutan standar klorpirifos 0,2 ppm. Sampel yang digunakan berupa tanah yang diambil dari daerah

Jaken, Pati dengan dibuat tiga ulangan (IKM 1, IKM 2, IKM 3) (Tabel 3). Hasil pada Tabel 3 menunjukkan bahwa metode uji yang digunakan pada penentuan analisis residu pestisida dalam sampel tanah dengan Gas Chromatography tidak

memiliki ketelitian yang baik karena tidak memenuhi syarat nilai %RSD yang diterima yaitu $\%RSD < 2/3 \text{ SD Horwitz}$, sehingga dapat disimpulkan bahwa metode tersebut tidak bisa digunakan sebagai metode tetap pada laboratorium.

Tabel 3. Pengukuran nilai presisi.

Kode contoh	C sampel	C standar yang ditambahkan	C Spike	% Rec
IKM 1	0	0,2	0,0161	8,05
IKM 2	0	0,2	0,0124	6,2
IKM 3	0	0,2	0,0102	5,1
Rata-rata			0,0129	
Standar Deviasi (SD)			0,002982	
% RSD			0,231133	

Akurasi

Akurasi dapat dicari menggunakan data pengukuran sampel yang telah di-*spike* dengan larutan standar klorpirifos 0,2 ppm. Sampel yang digunakan berupa tanah yang diambil dari daerah Jaken, Pati dengan dibuat tiga ulangan (IKM 1, IKM 2, IKM 3) (Tabel 4). Hasil yang diperoleh untuk sampel tanah menunjukkan bahwa persen perolehan kembali (*recovery*) yaitu 6,45. Nilai akurasi tidak dapat diterima karena tidak sesuai batas keberterimaan yaitu 70-120% sehingga dapat disimpulkan bahwa metode tersebut tidak akurat untuk analisis residu pestisida.

Batas Deteksi dan Limit Deteksi

Batas deteksi dan limit deteksi dapat dicari menggunakan data pengukuran sampel yang telah

di-*spike* dengan larutan standar klorpirifos 0,2 ppm. Sampel yang digunakan berupa tanah yang diambil dari daerah Jaken, Pati dengan dibuat tiga ulangan (IKM 1, IKM 2, IKM 3) (Tabel 5). Nilai Limit of Detection (LOD) sebesar 0,008944831 menunjukkan bahwa jumlah terkecil analit dalam sampel yang dapat dideteksi masih memberikan respon signifikan sehingga dapat disimpulkan bahwa hasil pengukuran analit dalam sampel pada table masih memberikan respon signifikan karena nilainya lebih dari 0,008944831. Nilai Limit of Quantitation (LOQ) sebesar 0,029816103, nilai tersebut menunjukkan kuantitas terkecil analit dalam sampel pada table yang masih memenuhi kriteria cermat dan seksama sehingga dapat disimpulkan bahwa hasil pengukuran tidak memenuhi kriteria cermat dan seksama karena kurang dari 0,029816103.

Tabel 4. Pengukuran nilai akurasi.

Kode contoh	C sampel	C standar yang ditambahkan	C Spike	% Rec
IKM 1	0	0,2	0,0161	8,05
IKM 2	0	0,2	0,0124	6,2
IKM 3	0	0,2	0,0102	5,1
Rata-rata			0,0129	
Standar Deviasi (SD)			0,002982	
% RSD			0,231133	
SD Horwitz			30,79673	
2/3 SD Horwitz			20,53115	
%Recovery			6,45	
Batas Keberterimaan			70-120%	

Tabel 5. Pengukuran batas deteksi dan limit deteksi.

Kode contoh	C sampel	C standar yang ditambahkan	C Spike	% Rec
1	0	0,2	0,0161	8,05
4	0	0,2	0,0124	6,2
5	0	0,2	0,0102	5,1
Rata-rata			0,0129	
Standar Deviasi (SD)			0,00298161	
LOQ=10xSD			0,029816103	
LOD=3xSD			0,008944831	

SIMPULAN

Sampel tanah tidak mengandung residu pestisida berbahan aktif klorpirifos. Nilai koefisien korelasi menunjukkan kinerja metode yang digunakan untuk rentang konsentrasi yang diukur sangat baik. Nilai presisi tidak diterima sehingga metode tersebut tidak bisa digunakan sebagai metode tetap pada laboratotium dan nilai akurasi tidak diterima sehingga metode yang digunakan tidak akurat. Berdasarkan hasil perhitungan LOD pengukuran analit dalam sampel pada table masih memberikan respon signifikan. Berdasarkan perhitungan LOQ hasil pengukuran tidak memenuhi kriteria cermat dan seksama.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada semua pihak yang telah membantu penelitian ini sehingga berjalan dengan lancar terutama Sesika, Husna, Monika dan Ani, serta semua pihak di Laboratorium Terpadu Balai Penelitian Lingkungan Pertanian.

DAFTAR PUSTAKA

Ardiwinata, AN, dan D Nursyamsi. 2012. Residu pestisida di sentra produksi padi di Jawa Tengah. *Jurnal Pangan*. 21(1): 39-58.

Connel, DW, and GJ Miller. 1995. *Kimia dan Ekotoksikologi Pencemaran*. Diterjemahkan oleh Y. Koestoer. Indonesia University Press, Jakarta.

Direktorat Pupuk dan Pestisida, 2012. *Pestisida Pertanian dan Kehutanan Tahun 2012*. Direktorat Jenderal Prasarana dan Sarana Pertanian. Kementerian Pertanian Republik Indonesia. 980 hal. 340

Harmita, 2004. Petunjuk pelaksanaan validasi metode dan cara perhitungannya. *Majalah Ilmu Kefarmasian*. 1(3):117-135.

Soejitno, J., dan AN Ardiwinata. 2000. Residu Pestisida pada Agroekosistem Tanaman Pangan. *Risalah Seminar Hasil Penelitian Emisi Gas Rumah Kaca dan Peningkatan Produktivitas Padi di Lahan Sawah*. Bogor 24 April 1999. Hlm. 72-90.

Stenersen, J. 2004. *Chemical Pesticides: Mode of Action and Toxicology*. CRC Press, Boca Raton. 276 p.

WHO (World Health Organization). 2000. *Bahaya Bahan Kimia pada Kesehatan Manusia dan Lingkungan (Hazardous Chemicals in Human and Environmental Health)*. Diterjemahkan oleh P. Widyastuti dan M. Ester. CV. EGC Penerbit Buku Kedokteran, Jakarta.