

## Validasi Metode Pengujian *Polychlorinated Biphenyls* (PCBs) dalam Matriks Air, Padatan, dan Biota

### *Validation Method for Polychlorinated Biphenyls (PCBs) Test in Water, Solids and Biota Matrices*

Yunesfi Syofyan, Retno Puji Lestari, Yuriska Andiri, dan Sri Endah Kartiningasih

Pusat Standardisasi Instrumen Kualitas Lingkungan Hidup (PSIKLH)-KLHK, Kawasan PUSPIPTEK Gedung 210, Serpong – Tangerang Selatan 15310, T/F 021-7560981  
E-mail: yunesfi74@gmail.com

Diterima 2 Agustus 2021, direvisi 6 Oktober 2021, disetujui 14 Oktober 2021

#### ABSTRAK

**Validasi Metode Pengujian *Polychlorinated Biphenyls* (PCBs) dalam Matriks Air, Padatan, dan Biota.** *Polychlorinated biphenyls* (PCBs) adalah senyawa kimia organoklorin buatan manusia yang berbahaya pada kesehatan manusia, makhluk hidup, dan lingkungan. Penggunaan PCBs telah dilarang secara internasional pada kesepakatan dunia dalam Konvensi Stockholm. Indonesia telah menandatangani Konvensi Stockholm pada tanggal 23 Mei 2001 dan meratifikasinya dengan Undang-Undang Nomor 19 Tahun 2009 tentang Ratifikasi Konvensi Stockholm mengenai Bahan Pencemar Organik yang Persisten. PCBs termasuk ke dalam kelompok *persistent organic pollutants* (POPs) yang terdaftar dalam Konvensi Stockholm, merupakan senyawa potensial sebagai penyebab kanker, mengganggu sistem imun, syaraf, reproduksi, dan kelenjar endokrin. Laboratorium Tanah dan Limbah Padat Pusat Standardisasi Instrumen Kualitas Lingkungan Hidup (PSIKLH) telah melakukan validasi metode pengujian 21 senyawa *congener* PCBs pada berbagai matriks lingkungan yaitu air, padatan (sedimen/tanah), dan biota sebagai bagian dari penyusunan rancangan metode standar. Pengukuran PCBs dalam sampel air, padatan, dan biota mengacu pada USEPA metode 8082A: *Polychlorinated biphenyls* (PCBs) by *Gas Chromatography* dan USEPA metode 3541: *Automated Soxhlet Extraction*. Modifikasi dilakukan dalam hal waktu pengujian yaitu proses ekstraksi dan *clean up* menggunakan alat otomatis (*SOXTHERM*® dan *DEXTech ver 1.3*). Dari waktu ekstraksi secara manual selama 18-20 jam dapat dipersingkat menjadi 2-3 jam, sedangkan untuk proses *clean up* membutuhkan waktu hanya 50 menit. Sampel dianalisis menggunakan instrumen *Gas Chromatography – Electron Capture Detector* (GC-ECD) *Agilent 7890B* dengan program temperatur GC menggunakan kolom non polar RTx5 (id 0,25  $\mu\text{m}$  dan ketebalan 0,25  $\mu\text{m}$ ) yaitu T detektor: 300°C, T kolom 70°C, T injektor 250°C, dan mode injeksi *splitless*. Validasi pengujian mengacu pada kriteria yang ditetapkan dalam Prosedur Pelaksanaan, PP 19/P3KLL tentang validasi dan verifikasi metode yang meliputi penentuan limit deteksi, uji akurasi, presisi, dan reproduktibilitas. Hasil validasi contoh uji biota memenuhi syarat keberterimaan pada 21 *congener* dengan hasil uji akurasi  $\text{RSD} \leq 0,67$  Horwitz, sementara uji presisi dan reproduktibilitas  $\text{RSD} \leq 0,5$  Horwitz. Beberapa *congener* yang tidak memenuhi batas keberterimaan akurasi, presisi, dan reproduktibilitas untuk matriks air antara lain 2,3-diCB (5), 2,4,6-triCB (30), dan DecaCB (209), dan pada matriks padatan (sedimen/tanah) antara lain 2,2'-triCB (18), 2,4,5-triCB (31), dan 2,2',3,4,5-pentaCB (87). Metode ini dapat digunakan untuk pengujian PCBs untuk *congener* yang memenuhi syarat keberterimaan.

**Kata kunci:** *congener*; lingkungan hidup, organoklorin, persisten, *polychlorinated biphenyls*, validasi.

## ABSTRACT

### ***Validation Method for Polychlorinated Biphenyls (PCBs) Test in Water, Solids and Biota Matrices.***

*Polychlorinated biphenyls (PCBs) are a group of manufactured organochlorine compound that have been harmful to human health, living things, and the environment. Indonesia has signed the Stockholm Convention on 23 May 2001 and ratified it through Law Number 19 of 2009 concerning Ratification of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. PCBs are included in the group of persistent organic pollutants (POPs) listed in the Stockholm Convention, and they are dangerous compounds that potentially cause cancer and interfere with the immune, nervous, and reproductive system, and endocrine glands. Soil and Solid Waste Laboratory of PSIKLH has validated the test method for 21 PCB congeners in various environmental matrices, namely water, solids (sediment/soil), and biota as a part of drafting the standard method. The PCBs measurement in water, solid samples, and biota refer to the USEPA 8082A method: Polychlorinated biphenyls (PCBs) by Gas Chromatography, and USEPA Method 3541: Automated Soxhlet Extraction. Modifications were made in terms of test time, including the extraction and cleaning process with automatic tools (SOX THERM® and DEX Tech ver 1.3). From the manual extraction time of 18-20 hours, it can be reduced to 2-3 hours, while the cleansing process takes only 50 minutes. Samples were analyzed using Gas Chromatography - Electron Capture Detector (GC-ECD) Agilent 7890B with GC temperature program using RTx5 nonpolar column (id 0.25 µm and 0.25 µm thickness) which was set to the detector temperature of 300°C, column temperature of 70°C, injector temperature of 250°C, and splitless injection mode. Validation testing refers to the criteria set out in Implementation Procedure 19/P3KLL regarding method validation and verification, which includes determination of detection limits, tests of accuracy, precision, and reproducibility. The validation results of biota test samples met the acceptance requirements for 21 congeners with the value for accuracy test of  $RSD \leq 0.67$  Horwitz, while for precision and reproducibility test was  $RSD \leq 0.50$  Horwitz. Several congeners failed to achieve acceptable limits for accuracy, accuracy and reproducibility in water matrix were 2,3-diCB (5), 2,4,6-triCB (30), and DecaCB (209), whereas for solids (sediment/soil) matrices were 2,2',5-triCB (18), 2,4,5-triCB (31), and 2,2',3,4,5-pentaCB (87). This method may be used to test PCBs for congeners that satisfy the acceptance requirements.*

**Keywords:** *congener, environment, organochlorin, persistent, polychlorinated biphenyls, validation.*

## 1. Pendahuluan

*Polychlorinated biphenyls (PCBs)* merupakan senyawa kimia organoklorin buatan manusia yang diidentifikasi berdampak buruk pada makhluk hidup dan lingkungan, senyawa ini tidak akan terbentuk secara alami kecuali saat terjadi kebakaran hutan (ATSDR, 2000; Hu *et al.*, 2011; Loganathan & Masunaga, 2020; Robertson & Hansen, 2014). PCBs termasuk ke dalam kelompok *persistent organic pollutants* (POPs) dalam Konvensi Stockholm (UN, 2011), merupakan senyawa berbahaya yang dapat menyebabkan kanker, mengganggu sistem imun, syaraf, reproduksi, dan kelenjar

endokrin (Batang *et al.*, 2016; Norström *et al.*, 2010). Efek merugikan PCBs diperburuk oleh sifat persistensinya, sulit terurai, dan menunjukkan waktu paruh yang lama di lingkungan (Hens & Hens, 2018). PCBs merupakan molekul stabil yang tahan terhadap hidrolisis, oksidasi, dan perubahan suhu. PCBs tidak mudah larut dalam air tetapi larut dalam lemak, sehingga mudah terakumulasi dalam jaringan lemak hewani dan dapat diturunkan ke generasi berikutnya melalui plasenta atau ASI (Loganathan & Masunaga, 2020). PCBs adalah polutan lintas batas yang dapat bertransportasi secara global melalui media lingkungan, baik di

udara, air, atau spesies hewan, melewati batas negara (Silvani *et al.*, 2019; Travis & Hester, 1991).

PCBs merupakan senyawa yang diproduksi secara komersial sebagai campuran dalam aplikasi industri seperti fluida dielektrik pada kapasitor dan transformator, tetapi juga ditemukan sebagai pengotor dalam pelarut tinta, plastik, dan cat (ATSDR, 2000; Loganathan & Masunaga, 2020). Manusia dan makhluk hidup lain dapat terpapar PCBs melalui makanan, minuman, udara, tanah, dan air yang terkontaminasi (Ilyas *et al.*, 2011; Ogata *et al.*, 2009). Berdasarkan laporan pelaksanaan inventarisasi PCBs di sektor industri yang dilakukan KLHK dan UNIDO tahun 2017, diketahui bahwa Indonesia tidak memiliki industri sintesis PCBs (Gunawan *et al.*, 2020). Hasil inventarisasi KLHK dan UNIDO tahun 2015 dan 2016 yang dilakukan terhadap 1032 perusahaan pengguna transformator sektor industri di kota-kota besar di Pulau Jawa yang memiliki total 3015 unit menunjukkan jumlah akumulatif minyak transformator terkontaminasi PCBs >50 ppm sekitar 300 Ton, dan peralatan yang terkontaminasi PCBs >50 ppm mencapai lebih dari 1000 Ton (Gunawan *et al.*, 2020).

Studi mengenai PCBs di lingkungan menunjukkan bahwa polutan tersebut masih ditemukan di Indonesia. *Decachlorobiphenyls* (PCBs 209) dan *dichlorobiphenyls* (PCBs 11) terdeteksi di perairan Sungai Ciliwung pada kawasan Pluit, Jakarta, dengan konsentrasi masing-masing 406 ng/L dan 6,38 ng/L (Shoiful *et al.*, 2014). Selain air sungai, senyawa PCBs juga ditemukan pada kerang hijau (*Perna viridis*) dari Teluk Jakarta. Rata-rata kadar PCBs pada cangkang hijau ukuran kecil adalah 0,846 ppb, pada ukuran sedang 0,854 ppb, sedangkan pada ukuran besar adalah 2,018 ppb (Edward, 2016). Hasil investigasi kontaminasi sampah plastik di Teluk Cilacap menunjukkan rata-rata konsentrasi 61 senyawa PCBs dari lautan terbuka sebesar

12,2 ng/g sedangkan di wilayah teluk sebesar  $1,4 \times 10^4$  ng/g, dengan dominasi CB6, 101, dan 173 (Bouhroum *et al.*, 2019). Sebuah kajian mengenai konsentrasi PCBs dalam sampel sedimen di laguna Segara Anakan menunjukkan kisaran  $0,11 \pm 0,05$  sampai  $2,63 \pm 0,1 \mu\text{g kg}^{-1}$  untuk berat kering sedimen yang diduga berasal dari limbah tidak diolah yang mengalir langsung ke sungai (Azis *et al.*, 2021).

Penggunaan PCBs telah dilarang secara internasional pada kesepakatan dunia dalam Konvensi Stockholm. Indonesia telah menandatangani konvensi tersebut pada tanggal 23 Mei 2001 dan meratifikasinya pada tahun 2009 dengan Undang-Undang Nomor 19 Tahun 2009 tentang Ratifikasi Konvensi Stockholm mengenai Bahan Pencemar Organik yang Persisten. Sebagai negara pihak konvensi, Indonesia wajib menyusun Rencana Pelaksanaan Nasional (NIP) tentang pengelolaan bahan pencemar organik yang persisten atau POPs dengan salah satu bahan yang diatur adalah PCBs. PCBs yang termasuk dalam Annex A Konvensi Stockholm, yaitu bahan kimia dengan target pelarangan penggunaan, impor, ekspor, dan harus dimusnahkan. Penggunaan PCBs di Indonesia juga telah dilarang melalui Peraturan Pemerintah No.74/2001 tentang Pengelolaan Bahan Berbahaya dan Beracun (KLHK, 2001). Dengan dikeluarkannya aturan tersebut, senyawa PCBs tidak boleh diimpor, diekspor, diproduksi, atau digunakan.

Kegiatan validasi pengujian PCBs ini bertujuan untuk menyusun metode rancangan standar nasional Indonesia (RSNI). Saat ini belum ada metode standar ataupun modifikasi dari metode standar yang lebih sederhana, aman dan ekonomis. Bila dibandingkan dengan USEPA 8082 sebagai acuan dari pengujian, waktu preparasi sampel mencapai 18-20 jam sementara metode modifikasi ini membutuhkan waktu preparasi lebih singkat yaitu 2 jam, dan lebih aman bagi analis/operator dari terpapar

bahan kimia karena memiliki sistem tertutup.

Modifikasi terhadap metode standar membutuhkan proses validasi sesuai kriteria keberterimaan sebelum digunakan di laboratorium (BSN, 2017). Dalam SNI ISO/IEC 17025:2017, validasi merupakan konfirmasi melalui pengujian dan pengadaan bukti yang obyektif bahwa persyaratan tertentu untuk suatu maksud terpenuhi. Validasi pengujian ini mengacu pada kriteria yang ditetapkan dalam Prosedur Pelaksanaan 19/P3KLL tentang validasi dan verifikasi metode, meliputi penentuan limit deteksi, uji akurasi, presisi, dan reproduibilitas. Pengukuran PCBs dalam sampel lingkungan ini merujuk pada USEPA metod 8082A dan metod 3541 yang dimodifikasi. Ekstraksi menggunakan *SOX THERM*® dan *DEXTEch ver 1.3 automatic clean-up system*. Hal ini dilakukan di laboratorium PSIKLH untuk membuktikan kinerja dan performa dalam melakukan pengujian PCBs.

## 2. Metodologi

### 2.1 Peralatan dan bahan

Peralatan yang digunakan adalah GC-ECD *Agilent 7890B*, *shaker*, *DEXTEch ver 1.3 automatic clean-up system*, alat ekstraksi otomatis *SOX THERM*®, *rotary evaporator*, *food processor*, *soxlet*, neraca analitik, vial, dan alat-alat gelas. Bahan-bahan yang digunakan adalah standar campuran PCBs (*PCBs congener mix*) Restek sesuai metode IEC (*International Electrotechnical Commission*) yaitu IEC 61619:1997 terdiri dari 2-monoCB (1), 2,3-diCB (5), 2,4,6-triCB (30), 2,2', 5-triCB (18), 2,4,5-triCB (31), 2,2', 5,5'-tetraCB (52), 2,2', 3,5'-tetraCB (44), 2,3, 4,4'-tetraCB (66), 2,2', 4,5,5'-pentaCB (101), 2,2',

3,4,5-pentaCB (87), 2,3,3', 4,6-pentaCB (110), 2,2', 3,5,5',6-hexaCB (151), 2,2', 4,4',5,5',-hexaCB (153), 2,2', 3,4', 5,5',-hexaCB (141), 2,2', 3,4,4', 5-hexaCB (138), 2,2', 3,4,5,5',6-heptaCB (187), 2,2', 3,4,4',5, 6-heptaCB (183), 2,2', 3,4,4', 5,5'-heptaCB (180), 2,2', 3,3', 4,4', 5-heptaCB (170), 2,2',3,3',4,4', 5,5', 6-nonaCB (206), dan DecaCB (209), n-hexane p.a, aseton p.a, NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidrat, gas N<sub>2</sub>, dan aquades. Sampel yang diuji pada validasi metode ini adalah air dan sedimen dari Muara Angke, serta sampel daging ikan mas (*Cyprinus carpio*) dari tempat pemancingan Muncul, Tangerang Selatan.

### 2.2 Pengambilan contoh uji

Pengambilan contoh uji matriks air dilakukan berdasarkan SNI 6989.59:2008 - Pengambilan contoh uji air dan limbah (SNI, 2008), sementara untuk matriks padatan (sedimen, tanah, dan lumpur) berdasarkan SNI 8520:2018 - Pengambilan contoh uji limbah B3 padat (SNI, 2018), dan biota diambil dari lokasi tempat pemancingan.

Penanganan sampel air menurut USEPA 8082/608 meliputi *holding time* selama 7 hari untuk proses ekstraksi, 40 hari setelah ekstraksi untuk analisis, minimal volume sampel sebanyak 1 L, tipe wadah *amber glass*, dan preservasi pada 0-6°C. Bila di lokasi pengambilan contoh uji terdapat klorin residu, maka Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> harus ditambahkan pada sampel.

Penanganan sampel padat meliputi *holding time* selama 14 hari untuk proses ekstraksi, 40 hari setelah ekstraksi untuk analisis, minimal jumlah sampel sebanyak 30 g, tipe wadah gelas dengan tutup Teflon, dan preservasi pada 0-6°C.

Penanganan sampel ikan dilakukan

**Tabel 1.** Informasi sampel

Lokasi	GPS	Matriks
Muara Angke	S 06°06'35,90" E 106°46'27,70"	air, sedimen
Muncul	S 06°20'59,07" E 106°40'09,46"	biota (ikan)



dengan membekukan daging yang sudah dipisahkan dari bagian lainnya sebelum dianalisis. Sampel dibiarkan pada suhu ruang terlebih dahulu, sebelum dianalisis dan dapat disimpan selama 40 hari setelah diekstraksi.

### 2.3 Analisis



Gambar 1. Sampel ikan mas

#### 2.3.1 Sampel air

Sebanyak 1 L air diekstraksi dengan 50 ml *hexane* dan 30 g NaCl menggunakan *shaker* selama 10 menit, kedua fase dipisahkan dan fase *hexane* ditampung. Fase air diekstrak kembali dengan 50 ml *hexane* selama 10 menit. Fase *hexane* dari kedua hasil ekstraksi dicampurkan dan dibilas dengan air 100 ml. Fase *hexane* total dipekatkan menjadi 5 ml menggunakan *rotary evaporator*. Larutan ekstraksi dipindahkan ke dalam botol 20 ml, kemudian dimurnikan menggunakan alat *DEXTech*. Hasil ekstraksi dimurnikan menjadi kurang dari 1 ml kemudian dipindahkan dalam tabung 10 ml. Larutan ditepatkan dengan *hexane* sebelum diinjeksikan ke GC-ECD. Program temperatur GC-ECD menggunakan kolom nonpolar RTx5 (id 0,25  $\mu\text{m}$  dan ketebalan 0,25  $\mu\text{m}$ ) dengan T detektor: 300°C, T kolom 70°C, T injektor 250°C, mode injeksi: *splitless*.

#### 2.3.2 Sampel padatan

Sampel padatan dikeringanginkan di temperatur ruangan sebelum ditimbang. Sebanyak 5 g sampel ditambah 5 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

anhidrat diekstraksi menggunakan campuran 150 ml Hex:Ac (1:1) menggunakan alat otomatis SOXTHERM® selama 2,5 jam (spesifikasi program T-classification 200°C, T ekstraksi 100°C, interval reduksi 3 menit 30 detik, durasi ekstraksi panas 1 jam, evaporasi A 4x interval, durasi ekstraksi kedua 1 jam, evaporasi B 2x interval, evaporasi C 10 menit) (spesifikasi program T-classification 200°C, T ekstraksi 100°C, interval reduksi 3 menit 30 detik, ekstraksi 1 jam, evaporasi A 4x interval, waktu ekstraksi kedua 1 jam, evaporasi B 2x interval, evaporasi C 10 menit) sampai volume akhir mencapai  $\pm 5$  ml. Hasil ekstraksi dimurnikan menggunakan *DEXTech* menjadi kurang dari 1 ml kemudian dipindahkan dalam tabung 10 ml. Larutan ditepatkan dengan *hexane* sebelum diinjeksikan ke GC-ECD. Program temperatur GC-ECD menggunakan kolom nonpolar RTx5 (id 0,25  $\mu\text{m}$  dan ketebalan 0,25  $\mu\text{m}$ ) dengan T detektor: 300°C, T kolom 70°C, T injektor 250°C, mode injeksi: *splitless*.

#### 2.3.3 Sampel biota

Sampel biota (ikan) diukur panjangnya dan ditimbang beratnya. Pengujian ini menggunakan bagian daging dari ikan. Daging ikan dipisahkan dari bagian lain dan dihancurkan menggunakan *food processor* sampai halus. Sebanyak 5 g sampel ditimbang dan selanjutnya diperlakukan sama dengan prosedur pengujian sampel padatan.

### 2.4 Perhitungan

Konsentrasi masing-masing senyawa *congener* PCBs diperoleh dari hasil perhitungan melalui kurva kalibrasi melalui persamaan regresi linear:  $y = ax + b$ .

### 2.5 Validasi metode

Kriteria validasi metode yang mengacu pada PP 19/P3KLL dibagi menjadi penentuan IDL yaitu dengan menginjeksikan standar terkecil 10 ppb sebanyak 7 kali, kemudian

dihitung berdasarkan persamaan  $IDL = 3 \times SD$ . Penentuan MDL dilakukan dengan melakukan 7 kali pengulangan sampel yang diukur dengan *spiked* sampel,  $MDL = 3,14 \times SD$ . Penentuan LoQ dihitung dengan mengukur 7 kali pengulangan sampel,  $LoQ = 10 \times SD$  dengan kriteria penerimaan sebagai berikut:  $MDL \times 10 > spike$ ,  $MDL < spike$ ,  $MDL < baku\ mutu$ ,  $\%R = 70-125\%$ ,  $\%RSD \leq 2/3$  Horwitz. Uji presisi ( $\%RSD$ ) harus memenuhi kriteria  $< 0,5$  Horwitz. Uji akurasi dilakukan dengan menambahkan larutan standar campuran PCBs di awal preparasi sampel menjadi konsentrasi tertentu. Kriteria keberterimaan berdasarkan APHA (2017) yaitu % kedapatulangan adalah 60-140%. Uji reproduibilitas dilakukan oleh 2 orang analis berbeda pada waktu berbeda dengan peralatan yang sama. Tiap analis melakukan uji verifikasi, RSD dan nilai Horwitz dihitung berdasarkan rata-rata hasil uji dari analis 1 dan analis 2, dengan kriteria  $RSD < 0,67$  Horwitz. Kompetensi analis dihitung dengan menghitung SD dan menentukan uji F (AOAC, 2016).

### 3. Hasil dan Pembahasan

Pengukuran PCBs dalam sampel padatan dan biota mengacu pada USEPA metode 8082A dan metode 3541 yang dimodifikasi yaitu merubah beberapa bagian prosedur khususnya pada proses preparasi. Sokletasi otomatis menggunakan alat *SOXTHERM*® dan proses *clean up* menggunakan *Dextech* dapat mengurangi waktu pengerjaan preparasi sehingga tahap pengujian menjadi lebih sederhana dan aman. *Dextech* merupakan peralatan canggih dengan harga cukup mahal. Adapun kekurangan metode modifikasi ini adalah proses preparasi tersebut membutuhkan volume pelarut yang banyak serta kolom *clean up* yang hanya sekali pakai sehingga menjadi kurang ekonomis. Metode ekstraksi dan *clean-up* sampel tingkat lanjut (*advanced*) sangat dibutuhkan untuk pengembangan

metode PCBs dengan memperhatikan prosedur analisis ramah lingkungan (Reddy, Moniruzzaman, Madhavi, & Aminabhavi, 2020).

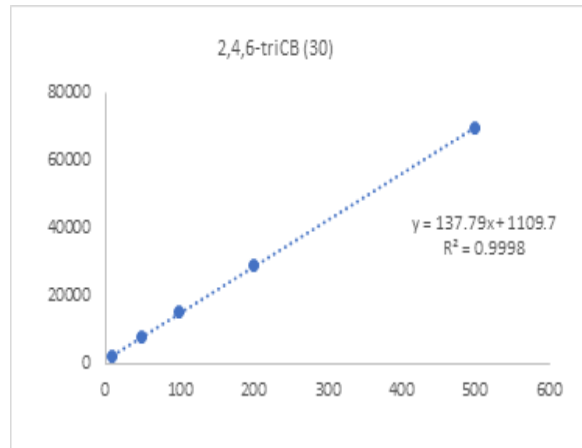
Penggunaan *SOXTHERM*® telah banyak dilakukan untuk ekstraksi berbagai sampel makanan antara lain minyak dedak padi (*rice bran oil*) (Daud *et al.*, 2018), tepung (Ananthu & Singh, 2018), biji semangka (Poornima, Hanumantharaju, Siva Shankar, Suresh Kumar, & Ramya, 2019), biji bunga matahari (Shorstkii, Khudyakov, & Mirshekarloo, 2020) dan lain-lain. *SOXTHERM*® juga berfungsi dengan sangat baik pada ekstraksi minyak lemak (*fatty oil*) dalam berbagai jenis sampel (Altan & Turan, 2016; Antony Jesu Prabhu *et al.*, 2018; Đurović *et al.*, 2018; Lush, Ward, & Wheeler, 2014).

Dalam kajian ini disampaikan salah satu contoh perhitungan validasi metode parameter 2,4,6-triCB (30) dalam matriks padatan (sedimen) dengan rentang pengukuran 10-500 ppb dalam pembuatan kurva kalibrasi. Hasil pengukuran dihitung untuk mencari persamaan garis dan linearitas seperti terlihat pada Tabel 2 dan Gambar 2.

Tahapan validasi metode dilakukan dengan pembuatan kurva kalibrasi pada rentang kerja metode untuk menghitung batas deteksi metode (*Method Limit Detection*, MDL) dan batas kuantifikasi (*Limit of Quantitation*, LoQ) melalui pengujian

**Tabel 2.** Penentuan kurva kalibrasi dan *slope* metode parameter 2,4,6-triCB (30)

No	Konsentrasi (ng/ml)	Area
1.	10	1998,0318
2.	50	8035,43701
3.	100	15220,8000
4.	200	28968,5000
5.	500	69821,7000
<i>Method slope</i>		137,7860
<i>Intercept</i>		1109,7004
<i>Correlation determination (R)</i>		0,998
<i>Correlation coefficient (r)</i>		0,9999
Batas keberterimaan		$r \geq 0,995$
Kesimpulan Linearitas		Diterima



**Gambar 2.** Kurva kalibrasi 2,4,6-triCB (30)

**Tabel 3.** Penentuan *Method Detection Limit* (MDL) dan *Limit of Quantification* (LoQ)

Pengulangan sampel	C sampel (ng/g)	C spike (ng/g)	C target (ng/g)	Recovery (%)
1	0,4272	10,9961	10,5689	111,53
2	5,3973	17,5238	12,1265	97,21
3	10,6691	20,7332	10,0641	117,13
4	10,1941	21,8301	11,6360	101,31
5	4,9175	19,8324	14,9150	79,03
6	0,7947	13,2300	12,4353	94,79
7	16,0258	26,4579	10,4320	113,00
Rerata			11,740	102,00
Standar deviasi (SD)			1,664	
MDL = 3,143 x SD			5,230	
LoQ = 10 x SD			16,641	
% RSD			14,175	
<b>Batas keberterimaan</b>				
1) 10% spike < MDL < spike		1,18 < 5,230 < 11,79	diterima	
2) %R = 70-125%		102,00 %	diterima	
3) %RSD ≤ 0,67 Horwitz		14,175 < 20,929	diterima	
Kesimpulan MDL			5,230 ng/g	
Kesimpulan LoQ			16,641 ng/g	

**Tabel 4.** Repitabilitas, Reprodusibilitas, dan Akurasi

Ulangan	Hasil analisis 1 (ng/g)	Hasil analisis 2 (ng/g)
1	11,2349	9,9525
2	10,8990	11,2225
3	15,3359	10,3710
4	12,0024	10,6103
5	10,4320	13,8548
6	11,9882	10,6099
7	10,1208	13,9150
Rata-rata	11,716	11,505
Standar deviasi (SD)	1,7489	1,669
%RSD	14,927	14,504
Nilai Horwitz	31,25	31,33

**Tabel 4.** Lanjutan

Ulangan	Hasil analisis 1 (ng/g)		Hasil analisis 2 (ng/g)	
Repitabilitas analisis 1:				
%RSD≤0,5 nilai Horwitz	14,927	<	15,623	
Repitabilitas analisis 2:				
%RSD≤0,5 nilai Horwitz	14,504	<	15,666	
<b>Repitabilitas</b>	<b>Diterima</b>			
Grand mean	11,61			
Standar deviasi (SD)	,6458			
%RSD	14,175			
Nilai Horwitz	31,3			
Reprodusibilitas				
%RSD≤0,5 nilai Horwitz	14,8	<	20,96	
<b>Reprodusibilitas</b>	<b>Diterima</b>			
Akurasi	98,5%			
Batasan akurasi	60-140%			
<b>Akurasi</b>	<b>Diterima</b>			
Bias	1,504			

presisi dan akurasi dengan menambahkan larutan *spike* sebesar 11,79 ng/g ke dalam contoh uji.

Dengan merujuk contoh perhitungan Tabel 4., validasi metode parameter PCBs **Tabel 5.** Hasil validasi metode PCBs dalam air

menggunakan instrumen GC-ECD Agilent 7890B untuk tiap matriks dirangkum dalam Tabel 5, Tabel 6 dan Tabel 7.

Pemilihan parameter PCBs yang terdiri dari 21 *congeners* ini mengacu pada

Nama senyawa	Kriteria keberterimaan			MDL (ng/ml)	LOQ (ng/ml)
	Presisi	Akurasi	Reprodusibilitas		
2-monoCB (1)	√	√	√	0,009	0,03
2,3-diCB (5)	x	x	x	-	-
2,4,6-triCB (30)	x	x	x	-	-
2,2',5-triCB (18)	√	√	√	0,01	0,04
2,4,5-triCB (31)	√	√	√	0,005	0,02
2,2',5,5'-tetraCB (52)	√	√	√	0,008	0,03
2,2',3,5-tetraCB (44)	√	√	√	0,003	0,01
2,3,4,4'-tetraCB (66)	√	√	√	0,006	0,02
2,2',4,5,5'-pentaCB (101)	√	√	√	0,003	0,01
2,2',3,4,5-pentaCB (87)	√	√	√	0,01	0,04
2,3,3',4,6-pentaCB (110)	√	√	√	0,01	0,04
2,2',3,5,5',6-hexaCB (151)	√	√	√	0,005	0,02
2,2',4,4',5,5'-hexaCB (153)	√	√	√	0,01	0,03
2,2',3,4,5,5'-hexaCB (141)	√	√	√	0,008	0,03
2,2',3,4,4',5-hexaCB (138)	√	√	√	0,01	0,03
2,2',3,4,5,5',6-heptaCB (187)	√	√	√	0,008	0,02
2,2',3,4,4',5,6-heptaCB (183)	√	√	√	0,007	0,02
2,2',3,4,4',5,5'-heptaCB (180)	√	√	√	0,004	0,01
2,2',3,3',4,4',5-heptaCB (170)	√	√	√	0,008	0,02
2,2',3,3',4,4',5,5',6-nonaCB (206)	√	√	√	0,02	0,07
DecaCB (209)	x	x	x	0,02	0,07



**Tabel 6.** Hasil validasi metode PCBs dalam sedimen/tanah

Nama senyawa	Kriteria keberterimaan			MDL (ng/ml)	LOQ (ng/ml)
	Presisi	Akurasi	Reprodusibilitas		
2-monoCB (1)	√	√	√	6	18
2,3-diCB (5)	√	√	√	5	16
2,4,6-triCB (30)	√	√	√	5	17
2,2',5-triCB (18)	x	x	x	11	15
2,4,5-triCB (31)	x	x	√	8	10
2,2',5,5'-tetraCB (52)	√	√	√	6	18
2,2',3,5-tetraCB (44)	√	√	√	7	10
2,3,4,4'-tetraCB (66)	√	√	√	3	10
2,2',4,5,5'-pentaCB (101)	√	√	√	2	7
2,2',3,4,5-pentaCB (87)	x	x	x	7	10
2,3,3',4,6-pentaCB (110)	√	√	√	5	17
2,2',3,5,5',6-hexaCB (151)	√	√	√	3	11
2,2',4,4',5,5'-hexaCB (153)	√	√	√	3	10
2,2',3,4,5,5'-hexaCB (141)	√	√	√	3	11
2,2',3,4,4',5-hexaCB (138)	√	√	√	3	8
2,2',3,4,5,5',6-heptaCB (187)	√	√	√	3	10
2,2',3,4,4',5,6-heptaCB (183)	√	√	√	2	7
2,2',3,4,4',5,5'-heptaCB (180)	√	√	√	3	9
2,2',3,3',4,4',5-heptaCB (170)	√	√	√	4	11
2,2',3,3',4,4',5,5',6-nonaCB (206)	√	√	√	3	9
DecaCB (209)	√	√	√	6	9

metode IEC 61619: 1997 *Insulating liquids - Contamination by polychlorinated biphenyls* (PCBs) - *Method of determination by capillary column gas chromatography* yaitu untuk jenis-jenis PCBs yang terkandung dalam minyak pada transformator.

Pada validasi sampel air menunjukkan bahwa terdapat 3 *congeners* yang tidak memenuhi kriteria keberterimaan, yaitu 2,3-diCB (5), 2,4,6-triCB (30), dan Deca CB (209). Peak 2,3-diCB (5) dan 2,4,6-triCB (30) sama sekali tidak terdeteksi dalam kromatogram. Hal tersebut diduga karena senyawa ini mengalami kerusakan selama proses preparasi. Senyawa Deca CB (#209) terdeteksi, namun tidak memenuhi batas keberterimaan. Secara umum, metode ini dapat digunakan untuk analisis PCBs dalam air. Nilai LOQ dari 21 senyawa PCBs dalam matriks air berkisar antara 0,01-0,07 ng/ml. Dalam PP No 22/2021 Lampiran VI, baku mutu PCBs dalam air tidak dipersyaratkan.

Pada matriks sedimen, senyawa 2,2',5-triCB (18) dan 2,2',3,4,5-pentaCB (87) tidak memenuhi kriteria keberterimaan pada uji presisi dan reprodusibilitas tetapi memenuhi uji akurasi. Senyawa 2,4,5-triCB (31) hanya memenuhi uji reprodusibilitas dan akurasi, tetapi tidak memenuhi uji presisi. Namun demikian, secara umum metode ini dapat diaplikasikan pada sampel sedimen/tanah. Nilai LOQ dari 21 senyawa PCBs dalam matriks sedimen/tanah berkisar antara 7–18 ng/g atau MDL sebesar 1–11 ng/g yang berada di bawah nilai baku mutu tanah tercemar sesuai lampiran XIII PP 22 Tahun 2021 dengan kriteria TK-A = 50 mg/Kg, TK-B = 2 mg/Kg, TK-C = 0,02 mg/Kg.

Validasi sampel biota (ikan) menunjukkan hasil yang baik dalam kriteria keberterimaan (presisi, akurasi, dan reprodusibilitas) untuk seluruh parameter senyawa *congener* PCBs yang diujikan, seperti terlihat pada Tabel 6. Nilai LOQ

**Tabel 7.** Hasil validasi metode PCBs dalam biota (ikan)

Nama senyawa	Kriteria keberterimaan			MDL (ng/ml)	LOQ (ng/ml)
	Presisi	Akurasi	Reproduktibilitas		
2-monoCB (1)	√	√	√	3	7
2,3-diCB (5)	√	√	√	2	6
2,4,6-triCB (30)	√	√	√	1	3
2,2',5-triCB (18)	√	√	√	1	3
2,4,5-triCB (31)	√	√	√	3	10
2,2',5,5'-tetraCB (52)	√	√	√	7	20
2,2',3,5-tetraCB (44)	√	√	√	2	5
2,3,4,4'-tetraCB (66)	√	√	√	4	12
2,2',4,5,5'-pentaCB (101)	√	√	√	2	5
2,2',3,4,5-pentaCB (87)	√	√	√	3	7
2,3,3',4,6-pentaCB (110)	√	√	√	3	7
2,2',3,5,5',6-hexaCB (151)	√	√	√	2	6
2,2',4,4',5,5'-hexaCB (153)	√	√	√	2	6
2,2',3,4,5,5'-hexaCB (141)	√	√	√	2	6
2,2',3,4,4',5-hexaCB (138)	√	√	√	2	6
2,2',3,4,5,5',6-heptaCB (187)	√	√	√	2	6
2,2',3,4,4',5,6-heptaCB (183)	√	√	√	4	12
2,2',3,4,4',5,5'-heptaCB (180)	√	√	√	2	5
2,2',3,3',4,4',5-heptaCB (170)	√	√	√	3	9
2,2',3,3',4,4',5,5',6-nonaCB (206)	√	√	√	2	6
DecaCB (209)	√	√	√	2	4

dari 21 senyawa PCBs dalam matriks ikan berkisar antara 3–20 ng/ml. Baku mutu PCBs dalam biota belum tersedia.

#### 4. Simpulan

Hasil validasi metode dari modifikasi USEPA metode 8082A dan Method 3541 menunjukkan bahwa dari total 21 *congener* PCBs yang diujikan, sebagian besar memenuhi syarat keberterimaan validasi, yaitu 18 *congener* dalam sampel air, 19 *congener* dalam sampel padatan dan 21 *congener* pada sampel biota.

#### 5. Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada *The Global Environment*

*Facility* (GEF)-UNIDO dan Direktorat Pengelolaan Bahan Beracun Berbahaya (PB3), Kementerian Lingkungan Hidup dan Kehutanan (KLHK) atas pendanaan kegiatan, kepada PSIKLH atas fasilitas laboratorium dan sumber daya, Koperasi Pegawai Republik Indonesia Lingkungan Lestari (KPRI-LL), kepada Sdr. Ribbialif Wiga Fathullah, Sdr. Orinnisa Elfa Sabila, seluruh anggota tim, serta siswa Praktek Kerja Lapangan di laboratorium tanah dan limbah padat yang mendukung kegiatan ini.

#### 6. Kepenghargaan

Seluruh anggota tim penulis berkontribusi sesuai dengan keahlian masing-masing dan menjadi suatu

kesatuan yang tidak terpisahkan. Penulis pertama sebagai penanggungjawab kegiatan, konseptor, dan melakukan verifikasi data, penulis kedua mengumpulkan pustaka dan menyusun naskah, sementara penulis ketiga dan keempat melakukan kegiatan pengujian serta mengolah seluruh data.

## Daftar Pustaka

- Altan, C. O., & Turan, H. (2016). Synergistic effect of freezing and irradiation on Bonito Fish (*Sarda sarda* Bloch, 1793). *Journal of food protection*, 79(12), 2136-2142.
- Ananthu, S., & Singh, J. K. (2018). Development and quality evaluation of noodles prepared from wheat flour supplemented with tamarind kernel powder. *International Journal of Scientific Research in Science and Technology*, 4(7), 285-293.
- Antony Jesu Prabhu, P., Schrama, J., Fontagné Dicharry, S., Mariojouis, C., Surget, A., Bueno, M., . . . Kaushik, S. J. (2018). Evaluating dietary supply of microminerals as a premix in a complete plant ingredient-based diet to juvenile rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Aquaculture Nutrition*, 24(1), 539-547.
- AOAC. (2016). Guidelines for standard method performance requirements *Appendix F*. Rockville, MD: AOAC International.
- ATSDR. (2000). *Toxicological profile for Polychlorinated Biphenyls(PCBs)*. Atlanta, Georgia: ATSDR.
- Azis, M. Y., Setiyanto, H., Salim, A., Vita Hidayati, N., Asia, L., Piram, A., . . . Syakti, A. D. (2021). Evidence of Micropollutants in sediment and mud clams (*Polymesoda erosa*) from one of mangrove biodiversity hotspots in Indonesia. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 1-18. doi:10.1080/10406638.2021.1901127.
- Batang, Z. B., Alikunhi, N., Gochfeld, M., Burger, J., Al-Jahdali, R., Al-Jahdali, H., . . . Al-Suwailem, A. (2016). Congener-specific levels and patterns of polychlorinated biphenyls in edible fish tissue from the central Red Sea coast of Saudi Arabia. *Science of the Total Environment*, 572, 915-925.
- Bouhroum, R., Boulkamh, A., Asia, L., Lebarillier, S., Halle, A. T., Syakti, A. D., . . . Wong-Wah-chung, P. (2019). Concentrations and fingerprints of PAHs and PCBs adsorbed onto marine plastic debris from the Indonesian Cilacap coast and the North Atlantic gyre. *Regional Studies in Marine Science*, 29, 100611. doi:https://doi.org/10.1016/j.rsma.2019.100611
- BSN. (2017). SNI ISO/IEC 17025:2017 *Persyaratan umum kompetensi laboratorium pengujian dan laboratorium kalibrasi*. Jakarta: BSN.
- Daud, N. S. M., Zaidel, D. N. A., Lai, K. S., Khairuddin, N., Jusoh, Y. M. M., & Muhamad, I. I. (2018). Crude oil yield and properties of rice bran oil from different varieties as affected by extraction conditions using soxhlet method. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 43(11), 6237-6244.
- Durović, S., Zeković, Z., Šorgić, S., Popov, S., Vujanović, M., & Radojković, M. (2018). Fatty acid profile of stinging nettle leaves: application of modern analytical procedures for sample preparation and analysis. *Analytical Methods*, 10(9), 1080-1087.
- Edward, E. (2016). Kontaminasi senyawa poliklorobifenil (PCB) pada kerang hijau, *Perna viridis* dari Teluk Jakarta. *DEPIK Jurnal Ilmu-Ilmu Perairan, Pesisir dan Perikanan*, 5(1).
- Gunawan, H., Budianto, E., & Soelarno, W. (2020). Penentuan batas konsentrasi PCBs pada minyak transformator dengan metode analytical hierarchy process. *Journal Industrial Services*, 5(2).
- Hens, B., & Hens, L. (2018). Persistent threats by persistent pollutants: Chemical nature, concerns and future policy regarding PCBs—what are we heading for? *Toxics*, 6(1), 1.
- Hu, D., Martinez, A., & Hornbuckle, K. C. (2011). Sedimentary records of non-Aroclor and Aroclor PCB mixtures in the Great Lakes. *Journal of Great Lakes Research*, 37(2), 359-364.

- Ilyas, M., Sudaryanto, A., Setiawan, I. E., Riyadi, A. S., Isobe, T., Ogawa, S., . . . Tanabe, S. (2011). Characterization of polychlorinated biphenyls and brominated flame retardants in surface soils from Surabaya, Indonesia. *Chemosphere*, 83(6), 783-791.
- KLHK. (2001). *Peraturan Pemerintah No.74/2001 tentang pengelolaan bahan berbahaya dan beracun*. Jakarta.
- Loganathan, B. G., & Masunaga, S. (2020). PCBs, dioxins, and furans: human exposure and health effects *Handbook of toxicology of chemical warfare agents* (pp. 267-278): Elsevier.
- Lush, L., Ward, A. I., & Wheeler, P. (2014). Opposing effects of agricultural intensification on two ecologically similar species. *Agriculture, ecosystems & environment*, 192, 61-66.
- Norström, K., Czub, G., McLachlan, M. S., Hu, D., Thorne, P. S., & Hornbuckle, K. C. (2010). External exposure and bioaccumulation of PCBs in humans living in a contaminated urban environment. *Environment International*, 36(8), 855-861.
- Ogata, Y., Takada, H., Mizukawa, K., Hirai, H., Iwasa, S., Endo, S., . . . Nakashima, A. (2009). International pellet watch: Global monitoring of persistent organic pollutants (POPs) in coastal waters. 1. Initial phase data on PCBs, DDTs, and HCHs. *Marine Pollution Bulletin*, 58(10), 1437-1446.
- Poornima, D., Hanumantharaju, K., Siva Shankar, V., Suresh Kumar, K., & Ramya, H. (2019). Influence of moisture content and temperature on mechanical extraction of oil from watermelon (*Citrullus lanatus*) seeds. *Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry*, 8(4), 275-279.
- Reddy, A. V. B., Moniruzzaman, M., Madhavi, G., & Aminabhavi, T. M. (2020). Modern approaches in separation, identification and quantification of polychlorinated biphenyls. *Current Opinion in Environmental Science & Health*, 18, 26-39.
- Robertson, L. W., & Hansen, L. G. (2014). PCBs: Recent advances in environmental toxicology and health effects.
- Shoiful, A., Nugroho, R., Fujita, H., & Honda, K. (2014). Konsentrasi Polychlorinated Biphenyls (Pcbs) dan Polychlorinated Dibenzop-dioxins/polychlorinated Dibenzofurans (Pcdds/fs) dalam Air dari Daerah Perkotaan Jabodetabek. *Jurnal Air Indonesia*, 7(1).
- Shorstkii, I., Khudyakov, D., & Mirshekarloo, M. S. (2020). Pulsed electric field assisted sunflower oil pilot production: Impact on oil yield, extraction kinetics and chemical parameters. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 60, 102309.
- Silvani, L., Hjartardottir, S., Bielská, L., Škulcová, L., Cornelissen, G., Nizzetto, L., & Hale, S. E. (2019). Can polyethylene passive samplers predict polychlorinated biphenyls (PCBs) uptake by earthworms and turnips in a biochar amended soil? *Science of the Total Environment*, 662, 873-880.
- SNI. (2008). SNI 6989.59:2008 *Air dan air limbah – Bagian 59: Metoda pengambilan contoh air limbah*. Jakarta: BSN.
- SNI. (2018). SNI 8520:2018 *Cara pengambilan contoh uji limbah B3 padat*. Jakarta: BSN.
- Travis, C. C., & Hester, S. T. (1991). Global chemical pollution. *Environmental science & technology*, 25(5), 814-819.
- UN. (2011). *Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants*. Paper presented at the Stockholm Convention.