

**PENENTUAN SIPERMETRIN DAN PERMETRIN SEBAGAI RESIDU PESTISIDA  
DALAM KUBIS SECARA HPLC.**

Umilati Loekman, Hamzar Suyani, Edison Munaf dan Rahmiana Zein  
Jurusan Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Andalas, Padang

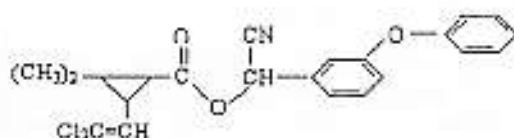
**ABSTRACT**

A reversed-phase HPLC method has been developed for the simultaneous determination of pesticides residue in vegetable and fruit. Cypermethrin and permethrin were type of insecticides in cabbage which has been analyzed. The optimum condition of simultaneous determination of pesticides residue in the sample were the UV absorbance at 269 nm, the mobile phase consist of acetonitril : water (60:40 V/V) and the flow rate was 1 mL/min. The limit of detection of the method were 0.71 and 0.60 mg/L for cypermethrin and permethrin. The method were applied to determine residues of cypermethrin and permethrin from cabbage. The amount of pesticide in the sample was 2.08 mg/kg for cypermethrin, while permethrin was not detectable. Relative standard deviation was 3.65 % for six (n=6) replications.

**PENDAHULUAN**

Residu pestisida dalam makanan sangat penting ditentukan untuk menentukan kualitas makanan. Beberapa negara telah meningkatkan kontrol terhadap residu pestisida dalam makanan apakah kandungan telah melewati dari limit yang ditetapkan dalam peraturan suatu negara. Campuran beberapa pestisida dari golongan organofosfat dan karbamat dapat ditentukan secara simultan dengan metoda gabungan antara ekstraksi fasa padat (SPE) dan *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC), penelitian ini telah dilakukan untuk penentuan multi residu pestisida dalam anggur<sup>1</sup>.

Sipermetrin merupakan insektisida piretroid sintetis yang telah diformulasikan dengan berbagai merek. Struktur molekul dari insektisida ini dapat dilihat pada Gambar 1.

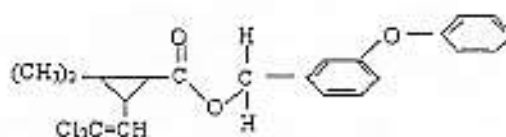


Gambar 1. Struktur molekul sipermetrin.

Beberapa formulasi yang mengandung komponen sipermetrin adalah Ripcord 5 EC yang mengandung 50 g sipermetrin per L, Arrivo 3 EC, Cymbus 5 EC dan Sherpa 5 EC. Sipermetrin dapat mengendalikan hama pada tanaman cabai, kedelai dan kubis. Insektisida ini mempunyai aktifitas yang rendah terhadap manusia, mamalia dan burung tetapi cukup toksik terhadap ikan atau organisme air<sup>2</sup>. Sipermetrin stabil terhadap cahaya dan oksigen,

tetapi mudah terdegradasi dalam tanah dan tidak dapat dilacak pengaruhnya terhadap mikroflora dan mikrofauna. Nilai batas maksimum residu (BMR) sipermetrin dalam kubis 0,50 mg/kg.

Permetrin merupakan insektisida piretroid sintetis yang telah diproduksi dengan berbagai merek. Formulasi yang diperdagangkan berupa Ambus 2 EC, Corsoir 10 EC, dan Dessin 5 EC. Struktur molekul dari permetrin pada Gambar 2.



Gambar 2. Struktur molekul permetrin.

Permetrin berfungsi untuk mengendalikan hama pada tanaman kedelai, lada dan kubis. Insektisida ini dapat mengendalikan hama perusak daun<sup>3</sup>. Kandungan senyawa aktif pestisida dari golongan piretroid dan fosfat yakni campuran permetrin dan fenitrothion dapat ditentukan secara HPLC dengan menggunakan fasa gerak asetonitril : metanol : air (70 : 15 : 15 V/V). Dari hasil penelitian didapatkan recoveri > 98% pada konsentrasi masing-masing  $10^{-5}$  M dan koefisien korelasi 0,998 dan 0,997<sup>4</sup>.

Penentuan pestisida biasanya dilakukan dengan metoda kromatografi gas atau kromatografi cair tergantung pada kepolaran, sifat mudah menguap dan resiko terjadinya dekomposisi pada temperatur tinggi. Pada umumnya tidak dapat langsung karena kandungannya dalam sampel terlalu rendah dan

komplek. Prinsip ekstraksi fasa padat digunakan untuk prekonsentrasi pestisida dalam jumlah runoff sebelum diinjeksikan ke dalam kolom kromatografi. Beberapa pestisida dari golongan berbeda yang digunakan dalam satu sampel dapat dianalisis secara langsung dengan menggunakan HPLC. Pestisida dari golongan karbamat, fosfat, klor dan piretroid dapat dianalisis secara serentak dengan metode HPLC menggunakan kolom  $C_{18}$ .

## METODOLOGI

### Peralatan

Peralatan yang digunakan adalah HPLC Shimadzu 10 AV yang terdiri dari pompa (LC-10ATVP Shimadzu), detektor UV-Vis (SPD-10ATVP Shimadzu), *Loop injector Rheodyne* (20  $\mu$ L), kolom  $C_{18}$  Shim Pack CLC (15 cm x 4,6 mm) dan *recorder* (Graphic 1000 Lyod). Data absorbansi unit (AU) dari *detector* dialah oleh *recorder* menjadi kromatogram, spektrofotometer UV-Vis S1000 Secoman untuk menentukan panjang gelombang, neraca analitik, pipet takar (200-1000  $\mu$ L), rotavapor (R-124 Buchi), Water Bath (B-480 Buchi), Sonic vakum (Branson 2210), *blender*, sentrifus, alat-alat gelas dan pisau.

### Bahan

Bahan-bahan kimia yang digunakan adalah: asetonitril (p.a Merek), aseton (p.a Merek), diklorometana (p.a Merek), petroleum eter (p.a Merek),  $H_2O$ , sipermetrin (Ripcord 5 EC, Cynamid) dan permetrin (Ambush 2 EC, Zeneca).

Penentuan panjang gelombang serapan maksimum sipermetrin dan permetrin. Larutan sipermetrin dan permetrin dengan konsentrasi 10 mg/L dimasukkan ke dalam kuvet yang tersedia ditentukan panjang gelombang serapan maksimum dengan alat spektrofotometer UV-Vis. Penentuan waktu retensi masing-masing komponen dengan variasi komposisi fasa gerak dan kecepatan alir.

Larutan fasa gerak asetonitril : air dengan perbandingan (70 : 30, 60 : 40, 50 : 50, 40 : 60, dan 30 : 70 V/V) yang telah dihilangkan gasnya dengan vakum sonic dialirkan terus dengan kecepatan alir tertentu (0,5 mL/menit; 1,0 mL/menit; 1,5 mL/menit) kemudian diinjeksikan larutan sipermetrin dan permetrin yang masing-masing konsentrasinya 10 mg/L sebanyak 20  $\mu$ L ke dalam loop sampel, katub diubah dan tekan "run" (waktu awal). Larutan standar didorong oleh fasa gerak ke dalam ODS dan selanjutnya ke detektor UV, pada detektor dapat dilihat nilai absorbansi. Waktu retensi dicatat saat absorbansi komponen turun.

### Pembuatan Kurva Standar Sipermetrin dan Permetrin.

Kurva standar sipermetrin dan permetrin dibuat berdasarkan pengukuran pada panjang gelombang serapan optimum 269 nm. Komposisi fasa gerak asetonitril : air = 60 : 40 (V/V) dan kecepatan alir fasa gerak 1 mL/menit. Konsentrasi masing-masing komponen 2-10 mg/L.

Aplikasi metoda dilakukan untuk menentukan kandungan sipermetrin dan permetrin sebagai residu pestisida dalam sayuran kubis yang diambil secara acak di daerah Komoditi sayuran Padang Luar, Bukit Tinggi. Sampel yang telah dicincang ditimbang sebanyak 20 g dimasukkan ke dalam blender, 30 mL aseton dimasukkan dan dilumat selama 30 detik. Selanjutnya dimasukkan 30 mL diklorometana dan 30 mL petroleum eter dilumat lagi selama 1 menit dan disentrifus selama 3 menit pada 3000 rpm, dipindahkan fasa organik lapisan atas ke dalam labu *rotary evaporator* untuk menguapkan pelarut organik pada temperatur 65  $^{\circ}C$  dan dibiarkan pelarut yang masih ada menguap pada suhu kamar. Hasil penguapan dilarutkan lagi dalam 10 mL asetonitril. Ke dalam larutan dimasukkan karbon aktif dibiarkan selama 5 menit kemudian disentrifus.

Penentuan konsentrasi sipermetrin dan permetrin dilakukan dengan fasa gerak asetonitril : air adalah 60 : 40 V/V dengan kecepatan alir 1 mL/menit dengan detektor UV pada panjang gelombang 269 nm. Untuk penentuan rekoveri digunakan larutan sampel yang telah diketahui konsentrasinya. Ke dalam larutan sampel ditambahkan larutan standar yang konsentrasi 4 mg/L. Konsentrasi campuran dapat dihitung dengan membandingkan konsentrasi larutan standar dengan konsentrasi dalam campuran didapatkan persen rekoveri.

## HASIL DAN DISKUSI

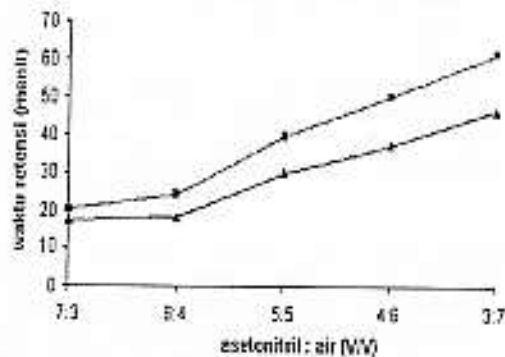
Pengukuran panjang gelombang serapan maksimum dari komponen aktif pestisida; sipermetrin dan permetrin dilakukan dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis S1000 Secoman. Dari hasil pengukuran didapatkan panjang gelombang optimum dari kedua senyawa ini adalah 269 nm. Untuk menentukan waktu retensi sipermetrin dan permetrin dipengaruhi oleh fasa gerak yang digunakan dan kecepatan fasa gerak. Komposisi fasa gerak dan kecepatan alir dapat dilihat pada Gambar 3.

Dari Gambar 3, Gambar 4 dan Gambar 5 dapat dilihat bahwa komposisi fasa gerak dengan perbandingan 60 : 40 (V/V) dan kecepatan alir 1

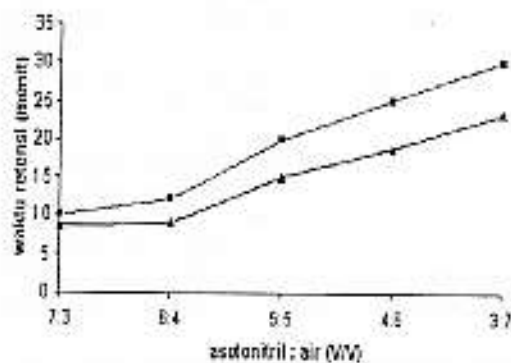
mL/menit merupakan kondisi yang baik digunakan untuk memisahkan dan menentukan komponen aktif pestisida dalam campurannya. Waktu retensi sipermetrin 9,09 menit dan permetrin 12,24 menit. Pada Gambar 6 terlihat pemisahan permetrin dalam residu pestisida.

Persamaan garis regresi dari senyawa sipermetrin dan permetrin dibuat dengan melakukan pengukuran absorbansi dari masing-masing senyawa dalam campurannya dengan konsentrasi pada 2-10 mg/L dengan fasa gerak asetonitril : air = 60 : 40 (V/V) dan kecepatan alir 1 mL/menit.

Dari hasil perhitungan diperoleh persamaan garis regresi dapat dilihat pada Tabel 1. Harga korelasi ( $r$ ) dan koefisien *determination* ( $r^2$ ) yang didapatkan menyatakan bahwa hubungan yang erat antara konsentrasi dan absorbansi juga kurva standar kalibrasi menghasilkan garis yang linier.



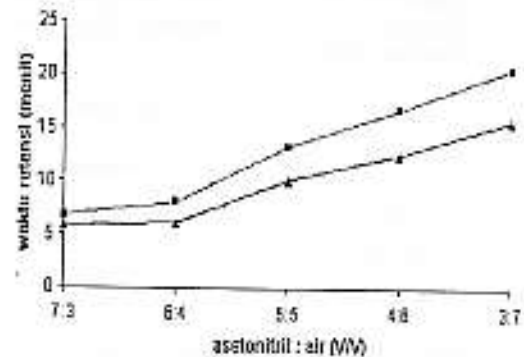
Gambar 3. Kurva hubungan waktu retensi dengan komposisi fasa gerak. Kecepatan alir 0,5 mL/menit,  $\lambda$  269 nm dan konsentrasi masing-masing pestisida 10 mg/L. ▲ sipermetrin, ■ permetrin.



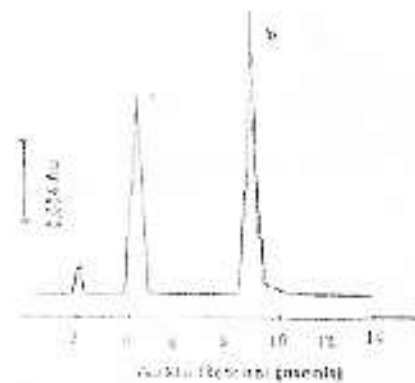
Gambar 4. Kurva hubungan waktu retensi dengan komposisi fasa gerak. Kecepatan alir 1,0 mL/menit,  $\lambda$  269 nm dan konsentrasi masing-masing pestisida, 10 mg/L. ▲ sipermetrin, ■ permetrin.

Nilai ini didapatkan dari pendekatan terhadap persamaan regresi dari masing-masing komponen. Batas deteksi yang diberikan dari metoda HPLC untuk senyawa sipermetrin dan permetrin adalah 0,71 mg/L dan 0,60 mg/L. Berdasarkan dari nilai batas deteksi, metoda ini cukup sensitif untuk penentuan senyawa sipermetrin dan permetrin.

Metoda ini diaplikasikan untuk menentukan sipermetrin dan permetrin dalam sayuran kubis dari hasil peneliti didapatkan kandungan sipermetrin rata-rata 2,08 mg/kg dengan kadar deviasi relatif 3,65% untuk 6 kali perlakuan ( $n=6$ ). Sedangkan komponen permetrin tidak terdeteksi pada sayuran kubis. Perolehan kembali (rekoveri) dengan metoda HPLC untuk senyawa aktif sipermetrin didapatkan 103,03%. Dari nilai rekoveri ini menunjukkan bahwa penentuan konsentrasi sipermetrin cukup akurat dengan menggunakan metoda ini.



Gambar 5. Kurva hubungan waktu retensi dengan komposisi fasa gerak. Kecepatan alir 1,5 mL/menit,  $\lambda$  269 nm dan konsentrasi masing-masing pestisida, 10 mg/L. ▲ sipermetrin, ■ permetrin.



Gambar 6. Kromatogram pemisahan komponen aktif pestisida pada komposisi fasa gerak asetonitril : air (60:40 V/V), kecepatan alir 1,0 mL/menit,  $\lambda=269$  nm a. *unidentified*, b. permetrin.

Tabel 1. Persamaan garis regresi, nilai korelasi dan nilai koefisien *determination* dari sipermetrin dan permetrin

No.	Komponen	Persamaan Regresi	r	R <sup>2</sup>
1	Sipermetrin	$y = 0,00309x - 0,00045$	0,9984	0,9968
2	Permetrin	$y = 0,01176x - 0,00173$	0,9983	0,9966

## DAFTAR KEPUSTAKAAN

1. P. C. Cabras, M. Tuberoso, Melis and G. M. Martini. Multiresidu Method for Pesticide determination in wine by high performance liquid Chromatography. *J. Agric. Food Chem.*, 40: 817-819 (1992).
2. Klassen. C.D, M.O. Amdur and J. Doull. *Toxicology*. 3<sup>rd</sup> ed. Maemilan Publishing Company, New York (1986).
3. Anonim. *Pestisida untuk Pertanian dan Kelautan*. Komisi Pestisida Departemen Pertanian, Jakarta (1997).
4. G. J. A. Jimena, G.P. Jose and M.C.P Jose. Determinations of active components in insecticide formulations by liquid chromatography and resolution of overlapped peaks by multivariate analysis and derivative spectrophotometry. *Anal. Chim. Acta*, 321: 273-275 (1996).
5. D. Barcelo, M.C. And Hention. On-line sample handling strategies for trace level determination of pesticides and their degradation product in environmental waters. *Anal. Chim. Acta*, 318: 2-4 (1995).