

Muhammad Syahrir Gassa

Pengembangan SOP Analisis

# Polisiklik Aromatik Hidrokarbon



**Pustaka  
Ramadhan**

# **Pengembangan SOP Analisis Polisiklik Aromatik Hidrokarbon**

---

## **Penulis:**

*Dr. Muhammad Syahrir Gassa, S.Pd.,M.Si.*

## **Editor:**

*Dr. Netti Herawati,S.Pd.,M.Si.*

---

Tata Letak & Sirkulasi : Tim Pustaka Ramadhan

Isi : Sepenuhnya ditanggung oleh penulis

---

## **Diterbitkan Oleh:**

### **PUSTAKA RAMADHAN**

Anggota IKAPI Jawa Barat No. 065/JBA

Jl. Purwakarta No. 204 Bandung 40291, Indonesia

Telp/Fax: 022. 7270186

---

ISBN : 978.604.170.7

---

Cetakan Pertama, Januari 2016

## **Hak Cipta Dilindungi Undang- Undang**

Dilarang mengutip atau memperbanyak sebagian atau seluruh isi ini tanpa izin tertulis dari penerbit

All right reserved

---

## DAFTAR ISI

	Halaman
HALAMAN SAMBUNG .....	i
TIM PENYUSUN .....	ii
DAFTAR ISI.....	iii
KATA PENGANTAR .....	iv
PENDAHULUAN.....	1
SENYAWA PAH.....	4
SIFAT FISIK DAN KIMIA PAH.....	10
DISTRIBUSI PAH.....	13
SUMBER PAH DALAM LINGKUNGAN LAUT.....	14
PROSES TRANSFORMASI HIDROKARBON (PAH) DALAM LINGKUNGAN LAUT .....	18
INSTRUMENTASI KROMATOGRAFI GAS .....	24
SOP ANALISIS PAH .....	26
CONTOH HASIL ANALISIS PAH MENGGUNAKAN SOP YANG DIKEMBANGKAN .....	39
PENUTUP .....	67
DAFTAR PUSTAKA .....	69

## KATA PENGANTAR

Puji syukur kehadirat Allah SWT atas limpahan rahmat dan taupiknya jualah sehingga pada kesempatan ini kami dapat menulis buku “Pengembangan SOP Analisis Polisiklik Aromatik Hidrokarbon” dengan baik dan lancar serta kami berterima kasih banyak atas dukungannya baik moril maupun material kepada *Bapak Prof.Dr.H.Hamzah Upu, M.Ed* (mantan Dekan FMIPA UNM) dan *Prof.Dr.rer.nat.H. Muharram, M.Si.* (PD I FMIPA UNM), *Ibu Dra.Hj.Sumiaty Side,M.Si* (Ketua Jurusan Kimia FMIPA UNM) serta *Bapak Prof. Dr. Muhammad Danial, M.Si.* (Kaprodil S2 Pend Kimia Pascasarjana UNM). Tak lupa saya ucapkan terima kasih kepada Prof. Dr. H. Alfian Noor,M.Sc (Pembimbing S2 Kimia UNHAS), Bapak Dr.rer.nat H.Nurul Hidayat Aprilita,M.Si dan Bapak Prof.Dr.rer.nat Nuryono,MS (Promotor dan Co-Promotor S3 Ilmu Kimia FMIPA UGM) atas motivasi dan ide-idenya sehingga buku ini dapat disusun dan diterbitkan dengan baik serta pihak Sponsor Hibah Penelitian Bersaing tahun 2015 dari DP2M Dikti.

Begitu banyak cara/metode yang dilakukan dalam menyajikan perkuliahan kepada mahasiswa sehingga menjadi tertarik dalam mempelajari mata kuliah. Dimana salah satu solusi tersebut kami mencoba menyusun buku berjudul “*Pengembangan SOP Analisis Polisiklik Aromatik Hidrokarbon*”. Apalagi Kimia di perguruan tinggi merupakan mata kuliah yang sangat kurang dengan referensi/literature sehingga melalui penerbitan buku ini dapat membantu melengkapi literature di perpustakaan terutama untuk kebutuhan mahasiswa di bidang Sains, Teknologi, Kedokteran dan, Perikanan, Pertanian serta Kelautan.

Mempelajari “Pengembangan SOP Analisis Polisiklik Aromatik Hidrokarbon ” diharapkan mahasiswa mampu berpikir secara kreatif dan abstrak terutama dalam aplikasinya dalam lingkungan perairan / kelautan maupun dalam kehidupan kita sehari-hari serta dapat menjadi acuan dalam melakukan penelitian Skripsi, Tesis maupun Disertasi dan khususnya pihak Pemerintah Kota Makassar dalam memonitoring lingkungan perairan akan cemaran Polisiklik Aromatik Hidrokarbon menuju kota Dunia yang Sehat dan Bersih.

Demikianlah kata pengantar ini semoga dapat bermanfaat kepada semua lapisan masyarakat terutama mahasiswa Perguruan Tinggi, rekan-rekan, dosen maupun para pencinta Kimia, yang senantiasa diharapkan memberikan sumbangsuhnya pada buku ini yang bersifat membangun demi kemajuan pendidikan.

**Wassalamu’alaikum Wr.Wb**

Makassar, 26 Januari 2016

**Penulis**

**Dr.Muh. Syahrir Gassa,S.Pd.,M.Si**

## PENDAHULUAN

Data mengenai tingkat pencemaran hidrokarbon minyak bumi di perairan Selat Makassar masih jarang diperoleh sedangkan daerah tersebut merupakan jalur lalu lintas laut yang penting bagi tangker-tangker minyak yang berasal dari produsen-produsen minyak (Timur Tengah) menuju ke konsumen utamanya, Jepang dan Amerika Utara. Jalur tersebut merupakan alternatif dari Selat Malaka yang sudah menjadi jalur laut yang sempit tetapi ramai, sehingga menyebabkan banyak kecelakaan tabrakan tangker minyak.

Minyak bumi akan masuk ke lingkungan dalam bentuk hidrokarbon alifatik dan dapat pula berupa Polisiklik Aromatik Hidrokarbon, yang secara luas tersebar ke seluruh lautan, atmosfer, dan daratan. Menurut Elias Suhaimi (2005) bahwa konsentrasi total PAH dalam sedimen Pantai Timur Semenanjung Malaysia adalah 0,25 – 0,59  $\mu\text{g}/\text{gr}$  berat sedimen kering, yang mana sedikit terkontaminasi petroleum dan bersumber dari proses pyrolitik. Daerah ini merupakan daerah yang tidak terlalu jauh dari Selat Makassar. Kemudian dalam penelitian serupa yang lebih dekat dengan wilayah Pantai Makassar seperti yang dilakukan oleh Muh. Syahrir bahwa

Kandungan Hidrokarbon n-alkana dalam Sedimen Pantai Pulau Lumu-lumu Kepulauan Spermonde Makassar dengan menggunakan indikator MOPI dan MC mengindikasikan wilayah tersebut telah terkontaminasi hidrokarbon yang berasal dari proses biogenik dan petrogenik. Namun distribusi dan sumber n-alkana terutama Polisiklik Aromatik Hidrokarbon (PAH) terutama di wilayah sekitar Pantai Makassar dan Surabaya masih jarang diperoleh. Dampak Polisiklik Aromatik Hidrokarbon akan menimbulkan kerusakan berat ekosistem laut terutama biota misalnya kerang hijau. Selain itu dampak PAH bagi manusia akan merusak kesehatan misalnya mengakibatkan tumor dan kanker.

Pantai Makassar sedimennya diperkirakan telah terkontaminasi hidrokarbon minyak bumi (n-alkana, aromatik dan PAH) dan akan mempengaruhi Biota (kerang hijau) yang hidup di sekitarnya, bahkan dapat menyebabkan hilangnya jenis kerang hijau yang hidup di sekitar perairan pantai tersebut. Metode ekstraksi yang telah dipakai dalam mengisolasi senyawa ini adalah teknik soxletasi ekstraksi, dan dari sejumlah lokasi yang dianalisis teridentifikasi adanya n-alkana, aromatic serta PAH misalnya dialkilphthalates (naptalena), indeno [1,2,3-cd]pyrena, benzo(a)antrasena, antrasena serta senyawa penantrena.

Dalam penelitian ini kita mengembangkan SOP yang ada untuk mengidentifikasi senyawa hidrokarbon minyak bumi (n-alkana, aromatik dan PAH) dengan menggunakan teknik ekstraksi dan evaporasi menggunakan sampel sedimen yang dikeringanginkan dari sampel yang diambil pada lokasi Pantai Makassar. Pada umumnya SOP yang ada menggunakan sampel sedimen basah (disimpan dalam freezer-dried pada suhu  $-20^{\circ}\text{C}$ ).

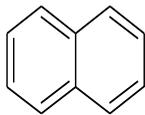
Untuk memonitoring keberadaan hidrokarbon minyak bumi terutama PAH dalam sedimen tersebut dibutuhkan suatu metode analitik yang tepat/reliabel dalam penentuan adanya jenis dan kadar hidrokarbon minyak bumi (n-alkana, aromatik serta PAH) dalam suatu sampel lingkungan laut.

## **SENYAWA PAH**

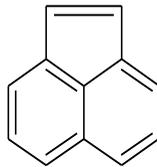
Polisiklik Aromatik Hidrokarbon (PAH) biasanya terdapat dalam lingkungan terutama laut dan banyak di antara mereka mempunyai kandungan karsinogenik dan beracun. PAH adalah zat-pencemar organik umum dan biasanya bersumber dari proses antropogenik dan terjadi secara alamiah. PAH dapat berada dalam lingkungan laut oleh berbagai akibat misalnya tumpahnya minyak ke laut secara disengaja maupun tidak disengaja, berkaitan dengan aktivitas manusia di perkotaan, industri dan domestik.

PAH merupakan suatu kelompok senyawa kimia yang terbentuk dari proses pembakaran tidak sempurna dari batubara, minyak bumi, gas, kayu, sampah, ataupun senyawa kimia organik lain seperti tembakau. Senyawa PAH juga ditemukan di sepanjang lingkungan baik pada udara, air, dan sebagai partikel yang berhubungan dengan debu dan sebagai padatan dalam sedimen. Jumlah PAH berkisar 10.000 senyawa terbentuk sebagai campuran yang kompleks, bukan sebagai senyawa tunggal, dihasilkan secara alami, tetapi senyawa ini dapat diisolasi secara tunggal. Beberapa senyawa tersebut digunakan untuk kepentingan kesehatan yaitu sebagai obat-obatan dalam

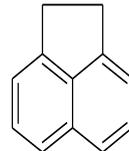
bidang kedokteran, dan bidang lainnya misalnya untuk pembuatan plastik, pestisida, dan juga biasanya terdapat dalam aspal yang digunakan untuk pembuatan jalan raya. Beberapa senyawa yang tergolong dalam PAH adalah asenaftena, asenaftilena, antrasena, benz(a)antrasena, benz(a)pirena, benz(b)fluorantena, krisena, dibenz(a,h)antrasena, fluorantena, fluorena, indeno(1,2,3 cd)pirena, naftalena, fenantrena dan pirena. Struktur molekulnya dapat dilihat pada Gambar 1 berikut.



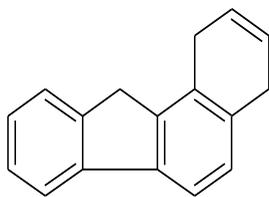
Naftalena



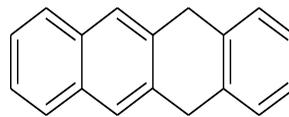
Asenaftilena



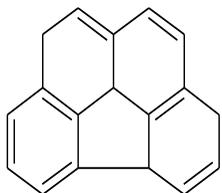
Asenaftena



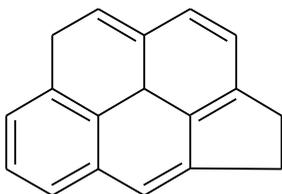
Benzo(a) Fluorena



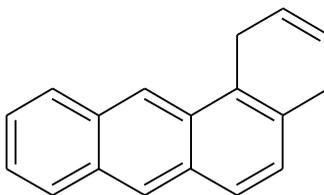
Benzo (b) Fluorena



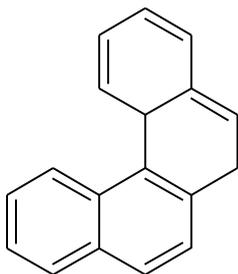
Benzo(g,h,i)Fluorantena



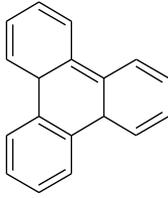
Siklopenta(a,d)Pirena



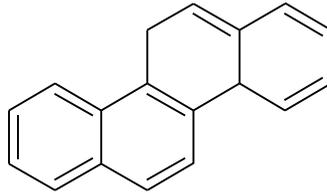
Benzo(a)Antrasena



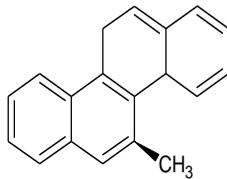
Benzo(a)Fenantrena



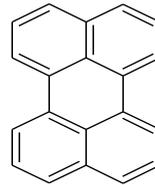
Trifenilena



Krisena



5 – metilsiklolantrena



Perilena

**Gambar 1.** Beberapa Struktur molekul senyawa PAH

Pendapat lain menjelaskan bahwa PAH merupakan kelompok besar dari senyawa organik berisi gabungan dua atau lebih cincin aromatik. Selama pembakaran tak sempurna atau pirolisis material organik, beratus-ratus unsur ini dilepaskan ke lingkungan. PAH telah ditemukan sebagai zat pencemar lingkungan pada kategori makanan yang berbeda, seperti

produk susu, sayur-mayur, buah-buahan, minyak, kopi, teh, gandum dan daging yang dibakar. Adanya PAH di dalam makanan sebagian besar akibat pengolahan makanan (mengasapi, memanggang, membakar, menggoreng). Sumber PAH dapat pula berasal dari pertambangan batubara, pembakaran bahan bakar fosil yang tidak tuntas berkaitan dengan berbagai kegiatan misalnya transportasi, instalasi pemanas dan tenaga proses, pembuangan limbah padat, pembakaran sampah, kebakaran hutan, pembakaran di bidang pertanian dan kebakaran limbah batubara, produksi arang, serta asap rokok.

Senyawa PAH adalah senyawa organik yang berbahaya dan karsinogenik sehingga perlu diperhatikan demi menjaga lingkungan di sekitarnya. Senyawa tersebut tidak menyebabkan tumor ataupun kanker secara langsung, tetapi dalam sistem metabolisme tubuh akan diubah menjadi senyawa epoksida yang sangat reaktif dan sangat berpotensi menyebabkan timbulnya tumor dan resiko kanker. PAH juga bisa mengakibatkan kanker paru-paru, kanker kulit dan kanker kandung kemih. Aktivitas karsinogenik PAH telah diketahui dengan baik oleh IARC. Dosis minimum yang diperbolehkan menurut acuan dosis yang telah dikembangkan oleh *Environmental Protection Agency* (EPA) adalah *antrasena* (0,3

mg/kg per-hari), asenaftena (0,06 mg/kg per-hari), fluorantena (0,04 mg/kg per-hari), fluorena (0,04 mg/kg per-hari), dan pirena (0,03 mg/kg per-hari), sedangkan untuk krisena nilai ambang batas yang ditetapkan dalam PP No 41 tahun 1999 yaitu 230 µg/L.

## SIFAT FISIK DAN KIMIA PAH

PAH adalah senyawa kimia yang berupa padatan dan dalam keadaan murni senyawanya berwarna putih atau hijau-kekuningan. PAH tidak larut dalam air namun beberapa PAH terlarut ringan tetapi terikat pada partikel kecil dan dapat mengalami fotodekomposisi. Beberapa mikroorganisme dalam tanah dapat menurunkan konsentrasi PAH, tetapi menimbulkan akumulasi tingkat sedang dalam tanah dan debu sedimen. PAH merupakan senyawa organik yang terdiri atas atom karbon dan hidrogen dan memiliki struktur dua atau lebih dari dua cincin benzena. PAH tidak mudah larut dalam air tetapi mudah menguap dalam udara dan bersifat tidak mudah terbakar.

Berat molekul PAH dapat diklasifikasikan menjadi berat molekul rendah (LMW = *Low Molecular of Weight*) yaitu jika mempunyai dua atau tiga cincin aromatik dengan berat molekul lebih kecil dari 202 dan PAH (HMW = *Hight Molecular of Weight*) yaitu jika senyawa PAH mempunyai empat atau lebih cincin aromatik dengan berat molekul lebih besar dari 202. Naftalena, Asenaftena, Antrasena, dan Fenantrena adalah senyawa PAH yang memiliki 2 rantai benzena yang dikelompokkan dengan berat molekul rendah (LMW). Fluorantena, Pirena, Benzo(a)antrasena, dan Perilena, memiliki 4 rantai benzena yang digolongkan pada PAH dengan

berat molekul tinggi (HMW) (Tabel 1). Semakin besar berat molekulnya semakin persisten keberadaannya di lingkungan.

**Tabel 1** Pengelompokan PAH berdasarkan berat molekul dan jumlah cincin

Berat Molekul Rendah (LMW; < 202)		Berat Molekul Tinggi (HMW; > 202)	
2 cincin	3 cincin	4 cincin	5 cincin
Asenaptilena	Antrasena	Benzo(a)antrasena	Krisena
Bifenil	Fluorena	Fluorantena	Benzo(a)pirena
Naftalena-1	Fenantrena	Pirena	Benzo(e)pirena
Metilnaftalena-1	1-Metilfenantrena		Dibenzo(a,h)antrasena
Metilnaftalena-2			Perilena
2,6-dimetilnaftalena			

PAH dengan berat molekul rendah mengalami degradasi dan penguapan lebih cepat lagi dibandingkan PAH dengan berat molekul tinggi. Tabel 2 menunjukkan data PAH, jumlah masing-masing cincin, berat molekul, kelarutan, tekanan, dan konstanta kesetimbangannya.

**Tabel 2.** Polutan PAH dan sifatnya masing-masing berdasarkan US EPA

Nama PAH	Jumlah Siklik	Berat Molekul (g/mol)	Kelaru-	Tekanan Uap (Pa)	Log Kow
			tan dalam air (mg/L)		
Naptalena	2	128,17	31	11,866	3,37
Asenaftena	3	154,21	3,8	0,5	3,92
Asenaftilena	3	152,2	16,1	3,866	4
Antrasena	3	178,23	0,045	$3,4 \times 10^{-3}$	4,54
Fenantrena	3	178,23	1,1	$9,07 \times 10^{-2}$	4,54
Fluorena	3	166,22	1,9	0,432	4,18
Fluorantena	4	202,26	0,26	$1,08 \times 10^{-3}$	5,22
Benzo[a]Anthrasena	4	228,29	0,011	$2,05 \times 10^{-3}$	5,91
Krisena	4	228,29	0,0015	$1,04 \times 10^{-6}$	5,91
Pirena	4	202,26	0,132	$5,67 \times 10^{-4}$	6,18
Benzo[a]Pirena	5	252,32	0,0038	$6,52 \times 10^{-7}$	5,91
Benzo[b]fluorantena	5	252,32	0,0015	$1,07 \times 10^{-6}$	5,8
Dibenzo[a,h]antrasena	6	278,35	0,0005	$2,80 \times 10^{-9}$	6,75
Benzo[g,h,i]perilena	6	276,34	0,00026	$1,33 \times 10^{-8}$	6,5

## **DISTRIBUSI PAH**

PAH masuk ke lingkungan secara umum melalui tiga proses; (1) pembakaran bahan organik pada suhu sangat tinggi; (2) tumpahan minyak; (3) proses diagenesis (perubahan bahan organik sedimen secara fisik, kimia, dan biologi). Pergerakan PAH di lingkungan tergantung pada sifatnya seperti mudahnya PAH larut dalam air dan mudahnya PAH menguap ke atmosfer. Secara umum PAH tidak mudah larut dalam air. PAH di udara sebagai uap air atau terperangkap pada partikel kecil.

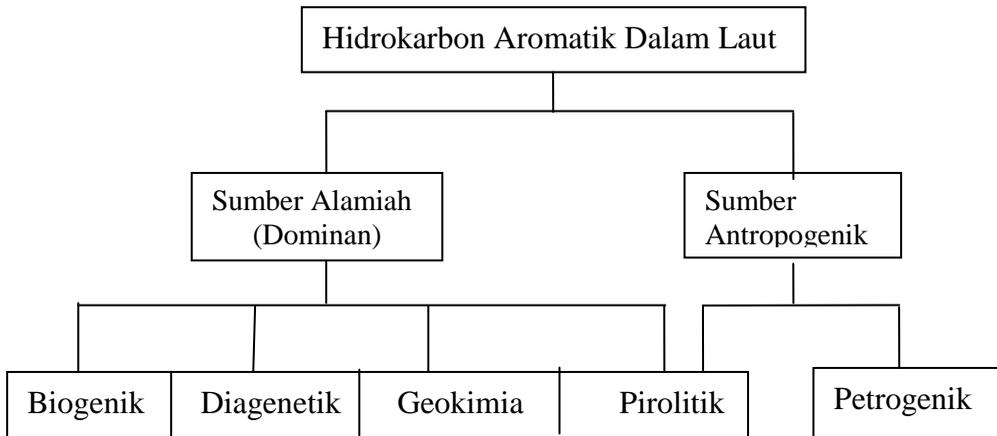
Distribusi PAH di sedimen mengalami proses sedimentasi dan memiliki konsentrasi tinggi terutama pada 7 jenis PAH (Naftalena, Asenaftena, Fenantrena, Fluorantena, Pirena, Benzo[a]Antrasena, dan Perilena) yang diperkirakan berada di sekitar Pantai Makassar. Konsentrasi PAH dalam perairan secara berurutan dari konsentrasi tinggi ke konsentrasi rendah mulai dari sedimen, biota dan badan perairan. Hal ini disebabkan karena PAH lebih banyak terdeposisi dari badan air ke sedimen dasar perairan baik dalam bentuk partikel ataupun terlarut.

## **SUMBER PAH DALAM LINGKUNGAN LAUT**

Secara umum sumber hidrokarbon terutama PAH dapat dibagi dalam dua bagian besar yaitu hidrokarbon alamiah dan hidrokarbon antropogenik. Hidrokarbon alamiah bersumber dari hidrokarbon yang terjadi melalui proses biogenik, pirolitik, diagenetik, dan geokimia. Hidrokarbon antropogenik terjadi melalui proses dan bersumber dari petroleum dan pirolitik (Gambar 3).

Hidrokarbon alamiah dapat terjadi secara alamiah melalui proses biogenik, pirolitik, diagenetik, dan geokimia. Hidrokarbon biogenik adalah hidrokarbon yang dihasilkan dari aktivitas organisme laut dan darat. Hidrokarbon ini dapat dilepaskan selama metabolisme atau jika organisme itu sendiri menggunakan hidrokarbon sebagai makanan dan digunakan untuk mengubah senyawa-senyawa prekursor yang berhubungan dengan makanannya. Hidrokarbon pirolitik adalah hidrokarbon yang berasal dari sumber alamiah akibat proses pemanasan dan bisa juga diakibatkan adanya aktivitas mikroorganisme. Hidrokarbon diagenetik adalah hidrokarbon yang dihasilkan akibat adanya proses kimia yang berlangsung dalam waktu pendek, seperti polimerisasi dan oligomerisasi, degradasi termal, dan solvolitik polimer-polimer. Hidrokarbon geokimia adalah hidrokarbon yang dihasilkan dari proses

geokimia seperti penyusunan minyak dari bawah laut dan pantai berlangsung dalam jangka waktu yang sangat lama (jutaan tahun). Hidrokarbon antropogenik adalah hidrokarbon yang dapat terjadi dari aktivitas manusia baik secara langsung (bersumber dari minyak bumi) maupun secara tidak langsung (bersumber dari pirolitik). Hidrokarbon petroleum adalah hidrokarbon yang berasal dari pengeboran minyak mentah dalam kulit bumi. Hidrokarbon ini dapat berupa bensin, solar, minyak tanah, dan aspal serta hasil produksi lainnya. Hidrokarbon pirolitik adalah hidrokarbon yang berasal dari pembakaran hutan dan dibawa oleh air hujan atau melalui saluran-saluran pembuangan masuk ke dalam lingkungan laut. Hidrokarbon ini bisa juga berasal dari hasil pembakaran bahan bakar kendaraan bermotor menggunakan lingkungan laut sebagai sarana transportasi. Sumber hidrokarbon dalam lingkungan laut secara singkat dapat dilihat skema pada Gambar 3:



**Gambar 3.** Sumber-sumber hidrokarbon dalam lingkungan laut

PAH mempunyai sifat tidak mudah larut, dan dapat menghilang dengan cepat di perairan, mampu meningkatkan konsentrasi dan berat molekulnya sendiri, mudah terakumulasi dan terabsorpsi pada biota dan sedimen. Hal ini memerlukan perhatian khusus pada lingkungan laut pantai. Perbandingan senyawa PAH, seperti fenantrena/Antrasena, fluoranthena/pirena, LMW/HMW, dan PAH induk terhadap berat molekulnya (Fluorantena/202, Benzo(a)Antrasena/228) digunakan untuk mengidentifikasi sumber PAH dalam sedimen. Sumber PAH dalam air limbah dapat berasal dari pembakaran tidak sempurna dari batubara, minyak bumi, minyak mentah, dan knalpot mobil dimana sumber-sumber ini menyebabkan

pencemaran pada lingkungan. Prediksi sumber PAH dalam sedimen dan kerang hijau di suatu perairan pantai didasarkan pada perbandingan senyawa-senyawa PAH dapat bersumber dari pirolitik, petrogenik, dan minyak bumi dapat digambarkan pada Tabel 3 berikut.

**Tabel 3.** Karakteristik nilai yang diseleksi dari Perbandingan molekul yang berasal dari pirolitik dan petrogenik

Ratio Sumber PAHs	LMW/HMW	Flu/Pyr	Flu/(Flu+Pyr)	B(a)A/228
Pirolitik	< 1	> 1	> 0,5	> 0,2
Petrogenik	> 1	< 1	< 0,5	< 0,35
Knalpot				
Kendaraan			0,5 - 0,49	
Minyak Bumi		0,6 - 0,9		

Keterangan:

LMW = *Low Molecul of Weight* (Berat Molekul Rendah)

HMW = *Hight Molecul of Weight* (Berat Molekul Tinggi)

Flu = Fluorantena

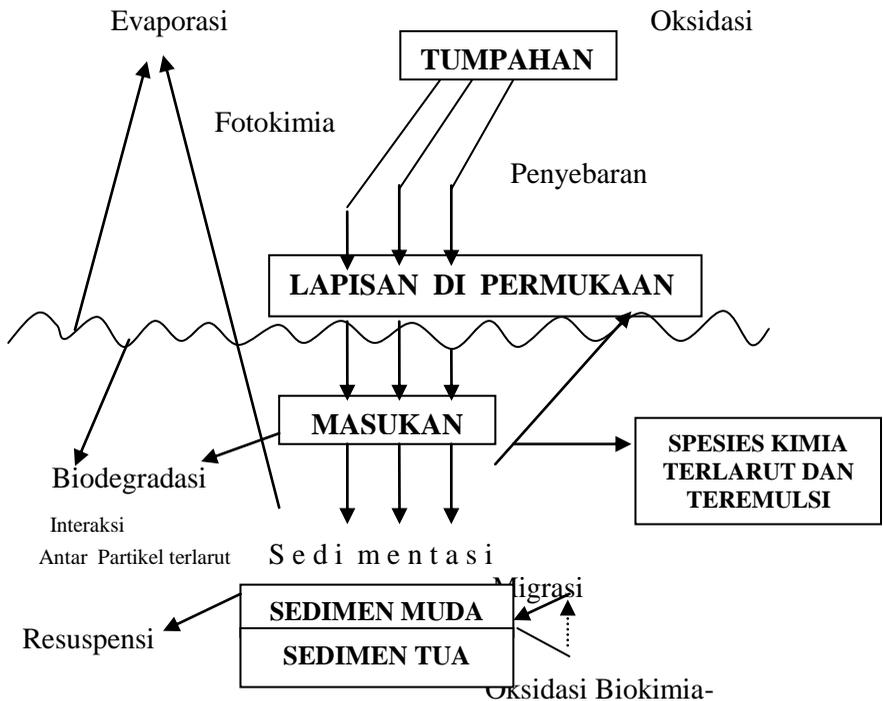
Pyr = Pirena

B(a)A = Benzo(a)Antrasena

Perkiraan sumber PAH pada biota dapat menggunakan rasio fluorantena, pirena dan Benzo(a)Antrasena yaitu rasio antara Flu/Ant dan Flu/Pyr. Rasio Flu/Flu+Pyr > 0,5 dan Flu/Pyr > 1, mencirikan sumber Pirolitik dan rasio Flu/Pyr < 1 mencirikan sumber petrogenik. Fluorantena dan pirena adalah penanda khusus untuk sumber pirolisis/pembakaran yang tidak sempurna.

## PROSES TRANSFORMASI HIDROKARBON/PAH DALAM LINGKUNGAN LAUT

Minyak bumi yang masuk ke lingkungan laut dari berbagai sumber mengalami transformasi dalam laut dengan melibatkan proses fisika, kimia dan biologi meliputi proses penyebaran, penguapan, pelarutan, emulsifikasi, degradasi, fotooksidasi, dan sedimentasi. Hal ini dapat dilihat pada Gambar 4.



**Gambar 4.** Proses Transformasi Minyak Bumi dalam Lingkungan Laut

Proses transformasi PAH dalam lingkungan laut dapat dijelaskan sebagai berikut:

1. Penyebaran

Proses penyebaran minyak bumi dan produk destilatnya yang terbuang ke laut dapat terjadi dengan cepat serta dapat dipengaruhi oleh angin, gelombang, dan arus. Dari penyebaran minyak ini akan terbentuk lapisan minyak tipis sehingga terpecahkan oleh gelombang dan selanjutnya mengalami proses lain.

Proses transformasi hidrokarbon minyak bumi dapat dijelaskan secara ringkas berikut ini.

2. Penguapan

Proses penguapan merupakan proses fisika yang sangat tergantung pada titik didih dan berat molekul minyak bumi yang masuk ke laut. Hidrokarbon yang atom C-nya lebih kecil dari  $C_{15}$  (titik didih  $< 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) hampir secara keseluruhan mengalami penguapan dari permukaan laut, sedangkan hidrokarbon rentang  $C_{15} - C_{25}$  menunjukkan volatilitas terbatas dan banyak yang tinggal dalam minyak sehingga membentuk gumpalan besar dan kemudian mengendap dalam sedimen.

3. Pelarutan

Pelarutan erat hubungannya dengan komposisi, struktur, dan berat molekul senyawa. Kecepatan proses ini ditentukan oleh angin, keadaan laut, dan material minyak bumi. Kelarutan

senyawa hidrokarbon minyak bumi di dalam air rendah, tetapi karena air laut merupakan suatu lingkungan yang sangat luas, maka sejumlah minyak dapat larut.

#### 4. Emulsifikasi

Emulsifikasi terjadi disebabkan oleh banyaknya komponen minyak bumi yang tidak larut dalam air. Gerakan penyebaran sangat penting untuk formasi pembentukan emulsi. Bentuk emulsinya tergantung pada perbandingan volume air atau minyak dan proses fisika, seperti guncangan dan lain-lain. Emulsi minyak dalam air disebabkan secara perlahan oleh aliran dan perputaran arus pada permukaan, khususnya pada laut berombak, sehingga semakin banyak emulsi yang terbentuk, semakin banyak yang mengendap dalam sedimen.

#### 5. Degradasi dan Fotooksidasi

Degradasi merupakan proses alami yang sangat penting bagi penguraian minyak bumi oleh mikroorganisme setelah mengalami proses fisika dan kimia. Mikroorganisme secara aktif berada di lapisan batas antara minyak dan air. Jika luas permukaan minyak di atas air kecil, maka proses degradasi berlangsung lama. Pada proses ini minyak terdegradasi tidak sempurna dan hanya mendegradasi beberapa jenis senyawa hidrokarbon di dalam minyak. Kecepatan fotooksidasi pada minyak bumi tergantung pada sifat kimia yang terjadi di alam,

hal ini berlaku untuk minyak bumi yang mengandung unsur N, S, dan O.

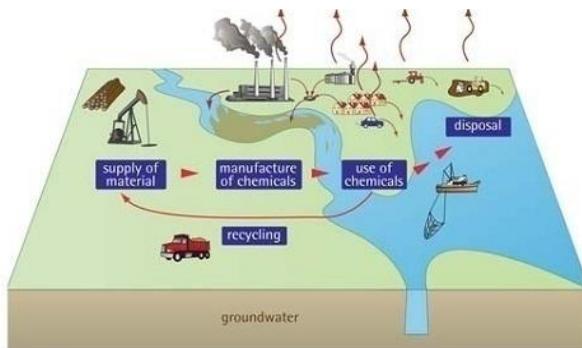
#### 6. Sedimentasi

Konstituen minyak bumi yang tahan terhadap proses degradasi akan bergabung membentuk suatu gumpalan-gumpalan. Gumpalan-gumpalan terdispersi tersebut, akan dapat dibawa oleh arus laut ke sepanjang pantai kemudian mengendap ke dasar laut.

Hasil-hasil transformasi hidrokarbon yang disebabkan aktivitas manusia secara perlahan dapat mengendap dalam sedimen. Pengendapan dapat terjadi karena adanya peningkatan berat jenis. Proses peningkatan berat jenis meliputi pelarutan dan evaporasi senyawa-senyawa hidrokarbon yang ringan, aglutinasi, dan pembentukan partikel-partikel partikulat absorpsi, dan adsorpsi yang disebabkan larutnya spesies dalam materi partikulat. Kecepatan pengendapan juga tergantung pada arus, gelombang, dan asal – usul sedimen. Secara kuantitatif hidrokarbon dalam sedimen laut yang baru dekat pantai diperoleh konsentrasi sekitar 20 - 100 ppm di pantai California dan 100 - 140 ppm dari parit Cariaco Venezuela.

Dengan menggunakan analisis kromatografi gas, transformasi hidrokarbon petroleum antropogenik dari dua kedalaman yang berbeda dalam sedimen laut pantai dengan kedalaman 54 - 58 cm dari permukaan sedimen, dapat dilihat

bahwa degradasi dan migrasi senyawa-senyawa petroleum pengaruhnya berkurang dengan bertambahnya kedalaman. Identifikasi digunakan untuk mengukur keberadaan petroleum tumpahan minyak dan proses biogenik bervariasi dalam komposisi kimianya. Dengan melihat partikel-partikel yang menyusun sedimen laut, maka kedalaman suatu deposit tergantung pada (1) laju penambahan partikel dalam dasar laut, (2) kemampuan partikel bertahan selama proses sedimentasi berikutnya, (3) unsur dasar batuan/sedimen.



**Gambar 5.** Diagram transfer PAH di dalam lingkungan.

PAH tersebar luas dan ditemukan dalam air, udara, sistem terestrial dan biota. Selain itu, senyawa PAH mengalami transfer antara sumber daya, pencucian yaitu PAH dari sumber daya tanah menjadi air tanah, atau transpor PAH dari partikel-partikel debu di atmosfer. Kontaminasi PAH di atmosfer, air,

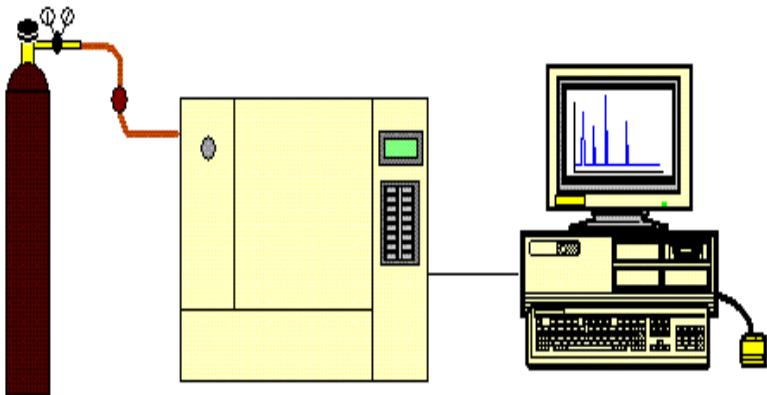
sedimen, tanah, dan sistem biologis (tumbuhan dan manusia) pada rentang kontaminasi ditemukan di setiap sistem tersebut (Gambar 5).

PAH adalah senyawa yang cenderung terakumulasi dalam sedimen daripada dalam air. Konsentrasi senyawa PAH dalam sedimen tertentu dapat berkisar dari tingkat mikro gram perkilogram tergantung pada kedekatan daerah terhadap sumber PAH misalnya industri dan aktivitas manusia perkotaan, dan pada arus air. Konsentrasi total PAH dalam sedimen laut umumnya berkisar 2,17-170,000 ng/gram sedimen. Profil PAH dalam sedimen biasanya didominasi oleh 4 sampai 5 atau lebih 6-cincin senyawa hidrofobik.

## **INSTRUMENTASI KROMATOGRAFI GAS**

Kromatografi Gas merupakan suatu cara pemisahan senyawa-senyawa organik terutama PAH baik secara kualitatif maupun kuantitatif. Metode pemisahannya didasarkan pada perbedaan sifat fisis dimana campuran suatu senyawa didistribusikan antara fase diam dengan fase gerak. Komponen-komponen suatu ekstrak organik dari sampel sedimen yang berupa gas didistribusikan sebagai hasil distribusi antara fase gerak yang berupa gas dan fase diam yang ditempatkan dalam kolom. Bila fase diamnya zat padat disebut Kromatografi Gas Padat (KGP) dan fase diamnya zat cair dinamakan Kromatografi Gas Cair (KGC). Prinsip kerja KGP adalah adsorpsi (serapan) sedangkan pada KGC prosesnya adalah partisi. Prinsip kerja Kromatografi Gas Cair (KGC) yaitu cuplikan diinjeksikan ke dalam injektor. Adanya aliran gas dari gas pengangkut akan membawa cuplikan yang teruapkan masuk ke dalam kolom. Kolom akan memisahkan komponen-komponen dari cuplikan. Kemudian komponen-komponen dideteksi oleh detektor, menghasilkan sinyal dan dikonversi oleh rekorder

menjadi puncak kromatogram. Komponen campuran dapat diidentifikasi dengan menggunakan waktu retensi ( $t_r$ ). Waktu retensi ini diukur dari jejak rekorder pada kromatogram. Skema sistem kromatografi gas seperti pada gambar 6 berikut.



Gambar 6. Alat Kromatografi Gas Cair

1. Sistem gas pembawa
2. Sistem pemasukan contoh
3. Pemanas kolom (column oven)
4. Kolom
5. Sistem deteksi
6. Sistem pengolahan data

## **STANDAR OPERASIONAL PROSEDUR (SOP) DALAM ANALISIS SENYAWA POLISIKLIK AROMATIK HIDROKARBON (PAH)**

### **1 Sampling Sedimen**

Pengambilan sampel pada sedimen kering suhu kamar pada bagian permukaan sedimen di sekitar Pantai Makassar dalam waktu yang bersamaan dengan pengelompokan sampel

Jumlah sampel yang diambil sekitar 30 gram per satu contoh blangko. Jarak dan kedalaman pengambilan sampel bervariasi (2 – 5 m) tergantung pada keadaan sampel apakah berlumpur atau berpasir. Suhu permukaan air di lokasi diukur menggunakan pH meter. Derajat keasaman (pH) setiap stasiun diukur menggunakan alat pH meter.

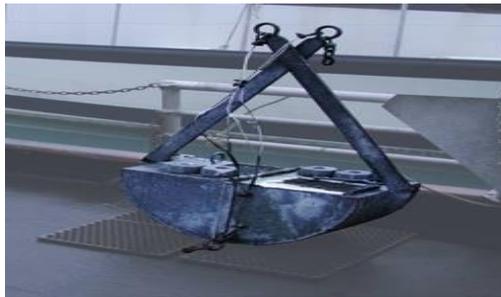
### **2 Teknik pengambilan sampel**

#### **2.1 Tahap pra pengambilan sampel**

Penanganan sampel dari lapangan ke laboratorium dilakukan 3 tahap. Tahap pertama pembersihan alat-alat sebelum sampling dilakukan. Pada tahap pembersihan alat-alat, peralatan gelas seperti botol-botol kaca 2 L direndam dan dicuci dengan air sabun lalu dibilas dengan akuades. Setelah itu, dikeringkan dengan oven pada suhu 100 °C.

## 2.2 Tahap pengambilan sampel

Sampel sedimen diambil di sekitar Pantai Makassar. Semua sampel diambil dalam waktu yang bersamaan. Sampel sedimen diambil selama musim hujan atau musim kemarau dengan menggunakan alat Van Veen grab lalu disimpan dalam boxer yang diambil di sekitar lokasi pantai.



**Gambar 7** Alat Van Veen Grab digunakan dalam sampling Sedimen

Selama pengambilan sampel baik sedimen kering suhu kamar diupayakan tidak terjadi kontaminasi sumber pencemar lainnya yang tidak diinginkan. Sampel sedimen yang telah diambil dengan alat tersebut dimasukkan ke dalam plastik dan dibungkus dengan aluminium foil untuk mencegah kontaminasi minyak bumi dari luar kemudian dikeringkan di laboratorium pada suhu kamar.

Sampel air laut diambil dengan menggunakan water sampler dari bahan gelas pada kedalaman kurang lebih 3 - 5 meter. Kedalaman ini ditentukan dengan dasar bahwa bagian ini

berada antara permukaan dan dasar perairan. Pengambilan contoh air laut dilakukan 3 kali tiap pengambilan. Botol-botol tersebut dibilas terlebih dahulu dengan air laut agar terjadi penyesuaian kondisi antara botol sampel dengan air sampel. Jumlah sampel air yang diperlukan adalah sebanyak  $\frac{1}{2}$  liter per stasiun. Seluruh sampel air, dan kerang hijau dimasukkan ke dalam wadah pendingin yang berisi es selama perjalanan menuju laboratorium. Sampel sedimen dikeringkan pada suhu kamar sebelum preparasi.

### **2.3 Tahap pasca pengambilan sampel**

Pada tahap ini dilakukan penyimpanan sampel sedimen langsung dikeringkan di laboratorium pada suhu kamar. Air laut tanpa disaring disimpan dalam jerkin pada suhu kamar 30 – 35 °C dan karakterisasi pengukuran:

1. Tingkat kekeruhan air laut dilakukan di Laboratorium menggunakan alat turbidimeter.
2. Kadar Air

Sampel sedimen atau kerang hijau ditimbang sekitar 10 gram dan dipanaskan dalam cawan porselin kering yang telah diketahui beratnya, kemudian dimasukkan dalam oven pada suhu 104 °C dan didinginkan ke dalam desikator selama kurang lebih setengah jam. Dari hasil penimbangan dapat diketahui

besarnya kadar air yang hilang dan dapat ditentukan dengan persamaan:

$$\text{Kadar air} = \frac{\text{Berat Contoh yang hilang}}{\text{Berat Contoh basah}} \times 100 \%$$

### **3. Bahan dan Alat Penelitian**

#### **3.1. Bahan Penelitian**

Standar PAH diperoleh dari Aldrich (Darmstadt) meliputi: Naptalena, Pirena, Fluorantena, Fenantrena, Asenaftena, Perilena, Benzo(a)Pirena. Bahan kimia lainnya: natrium sulfat anhidrat, silika gel 70 - 240 mesh, alumina, berkualitas p.a. buatan E.Merck, sedangkan gas helium, hidrogen, dan nitrogen buatan Aneka Gas. Selain bahan tersebut juga digunakan bahan pelarut n-heksana, diklorometana yang mempunyai kualitas p.a. buatan E.Merck. Air yang digunakan adalah aquabides dari Pharmaceutical Lab. dan air suling diproduksi oleh semua laboratorium di Indonesia misalnya pada LPPT UGM, Lab Kimia FMIPA UNM dan Lab Kimia Analitik Instrumen Teknik Kimia Politeknik Negeri Ujung Pandang.

#### **3.2. Alat Penelitian**

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah alat gelas, soxhlet (Pyrex), pendingin Liebiq (Pyrex), heating mantle (C€), gelas kimia (Pyrex), gelas ukur (Pyrex), labu takar

(Pyrex), batang pengaduk (Pyrex), desikator (*Pyrex*), sedangkan pipet tetes dan botol aquades (Brand), spatula (Indonesia), *magnetic stirrer* (CMSI), lumpang dan alu (Cina). Alat untuk penguapan digunakan *rotary evaporator Buchii R II*, pompa vakum (*Hitachi,Ltd*), pengayak 1.00 mm No.18 (*Fisher Scientific Company*), neraca analitik Al.204 (*Mettler Toledo*), Oven model 501 (*Fisher*). Alat yang digunakan di lapangan adalah termometer (100 °C) dari *Hanna HI 8314*, hand refraktometer, Van Veen Grab, GPS (*Global Positioning System*) tipe Garmin 76 CSX, tabung gas dari Aneka Gas, turbidimeter, botol berwarna dan tali, mikropipet (Gilson), blender (*Waring*), *injector* (*Hamilton Co*), Vortex (*Maxi Mix II*), *Eppendorf, blue tip*, dan *yellow tip*, adalah alat-alat yang digunakan pada waktu menganalisis sampel ekstrak dengan kromatografi gas detektor FID dari Shimadzu QP 2010.

## **4. Analisis PAH**

### **4.1 Preparasi larutan standar**

Larutan standar PAH dibuat dengan cara menimbang  $\pm$  0,01 gram setiap PAH (Naftalena, Asenaftena, Fluorantena, Fenantrena, Pirena, Benzo(a)antrasena dan Perilena) dengan langkah-langkah sebagai berikut: (a). 0,01 gram senyawa PAH standar ditambahkan ke dalam labu volumetri 10 ml untuk membuat 1000 ppm larutan. (b). Senyawa PAH standar

dilartukan dengan DCM ( $< 10$  ml) dalam labu 10 ml dan ditambahkan DCM ke dalamnya hingga tepat tanda batas untuk membuat 1000 ppm stok larutan. (c) 500, 100, 20, 10, 5, 2, 1, dan 0,5 ppm larutan standar dibuat dengan cara pengenceran.

## **5. Validasi metode**

### **5.1. Penentuan linearitas dan kisaran linear**

Langkah-langkah penentuan linearitas dan kisaran linear adalah sebagai berikut: (1). Larutan kerja standar (*working solution*) disiapkan menjadi 8 variasi konsentrasi (500, 100, 20, 10, 5, 2, 1, dan 0,5 ppm). (2). Larutan standar tersebut dianalisis dengan menggunakan GC-FID. (3). Kurva baku standar dibuat hubungan antara kadar terhadap luas area kromatogram, dimana kurva dibuat secara matematis menggunakan program korelasi regresi linear. Metode uji dikatakan linear jika nilai  $r > 0,99$  dan untuk penentuan kisaran linear dapat dilihat nilai  $r$ -nya. Jika nilai  $r$ -nya  $r > 0,99$  maka dapat dikatakan bahwa pada kisaran konsentrasi terendah sampai konsentrasi tertinggi pada tahap 1 adalah linear.

### **5. 2. Pembuatan kurva kalibrasi**

Kurva kalibrasi menggambarkan respon suatu instrumen terhadap suatu nilai yang diukur. Dalam kasus ini, nilai yang dimaksud adalah konsentrasi analit (larutan standard PAH), sedangkan respons instrumen berupa absorbansi dari alat

GC-FID. Persamaan garis regresi dan koefisien regresi ( $r$ ),  $a$  (intersep), dan  $b$  (slope) dapat diperoleh berdasarkan perhitungan statistik dari kurva masing-masing PAH.

$$Y = a + bx$$

Berdasarkan perhitungan akan diperoleh nilai masing-masing tersebut di atas. Besaran tersebut digunakan untuk menghitung limit deteksi (LOD) dan limit kuantifikasi (LOQ) seperti dijelaskan pada sub bab berikut.

### 5. 3. Penentuan limit deteksi (LOD) dan limit kuantifikasi (LOQ)

Limit deteksi atau *limit of detection* (LOD) adalah konsentrasi analit terendah yang dapat dideteksi dengan handal oleh suatu metode dan secara statistik berbeda terhadap sinyal yang berasal dari blangko yang melalui perlakuan lengkap metode, termasuk ekstraksi kimia atau preparasi awal sampel. Limit kuantifikasi atau *limit of quantification* (LOQ) merupakan konsentrasi analit terendah yang dapat ditetapkan secara kuantitatif dengan tingkat akurasi dan presisi yang dapat diterima ketika metode yang dimaksud diaplikasikan (SNI 19-17025-2000 yang disadur dari ISO 17025 : Suheryanto, 2010). Secara matematis  $LOD = Y_b + 3 S_b$  dan  $LOQ = Y_b + 10 S_b$ .

Keterangan:

$Y_b$  = Intersep dari Persamaan Regresi

$S_b$  = Standar Deviasi Slope

#### 5. 4. Penentuan presisi dengan uji repeatabilitas

Repeatabilitas dilakukan dengan melakukan pengujian 10 sampel blanko dengan senyawa standar pada kondisi yang sama, yaitu analisis sama, alat dan laboratorium sama dan waktu pengujian yang hampir bersamaan dengan tahap-tahap sebagai berikut:

- 1). 10 buah blanko disiapkan
- 2). Dilakukan pengujian menggunakan metode yang divalidasi/verifikasi terhadap ke-10 sampel blanko.
- 3). Pada proses pengukuran, masing-masing sampel diukur dua kali dan dihitung rata-rata antar sampel ( $\bar{X}$ ).
- 4). Standar deviasinya ( $SD$ ).
- 5). Standar deviasi relatif ( $RSD$ ) dihitung dengan rumus:

$$RSD = (SD/\bar{X}) \times 100 \%$$

Keberterimaan nilai  $RSD$  untuk repeatabilitas adalah sebagai berikut (Tabel 4):

Tabel 4. Konsentrasi analit terhadap maksimal Horwitz

Konsentrasi Analit	Maksimal Horwitz % RSD
100%	2
10%	2,8
1%	4
0,1 %	5,7
100 ppm	8
10 ppm	11,3
1 ppm	16
100 ppb	22,6
10 ppb	32
1 ppb	45,3

## **5. 5. Ekstraksi sampel Sedimen**

Sampel sedimen kering sebanyak 10 gram yang sudah diayak dimasukkan ke alas bulat 250 ml yang berisi diklometana dan n-heksana (50:50 = V/V) sebanyak masing-masing 100 ml. Tujuh senyawa standar 1 ml masing-masing 10 ppm (naftalena, asenaftena, fluorantena, fenantrena, pirena, benzo(a)antrasena, dan perilena) ditambahkan ke dalam labu alas bulat 250 ml pada bagian IV.3.1 di atas. Sampel diekstraksi soxhlet selama 18 jam, kemudian didinginkan pada suhu kamar. Pelarut diambil dan disaring serta dilakukan penguapan pelarut dengan Evaporator Buchii pada suhu 45 °C. Sampel dikeluarkan dan disaring serta dikeringkan dengan natrium sulfat atau glass wool kemudian dimasukkan ke botol kecil serta dibiarkan sampai suhu menjadi dingin (Ekstrak Bahan Organik/EBO). Fraksi PAH dipisahkan dari fraksi hidrokarbon alifatik dengan menggunakan cara clean-up dan fraksinasi dari fraksi aromatik dianalisis GC-FID.

## **6. Fraksinasi**

### **6.1 Fraksinasi sampel sedimen**

Fraksi alifatik dan fraksi aromatik (PAH) dipisahkan dari EBO dengan menggunakan kolom kromatografi. Adsorben yang digunakan adalah silika gel 70 - 240 mesh dan alumina (1:1 = v/v). Kolom fraksinasi yang akan digunakan, dibersihkan dari hidrokarbon lain dan bagian bawahnya dilapisi dengan

*glass woll* atau kapas untuk menjaga agar fase diam tidak lolos selama elusi berlangsung. Dengan teknik *slurry*, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidrat setinggi 1 cm, 7 gram silika gel, 7 gram alumina dan Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidrat setinggi 1 cm serta kertas saring secukupnya secara berturut-turut dimasukkan ke dalam kolom fraksinasi. Kolom diisi dengan n-heksana sampai penuh dan dielusi berulang kali.

Silika gel dan alumina dibuat menjadi bubur dengan eluen yang akan digunakan dan selanjutnya dimasukkan ke dalam kolom sedikit sambil kran kolom dibuka. Kolom fraksinasi dielusi terus-menerus dengan normal heksana sampai silika gel - alumina homogen. Bagian atas (permukaan) silika-gel dilapisi kertas saring untuk menyangga sampel. EBO yang diperoleh dari ekstraksi sampel ditimbang kemudian dilarutkan dengan 1 ml n-heksana dan dimasukkan ke dalam kolom serta selanjutnya dielusi dengan normal heksana 20 ml untuk mendapatkan fraksi alifatik. Untuk mendapatkan fraksi aromatik/PAH kolom tersebut dielusi dengan menggunakan 20 ml DCM : n-heksana (1:1). Pemisahan fraksi alifatik dan PAH dibantu oleh lampu UV, fraksi PAH akan terlihat berpendar, sedangkan alifatik tidak. Setelah pelarutnya diuapkan, tiap-tiap fraksi kemudian ditimbang dengan teliti dengan menggunakan neraca analitik untuk mengetahui beratnya. Kemudian fraksi

aromatik tersebut dilarutkan dengan 1000  $\mu$ l pelarut DCM dan dianalisis dengan menggunakan GC-FID.

## **6.2 Analisis sampel sedimen dengan GC-FID**

Semua sampel validasi metode yang telah dipreparasi dianalisis menggunakan GC-FID di LPPT UGM dan laboratorium Kimia FMIPA UNM serta laboratorium Kimia yang memiliki alat GC-FID di Indonesia, untuk melakukan penelusuran metode yang akurat. Pada penelusuran metode ini dilakukan beberapa tahap : 1. Membandingkan penggunaan kurva kalibrasi PAH standar campuran dengan kurva kalibrasi PAH standar tunggal. 2. Penggunaan sampel sedimen kering suhu kamar 3. Aplikasi dari metode yang sudah dikembangkan. Hasil yang diperoleh adalah penggunaan sampel sedimen kering suhu kamar dan penggunaan kurva kalibrasi PAH standar campuran dalam menentukan konsentrasi PAH agak lebih praktis, sehingga metode ini dilanjutkan untuk aplikasi dalam penentuan konsentrasi sampel sedimen. Verifikasi metode dapat dilakukan lebih lanjut dan dilaksanakan pada salah satu laboratorium, misalnya di Lab Kimia FMIPA UNM untuk preparasi sampel sedimen sedangkan analisis kromatogramnya dilakukan di Lab. Instrumen Analitik Politeknik Negeri Ujung Pandang.

Fraksi Aromatik mengandung PAH dianalisis dengan menggunakan GC - FID dengan kolom Rtx-5. Tujuh senyawa

standar masing-masing maupun dalam bentuk campuran (naptalena, asenaftena, fluorantena, fenantrena, pirena, benzo(a)antrasena, dan perilena ke dalam sampel. Fraksi PAH diinjeksikan ke dalam GC.

Kondisi eksperimen dari GC yang digunakan dengan menggunakan jenis kolom Rtx-5 adalah panjang kolom 30,0 m, diameter kolom 0,32 mm ID, temperatur kolom maksimal 330 °C, temperatur oven : temperatur awal 60,0 °C dan *hold time* 1,00 min, waktu 36,5 menit, laju 8°C /min dengan temperatur 290,0 °C dan *hold time* 6,75 min, jenis detektor FID dengan kondisi temperatur detektor 315 °C, gas pembawa He 2-3 ml/menit, laju alir gas pembawa 400 mL/menit, laju alir H<sub>2</sub> 35 mL/menit serta make up udara 30,0 mL/menit.

### 6.3 Perhitungan Konsentrasi PAH

Analisis PAH dilakukan dengan mengekstraksi soxhlet sampel sedimen dan kerang hijau dan fraksi aromatik mengandung PAH dianalisis menggunakan kromatografi gas. Konsentrasi PAH dihitung berdasarkan rumus:

$$C_x = \frac{C \times V \times f_p}{B \left(1 - \frac{K_a}{100}\right)}$$

Keterangan :

$C_x$  = konsentrasi PAH ( $\mu\text{g/g}$ )

$C$  = Konsentrasi sampel yang diperoleh dari

persamaan regresi linear ( $\mu\text{g/g}$ )

V = Volume larutan sampel sedimen (ml)

Fp =  $\frac{\text{Volume akhir (ml)}}{\text{Volume awal (ml)}}$

B = Berat contoh uji (gr)

Ka = Kadar air sampel (%)

Kadar air sampel sedimen dapat ditentukan berdasarkan rumus yang digunakan pada EPH, 2004 dan 2009, sedangkan sumber asal PAH dianalisis dengan menggunakan rumus yang dikembangkan oleh Ru-Xiao, *et al* dan Tripathi, R, *et al*.

#### **6.4 Analisis Statistik**

Analisis statistik digunakan untuk:

- a. Penentuan distribusi PAH total dalam sedimen pada masing-masing wilayah digunakan analisis Statistik menggunakan Microsoft Excell atau ANOVA menggunakan statistik SPSS.
- b. Untuk penentuan sumber PAH dalam sedimen digunakan berdasarkan rumus Ru-Xiao, *et al* dan Tripathi, R. *et al*.

## **CONTOH HASIL ANALISIS PAH MENGUNAKAN SOP YANG DIKEMBANGKAN**

### **1. Penentuan Kadar Air Sampel Sedimen Masing-masing Stasiun**

Analisis kadar air sedimen memberikan hasil berkisar pada 1,86 – 12,21 % . Hasil penentuan kadar air terendah dari suatu sampel sedimen dari stasiun pengambilan sampel sedimen adalah stasiun 17 yaitu terletak di Pulau Laelae Kota Besar Makassar (Blanko) diperoleh 1,86 %, sedangkan kadar air tertinggi dari semua stasiun pengambilan sampel sedimen adalah stasiun UTA2 yang terletak di pesisir Untia diperoleh 12,21 %. Data ini menunjukkan bahwa penampungan air oleh sedimen pada stasiun 17 tersebut cukup rendah dan menyebabkan sedimen pantai tersebut relatif mudah menyusut dapat dilihat dalam Tabel 5. Keterangan lengkapnya dapat dilihat pada Tabel 5

Tabel 5 Penentuan Kadar Air masing-masing Stasiun Pengambilan Sampel Sedimen

No.	Kode Stasiun	Kadar Air Rata-rata (%)
1	JB4	8,10
2	JB2	6,19
3	AK1	7,64
4	AK2	8,30
5	PB1	8,94
6	TR1	8,04
7	TR2	8,60
8	IKI1	10,82
9	RJW1	8,87
10	TL4	11,05
11	TL3	7,73
12	TL2	8,50
13	KIM1	7,44
14	UTA1	2,73
15	UTA2	12,21
16	UTA3	8,11
17	LAE2	1,86

## 2. Penentuan Waktu Retensi PAH

Penentuan masing-masing PAH standar campuran (Naftalena: Asenaftena: Fenantrena: Fluorantena: Pirena: Benzo (a) antrasena dan Perilena) didasarkan dengan waktu retensinya masing-masing sesuai dengan hasil analisis GC-FID dengan menggunakan kolom Rtx-5 seperti dalam Tabel 6 dan kromatogram masing-masing PAH standar tunggalnya terdapat dalam lampiran 5.

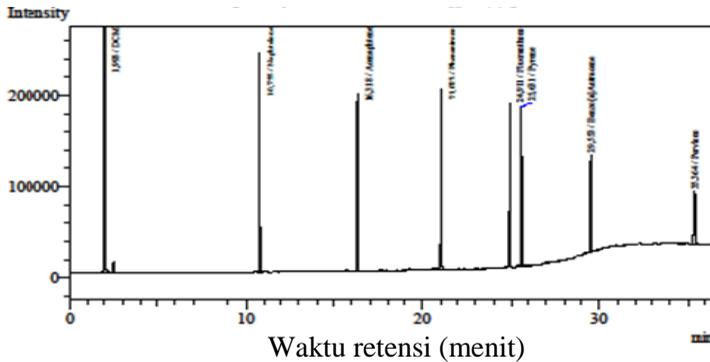
**Tabel 6.** Waktu retensi rata-rata PAH standar masing-masing dalam analisis GC-FID menggunakan kolom Rtx-5

PAH (menit)	Waktu retensi 1 (menit)	Waktu retensi 2 (menit)	Rata2 retensi
Naftalena	10,80	10,79	10,79
Asenaftena	16,35	16,34	16,35
Fenantrena	21,03	21,03	21,03
Fluorantena	24,90	24,90	24,90
Pirena	25,65	25,65	25,65
Benzo(a)Antrasena	29,59	29,58	29,59
Perilena	35,44	35,41	35,42

(Syahrir M, 2015)

### 3. Evaluasi Pemisahan

Evaluasi pemisahan dilakukan dengan menentukan beberapa faktor yaitu faktor kapasitas atau faktor retensi, faktor selektifitas dan jumlah pelat efektif teoritik. Faktor-faktor tersebut dapat menunjukkan kualitas dari pemisahan kromatografi. Kromatogram PAH standar campuran (Naftalena, Asenaftena, Fenantrena, Fluorantena, Pirena, Benzo(a)Antrasena dan Perilena) ditunjukkan dalam Gambar 8, sedangkan kromatogram standar tunggal untuk masing-masing PAH standar dapat dilihat pada Lampiran 5. Dari Gambar 8 terlihat bahwa pada waktu retensi 1,99 menit muncul puncak yang merupakan waktu retensi dari fasa gerak. Naftalena muncul pada waktu retensi 10,76 menit yang diikuti munculnya puncak Asenaftena pada waktu retensi 16,318 menit, selanjutnya puncak Fenantrena muncul pada waktu retensi 21,023 menit diikuti munculnya puncak Fluorantena pada waktu retensi 24,991 menit, kemudian berikutnya muncul puncak Pirena pada waktu retensi 25,631 menit, setelah itu muncul pula puncak Benzo(a)Antrasena pada waktu retensi 29,553 menit serta terakhir puncak Perilena pada waktu retensi 35,364 menit. Waktu retensi ( $t_r$ ) merupakan waktu yang dimulai dari sampel diinjeksikan hingga titik konsentrasi maksimum dari puncak yang dielusikan diperoleh.



Gambar 8 Kromatogram PAH standar campuran (Naftalena, Asenaftena, Fenantrena, Fluorantena, Pirena, Benzo(a)Antrasena dan Perilena)  
(Syahrir M, 2015)

Dari kromatogram-kromatogram tersebut dapat dilakukan suatu evaluasi pemisahan, yaitu sebagai berikut:

#### 4. 1. Faktor retensi (kapasitas= $k'$ ):

Faktor kapasitas dihitung dengan menggunakan rumus:

$k' = \frac{tr - tm}{tm}$ , dengan  $tm$  adalah waktu retensi dari fase gerak (DCM), sedangkan  $tr$  adalah waktu retensi dari fasa diam (PAH). Hasil perhitungan dapat dilihat pada Tabel 7.

Tabel 7. Data Hasil Penentuan Faktor Kapasitas ( $k'$ ) PAH Standar

Jenis PAH	$t_r$ (menit)	$t_m$ (menit)	Faktor Kapasitas ( $k'$ )
Naftalena	10,76	1,99	4,39
Asenaftena	16,32	1,99	7,19
Fenantrena	21,02	1,99	9,55
Fluorantena	24,91	1,99	11,5
Pirena	25,63	1,99	11,86
Benzo(a)Antrasena	29,55	1,99	13,83
Perilena	35,36	1,99	16,74

$t_r$  adalah waktu retensi dari PAH

$t_m$  adalah waktu retensi dari fase gerak 1,99 menit

Dalam pemisahan Kromatografi Gas, faktor kapasitas yang baik adalah dalam kisaran 1 hingga 10 ( $1 < k' < 10$ ), karena jika  $k'$  terlalu kecil pemisahan yang terjadi kurang baik sedangkan  $k'$  yang terlalu besar menyebabkan waktu analisis yang terlalu panjang. Dari tabel terlihat bahwa kualitas pemisahan cukup baik walaupun dijumpai mulai senyawa Fluorantena ke Perilena mempunyai  $k'$  di atas 10, tetapi nilai tersebut tidak terlalu besar sehingga pemisahan PAH standar tidak memerlukan waktu yang lama.

## 4.2 Faktor selektivitas ( $\alpha$ )

Pemisahan relatif antara dua puncak yang berdekatan digambarkan oleh faktor selektivitas atau pemisahan ( $\alpha$ ), yang didefinisikan sebagai rasio faktor kapasitas dari dua puncak :  $\alpha = \frac{k_2'}{k_1'} = \frac{t_{r2}-t_m}{t_{r1}-t_m}$ . Faktor selektivitas ( $\alpha$ ) yang baik jika  $\alpha \geq 1$ . Berdasarkan hasil perhitungan, diperoleh bahwa faktor selektivitas atau pemisahan antara tiap-tiap PAH mempunyai  $\alpha$  di atas 1 yang berarti pemisahan relative antara dua puncak PAH yang berdekatan cukup baik.

Faktor selektivitas PAH standar dapat dihitung berdasarkan hasil perhitungan dalam Tabel 7. di bawah ini.

Tabel 7 Penentuan Faktor Selektivitas ( $\alpha$ ) PAH standar

Jenis PAH	tr (menit)	tm (menit)	Faktor Kapasitas (k')
Naftalena	10,76	1,99	4,39
Asenaftena	16,32	1,99	7,19
Fenantrena	21,02	1,99	9,55
Fluorantena	24,91	1,99	11,5
Pirena	25,63	1,99	11,86
Benzo(a)Antrasena	29,55	1,99	13,83
Perilena	35,36	1,99	16,74

(Syahrir M, 2015)

Dari hasil penentuan faktor selektivitas di atas (Tabel 7) menunjukkan pada umumnya semua PAH mempunyai nilai selektivitas lebih besar dari 1. Hal tersebut memenuhi syarat sebagai syarat selektivitas dari suatu pemisahan antara dua puncak PAH yang berdekatan cukup baik.

### 4.3. Jumlah pelat efektif teoritik ( $N_{req}$ )

Frekuensi terjadinya kesetimbangan analit dalam fase diam dan fase gerak dapat memungkinkan tercapainya pemisahan analit secara sempurna jika mempunyai jumlah pelat efektif teoritik. Dengan menggunakan rumus sebagai berikut:

$$N = 16 \left( \frac{tr}{W} \right)^2$$

Berdasarkan rumus tersebut maka jumlah pelat teoritik ( $N_{req}$ ) dapat dihitung sebagai berikut:

$$\text{Jumlah pelat teoritik } (N_{req}) = 16 \left( \frac{10,755}{0,205} \right)^2 \quad \text{untuk senyawa Naftalena} = 44038,56$$

$$\text{Jumlah pelat teoritik } (N_{req}) = 16 \left( \frac{16,318}{0,205} \right)^2 \quad \text{untuk senyawa Asenaftena} = 101378,6$$

$$\text{Jumlah pelat teoritik } (N_{req}) = 16 \left( \frac{21,023}{0,215} \right)^2 \quad \text{untuk senyawa Fenantrena} = 152979,2$$

Jumlah pelat teoritik ( $N_{\text{req}}$ ) =  $16 \left( \frac{24,911}{0,088} \right)^2$  untuk senyawa

Fluorantena = 1282144

Jumlah pelat teoritik ( $N_{\text{req}}$ ) =  $16 \left( \frac{25,631}{0,229} \right)^2$  untuk senyawa

Pirena = 200438

Jumlah pelat teoritik ( $N_{\text{req}}$ ) =  $16 \left( \frac{21,023}{0,233} \right)^2$  untuk senyawa

Benzo(a)Antrasena = 257401,6

Jumlah pelat teoritik ( $N_{\text{req}}$ ) =  $16 \left( \frac{35,364}{0,308} \right)^2$  untuk senyawa

Perilena = 210931,4

Hasil perhitungan jumlah pelat teoritik ( $N_{\text{req}}$ ) terhadap pemisahan PAH di diharapkan mempunyai nilai lebih besar daripada 7000, sehingga nilai tersebut memenuhi syarat dan diharapkan frekuensi terjadinya kesetimbangan analit dalam fase diam dan fase gerak dapat memungkinkan tercapainya pemisahan PAH secara sempurna. Jumlah plat teoritik dan faktor kapasitas pemisahan PAH standar dapat dilihat dalam tabel 8 berikut.

Berdasarkan data pada (Tabel 8) untuk  $N_{\text{req}}$  terhadap GC-FID dengan kolom rtx-5 mempunyai nilai pelat teoritik Naftalena = 44038,56, Asenaftena = 101378,6, Fenantrena = 152979,2, Fluorantena = 1282144, Pirena = 200438, Benzo(a)antrasena = 257401,6, dan Perilena= 210931,4.

Jumlah pelat teoritik dari semua PAH tersebut memenuhi syarat yaitu lebih besar daripada 7000, sehingga diharapkan frekuensi terjadinya kesetimbangan analit dalam fase diam dan fase gerak dapat memungkinkan tercapainya pemisahan PAH secara sempurna.

**Tabel. 8.** Daftar faktor kapasitas dan jumlah pelat teoritis dari masing-masing PAH dari hasil analisis GC-FID kolom Rtx-5

Jenis PAH	tr (menit)	Jumlah plat teoritis (N <sub>req</sub> )	Faktor kapasitas
Naftalena	10,76	44038,56	4,40
Asenaftena	16,32	101378,6	7,19
Fenantrena	21,02	152979,2	9,55
Fluorantena	24,91	1282144	11,50
Pirena	25,63	200438	11,86
Benzo(a)Antrasena	29,55	257401,6	13,83
Perilena	35,36	210931,4	16,74

tr adalah waktu retensi dari PAH

tm adalah waktu retensi dari fase gerak 1,993 menit

## 5. Pembuatan Kurva Kalibrasi Standar PAH Campuran (Naftalena, Asenaftena, Fenantrena, Fluorantena, Pirena, Benzo(a)Antrasena dan Perilena)

Pembuatan kurva kalibrasi standar PAH campuran dilakukan untuk mengetahui konsentrasi PAH campuran di dalam sampel sedimen maupun kerang hijau. Analisis kuantitatif dengan GC-FID dilakukan dengan membuat suatu kurva kalibrasi yang didasarkan dari luas area puncak dari kromatogram yang dihasilkan. Kurva kalibrasi dibuat dengan variasi konsentrasi yaitu: 0 ppm, 2 ppm, 5 ppm, 30 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm, 500 ppm, dan 1000 ppm, untuk masing-masing PAH standar (Tabel 9 dan 10).

Pada rentang linear 0 – 50 ppm:

Tabel 9. Luas area pada masing-masing konsentrasi PAH standar pada rentang linear 0 – 50 ppm

Konsentrasi (ppm)	Luas Area						
	Naph	Ace	Phe	Fluo	Pyr	B(a)A	Pery
0	0	0	0	0	0	0	0
2	1666	3791	3000	3041	2541	489	0
5	5447	7102	6209	6934	7003	4723	3870
30	15725	15698	16552	16440	16818	11974	11964
50	29178	27387	29393	27112	27336	17653	19195

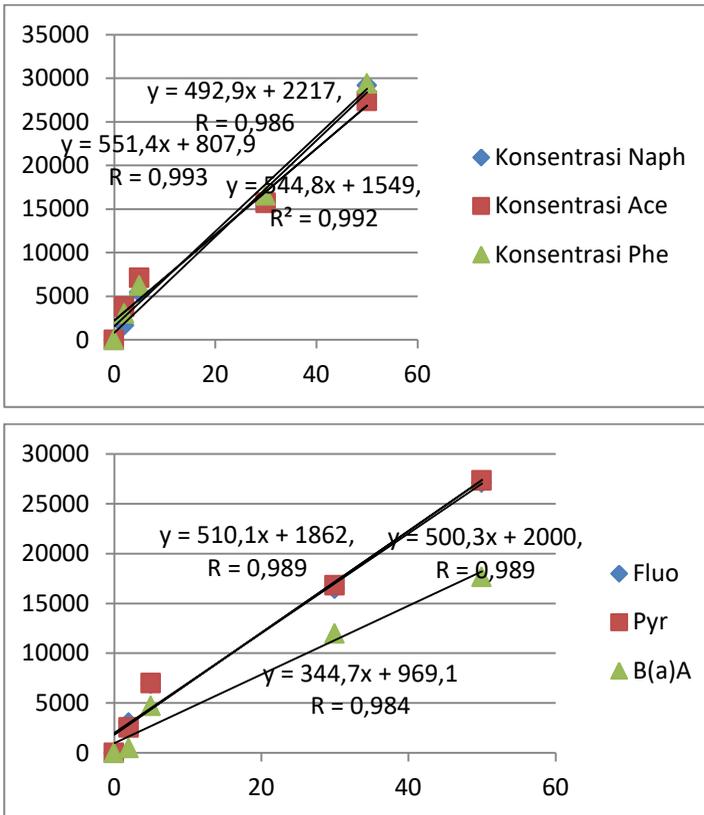
Pada rentang linear 50 – 1000 ppm:

Tabel 10. Luas area pada masing-masing konsentrasi PAH standar pada rentang linear 50 – 1000 ppm

Konsentrasi (ppm)	Luas Area						
	Naph	Ace	Phe	Fluo	Pyr	B(a)A	Pery
50	29178	27387	29393	27112	27336	17653	19195
100	59138	54725	59163	56909	58149	37415	35043
200	114078	103443	111366	108081	109903	76647	79876
500	326069	286391	314194	295739	298032	169739	159477
1000	564244	503751	566287	541333	553263	347020	314519

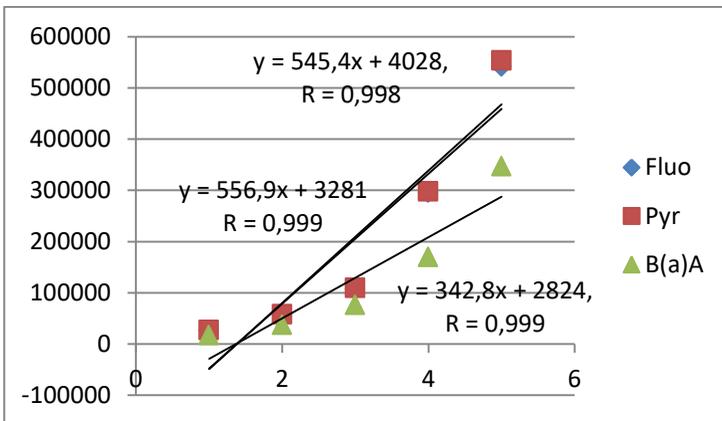
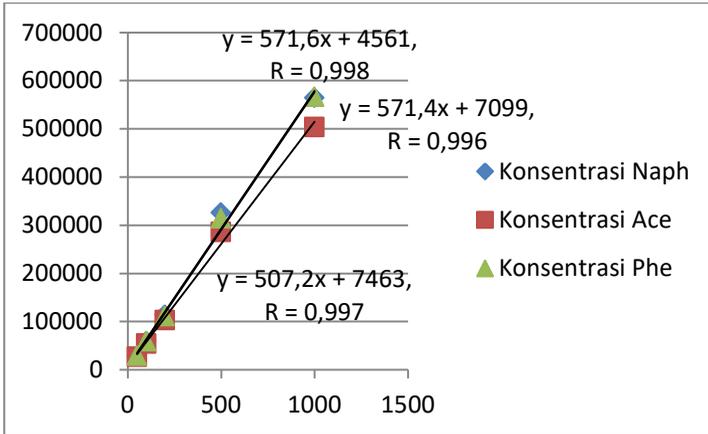
Selanjutnya dibuat kurva standar dari masing-masing PAH dan kurva standar PAH total. Hasil perhitungan hubungan antara kadar PAH (sumbu x) dengan luas area puncak (sumbu y) diperoleh persamaan regresi dari masing-masing PAH standar dan koefisien korelasinya ( $r$ ) yang kemudian digunakan untuk menentukan kadar PAH dari sampel yang akan dianalisis.

Kurva standar PAH pada rentang linear 0 – 50 ppm:



Gambar 9 Kurva standar PAH campuran ((Naftalena, Asenaftena, Fenantrene, Fluorantena, Pirena dan Benzo(a)Antrasena)

Kurva Kalibrasi PAH standar pada rentang linear 50 – 1000 ppm:



Gambar 10 Kurva standar PAH campuran (Naftalena, Asenaftena, Fenantrena, Fluorantena, Pirena dan Benzo(a)Antrasena)

## 6. Validasi Metode

Validasi metode sangat penting dalam analisis kimia. Validasi metode adalah suatu tindakan penilaian terhadap parameter tertentu, berdasarkan percobaan laboratorium, untuk membuktikan parameter tersebut memenuhi persyaratan penggunaannya. Ada beberapa parameter analisis dalam menentukan validasi metode. Penelitian ini menggunakan beberapa parameter yaitu linearitas, limit deteksi (LoD), limit kuantifikasi (LoQ), rentang linear, recovery dan Presisi.

### 6.1 Linearitas

Linearitas menggambarkan kemampuan metode analisis yang memberikan respon secara langsung atau dengan bantuan transformasi matematika yang baik. Parameter adanya hubungan linear digunakan korelasi  $r$  pada analisis regresi linear  $y = ax + b$ . Koefisien korelasi  $r$  mendekati 1 dan nilai intersep  $b = 0$  atau mendekati 0 maka akan tercapai suatu linearitas ideal yang baik, sedangkan nilai  $a$  menunjukkan kepekaan analisis terutama instrument yang digunakan. Berdasarkan kurva kalibrasi PAH standar yang telah dibuat diperoleh koefisien korelasi untuk masing-masing PAH, dapat dilihat pada Tabel 11. Berdasarkan tabel terlihat bahwa linearitas yang diperoleh cukup baik, semua koefisien korelasi  $r$  mendekati nilai 1 pada rentang linear 0 – 50 ppm dan 50 – 1000 ppm.

Tabel 11. Nilai LOD, LOQ, rentang linear, R, dan persamaan kurva kalibrasi PAH standar

PAH Target	Rentang Linear		Persamaan
	(ppm)	Nilai R	Kurva Kalibrasi
Naftalena	0 – 50 &	0,994	$y = 551,4x + 807,9$
	50 – 1000	0,996	$y = 571,4x + 7099,$
Asenaftena	0 – 50 &	0,986	$y = 492,9x + 2217,$
	50 – 1000	0,997	$y = 507,2x + 7463,$
Fenantrena	0 – 50 &	0,992	$y = 544,8x + 1549,$
	50 – 1000	0,998	$y = 571,6x + 4561,$
Fluorantena	0 – 50 &	0,989	$y = 500,3x + 2000,$
	50 – 1000	0,998	$y = 545,4x + 4028,$
Pirena	0 – 50 &	0,989	$y = 510,1x + 1862,$
	50 – 1000	0,999	$y = 556,9x + 3281$
Benzo(a)antrasena	0 – 50 &	0,997	$y = 344,7x + 969,1$
	50 – 1000	0,999	$y = 342,8x + 2824,$
Perilena	0 – 50 &	0,991	$y = 374,9x + 603,0$
	50 – 1000	0,998	$y = 306,9x + 8049,$

(Syahrir M, 2015)

## **6. 2 Limit Deteksi (LoD) dan Limit Kuantifikasi (LoQ)**

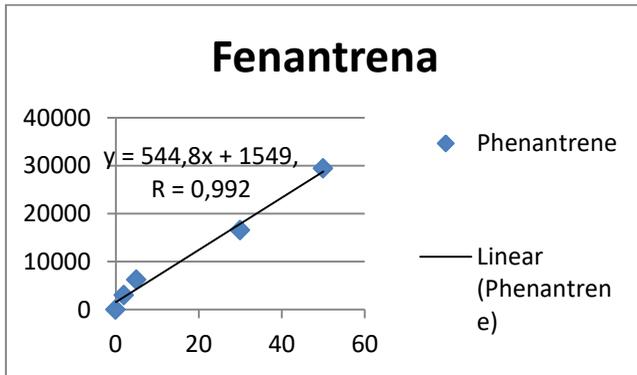
LOD merupakan batas konsentrasi terkecil analit yang dapat diamati oleh alat GC dan sinyalnya dapat dibedakan secara nyata dari noise atau gangguan. Perbandingan sinyal dan noise pada penetapan LoD tersebut adalah 3. LoQ merupakan batas konsentrasi terendah dari analit yang dapat dipreparasi hingga dianalisis dengan alat GC dan sinyalnya dapat dibedakan secara nyata dari noise, sehingga harganya jauh lebih besar dibanding harga LoD. Perbandingan sinyal dan noise untuk penetapan LoQ adalah 10.

Dari tabel 12 tersebut menunjukkan bahwa nilai LoD di bawah dari konsentrasi tersebut tidak terdeteksi sedangkan nilai LoQ adalah 3 kali lebih besar dari LOD.

Tabel 12. Nilai LOD, LOQ, rentang linear, R, dan persamaan kurva kalibrasi PAH standar

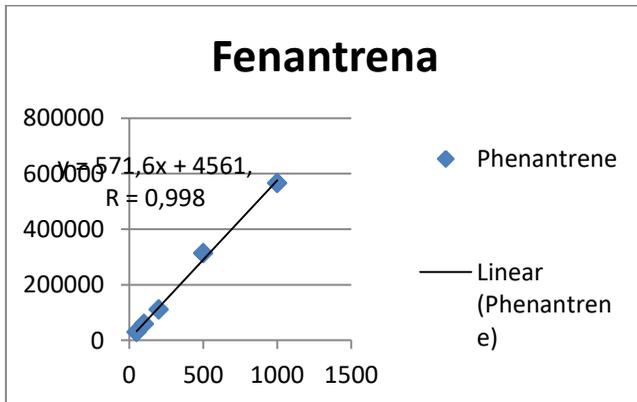
PAH Target	LOD (ppm)	LOQ (ppm)
Naftalena	0,8	3,93
Asenaftena	0,7	2,32
Fenantrena	0,84	2,82
Fluorantena	0,75	2,5
Pirena	1,13	3,78
Benzo(a)antrasena	0,96	3,2
Perilena	0,8	3,93

## 1. Rentang Linear 0 – 50 ppm



Konsentrasi Fenantrena dalam ppm

## 2. Rentang Linear 50 – 1000 ppm



Konsentrasi Fenantrena dalam ppm

Gambar 11 Kurva kalibrasi PAH standar jenis Fenantrena

### 6.3 Ketepatan (Uji Recovery)

Ketepatan metode ini ditentukan dengan metode penambahan standar dan dinyatakan dengan persen recovery. Penentuan recovery dilakukan dengan menambahkan 20 mikroliter PAH standar dengan konsentrasi 1 ppm, 2 ppm dan 4 ppm untuk sampel sedimen blangko (Tabel 13). Prosentase recovery ditentukan dengan menentukan berapa persen PAH standar campuran yang ditambahkan dapat ditemukan. Presentase recovery dinyatakan sebagai perbandingan antara hasil yang diperoleh dengan hasil yang sebenarnya.

Tabel. 13. Daftar nilai recovery pada penambahan PAH standar 1, 2 dan 4 ppm terhadap sampel blangko sedimen Pulau Lae-lae (Blangko)

PAH Target	1 ppm	SD	2 ppm	SD	4	SD	rata- rata	SD
Naftalena	31,58	3,43	33,78	5,43	5,22	0,32	23,52	3,72
Asenaftena	22,71	11,19	80,19	11,19	75,88	16,96	59,59	13,11
Fenantrena	55,69	0,00	68,49	0,00	66,53	41,55	63,57	13,85
Fluorantena	92,41	34,00	128,4	34,00	110,30	55,06	110,4	41,02
Pirena	45,07	6,68	110,8	6,68	135,60	68,49	97,16	27,28
Benzo(a)Antrasena	125,80	45,50	89,31	59,66	114,80	68,97	110,00	58,04
Perilena	0,00	0,832	95,64	22,94	81,2	38,78	88,42	20,85

Metode uji recovery (Tabel 13) menunjukkan bahwa pada sampel sedimen dengan menggunakan metode standar adisi (penambahan standar ke dalam sampel) masih dapat

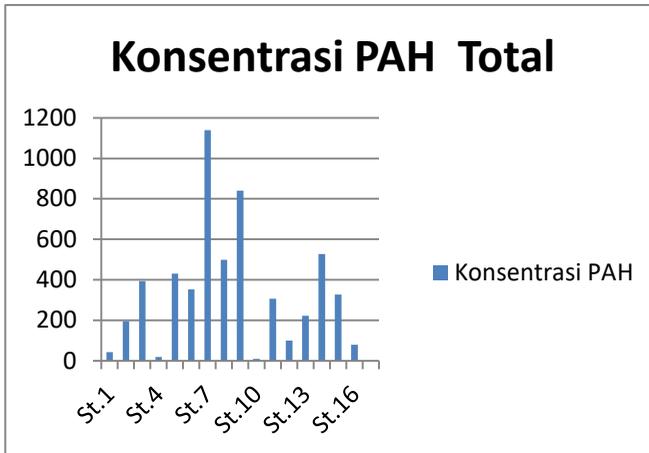
ditemukan setelah dianalisis GC-FID dengan nilai tertinggi 110,00 % pada senyawa Fluorantena dan terendah pada senyawa Naftalena 23,52 %, sedangkan senyawa lainnya berada pada rentang 80 – 120 % seperti yang dipersyaratkan berarti metode ini mempunyai uji ketepatan yang baik.

## **7. Konsentrasi PAH dalam sedimen di sekitar pantai Makassar Secara Umum**

Berdasarkan Tabel 14 dan Gambar 12 menunjukkan bahwa konsentrasi PAH total dari masing-masing stasiun terbanyak diperoleh pada stasiun 5 (PB1), stasiun 7 (TR2), stasiun 8 (RJW1), Stasiun 9 (IKI 1) dan stasiun 14 (UTA1) secara berturut-turut diperoleh (430,69 ; 1138,98 ; 499,04 ; 840,92 ; dan 527,85) ppm, sehingga konsentrasi PAH total tertinggi adalah stasiun 7 (TR2). Konsentrasi PAH total terendah diperoleh pada stasiun 4 (AK2), stasiun 17 (Lae-lae) dan stasiun 10 (TL4) secara berturut-turut diperoleh (19,42 ; nd ; dan 9,94) ppm.

Stasiun 5 (PB1), 7 (TR2), dan 8 (RJW1) adalah kompleks pertokoan dan Kompleks Transtudio Makassar serta jalur lalu lintas kendaraan bermotor yang padat. Zakaria dan Mahat (2006) menyatakan bahwa bahan bakar minyak yang digunakan oleh mesin sebagai alat transportasi dan proses industrialisasi merupakan salah satu sumber kontaminasi PAH.

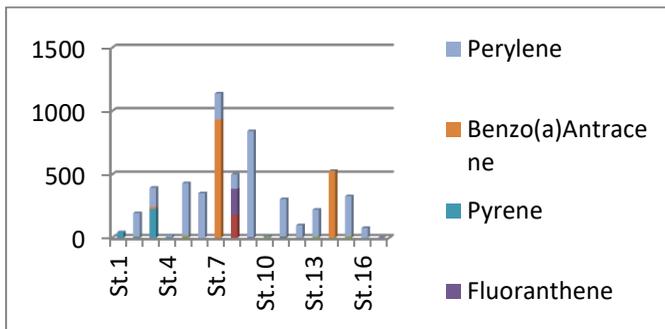
Keadaan ini terjadi pada stasiun 9 (IKI 1) dan stasiun 14 (UTA1) adalah berdekatan dengan aktivitas penduduk di daratan yang padat serta terutama aktivitas di sekitar perairan Pelabuhan Sukarno-Hatta pada pelabuhan tersebut sebagai tempat bongkar-muat barang yang pada umumnya menggunakan mesin-mesin berbahan bakar minyak bumi. Zakaria dan Mahat (2006) juga menyatakan bahwa jenis PAH yang berada di suatu lingkungan berasal dan dibebaskan oleh aktivitas manusia. Berdasarkan hal tersebut stasiun 9 (IKI1) dan stasiun 14 (UTA1) berdekatan dengan PT Galangan Kapal dan kawasan Industri Makassar serta TPA Sampah di Antang dimana limbahnya banyak bermuara di Sungai Tallo sehingga mempengaruhi peningkatan kandungan PAH. Kadar PAH total tertinggi ditemukan pada stasiun 7 (TR2) dengan jenis PAH yang diperoleh adalah 2 jenis PAH yaitu Benzo(a)Antrasena ( $933,23 \pm 3,88$ ) ppm dan Perilena ( $205,75 \pm 19,45$ ) ppm (Gambar 12).



Gambar 12. Konsentrasi PAH total dalam sampel sedimen Pantai Makassar

Konsentrasi terendah PAH total (Tabel 4.16 dan Gambar 12) terdapat pada stasiun 1 (JB4) yakni 43,34 ppm. Pengenceran dengan volume air sungai Jeneberang yang sangat besar dan bertemunya muara sungai menyebabkan semakin meningkatnya konsentrasi PAH. Pada stasiun 4 (AK2) yakni 19,42 ppm memiliki konsentrasi lebih rendah karena lokasi tersebut merupakan daerah yang sering dijadikan sebagai tempat wisata oleh masyarakat lokal dengan tingkat pencemaran PAH yang tidak terlalu tinggi karena di sekitar pantai tersebut dimana sebagian besar adalah aktivitas penduduk secara alamiah dan masih cukup jauh dari aktivitas pertokoan yang berada di lokasi ini dan kebanyakan di sekitarnya adalah rawa-

rawa. Konsentrasi terendah terhadap PAH total terdapat pada stasiun 10 (TL4) karena stasiun tersebut berada pada muara sungai Tello sehingga terjadi pengenceran konsentrasi PAH baik oleh air sungai maupun air laut. Jenis PAH yang diperoleh pada stasiun tersebut adalah 1 jenis PAH yaitu Fenantrena ( $9,94 \pm 8,39$ ) ppm (Gambar 13)



Gambar 13. Konsentrasi PAH dalam sampel sedimen Pantai Makassar

Konsentrasi PAH pada pulau Lae-lae/stasiun 17 pada umumnya tidak terdeteksi PAH nya (Gambar 13) yang disebabkan daerah ini merupakan sebuah pulau kecil dan agak jauh dari Pantai Makassar sehingga akibat aktivitas utama di daratan tidak sampai mempengaruhi meningkatnya PAH di sekitar stasiun tersebut, selain hal ini juga aktivitas penduduk di lokasi stasiun tersebut pada umumnya adalah nelayan.

Berdasarkan peraturan Menteri Kelestarian Lingkungan Hidup nomor 51 tahun 2004 dari kadar PAH total tertinggi dari

stasiun di atas menunjukkan sudah melebihi baku mutu yang ditetapkan dimana minimal konsentrasi PAH dalam perairan untuk kehidupan biota laut adalah 0,003 ppm, dan kadar PAH dalam sedimen yang dapat menimbulkan efek negatif terhadap biota laut adalah 45 ppm.

## **8 Sumber PAH dalam sedimen di sekitar pantai Makassar**

Sumber PAH dalam sampel sedimen dan kerang Hijau Sumber PAH dalam sedimen di sekitar Pantai Makassar menggunakan rumus yang telah dikembangkan oleh Ru-Xiao, et al.

### **8.1 Sumber PAH dalam sedimen di sekitar pantai Makassar**

Berdasarkan Tabel 15 tentang konsentrasi PAH masing-masing stasiun pada sampel sedimen maka dapat diprediksi sumber PAH berdasarkan rumus yang telah dikembangkan oleh Ru-Xiao, *et al*, kemudian diperoleh data seperti dalam Tabel 16 berikut.

Tabel.16. Sumber PAH dalam sedimen di sekitar Pantai Makassar

Stasiun	1(JB4)	2(JB2)	3(AK1)	4(AK2)	5(PB1)	6(TR1)	7(TR2)	8(RJW1)	9(IK1)
LMW/HMW	0,00003	0,0005	0,13	0,09	0,0002	0,00008	0,0001	0,003	0,00003
Flu/Pyr	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Flu/(Flu+Pyr)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Pery/252	158,44	21,55	0,08	0,70	64,62	39,64	24,42	18,35	0
B(a)/228	1,22	47,66	0,0005	0	1,09	8,78	141,83	2,14	0
Kategori	Pirolitik								
	Petrogenik								
	Petrogenik								
	Pirolitik	Pirolitik	Petrogenik	Pirolitik	Pirolitik	Pirolitik	Pirolitik	Pirolitik	Petrogenik
	Pirolitik	Pirolitik	Petrogenik	Petrogenik	Pirolitik	Pirolitik	Pirolitik	Pirolitik	Petrogenik

Sambungan tabel 16

Stasiun	10(TL4)	11(TL3)	12(TL2)	13(KIM 1)	14 (UTA1)	15 (UTA2)	16 (UTA3)	17 (Lae2)
LMW/HMW	0	0,0003	0,04	0,92	-0,99	0,0006	0,0004	0,11
Flu/Pyr	0	0	0	0	-1,69	0	0	1,18
Flu/(Flu+Pyr)	0	0	0	-3,10	0	0	0	0,54
Pery/252	0	64,35	0,02	0,01	0,007	26,30	36,32	0,88
B(a)/228	0	3,77	0,0006	0,005	0	0,36	15,71	0,12
Kategori	Pirolitik							
	Petrogenik	Pirolitik						
	Petrogenik	Pirolitik						
	Petrogenik	Pirolitik	Petrogenik	Petrogenik	Petrogenik	Pirolitik	Pirolitik	Pirolitik
	Petrogenik	Pirolitik	Petrogenik	Petrogenik	Petrogenik	Pirolitik	Pirolitik	Petrogenik

Berdasarkan Tabel 16 di atas bahwa PAH dapat berasal dari stasiun pengambilan sampel sedimen lainnya stasiun yaitu stasiun 3(AK1), 4(AK2), 9 (IKI 1), 10 (TL4), 12 (TL2), 13 (KIM1), dan 14 (UTA1) adalah pada umumnya berasal dari proses petrogenik tetapi dipengaruhi sedikit dari proses pirolitik. Hal tersebut disebabkan karena berada pada lokasi Pelabuhan Sukarno-Hatta dimana banyak kapal-kapal tanker maupun kapal penumpang yang melakukan bongkar muat barang setiap harinya yang kemungkinan besarnya sumber minyak bumi dari buangan dari kapal/tanker tersebut. Beberapa stasiun tersebut berdekatan dengan muara sungai Tello dimana sungai tersebut mulai dari hulu terdapat suatu tempat penampungan akhir sampah (TPAS) Antang, aliran limbahnya pasti akan melalui sungai tersebut. Selain itu terdapatnya kawasan Industri Makassar (KIMA), serta arus lalu lintas yang padat dapat memicu peningkatan konsentrasi PAH terutama yang berasal dari sumber petrogenik dan sebagian dapat berasal dari sumber alamiah / pirolitik.

Stasiun yang berada pada daerah wisata lokal kota Makassar adalah stasiun 3(AK1) dan 4(AK2) mempunyai PAH yang bersumber dari proses alamiah tetapi karena adanya aliran sungai Rajawali sebagai penghasil buangan sampah domestik penduduk di daratan dan Sungai Jeneberang Lama yang sudah tidak aktif tetapi setiap saat dibuka dan ditutup pintu keluarnya

air sungai ke laut. Stasiun 1 (JB4) dan 2 (JB2) berada pada sungai dan muara sungai Jeneberang, stasiun 5 (PB1), 6 (TR1), 7 (TR2) , 8 (R JW1) pada umumnya berada pada lokasi yang berdekatan dimana di sekitar stasiun ini merupakan pantai dimana di sekitarnya terdapat aktivitas penduduk perkotaan terutama dibangunnya Mall-mall misalnya GMTD dan Mall Transtudio, serta arus lalu lintas yang padat.

## PENUTUP

Berdasarkan pengembangan SOP terhadap sampel sedimen Pantai Makassar dapat ditarik kesimpulan: 1). Validasi metode dengan menggunakan parameter Linearitas, rentang linear, LoD, dan LoQ menunjukkan bahwa metode yang digunakan sudah tervalidasi dengan baik. 2). Konsentrasi PAH total dalam sampel sedimen dari masing-masing stasiun terbanyak diperoleh pada stasiun 7 (TR2) dengan 2 jenis PAH yaitu Benzo(a)Antrasena ( $933,23 \pm 3,88$ ) ppm dan Perilena ( $205,75 \pm 19,45$ ) ppm. Konsentrasi PAH total terendah terdapat pada stasiun 10 (TL4) dengan diperoleh 1 jenis PAH yaitu Fenantrena ( $9,94 \pm 8,39$ ) ppm dimana stasiun tersebut berada pada muara sungai Tello sehingga terjadi pengenceran konsentrasi PAH baik oleh air sungai maupun air laut. 3). Sumber PAH dalam sampel sedimen pada umumnya berasal dari proses petrogenik dan proses pirolitik.

Diharapkan kepada peneliti tentang PAH agar selalu melakukan verifikasi metode untuk mendapatkan keakuratan suatu data hasil analisis. Kepada pihak Pemerintah khususnya Kota Makassar, dalam menuju Makassar Sehat dan Tidak Rantasa' maka diharapkan sumber – sumber pencemaran di sepanjang Pantai Makassar dapat meminimalisir terhadap

buangan limbah industri maupun limbah sampah domestik ke badan perairan, baik darat, laut maupun udara, sehingga pencemaran PAH ke perairan laut menjadi minimal dan sesuai berdasarkan peraturan Menteri Kelestarian Lingkungan Hidup nomor 51 tahun 2004.

## DAFTAR PUSTAKA

Anonim, 1975. *Petroleum in the Marine Environment*. National Academy of Science. Washington D.C.

Annis, M., 1997. *Analisis Hidrokarbon pada Sedimen Lamun di Pulau Barrang Lompo Propinsi Sulawesi Selatan. Skripsi*. FMIPA UNHAS. Ujung Pandang.

Anonim, 1995. *Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry U.S.* Department of Health and Human Services <http://www.npi.gov.au/index.html>

Anonim, 2009. *Peta Indonesia*. Bakortanas. <http://www.bakortanas.gov/index.html>.

Anonim. 2001. *Review or Adjustment of the Lists of Wastes Contained in Annex VIII or IX*. Technical Working Group of the Basel Convention. *United Nations Environment Programme (UNEP)*. Geneva.

- Arias.A.H., Spetter.C.V., Freije.R.H., Marcovecchio J.E., 2009. *Estuarine, Coastal and Shelf Science xxx*. 1-15. Elsevier.
- Augustine, D., 2008. *Akumulasi Hidrokarbon Aromatik Polisiklik (PAH) dalam Kerang Hijau (Perna viridis L.) di Perairan Kamal Muara, Teluk Jakarta. Skripsi.* Fakultas Ilmu Perikanan dan Kelautan IPB. Bandung.
- Baumard.P., Budzinski.H., Michon.Q., Garrigues.P., Burgeot.T., Belleoq.J. 1998. *Origin and Bioavailability of PAHs in the Mediterranean Sea fromMussels and Sediment Records.* Estuarine. Coastal & Shelf Science.
- Biere, de.P., Bottger, D., Eastwood,C., Hlavay,W., Holmgren,M., Hortwitz,W., Lauwaars, M., Lundgren, B., Massart, L., Miller, J., Morkowski, J., Nijenhuis,de.B., Nyeland, B., Philipp,R., Radvila, P., Verbeke,J.S., Stephany, R., Suchanek, M., Vandervorst,C., Verplaetse, H., Wallien, H., Walsh, M., Wegscheider. W., Westwood, D., Wiel, de.H.J., 1998. *The Fitness for Purpose of Analytical Methods.* Eurachem Guide. United Kindom. English.

- Bjorseth, A., G. Lunde, and A. Lindskog. 1979. *Long-range Transport of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. Atmos. Environ. 13:45-53.
- Boonyatumanond,R., Wattayakorn,G., Togo,A., Takada,H., 2006. *Distribution and Origins of Polycyclic Aromatic hydrocarbons (PAHs) in riverine, estuarine, and marine sediments in Thailand*. Marine Pollution Bulletin 52 : 942 – 956. [www.elsevier.com/locate/marpolbul](http://www.elsevier.com/locate/marpolbul).
- Camargo,M.C.R., Antonioli,P.R.,Vicente,E., 2011. *HPLC-FLD Simultaneous Determination of 13 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Validation of Analytical Procedure for Soybean Oils*. JBC. Vol.22.no.7.Sao Paulo Juli 2011.
- Cerniglia, C.E. 1992. *Biodegradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. Biodegradation 3: 351 – 368.
- Clark, Jr., R.C., 1974. *Biological Fate of Petroleum Hydr carbons in Aquatic Microorganism. Bacground Papers for Workshop on Inputs, Fates, and effects of Petroleum in The Marine Environment*. Ocean Affairs Board, National Academy of Sciences, Washinton D.C., pp. 485 – 506.

- Connel,D.W., Miller,J.G, 1981. *CRC Crit. Rev. Environment. Control* 11:105.
- Cossa.D., Berube.M.P., & Gouygou,J.P. 1983. *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Mussels from the Estuary and Northwestern Gulf of St.Lawrence.* Bull.Environ.Contam.Toxical. 31, : 41-47.
- Damas,E.Y.C., Medina,M.O.C., Clemente,A.C.N., Diaz,M.A.D., 2009. *Validation of Analytical Methodology for the Quantitative analysis of Petroleum Hydrocarbon in Marine Sediment Samples.* Quim Nova Vol.32.,No.4, 855-860.
- Davis, M.L. and Masten, S.J.2004. *Principles of Environmental Engineering and Science.* Singapore: McGraw Hill Higher Education.
- Elias,S., Wood, Ab.K., Hashim, Z., Siong, W.B., Hamzah, M.S., Rahman,S.Abd., Salim, A.N.A., Arifin,T., 2007. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (Pah) Contamination In The Sediments Of East Coast Peninsular Malaysia.* The Malaysian Journal of Analytical Sciences, Vol 11,

No 1 (2007): 70-75. Analytical Chemistry Application Laboratory. Malaysia Institute For Nuclear Technology.

El-Nemr.A., Said.T.O., Khaled.A., El-Sikaily.A., Aly.M.A., Abd-Allah. 2007. The Distribution and Sources of PAHs in Surface Sediments Along the Egyptian Mediterranean Coast. *Environ Monit.Asses.* Springer Science + Business Media.

El Monte, 2006. *Procedure For The Determination of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Particulate Matter Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry.* SOP. Southern Laboratory Branch. California.

EPA, 610. *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons.* Appendix A To Part 136.

EPA, 8270 C., 1996. *Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography / Mass Spectrometry (GC-MS).* Revisi 3.

Falahuddin,D. & Munawir,K., 2011. *Pengukuran dan Identifikasi Sumber Asal Senyawa Polisiklik Aromatik*

*Hidrokarbon (PAH) dalam Kerang Hijau (Perna viridis sp.) dari Pasar Clincing, Jakarta Utara. Oseanologi dan Limnologi di Indonesia.* Vol. 37 (2) hal:295-307.

- Falahuddin, D. Munawir . K, Arifin.Z, Wagey.G.A. 2012. *Distribution and Sources of PAHs in Coastal Waters of the Timor Sea.* Coastal Marine Science. LIPI. 35(1): 112-121.
- Fang, J.K.H., Au.D.W.T., Wu.R.S.S., Zheng, G.J., Chan, A.K.Y., Lam,P.K.S., Shin,P.K.S.,2008. *Concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in green-lipped mussel Perna viridis from Victoria Harbour, Hong Kong and possible human health risk.* Centre for Coastal Pollution and Conservation and Department of Biology and Chemistry, City University of Hong Kong. Marine Pollution Bulletin 58 (2009) 601–634.
- Francioni.E., Wagener.A. de.L.R, Scofield A.L., Depledge.M.H., Cavalier.B. 2007. *Evaluation of the Mussel Perna perna as a Biomonitor of PAH Exposure and Effects.* Marine Pollution Bulletin. Elsevier.

- Gao, Y.Z., and L.Z. Zhu. 2004. *Plant Uptake, Accumulation and Translocation of Phenanthrene and Pyrene in Soils*. Chemosphere 55: 1169-1178.
- Gay, ML., Belisle, AA., Patton, JF., 1980. *Quantification of petroleum-type hydrocarbons in avian tissue*. J Chromatogr 187:153-160.
- Galgani.F., Gomes.C.M., Giovanardi.F., Romanelli.G., Caixach.J., Cento.A., Scarpato.A., Brahim.S.B., Messaoudi.S., Deudero.S., Boulahdid.M., Benedicto.J., Andral.B. 2011. *Assesment of PAH concentrations in Mussels (Mytilus galloprovincialis) from the Western basin of the Mediterranean Sea*. Environ Monit Asses. 172: 301 – 317. Springer Science+Business Media B.V.
- Golledge,W.R., & Herzfelder,E.R., 2004. *Method for the Determination of Extractable Petroleum Hydrocarbons (EPH)*. Department of Environmental Protection. Revision 1.1. Bureau.
- Golledge,W.R., & Herzfelder,E.R., 2009. *Method for the Determination of Extractable Petroleum*

*Hydrocarbons (EPH). Department of Environmental Protection. Revision 2.1. Bureau.*

Haeseler, F., D. Blanchet, V. Druelle, and J.P. Vandecasteele. 1999. *Analytical Characterization of Contaminated Soils From Former Manufactured Gas Plants*. Environ. Sci. Technol. 33(6): 825-830.

Haritash.A.K., & Kaushik.C.P., 2009. *Biodegradation Aspects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)*. J. Hazard Mater. Sep 30; 169(1-3): 1 – 15.

Harmita.,2004. *Petunjuk Pelaksanaan Validasi Metode dan Cara Perhitungannya*. Majalah Ilmu Kefarmasian, Vol.I.No.3, Desember 2004,117-135. Universitas Indonesia.

Harvey,R.G. 1997. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. Wiley-VCH. New York.

Horwitz,W. 1995. *Protocol for The Design, Conduct and Interpretation of Method – Performance Studies*. Pure and Applied Chemistry. 67: 331 – 343.

- IARC. 1998. *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Vol.32, Polynuclear Aromatic Compounds, Part 1: Chemical, Environmental and Experimental Data.* Lyon.
- IARC. 2010. *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Vol. 92. Some Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Some Related Exposures.* IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Lyon.
- ISO / IEC 17025. 2005. *General Requirements for The Competence of Testing and Calibration Laboratories.*
- Juhasz, A.L., and R.Naidu. 2000. *Bioremediation of High Molecular Weight Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: A Review of The Microbial Degradation of Benzo[a]pyrene.* *Int. Biodeterioration Biodegradation* 45: 57-88.
- Kilbane II, J.J., 1998. *Extractability and Subsequent Biodegradation of PAHs From Contaminated Soil. Water, Air, and Soil Pollution 104: 285 – 304.* Kluwer Academic Publishers..

- Kissin, Y.V., 1987. *Catagenesis and Composition of Petroleum: Composition of Petroleum: Origin of n-alkanes and Isoalkanes in Petroleum Crudes*. Geochim. Cosmochim. Acta.
- Latimer, J., and J. Zheng. 2003. *The Sources, Transport, and Fate of PAH in The Marine Environment*. P 9-31. In P.E.T. Douben (ed.) PAHs: An Ecotoxicological Perspective. John Wiley and Sons Ltd.
- Liao, W., Smith, WD., Chiang, TC., 1988. *Rapid, low-cost cleanup procedure for determination of semivolatile organic compounds in human and bovine adipose tissues*. J Assoc Off Anal Chem 71:742-747.
- Libel, M.S., 1992. *An Introduction to Marine Biogeochemistry*. John Wiley and Sons Inc. USA.
- Lukitaningsih, E., 1995. *Bioakumulasi Hidrokarbon Polisiklik Aromatik Hidrokarbon (PAH) pada Plankton di Perairan Cilacap*. Skripsi. Jurusan Kimia FMIPA UGM. Universitas Gadjah Mada.

- Lukitaningsih,E., Sudarmanto,B.S.A., Primadesa, L., 2004. *Bioakumulasi PAH dalam Panaceus merquensis dan Calappa flammea di Perairan laut Selatan Jogjakarta.* Majalah Farmasi Indonesia, 15(3), 110-117.
- Lukitaningsih,E.,&Sudarmanto,B.S.A., 2010. *Bioakumulasi senyawa Poliaromatik Hidrokarbon dalam plankton, ganggang, dan ikan di perairan laut selatan Jogjakarta.* Majalah Farmasi Indonesia, 21(1), 18-26. FMIPA UGM. Yogyakarta.
- Marsaoli,M.,2004. *Kandungan Bahan Organik, N-Alkana, Aromatik, dan Total Hidrokarbon dalam Sedimen di Perairan Raha Kab. Muna.Sulawesi Tenggara.* Makara Sains. Vol.8.No.3;116-122.
- Masterson, J., 2007. *Smithsonian Marine Station at Port Pierce.*  
Page Last updated: Oktober 4. [irl\\_webmaster@si.edu](mailto:irl_webmaster@si.edu)
- Meador, J.P., J.E. Stein, W.L. Reichert, and U. Varanasi. 1995. *Bioaccumulation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Marine Organisms.* Rev. Environ. Contam. Toxicol. 143: 79-165.

- Melawaty,L., 2002. *Profil Hidrokarbon berdasarkan Kedalaman Sedimen Pantai Pulau Lumu-Lumu Kepulauan Spermonde*. Tesis. PPs UNHAS. Universitas Hasanuddin.
- Menon NN, Menon NR. 1999. *Uptake of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Suspended Oil Borne Sediments by the Marine Bivalve *Sunetta scripta**. JAT. 45:63-69.
- Meyer,S., dan Hans, S., 2001. *Fate and Hetero-PAHs during Biodegradation in a model Soil/Compost-System: Formation of Extrable metabolit*. Water, Air, and Soil Pollution 132: 215 – 231. Kluwer Academic Publishers.
- Muhtar,M. dan Razak,H.,1992. *Status Kemampuan Laboratorium P3O-LIPIs Menganalisis Zat Organik Dengan Gas Khromatografi*. Puslitbang Oseanologi-LIPI.
- Munawir.K., & Falahuddin.D., 2011. *Kadar Polisiklik Aromatik Hidrokarbon (PAH) dalam Air, Sedimen, dan Sampel Biota di Perairan Teluk Klabat-Bangka. Oseanologi dan Limnologi di Indonesia*. LIPI.

- Murygina, V., Arinbasrov, M., Kalyuzhnyi, 2000. *Bioremediation of Oil Polluted Aquatic System and Soil With Novel Preparation "Rhoder"*.
- Neff, J.M. 1979. *Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment. Applied Science Publishers LTD.* London, England. v + 262 h.
- Noegrohati, 2009. *Implementasi Konsep Analisis Risiko Bahan Kimia Toksik dalam Penjaminan Keamanan Kesehatan. Pidato Pengukuhan Guru Besar pada Fakultas Farmasi UGM. Yogyakarta.*
- Nontji, A., 1997. *Laut Nusantara. Cetakan Kedua. Penerbit Djambatan. Jakarta*
- Nontji, A., 1999. *Coral Reefs of Indonesia: Past, Present and Future. Proc. Lok. Pengelolaan & Iptek Terumbu Karang Indonesia. Jakarta.*
- Noor, A., 1988. *Origine et Evolution des Hydrocarbons dans les Sediments Cotiers du Detroit de Makassar (Indonesia). Docteur en Science. Facultate des Sciences et. Tcultate des Sciences et. Techques de Saint-Jerome. De I'chques*

de Saint-Jerome. De l'Universite de Droit, d'Economoc et des Sciences d'Aix-Marseille,.

Noor, A. and Jawahir,B., 1994. *Hydrocarbon Profile in Coastal Sediment of Southwest Sulawesi, Indonesia*. Marine Science and Technology Bulletin, Vol. 5,5.

Noor, A. & Mille,G., 1988. *Evolusi dan Dis Evolusi dan Distribusi n-alkana antara Dua Musim dalam Sedimen Permukaan Pantai Ujung Pandang*. Laporan hasil penelitian Koperatif antara Universitas Hasanuddin-Indonesia dengan Universitas Aix-Marseille Perancis.

Noor, A. Syahrir,M. & Liong,S. 2003. *Aplikasi Index Polusi Minyak di Laut (MOPI) dalam Analisis Hidrokarbon Perairan Pantai Spermonde*. Jurnal Ilmu Lingkungan. UNAIR.

Obana, H., Hori, S., Kashimoto, T., 1981. *Polycyclic aromatic hydrocarbons in human fat and liver*. Bull Environ Contam Toxicol 27:23-27.

- Rohman, Abd., Harsojo., Raharjo, T.J., Sismindari, Tryana, K., Astuti, K., 2012. *Analisis Makanan dan Lingkungan Secara Fisika-Kimia*. Pustaka Pelajar. Yogyakarta.
- Ru Xiao, Du Xiaoming, He Xiaozhen, Yuejin, Z., Yi Zhihua, Li Fashen, 2008. *Vertical Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Hunpu Wastewater-irrigated Area in Northeast China under Different Land Use Patterns*. Environ Monit Assess. Springer Science + Business Media B.V. Published online: 25 September 2007.
- Satiadarma, K., 2004. *Azas Pengembangan Prosedur Analisis*. Edisi Pertama. Cetakan Pertama. Airlangga University Press. Surabaya, 378 – 388.
- Simpson L. Stuart., Graeme E. Batley, Anthony A. Chariton, Jenny L. Stauber, Catherine K King, John C Chapman, Ross V Hyne, Sharyn A Gale, Anthony C Roach & William A Maher. 2005. *Handbook for Sediment Quality Assessment*. Centre Environment Contamination Research. Csiro Bangor-NSW.

- SEAMIC IMFJ. 1985. *Prosedur SEAMIC IMFJ Southeast Asian Medical Information Center International Medical Foundation of Japan*. Jafan.
- Sudarso, 1997. *Karakteristik Hidrokarbon Petroleum berdasarkan Kedalaman Sedimen Pantai Mamuju Kabupaten Mamuju*. Tesis. PPs. Universitas Hasanuddin. Ujung Pandang.
- Suhaidi, 2005. *Pengelolaan Keamanan Selat Malaka Secara Terpadu. Badan Pengkajian dan Pengembangan Kebijakan Departemen Luar Negeri RI*. *Journal of Foreign Affairs*.
- Suheryanto, 2010. *Demetilasi Metilmerkuri Oleh Bakteri yang Diisolasi dari Sedimen Sungai Sangon*. Disertasi. Sekolah Pascasarjana UGM. Yogyakarta.
- Sloan, N.A., 1993. *Berbagai Dampak Minyak Terhadap Sumber Daya Laut Suatu Tinjauan Pustaka dari Seluruh Dunia yang Relevan Bagi Indonesia*. Untuk Proyek Environmental Manajemen Indonesia dan Kantor Menteri Lingkungan Hidup.

- Smith, et.al . *Australian Journal of Marine and Freshwater Research* 38(4) 501 - 510. <http://dhfs.wisconsin.gov/aboutDHFS/index.html>.
- Syahrir,M., 2001. *Karakterisasi n-Alkana dalam Sedimen Pantai Pulau Lumu -lumu Kepulauan Spermonde Melalui Indikator MOPI dan MC*. Tesis. Program Pascasarjana. Universitas Hasanuddin.
- Syahrir, M., 2015. *Distribusi dan Sumber PAH dalam Sedimen dan Kerang Hijau di Sekitar Pantai Makassar*. Disertasi. Prodi S2/S3 Ilmu Kimia FMIPA UGM. Yogyakarta.
- Tripathi,R., Kumar, R., Mudiam, M.K.R., Patel, D.K., & Behari, J.R.,2009. *Distribution, Sources and Characterization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Sediment of the River Gomti, Lucknow,India*. Bull Environ Contam Toxicol. India. Hal. 83, pp. 449–454.
- Perugini M, Visciano P, Giammarino A, Manera M, Nardo WD, Amorena M. 2007. *Polycyclic aromatic hydrocarbons in marine organisms from the Adriatic Sea, Italy*. *Journal of Chemosphere* 66:1904-1910.

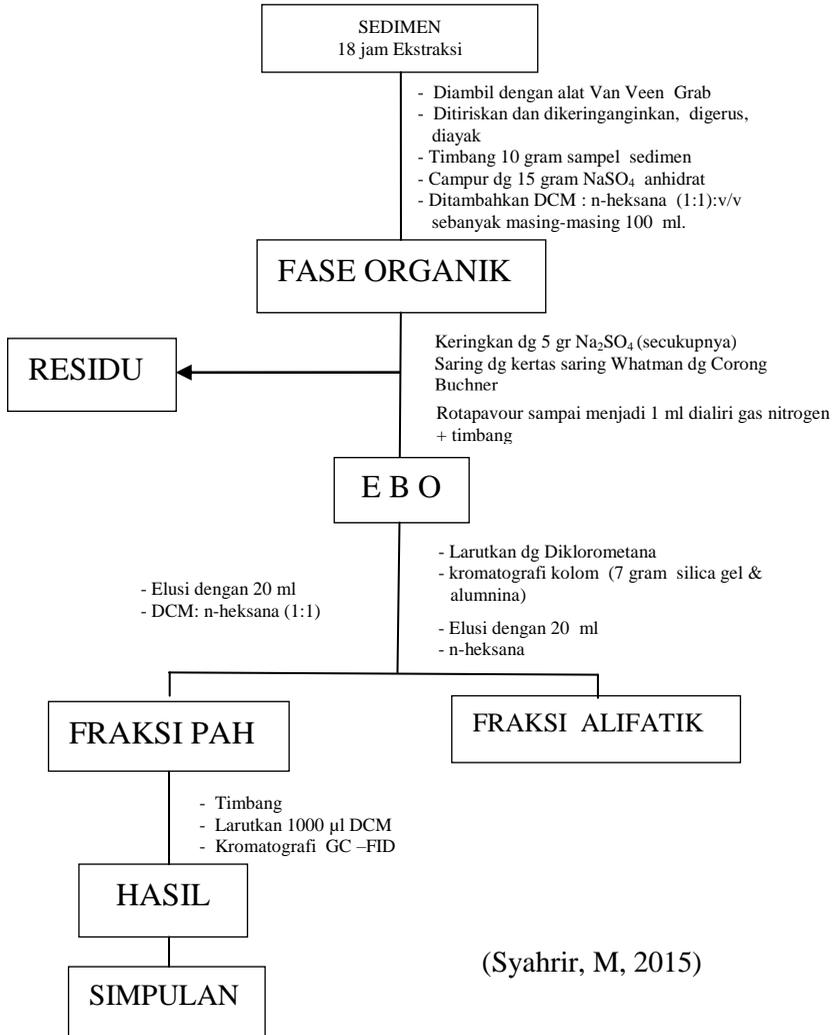
- Peters, C. & Harlin, K. 1995. *Standard Operating Procedure for The Analysis of PAHs and Atrazine by GC/Ion Trap MS*. Office of Atmospheric Chemistry. Campaign.
- Wick,A.F., Haus,N.W., Sukkariyah,B.F., Haering,K.C., Daniels,W.L., 2011. *Remediation of PAH-Contaminated Soils and Sediments: A Literature Review. Department of Crop and Soil Environmental Sciences*. Blacksburg, VA 24061. Department of Crop and Soil Environmental Sciences. Virginia Polytechnic Institute and State University. Blacksburg.
- Wijayaratih,Y.,2001. *Perombakan Senyawa Hidrokarbon Aromatis Polisiklik (Naftalen) pada Kadar Tinggi oleh Pseudomonas NY-1 . Manusia dan Lingkungan*. Pusat Studi Lingkungan Hidup UGM.
- Wilcock, Corban RJ, Northcott GA, Wilkins GL, Langdom AG. 1996. *Persistence of Polycyclic Aromatic Compounds of Different Molecular Size and Water Solubility in Surficial Sediment of an Intertidal Sandflat*. JETC. 15:670-676.

- Woodhead, R.J., Law, R.J., Matthiessen, P., 1999. *Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments around England and Wales, and their possible biological significance*. Marine Pollution Bulletin 38 (9),773–790.
- Yang,S.Y.N., Connell, D.W., Hawker, D.W. & Kayal, S.I., 1991. *Polycyclic aromatic hydrocarbons in air, soil, and vegetation in the vicinity of an urban roadway*. Science of the Total Environment, 102, 229-240.
- Yunus, R., 1993. *Karakteristik Hidrokarbon Sedimen Gambut Sungai Barito Propinsi Kalimantan Selatan yang Dipengaruhi Residu Minyak Bumi*. Tesis. PPs. UNHAS. Universitas Hasanuddin
- Zakaria, M.P. and A.A.Mahat, 2006. *Distribution of Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs) in Sediments in The Langet Estuary*. Coastal Marine Science 30 (1):387-395.

## Lampiran 1

### Skema Kerja

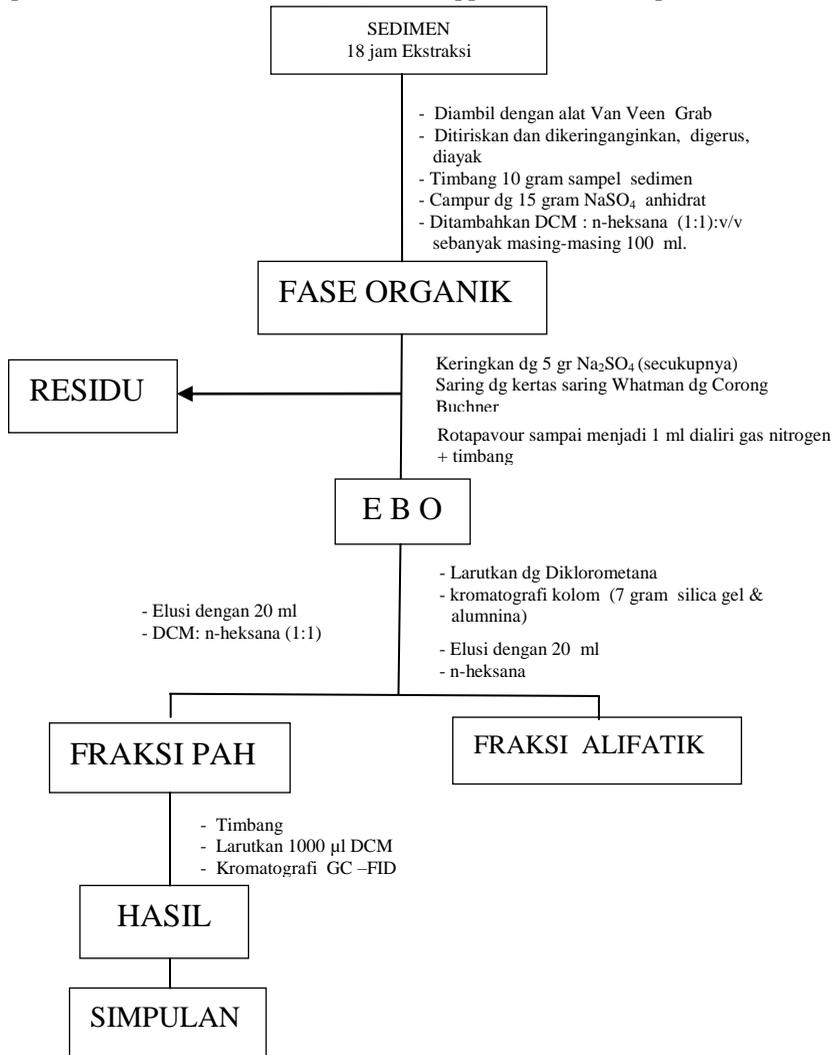
a. BLANGKO Sampel: Sedimen refleksi 10 kali



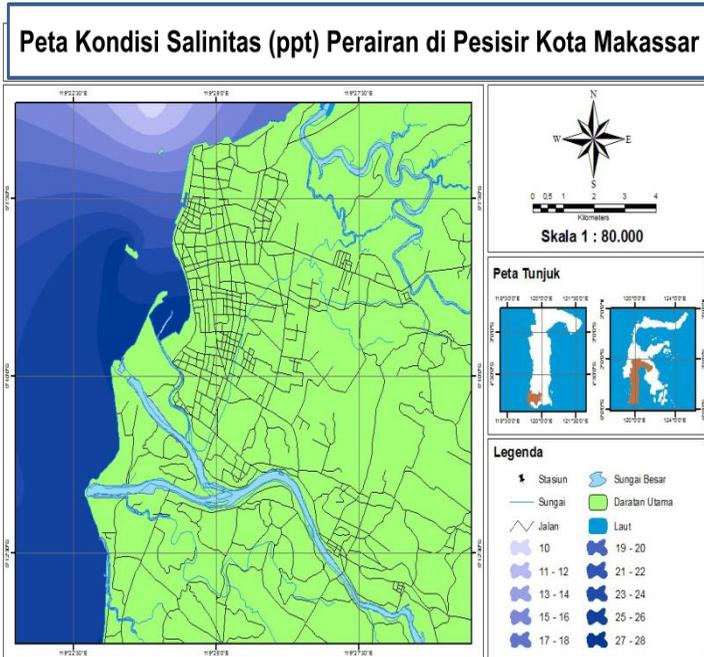
(Syahrir, M, 2015)

## Lampiran 2

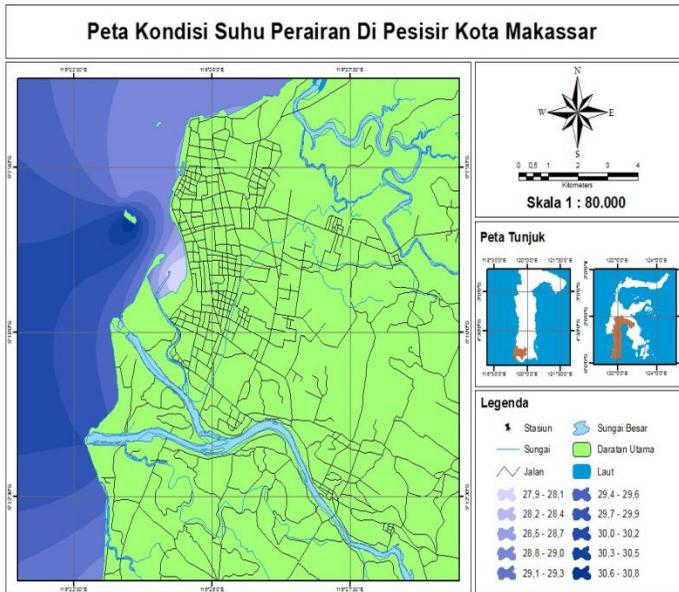
b. Sampel Sedimen Untuk Recovery refleksi 3 kali  
(penambahan PAH standard 5, 10, dan 15 ppm ke dalam sampel)



Lampiran 3

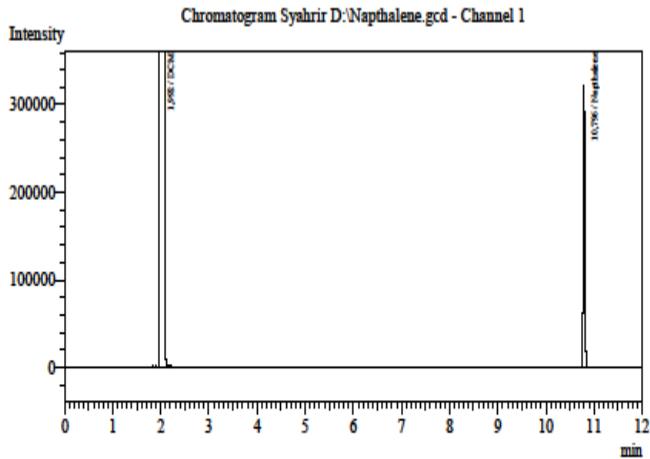


## Lampiran 4



## Lampiran 5

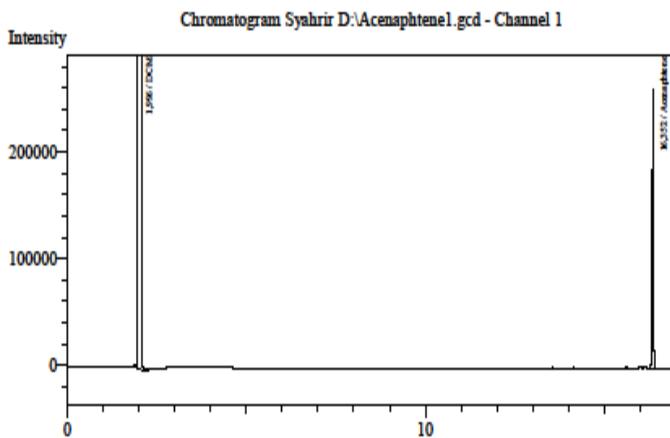
Kromatogram Beberapa PAH standar tunggal yang diperoleh dari GC



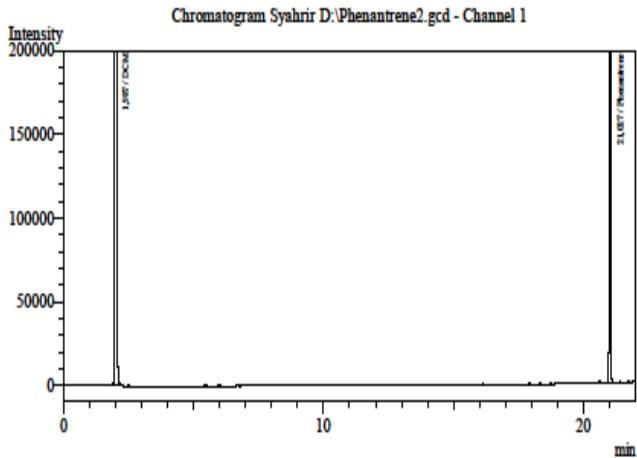
Peak Table - Channel 1

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Units	Mark	Name
1	1.992	109467927	84516085	99.303	ppm		DCM
2	10.796	768364	319252	0.697	ppm		Naphthalene
<b>Total</b>		110236291	84835337				

Kromatogram senyawa Naftalena standar pada waktu retensi 10,796 menit



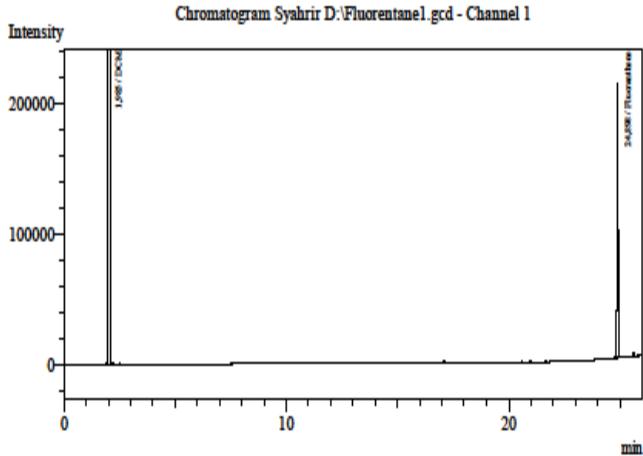
Kromatogram senyawa Asenaftena pada waktu retensi 16,35 menit



Peak Table - Channel 1

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Units	Mark	Name
1	1.987	109630877	84832663	99.262	ppm		DCM
2	21.027	815551	269858	0.738	ppm	S	Phenantrene
<b>Total</b>		110446428	8510251				

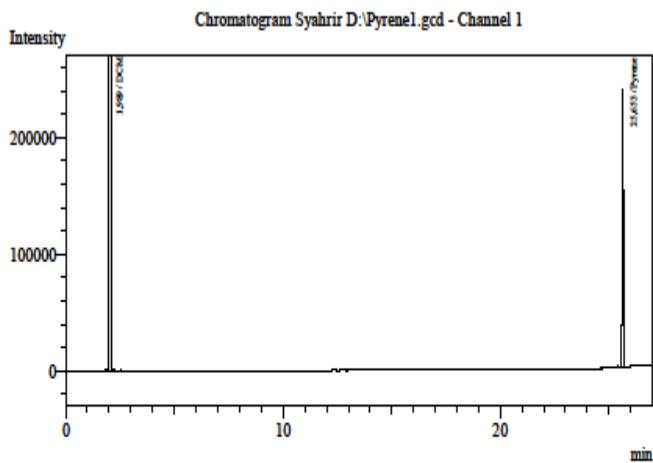
Kromatogram senyawa Fenantrena pada waktu retensi 21,027 menit



Peak Table - Channel 1

Peak#	Ret.Time	Area	Height	Conc.	Units	Mark	Name
1	1.985	108967942	85178464	99.407	ppm		DCM
2	24.898	650172	207845	0.593	ppm		Fluoranthene
<b>Total</b>		109613114	85386309				

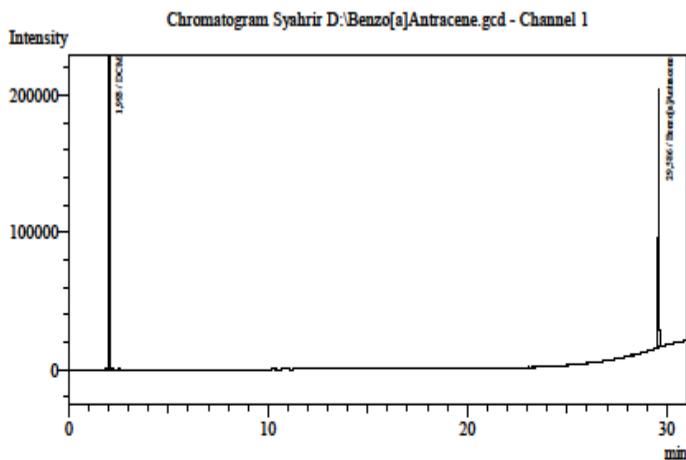
Kromatogram senyawa Fluorantena pada waktu retensi 24,898 menit



Peak Table - Channel 1

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Units	Mark	Name
1	1.989	114693030	35887165	99.320	ppm		DCM
2	25.653	785633	235028	0.680	ppm		Pyrene
<b>Total</b>		115478663	36122193				

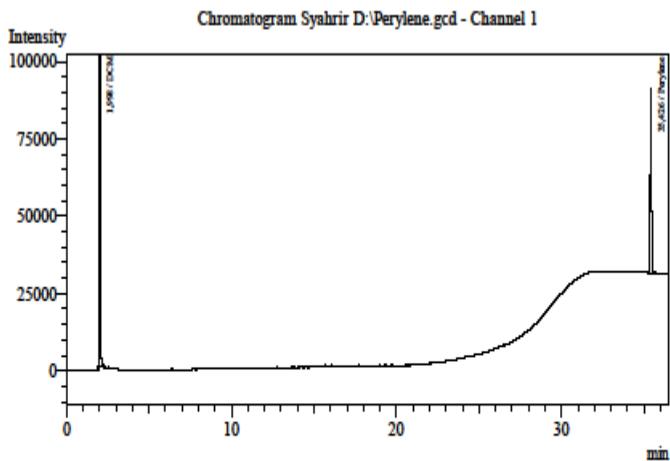
Kromatogram senyawa Pirena pada waktu retensi 25,653 menit



Peak Table - Channel 1

Peak#	Ret Time	Area	Height	Conc	Units	Mark	Name
1	1.993	108448752	84679247	99.412	ppm		DCM
2	29.586	641446	184650	0.588	ppm		Benzo[a]Antracene
Total		109090198	84863897				

Kromatogram senyawa Benzo(a)Antrasena pada waktu retensi 29,586 menit



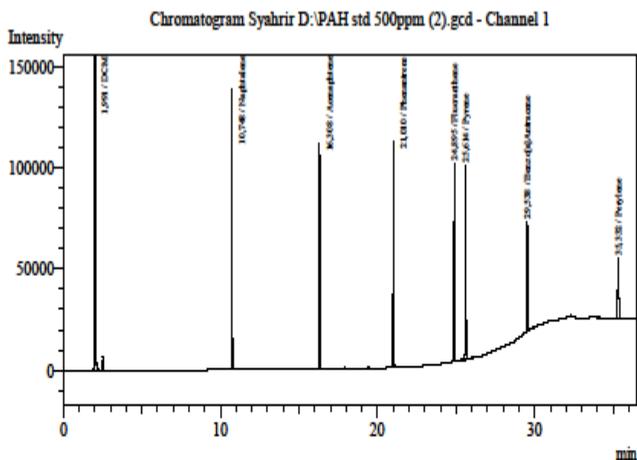
Peak Table - Channel 1

Peak#	Ret Time	Area	Height	Conc.	Units	Mark	Name
1	1.998	104795571	81423436	0.000	ppm		DCM
2	35.426	337590	59370	0.000	ppm		Perylene
<b>Total</b>		105133161	81482806				

Kromatogram senyawa Perilena pada waktu retensi 35,426 menit

## Lampiran 6

Kromatogram PAH standar campuran yang diperoleh dari GC



Peak Table - Channel 1

Peak#	Ret.Time	Area	Height	Conc.	Units	Mark	Name
1	1.991	110099229	85488765	0.000	ppm		DCM
2	10.748	326069	137081	0.000	ppm	S	Naphthalene
3	16.308	286391	110906	0.000	ppm		Acenaphthene
4	21.010	314194	110877	0.000	ppm	S	Phenanthrene
5	24.895	295739	98227	0.000	ppm		Fluoranthene
6	25.614	298032	96147	0.000	ppm		Pyrene
7	29.538	169739	54519	0.000	ppm		Benzo[a]Antracene
8	35.332	159477	30188	0.000	ppm		Perylene
<b>Total</b>		111948870	86126710				