

## VALIDASI METODE KALIBRASI GAS ANALYZER UNTUK PENGUKURAN O<sub>2</sub>, CO, NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, DAN H<sub>2</sub>S SECARA PERBANDINGAN LANGSUNG DENGAN *CERTIFIED SPAN GAS*

### *VALIDATION OF CALIBRATION METHOD FOR O<sub>2</sub>, CO, NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> AND H<sub>2</sub>S ANALYZER THROUGH DIRECT COMPARISON USING CERTIFIED SPAN GAS*

Anwar Hadi<sup>(1)</sup>, Jaja Ahmad Subarja<sup>(2)</sup>, dan Idris Firdaus<sup>(2)</sup>

(Diterima tanggal 7 Juni 2017 Disetujui tanggal 11 September 2017)

#### ABSTRAK

Salah satu persyaratan validasi data pengukuran gas adalah dilakukan oleh personel yang kompeten dengan menggunakan *gas analyzer* yang terkalibrasi dan penggunaan metode tervalidasi. Validasi metode pengukuran gas dengan peralatan *gas analyzer* dilakukan secara perbandingan langsung dengan *certified span gas* (CSG) yang tertelusur ke sistem satuan internasional melalui rantai perbandingan yang tidak terputus. Tujuan validasi metode kalibrasi adalah untuk mendapatkan informasi penting dalam menilai kemampuan serta keterbatasan metode kalibrasi. Validasi metode kalibrasi *gas analyzer* O<sub>2</sub>, CO, NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, dan H<sub>2</sub>S menghasilkan akurasi, presisi dan linieritas memenuhi kriteria batas keberterimaan yang telah ditentukan yaitu % R ≤ 2% relatif, % RSD ≤ 0,5 nilai horwitz dan koefisien determinasi ≥ 0,990. Kemampuan kalibrasi dan pengukuran digunakan sebagai informasi atas kemampuan pengukuran dan kalibrasi serta ketidakpastian yang dicapai yang tersedia bagi pelanggan dalam kondisi normal. Dengan demikian, metode kalibrasi *gas analyzer* yang telah divalidasi dapat digunakan untuk mengukur sampel gas untuk kebutuhan pelanggan.

**Kata kunci:** validasi metode, *certified span gas*, *zero gas*, *gas analyzer*, *calibration and measurement capability*

#### ABSTRACT

*One of the requirements for data validation of gas measurement with gas analyzer is performed by competent personnel using calibrated gas analyzer and validation of method. The validation of calibration method for the gas analyzer is carried out in direct comparison to the certified span gas (CSG) which is traceable to the international unit system through an unbroken chain of comparison. The purpose of calibration method validation is to obtain important information in assessing the capabilities as well as the limitations of the calibration methods. Validation of calibration method for O<sub>2</sub>, CO, NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and H<sub>2</sub>S analyzer resulted in accuracy, precision and linearity that meets the predetermined acceptance limit criteria are in which % R ≤ 2% relative, % RSD ≤ 0,5 Horwitz value and coefficient of determination ≥ 0.990. The Calibration and Measurement Capability (CMC) obtained is the most precise uncertainty value that the laboratory could achieve in gas analyzer calibration routine services. Calibration and measurement capability (CMC) is used as information on measurement and calibration capability including uncertainty available to customers under normal conditions. Thus, the validated calibration method for gas analyzer can be used for measuring the gas sample for customer needs.*

**Keywords:** *method validation, certified span gas, zero gas, gas analyzer, calibration and measurement capability*

#### PENDAHULUAN

Untuk mendapatkan validitas data hasil pengukuran, maka di samping harus dilakukan oleh personel yang kompeten dengan menggunakan peralatan ukur yang telah dikalibrasi serta sumber daya laboratorium yang mendukung, penggunaan metode

<sup>1</sup> Pusat Penelitian dan Pengembangan Kualitas dan Laboratorium Lingkungan, Kawasan PUSPIPTEK Gedung 210, Serpong – Tangerang Provinsi Banten, 15310, Telp. 021-7560981, email: cak\_war@yahoo.com.

<sup>2</sup> PT Trusur Unggul Teknusa, Ruko Jalan Lapangan Tembak Raya No. 64 G Cibubur Jakarta Timur 13720 No. Telp: (021) 29627001-3, Website: trusur.com & email: jaja@trusur.com.

yang valid juga memegang peranan yang sangat penting. Penggunaan metode yang valid, dapat menjamin tingkat akurasi dan presisi dari suatu data hasil pengukuran. Bila laboratorium menggunakan metode standar yang telah dipublikasi dan sudah divalidasi oleh lembaga atau organisasi nasional maupun internasional, maka laboratorium harus melakukan revalidasi metode tersebut meskipun hanya meliputi aspek - aspek tertentu saja. Hal ini dimaksudkan, agar laboratorium yang bersangkutan memiliki data revalidasi yang merupakan bukti objektif yang sesuai dengan kebutuhannya.

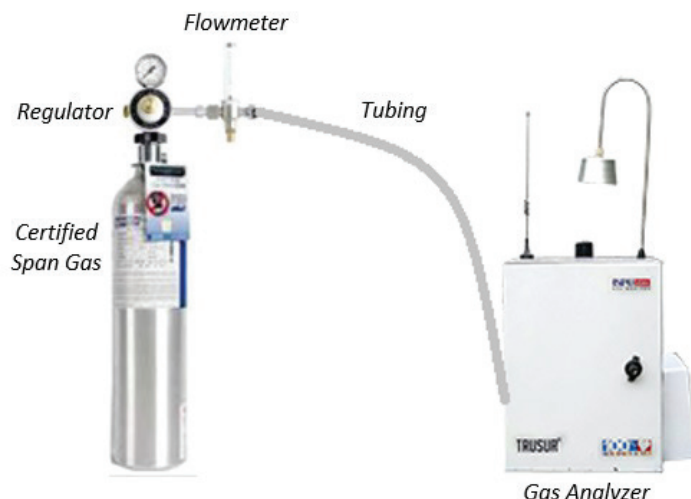
Perlu diperhatikan bahwa setiap laboratorium memiliki kondisi yang berbeda, misalnya sarana akomodasi dan lingkungan pengukuran, kompetensi personel, kemampuan peralatan, sehingga kinerja laboratorium yang satu berbeda dengan laboratorium lain dalam menerapkan metode standar. Salah satu syarat validitas data hasil pengukuran sampel emisi gas buang cerobong industri atau insinerator dengan *gas analyzer* adalah penggunaan metode pengukuran yang telah divalidasi dengan hasil memenuhi kriteria batas keberterimaan. Validasi metode merupakan konfirmasi melalui pengujian dan pengadaan bukti yang objektif bahwa persyaratan tertentu untuk suatu maksud khusus dipenuhi [1].

Validasi metode pengukuran gas dengan peralatan *gas analyzer* dilakukan secara perbandingan langsung dengan *certified span gas* (CSG) yang tertelusur ke sistem satuan internasional melalui rantai perbandingan

yang tidak terputus [2-5]. Adapun lingkup validasi metode pengukuran meliputi gas  $O_2$ , CO, NO,  $NO_2$ ,  $SO_2$ ,  $CH_4$  dan  $H_2S$  yang ditentukan nilai *accuracy*, *repeatability* atau *stability*, *linearity* dan *calibration and measurement capability* (CMC). Sedangkan tujuan validasi metode pengukuran gas adalah untuk mendapatkan informasi penting dalam menilai kemampuan sekaligus keterbatasan dari metode pengukuran tersebut.

## METODOLOGI

Kadar *certified span gas* dialirkan dengan kecepatan tertentu melalui *gas inlet port* pada *gas analyzer* akan dideteksi oleh sensor dan menghasilkan *output* berupa sinyal listrik yang sebanding dengan kadar gas tersebut. Sinyal listrik yang terdeteksi dikonversi dalam satuan *part per-million* (ppm) atau prosentase (%) sesuai besaran sinyal yang diterima sehingga dapat dibaca dalam monitor *gas analyzer*. Sebelum digunakan untuk validasi metode, uji kinerja dan kalibrasi *gas analyzer* dilakukan dengan cara pengukuran *certified span gas* yang tertelusur ke sistem satuan internasional. Jika perbedaan antara kadar gas yang ditunjukkan oleh *gas analyzer* dengan kadar *certified span gas* memenuhi batas keberterimaan toleransi, maka *gas analyzer* dalam keadaan terkalibrasi dan langkah selanjutnya yaitu validasi metode dapat dilakukan [5-9]. Ilustrasi kalibrasi *gas analyzer* dengan perbandingan langsung *certified span gas* sebagaimana Gambar 1 dibawah ini:



**Gambar 1.** Ilustrasi kalibrasi *gas analyzer* dengan perbandingan langsung *certified span gas*

Peralatan yang dibutuhkan untuk validasi metode pengukuran gas O<sub>2</sub>, CO, NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, dan H<sub>2</sub>S meliputi *gas analyzer, certified span gas (CSG), zero gas, regulator, tubing, flowmeter, dan ventilation hood for gas calibration*. Sedangkan bahan kimia yang diperlukan yaitu gas nitrogen kemurnian tinggi (*nitrogen ultra high purity, N<sub>2</sub> - UHP grade*) 99,999% dan *certified span gas* O<sub>2</sub>, CO, NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, dan H<sub>2</sub>S yang memiliki akurasi relatif ≤ 2% sebagaimana tertera dalam sertifikat.

Validasi metode pengukuran gas dilakukan di laboratorium kalibrasi PT Trusur Unggul Teknusa yang berlokasi di Jakarta. Laboratorium kalibrasi tersebut telah terakreditasi berdasarkan ISO/IEC 17025 dengan nomor LK-189-IDN. Sebelum melakukan penentuan akurasi, repeatabilitas dan linearitas, dipastikan bahwa seluruh sumber daya yang digunakan dapat memfasilitasi kebenaran unjuk kerja secara teknis. Kurva kalibrasi dibuat dengan pembacaan gas nitrogen kemurnian tinggi sebagai blanko atau kadar nol (*zero gas*) dan minimal 3 titik kalibrasi pada kadar rendah, kadar tengah dan

kadar tinggi dengan menggunakan CSG yang tertelusur ke sistem satuan internasional.

Kriteria batas keberterimaan validasi metode kalibrasi mempertimbangkan, hal – hal sebagai berikut:

1. akurasi (%R) merupakan kedekatan antara hasil pengukuran dengan nilai sebenarnya dari besaran ukur. Jika %R yang diperoleh ≤ 2%, maka akurasi memenuhi kriteria batas keberterimaan. Nilai akurasi ditentukan dengan rumus:

$$\%R = \frac{\bar{x}}{\mu} \cdot 100\% \dots\dots\dots(1)$$

dimana:

$\bar{x}$  = hasil (rerata) pengulangan pengukuran  
 $\mu$  = nilai benar atau nilai acuan dalam *certified span gas*

2. repeatabilitas atau stabilitas instrumen yang diungkapkan dalam %RSD didefinisikan sebagai kedekatan antara hasil - hasil pengukuran yang berurutan untuk besaran ukur yang sama yang dilakukan pada kondisi yang sama. Bila %RSD ≤ 0,5 nilai Horwitz, maka

repeatabilitas memenuhi kriteria batas keberterimaan. %RSD dan nilai Horwitz ditetapkan sebagai berikut:

$$\%RSD = \frac{sd}{\bar{x}} \cdot 100\% \dots\dots\dots(2)$$

dimana:

$$sd = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \dots\dots\dots(3)$$

$$\text{dan } \bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots\dots x_n}{n} \dots\dots(4)$$

Adapun kriteria batas keberterimaan repeatabilitas, adalah:

$$\%RSD \leq 0,5(2^{1-0,5\log[C]}) \dots\dots\dots(5)$$

dimana:

- $2^{1-0,5\log[C]}$  = nilai Horwitz
- sd = simpangan baku
- $\bar{x}$  = rerata hasil pengulangan pengukuran
- C = kadar gas bersertifikat yang diungkapkan dalam fraksi berat (1 ppm =  $10^{-6}$ )

3. evaluasi *linearity* atau *instrument sensitivity* dapat dilakukan dengan membuat kurva kalibrasi antara kadar *certified span gas* dengan respon instrumen *gas analyzer*. Persamaan regresi linear dirumuskan, sebagai berikut:

$$y = bx + a \dots\dots\dots(6)$$

dimana:

- y = respon instrumen
- x = kadar pembacaan gas bersertifikat
- a = intersep (*intercept*)
- b = kemiringan (*method slope*)

*Gas analyzer* dinyatakan memiliki respon yang proporsional jika persamaan regresi linear yang diperoleh memiliki koefisien regresi linear ( $r \geq 0,995$  atau koefisien determinasinya ( $R^2 \geq 0,990$ ).

4. langkah terakhir dalam validasi metode adalah penentuan *calibration and measurement capability (CMC)* yang dinyatakan sebagai ketidakpastian yang diperluas pada tingkat kepercayaan 95% dengan faktor cakupan  $k = 2$ . CMC merupakan ketidakpastian yang dapat dicapai dalam layanan kalibrasi rutin terhadap alat yang dimiliki pelanggan dengan sumber daya yang dimiliki laboratorium [10-13]. Sehubungan CMC dihitung dengan mempertimbangkan semua sumber – sumber ketidakpastian, karena itu penentuan model matematika merupakan hal paling mendasar. Model matematika untuk metode pembacaan langsung (*direct reading method*) sebagaimana pengukuran gas dengan *gas analyzer*, adalah:

$$Y = f\{x_i | x_i = \text{flowmeter, resolusi gas analyzer, repeatabilitas, certified span gas}\}$$

Kalibrasi *gas analyzer* merupakan sistem pembacaan langsung yang dipengaruhi oleh *flowmeter*, resolusi *gas analyzer*, repeatabilitas, dan *certified span gas*, maka perhitungan ketidakpastian gabungan menggunakan model matematis yang diungkapkan sebagai berikut:

$$u_{c(y)} = \sqrt{u_{(flow)}^2 + u_{(res)}^2 + u_{(rep)}^2 + u_{gas}^2} \dots\dots\dots(7)$$

Adapun perhitungan ketidakpastian masing-masing faktor, adalah sebagai berikut:

- a) ketidakpastian *flowmeter*:  
 nilai ketidakpastian diperoleh dari ketidakpastian diperluas dibagi dengan faktor cakupan pada sertifikat kalibrasi *flowmeter*

$$u_{flow} = \frac{U_{95\%}}{k} \dots\dots\dots(8)$$

- b) ketidakpastian *gas analyzer*:  
 nilai ketidakpastian diperoleh dari resolusi *gas analyzer* dibagi dengan akar 3 untuk distribusi *rectangular*.

$$u_{res} = \frac{Skala_{terkecil}}{2\sqrt{3}} \dots\dots\dots(9)$$

- c) ketidakpastian repeatabilitas:  
 nilai ketidakpastian diperoleh dari standar deviasi dibagi dengan akar sejumlah (n) pengulangan pengukuran

$$u_{rep} = \frac{sd}{\sqrt{n}} \dots\dots\dots(10)$$

- d) ketidakpastian *certified gas*:  
 nilai ketidakpastian diperoleh dari ketidakpastian *certified gas* dibagi dengan faktor cakupan yang tercantum dalam sertifikat gas yang digunakan atau  $\sqrt{3}$  jika tidak mencantumkan faktor cakupan:

$$u_{gas} = \frac{U_{95\%}}{k} \dots\dots\dots(11)$$

Jika ketidakpastian gabungan telah diperoleh, maka untuk mendapat faktor cakupan, derajat kebebasan efektif ( $v_{ef}$ ) dihitung dengan menggunakan rumus Welch-Satterthwaite, sebagai berikut:

$$V_{ef} = \frac{u_{c(y)}^4}{\sum_{i=1}^n \frac{u_{i(y)}^4}{v_i}} \dots\dots\dots(12)$$

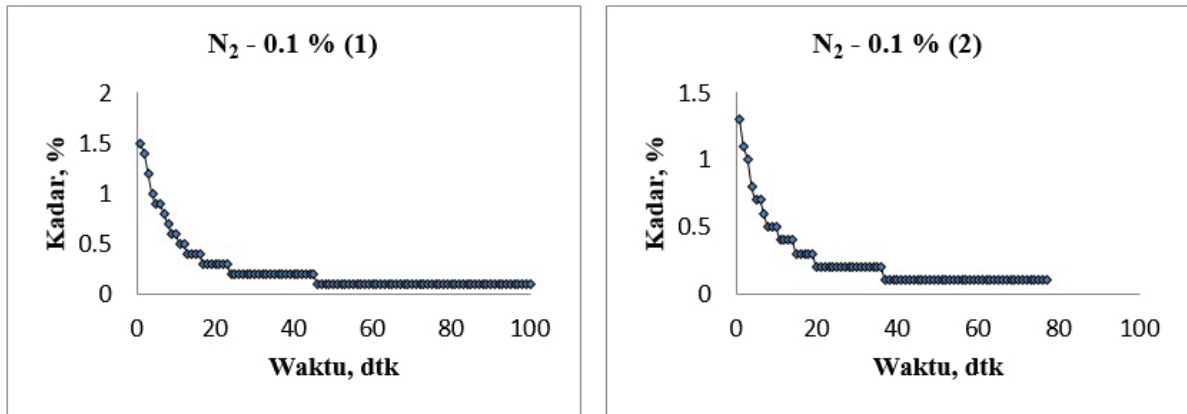
Setelah mendapatkan derajat kebebasan efektif, maka nilai faktor cakupan diperoleh dari *t-student table* pada tingkat kepercayaan 95%. Selanjutnya, nilai ketidakpastian diperluas diperoleh dengan pengalihan ketidakpastian gabungan dengan *t-student table* pada tingkat kepercayaan 95% yang telah diperoleh.

$$U_{95\%} = \pm t_{(95\%,df)} u_{c(y)} \dots\dots\dots(13)$$

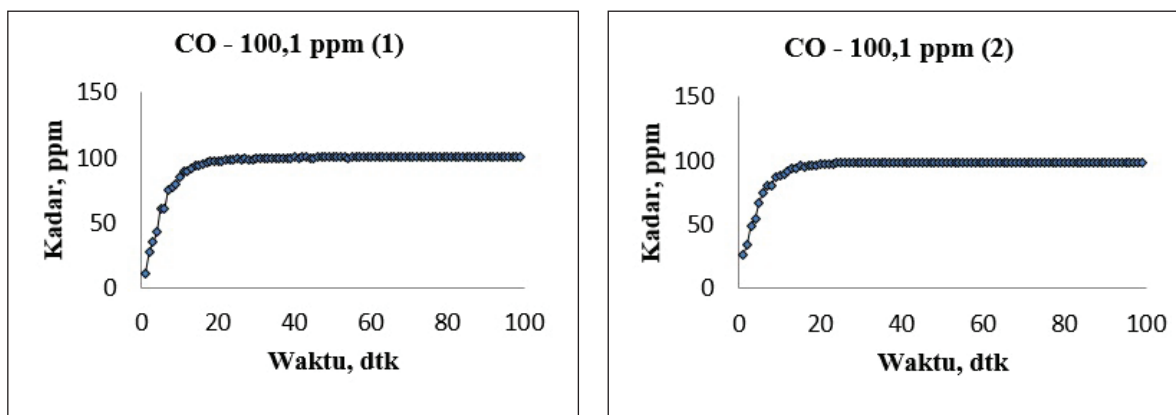
**HASIL DAN PEMBAHASAN**

Ketika melakukan validasi metode pengukuran gas O<sub>2</sub>, CO, NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, dan H<sub>2</sub>S dengan *gas analyzer*, maka hal yang harus dipertimbangkan adalah keselamatan dan kesehatan kerja. Karena itu, teknisi harus menghidupkan *exhaust fan* minimal 10 menit dan menggunakan masker sebelum bekerja serta dilarang melakukan pengukuran gas – gas tersebut seorang diri. Validasi metode dilakukan pada fasilitas sedemikian rupa sehingga tidak merusak data hasil validasi. Sehubungan dengan hal tersebut, kondisi dan lingkungan pengukuran dijaga sedemikian rupa sehingga suhu ruang pada 25°C ± 5°C dan kelembaban 55%RH ± 10%RH. Jika kondisi dan lingkungan dapat mengakibatkan merusak mutu data hasil validasi, maka pekerjaan yang sedang berlangsung harus dihentikan.

Sebelum validasi metode dilakukan, hasil unjuk kerja peralatan *gas analyzer* dievaluasi dan harus memenuhi batas keberterimaan yang ditentukan yaitu akurasi 100% ± 2% serta presisi %RSD ≤ 0,5(2<sup>1-0,5log[C]</sup>). Ketika hasil unjuk kerja *gas analyzer* dinyatakan laik pakai, maka proses validasi metode dilakukan dengan mengalirkan gas N<sub>2</sub>-UHP grade sebagai blanko atau kadar nol (*zero gas*), dengan hasil sebagai berikut:



Gambar 2. Hasil pengulangan pengukuran gas nitrogen sebagai blanko



Gambar 3. Hasil pengulangan pengukuran gas karbon monoksida

Hasil pengukuran gas nitrogen dilakukan secara duplikasi dengan hasil diilustrasikan Gambar 2, menunjukkan bahwa waktu lebih dari 40 detik *gas analyzer* stabil pembacaan pada kadar 0,1% sebagaimana tertera dalam sertifikat  $N_2$ -UHP *grade*. Hal ini berarti bahwa hasil pengukuran gas  $N_2$  sebagai blanko memenuhi batas keberterimaan.

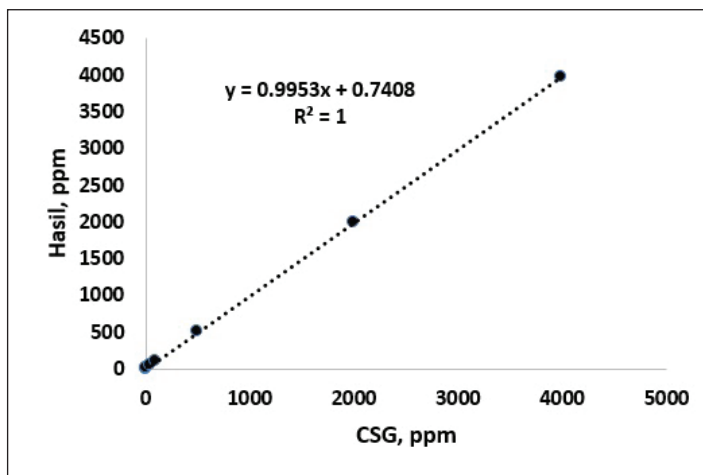
Setelah pengukuran gas nitrogen, *certified*

*span gas CO* berbagai kadar diukur dengan *gas analyzer* hingga pembacaan stabil sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 3 untuk kadar 100,1 ppm. Pada rentang waktu dimana pembacaan stabil, maka kadar gas CO ditetapkan dan dibandingkan dengan nilai pada *certified span gas* serta dihitung akurasi (%R) dan presisi (%RSD), dengan hasil sebagaimana Tabel 1, sebagai berikut:

Tabel 1. Data hasil pengulangan pengukuran gas CO

Kadar	Pengulangan Pengukuran										Rerata	sd	%R	%RSD	Horwitz
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10					
10	9	9	10	10	10	10	10	10	10	10	9,8	0,422	98,0	4,30	5,66
50,3	49	49	50	50	50	50	50	50	50	50	49,8	0,422	99,0	0,85	4,44
100,1	98	98	99	99	99	99	99	99	99	99	98,8	0,422	98,7	0,43	4,00
503	497	498	498	498	499	499	499	500	500	500	498,8	1,033	99,2	0,21	3,14
1993	1993	1994	1996	1997	1997	1997	1998	1999	2000	2000	1997,1	2,331	100,2	0,12	2,55
3995	3968	3970	3971	3970	3971	3971	3972	3972	3972	3972	3970,9	1,287	99,4	0,03	2,30

CSG (ppm)	Hasil (ppm)
0	0
10	9,8
50.3	49,8
100.1	98,8
503	498,8
1993	1997,1
3995	3970,9



Gambar 4. Kurva kalibrasi pengukuran gas karbon monoksida (CO)

Berdasarkan data hasil pengulangan pengukuran gas CO tersebut di atas, akurasi yang diekspresikan sebagai %R telah memenuhi kriteria batas keberterimaan yaitu  $100\% \pm 2\%$ . Repeatabilitas atau presisi yang diungkapkan dalam %RSD juga memenuhi kriteria batas keberterimaan disebabkan semua data hasil pengulangan pengukuran gas CO, memiliki  $\%RSD \leq$  nilai Horwitz [14-18].

Jika hasil pengulangan kadar gas karbon monoksida dibandingkan dengan nilai benar dalam CSG dan digambarkan kedalam kurva kalibrasi, maka diperoleh persamaan regresi

linear dengan persamaan  $y = 0,9953x + 0,7408$  dengan koefisien determinasi ( $R^2$ ) = 1. Hal ini berarti bahwa persamaan regresi linear tersebut memenuhi batas keberterimaan karena koefisien determinasi  $\geq 0,990$  [19].

Sehubungan dengan akurasi, presisi, dan lineritas hasil validasi metode pengukuran gas CO telah memenuhi batas keberterimaan yang ditentukan, maka langkah selanjutnya adalah menghitung *calibration and measurement capability (CMC)* dengan hasil sebagaimana Tabel 2, berikut ini:

Tabel 2. Penentuan *Calibration and Measurement Capability Gas Analyzer - CO (100,1 ppm)*

Resolusi gas analyzer CO	: 1 ppm									
Ketidakpastian flowmeter	: 0,14 LPM									
Kadar certified span gas CO	: 100,1 $\pm$ 2,0 ppm									
Repeatabilitas (sd), dimana n = 10	: 0,422									
Uraian	Satuan	Distribusi	U	Pembagi	df	$U_i$	$C_i$	$U_i C_i$	$(U_i C_i)^2$	$(U_i C_i)^4/df$
Resolusi	%	Rectangular	0,5	1,732	$1.10^{20}$	0,289	1	0,289	0,083	$6,9.10^{-23}$
Flowmeter	L/min	Normal	0,14	2	$1.10^{20}$	0,070	1	0,070	0,005	$2,4.10^{-25}$
Certified gas	%	Rectangular	2,002	1,732	$1.10^{20}$	1,156	1	1,156	1,336	$1,8.10^{-20}$
Repeatabilitas	%	t-student	0,016	1	9	0,016	1	0,016	0,000	$7,9.10^{-9}$
Jumlah								1,531	1,425	$7,9.10^{-9}$
Ketidakpastian baku gabungan								1,194		
Derajat kebebasan								3,10 <sup>8</sup>		
Faktor cakupan, t-student untuk $df_{eff}$ pada tingkat kepercayaan 95%								1,960		Laporan Hasil (98,8 $\pm$ 2.3) ppm %RSU = 2.4%
Ketidakpastian bentangan								2,34		

Berdasarkan perhitungan menggunakan persamaan (7) hingga (13), maka diperoleh  $CMC = 2,3$  ppm atau 2,4% relatif dengan hasil rerata pengukuran gas CO = 98,8 ppm. Nilai CMC tersebut merupakan ketidakpastian yang dapat dicapai untuk layanan kalibrasi rutin terhadap alat yang dimiliki pelanggan dengan sumber daya yang dimiliki laboratorium.

Dengan tahapan pengerjaan yang sama sebagaimana validasi metode pengukuran gas CO, maka dilakukan juga validasi metode pengukuran terhadap gas – gas lainnya dengan hasil seperti Tabel 3, sebagai berikut:

Berdasarkan rekapitulasi sebagaimana Tabel 3, penentuan akurasi, presisi, CMC dalam validasi metode gas O<sub>2</sub>, CO, NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, dan H<sub>2</sub>S memenuhi kriteria batas keberterimaan [20-22].

## SIMPULAN

Validasi metode pengukuran gas O<sub>2</sub>, CO, NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, dan H<sub>2</sub>S dengan *gas analyzer* menghasilkan akurasi, presisi dan linearitas memenuhi kriteria batas keberterimaan yang telah ditentukan yaitu  $\% R \leq 2\%$  relatif,  $\% RSD \leq 0,5$  nilai horwitz

**Tabel 3.** Rekapitulasi penentuan CMC hasil validasi pengukuran gas O<sub>2</sub>, CO, NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, dan H<sub>2</sub>S

Parameter	Satuan	Kadar	Hasil Validasi						
			Akurasi (%R)		Repeatabilitas (%RSD)		Rerata	CMC	
			Hasil	Batasan	Hasil	Batasan		U <sub>95%</sub>	% Relatif
Oksigen (O <sub>2</sub> )	%	2,99 ± 0.06	101,0	100 ± 2	1,40	1,70	3,02	± 0,17	± 5,5%
		9,93 ± 0.20	100,8	100 ± 2	0,32	1,42	10,01	± 0,27	± 2,7%
		20,78 ± 0,42	100,0	100 ± 2	0,27	1,27	20,79	± 0,49	± 2,4%
Karbon Monoksida (CO)	ppm	10 ± 0.2	98.0	100 ± 2	4,30	5,66	9,8	± 0,68	± 6,9%
		50,3 ± 1.0	99.0	100 ± 2	0,00	4,44	49,8	± 1,31	± 2,6%
		100,1 ± 2.0	99.9	100 ± 2	0,00	4,00	100,0	± 2,34	± 2,3%
		503 ± 10	99.4	100 ± 2	0,08	3,14	499,8	± 11,40	± 2,3%
		1993 ± 40	100.2	100 ± 2	0,20	2,55	1997,1	± 45,14	± 2,3%
		3995 ± 80	100.0	100 ± 2	0,04	2,30	3996,1	± 90,43	± 2,3%
Nitrogen Monoksida (NO)	ppm	100 ± 2	100.7	100 ± 2	1,02	4,00	100,7	± 2,36	± 2,3%
		250 ± 5	98.9	100 ± 2	0,37	3,48	247,2	± 5,72	± 2,3%
		500 ± 10	100.1	100 ± 2	0,00	3,14	500,3	± 11,39	± 2,3%
Nitrogen Dioksida (NO <sub>2</sub> )	ppm	10 ± 0,2	10.0	100 ± 2	0,00	5,66	10,0	± 0,62	± 6,2%
		50 ± 1	50.9	100 ± 2	2,18	4,44	50,9	± 1,29	± 2,5%
		100 ± 2	100.5	100 ± 2	0,70	4,00	100,5	± 2,38	± 2,4%
Sulfur Dioksida (SO <sub>2</sub> )	ppm	10 ± 0,2	100.0	100 ± 2	4,30	5,66	10	± 0,68	± 6,8%
		100 ± 2	100.0	100 ± 2	0,00	4,00	100,0	± 2,34	± 2,3%
		500 ± 10	100.7	100 ± 2	0,28	3,14	503,7	± 11,37	± 2,3%
		1000 ± 20	101.3	100 ± 2	0,31	2,83	1012,9	± 22,72	± 2,2%
Hidrogen Sulfida (H <sub>2</sub> S)	ppm	10 ± 0,2	98.0	100 ± 2	4,30	5,66	9,8	± 0,68	± 6,9%
		25 ± 0,5	98.0	100 ± 2	2,15	4,93	49,2	± 0,88	± 3,6%
		50 ± 1	98.4	100 ± 2	1,06	4,44	24,5	± 1,30	± 2,6%
Hidrokarbon (CH <sub>4</sub> )	%	1,0 ± 0,02	99,9	100 ± 2	0,32	2,00	1,00	± 0,14	± 13,9%
		2,5 ± 0,05	99,2	100 ± 2	1,70	1,74	2,48	± 0,16	± 6,5%
		5,0 ± 0,10	100,2	100 ± 2	0,13	1,57	5,01	± 0,19	± 3,7%



dan koefisien determinasi  $\geq 0,990$ . Dengan demikian, metode pengukuran gas tersebut dapat digunakan untuk pengukuran sampel emisi gas cerobong industri atau insinerator yang diperlukan pelanggan. Nilai *calibration and measurement capability (CMC)* yang diperoleh merupakan ketidakpastian yang telah dicapai oleh laboratorium dalam layanan kalibrasi rutin terhadap alat yang dimiliki pelanggan dengan sumber daya yang dimiliki laboratorium.

### UCAPAN TERIMA KASIH

Dalam kesempatan ini penulis ingin mengucapkan terima kasih kepada semua pihak khususnya Direktur serta personel teknis laboratorium kalibrasi PT Trusur Unggul Teknusa yang telah memfasilitasi terselenggaranya validasi metode kalibrasi  $O_2$ , CO, NO,  $NO_2$ ,  $SO_2$ ,  $CH_4$  dan  $H_2S$  dengan *gas analyzer* sehingga tercapainya karya tulis ilmiah ini.

### DAFTAR PUSTAKA

- (1) International Standards for Organization/International Electrotechnical Commission (ISO/IEC) 17025: 2005, "General requirements for the competence of calibration and testing laboratories", ISO, Switzerland.
- (2) US-EPA Traceability Protocol for Assay and Certification of Gaseous Calibration Standards, EPA600/R-12/531;
- (3) International Organization for Standardization/International Electrotechnical Commission (ISO) Guide 30: 2015, "Reference materials – Selected terms and definitions", ISO, Switzerland;
- (4) International Organization for Standardization/International Electrotechnical Commission (ISO) Guide 34: 2009, "General requirement for the competence of reference materials producers", ISO, Switzerland;
- (5) EURACHEM/CITAC, 2003, "Traceability in chemical measurement: A guide to achieving comparable results in chemical measurement";
- (6) Document No. RCP PCA2, "RCP for PCA2 Combustion Analyzers – Repair/Calibration Procedure", Bacharach, Inc., New Kensington, PA - USA ;
- (7) Chapter 11 Gas Sensor Calibration, <http://www.intlsensor.com/pdf/GasSnsrCalibratn.pdf> (29 Mei 2017);
- (8) ICAC Test Method For Periodic Monitoring Test Method - Determination of Oxygen, Carbon Monoxide and Oxides of Nitrogen from Stationary Sources For Periodic Monitoring (Portable Electrochemical Analyzer Procedure), <http://www.epa.gov> (29 Mei 2017);
- (9) Nuno J.F. Rodrigues et.all, Gas Analyzers Calibration By Dynamic Dilution For Monitoring Air Pollution And Air Emissions, XIX IMEKO World Congress Fundamental and Applied Metrology September 6-11, 2009, Lisbon, Portugal;
- (10) ISO/IEC Guide 98-3:2008 Uncertainty of measurement — Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement;
- (11) EURACHEM/CITAC CG 4, third edition, 2012, "Quantifying uncertainty in analytical measurement", [www.citac.cc](http://www.citac.cc), (download, 31 Maret 2017);

- (12) EURAMET, 2008, "Metrology – in short", 3rd edition, [www.npl.co.uk](http://www.npl.co.uk), (download, 31 Maret 2017);
- (13) Nordtest Project Number: 1589-02, Published By Nordtest, Tekniikantie Finland handbook For Calculation of Measurement Uncertainty In Environmental Laboratories, Edition 2
- (14) ASTM D 6522 – 00: Standard Test Method for Determination of Nitrogen Oxides, Carbon Monoxide, and Oxygen Concentrations in Emissions from Natural Gas-Fired Reciprocating Engines, Combustion Turbines, Boilers, and Process Heaters Using Portable Analyzers;
- (15) ASTM D 3249 – 95 (Reapproved 2000) Standard Practice for General Ambient Air Analyzer Procedures;
- (16) US-EPA Method 3a Determination Of Carbon Dioxide And Oxygen From Stationary Sources (Instrumental Analyzer Procedure);
- (17) Evaluation of portable flue gas analysers for monitoring carbon dioxide in ambient workplace air, <http://www.hse.gov.uk> (29 Mei 2017);
- (18) State of Colorado Portable Analyzer Monitoring Protocol- Determination of Nitrogen Oxides, Carbon Monoxide and Oxygen Emissions from Natural Gas-Fired Reciprocating Engines, Combustion Turbines, Boilers, and Process Heaters Using Portable Analyzers, <http://www.colorado.gov> (2 Juni 2017);
- (19) American Public Health Association, 2012, Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water", 22<sup>th</sup> Edition, 3020 B "Quality Assurance Practices", APHA, Washigton – USA;
- (20) Standard Operating Procedure Use of Portable Analyzer for Title V Semi-Annual Testing, <http://www.ndhealth.gov> (2 Juni 2017);
- (21) Steven Gluck, et.all., Evaluation of NO<sub>x</sub> Flue Gas Analyzers for Accuracy and Their Applicability for Low-Concentration Measurements, TECHNICAL PAPER ISSN 1047-3289 J. Air & Waste Manage. Assoc. 53:749–758 Copyright 2003 Air & Waste Management Association;
- (22) Editors S L R Ellison (LGC, UK), M Rosslein (EMPA, Switzerland), A Williams (UK) EURACHEM/CITAC Guide CG 4 Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement Second Edition, Second edition 2000.

## PENGUKURAN SENYAWA *POLYBROMINATED DIPHENYL ETHERS* (PBDEs) DI UDARA AMBIEN MENGGUNAKAN *POLYURETHANE FOAM-DISK* (PUF-DISK)

### *MEASUREMENT OF POLYBROMINATED DIPHENYL ETHERS (PBDEs) COMPOUNDS IN AMBIENT AIR USING POLYURETHANE FOAM-DISK (PUF-DISK)*

Dewi Ratnaningsih, Retno Puji Lestari, Arum Prajanti<sup>1</sup>

(Diterima tanggal 14 Juni 2017; Disetujui tanggal 22 September 2017)

#### ABSTRAK

*Polybrominated diphenyl ether* (PBDEs) merupakan unsur pembentuk material tahan api. PBDEs berpotensi menimbulkan efek negatif terhadap makhluk hidup akibat memiliki sifat persisten, toksisitas, dan bioakumulatif. Pengukuran PBDEs dilakukan dengan pengambilan sampel menggunakan *Polyurethane foam-disk* (PUF-disk) yang dipasang pada *passive air sampler* (PAS) yang dipaparkan selama 58 hari dan 56 hari yang ditempatkan di dua lokasi yang mewakili daerah perkotaan (Casablanca, Jakarta) dan daerah pedesaan (Citeko, Bogor). Analisis hasil ekstraksi PUF menggunakan *gas chromatography-mass spectrometry* (GCMS) untuk menentukan sembilan kongener PBDEs yang terdiri dari BDE-17, -28, -47, -66, -99, -100, -153, -154, dan -183. Hasil menunjukkan semua jenis kongener PBDEs terdeteksi di Jakarta, sedangkan di Bogor hanya terdeteksi tujuh jenis. Konsentrasi PBDEs terdeteksi pada kisaran nilai 0,13–4,12 pg/m<sup>3</sup> di Jakarta, sedangkan di Bogor berada pada kisaran 0.09–2,59 pg/m<sup>3</sup>. Kadar tertinggi ditemukan untuk BDE-47 di kedua wilayah. PBDEs terendah ditemukan untuk BDE-153 di perkotaan sedangkan BDE-153 dan BDE-183 tidak terdeteksi di wilayah pedesaan. Total konsentrasi 9 PBDEs ( $\Sigma$ PBDEs) yang terdeteksi di udara ambien di kawasan Casablanca, Jakarta sebesar 9,77 pg/m<sup>3</sup> dan di Citeko Bogor sebesar 5,71 pg/m<sup>3</sup>. Berdasarkan persentase komposisi profil masing-masing BDE, maka kelimpahan terbanyak yang terdeteksi di udara baik di perkotaan dan pedesaan adalah BDE-47, dengan besar kelimpahan di pedesaan sebesar 45 % dan di perkotaan 42%. BDE-99 dan BDE-100 juga mempunyai persentase komposisi yang tinggi di pedesaan karena di perkotaan lebih banyak variasi BDE yang terdeteksi dibandingkan dengan di pedesaan. Komposisi BDE lainnya yang mempunyai persentase lebih besar di perkotaan dibandingkan dengan di pedesaan adalah BDE-17, BDE-28, BDE-66, BDE-154, BDE-153 dan BDE-183.

**Kata kunci:** *Polybrominated diphenyl ether, material tahan api, passive sampler, PUF-disk.*

#### ABSTRACT

*Polybrominated diphenyl ethers* (PBDEs) are the essential element of flame retardants material. PBDEs potentially shared the negative effect on living things regarding their persistency, toxicity, and bioaccumulation. Measurement of PBDEs was conducted using passive air sampler by installed the PUF-disk for 58 and 56 days, respectively, located in urban area (Casablanca, Jakarta) and rural area (Citeko, Bogor). Analysis of PUF's extract by gas chromatography-mass spectrometry (GCMS) was performed to determine nine congeners of PBDEs (BDE-17, -28, -47, -66, -99, -100, -153, -154, and -183). The monitoring result showed that all congeners were detected in Jakarta, while in Bogor only seven were identified. PBDEs level in Jakarta ranged from 0,13 – 4,12 pg/m<sup>3</sup>, while in Bogor ranged from 0.09 – 2,59 pg/m<sup>3</sup>. The highest level of BDE-47 were found in both areas. The lowest level of BDE-153 were found in urban area, while BDE-153 and BDE-183 were undetected in rural area. The total level of 9 PBDEs ( $\Sigma$ PBDEs) observed in ambient air in Casablanca-Jakarta was 9,77 pg/m<sup>3</sup> and in Citeko-Bogor was 5,71 pg/m<sup>3</sup>. Based on the profile composition of each BDE in percentage, the most abundant BDE detected in both urban and rural air is BDE-47, with a 45% rural abundance and 42% in urban areas. The composition of BDE-99 and BDE-100 detected in rural areas are relatively high compared to ones in urban areas. This occurred since the composition of BDE in rural areas is less varied than the urban areas. Other BDE compositions that have a greater percentage in urban than in rural areas are BDE-17, BDE-28, BDE-66, BDE-154, BDE-153 and BDE-183.

**Keywords:** *Polybrominated diphenyl ether, flame retardants, passive sampler, PUF-disk*

<sup>1</sup>) P3KLL-KLHK, Kawasan PUSPIPEK, Gedung 210 Serpong, Tangerang – Banten T/F 021-7560981, 15310, emc\_acdep@yahoo.com.

## PENDAHULUAN

Senyawa organik pada umumnya dapat ditransportasikan secara global tanpa mengenal batas wilayah maupun negara. PBDEs merupakan kelompok senyawa yang sudah termasuk dalam POPs (*Persistent Organic Pollutants*). Beberapa senyawa organik persisten perlu mendapat perhatian karena pada umumnya senyawa ini bersifat hidropobik, bioakumulatif, dan persisten (1, 2).

*Polybrominated diphenyl ethers* (PBDEs) merupakan senyawa *organobromine* yang masuk dalam kelas *brominated hidrocarbon* dan juga sebagai kelompok senyawa *brominated flame retardant* (BFRs) (3, 4). PBDEs diproduksi secara komersil sebagai campuran yang dikenal sebagai penta-BDE, okta-BDE, dan deka-BDE, yang mengandung kongener 4-6, 7-8, atau 10 atom *bromine* (5), dimana jumlah *bromine* yang rendah umumnya lebih bersifat bioakumulatif (6). PBDEs yang umum digunakan sebanyak 209 kongener dan mempunyai sifat serupa dengan PCBs (6). Senyawa PBDEs memiliki sifat stabil, tidak mudah larut dalam air, kelarutan yang tinggi dalam lemak. dan Seiring dengan penggunaan PBDEs secara masif, senyawa ini menjadi kontaminan global (2, 3, 4). Keberadaan PBDEs telah dikonfirmasi di berbagai matrik lingkungan (1, 4). Senyawa ini digunakan sebagai *flame retardant* yaitu zat aditif yang ditambahkan dalam material atau bahan agar memenuhi standar legitimasi sifat *flammable* (mudah terbakar) (7), dengan tujuan untuk membuat suatu material menjadi lebih tahan terhadap api. Namun senyawa ini tidak terikat secara kimiawi terhadap struktur plastik, sehingga dapat dengan mudah terlepas ke lingkungan (8). PBDEs telah digunakan

secara luas yang ditambahkan dalam berbagai produk plastik, furnitur, peralatan listrik, peralatan elektronik, tekstil, karpet, dan berbagai perabotan rumah tangga (4, 6, 9, 10). Penggunaan PBDEs di berbagai produk untuk konsumen telah memberikan jaminan terhadap kemampuan senyawa untuk memperlambat pembentukan material mudah terbakar (11).

PBDEs juga termasuk dalam senyawa *endocrine disrupter compound* yaitu kelompok senyawa yang dapat mengganggu fungsi hormon endokrin pada ikan maupun biota air lainnya (3). PBDEs telah menjadi perhatian karena bahaya dan dampak negatif yang ditimbulkan dari sifat toksisitas, persisten dan bioakumulasi senyawa tersebut (12). Komposisi detil campuran PBDEs sangat krusial untuk mengetahui potensi toksikologi dan efeknya terhadap lingkungan akibat biomagnifikasi beberapa kongener selektif, sifat degradasi, dan kemampuan transportasi (5). Sebuah studi toksikologi di Shanghai memperlihatkan bahwa paparan PBDEs terhadap manusia terdiri dari jalur inhalasi, ingesti (*oral*), dan dermal. Hasil penelitian menunjukkan bahwa debu merupakan sumber utama penyebab paparan PBDEs terhadap manusia. Namun demikian, penilaian risiko menunjukkan bahwa jumlah paparan PBDEs tidak memperlihatkan adanya risiko kanker bagi penduduk setempat (13). Dampak kesehatan senyawa *flame retardants* menunjukkan tidak adanya potensi toksisitas akut. Studi toksisitas kronis tentang senyawa PBDEs yang dilakukan Darnerud (2003), van der Ven (2006), Dye (2007), dan Turyk (2008) mengindikasikan adanya efek dalam sistem hormon tiroid (6), sementara hasil penelitian Lichteinsteiger (2003 dan 2004),

serta Kitamura et al. (2005) memperlihatkan terjadinya gangguan endokrin (6). Adanya perubahan pada *neurodevelopment* dihasilkan melalui hasil riset Viberg (2003), Eriksson (2006), dan Mariussen and Fonnum (2003) (6). Deka PBDE oleh US EPA diklasifikasikan sebagai *possible human carcinogen*, karena dari penelitian menunjukkan adanya peningkatan terjadinya tumor hati dan tumor tiroid pada hewan pengerat (*rodent*) (grup 2B) (3, 6).

Manufaktur dan penggunaan campuran penta-BDE dan okta-BDE telah dihentikan di US dan EU tahun 2006, namun paparan terhadap manusia tetap berlangsung akibat lambatnya respon pengganti produk PBDEs, keberadaan di matriks lingkungan, makanan terkontaminasi yang dikonsumsi secara tak sengaja, dan debu (7). Mengingat bahaya dari PBDEs maka informasi keberadaan senyawa PBDEs di lingkungan masih diperlukan. Sifat persisten senyawa ini juga memungkinkan keberadaan PBDEs di lingkungan termasuk di udara ambien.

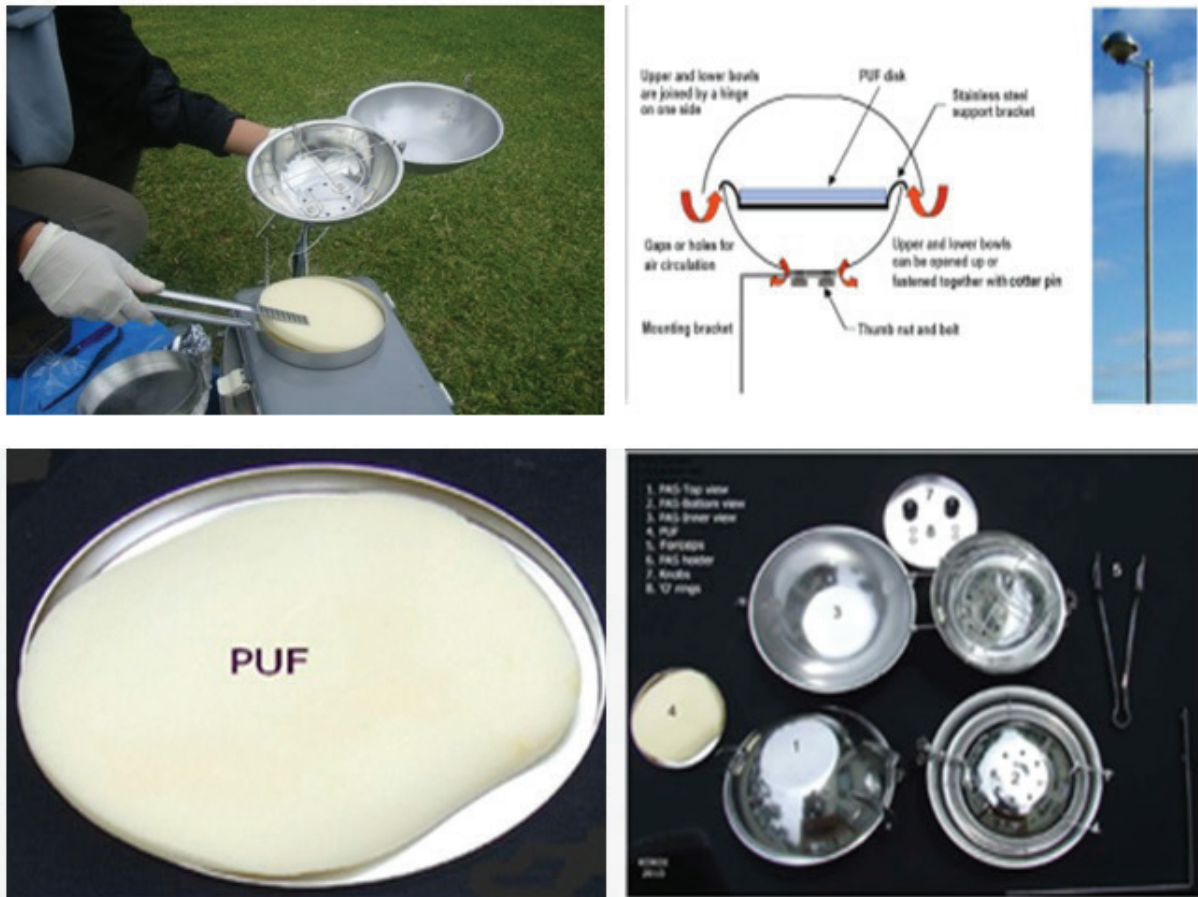
Pengambilan sampel PBDEs di udara ambien dapat dilakukan dengan menggunakan metode aktif dan pasif. Pada kegiatan ini dilakukan aplikasi penggunaan PAS dengan PUF untuk pengambilan sampel yang digunakan dalam pengukuran PBDEs di udara ambien. Metode ini dimaksudkan agar sampel dalam bentuk gas akan lebih berinteraksi dengan PUF. Laju sampling dipengaruhi oleh kondisi meteorologi seperti kecepatan angin. Oleh karena itu selain menggunakan laju *sampling* berdasarkan penelitian sebelumnya, juga direkomendasikan untuk menggunakan laju *sampling* spesifik masing-masing lokasi dengan menggunakan *deposition compounds* (DC) (14). diasumsikan tidak terlalu banyak jenis aktifitas manusia.

## METODOLOGI

Pengambilan sampel udara untuk pengukuran PBDEs di udara ambien secara pasif dengan menggunakan PAS yang berisi PUF-disk (*AMETEC*) dengan ukuran diameter 14 cm, ketebalan 1,35 cm, area permukaan 367 cm<sup>2</sup>, volume 208 cm<sup>3</sup>, ketebalan efektif 0,566 cm, berat 6,08 g dan densitas 0,0293 g/cm<sup>3</sup> yang dikembangkan oleh *Korea Ocean Research and Development Institute* (KORDI) (15), sama dengan yang peralatan yang digunakan untuk pengambilan sampel POPs dan PAHs (1). *Sampler* yang berupa PUF disiapkan di laboratorium *Oil and POPs Research Group* KORDI. Dekstruksi PUF-disk menggunakan soklet secara bertahap dengan pelarut kemurnian tinggi yang merupakan campuran aseton dan metanol, kemudian *petroleum ether*, dan *hexane* masing-masing selama 16 jam, setelah sebelumnya dicuci dan dikeringkan pada suhu 60°C semalaman. Selanjutnya PUF-disk dikeringkan pada suhu 50°C selama 4 jam dengan menggunakan *dry vacuum oven* dengan *purge* gas N<sub>2</sub>.

PUF-disk segera dimasukkan dalam kaleng dan ditutup rapat untuk mencegah masuknya udara kedalam kaleng selama proses transportasi ke lokasi *sampling* (SOP KORDI). Kaleng penyimpanan PUF-disk terbuat dari *stainless steel* yang telah dibersihkan dengan air distilasi, kemudian diultrasonik dan dibilas dengan *dichloromethane* (DCM).

PUF-disk yang telah disiapkan ditempatkan di tengah wadah berbentuk dua kubah *stainless steel* (Gambar 1). Di antara dua kubah tersebut terdapat celah sebesar 2,5 cm yang berfungsi agar udara dapat masuk melewati celah tersebut dan mengalir melalui permukaan PUF-disk.



**Gambar 1.** PUF dalam PAS untuk pengambilan sampel PBDEs di udara ambient

Sumber Data : SOP PAS Assembly and Development, KORDI Korea (15)

Pada penelitian ini titik *sampling* dilakukan di daerah perkotaan yaitu daerah yang dekat dengan transportasi dan aktifitas industri dan daerah pedesaan yaitu daerah yang diasumsikan tidak terlalu banyak jenis aktifitas manusia.

Penempatan PAS dilakukan di atap gedung yang berlokasi di kawasan Casablanca, Kuningan, Jakarta Selatan pada koordinat 6°13'34.2"S, 106°50'04.8"E dan di Citeko, Cisarua, Puncak, Kabupaten Bogor pada koordinat 6°42'38.51"S, 106°57'0.62"E". Titik *sampling* di lokasi Citeko berada pada ketinggian 1144 m dpl dengan lokasi sekitarnya sebagian besar untuk ihortikultura dan bangunan vila. Lokasi Casablanca dikelilingi oleh aktifitas jalan raya dan gedung

perkantoran. Paparan PUF di udara ambient dilakukan dalam kurun waktu 58 hari di Jakarta, sedangkan di Citeko, Bogor dilakukan paparan selama 56 hari.

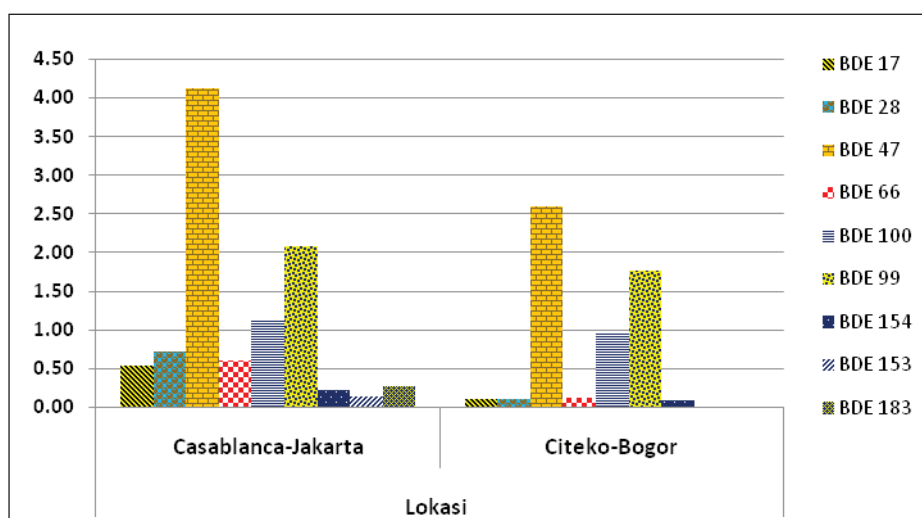
PUF yang telah dipaparkan di udara dimasukkan ke dalam wadah *stainless steel* yang ditutup dengan isolasi teflon dan ditransportasikan ke Laboratorium *Oil and POPs Research Group* KORDI untuk dilakukan ekstraksi dan analisis. Ekstraksi PUF-disk dilakukan dengan menggunakan pelarut organik *hexane* dan *diclorometane*, sedangkan pemurnian dilakukan dengan kolom *silica/alumina* dan HPLC (*size exclusion column packing with phenogel 100Å*). Analisis PBDEs yang terdiri dari BDE-17, -28, -47, -66, -99, -100, -153, -154, dan -183 dilakukan dengan GCMS yang dilengkapi kolom DB-1.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

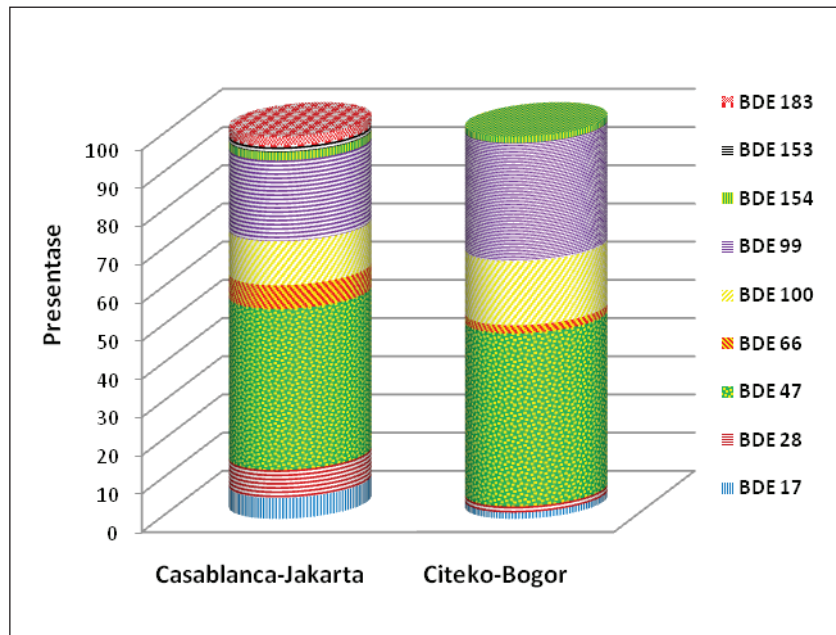
PBDEs sebagai senyawa yang ditambahkan dan dicampur dalam produk komersial yang digunakan dalam kehidupan sehari-hari bersifat campuran dan tidak terikat secara kimiawi. Hal ini akan mendorong mudahnya senyawa tersebut lepas ke lingkungan. Kondisi tersebut berpotensi terhadap terjadinya pencemaran PBDEs baik di air, udara, tanah maupun makhluk hidup termasuk manusia. Hasil pengukuran PBDEs di udara ambien yang diambil, di daerah perkotaan wilayah Casablanca, Jakarta maupun daerah pedesaan di Citeko, Bogor, menunjukkan PBDEs yang terdeteksi di perkotaan lebih bervariasi dibandingkan dengan di pedesaan. Konsentrasi PBDEs yang terdeteksi juga bervariasi, dari sembilan jenis PBDE yang dianalisis semua jenis tersebut terdeteksi di perkotaan Jakarta, sedangkan di Bogor terdeteksi tujuh jenis PBDEs. Konsentrasi PBDEs terdeteksi di Jakarta pada kisaran nilai 0,13 – 4,12  $\text{pg}/\text{m}^3$ , sedangkan di Bogor berada pada kisaran 0,09 – 2,59  $\text{pg}/\text{m}^3$ . Kadar tertinggi ditemukan untuk BDE-47 baik di perkotaan maupun di pedesaan. PBDE terendah ditemukan

untuk BDE-153 di perkotaan sedangkan pada pedesaan, BDE-153 dan BDE-183 tidak terdeteksi. Total konsentrasi 9 PBDEs ( $\Sigma$ PBDEs) yang terdeteksi udara ambien di kawasan Casablanca, Jakarta sebesar 9,77  $\text{pg}/\text{m}^3$  dan di daerah pedesaan Citeko, Bogor sebesar 5,71  $\text{pg}/\text{m}^3$ . Tidak tersedia baku mutu untuk PBDEs di udara ambien di Indonesia.

Berdasarkan persentase komposisi profil masing-masing PBDE, maka dapat diketahui bahwa dari 9 jenis profil PBDEs kelimpahan terbanyak adalah BDE-47 yang mempunyai presentasi komposisi tertinggi baik untuk wilayah perkotaan maupun wilayah pedesaan. Di wilayah pedesaan Citeko, Bogor komposisi BDE-47 mempunyai persentase lebih tinggi dibandingkan dengan di perkotaan sebesar 45%, sedangkan di perkotaan 42%. Demikian juga untuk BDE-99 dan BDE-100 mempunyai persentase komposisi yang lebih tinggi di pedesaan dibandingkan dengan di perkotaan. Komposisi BDE lainnya mempunyai persentase lebih besar di perkotaan dibandingkan dengan di pedesaan seperti BDE-17, BDE-28, BDE-66, BDE-154, BDE-153 dan BDE-183 (Gambar 1.).



Grafik 1. Konsentrasi PBDEs yang terdeteksi di daerah urban Jakarta dan rural Citeko ( $\text{pg}/\text{m}^3$ )



Grafik 2. Profil PBDEs di Udara Ambien

Senyawa 2,2',4,4'-*tetrabromodiphenyl ether* (BDE-47), komponen utama PBDEs yang terdeteksi dalam jaringan tubuh manusia dan sampel lingkungan, tidak mudah termetabolisasi dan bersifat bioakumulasi dalam jaringan lemak pada tubuh makhluk hidup (16, 17). BDE-47 paling banyak ditemukan karena digunakan sebagai komponen dalam campuran PBDEs komersial (18). Tidak tersedia data studi epidemiologi dan studi mengenai jalur absorpsi BDE-47 secara langsung terhadap manusia (19). Demikian pula dengan studi toksikologi kronis secara oral, inhalasi, dan reproduksi. Namun melalui studi jangka pendek dan sub-kronis terhadap hewan pengerat baik mencit maupun tikus, PBDEs diketahui berpotensi memberikan efek terhadap sistem hormon tiroid (19). Profil kongener PBDEs dalam media biologis umumnya berbeda dengan profil kongener campuran PBDEs komersial, dimana alasan terjadi perbedaan tersebut belum diketahui secara pasti (19).

Senyawa 2,2',4,4',5-*Pentabromodiphenyl ether* (BDE-99) merupakan komponen utama dalam campuran penta-BDE (5). Hites (2009) menyatakan bahwa BDE-99 merupakan kongener PBDEs yang umumnya ditemukan pada sampel lingkungan, sementara Daniels *et al.* (2010); Gómara *et al.*, (2007); Sjödin *et al.*, (2008) menyatakan bahwa BDE-99 banyak ditemukan dalam sampel biologis seperti serum manusia, jaringan adipose, air susu ibu, dan darah tali pusat (7). Paparan BDE-99 terhadap manusia merupakan penyebab terjadinya masalah kesehatan karena BDE-99 telah menunjukkan potensi bersifat *neurotoxic* dan dampak gangguan endokrin pada hewan uji (7).

Berdasarkan kongener PBDEs maka sembilan jenis BDEs yang dianalisis masuk dalam lima kelompok kongener yaitu tri-BDE, tetra-BDE, penta-BDE, heksa-PBDEs dan hepta-BDE. Profil kongener sering memberikan informasi yang berharga tentang sumber, dan jalur transportasi kontaminan di lingkungan



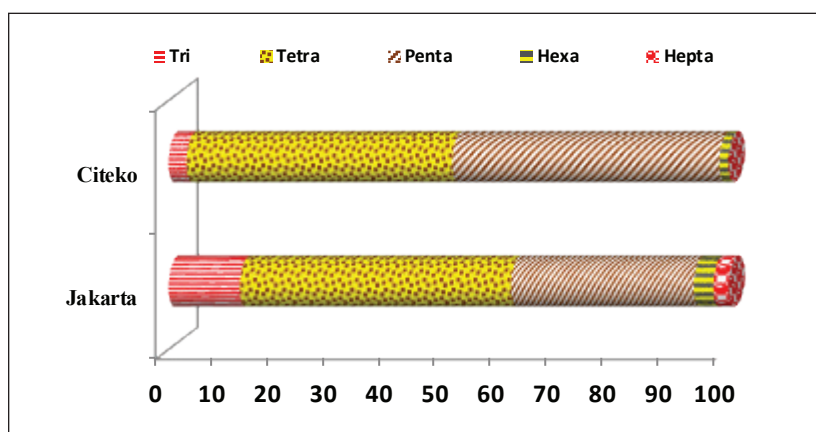
(20). Tetra-BDE umumnya ditemukan berupa campuran dengan kongener tri-BDE dan heksa-BDE pada senyawa penta-BDE komersial (19). Campuran PBDEs komersial, deka-BDE umumnya terdiri dari kongener BDE-209 yang banyak diaplikasikan dalam material termoplastik, okta-BDE terdiri dari kongener-kongener BDE-153, BDE-183, BDE-196, BDE-197, BDE-203, BDE-207, dan BDE-209 yang juga diaplikasikan dalam material termoplastik, sementara campuran penta-PBDE terdiri dari kongener BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153, dan BDE-154 banyak digunakan untuk material *polyurethane foam* (6, 21, 22).

Kongener dominan yang terdeteksi baik di perkotaan maupun di pedesaan adalah tetra-BDE dan penta-BDE. Persentase kongener tertinggi untuk udara ambien di wilayah perkotaan adalah tetra-BDE sebesar 48% dan diikuti oleh penta-BDE sebesar 32%, sedangkan di wilayah pedesaan di Citeko, Bogor kongener tetra-BDE dan kongener penta-BDE mempunyai komposisi hampir sama, hanya selisih beberapa desimal yaitu sebesar 47,4 % dan 47,8 %. Campuran komersial penta-BDE sudah tidak digunakan

lagi di Kanada. Hepta-BDE hanya mempunyai komposisi sebesar 2,7% hexa-BDE juga mempunyai persentase komposisi yang kecil sebesar 3,5% di perkotaan dan hanya 1,56 % di pedesaan. Parameter tri-BDE mempunyai selisih yang agak lebar antara udara ambien perkotaan dan pedesaan dibandingkan dengan kongener lainnya.

Keberadaan PBDEs dengan kadar yang lebih tinggi dan jenis yang lebih beragam di wilayah Jakarta dibandingkan dengan di wilayah pedesaan merupakan hal yang lazim karena di perkotaan penduduk lebih banyak sehingga penggunaan furnitur, alat-alat elektronik, maupun peralatan lainnya lebih banyak dibandingkan di pedesaan. PBDEs akan lebih banyak terlepas di perkotaan dibandingkan di pedesaan.

Kongener utama yang terdeteksi di seluruh sampel PUF berdasarkan hasil riset di Kuwait adalah BDE-47,-99, dan -100, yang merupakan kongener dominan dalam campuran penta-BDE komersil (23). Studi terdahulu menunjukkan adanya senyawa PBDEs (BDE-28, -47, -66, -100, -154, -153, -183, -209) pada fase gas dan partikulat ditemukan di wilayah industri di Swedia (24).



Grafik 3. Profil Kongener PBDEs di lokasi Casablanca, Jakarta dan Citeko, Bogor

PBDE-47 dan PBDE-99 merupakan kongener dominan yang ditemukan dalam studi PBDEs di Kota Meksiko baik pada *indoor* maupun *outdoor ambient*, yang berkontribusi sebesar 47% dan 27% terhadap total komponen yang berhasil diidentifikasi yaitu PBDEs (28, 47, 49, 99, 100, 153, dan 154), dimana konsentrasi di indoor relatif lebih tinggi dibanding outdoor (25). Adapun penelitian konsentrasi PBDEs di atmosfer yang dilakukan di benua Antartika menunjukkan bahwa tri-BDE yaitu BDE-17 and BDE-28 merupakan komponen predominan, dan memiliki pola berbeda dibanding studi yang telah dilakukan oleh Shen et al., (2006), Su et al., (2007), dan Wang et al., (2005) yang mengidentifikasi keberadaan BDE-47 and BDE-99 sebagai kongener dominan di benua Arktik (26).

Sebuah riset di Asia mengenai berbagai senyawa organik di udara ambien dengan menggunakan PUF tahun 2004, berlokasi di Cina, Jepang, Korea Selatan, dan Singapura dilakukan untuk mengetahui konsentrasi *polychlorinated biphenyls* (PCBs), organoklorin (*hexachlorobenzene* (HCB), *dichlorodiphenyltrichloroethanes* (DDTs), *chlordan*), dan PBDEs. Konsentrasi rerata PBDEs dari seluruh wilayah pemantauan berkisar antara  $<0,13-340$  pg/m<sup>3</sup>, dan diketahui secara umum jauh relatif rendah dibanding senyawa organik persisten lainnya (27). Sementara di Cina, studi PBDEs dilakukan dengan cara pengambilan contoh uji menggunakan HVAS (*active sampler*) selama 24 jam di 15 lokasi (11 perkotaan, 1 sub perkotaan, dan 3 pedesaan). Sebanyak 12 skongener (BDE-17, -28, -47, -66, -85, -99, -100, -138, -153, -154, -183, and -209) berhasil diidentifikasi, dan diketahui bahwa BDE-209 mendominasi di wilayah perkotaan dan BDE-47 di wilayah pedesaan (28).

## SIMPULAN

Senyawa BDE-47 dan BDE-99 ditemukan sebagai senyawa dominan dari seluruh total 9 PBDEs yang dianalisis terdeteksi lebih tinggi di Jakarta dan lebih beragam dibandingkan dengan daerah pedesaan BDE-153 dan BDE-183 tidak ditemukan di daerah pedesaan.

## UCAPAN TERIMA KASIH

Kepada Dr. Won Joon Shim, Dr. Sang Hee Hong dan semua personil *Oil and POP Laboratory, Korean Ocean Research and Development Institute* (KORDI melalui program AMETEC-UNU di Geoje, Korea Selatan diucapkan terimakasih atas kerjasamanya dalam mendukung kegiatan ini.;

## DAFTAR PUSTAKA

1. Harner T, Pozo K, Gouin T, Macdonald A-M, Hung H, Caine J, et al. Global pilot study for persistent organic pollutants (POPs) using PUF disk passive air samplers. *Environmental Pollution*. 2006;144(2):445-52.
2. Kalantzi OI, Martin FL, Thomas GO, Alcock RE, Tang HR, Drury SC, et al. Different Levels of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) and Chlorinated Compounds in Breast Milk from Two U.K. Regions. *Environmental Health Perspectives*. 2004;112(10):1085-91.
3. ASTDR. Toxicological Profile for Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs). 2004.
4. Akortia E, Okonkwo JO, Lupankwa M, Osae SD, Daso AP, Olukunle OI, et al. A review of sources, levels, and toxicity of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and their transformation and transport in various environmental compartments. *Environmental Reviews*. 2016;24(Number 3).

5. La Guardia MJ, Hale RC, Harvey E. Detailed polybrominated diphenyl ether (PBDE) congener composition of the widely used penta-, octa-, and deca-PBDE technical flame-retardant mixtures. *Environmental science & technology*. 2006;40(20):6247-54.
6. Hong SH. Polybrominated diphenylethers (PBDEs): Introduction. Geje: KIOST, 2012.
7. Erratico CA, Szeitz A, Bandiera S. Oxidative metabolism of BDE-99 by human liver microsomes: predominant role of CYP2B6. *Toxicological Sciences*. 2012:kfs215.
8. Charles MJ, Groskova D, Cahill TM. Near-Source Ambient Air Monitoring of Polybrominated Diphenyl Ethers California 2005.
9. Li X, Li Y, Zhang Q, Wang P, Yang H, Jiang G, et al. Evaluation of atmospheric sources of PCDD/Fs, PCBs and PBDEs around a steel industrial complex in northeast China using passive air samplers. *Chemosphere*. 2011;84(7):957-63.
10. Webster TF, Stapleton HM, McClean MD. Exposure to polybrominated diphenyl ethers in the indoor environment. *Fire Technology*. 2015;51(1):85-95.
11. Hardy M, Bieseimer J, Manor O, Gentile W. Industry-sponsored research on the potential health and environmental effects of selected brominated flame retardants. *Environment international*. 2003;29(6):793-9.
12. Pozo K, Harner T, Wania F, Muir DC, Jones KC, Barrie LA. Toward a global network for persistent organic pollutants in air: results from the GAPS study. *Environmental Science & Technology*. 2006;40(16):4867-73.
13. Li C, Zhao Z, Lei B, An J, Zhang X, Yu Y. Polybrominated diphenyl ethers in the air and comparison of the daily intake and uptake through inhalation by Shanghai residents with those through other matrices and routes. *Environmental Science and Pollution Research*. 2015;22(3):1750-9.
14. Pozo K, Harner T, Shoeib M, Urrutia R, Barra R, Parra O, et al. Passive-sampler derived air concentrations of persistent organic pollutants on a North– South transect in Chile. *Environmental science & technology*. 2004;38(24):6529-37.
15. KORDI. Passive Air sampler assembly and Development, Standard Operation Procedure. Geje, Korea: KORDI, 2011.
16. Erratico CA, Szeitz As, Bandiera SM. Biotransformation of 2, 2', 4, 4'-tetrabromodiphenyl ether (BDE-47) by human liver microsomes: identification of cytochrome P450 2B6 as the major enzyme involved. *Chemical research in toxicology*. 2013;26(5):721-31.
17. Hakk H, Huwe JK, Murphy K, Rutherford D. Metabolism of 2, 2', 4, 4'-tetrabromodiphenyl ether (BDE-47) in chickens. *Journal of agricultural and food chemistry*. 2010;58(15):8757-62.
18. D'silva K, Fernandes A, Rose M. Brominated organic micropollutants—igniting the flame retardant issue. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2004;34(2):141-207.
19. EPA. Toxicological review of 2,2',4,4'-tetrabromodiphenyl ether (BDE-47) Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency; 2008.

20. Barakat AO, Mostafa A, Wade TL, Sweet ST, El Sayed NB. Distribution and ecological risk of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in sediments from the Mediterranean coastal environment of Egypt. *Chemosphere*. 2013;93(3):545-54.
21. Hardy ML. A comparison of the properties of the major commercial PBDPO/PBDE product to those of major PBB and PCB products. *Chemosphere*. 2002;46(5):717-28.
22. Hardy M. The toxicology of the three commercial polybrominated diphenyl oxide (ether) flame retardants. *Chemosphere*. 2002;46(5):757-77.
23. Gevao B, Al-Omair A, Sweetman A, Al-Ali L, Al-Bahloul M, Helaleh M, et al. Passive sampler-derived air concentrations for polybrominated diphenyl ethers and polycyclic aromatic hydrocarbons in Kuwait. *Environmental toxicology and chemistry*. 2006;25(6):1496-502.
24. Agrell C, ter Schure AFH, Sveder J, Bokenstrand A, Larsson P, Zegers BN. Polybrominated diphenyl ethers (PBDES) at a solid waste incineration plant I: Atmospheric concentrations. *Atmospheric Environment*. 2004;38(30):5139-48.
25. Bohlin P, Jones KC, Tovalin H, Strandberg B. Observations on persistent organic pollutants in indoor and outdoor air using passive polyurethane foam samplers. *Atmospheric Environment*. 2008;42(31):7234-41.
26. Li Y, Geng D, Liu F, Wang T, Wang P, Zhang Q, et al. Study of PCBs and PBDEs in King George Island, Antarctica, using PUF passive air sampling. *Atmospheric environment*. 2012;51:140-5.
27. Jaward FM, Farrar NJ, Harner T, Sweetman AJ, Jones KC. Passive air sampling of PCBs, PBDEs, and organochlorine pesticides across Europe. *Environmental Science & Technology*. 2004;38(1):34-41.
28. Yang M, Qi H, Jia H-L, Ren N-Q, Ding Y-S, Ma W-L, et al. Polybrominated Diphenyl Ethers in Air across China: Levels, Compositions, and Gas-Particle Partitioning. *Environmental Science & Technology*. 2013;47(15):8978-84.