



## ANALISIS RESIDU KLORPIRIFOS DALAM SAYURAN KUBIS DENGAN METODE HPLC DI BEBERAPA PASAR TRADISIONAL DI SULAWESI UTARA

Abdon Saiya<sup>1\*</sup>, Dokri Gumolung<sup>2</sup>, Dian Herlinda Octorina Howan<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Laboratorium Kimia, FMIPA, Universitas Negeri Manado Telp. 085240868530

<sup>2-3</sup>Laboratorium Kimia, FMIPA, Universitas Negeri Manado

[abdonsaiya@unima.ac.id](mailto:abdonsaiya@unima.ac.id); [dokrigumolung@unima.ac.id](mailto:dokrigumolung@unima.ac.id). [dian\\_octorina@yahoo.com](mailto:dian_octorina@yahoo.com),

### ABSTRACT

One type of pesticide that is widely used is a group of organophosphates with chlorpyrifos as the active ingredients, because it has more favorable characteristics such as easy to decompose and short persistence time. However, the use of pesticides in addition to leaving residues that can cause environmental pollution, also cause disruption to human health and inhibit trade. Therefore, it is necessary to monitor the use of pesticides through the fulfillment of the maximum residual limit (MRL) so as to ensure food safety by limiting pesticide residue levels on agricultural products. The purpose of this study was to determine the residual levels of chlorpyrifos in cabbage vegetables with previously optimized and validated HPLC methods. The sample of this research is vegetable cabbage taken from several traditional markets in North Sulawesi. Based on the results of the study, it was found that chlorpyrifos were detected in all samples analyzed, although the levels were still below the specified MRL value. The results of this study can be a consideration for consumers and relevant agencies in North Sulawesi to more frequently monitor and evaluate the existence and use of these compounds.

**Keywords:** *chlorpyrifos, HPLC, cabbage*

### PENDAHULUAN

Penggunaan pestisida di Indonesia cukup tinggi mengingat Indonesia adalah negara agraris yang mengandalkan sektor pertanian. Berdasarkan data Departemen Pertanian tahun 2011, terjadi peningkatan penggunaan pestisida di Indonesia, yaitu pada tahun 2006 tercatat sebanyak 1.557 formulasi pestisida yang terdaftar meningkat menjadi 2.628 pada tahun 2010 (Departemen Pertanian, 2011). Padahal penggunaan pestisida selain dapat meninggalkan residu yang dapat menyebabkan pencemaran lingkungan, juga menyebabkan gangguan pada

kesehatan manusia dan menghambat perdagangan (Chen dkk., 2011; Departemen Pertanian, 2011). Oleh karena itu, perlu dilakukan pengawasan terhadap penggunaan pestisida melalui pemenuhan nilai batas maksimum residu (BMR) sehingga dapat menjamin keamanan pangan dengan caramembatasi kadar residu pestisida pada komoditas hasil-hasil pertanian.

Salah satu jenis pestisida yang banyak digunakan petani adalah pestisida golongan organofosfat dengan bahan aktif klorpirifos. Hal ini disebabkan karena pestisida golongan organofosfat memiliki karakteristik yang lebih menguntungkan

dibandingkan dengan pestisida organoklorin, seperti mudah terurai dan waktu persistennya yang singkat (Chen dkk., 2011). Pestisida organofosfat melindungi tanaman dari hama dengan menghambat aktivitas enzim asetilkolinesterase pada serangga. Penggunaannya dengan cara disemprot pada tanaman atau tanah, menyebabkan residunya dapat ditemukan di permukaan air tanah, buah-buahan, sayuran dan air minum (Yao dkk., 2001).

Keberadaan pestisida organofosfat dengan bahan aktif klorpirifos dalam produk-produk pertanian telah dilaporkan oleh beberapa peneliti di Indonesia. Panggabean (2016) dalam penelitiannya tentang analisis residu klorpirifos dalam sayur-sayuran dengan teknik HPLC, menemukan adanya residu klorpirifos dalam sampel sayur kubis yang dianalisis dengan kadar  $0,131 \pm 0,008 \mu\text{g}/\text{kg}$ . Kadar tersebut masih jauh di bawah nilai BMR yang ditetapkan untuk klorpirifos dalam sayur kubis, yaitu 1 mg/kg (SNI 7313:2008). Marzuki dkk., (2014) juga menemukan adanya residu klorpirifos pada sampel uji Sawi Hijau di Kabupaten Gowa, walaupun masih dalam ambang toleransi BMR. Berdasarkan hasil penelitian Triani dkk., (2013), rata-rata residu pestisida klorpirifos pada kacang panjang di Kecamatan Baturiti Kecamatan Marga dan Kecamatan Kerambitan masing-masing sebesar 0,0397 mg/kg, 0,0169 mg/kg, dan 0,0118 mg/kg, hasil tersebut masih di bawah BMR, sedangkan dikecamatan Penebel sebesar 0,2447 mg/kg masih berada di atas BMR. Namun sejauh ini, berdasarkan penelusuran literatur maupun pengamatan di lapangan, masih sangat kurang penelitian yang dilakukan untuk analisis residu pestisida

pada hasil-hasil pertanian di daerah Sulawesi Utara.

Oleh karena itu, pada penelitian ini telah dilakukan penentuan kadar residu klorpirifos dalam sayur kubis yang diambil dari beberapa pasar tradisional yang ada di Sulawesi Utara menggunakan metode HPLC yang telah dioptimasi dan divalidasi sebelumnya.

## METODE PENELITIAN

### Alat

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain: seperangkat alat HPLC (Agilent 1260 Infinity Binary LC) yang dilengkapi dengan detektor DAD, utosampler, dan kolom Zorbax Eclipse Plus C18 ( $3,5 \mu\text{m}$ ;  $2,1 \times 100 \text{ mm}$ ), Spektrofotometer UV-Vis PerkinElmer Lambda 25, rotavapor, sonikator, neraca analitik, penyaring vakum beserta saringan berpori  $0,4 - 0,45 \mu\text{m}$ , blender, corong pisah dengan tutup, penangas air, pompa vakum, dan alat gelas yang lazim.

### Bahan

Bahan-bahan yang digunakan antara lain sampel daun kubis (*Brassica oleracea*) yang diambil dari Pasar Bersehati Tomohon, Pasar Karombasan Manado, Pasar Tondano, Pasar Langoan, dan Pasar Kawangkoan, Klorpirifos (Kemurnian 99,9%, Merck), Asetonitril (gradient grade, 99,9%, Merck), etilasetat,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidrat, aquabidest.

### Prosedur Penelitian

Penelitian ini terdiri dari beberapa tahap, yakni:

### **1. Penentuan panjang gelombang serapan maksimum klorpirifos**

Panjang gelombang serapan maksimum klorpirifos ditentukan dengan mengukur serapan larutan baku klorpirifos 10 ppm menggunakan spektrofotometer UV/Vis Lambda 25.

### **2. Penentuan kondisi optimum HPLC**

Kondisi optimum HPLC ditentukan menggunakan kolom Zorbax Eclipse Plus C18 (3,5  $\mu$ m; 2,1 x 100 mm) menggunakan detektor DAD pada panjang gelombang optimum yang telah diperoleh sebelumnya. Penentuan kondisi optimum HPLC meliputi:

#### **a. Penentuan Komposisi Fasa Gerak**

Fasa gerak yang digunakan dalam penelitian ini adalah air dan asetonitril dengan komposisi air : asetonitril divariasikan dari 100:0 sampai 0 : 100. Sebanyak 5  $\mu$ L larutan baku klorpirifos 2 ppm diinjeksikan ke dalam kolom HPLC kemudian ditentukan waktu retensi dan luas area puncak kromatogram masing-masing komposisi fasa gerak tersebut.

#### **b. Penentuan Laju Alir Fasa Gerak**

Laju alir fasa gerak dipelajari dengan mengukur waktu retensi dan luas area puncak kromatogram larutan baku klorpirifos 2 ppm pada laju alir yang divariasikan dari 0,3 – 0,9 mL/menit menggunakan komposisi fasa gerak optimum yang telah ditentukan sebelumnya.

#### **c. Penentuan Volume Injeksi**

Volume injeksi sampel dipelajari dengan mengukur luas area puncak kromatogram larutan baku klorpirifos 2 ppm dengan volume injeksi divariasikan dari 5 – 30  $\mu$ L menggunakan komposisi dan laju alir fasa gerak optimum yang telah ditentukan sebelumnya.

### **3. Penentuan Kinerja Analitik**

Setelah ditentukan kondisi optimum HPLC, selanjutnya ditentukan kinerja analitik yang meliputi:

#### **a. Presisi**

Presisi ditetapkan berdasarkan keterulangan (*repeatability*) yang ditentukan dengan mengukur luas area puncak kromatogram larutan baku klorpirifos 2 ppm pada kondisi optimum HPLC. Pengukuran diulangi sebanyak 7 kali kemudian ditentukan simpangan baku relatif (SBR) atau koefisien variasi (KV).

#### **b. Linearitas dan Kurva kalibrasi**

Kurva kalibrasi dibuat dengan mengukur luas area puncak kromatogram larutan baku klorpirifos dengan konsentrasi yang divariasikan dari 0 – 10 ppm menggunakan kondisi optimum HPLC yang telah ditentukan sebelumnya. Kemudian dibuat kurva kalibrasi dengan mengalurkan luas area puncak kromatogram (sebagai sumbu-y) terhadap konsentrasi larutan baku klorpirifos (sebagai sumbu-x), lalu dihitung persamaan garis regresi dan koefisien korelasinya.

#### **c. Batas Deteksi dan Batas Kuantitasi**

Dalam penelitian ini, nilai batas deteksi (LOD) dan batas kuantitasi (LOQ) dihitung secara statistik melalui

garis regresi dari kurva kalibrasi (Harmita, 2004). Nilai LOD dihitung menggunakan persamaan:

$$LOD = \frac{3S_{(y/x)}}{b} \quad (1)$$

Sedangkan nilai LOQ dihitung menggunakan persamaan:

$$LOQ = \frac{10S_{(y/x)}}{b} \quad (2)$$

Dimana  $S_{(y/x)}$  adalah simpangan baku residual, dan  $b$  adalah slope dari persamaan garis regresi linier.

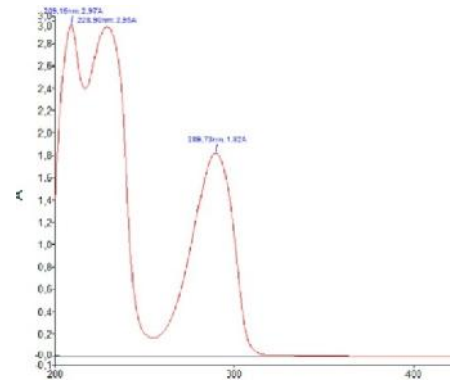
#### 4. Preparasi Sampel dan Penetapan Kadar Residu Klorpirifos

Sampel daun kubis dibagi dalam 2 kelompok berdasarkan cara perlakuan yang berbeda, yaitu sampel daun kubis yang dicuci dengan air sebelum diekstraksi dan sampel daun kubis tanpa dicuci dengan air. Sejumlah 300 gram sampel daun kubis dari hasil perlakuan di atas diblender sampai homogen, kemudian ditimbang sebanyak 25 gram dan ditambahkan 25 gram natrium sulfat anhidrat dan 50 mL etilasetat, kemudian diekstraksi selama 10 menit dengan alat ekstraksi khusus. Ekstraknya kemudian disaring dengan penyaring vakum dan filtratnya ditampung, kemudian ampasnya diekstraksi kembali dengan 50 mL etilasetat sebanyak tiga kali. Filtrat hasil ekstraksi pertama sampai ketiga dicampurkan kemudian dipekatkan dengan rotavapor pada suhu 35°C hingga menghasilkan ekstrak pekat sebanyak 1 – 3 mL (Komisi Pestisida, 2004). Selanjutnya sampel diencerkan dengan eluen dan diukur dengan HPLC kemudian ditentukan kadar klorpirifos.

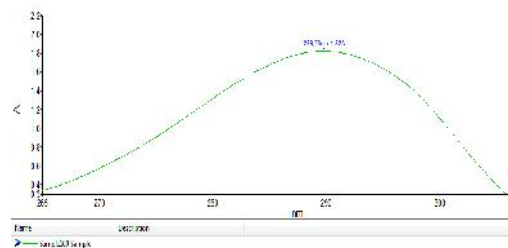
## HASIL DAN PEMBAHASAN

### 1. Panjang Gelombang Serapan Maksimum Klorpirifos

Panjang gelombang serapan maksimum klorpirifos ditentukan dengan mengukur serapan larutan baku klorpirifos 10 mg/L menggunakan spektrofotometer UV/Vis Lambda 25 pada rentang panjang gelombang 190 – 700 nm. Berdasarkan hasil pengukuran diperoleh tiga daerah serapan larutan baku klorpirifos, yaitu pada  $\lambda = 209$  nm,  $\lambda = 229$  nm, dan  $\lambda = 289$  nm, seperti diperlihatkan dalam Gambar 1a. Panjang gelombang serapan maksimum klorpirifos yang dipilih untuk digunakan dalam penelitian ini adalah  $\lambda = 289$  nm, karena pada panjang gelombang tersebut tidak terjadi tumpang tindih, seperti diperlihatkan dalam Gambar 1b.



(a)



(b)

Gambar 1. (a) Panjang gelombang serapan klorpirifos, (b) Serapan klorpirifos pada  $\lambda = 289$  nm yang diperbesar

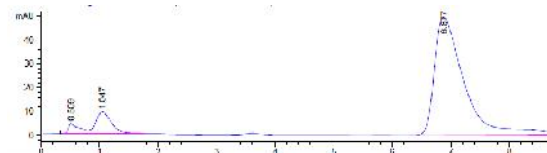
Panjang gelombang serapan maksimum klorpirifos tersebut selanjutnya digunakan untuk melakukan optimasi kondisi pengukuran HPLC menggunakan detektor DAD pada panjang gelombang tersebut.

**2. Penentuan Kondisi Optimum HPLC**

*a. Pengaruh Komposisi Fasa gerak*

Fasa gerak yang digunakan dalam penelitian ini adalah air dan asetonitril yang bersifat lebih polar dibandingkan fasa diam, yakni C18 yang bersifat nonpolar. Komposisi fasa gerak optimum ditentukan berdasarkan luas area puncak kromatogram dan waktu retensi, karena luas puncak merupakan parameter yang lebih akurat untuk pengukuran kuantitatif (Panggabean dkk, 2009).

Berdasarkan hasil pengukuran didapati bahwa kromatogram klorpirifos mulai terbaca pada komposisi air : asetonitril 50 : 50 seperti ditunjukkan dalam Gambar 2.



Gambar 2. Kromatogram larutan baku klorpirifos 2 ppm pada komposisi air : asetonitril (50:50)

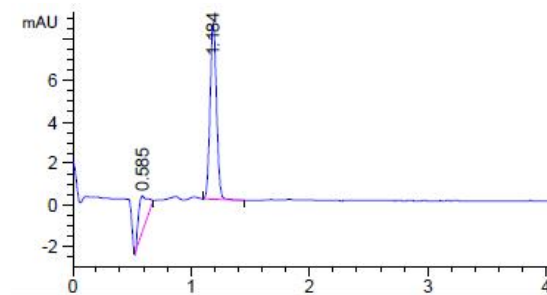
Hasil pengukuran selengkapnya pada berbagai komposisi fasa gerak air:asetonitril diperlihatkan dalam Tabel 1.

Tabel 1. Pengaruh komposisi air:asetonitril terhadap waktu retensi dan luas area

Komposisi Air:Asetonitril	Waktu Retensi (menit)	Luas Area(mAU*s)
50 : 50	6,877	1753,36926
40 : 60	6,724	32,82681
30 : 70	3,055	32,73163
20 : 80	1,797	32,44448

10 : 90	1,184	32,23305
0 : 100	0,999	32,98140

Berdasarkan data pada Tabel 1 dapat dilihat bahwa jika komposisi asetonitril diperbesar, maka luas area puncak kromatogram klorpirifos semakin berkurang namun waktu retensinya semakin singkat. Luas area puncak kromatogram klorpirifos terbesar terbaca pada komposisi air:asetonitril (50:50), namun waktu retensinya lebih lama dan kromatogram yang dihasilkan tidak simetris. Oleh karena itu, komposisi fasa gerak air : asetonitril yang digunakan dalam penelitian ini adalah 10 : 90, karena waktu pengukurannya lebih singkat dan luas area puncak kromatogramnya masih cukup baik (Gambar 3).



Gambar 3. Kromatogram klorpirifos pada komposisi fasa gerak air : asetonitril (10 : 90)

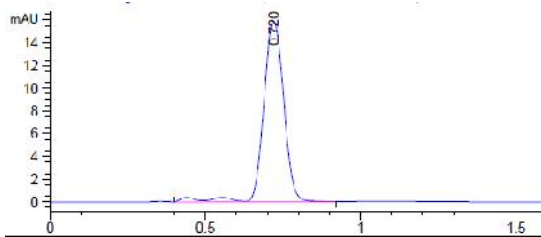
*b. Pengaruh Laju Alir Fasa Gerak*

Pengukuran laju alir fasa gerak dilakukan menggunakan komposisi fasa gerak optimum yang telah ditentukan sebelumnya, yaitu pada perbandingan air : asetonitril 10 : 90. Hasil pengukuran tersebut ditunjukkan dalam Tabel 2 berikut.

Tabel 2. Pengaruh Laju Alir Fasa Gerak terhadap Waktu Retensi dan Luas Area

Laju Alir Fasa Gerak (mL/menit)	Waktu Retensi (menit)	Luas Area(mAU*s)
0,30	1,682	162,69608
0,50	1,006	97,39092
0,70	0,720	72,81155
0,90	0,561	61,86494

Berdasarkan data pada Tabel 2, dapat dilihat bahwa semakin tinggi laju alir fasa gerak, semakin singkat waktu retensi dan semakin kecil luas area puncak kromatogram yang dihasilkan. Kromatogram terbaik dengan waktu retensi lebih singkat diperoleh pada laju alir 0,70 mL/menit (Gambar 4). Pada laju alir 0,90 mL/menit, kromatogram yang dihasilkan tidak simetris lagi.



Gambar 4. Kromatogram klorpirifos pada laju alir fasa gerak 0,70 mL/menit

c. Pengaruh Volume Injeksi Sampel

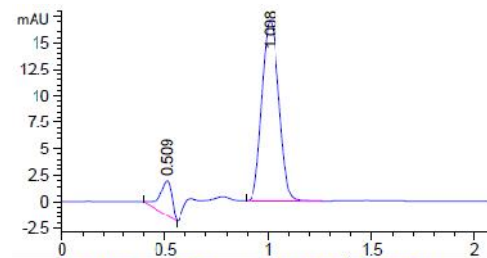
Pengukuran parameter volume injeksi sampel dilakukan menggunakan komposisi dan laju alir fasa gerak optimum yang telah ditentukan sebelumnya, yaitu komposisi air : asetonitril 10:90 dan laju alir 0,70 mL/menit. Hasil pengukuran tersebut ditunjukkan dalam Tabel 3 berikut.

Tabel 3. Pengaruh Volume Injeksi Sampel terhadap Waktu Retensi dan Luas Area

Volume Injeksi Sampel (µL)	Waktu Retensi (menit)	Luas Area(mAU*s)
5,0	1,184	32,23305
10,0	1,008	65,02857
15,0	1,008	97,40105
20,0	1,004	129,75168
25,0	1,001	178,27931
30,0	0,993	210,57770

Volume Injeksi (µL)	Waktu Retensi (menit)	Luas Area(mAU*s)
5,0	1,184	32,23305
10,0	1,008	65,02857
15,0	1,008	97,40105
20,0	1,004	129,75168
25,0	1,001	178,27931
30,0	0,993	210,57770

Berdasarkan data pada Tabel 3 dapat dilihat bahwa luas area puncak kromatogram larutan standar klorpirifos semakin besar jika volume injeksi sampel diperbesar, namun pada volume injeksi 20 µL, kromatogram larutan baku klorpirifos menjadi tidak simetri lagi. Oleh karena itu, dalam penelitian ini digunakan volume injeksi sampel 15 µL, karena menghasilkan kromatogram yang lebih baik seperti diperlihatkan dalam Gambar 5.



Gambar 5. Kromatogram klorpirifos pada volume injeksi sampel 15 µL

Berdasarkan hasil optimasi parameter-parameter kromatografik di atas, maka dapat diringkaskan kondisi optimum HPLC untuk penetapan residu klorpirifos seperti ditunjukkan dalam Tabel 4 berikut.

Tabel 4. Kondisi optimum HPLC untuk penentuan klorpirifos

Parameter	Hasil Pengukuran
Kolom	Zorbax Eclipse Plus C18 (3,5 µm; 2,1 x 100 mm)
Detektor	DAD
Panjang gelombang	289 nm

Komposisi Fasa Gerak	Air : Asetonitril (10:90)
Laju Alir Fasa Gerak	0,70 mL/menit
Volume Injeksi	15 $\mu$ L

### 3. Penentuan Kinerja Analitik

#### a. Presisi

Presisi merupakan ukuran yang menunjukkan derajat kesesuaian antara hasil uji individual, diukur melalui penyebaran hasil individual dari rata-rata jika prosedur diterapkan secara berulang pada sampel-sampel yang diambil dari campuran yang homogen [6]. Pada penelitian ini, presisi ditetapkan berdasarkan keterulangan luas area kromatogram hasil analisa dengan 7 kali pengulangan pada larutan standar. Kriteria presisi diberikan jika metode memberikan simpangan baku relatif (RSD) atau koefisien variasi (CV) 2% atau kurang (Harmita, 2004). Hasil pengukuran ditunjukkan dalam Tabel 4.

Tabel 5. Penentuan Keterulangan

Pengukuran ke-	Luas Area
1	138,33823
2	139,04747
3	138,96838
4	138,69792
5	139,07574
6	139,10226
7	138,62209
Rerata	138,83601
Simpangan Baku (SB)	0,28960094
Koefisien Variasi (KV)	0,20859209%

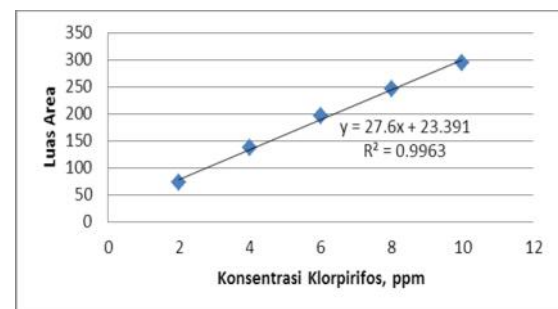
Berdasarkan hasil penelitian seperti yang ditunjukkan dalam Tabel 5, dapat dilihat bahwa nilai koefisien variasi (KV) untuk penentuan klorpirifos 2 ppm adalah 0,2086%. Karena nilai KV lebih kecil dari 2% maka

metode analisis tersebut mempunyai presisi yang baik [6]. Dengan demikian dapat disimpulkan bahwa sistem operasional alat dan analisis memiliki nilai keterulangan yang baik terhadap metode dengan respon yang relatif konstan, sehingga hasil pengukuran memiliki nilai presisi yang memenuhi persyaratan.

#### b. Linearitas dan Kurva Kalibrasi

Linearitas adalah kemampuan metode analisis memberikan respon proporsional terhadap konsentrasi analit dalam sampel (Riyanto, 2014). Linearitas biasanya dinyatakan dalam istilah variansi sekitar arah garis regresi yang dihitung berdasarkan persamaan matematik data yang diperoleh dari hasil uji analit dalam sampel dengan berbagai konsentrasi analit (Harmita, 2004). Sebagai parameter adanya hubungan linier digunakan koefisien korelasi  $r$  pada analisis regresi linier  $y = a + bx$ . Hubungan linier ideal dicapai jika nilai  $a = 0$  dan  $r = +1$  atau  $-1$ , bergantung pada arah garis (Riyanto, 2014).

Berdasarkan hasil pengukuran 5 seri larutan standar klorpirifos dengan rentang konsentrasi 2 – 10 ppm, didapatkan kurva kalibrasi dengan persamaan garis regresi  $y = 27,6x + 23,391$  dan nilai koefisien korelasi  $R^2 = 0,9963$  seperti ditunjukkan dalam Gambar 3.



Gambar 3. Kurva kalibrasi Larutan Standar Klorpirifos

Nilai regresi yang baik adalah  $R^2 > 0,99$  (Miller dan Miller, 1991). Dengan demikian,

nilai koefisien korelasi yang diperoleh telah memenuhi persyaratan untuk digunakan dalam pengukuran analisis rutin.

#### c. Batas Deteksi dan Batas Kuantitasi

Batas deteksi (LOD) adalah jumlah terkecil analit dalam sampel yang dapat dideteksi yang masih memberikan respon signifikan dibandingkan dengan blangko, sedangkan batas kuantitasi (LOQ) merupakan parameter pada analisis renik dan diartikan sebagai kuantitas terkecil analit dalam sampel yang masih dapat memenuhi kriteria cermat dan seksama (Harmita, 2004). Nilai LOD dan LOQ dihitung secara statistik melalui garis regresi dari kurva kalibrasi.

Berdasarkan hasil penelitian yang dilakukan untuk penentuan klorpirifos dengan metode HPLC, diperoleh nilai LOD sebesar 0,67 ppm dan nilai LOQ sebesar 2,24 ppm. Batas deteksi berguna dalam memastikan suatu respon yang ditimbulkan suatu analisis (Panggabean dkk., 2014).

#### 4. Penetapan Kadar Klorpirifos dalam Sampel

Tujuan penelitian ini adalah untuk menentukan konsentrasi klorpirifos dalam sayur kubis dengan menggunakan HPLC yang telah dioptimasi dan divalidasi sebelumnya. Hasil pengukuran dan perhitungan kadar klorpirifos dalam sampel sayur kubis yang dianalisis dari beberapa pasar tradisional di Sulawesi Utara dapat dilihat pada Tabel 6.

Table 6. Konsentrasi Klorpirifos dalam Sayur Kubis yang diambil dari Beberapa Pasar Tradisional di Sulawesi Utara

No.	Lokasi Sampel	Perlakuan	[Klorpirifos] (mg/kg)
1	Pasar Bersehati Tomohon	Dicuci	0.2526
		Tidak Dicuci	0.2912
2	Pasar Karombasan Manado	Dicuci	0.1969
		Tidak Dicuci	0.2157

3	Pasar Kawangkoan	Dicuci	0.4961
		Tidak Dicuci	0.5870
4	Pasar Langowan	Dicuci	0.3441
		Tidak Dicuci	0.5878
5	Pasar Tondano	Dicuci	0.0472
		Tidak Dicuci	0.0533

Berdasarkan data pada Tabel 6, dapat dilihat bahwa klorpirifos terdeteksi pada semua sampel yang dianalisis, walaupun kadarnya masih berada di bawah nilai BMR yang ditetapkan, yaitu 1 mg/kg. Hasil penelitian ini dapat menjadi bahan pertimbangan bagi para konsumen dan instansi terkait yang ada di Sulawesi Utara agar lebih sering memonitor dan mengevaluasi tentang keberadaan dan penggunaan senyawa ini.

#### KESIMPULAN

Berdasarkan hasil yang telah dicapai dalam penelitian ini, maka dapat disimpulkan bahwa metode HPLC yang telah dioptimasi dan divalidasi dapat digunakan untuk menentukan kadar residu klorpirifos dalam sayur kubis dengan ketelitian yang tinggi, sehinggadapat juga digunakan untuk analisis rutin senyawa klorpirifos dalam berbagai sampel.

#### REFERENSI

- Chen, C., Qian, Y., Chen, Q., Tao, C., Li, C., dan Li, Y. 2011. Evaluation of pesticide residues in fruits and vegetables from Xiamen, China. *Food Control*. 22 (7): 1114-1120.
- Departemen Pertanian. 2011. *Pedomanan Pembinaan Penggunaan Pestisida. Direktorat Pupuk dan Pestisida Kementerian Pertanian*. Jakarta
- Harmita. 2004. Review Artikel: Petunjuk Pelaksanaan Validasi Metode dan Cara



- Perhitungannya. *Majalah Ilmu Kefarmasian*. 1 (3): 117-135.
- Komisi Pestisida. 2004. *Pedoman Pengujian Residu Pestisida Dalam Hasil Pertanian*. Direktorat Perlindungan Tanaman. Jakarta.
- Marzuki, A., Naid, T., dan Risky, S. 2014. Analisis Residu Klorpirifos Pada Sawi Hijau (*Brassica Rapa Var. Parachinensis L.*) terhadap Parameter Waktu Retensi Metode Kromatografi Gas. *Jurnal Ilmiah Farmasi UNSRAT*. 3(4): 133-143.
- Miller, J.C dan Miller, J.N. 1991. *Statistika Untuk Kimia Analitik*. Edisi Kedua. Penerbit ITB. Bandung.
- Panggabean, A.S. 2016. Analisis Residu Klorpirifos dalam Sayur-Sayuran dengan Teknik *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC). *Jurnal Kimia Mulawarman*. 13 (2): 57-63.
- Panggabean, A. S., Amran, M.B., Buchari dan Achmad, S. 2009. Speciation of Organotin Compounds with Ion Pair-Reversed Phase Chromatography Technique. *Eurasian Journal of Analytical Chemistry*. 4 (2): 215-225.
- Panggabean, A.S., Subur P. Pasaribu, Bohari, dan Nurhasanah. 2014. Preconcentration of Chromium(VI) at Trace Levels Using Acid Alumina Resin With Column Method. *Indo. J. of Chem*. 14 (1): 51-56
- Riyanto. 2014. *Validasi & Verifikasi Metode Uji: Sesuai dengan ISO/IEC 17025 Laboratorium Pengujian dan Kalibrasi*. Penerbit Deepublish. Yogyakarta.
- Triani, I.G.A.L., Gunam, I.B.W., dan Wrasati. 2013. Analisis Residu Insektisida pada Kacang Panjang (*Vigna sinensis*) yang Dihasilkan di Kabupaten Tabanan. *Laporan Akhir Penelitian Hibah Bersaing*, Universitas Udayana, Denpasar.
- Yao, Z.W., Jiang, G.B., Liu, J.M., Cheng, W. 2001. Application of solid-phase microextraction for the determination of organophosphorus pesticides in aqueous sample by gas chromatography with flame photometric detector. *Talanta*. 55 (4): 807 – 814