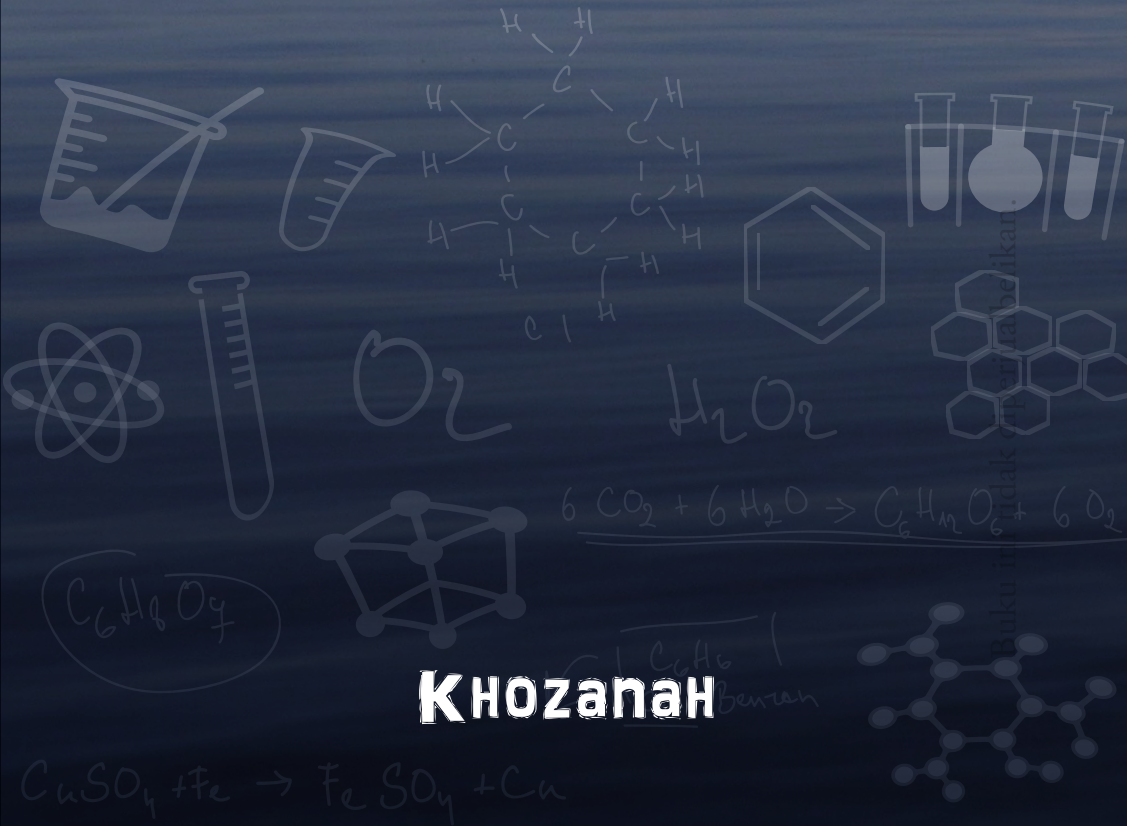


PANDUAN ANALISIS

PENCEMARAN KIMIA ORGANIK DI Laut



Khozanan

PANDUAN ANALISIS

PENCEMARAN KIMIA ORGANIK DI LAUT



Buku ini tidak diperjualbelikan.

Dilarang mereproduksi atau memperbanyak seluruh atau sebagian dari buku ini dalam bentuk atau cara apa pun tanpa izin tertulis dari penerbit.

© Hak cipta dilindungi oleh Undang-Undang No. 28 Tahun 2014

All Rights Reserved

Buku ini tidak diperjualbelikan.

PANDUAN ANALISIS

PENCEMARAN KIMIA ORGANIK DI LAUT

KHOZANAH



LIPI Press

Buku ini tidak diperjualbelikan.

© 2018 Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia (LIPI)
Pusat Penelitian Oseanografi

Katalog dalam Terbitan (KDT)

Panduan Analisis Pencemaran Kimia Organik di Laut/Khozanah–Jakarta: LIPI Press, 2018.

xii hlm. + 64 hlm.; 14,8 × 21 cm

ISBN: 978-602-496-004-9 (cetak)
978-602-496-005-6 (e-book)

1. Analisis Pencemaran
3. Laut

2. Kimia Organik

363.739 4

Copy editor : Nikita Daning Pratami
Proofreader : Risma Wahyu Hartiningsih dan Sarwendah Puspita Dewi
Penata isi : Nurhasanah Ridwan dan Rahma Hilma Taslima
Desainer sampul : D. E. I. R. Mahelingga

Cetakan Pertama : Oktober 2018



Diterbitkan oleh:
LIPI Press, anggota Ikapi
Jln. R. P. Soeroso No. 39, Menteng, Jakarta 10350
Telp: (021) 314 0228, 314 6942. Faks.: (021) 314 4591
E-mail: press@mail.lipi.go.id
Website: lipipress.lipi.go.id

 LIPI Press
 @lipi_press

Buku ini tidak diperjualbelikan.



DAFTAR ISI

Daftar Gambar	vii
Pengantar Penerbit	ix
Prakata	xi
Bab 1 Apa Senyawa Persisten Organik itu	1
A. Pencemaran Senyawa Organik Persisten	1
B. Jaminan Mutu dan Pengawasan Mutu	5
Bab 2 Senyawa Kimia sebagai Pencemar	9
A. Definisi Pencemaran	9
B. Sumber Bahan Pencemar	10
C. Jenis Pencemar Organik	11
Bab 3 Cara Menganalisis Bahan Pencemar Organik	31
A. Prinsip Kerja	32
B. Persiapan Laboratorium	33
C. Alat dan Bahan	34
D. Aktivasi Bahan Kimia	35

Buku ini tidak diperjualbelikan.

E. Penentuan Pemurnian Sampel (<i>Clean Up</i>) dan Ketepatan Ulang (<i>Recovery</i>) dari Bubuk Alumina	36
F. Penentuan Efisiensi Pemisahan oleh Bubuk Silika	38
G. Analisis Senyawa Organik dalam Contoh Air	39
H. Analisis Senyawa Organik dalam Contoh Biota	42
I. Analisis Senyawa Organik pada Contoh Lumpur	44
J. <i>Set Up</i> dan Optimalisasi Alat Kromatografi Gas	45
K. Analisis Data	49
L. Kontrol Mutu Analisis	49
Bab 4 Potensi Pengembangan Metode Analisis	51
Daftar Pustaka	55
Indeks	61
Biografi Penulis	63

DAFTAR GAMBAR

Gambar 1. Bagan tentang berbagai proses yang terjadi bila zat pencemar masuk ekosistem laut.	12
Gambar 2. Senyawa hidrokarbon dan nonhidrokarbon yang ada dalam minyak bumi	17
Gambar 3. Perubahan minyak bumi yang tumpah ke laut.	18
Gambar 4. Kelarutan Senyawa Hidrokarbon dalam Akuades	20
Gambar 5. Spektra Fluorosensi Sinkron Minyak Bumi	24
Gambar 6. Spektra Inframerah Minyak Bumi ($4000-400\text{ cm}^{-1}$)	25
Gambar 7. Spektra Inframerah Minyak Bumi ($3200-2600\text{ cm}^{-1}$)	25
Gambar 8. Struktur Molekul <i>Phytane</i> (2,6,10,14-tetrametilheksadekana)	29
Gambar 9. Struktur Molekul Terpenoid	29
Gambar 10. Contoh Perpotongan Kromatogram DDE dan DDT	39



PENGANTAR PENERBIT

Sebagai penerbit ilmiah, LIPI Press mempunyai tanggung jawab untuk menyediakan terbitan ilmiah yang berkualitas. Penyediaan terbitan ilmiah yang berkualitas adalah salah satu perwujudan tugas LIPI Press untuk turut serta mencerdaskan kehidupan bangsa sebagaimana yang diamanatkan dalam pembukaan UUD 1945.

Buku *Panduan Analisis Pencemaran Kimia Organik di Laut* ini menyampaikan informasi mengenai pencemaran kimia organik yang biasa terjadi di laut beserta teknik analisisnya. Beberapa teknik analisis terhadap bahan pencemar ini sudah diterapkan di Pusat Penelitian Oseanografi LIPI. Buku ini mengulas pengetahuan mengenai senyawa kimia organik, pengertian tentang pencemaran dan senyawa kimia sebagai bahan pencemar serta beberapa jenis pencemar organik. Selain itu, buku ini juga mengulas tentang cara menganalisis bahan pencemar organik.

Semoga buku ini dapat memberi informasi dasar, pengetahuan umum, dan panduan bagi pelajar dan mahasiswa serta dapat menjadi tambahan referensi bagi pemangku kepentingan dalam menanggulangi dan menjaga lingkungan perairan laut untuk

Buku ini tidak diperjualbelikan.

kesehatan ekosistem laut. Akhir kata, kami mengucapkan terima kasih kepada semua pihak yang telah membantu proses penerbitan buku ini.

LIPI Press

Buku ini tidak diperjualbelikan.



PRAKATA

Puji dan syukur penulis panjatkan kepada Tuhan Yang Maha Esa yang telah melimpahkan kasih dan sayang-Nya kepada kita sehingga penulis dapat menyelesaikan buku *Panduan Analisis Pencemaran Kimia Organik di Laut*. Tujuan dari penulisan buku ini ialah untuk memberikan informasi dasar mengenai pencemaran kimia organik yang umumnya terjadi di laut dan teknik analisisnya yang sudah diterapkan di Pusat Penelitian Oseanografi LIPI. Buku ini terutama diperuntukkan bagi pelajar dan mahasiswa sebagai pengetahuan umum.

Dalam kesempatan ini, kami ingin mengucapkan terima kasih kepada Dr. Dirhamsyah, M.A. selaku Kepala Pusat Penelitian Oseanografi LIPI atas kemudahan yang diberikan dalam penulisan buku ini. Ucapan terima kasih kami sampaikan juga kepada Prof. Drs. Ruyitno Nuchsin, M.Sc. atas dorongan dan bimbingannya sehingga buku ini dapat diterbitkan. Tidak lupa pula ucapan terima kasih kami sampaikan kepada rekan-rekan yang memberikan masukan dan bantuan morel selama penyusunan buku ini.

Buku ini tidak diperjualbelikan.

Penulis juga mengharapkan kritik dan saran pembaca untuk perbaikan buku ini. Akhir kata, dengan telah selesainya buku ini, penulis mengucapkan syukur kepada Allah Swt. dan berharap buku ini dapat menjadi tambahan referensi bagi semua pemangku kepentingan dalam menanggulangi dan menjaga lingkungan perairan laut untuk kesehatan ekosistem laut. Penulis juga mengucapkan terima kasih kepada semua pihak yang telah membantu dalam berbagai persiapan hingga terbitnya buku ini.

Buku ini tidak diperjualbelikan.



Bab 1

APA SENYAWA PERSISTEN ORGANIK ITU?

A. Pencemaran Senyawa Organik Persisten

Senyawa kimia terbagi menjadi kimia organik dan anorganik berdasarkan ada tidaknya atom karbon dalam struktur kimianya. Senyawa kimia organik selanjutnya terbagi menjadi beberapa jenis senyawa, salah satunya adalah senyawa organik persisten (*persistent organic pollutants*, POPs). POPs memiliki empat karakter yang membuatnya dikategorikan sebagai bahan berbahaya, yaitu persisten, bioakumulatif, tahan dalam pendistribusian jarak jauh secara global, dan beracun. Senyawa ini mendapat nama “persisten” karena sangat tahan terhadap penguraian, baik secara kimiawi, biologis maupun proses fotolitik. Selain itu, POPs dapat menyebabkan kanker, cacat

Buku ini tidak diperjualbelikan.

lahir, kerusakan sistem imun dan reproduksi, kematian serta penurunan daya ingat (UNEP 2004).

Perkembangan penelitian senyawa POPs di Indonesia dimulai dari adanya kesepakatan dari 179 negara-negara di dunia pada tanggal 23 Mei 2001, yaitu tercetusnya *Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants* (Konvensi Stockholm tentang Bahan Pencemar Organik yang Persisten). Konvensi Stockholm mulai berlaku (*entry into force*) pada tanggal 17 Mei 2004 dan sebagai negara yang ikut meratifikasi konvensi tersebut, Indonesia berusaha merealisasikan poin-poin konvensi tersebut. Oleh karena itu, Undang-Undang Nomor 19 Tahun 2009 tentang Pengesahan Konvensi Stockholm mengenai Bahan Pencemar Organik yang Persisten, lahir sebagai bentuk upaya Indonesia untuk berperan aktif dalam merealisasikan tujuan konvensi tersebut. Dengan demikian, perlindungan kesehatan manusia dan lingkungan hidup dari bahan POPs dapat dicapai. Konvensi ini membatasi masukan POPs ke lingkungan dengan cara melarang, mengurangi, membatasi produksi dan penggunaan serta mengelola timbunan bahan POPs yang berwawasan lingkungan (UNEP 2004).

Menurut UNEP (2009), Konvensi Stockholm mengategorikan 22 senyawa kimia ke dalam POPs yang dibagi ke dalam tiga kategori, yaitu Annex A (dieliminasi), Annex B (dilarang), dan Annex C (produk sampingan) yang berasal dari pestisida serta bahan kimia industri dan produk sampingan industri. Senyawa-senyawa kimia yang termasuk dalam kategori POPs tersebut disajikan pada Tabel 1.

Untuk saat ini, penelitian POPs di Indonesia masih sangat terbatas. Beberapa penelitian POPs pernah dilakukan, antara lain di Teluk Jakarta (2000), Teluk Klabat (2007), Selat Makassar (2000), dan beberapa perairan di Indonesia bagian timur, seperti Perairan Leti (2011) dan Laut Timor (Falahudin dkk. 2011). Senyawa POPs yang sudah diteliti di Indonesia masih terbatas ke dalam senyawa utama, misalnya pestisida organoklorin, hidrokarbon polisiklik aromatik (PAH), *persistent organic pollutant* (POC), dan senyawa polikloro bifenil (PCB).

Tabel 1. Senyawa POPs yang Terdaftar dalam Konvensi Stockholm

No	Senyawa kimia	Annex	Tipe	Isomer dan Homolog
AMANDEMEN 2001				
1	Aldrin	A	Pestisida	Aldrin dan isodrin
2	Dieldrin	A	Pestisida	-
3	Endrin	A	Pestisida	-
4	Klordan	A	Pestisida	α dan β -isomers
5	Heptaklor	A	Pestisida	
6	HCB (Heksaklorobenzena)	A	Pestisida dan bahan industri	
7	Mireks	A	Pestisida	
8	Toksafen	A	Pestisida	Ratusan isomer
9	DDT (Diklorodifenil trikloroetana)	B	Pestisida	P,p'-DDT; o,p'-DDT;p,p'-209 turunannya
10	PCBs (poliklorin bifenil)	A/C	Bahan industri dan bahan sampingan	
11	PCDDs (poliklorin dibenzodioksin)	A	Produk sampingan	
12	PCDFs (poliklorin dibenzofuran)			
AMANDEMEN 2009				
13	Klordekon (kepone)	A	Pestisida	
14	Lindan (γ -HCH)	A	Pestisida	
15	α -HCH (α -Heksaklorosikloheksan)	A	Pestisida dan produk sampingan	
16	β -HCH (β -Heksaklorosikloheksan)	A	Pestisida dan produk sampingan	
17	Heksabromobifenil	A	Bahan industri	
18	Tetra-BDE (Tetra-bromodifenil eter) dan penta-BDE (penta-bromodifenil eter)	A	Bahan industri	Ada dalam penta-BDE komersial
19	Heksa-BDE dan hepta-BDE	A	Bahan industri	Ada dalam okta-BDE komersial

No	Senyawa kimia	Annex	Tipe	Isomer dan Homolog
20	PFOS (asam perflorooktan sulfonat) dan garamnya (PFOSF/perfluorooktan sulfonil florida)	B	Bahan industri	Isomer rantai samping
21	(PeCB) Pentaklorobenzen	A	Pestisida dan bahan industri	
AMANDEMEN 2011				
22	Endosulfan	A	Pestisida	α dan β -isomer

Sumber: (Xu, Wang, dan Cai 2013)

Senyawa organik tersebut hadir di lingkungan dengan kadar yang sangat kecil, hanya dalam nilai ppb atau bahkan ppt sehingga untuk menganalisis senyawa tersebut dibutuhkan metode analisis dengan tingkat sensitivitas yang sangat tinggi. Banyak lembaga, baik itu sebuah laboratorium maupun badan pemerintah mengembangkan metode analisis untuk menentukan kadar senyawa organik dalam sampel, khususnya sampel yang berasal dari alam. Lembaga-lembaga tersebut telah menerbitkan metode analisis yang telah teruji dan beberapa telah membuat acuan standar untuk analisis. Salah satu acuan standar yang digunakan adalah *standard methods*. Selain metode baku dari acuan-acuan standar tersebut, banyak referensi yang tersedia dari publikasi ilmiah tentang pengembangan metode untuk analisis senyawa organik.

Tujuan penulis menyusun buku ini adalah untuk memberikan panduan mengenai metode analisis senyawa organik dari laut kepada pembaca, terutama dari kalangan pelajar dan mahasiswa ataupun dari kalangan pemangku kepentingan, seperti pemerintah. Dalam buku ini, penulis menyusun prosedur analisis dengan padat, tetapi detail sehingga tidak mengurangi langkah penting dalam analisis. Metode yang disajikan dalam buku ini telah yang diadopsi oleh Laboratorium Kimia Organik, Pusat Penelitian Oseanografi LIPI dan telah dikembangkan untuk analisis senyawa organik dalam contoh air laut, biota laut, dan lumpur laut.

Buku ini tidak diperjualbelikan.

B. Jaminan Mutu dan Pengawasan Mutu

Jaminan mutu merupakan langkah-langkah sistematis dan terencana yang harus dilakukan untuk menjamin kualitas hasil pengukuran di suatu laboratorium sehingga semua data yang dihasilkan dapat dipertanggungjawabkan. Secara umum, jaminan mutu terdiri dari dua kegiatan, yaitu pengendalian mutu (*quality control*, QC) dan pengawasan mutu (*quality assessment*, QA).

1. Perencanaan

Program perencanaan (*quality assurance*, (QA)) laboratorium harus direncanakan secara matang oleh laboratorium. Beberapa dokumen yang perlu disediakan sebagaimana dijabarkan secara jelas dalam Hutagalung dan Rozak (1997) adalah sebagai berikut.

a. Lembar persetujuan

Lembar persetujuan ini merupakan dokumen yang menunjukkan bahwa perencanaan telah dipertimbangkan dan dianggap layak oleh pimpinan instansi. Dalam dokumen ini juga disebutkan mengenai pengorganisasian laboratorium sehingga tanggung jawab setiap staf jelas dan terlihat jalur komando dan fungsi spesifik dari setiap staf yang terlibat.

b. Prosedur pendokumentasian dan pengendalian contoh

Dokumen ini berfungsi untuk mencatat setiap aktivitas laboratorium ketika menangani sebuah contoh mulai dari contoh tersebut sampai ke laboratorium hingga pemusnahannya sehingga laboratorium mudah untuk menelusuri contoh tersebut.

c. Prosedur pengoperasian baku (*Standard Operating Procedure*, SOP) untuk tiap metode analisis

Dokumen ini merinci tiap tata laksana analisis contoh sehingga analis yang berpengalaman dan belum berpengalaman dapat memberikan hasil yang dapat diterima.

- d. Kebutuhan pelatihan untuk analisis
Dokumen pelatihan analisis ini merinci kebutuhan pelatihan untuk analisis sehingga kemampuan tiap analisis yang bekerja dapat diperbaiki.
- e. Langkah korektif
Dokumen mengenai langkah korektif disusun sebagai upaya untuk meminimalkan kesalahan dalam pengujian. Dokumen ini memuat langkah-langkah yang dapat ditempuh ketika terjadi kesalahan tertentu pada analisis.
- f. Pengendalian mutu internal
Dokumen ini mendokumentasikan tiap kegiatan yang akan berpengaruh pada kualitas hasil, yaitu analisis larutan standar, analisis blanko reagen, kalibrasi kurva standar, analisis duplikat, dan analisis grafik control.
- g. Audit kinerja
Dokumen ini berisi mengenai rekaman audit, baik secara internal maupun eksternal yang akan digunakan untuk penelaahan terhadap kinerja laboratorium.
- h. Prosedur pendugaan bias dan presisi
Dokumen ini berisi mengenai tata cara dokumentasi, metode analisis, dan bentuk pelaporan dari bias dan presisi analisis.
- i. Pengolahan, validasi, dan pelaporan data
Dokumen ini menjabarkan tata cara pengelolaan, validasi, dan pelaporan hasil dengan mempertimbangkan faktor-faktor efisiensi alat, efisiensi ekstraksi, ukuran contoh, dan nilai *background* sebelum menjadi hasil analisis yang bermanfaat.

2. Pengendalian Mutu

Proses pengendalian mutu (*quality control*, QC) adalah langkah atau prosedur yang perlu dilakukan untuk mengevaluasi tahapan di laboratorium. Menurut Greenberg Clesceri, dan Eaton (1992),

sebuah analisis laboratorium dapat dilakukan berdasarkan beberapa faktor sebagai berikut.

- a. Operator yang kompeten di bidangnya. Bagian ini merupakan hal terpenting dari semua elemen pengendalian mutu di laboratorium. Biasanya, teknisi akan diuji melalui analisis berulang terhadap suatu contoh yang dibuat secara terpisah dengan kadar lima sampai lima puluh kali batas deteksi metode (*method detection limit*, MDL) serta hasilnya harus dianalisis bias dan presisinya.
- b. Ketepatan ulang data. Bagian ini menunjukkan kualitas metode yang digunakan dan tidak adanya efek matrik sampel. Sampel yang diuji biasanya berupa *certified reference material* (CRM) atau contoh yang ditambahkan standar dengan konsentrasi yang sudah ditentukan. Batas-batas yang dapat diterima untuk duplikat dengan kadar yang tinggi dapat dilihat dari Tabel 2.

Tabel 2. Batas Penerimaan Hasil Analisis Contoh Duplikat untuk Air dan Air Limbah

Analisis	Ketepatan ulang dari penambahan yang diketahui*	Proses dari duplikasi	
		kadar rendah**	kadar tinggi**
Senyawa Organik	70–130	40	20
Herbisida	40–160	40	20
Organoklorin pestisida	50–140	40	20
Endosulfan	25–140	40	20
Endrin aldehid	25–140	40	20
Organophosphorus Pesisida	50–200	40	20
Karbamat pestisida	50–150	40	20

Keterangan:

(*) Penambahan dihitung sebagai persentase (%) dari penambahan yang diketahui, yang berhasil diukur kembali. Duplikat dihitung sebagai perbedaan yang merupakan suatu persentase dari nilai rata-rata [$100(x_1 - x_2) / x$].

(**) Kadar rendah adalah kadar yang kurang dari dua puluh kali MDL, sedangkan kadar tinggi adalah kadar yang lebih dari dua puluh kali MDL.

(**+) Merupakan batas yang dapat diterima untuk standar pengendalian laboratorium dan sertifikasi kompetensi operator.

- c. Analisis blanko digunakan untuk melihat kemurnian dari pelarut yang digunakan dan potensi kontaminasi.
- d. Kalibrasi dengan standar digunakan untuk mengetahui kelinearan data.
- e. Analisis duplikat dapat dilakukan untuk mengetahui presisi data yang dihasilkan.
- f. Grafik kontrol juga menjadi bagian penting dalam pengendalian mutu hasil pengujian. Laboratorium harus membuat minimal tiga jenis grafik kontrol, yaitu grafik nilai rata-rata untuk larutan standar, grafik nilai rata-rata untuk *background* atau *blank* reagen, dan grafik kisaran untuk analisis replikasi.

3. Pengawasan Mutu

Proses pengawasan mutu (*Quality Assesment*) dapat dilakukan melalui beberapa cara, seperti evaluasi kinerja staf laboratorium, uji profisiensi dengan laboratorium luar, dan evaluasi data laboratorium yang dihasilkan berdasarkan poin-poin yang sudah dijabarkan dalam pengendalian mutu.



Bab 2

SENYAWA KIMIA SEBAGAI PENCEMAR

A. Definisi Pencemaran

Pencemaran memiliki beberapa definisi yang berbeda di kalangan pegiat lingkungan di Indonesia. Beberapa pengertian tentang “pencemaran” dalam kaitannya dengan peraturan tentang lingkungan hidup dari tahun 1988–2005 dipaparkan ke dalam poin-poin sebagai berikut.

1. Pencemaran air adalah masuknya atau dimasukkannya makhluk hidup, zat, energi dan/atau komponen lain ke dalam air dan/atau berubahnya tatanan air oleh kegiatan manusia atau oleh proses alam sehingga kualitas air turun sampai ke tingkat tertentu yang menyebabkan air menjadi kurang atau tidak berfungsi lagi sesuai dengan peruntukannya (Kep-02/MENKLH/I/1988).

2. Berdasarkan Peraturan Pemerintah (selanjutnya disebut PP) Nomor 19 Tahun 1999 tentang Pencemaran Laut yang diartikan sebagai masuknya atau dimasukkannya makhluk hidup, zat energi dan/atau komponen lain ke dalam lingkungan laut oleh kegiatan manusia sehingga kualitasnya turun sampai ke tingkat tertentu yang menyebabkan lingkungan laut tidak sesuai lagi dengan baku mutu atau fungsinya.
3. Pencemaran lingkungan adalah masuknya atau dimasukkannya makhluk hidup, zat, energi dan/atau berubahnya tatanan lingkungan oleh kegiatan manusia atau oleh proses alam sehingga kualitas lingkungan turun sampai ke tingkat tertentu yang menyebabkan lingkungan menjadi kurang atau tidak dapat berfungsi lagi sesuai dengan peruntukannya (Keputusan Menteri Negara Lingkungan Hidup Nomor 51 Tahun 2004).
4. Pencemaran adalah pemasukan zat-zat atau energi ke dalam lingkungan oleh manusia secara langsung atau tidak langsung, mengakibatkan pengaruh-pengaruh yang merugikan sedemikian rupa sehingga membahayakan kesehatan manusia, merusak hayati dan ekosistem serta mengurangi atau menghalangi kenyamanan dan penggunaan-penggunaan lain yang semestinya dari lingkungan (UNEP 2005).

B. Sumber Bahan Pencemar

Sumber pencemaran adalah setiap kegiatan yang membuang atau mengeluarkan zat atau bahan pencemar, yang dapat berbentuk cair, gas atau partikel tersuspensi dalam kadar tertentu ke dalam lingkungan. Menurut Alamsyah (1999), ada enam sumber pencemar utama, baik di pantai maupun di lepas pantai Indonesia, sebagai berikut:

1. Buangan minyak bumi (hidrokarbon). Minyak dapat mencemari lautan sebagai hasil pemeliharaan bangunan di laut dan pencucian kapal atau akibat kecelakaan kapal.

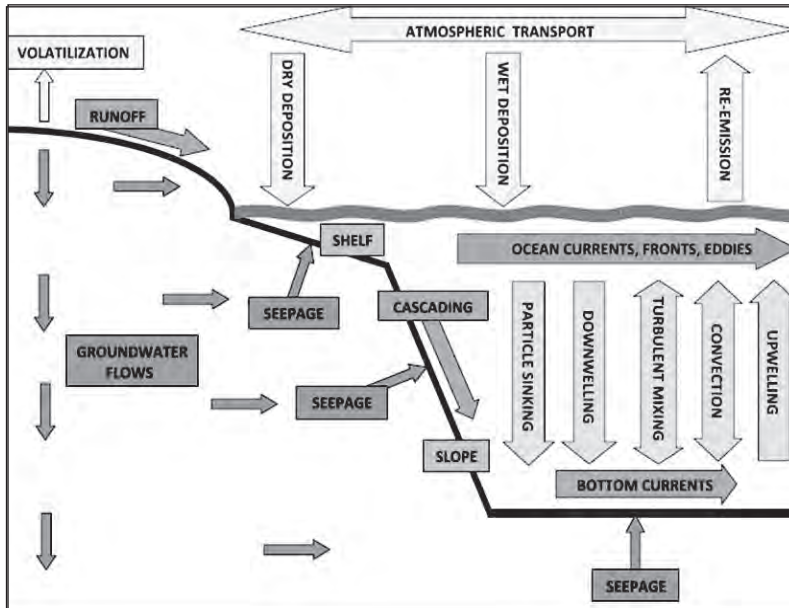
2. Buangan senyawa hidrokarbon terklorinasi. Senyawa ini ditemukan di laut dari insektisida yang digunakan di darat, yang cara pemakaiannya tidak menuruti aturan yang berlaku. Selain itu, senyawa ini juga berasal dari alat-alat listrik, misalnya kapasitor, transformer, dan kertas fotokopi yang tidak menggunakan karbon.
3. Logam berat yang berasal dari buangan industri
4. Buangan panas (*thermal effluent*) adalah bahan pencemar yang berupa air panas hasil kegiatan PLTU.
5. Sedimentasi yang disebabkan oleh penggundulan hutan dan penambangan pasir di sungai-sungai.
6. Buangan domestik berasal dari aktivitas rumah tangga, seperti penggunaan pembasmi nyamuk yang mengandung insektisida dan penggunaan sabun deterjen sebagai pencuci dan pembersih.

Bahan pencemar tersebut masuk ke laut melalui berbagai mekanisme, seperti mekanisme biologi, kimiawi, fisika, dan geologis (Gambar 1). Secara biologis, bahan pencemar akan berasosiasi dengan biota laut melalui bioakumulasi, biokonsentrasi, dan biomagnifikasi. Proses tersebut terjadi secara alamiah mengikuti jalur rantai makanan. Selain itu, bahan pencemar ini dapat masuk dan larut atau terendapkan dalam sedimen akibat bantuan dari energi arus laut dan sedimentasi (Jurado-González dkk. 2003).

C. Jenis Pencemar Organik

1. Pestisida Organoklorin

Pestisida organoklorin (PO) terdiri dari tiga kelompok utama, yaitu DDT dan turunannya, insektisida klorinat siklodiena (aldrin dan dieldrin), dan heksakloro sikloheksana (HCH), seperti lindan. Secara umum, pestisida organoklorin bersifat stabil dalam tekanan tinggi, kelarutan dalam air rendah, kelarutan dalam lemak tinggi, persisten, dan beracun terhadap syaraf. DDT komersial biasanya mengandung



Sumber: Lohmann dan Belkin (2014)

Gambar 1. Proses yang terjadi bila Zat Pencemar Masuk Ekosistem Laut

70–80% pp'-DDT, begitu pula turunannya, rhotana (DDD) dan metoksiklor (Walker dkk. 2001; Xu dkk. 2013). Seperti halnya DDT, senyawa kimia aldrin, dieldrin, metoksiklor, dan toksafena memiliki sifat persisten, lipofilik, dan kelarutan dalam air yang rendah. Sifat DDT sangat toksik terhadap mamalia (LD_{50} 40-60 mg/kg BB) (Gui dkk. 2014). HCH dipasarkan dalam bentuk campuran isomernya (BHC), namun biasanya ada juga dalam bentuk isomer γ - HCH/ BHC (lindan). Sifat HCH lebih polar dan larut dalam air (7 mg/l) (Kucher dan Schwarzbauer 2017).

Selain senyawa kimia seperti yang disebut di atas, pestisida organoklorin dari jenis dioksin, HCB, dan furan merupakan limbah dari kegiatan seperti proses pembakaran tidak sempurna, hasil samping pembuatan pestisida tertentu, dan senyawa kimia lain. Selain itu, senyawa dioksin juga dihasilkan dari proses daur ulang

Buku ini tidak diperjualbelikan.

logam, industri pulp, asap knalpot kendaraan, asap tembakau serta pembakaran kayu dan batu bara. Pestisida organoklorin dari jenis mireks digunakan untuk membasmi jenis-jenis semut dan rayap (Xu dkk. 2013; Muir dan de Wit 2010). Mireks juga telah digunakan sebagai penghambat api dalam plastik, karet, dan barang elektronik (UNEP 2005).

2. Minyak Bumi

Hidrokarbon berada dalam lingkungan perairan melalui berbagai jalan, yaitu biosintesis, proses geokimia, dan antropogenik. Beberapa jenis organisme darat dan organisme laut dapat menghasilkan berbagai senyawa hidrokarbon, baik melalui proses biosintesis maupun melalui proses transformasi. Berbagai senyawa hidrokarbon tersebut dapat memasuki lingkungan perairan melalui proses metabolisme atau melalui proses pembusukan dari jasad organisme tersebut. Jumlah senyawa hidrokarbon yang berasal dari biosintesis ini diperkirakan 1–10 juta ton per tahunnya (Farrington dan Meyers 1975).

Senyawa hidrokarbon yang berasal dari rembesan atau bocoran geologis diperkirakan sebesar 0,6 juta ton setiap tahun (National Academic of Science 1975). Di samping itu, senyawa hidrokarbon dapat pula berasal dari proses geokimia, yaitu proses degradasi senyawa organik di dalam tanah atau sedimen serta berasal dari jatuhnya atmosfer akibat kebakaran hutan dan pembakaran tak sempurna bahan bakar fosil. Sumber antropogenik berasal dari pengolahan minyak bumi, seperti pengeboran, transportasi, pengolahan, dan lainnya serta akibat kecelakaan atau kesengajaan. Tabel 3 mencantumkan perkiraan banyaknya senyawa hidrokarbon minyak bumi yang tertumpah ke laut (National Academic of Science 1975; Mukhtasor 2007).

Buku ini tidak diperjualbelikan.

Tabel 3. Estimasi Asupan Hidrokarbon Minyak Bumi di Laut

Sumber	Kontribusi	
	Dalam juta ton per tahun	Dalam persen (%)
Rembesan/bocoran geologi	0,6	9,8
Produksi lepas pantai	0,08	1,3
Transportasi:		
• Tanker dengan LOT	0,31	5,1
• Tanker-tanker lain	0,77	12,6
• <i>Drydocking</i> di daratan	0,25	4,0
• Operasi di terminal	0,003	0,1
Kecelakaan:		
• Kecelakaan tanker	0,2	3,2
• kecelakaan lain	0,1	1,6
Pengolahan (<i>Refinery</i>)	0,2	3,3
Atmosfir	0,6	9,9
Limbah industri, kota, sungai, dan sebagainya.	2,5	40
Total	6,113	100,0

Sumber: Mukhtasor (2007)

a. Jenis Fraksi Minyak Bumi

Hidrokarbon minyak bumi dapat digolongkan menjadi tiga kelas, yaitu alkana, sikloalkana, dan aromatik. Senyawa alkana merupakan hidrokarbon dengan rumus molekul C_nH_{2n+1} . Jumlah atom karbon berkisar dari satu (metana) hingga enam puluh (*n*-heksakontana). Jumlah *n*-alkana dengan rantai karbon ganjil dan yang genap berbanding satu. Selain alkana lurus, ada juga alkana bercabang, baik itu berupa isomerik maupun seri isoprenoid, antara lain pristan, *phytane*, dan farnesena. Pristan merupakan alkana bercabang yang sering dijumpai di dalam beberapa jenis ikan dan plankton (Clark dan Brown 1977), sedangkan *phytane* tidak ditemukan di dalam organisme laut (Blumer 1969; Clark dan Blumer 1967; Youngblood

dkk. 1971). Alkena (olefina) merupakan senyawa hidrokarbon yang terdapat dalam jumlah cukup banyak di dalam organisme laut. Monoolefin, diolefin, dan triolefin dari C_{19} dan C_{20} sering ditemukan di dalam beberapa jenis ikan (Blumer dkk. 1969). Demikian pula olefin dengan enam ikatan rangkap atau lebih (poliolefin) sering terdapat dalam jumlah cukup banyak di dalam makroorganisme laut, misalnya skualena banyak terdapat dalam hati ikan hiu dan karotena di dalam aromatik (Youngblood dkk. 1971; Blumer 1969; Youngblood dan Blumer 1973; Lee dkk. 1970; Lee dan Loeblich 1971; Blumer 1969).

Selain alkana, ada juga sikloalkana yang disebut juga sebagai naptalena. Sikloalkana dan sikloalkena merupakan senyawa hidrokarbon siklik bukan aromatis dengan cincin 3 ditemukan di beberapa jenis tanaman (Blumer 1969), sedangkan alkil siklopropana ditemukan di dalam rumput laut (Youngblood dkk. 1971). Senyawa-senyawa hidrokarbon dengan rantai jenuh melingkar dengan atau tanpa substituen. Pada umumnya, sikloalkana tersubstitusi terdapat dalam jumlah yang lebih banyak. Di samping sikloalkana dengan struktur sederhana (siklo pertama dan siklo heksana), terdapat pula berbagai derivat polisiklik. Semua senyawa sikloalkana ataupun alkana bercabang dengan jumlah atom karbon yang sama (El-Shahawi dkk. 2010).

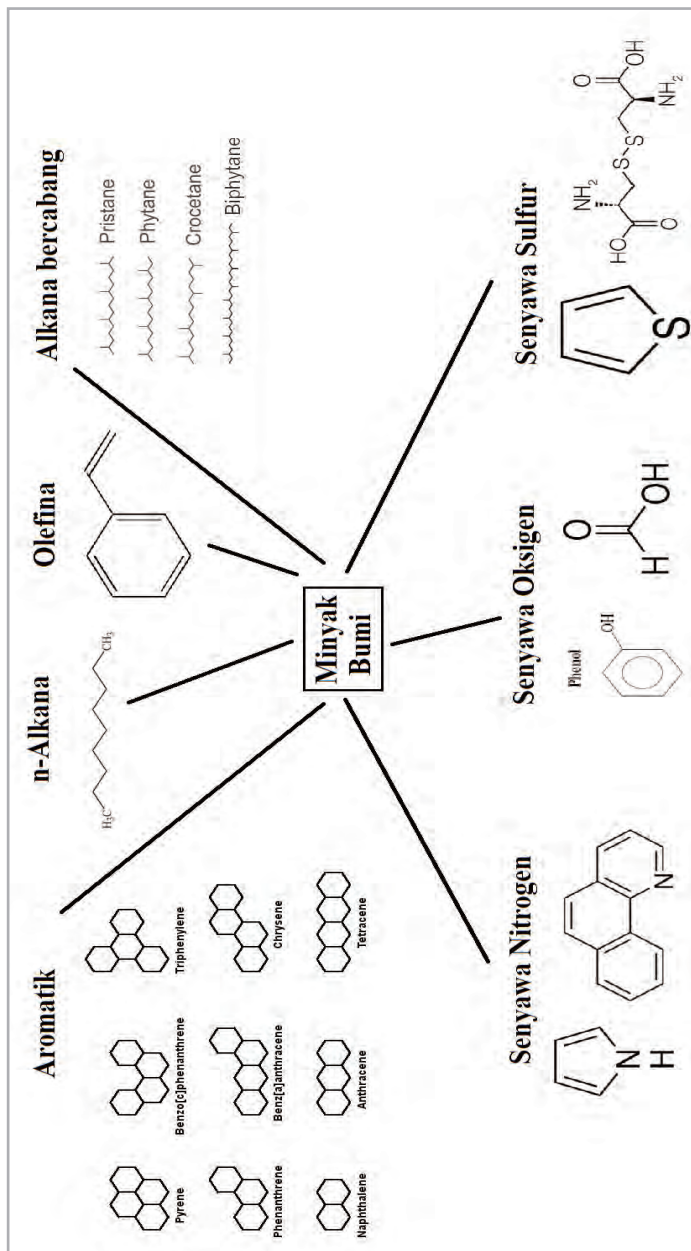
Aromatik merupakan campuran senyawa hidrokarbon aromatik yang sangat kompleks, termasuk di antaranya adalah senyawa-senyawa aromatik dengan substitusi monoalkil, dialkil, dan polialkil. Seperti halnya sikloalkana, hidrokarbon aromatik ini juga mempunyai cincin sederhana (benzena, naftalena) dan cincin berganda (polisiklik). Termasuk dalam kelas ini adalah senyawa naftena aromatik, yaitu senyawa hidrokarbon yang mempunyai struktur campuran sikloalkana dan aromatik. Adanya senyawa hidrokarbon aromatik dalam organisme laut masih merupakan hal yang kontroversial. Sebagian peneliti menyatakan bahwa organisme dapat mensintesa hidrokarbon aromatik. Sebagai contoh, benzo(a) piren dapat disintesis oleh rumput laut (Borneff dkk. 1968; Hancock

Buku ini tidak diperjualbelikan.

dkk. 1970), tumbuh-tumbuhan (Graef dan Diehl 1966), dan bakteri (Knorr dan Schenk 1968; Mallet dan Tissier 1969). Antrasena, fluorantena, piren, dan benz(a)antrasena ditemukan dalam daun pohon oak (Hancock dkk. 1970). Akan tetapi, para peneliti lain menyatakan bahwa hidrokarbon aromatik tersebut bukan disintesis, melainkan terakumulasi dalam organisme (Hase dan Hites 1976). *Perylene* yang sering dijumpai di dalam sedimen merupakan hasil transformasi senyawa prekursor (Laflamme dan Hites 1978). PAH (hidrokarbon polisiklik aromatik) yang memiliki sifat persisten, mobilitas tinggi, dan berpengaruh dalam jangka panjang terbentuk oleh adanya gabungan dua atau lebih cincin aromatik menjadi satu senyawa. Sifat fisik dan kimianya tergantung pada berat molekulnya, dengan berat molekul berukuran kecil adalah 2–3 cincin aromatik (naftalena, fluorena fenantrena, dan antrasena) dan molekul besar adalah 4–7 cincin aromatik (krisena dan koronen). PAH dengan berat molekul besar bersifat sangat toksik dibandingkan yang memiliki berat molekul kecil meskipun secara umum, semuanya dapat bersifat toksik dan karsinogenik. Kelarutannya dalam air rendah sehingga cenderung menyerap dan terakumulasi dalam sedimen. Degradasi PAH dengan berat molekul tinggi sangat lambat (Perelo 2010).

Senyawa nitrogen menjadi salah satu penyusun minyak bumi yang mencapai satu persen (1%) dan pada umumnya terakumulasi dalam fraksi berat (> 400 C). Kebanyakan senyawa nitrogen tersebut adalah senyawa basa, misalnya senyawa-senyawa piridina dan kuinolina. Selain itu, terdapat pula senyawa nitrogen yang bersifat asam antara lain pirola, indol, karbazola, dan benzokarbazol. Senyawa nitrogen juga ada yang terikat dengan metal, misalnya vanadium dan nikel porfirin (Khairy dkk. 2016).

Sementara itu, senyawa belerang terdiri dari campuran senyawa merkaptan (R-SH), sulfida (R-S-R), aromatik (R-S-S-R), dan senyawa-senyawa siklik, seperti *n*-pentil merkaptan, tiofena, benzotiofena, dan lainnya (Khairy dkk. 2016). Senyawa oksigen merupakan senyawa-senyawa phenol dan asam-asam karboksilat, namun sering terdapat pula senyawa keton, ester, eter, dan anhidrida.



Sumber: Riazi (2005)

Gambar 2. Senyawa Hidrokarbon dan Nonhidrokarbon yang Ada dalam Minyak Bumi

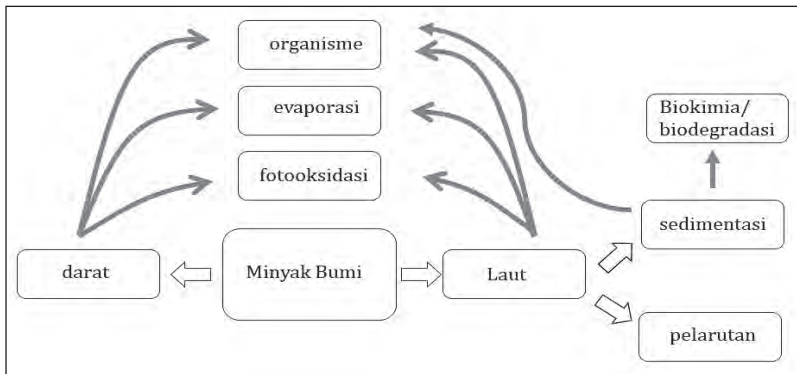
Buku ini tidak diperjualbelikan.

b. Perubahan Fraksi Minyak Bumi dalam Lingkungan Perairan

Minyak bumi yang tumpah ke perairan akan segera mengalami perubahan-perubahan, baik fisik maupun kimiawi. Banyaknya perubahan yang terjadi tidak hanya akan dipengaruhi oleh jenis senyawa-senyawa hidrokarbonnya, tetapi juga oleh berbagai kondisi fisik, kimiawi, dan biologi yang ada di lingkungan perairan. Secara umum, minyak yang tumpah ke perairan akan mengalami berbagai proses fisik, misalnya penyebaran, penguapan, pelarutan, pengendapan, dan proses biologi atau biodegradasi lainnya (Farrington 1980) (Gambar 3).

1) Penyebaran

Berat jenis minyak lebih kecil daripada air, membuat tumpahan minyak akan terapung dan mudah tersebar ke segala arah. Penyebarannya akan dipengaruhi oleh angin dan arus air. Pada saat yang bersamaan, hidrokarbon dengan berat molekul rendah ($< C_{12}$) akan menguap atau larut ke dalam air. Menguapnya berbagai komponen ringan ini maka berat jenis minyak akan menjadi lebih besar dan lebih kental. Pengaruh ombak dan angin akan menyebabkan



Sumber: Farrington (1980)

Gambar 3. Perubahan Minyak Bumi yang Tumpah ke Laut

terpecah-pecahnya hamparan minyak menjadi bercak-bercak yang lebih kecil. Adanya senyawa oksigen, nitrogen, dan belerang dalam minyak bumi, yang mempunyai sifat dapat menurunkan tegangan permukaan air, akan mempercepat penyebaran tumpahan minyak ini.

2) Penguapan

Penguapan dialami oleh senyawa-senyawa hidrokarbon dengan berat molekul rendah. Beberapa percobaan secara *in vitro* menunjukkan bahwa hidrokarbon dengan berat molekul lebih rendah dari *n*-Cis (titik didih < 250°C) dapat menguap dengan mudah, antara C₁₅ dan C₂₅ (titik didih antara 250 hingga 400°C) menguap lebih lambat, sedangkan yang lebih besar dari C₂₅ praktis tidak dapat menguap.

Proses penguapan ini memegang andil yang cukup besar pada penghilangan senyawa-senyawa hidrokarbon. kebanyakan minyak mentah akan mengalami proses penguapan sebesar lima puluh persen, sedangkan kerosen dan bensin praktis akan menguap seratus persen (National Academic of Science 1975).

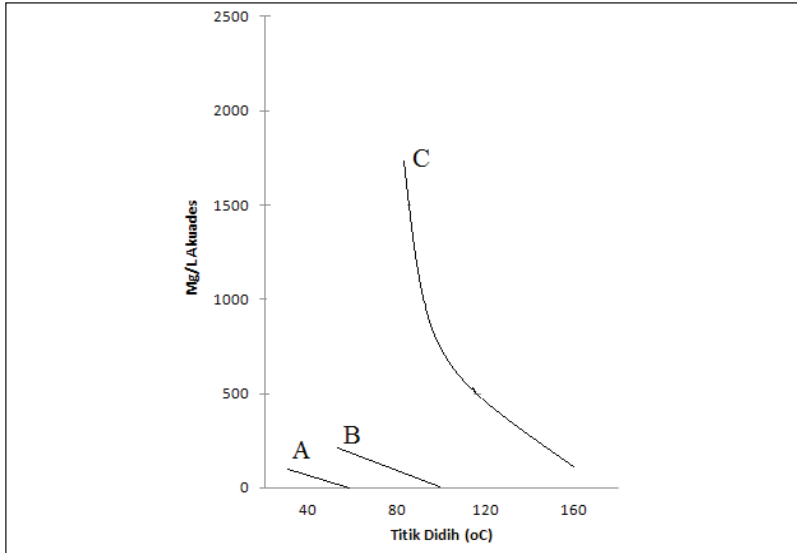
3) Pelarutan

Pelarutan dialami oleh hidrokarbon akan bertambah dengan bertambahnya sifat polar senyawa tersebut. Hidrokarbon aromatik lebih mudah larut dibandingkan hidrokarbon jenuh (Gambar 4 dan Tabel 4).

Tabel 4. Kelarutan Beberapa Senyawa Hidrokarbon

Parafin	Kelarutan (ppm)	Aromatik	Kelarutan (ppm)
n- C ₅ (Pentana)	40	C ₆ (Benzena)	1800
n- C ₆ (Heksana)	10	C ₇ (Toluena)	500
n- C ₇ (Heptana)	3	C ₈ (Xilena)	175
n- C ₈ (Oktana)	1	C ₉ (Alkil-Benzena)	50
n- C ₁₇ (Dodekan)	0,01	C ₁₄ (Antrasena)	0,075
n- C ₃₀ (Triakontan)	0,002	C ₁₈ (Krisena)	0,002

Sumber: Haritash dan Kaushik (2009)



Ket.: A) Parafin, B) Sikloalkana, dan C) Aromatik Referensi

Sumber: Haritash dan Kaushik (2009)

Gambar 4. Kelarutan Senyawa Hidrokarbon dalam Akuades

4) Emulsi

Dua jenis emulsi dapat terjadi dari pencampuran minyak bumi dan air, yaitu emulsi air dalam minyak dan emulsi minyak dalam air. Di samping oleh gerakan ombak, proses emulsi dapat dipercepat oleh adanya berbagai senyawa tensio-aktif, yaitu senyawa-senyawa bahan alam yang aktif (Zajic dkk. 1974). Emulsi air dalam minyak (dikenal dengan istilah *chocolate mousse*) relatif lebih stabil dan berubah sangat lambat karena tidak banyak mengandung oksigen dan zat-zat bernutrisi untuk pertumbuhan bakteri (Zhu dkk. 2001).

5) Sedimentasi

Sedimentasi terjadi apabila berat jenis minyak lebih besar daripada berat jenis air. Beberapa proses dapat memperbesar berat jenis minyak ini, antara lain penguapan dan pelarutan senyawa-senyawa dengan berat molekul ringan, degradasi dan oksidasi senyawa-

Buku ini tidak diperjualbelikan.

senyawa parafin serta pembentukan agregat dengan partikel-partikel padat yang terdespersi.

Beberapa jenis minyak bumi mempunyai berat jenis mendekati satu, misalnya Bunker C sehingga dengan hanya bergabung atau menyerap partikel anorganik sedikit, minyak jenis ini sudah dapat tenggelam (Zhu dkk. 2001).

6) Oksidasi

Oksigen dan sinar matahari dapat menyebabkan terjadinya proses oksidasi terhadap minyak bumi, terutama sinar ultraviolet. Terlebih ultraviolet dengan panjang gelombang kurang dari 400 nm dapat mempercepat proses oksidasi minyak bumi.

Kecepatan oksidasi ini dipengaruhi oleh jenis senyawa hidrokarbonnya dan senyawa heteroatom lainnya yang terdapat dalam minyak bumi, misalnya alkil naftalen lebih mudah teroksidasi daripada *n*-alkana. Beberapa jenis senyawa metal organik dapat mempercepat oksidasi, sebaliknya senyawa sulfur mempunyai pengaruh yang berlawanan (Clark dan Macleod 1977).

7) Biodegradasi

Proses biodegradasi merupakan proses yang sangat penting dalam pemulihan kembali lingkungan perairan yang tercemar oleh minyak bumi. Beberapa jenis bakteri dan fungi dapat menggunakan minyak bumi sebagai sumber karbon atau energinya. Pada umumnya, hidrokarbon jenuh rantai lurus paling mudah terdegradasi, diikuti oleh isoalkana, sikloalkana, dan aromatik (Bartha 1976).

Proses biodegradasi lebih kompleks dibandingkan proses fisik ataupun proses kimiawi. Pendegradasian minyak bumi dari beberapa jenis bakteri tergantung kemampuan mengadaptasi bakteri tersebut pada lingkungannya. Di samping itu, berbagai faktor lingkungan lainnya juga akan menentukan kecepatan biodegradasi minyak bumi. Pada umumnya, temperatur, oksigen, dan unsur-unsur bernutrisi (N dan P) akan menaikkan kecepatan biodegradasi.

Di samping itu, komposisi dan bentuk fisik minyak bumi serta adanya senyawa-senyawa dispersan juga akan memengaruhi kecepatan biodegradasi. Dispersan merupakan campuran dari beberapa surfaktan (zat untuk mengurangi tegangan muka suatu cairan) dan pelarut yang dapat digunakan untuk mempercepat dan membantu penyebaran minyak sehingga mudah untuk diuraikan oleh organisme. Minyak bumi yang mengandung banyak senyawa aspal akan sukar terdegradasi (Jobson dkk. 1972). Minyak yang mengandung sedikit senyawa belerang dan banyak mengandung senyawa parafin akan mudah terdegradasi, sebaliknya jika terjadi pada minyak yang mengandung banyak senyawa belerang dan senyawa aromatik (Walker dkk. 1976).

Proses biodegradasi terjadi pada lapisan air dan minyak. Oleh karena itu, proses biodegradasi akan lebih cepat terjadi apabila minyak berada dalam bentuk yang terdegradasi dalam air. Keadaan ini juga akan mempermudah transfer oksigen dan semua unsur bernutrisi yang diperlukan untuk pertumbuhan bakteri. Dispersi atau mikroemulsi minyak dalam air dapat dipermudah dengan bahan-bahan dispersan. Beberapa dispersan mengandung senyawa-senyawa beracun sehingga dapat menghambat pertumbuhan bakteri (Robichaux dan Myrick 1972). Apabila tidak mengandung bahan-bahan yang beracun, dispersan dapat mempercepat proses biodegradasi (Mulkins-Phillips dan Stewart 1974).

c. Identifikasi dan Kuantifikasi Fraksi Minyak Bumi

Yang dimaksud dengan identifikasi di sini bukan diartikan sebagai penyidikan (*finger printing*), melainkan hanya untuk mengetahui adanya pencemaran atau kontaminasi minyak bumi. Identifikasi lebih lanjut dapat dilakukan untuk mengetahui jenis minyak bumi tersebut, baik itu berupa minyak mentah (*crude oil*) maupun produknya. Penyidikan (*finger printing*) dimaksudkan untuk mengetahui kesamaan (atau ketidaksamaan) antara minyak bumi yang biasanya berasal dari kecelakaan kapal tangki atau pembuangan lainnya dalam jumlah yang cukup banyak dan minyak bumi yang

dicurigai mencemari. *Finger printing* merupakan pekerjaan khusus yang ada hubungannya dengan aspek hukum (El-Shahawi dkk. 2010).

Berbagai metode dapat digunakan untuk tujuan identifikasi dan kuantifikasi, seperti metode yang hanya dapat memberikan estimasi total hidrokarbon yang terekstraksi (gravimetri) atau sebagian hidrokarbon yang dapat memberikan respons fotometri (spektrometri sinar tampak, inframerah, dan fluoresensi). Metode gas kromatografi dan spektrometri massa dapat memberikan informasi lebih dibandingkan gravimetri, kromatografi ataupun fluoresensi (Prosser dkk. 2016).

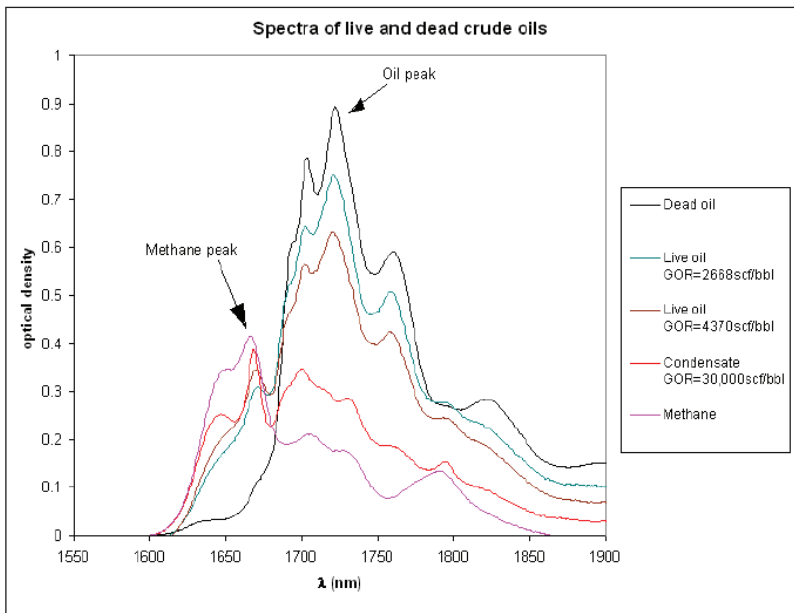
Metode gravimetri dikerjakan dengan cara menguapkan aliquot yang berasal dari hasil ekstraksi atau separasi hidrokarbon dan menimbang residu yang diperoleh dengan timbangan analitis atau dengan timbangan mikro yang mempunyai kepekaan hingga satu mikrogram. Metode ini kurang akurat disebabkan kemungkinan kontaminasi dengan debu atau karena menguapnya komponen ringan pada saat penguapan solven. Namun, metode ini cukup sederhana dan cepat serta tidak memerlukan peralatan analitik yang mahal.

Spektrometri ultraviolet berdasarkan pengukuran gugus poliolefin dan hidrokarbon aromatik. Spektra absorpsi dari ekstrak hidrokarbon diukur pada panjang gelombang 210–350 nm. Absorbansi pada 256 nm dari ekstrak tersebut dibandingkan absorbansi larutan standar minyak bumi atau larutan standar dari senyawa hidrokarbon aromatik. Setiap senyawa dalam ekstrak yang dapat menyerap sinar ultraviolet pada panjang gelombang tersebut dianggap berasal dari minyak bumi. Metode spektrometri ultraviolet tidak banyak memberikan informasi tentang jenis senyawa hidrokarbon.

Metode spektrofotometri terkenal dengan kepekaannya yang sangat tinggi, terutama untuk mendeteksi hidrokarbon poliaromatik. Ada dua cara yang biasanya dilakukan untuk mengukur fluoresensi minyak bumi, pertama adalah mengukur fluoresensi pada panjang gelombang eksitasi tetap dan kedua dengan mengukur fluoresensi secara sinkron. Informasi tentang banyaknya cincin aromatik,

seperti yang ditunjukkan oleh Gambar 5, diperoleh dari pengukuran fluoresensi secara sinkron.

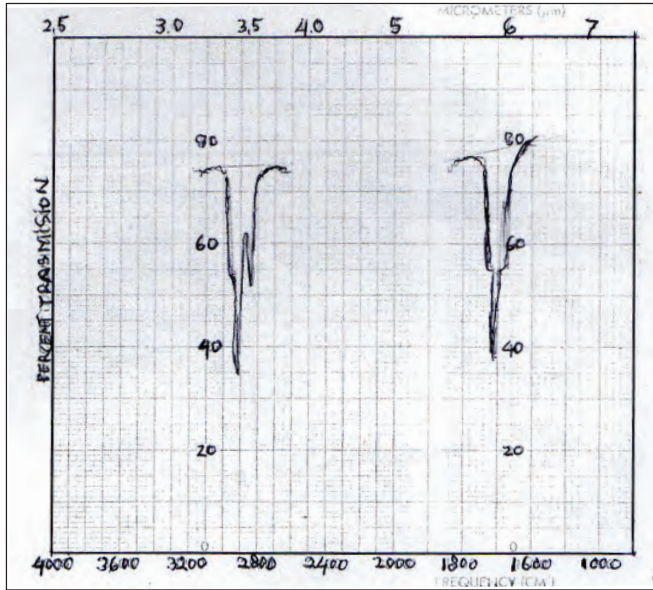
Metode spektrometri inframerah berguna untuk mengetahui gugus-gugus fungsi dari suatu molekul, tetapi tidak banyak berguna untuk mengidentifikasi senyawa hidrokarbon yang terdapat dalam suatu campuran. Terlebih, seluruh gugus fungsi dari hidrokarbon minyak bumi dan dari hidrokarbon biogenik memiliki spektra yang sama sehingga metode inframerah ini tidak dapat digunakan untuk membedakan antara kedua jenis hidrokarbon tersebut. Namun, pada kasus pencemaran berat, metode ini dapat digunakan untuk mengukur banyaknya hidrokarbon karena memberikan hasil yang cukup akurat. Pengukuran hidrokarbon dilakukan dalam pelarut karbon tetraklorida dan absorbansinya diukur pada daerah vibrasi rengkah (panjang gelombang sekitar 3,42 μm atau nomor gelombang sekitar 2930 cm^{-1}) (Gambar 6 dan 7).



Sumber: Mullins dkk. (2001)

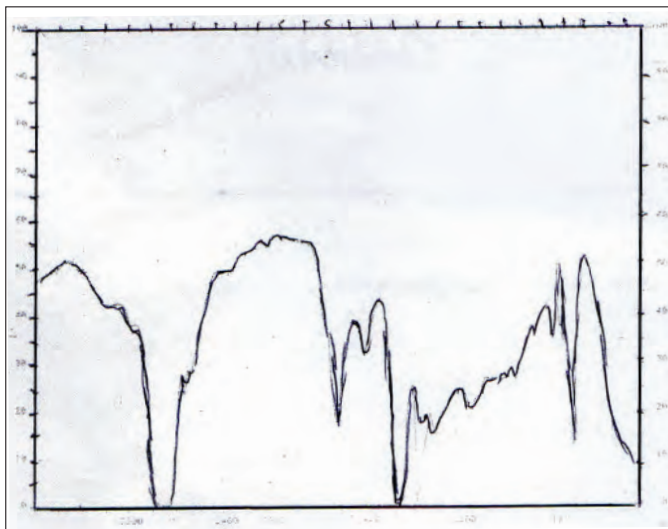
Gambar 5. Spektra Fluorosensi Sinkron Minyak Bumi

Buku ini tidak diperjualbelikan.



Sumber: Clark dan Macleod (1977)

Gambar 6. Spektra Inframerah Minyak Bumi (4000–400 cm⁻¹)



Sumber: Clark dan Macleod (1977)

Gambar 7. Spektra Inframerah Minyak Bumi (3200–2600 cm⁻¹)

Buku ini tidak diperjualbelikan.

d. Distribusi Pencemaran Fraksi Minyak Bumi di Alam

1) Organisme Laut

Organisme laut dapat mengandung hidrokarbon, baik sebagai hasil biosintesis maupun sebagai hasil transformasi senyawa prekursor. Tidak banyak penelitian yang telah dilakukan untuk mengetahui peranan senyawa-senyawa hidrokarbon dalam organisme laut. Beberapa peneliti menyebutkan beberapa contoh jenis hidrokarbon dari organisme ini, seperti skualena dalam hati ikan hiu, pristana dalam zooplankton atau pelapis lilin pelindung daun rumput laut (Blumer dkk. 1963).

Konsentrasi hidrokarbon dalam organisme berkisar antara 1 hingga 200 ppm. Konsentrasi yang lebih tinggi terdapat dalam organ tertentu, misalnya konsentrasi hidrokarbon dalam hati ikan hiu dapat mencapai 1.300 ppm (Farrington dan Meyers 1975). Organisme di daerah yang terkena pencemaran minyak dapat mengandung hidrokarbon sepuluh hingga seratus kali lebih banyak. Beberapa hidrokarbon poliaromatik juga telah ditemukan dalam organisme laut, namun sulit untuk menyatakan apakah hidrokarbon tersebut berasal dari biosintesis minyak bumi (Clark dan Macleod 1977).

2) Air Laut

Semua data mengenai konsentrasi dan distribusi hidrokarbon dalam air laut sering sukar dibandingkan satu sama lain, karena kandungan hidrokarbon di dalam air laut cukup rendah. Selain itu, validitas dari metode analisisnya sering masih diperdebatkan. Hidrokarbon dalam air permukaan (maksimum 5 meter) yang tidak terkena pencemaran minyak bumi berkisar hanya beberapa mikrogram/liter. Di daerah yang terkena pencemaran minyak bumi konsentrasi hidrokarbonnya dapat mencapai 100 kali lebih besar.

3) Sedimen

Hidrokarbon di dalam sedimen permukaan dari daerah yang tidak terkena pencemaran minyak menunjukkan adanya normal alkana C_{25} ,

C_{27} , C_{29} , dan C_{31} . Hidrokarbon ini kemungkinan berasal dari tumbuh-tumbuhan darat ataupun dari rumput laut. Pristan merupakan hidrokarbon alkana bercabang yang hampir selalu ditemukan dalam sedimen, sedangkan *phytane* belum pernah ditemukan. Selain itu, hidrokarbon aromatik yang sering ditemukan dalam sedimen adalah *perylene*. Hidrokarbon aromatik ini diperkirakan berasal dari transformasi senyawa *4,9-dihydroxyperylene-3,10-quinone* yang terdapat di dalam sedimen. Analisis hidrokarbon poliaromatik dalam sedimen sering digunakan untuk membedakan cemaran minyak bumi dan cemaran hasil pembakaran bahan bakar atau kebakaran hutan. Hidrokarbon poliaromatik yang berasal dari minyak bumi mempunyai struktur dengan substitusi gugus alkil (gugus OH dan NH_3) yang lebih banyak dan panjang pada cincin benzena sedang yang merupakan hasil pembakaran bahan bakar atau kayu (kebakaran hutan) lebih sedikit dan pendek.

Konsentrasi hidrokarbon di dalam sedimen yang tidak terkena pencemaran minyak bumi berkisar antara 1–100 ug/g, sedangkan daerah yang tercemar minyak dapat mencapai 12.000 ug/g (National Academic of Science 1975).

e. Parameter untuk Identifikasi Pencemaran Fraksi Minyak Bumi

1) Unresolved Complex Mixture (UCM)

UCM adalah istilah yang diberikan pada analisis dengan metode kromatografi gas yang berupa kromatogram berbentuk lebar di bawah puncak-puncak normal alkana. UCM ini dihasilkan dari ketidakmampuan kromatografi gas dalam memisahkan seri homolog, terutama dari hidrokarbon alkana bercabang dan sikloalkana. Pada umumnya, sampel yang tidak mengandung hidrokarbon minyak bumi atau yang hanya mengandung hidrokarbon biogenik tidak menunjukkan adanya UCM (Xu dkk. 2013).

2) Homolog N-Alkana

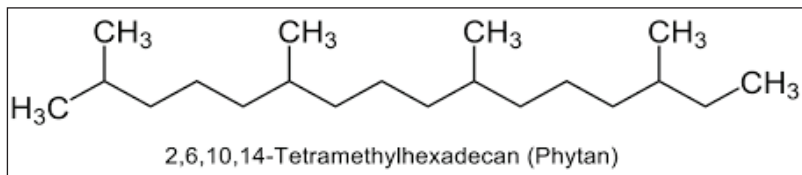
Kromatogram puncak-puncak n-alkana di atas UCM dapat digunakan untuk mengevaluasi adanya cemaran minyak bumi. Rasio normal alkana dengan rantai ganjil terhadap normal alkana dengan rantai karbon genap mempunyai harga sekitar satu, sedangkan rasio hidrokarbon biogenik lebih besar dari satu. Harga rasio dari total normal alkana terhadap $n-C_{16}$ juga dapat dipakai sebagai indikator karena $n-C_{16}$ bukan merupakan hidrokarbon biogenik. Perkiraan bahwa hidrokarbon berasal dari minyak bumi dapat dipastikan jika rasio $n-C_{16}$ kurang dari lima belas, sedangkan hidrokarbon biogenik menunjukkan angka di atas 1000 (Xu dkk. 2013).

3) Isoprenoid

Terutama pristan dan *phytane* dapat digunakan untuk mengevaluasi adanya cemaran minyak bumi. Di dalam khromatogram pristan terletak tepat berdampingan dengan $n-C_{17}$ dan *phytane* terletak berdampingan dengan $n-C_{18}$ (Gambar 8). Adanya kedua puncak isoprenoid ini menunjukkan indikasi kuat hidrokarbon minyak bumi. Adanya pristan sendiri yang tidak disertai *phytane* belum merupakan indikasi cemaran minyak bumi karena beberapa organisme laut mengandung pristan (Xu dkk. 2013).

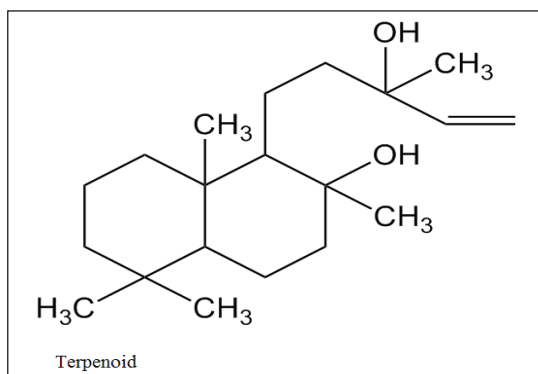
4) Terpenoid

Terpenoid merupakan senyawa hidrokarbon siklik berberat molekul besar (Gambar 9). Senyawa ini terdapat dalam minyak bumi dan tidak terdapat dalam organisme. Untuk mendeteksi senyawa ini digunakan metode GC-MS (*Gas Chromatography Mass Spectrometry*) (Xu dkk. 2013).



Sumber: Xu dkk. (2013)

Gambar 8. Struktur Molekul *Phytane* (2,6,10,14-tetrametilheksadekana)



Sumber: Xu dkk. (2013)

Gambar 9. Struktur Molekul Terpenoid



Bab 3

CARA MENGANALISIS BAHAN PENCEMAR ORGANIK

Metode pengukuran senyawa pencemar organik sudah banyak dikembangkan oleh individual di setiap labotarium ataupun oleh organisasi standardisasi metode, seperti *American Public Health Association (APHA)*, *American Standard for Testing and Materials (ASTM)*, dan *United States Environmental Protection Agency (USEPA)*. Sebagai contoh, analisis poliklorobifenil (PCB) dapat mengacu pada metode standar No. 6431, sedangkan analisis hidrokarbon aromatik polisiklik (PAH) dapat merujuk pada metode standar No. 6440. Adapun dalam buku ini, penulis akan menyajikan metode baku yang dikembangkan dari metode yang digunakan menurut metode yang digunakan oleh Holden dan Marsden (1969); Greve dan

Buku ini tidak diperjualbelikan.

Grevenstuk (1975); dan Duinker dan Hillebrand (1978). Rincian proses analisis metode ini dapat digunakan untuk analisis senyawa pestisida organoklorin, hidrokarbon aromatik polisiklik (PAH), dan poliklorobifenil (PCB).

A. Prinsip Kerja

Metode kromatografi adalah suatu metode pemisahan berbagai komponen yang akan dipisahkan atau terdistribusi di antara dua fase yang tidak saling bercampur, yaitu sebagai fase gerak dan fase diam. Fase gerak adalah mengalirkan cairan melalui kolom yang akan membawa campuran komponen tersebut.

Proses yang terjadi adalah adsorpsi dan desorpsi berulang kali dari komponen yang akan dipisahkan pada fase gerak dan fase diam. Pemisahan terjadi karena adanya perbedaan kecepatan migrasi dari setiap komponen tersebut di antara dua fase tersebut, yang ditunjukkan dalam rumus sebagai berikut.

$$K = \frac{C_s}{C_m} \quad (1)$$

K : koefisien distribusi

C_s : konsentrasi komponen dalam fase diam

C_m : konsentrasi komponen dalam fase gerak

Setiap komponen dari suatu campuran akan berinteraksi secara berbeda dalam fase diam dan fase gerak. Oleh karena itu, setiap komponen akan terelusi keluar dengan waktu yang berbeda atau waktu retensi.

Volume fase gerak yang diperlukan untuk mencapai puncak maksimum pada kromatogram disebut volume retensi (V_r), yang merupakan kisaran spesifik bagi setiap komponen. Jadi, volume retensi dapat digunakan untuk mengidentifikasi secara kualitatif. Oleh karena itu, pada alat kromatografi aliran fase gerak dapat dikontrol secara tepat dan volume retensi (V_r) dapat dikonversikan

pada satuan waktu yang disebut waktu retensi (T_r). Luas permukaan setiap puncak sebanding dengan banyaknya tiap-tiap komponen dan perhitungan luas puncak dapat digunakan sebagai analisis kuantitatif.

Pada proses pemisahan secara kromatografi, contoh harus berada dalam fase gas. Senyawa berupa larutan harus diubah menjadi gas sehingga diperlukan temperatur tinggi pada bagian penyuntikan, kolom, dan juga detektor. Gas yang digunakan dalam fase gerak adalah gas yang bersifat lembam, misalnya helium dan nitrogen. Fase gerak akan membawa senyawa contoh melalui fase diam yang berada dalam kolom.

Dengan bantuan fase gerak, senyawa contoh diteruskan ke dalam kolom dan akhirnya ke detektor. Selama dalam kolom, proses yang terjadi adalah elusi senyawa contoh oleh fase gerak dengan waktu karakteristik (waktu retensi) pada suatu suhu tertentu dengan kecepatan arus yang konstan. Waktu retensi tersebut unik untuk setiap senyawa dan berkorelasi dengan konsentrasi.

B. Persiapan Laboratorium

Persiapan yang diperlukan adalah sebuah laboratorium yang bersih dan dilengkapi dengan lemari asam, peralatan penelitian berbahan gelas atau logam, bahan kimia dengan kemurnian yang tinggi sehingga kontaminasi dapat dihindari serta analis yang telah berpengalaman bekerja di laboratorium.

Penggunaan peralatan yang terbuat dari material organik, seperti peralatan berbahan plastik dan sejenisnya, untuk analisis zat organik selalu dihindari. Selain itu, deterjen yang bebas dari zat organik digunakan untuk mencuci peralatan. Proses pencucian peralatan laboratorium, setelah dicuci dengan deterjen, dimulai dengan pembilasan alat-alat gelas dengan air kran dan air panas, lalu pembilasan dengan air akuades. Setelah itu, alat-alat gelas tersebut ditiriskan dan dikeringkan dalam oven bersuhu 200°C sampai dengan 300°C selama 12 jam (semalaman), kemudian dilapisi dengan aluminium foil dan disimpan dalam lemari. Sebelum digunakan, alat gelas harus dibilas dahulu dengan pelarut diklorometana (DCM).

Buku ini tidak diperjualbelikan.

Adapun untuk penyimpanan contoh yang didapat (tetapi tidak akan segera dianalisis), sebaiknya contoh sedimen dan biota disimpan dalam botol gelas dan tutupnya diberi lapisan aluminium foil untuk menghindari contoh dari kontak dengan senyawa organik, seperti plastik. Contoh tersebut kemudian disimpan dalam lemari pembeku (*freezer*) untuk menghindarkan penguraian senyawa, baik oleh bakteri maupun panas atau cahaya. Contoh dapat disimpan selama tiga sampai enam bulan.

C. Alat dan Bahan

Bahan-bahan yang digunakan hendaknya mempunyai kemurnian yang tinggi. Dalam buku ini, metode yang penulis sajikan menggunakan kromatografi gas sehingga semua bahan yang digunakan harus minimal *GC-grade*. Bahan dan alat yang digunakan untuk penelitian ini tercantum pada Tabel 5.

Tabel 5. Bahan dan Alat untuk Penelitian Pestisida

No	Bahan-bahan	No	Alat-alat
1	Larutan standar pestisida organoklorin dan PAH	1	Kromatografi gas
2	Diklorometana (CH ₂ CL ₂)	2	Detektor penangkap (elektron)
3	Larutan dietil eter	3	Detektor ionisasi nyala (FID)
4	Bubuk Na ₂ SO ₄	4	Kolom kapiler 50 meter
5	Bubuk silika Merck art.7754	5	Kolom kapiler 25 meter
6	Bubuk alumina SIGMA WB5 basic	6	Timbangan analitis (lima desimal)
7	Kertas saring serat kaca (GFC)	7	Penangas air (<i>waterbath</i>)
8	Kertas aluminium foil	8	Pemanas listrik (enam lubang pemanas)
9	Silika gel	9	Alat refluks (soklet)
10	Serat gelas (<i>glass wool</i>)	10	Alat penguapan pelarut (rotavapor)
11	Gas nitrogen <i>Ultra High Purity</i>	11	Alat-alat gelas, antara lain labu ukur, corong kaca, pipet, alat penumbuk, cawan piala, gelas ukur, labu didih, dan alat gelas konvensional lainnya.

No	Bahan-bahan	No	Alat-alat
12	Gas helium <i>Ultra High Purity</i>	12	Kolom kromatografi ukuran panjang 20 cm dan garis tengah 0,6 cm
13	Gas hidrogen <i>Ultra High Purity</i>	13	Tabung pendingin (kondensor)
14	Udara tekan (<i>compressed air</i>)	14	Oven

D. Aktivasi Bahan Kimia

Selain persiapan laboratorium, bahan penelitian yang digunakan juga harus diaktivasi, yaitu sodium sulfat, alumina, dan silika. Berikut ini adalah tahapan persiapan aktivasi bahan penelitian tersebut.

1. Aktivasi Sodium Sulfat (Na_2SO_4)

Aktivasi sodium sulfat (Na_2SO_4) dapat dilakukan dengan prosedur sebagai berikut.

- Timbang sebanyak 200–250 gram Na_2SO_4 , refluks dalam soklet dengan diklorometana dan *n*-Heksan 1:1 semalam (\pm 8 jam).
- Keringkan di atas *waterbath* dengan 80°C.
- Panaskan dalam oven suhu 250°C selama semalam.
- Simpan di desikator dalam keadaan panas keesokan harinya.

2. Aktivasi Silika (SiO_2)

Aktivasi silika (SiO_2) dapat dilakukan dengan prosedur sebagai berikut.

- Timbang 200–250 gram bubuk silika, refluks dalam soklet dengan diklorometana atau *n*-Heksan selama 8 jam.
- Keringkan di atas *waterbath* dengan suhu 80°C.
- Panaskan dalam oven pada suhu 250°C semalam.
- Masukkan ke desikator dalam keadaan panas keesokan harinya.

- e. Tambahkan air bebas 9% (b/b) ke dalamnya dalam keadaan hangat dan kocok kuat sampai homogen. Proses ini disebut proses deaktivasi.
- f. Diamkan semalam agar stabil.

3. Alumina (Al_2O_3)

Aktivasi alumina (Al_2O_3) dapat dilakukan dengan prosedur sebagai berikut.

- a. Timbang sebanyak 200–250 gram bubuk alumina, lalu refluks dalam soklet selama kurang lebih 8 jam dengan diklorometana atau n-Hexan.
- b. Keringkan di atas *waterbath* dengan suhu 80°C.
- c. Panaskan dalam oven suhu 250–300°C selama 12 jam (semalaman).
- d. Keesokan harinya, dalam keadaan hangat, tambahkan air bebas 10% (b/b) dan kocok kuat sampai homogen.
- e. Diamkan semalam.

E. Penentuan Pemurnian Sampel (*Clean Up*) dan Ketepatan Ulang (*Recovery*) dari Bubuk Alumina

Bubuk alumina digunakan dalam proses *clean-up* yang bertujuan untuk memisahkan senyawa pengganggu yang tidak diinginkan. Sebelum digunakan, alumina diuji dulu keaktifan dan ketepatan ulangnya, alumina dapat digunakan untuk analisis apabila ketepatan ulang mencapai lebih besar dari 85%.

Prosedur *clean-up* dan *recovery* adalah sebagai berikut.

1. Masukkan *quartz wool* (ambil secukupnya) ke dalam kolom kromatografi dengan diameter 0,6 cm dan panjang 20 cm

kemudian masukkan bubuk alumina deaktivasi sampai kira-kira sepanjang 15 cm.

2. Ketuk-ketuk dinding kolom sampai bubuk homogen.
3. Tambahkan 10 ml diklorometana (10 ml) ke dalam kolom dan tambahkan 10 ml n-Hexan sebagai pembilas setelah turun sampai batas bubuk. Setiap penambahan larutan harus bertahap, yaitu ditunggu sampai larutan yang mula-mula mencapai batas bubuk alumina.
4. Sebanyak 1 ml larutan campuran dielusi ke dalam kolom kromatografi. Larutan campuran tersebut terdiri dari masing-masing 100 ppb senyawa *Diphenyl Dichloro Ethylene* (pp-DDE), *Dichloro Diphenyl Dichloroethane* (pp-DDD), dan *Dichloro Diphenyl Trichloroethane* (pp-DDT). Apabila larutan telah mencapai batas bubuk, tambahkan 15 ml 4% dietil eter dalam n-Hexan.
5. Kumpulkan partisi larutan dari volume ke 3, 4, 5 sampai dengan 15 ke dalam vial (1 ml).
6. Injeksikan masing-masing 1 μ l ke *Gas Chromatography-Electron Capture Detector* (GC-ECD). Catat volume dijumpai pik (kromatogram) tertinggi untuk semua senyawa yang terdapat dalam larutan tes campuran, misalnya *a* ml.

Di samping itu, larutan tes campuran diinjeksikan, tetapi tanpa dilewatkan ke dalam bubuk alumina. Bandingkan tinggi pik kromatogram dari semua senyawa yang ada pada larutan tes campuran yang dilewatkan ke dalam bubuk alumina dengan tinggi pik kromatogram larutan tes campuran tanpa melalui bubuk alumina. Apabila diperoleh ketepatan ulang 85% ke atas, bubuk alumina siap digunakan untuk *clean-up* pada contoh yang akan dianalisis. Secara matematis, ketepatan ulang dirumuskan sebagai berikut.

$$R = \frac{T_{Palumina}}{T_{Pnonalumina}} \times 100\% \quad (2)$$

Keterangan:

$T_{Palumina}$: tinggi kromatogram senyawa DDT, DDD, DDE yang melalui alumina

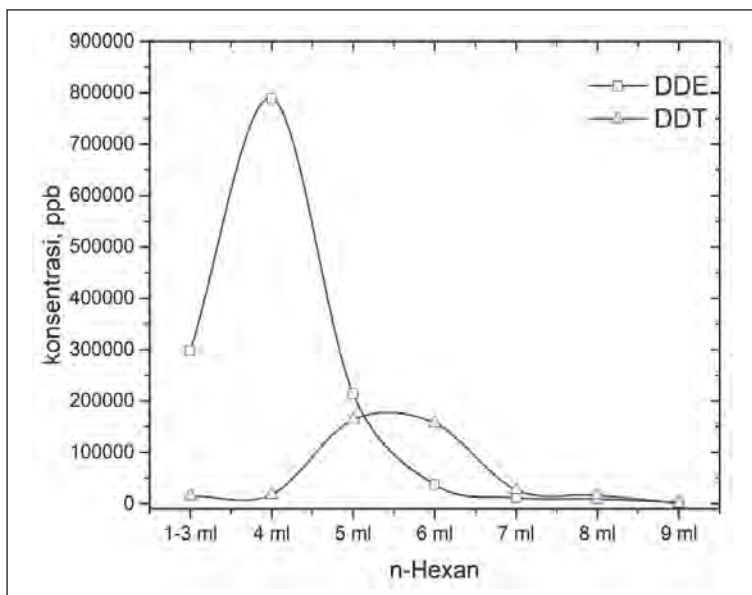
$T_{Pnonalumina}$: tinggi kromatogram senyawa DDT, DDD, DDE yang tidak melalui alumina

F. Penentuan Efisiensi Pemisahan oleh Bubuk Silika

Bubuk silika yang telah diaktivasi dan diuji daya pemisahannya antara senyawa yang kurang polar (PCB) dan yang lebih polar (pestisida, PAH). Prosedur yang digunakan untuk menentukan efisiensi pemisahan bubuk silika ini hampir sama dengan prosedur *clean-up* dan *recovery* bubuk alumina sebagai berikut.

1. Masukkan bubuk silika yang deaktivasi ke dalam kolom kromatografi.
2. Ketuk-ketuk dinding kolom sampai bubuk homogen.
3. Tambahkan 10 ml diklorometana ke dalam kolom kromatografi, kemudian 10 ml n-Hexan sebagai pembilas.
4. Lewatkan larutan uji campuran yang masing-masing terdiri dari 100 ppb senyawa DDT, DDE, dan DDD.
5. Alirkan 15 ml n-Hexan ke dalam kolom kromatografi apabila larutan telah mencapai batas bubuk. Tampung larutan yang keluar setiap satu mililiter dari kolom dalam beberapa botol kecil dan injeksikan ke GC-ECD.

Grafik hubungan antara volume n-Hexan dan tinggi pik kromatogram dari senyawa yang ada dalam larutan uji campuran dibuat berdasarkan kromatogram hasil injeksi. Titik perpotongan grafik dari



Gambar 10. Contoh Perpotongan Kromatogram DDE dan DDT

hasil perpotongan tinggi kromatogram antara dua senyawa, p,p'DDE dan p,p' DDT, yang merupakan titik pisah yang dicari dan catat titik perpotongan tersebut, yaitu pada berapa mililiter n-Heksan titik itu terletak, misalnya pada *b* ml (Gambar 10) perlu diperhatikan untuk kemudian dituliskan dalam catatan. Berdasarkan hal ini, dapat dilakukan pemisahan senyawa PCB terhadap senyawa pestisida dan poliaromatik hidrokarbon. Senyawa p,p'DDE mewakili senyawa PCB sebagai fraksi 1 dan p,p'DDT mewakili senyawa pestisida dan senyawa Hidrokarbon Aromatik Polisiklik (PAH) sebagai fraksi 2.

G. Analisis Senyawa Organik dalam Contoh Air

1. Pengambilan Contoh Air

Contoh air laut diambil sebanyak dua liter menggunakan gayung yang terbuat dari *stainless steel*, kemudian air laut tersebut dimasukkan ke dalam botol kaca. Untuk menjaga contoh agar tidak mengalami

Buku ini tidak diperjualbelikan.

perubahan yang signifikan, botol kaca yang berisi contoh air laut segera ditaruh dalam kotak es (*ice box*) yang bersuhu kurang lebih 4°C. Setelah sampai di laboratorium setempat, contoh air segera disaring dengan melewatkannya ke dalam kertas saring GFC (*glass fiber*) ukuran 0,45 mikron.

2. Ekstraksi Contoh Air

Untuk menghindari perubahan komposisi kimia contoh air laut, hasil saringan yang didapat langsung diekstrak di laboratorium lapangan. Ekstraksi dilakukan dalam corong pisah dengan n-Heksan p.a sebanyak tiga kali, yaitu masing-masing 100, 50, dan 50 ml. Proses selanjutnya adalah *clean up* dengan menggunakan alumina WB 5 basic SIGMA dan pemisahan fraksi nonpolar (F1) dengan alumina serta fraksi polar (F2) dengan silika Merck 7754.

3. Pemisahan Fraksi Nonpolar (F1)

Pemisahan fraksi nonpolar (F1) dilakukan dengan prosedur yang mirip dengan subbagian F (*clean-up* dan *recovery* alumina). Prosedur yang dilakukan adalah sebagai berikut.

- a. Masukkan serat pada kolom kromatografi untuk menyumbat ujung kolom. Masukkan bubuk alumina ke dalam kolom dan ketuk-ketuk dinding kolom agar bubuk merata di dalam kolom.
- b. Masukkan pembilas yang terdiri dari 10 ml diklorometana dan 10 ml n-Heksan secara berurutan.
- c. Masukkan 1 ml contoh yang telah diuapkan tadi ke dalam kolom alumina tersebut setelah tetesan bilasan, tunggu sampai tetesan terakhir, kemudian masukkan lagi bilasan bekas tempat contoh (± 1 ml).
- d. Masukkan dietil eter dalam n-Heksan (4%) ke dalam kolom dan volume sebanyak yang telah ditemukan pada saat mencari ketepatan ulang (*a* ml) dikumpulkan semua dalam tabung reaksi.

- e. Uapkan lagi larutan dari proses (d) menggunakan *micro snyder* sampai volume mencapai 1 ml.
- f. Pisahkan fraksi menggunakan bubuk silika.

4. Pemisahan Fraksi Polar (F2)

Pemisahan fraksi polar dilakukan dalam kolom yang berisi silika dengan larutan uji yang telah dipisahkan dari fraksi nonpolar. Prosedur yang dilakukan adalah sebagai berikut.

- a. Masukkan bubuk silika ke dalam kolom kromatografi dan ketuk-ketuk dinding kolom sampai bubuk silika merata dalam kolom.
- b. Masukkan diklorometana (10 ml) ke dalam kolom dan dilanjutkan dengan 10 ml n-Heksan sebagai pembilas.
- c. Masukkan contoh (volume=1 ml) yang telah diuapkan dari hasil proses *clean up* dengan alumina serta bilasannya ke dalam kolom.
- d. Tambahkan n-Heksan sebanyak b ml ke dalam kolom, yaitu volume yang diperoleh dari penentuan titik pisah dengan silika. Larutan yang keluar dari kolom sebanyak b ml ditampung dalam tabung reaksi adalah fraksi I yang terdiri dari PCB.
- e. Tambahkan 15 ml 10% dietil eter ke dalam kolom silika tersebut dan tampung semua pada tabung reaksi. Larutan yang keluar dari kolom ini adalah fraksi II yang di dalamnya terdapat pestisida dan PAH. Fraksi I dan II siap untuk diinjeksikan ke alat gas kromatografi.

H. Analisis Senyawa Organik dalam Contoh Biota

1. Pengambilan Contoh Biota

Pengambilan contoh biota menggunakan jaring atau membeli, baik dari nelayan maupun dari pasar, yang mengetahui dari mana asalnya biota tersebut. Melakukan pengambilan biota secara acak, membersihkannya dari lumpur dengan tisu dan air akuades. Selanjutnya, melakukan pengukuran panjang dan lebarnya. Kemudian, melakukan pembedahan dan memisahkan bagian biota tersebut dengan memasukkannya ke dalam botol kaca dan disimpan dalam *freezer*.

2. Ekstraksi Contoh Biota

Contoh biota yang telah homogen ditimbang sebanyak 20–30 gram berat basah. Pada contoh ini, ditambahkan Na_2SO_4 secukupnya sampai campuran tidak melekat pada alat tumbuk. Setelah itu, contoh siap direfluks dalam alat soxlet dengan pelarut diklorometana selama kurang lebih delapan jam. Setelah dingin, filtrat diuapkan menjadi 10 ml dengan menggunakan alat konsentrator *Kuderna-Danish* atau rotavapor. Hasil penguapan diambil 1 ml, kemudian dilanjutkan dengan proses *clean up* dan pemisahan sama seperti dengan perlakuan untuk air.

3. Pemisahan Fraksi Nonpolar (F1)

Lihat prosedur pada subbagian H poin 3.

4. Pemisahan Fraksi Polar (F2)

Lihat prosedur pada subbagian H poin 4.

5. Penentuan Kadar Lipid

Penentuan kadar lipid dalam contoh biota uji biasanya dilakukan untuk menentukan seberapa banyak contoh yang dapat dimurnikan (*clean-up*) dengan alumina sehingga diperoleh pemisahan senyawa yang baik berdasarkan gambar kromatogram yang dihasilkan. Apabila kadar lipid terlalu tinggi akan diperoleh kromatogram yang tidak jelas sehingga sulit untuk menentukan senyawa yang akan ditentukan. Oleh karena itu, perhitungan kadarnya ada yang berdasarkan kadar lipid ada pula yang berdasarkan kadar total contoh. Biasanya, banyaknya lipid yang baik untuk diproses adalah sebesar sepuluh persen dari total lipid yang diperoleh.

Prosedur penentuan lipid adalah sebagai berikut.

- Pada 10 ml larutan hasil penguapan, diambil hanya 1 ml dan masukkan ke dalam tabung reaksi, lalu ditimbang beratnya (misalnya A gram).
- Kemudian tabung reaksi tersebut dipanaskan dalam oven pada suhu 70°C sampai berat konstan (selama 12–18 jam). Kemudian ditimbang beratnya menjadi misalnya B gram.

Perhitungan untuk menentukan kadar lipid sebagai berikut.

$$\text{Total berat lipid dalam ekstrak, } C = 10 \times (A-B) \quad (3)$$

$$\text{Presentasi lipid dalam biota} = \frac{C}{\text{Berat biota (gram)}} \times 100\% \quad (4)$$

Keterangan:

A : berat lipid mula-mula (g)

B : berat lipid setelah dipanaskan (g)

C : total berat lipid (g)

I. Analisis Senyawa Organik pada Contoh Lumpur

1. Pengambilan Contoh Lumpur

Pengambilan contoh lumpur dilakukan dengan menggunakan *grab sampler* (alat pengambil lumpur) sekitar 5 cm pada bagian permukaannya. Pengambilan dengan sendok *stainless steel* dan disimpan dalam botol kaca gelap dalam suhu 4°C atau *freezer*.

2. Ekstraksi Contoh Lumpur

Ekstraksi senyawa organik dilakukan pada contoh lumpur yang sudah dikeringkan. Proses pengeringan (*drying*) itu dilakukan tidak serta-merta dengan menguapkan air pada contoh lumpur karena penguapan air biasanya dilakukan, baik dalam suhu tinggi (waktu singkat) maupun suhu rendah (waktu lama).

Senyawa organik dalam contoh yang akan kita uji dikhawatirkan menjadi rusak dalam suhu tinggi. Jadi, biasanya metode pemanasan untuk senyawa organik dalam contoh dilakukan pada suhu relatif rendah. Penguapan suhu rendah berisiko karena dikhawatirkan masih tersisa air dalam contoh. Kandungan air ini harus hilang jika kita menganalisis contoh menggunakan GC karena kadar air ini akan merusak kolom GC. Untuk itu, proses pengeringan yang dilakukan adalah dengan menambahkan senyawa kimia hidrofilik untuk menyerap air. Prosedur pemanasan contoh biasanya dilakukan pada suhu 50–60°C, kemudian dicampurkan bubuk Na_2SO_4 untuk mengisap sisa air yang ada. Selanjutnya, adalah proses ekstraksi yang dilakukan dalam alat soxlet menggunakan pelarut diklorometana dan proses pemurnian (*clean-up*) dengan alumina dan silika.

3. Pemisahan Fraksi Nonpolar (F1)

Lihat prosedur pada subbagian H poin 3.

4. Pemisahan Fraksi Polar (F2)

Lihat prosedur pada subbagian H poin 4.

J. Set Up dan Optimalisasi Alat Kromatografi Gas

Kromatografi gas *chromatography* (GC) merupakan alat pemisah yang akan digunakan dalam analisis senyawa kimia organik. Komponen utamanya tersusun atas injektor untuk contoh, kolom GC, dan detektor. Model injektor, jenis kolom, dan jenis detektor yang dipakai bisa bermacam-macam. Pada subbab ini, penulis akan menyajikan secara sepintas mengenai GC yang menggunakan *Electron Capture Detector* (ECD, yang nantinya disebut GC-ECD) dan *Flame Ionization Detector* (FID, yang nantinya disebut GC-FID)

1. Alat Kromatografi Gas dengan *Electron Capture Detector* (ECD)

Pengukuran PCB dan organoklorin digunakan alat GC-ECD Hewlett Packard 5890 series II. ECD sangat sensitif dan mengandung zat radioaktif Ni^{63} dan peka terhadap debu yang ada dalam ruangan. Cara untuk menghindari kontaminasi dan gangguan dari debu, alat (*main unit*) suhu detektor dan injektor harus dihidupkan kurang lebih selama dua jam pada suhu 180°C sebelum injeksi dilakukan.

Kolom kapiler yang digunakan adalah kolom yang mempunyai fase cairnya *wall coated open tubular* (WCOT) dan fasa diam Cp-sil 8 CB dengan komposisi kimianya 95% dimetil dan 5% fenil (*bonded CP-Sil 8*) atau jenis lainnya yang cocok untuk pengukuran pestisida dan PCB, misalnya DB5, SE-52, OV-73, dan SE-54. Kolom kapiler yang biasa digunakan adalah kolom dengan ukuran panjang 50 m, diameter dalam 0,25 mm, dan tebal film 0,12 μm .

Injeksi sistem *splitless* umumnya digunakan untuk memperoleh kadar yang rendah dan pemisahan komponen yang baik. Injeksi dengan cara ini dilakukan dengan menggunakan program suhu berjenjang sebagai berikut.

- Suhu oven mula-mula 60°C didiamkan selama 1 menit.
- Suhu dinaikkan menjadi 200°C dengan laju 30°C per menit dan didiamkan selama 12 menit.
- Suhu dinaikkan menjadi 224°C dengan laju $1,6^{\circ}\text{C}$ per menit.

- d. Suhu dinaikkan lagi menjadi 270°C dengan laju aliran 10°C per menit dan didiamkan selama 4 menit.

Kondisi pengoperasian GC-ECD sebagai berikut:

- a. suhu injeksi = 240°C
- b. suhu detektor = 320°C
- c. *purge off time* = 0,00 menit
- d. *purge on time* = 1 menit
- e. *split vent flow* = 20–40 ml/menit
- f. *septum purge* = 2 ml–4ml/menit.

Volume injeksi 1 µl dan gas yang digunakan untuk *make up* adalah nitrogen dan *carrier gas* adalah helium. Ada beberapa gas yang disarankan untuk digunakan pada kolom kapiler, seperti yang disajikan pada Tabel 6.

Tabel 6. Beberapa Gas yang Digunakan untuk Analisis PCBs

<i>Detector</i>	<i>Carrier gas</i>	<i>Make up gas</i>
ECD	Hidrogen (99,9995%)	Argon/Metan
	Helium (99,9995 %)	Argon/Metan
	Nitrogen (99,9995%)	Nitrogen (99,9995%)

2. Alat Gas Kromatografi dengan *Flame Ionization Detector* (FID)

Untuk pengukuran PAHs, alat yang digunakan adalah GC-FID dan kolom kapiler yang digunakan adalah jenis HP1 (*Crosslinked Methyl Silicone Gum*) dengan panjang 12 m, diameter dalam 0,2 mm, dan tebal film 0,33 µm. Injeksi dilakukan dengan sistem *splitless* dan dengan spesifikasi program suhu sebagai berikut.

- a. Suhu oven mula-mula 50°C, kemudian dinaikkan sampai mencapai suhu 280°C dengan laju aliran 6°C per menit, dan diamkan selama 15 menit.

- b. Suhu detektor 240°C dan suhu injektor 300°C.
- c. Gas-gas yang disarankan untuk dipakai untuk *make up* dan *carrier* adalah ditampilkan pada Tabel 7.

Tabel 7. Gas yang Digunakan untuk *Make up* dan *Recovery*

<i>Detector</i>	<i>Carrier gas</i>	<i>Make up gas</i>
FID	Hidrogen (99,9995%)	Nitrogen (99,9995%)
	Helium (99,9995 %)	Nitrogen (99,9995%)
	Nitrogen (99,9995%)	Nitrogen (99,9995%)

3. Optimalisasi Tekanan Gas Melalui Kurva *Van Dempter*

Optimasi alat diperlukan agar diperoleh hasil yang baik, salah satunya dengan optimasi tekanan gas. Untuk optimasi tekanan gas, diperlukan perhitungan kecepatan gas linier (*linier gas velocity*, u), jumlah pelat/lempeng teoretis (N), dan tinggi ekuivalen lempeng teoretis (*Height Equivalent Theoretical Plate*, HETP). Variasi tekanan gas yang digunakan adalah 100 psi, 125 psi, 150 psi, 175 psi, dan 200 psi. Contoh yang diinjeksikan adalah udara dan senyawa Arochlor 1254. Kondisi alat GC sebagai berikut.

- a. Suhu mula-mula 60°C, diamkan selama 2 menit, kemudian naikkan suhu menjadi 180°C dengan laju aliran 25°C per menit dan diamkan selama 12 menit.
- b. Setelah itu naikkan suhu lagi menjadi 220°C dengan laju aliran 4°C per menit dan diamkan selama 4 menit.
- c. Akhirnya terus naikkan suhunya sampai mencapai 270°C dengan laju aliran 4°C per menit dan diamkan selama 16 menit.

Program suhu untuk optimalisasi kolom gas kromatografi disajikan secara sistematis pada Tabel 8.

Tabel 8. Program Suhu untuk Optimalisasi Kolom GC

Program suhu	Laju aliran (°C/menit)	Suhu akhir (°C)	Waktu (menit)
	25	180	12
Ramp A	4	220	4
Ramp B	4	270	16

Perhitungan optimalisasi kolom didasarkan prosedur dari perusahaan pembuat GC waktu retensi udara (Tr) dan waktu retensi Arochlor 1254 (Tm) dicatat melalui kromatogram yang terlihat. Selisih antara Tm dan Tr adalah Tr' .

Perhitungan:

$$U = \frac{L}{Tr \text{ udara (detik)}} \quad (5)$$

$$H = \frac{L}{N} \quad (6)$$

$$N=5,54 = \left(\frac{Tr^2}{W \frac{1}{2} h} \right) \quad (7)$$

Keterangan:

L : panjang kolom (cm)

Tr' : $Tm - Tr$

$W\frac{1}{2}h$: *width* (data kromatogram)

H : HETP

Hubungan antara HEPT dan $U(\mu)$ dibuat pada kurva *Van Deemter*, dengan batas minimum dari kurva merupakan kondisi yang baik.

4. Optimalisasi Suhu Injektor Alat GC

Suhu injektor juga perlu dioptimalkan agar diperoleh hasil pengukuran yang dapat dipertanggungjawabkan. Optimalisasi suhu injektor dilakukan dengan cara sebagai berikut.

- Suhu injector diubah-ubah, yaitu 200°C, 210°C, 220°C, 230°C, 240°C, 250°C, dan 260°C, pada tekanan tertentu, contohnya injeksi Heksaklorobenzena dan p.p'DDT 500 pg/μl.
- Tinggi pik kromatogram Heksaklorobenzena dan p.p'DDT diamati.
- Kurva hubungan antara tinggi puncak dan suhu injektor digambarkan sehingga didapatkan titik optimum injektor.
- Titik optimum suhu dari kurva tersebut digunakan sebagai suhu maksimum injektor.

K. Analisis Data

Perhitungan kadar pencemar organik dapat dilakukan sesuai dengan Persamaan. Sebagai contoh adalah perhitungan senyawa pestisida berikut.

$$\text{Kadar senyawa organik (ppb)} = \frac{H_c}{H_s} \times \text{kadar standar} \times \frac{1 \text{ ml}}{M_c} \quad (8)$$

Keterangan:

H_c : tinggi puncak kromatogram contoh

H_s : tinggi puncak kromatogram standar pestisida

M_c : berat contoh/lipid (g)


Hasil pengukuran dinyatakan dalam *ppb* untuk air dan *ppb* untuk lumpur.

L. Kontrol Mutu Analisis

Sebanyak 1 ul kontrol 1,3 diklorobenzene 500 pg/ul diinjeksikan melalui alat GC sebanyak 10 kali dengan kondisi GC suhu mula-mula 60°C diamkan selama 1 menit, kemudian dinaikkan menjadi 250°C dengan laju aliran 15°C/menit dan diamkan selama 2 menit.

Berdasarkan hasil kromatogram, kontrol deviasi untuk $N = 10$ dapat dihitung dan dibuat kurva *upper warning limits* (UWL), *upper control limits* (UCL), *lower control limits* (LCL), dan *lower warning limits* (LWL) dalam grafik kontrol (Shewart Chart).

Buku ini tidak diperjualbelikan.



Bab 4

POTENSI PENGEMBANGAN METODE ANALISIS

Metode pengukuran yang sudah dijabarkan secara detail dalam buku ini merupakan metode standar dan dapat menjadi dasar untuk dikembangkan lebih lanjut. Sebagaimana perlu diketahui bahwa metode yang sudah dijabarkan mempunyai beberapa kelemahan, seperti penggunaan pelarut yang sangat banyak, penggunaan waktu yang lama, dan alur proses yang lumayan kompleks. Oleh karena itu, saat ini di Laboratorium Kimia Organik, Pusat Penelitian Oseanografi LIPI sudah melakukan berbagai modifikasi, seperti aplikasi metode ekstraksi dengan alat ultrasonik, penggunaan pelarut yang berbeda jenis kepolarannya, dan menggunakan sedikit mungkin volume pelarut yang digunakan. Hal tersebut dilakukan untuk mendapatkan

Buku ini tidak diperjualbelikan.

metode yang lebih efisien, ramah lingkungan, dan waktu analisis yang lebih singkat.

Selain itu, ilmu kimia analitik akan tetap berkembang dengan meningkatnya teknologi peralatan saat ini. Sebagai contoh, proses ekstraksi air laut dengan menggunakan metode cair-cair sudah diganti dengan yang lebih otomatis berbasis mesin ekstraksi. Oleh karena itu, langkah-langkah yang harus diperhatikan saat melakukan modifikasi metode sebagai berikut.

1. Pastikan sudah ada metode dasar yang akan dimodifikasi. Bagian yang mungkin dapat dimodifikasi adalah bagian yang masih manual pengerjaannya, jumlah volume pelarut, jenis pelarut, pengaturan suhu atau jenis kolom kromatografi. Selain itu, modifikasi pengaturan sistem GCMS-nya juga dapat dilakukan untuk mempercepat kinerja analisis akhir.
2. Tulis setiap langkah modifikasi yang dilakukan. Penulisan harus cermat dan dapat ditulis di sebelah metode aslinya. Penulisan modifikasi tersebut harus mencantumkan sumbernya kalau sudah ada yang melakukan dan tanggal saat memodifikasi.
3. Metode yang sudah dimodifikasi harus melalui proses pengujian. Ada dua jenis pengujian, yaitu pertama validasi metode (*methods validation*) jika metode dasarnya belum terstandar atau modifikasinya sangat banyak pada metode terstandar. Kedua, verifikasi metode (*methods verification*) yang hanya menguji kesiapan laboratorium dalam menerapkan standar yang sudah baku. Aspek yang harus dilakukan dalam validasi dan verifikasi metode adalah sama dengan aspek dalam melakukan langkah *quality assurance* dan *quality control* yang sudah dipaparkan sebelumnya. Beberapa aspek yang harus dilakukan dalam validasi metode, yaitu presisi, akurasi, batas deteksi (LoD), batas kuantitasi (LoQ), selektivitas, linieritas, repetabilitas, reproduksibilitas, ketahanan (*robustness*), dan sensitivitas silang (*cross-sensitivity*).

4. Sampel untuk validasi metode dapat menggunakan sampel bersih yang ditambahkan senyawa dengan konsentrasi tertentu atau sampel *certified reference material* (CRM). Sampel tersebut sudah mengandung senyawa yang akan kita analisis dengan konsentrasi tertentu dan dibuat oleh lembaga khusus. Fungsinya sudah dijelaskan sebelumnya, yaitu untuk mengetahui efektivitas dan kualitas hasil pengujian.
5. Hasil pengujian dengan metode yang sudah termodifikasi harus dicatat dalam *logbook* penelitian dan dilaporkan hasilnya.

DAFTAR PUSTAKA

- Alamsyah, R. B. 1999. "Kebijaksanaan, Strategi, dan Program Pengendalian Pencemaran dalam Pengelolaan Pesisir dan Laut." Dalam *Prosiding Seminar Sehari Teknologi dan Pengelolaan Kualitas Lingkungan Pesisir dan Laut*. Bandung: Jurusan Teknologi Lingkungan ITB.
- Bartha, R. 1976. Biodegradation of Oil Slicks in The Marine Environment (Report of Navy Office of Naval Research No. 00014 67a 0115 0005). Department of the Navy, Office of Naval Research, Naval Biology, Arlington, Texas, USA: 15 hlm.
- Blumer, M. 1967. "Hydrocarbonin Digestive Tract and Liver of a Basking Shark." *Science* 156: 390–391.
- Blumer, M. 1969. *Oil Pollution of The Ocean*, in: *Oil on The Sea*. Diedit oleh D. P. Hoult, 5–13. New York: Plenum Press.
- Blumer, M.A.X., M.M. Mullin dan D.W. Thomas. 1963. "Pristane in zooplankton." *Science* 140: 974.

- Blumer, M., J. C. Robertson, J. E. Gordon, and J. Sass. 1969. "Phytol-Derived, C19 Di- and Triolefinic Hydrocarbons in Marine Zooplankton and Fishes." *Biochem.* 8: 4067–4074.
- Blumer, M., M. M. Mullin, dan R. R. L. Guillard. 1970. "A Polyunsaturated Hydrocarbon (3, 6, 9, 12, 15, 18-Heneicosahexaane) in The Marine Food Web." *Ar. Biol* 21: 163–172.
- Borneff, J., F. Selenka, H. Keenete, dan A. Maximos. 1968. "Synthesis of 3,4- Benzopyrene and Other Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Plants" *Arch. Hyg. Bacteriol.* 152: 279–282.
- Clark, Jr., R. C. dan M. Blumer. 1967. "Distribution of N-Parafins In Marine Organisms and Sediments." *Limnol. Oceanogr.* 12: 79–87.
- Clark, R. C. dan W. D. Macleod. 1977. "Input, Transport Mechanisms, and Observed Concentrations of Petroleum on Arctic and Subarctic Marine Environments and Organisms," (D. C. Malin, ed.). Volume 1, Academic Press. Inc., London: hlm 107.
- Clark, Jr., R. C. and D. W. Brown 1977. *Petroleum: Properties and Analysis in Biotic and Aiotic Systems. in: Effects of Petroleum on Artic and Subartic Marine Environments and Organisms*, diedit oleh D. C. Malin. Volume 1, 1–89. London: Academic Press. Inc.
- Duinker, J. C. dan M. Th. J. Hillerbrand. 1978. "Minimizing Blank Values in Chlorinated Hydrocarbon Analysis." *J. Chrom.* 150: 195–199.
- Duinker, J. C. dan M. Th. J. Hillerbrand. 1983. "Determination of Selected Organochlorine Compound in Seawater." Dalam *Methods of Seawater Analysis*, diedit oleh K. Grasshof, M. Erhardt dan K. Kremling, 290-304. Weinheim: Verlag Chemie.
- El-Shahawi, M. S., A. Hamza, A. S. Bashammakh, dan W. T. Al-Saggaf. 2010. "An Overview on the Accumulation, Distribution, Transformations, Toxicity, and Analytical Methods for the Monitoring of Persistent Organic Pollutants." *Talanta* 80, no. 5: 1587–97.
- Falahudin, D., K. Munawir, Z. Arifin, dan G. A. Wagey. 2011. "Distribution and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAHs) in Coastal Waters of the Timor Sea." *Coastal Marine Science* 35, no. 1: 112–121.

- Farrington, J. W. 1980. "An overview of the biogeochemistry of fossil fuel hydrocarbons in the marine." Dalam *Petroleum in the Marine Environment*, diedit oleh L. Petrakis dan F.T. Weiss, 1-22. Washington: American Chemical Society.
- Farrington, J. W. dan P. A. Meyers. 1975. "Hydrocarbons in The Marine Environment." Dalam *Environmental Chemistry*, diedit oleh G. Eglinton, 109-136. London: The Chemical Society.
- Gui, D., R. Yu, X. He, Q. Tu, dan Y. Wu. 2014. "Tissue Distribution and Fate of Persistent Organic Pollutants in Indo-Pacific Humpback Dolphins from the Pearl River Estuary, China." *Marine Pollution Bulletin* 86, no. 1-2: 266-273.
- Graef, W. dan H. Diehl. 1966. "The Natural Normal Levels of Carcinogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and The Reasons Therefor." *Arch. Hyg. Bacteriol* 150, no. 1-2: 49-59.
- Greenberg, A.E., L. S. Clesceri, & A.D. Eaton (eds). 1992. Standard methods for the examination of water and waste water. 18th ed. Washington, D.C.: American Public Health Association.
- Greve, P. V. dan W. B. F. Grevenstuk. 1975. "A Convenient Small-Scale Clean-Up Method for Extracts of Fatty Samples With Basic Alumina Before Glc Analysis on Organochlorine Pesticide Residues." *Meded Faculteit Landbouwwetenschappen Rijksuniversiteit. Gent* 40: 1115-1124.
- Hancock, J. L., Applegate dan J. D. Dodd. 1970. "Polynuclear Aromatic Hydrocarbons on Leaves." *Amos. Environ.* 4, no. 4: 363-370.
- Haritash, A.K. dan C.P. Kaushik. 2009. "Biodegradation aspects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): a review." *J. Hazard. Matter.* 169: 1-15.
- Hase, A. dan R. A. Hites. 1976. "On The Origin of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Recent Sediments: Biosynthesis by Anaerobic Bacteria." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 40, no. 9: 1141-1143.
- Holden, A.V. dan K. Marsden. 1969. "Single-stage clean-up of animal tissue extract fro organochlorine residue analysis." *J. Chromatogr* 44: 481-492.
- Hutagalung, H. P. dan A. Rozak. 1997. *Metode Analisis Air Laut, Sedimen, dan Biota*. Buku 2. Jakarta: Pusat Penelitian dan Pengembangan Oseanologi LIPI.

- Jobson, A. M. , F. D. Cook, dan D. W. S. Westlake. 1972. "Microbiol Utilazation of Crude Oil." *Appl. Microbiol.* 23, no. 6: 1082–1089.
- Jurado-González, J. A., María D. G. -R., dan Manuel G. -V. 2003. "Experimental Designs in the Development of a New Method for the Sensitive Determination of Cadmium in Seawater by Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry." *Analytica Chimica Acta* 487, no. 2: 229–241.
- Keputusan Menteri Negara Kependudukan dan Lingkungan Hidup No. Kep-02/Menklh/1/1988 Tentang Pedoman Penetapan Baku Mutu Lingkungan. Sekretariat Negara.
- Keputusan Menteri Negara Lingkungan Hidup No. 51 Tahun 2004 tentang Baku Mutu Air Laut untuk Kehidupan Biota Laut.
- Khairy, M. A., J. L. Luek, R. Dickhut, dan R. Lohmann. 2016. "Levels, Sources and Chemical Fate of Persistent Organic Pollutants in the Atmosphere and Snow along the Western Antarctic Peninsula." *Environmental Pollution* 216: 304–313.
- Knorr, M. dan D. Schenk. 1968. "Synthesis of Polycyclic Aromatic Compounds by Bacteria." *Arch. Hyg. Bacteriol* 152, no. 3: 282–285.
- Kucher, S. dan J. Schwarzbauer. 2017. "DDT-Related Compounds as Non-Extractable Residues in Submarine Sediments of the Palos Verdes Shelf, California, USA." *Chemosphere* 185: 529–38.
- Laflamme, R.E., dan R.A. Hites. 1978. "The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments." *Geochim. et Cosmochim. Acta* 42: 289-303.
- Lee, R. F., J. C. Nevenzel, G. A. Paffenhofer, A. A. Benson, S. Parron, dan T. E. Kavanagh. 1970. "A Unique Hexane Hydrocarbon from a Diatom (*Sheltonema costatum*)." *Biochimica et Biophysica Acta* 202: 386–388.
- Lee, R. F. dan A. R. Loeblich. 1971. "Distribution of 21: 6 Hydrocarbon and Its Relationship to 22: 6 Fatty Acid in Algae." *Phytochemistry* 10: 593–602.
- Lohmann, R. dan I. M. Belkin. 2014. "Progress in Oceanography Organic Pollutants and Ocean Fronts Across the Atlantic Ocean: A Review." *Progress in Oceanography* 128: 172–84.

- Macleod, Jr., W. D., D. W. Brown, A. J. Friedman, D. G. Burrows, O. Maynes, R. W. Pearce, C. A. Wigren dan R. G. Bogar. 1993. "Extractable Toxic Organic Compounds." Dalam *Standard Analytical Procedures of The NOAA National Analytical Facility: 1985-1986*, diedit oleh A. Cantillo, C. Sloan, dan G. Lauenstein. USA: National Marine Fisheries Service, National Oceanic and Atmospheric Administration, U.S. Department of Commerce.
- Mallet, L. dan M. Tissier. 1969. "Biosynthesis of Polycyclic Hydrocarbon of the Benzo (A) Pyrene Type in Forest Soil." *C. R. Soc. Biol.* 161, no. 1: 63–65.
- Muir, D. C. G. dan C. A. de Wit. 2010. "Trends of Legacy and New Persistent Organic Pollutants in the Circumpolar Arctic: Overview, Conclusions, and Recommendations." *Sci. of the Total Environ.* 408, no. 15: 3044–3051.
- Mukhtasor. 2007. *Pencemaran Pesisir dan Laut*. Jakarta: PT Pradnya Paramita
- Mulkins-Phillips, G. J. dan J. E. Stewart. 1974. "Effect of Environmental Parameters on Bacterial Degradation of Bunker C Oil, Crude Oils, and Hydrocarbons." *Appl. Microbiol.* 28: 915–922.
- Mullins, O. C., T. Terabayashi, K. Kegasawa, I. Okuda, dan N. Fanai. 2001. "Gas-Oil Ratio of Live Crude Oils Determined by Near-infrared Spectroscopy." Dalam *Proceedings Volume 4201: Optical Methods for Industrial Processes*, 73–81. Makalah disajikan pada Environmental dan Industrial Sensing; 2000. Boston, MA, United States.
- National Academy of Science. 1975. "Petroleum in the Marine Environment." Dalam *Workshop on Inputs, Fates, and the Effect of Petroleum in Marine Environment*; 1973 May 21–25. Washington, D. C.: National Academy of Sciences.
- Peraturan Pemerintah Nomor 19 Tahun 1999 tentang Pencemaran Laut.
- Perelo, L. W. 2010. "In Situ and Bioremediation of Organic Pollutants in Aquatic Sediments." *Review Journal of Hazardous Materials* 177: 81–89.
- Prosser, C. M., A. D. Redman, R. C. Prince, M. Leon, J. Letinski, dan J. D. Butler. 2016. "Evaluating Persistence of Petroleum Hydrocarbons in Aerobic Aqueous Media." *Chemosphere* 155: 542–549.

- Riazi, M.R. 2005. "Characterization and properties of petroleum fraction." 427. West Conshohocken, U.S.A. .
- Robichaux, T.J. dan N.H. Myrick. 1972. "Chemical enhancement of the biodegradation of crude oil pollutants." *J. Petrol. Tech.* 24: 16-20.
- State of the Ocean. 2013. "The State of the Ocean Report 2013." Terakhir dimodifikasi pada Mei 3, 2018. <http://www.stateoftheocean.org/>
- UNEP. 2005. "Ridding The World of Pops: A Guide to the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants." Terakhir dimodifikasi pada 6 April 2010. <http://chm.pops.int/Portals/0/download.aspx?d=UNEP-POPS-PAWA-GUID-RIDDING.En.pdf>
- UNEP. 2004. "An Overview of Our Changing Environment." 104. London: Earthsan Publication Ltd., UK.
- UNEP. 2009. "The Nine New POPs: An introduction to the Nine Chemicals Added to the Stockholm Convention by the Conference of the Parties at Its Fourth Meeting." Terakhir dimodifikasi pada 6 April 2010. <http://chm.pops.int/Implementation/Publications/BrochuresandLeaflets/tabid/3013/ctl/Download/mid/2714/Default.aspx?id=4?>
- Walker, J. D., R. R. Colwell, dan L. Petrakis. 1976. "Biodegradation Rates of Components of Petroleum." *Can. J. Microbiol* 22: 1209–1213.
- Walker, C. H., S. P. Hopkin, R. M. Sibly, dan D. B. Peakal. 2001. *Principles of Ecotoxicology*. Taylor & francis Pr. 11 New Fetter Lane, London
- Xu, W., X. Wang, dan Z. Cai. 2013. "Analytical Chemistry of the Persistent Organic Pollutants Identified in the Stockholm Convention: A Review." *Analyt. Chim. Acta* 790: 1–13.
- Youngblood, W.W., M. Blumer, R.L. Guillard, dan F. Fiore. 1971. "Saturated and unsaturated hydrocarbons in marine benthic algae." *Mar. Biol.* 8: 190-201.
- Youngblood, W.W., and M. Blumer. 1973. "Alkanes and alkenes in marine benthic algae." *Mar. Biol.* 21: 163–172.
- Zhu, X., A. D. Venosa, M. T. Suidan, dan K. Lee. 2001. *Guidelines for the Bioremediation of Marine Shorelines and Freshwater Wetlands*. Cincinnati, OH: U.S. Environmental Protection Agency.
- Zajic, J. E., B. Supplisson, dan Volesky. 1974. "Bacterial Degradation and Emulsification of No. 6 Fuel Oil." *Sci. Technol.* 8: 664–8.

INDEKS

- Absorpsi, 24
Alkana, 15–6, 22, 28–9
Alkena, 15
Analisis, 4–8, 29, 31–3, 37, 45–6,
52–3
Anorganik, 1, 22
Aromatik, 2, 15–7, 20, 22–3, 24–5,
28, 32
Atom, 1 15–6
- Bioakumulasi, 11
Biodegradasi, 19, 22–3
Biogenik, 25, 29
Biokonsentrasi, 11
Biologis, 1 11
Biomagnifikasi, 11
Biosintesis, 13, 27–8
- Certified Reference Material*
(CRM), 7, 53
- DDT, 3, 12–3, 37–9, 49, 58
Detektor, 33, 45–7
Dispersi, 23
- Elusi, 33
Emulsi, 21
- Heteroatom, 22
Hidrokarbon, 2, 11, 13–6, 18–9,
20, 22, 24–30, 32, 39
- Indikasi, 30
Isomerik, 15
Isoprenoid, 15, 30

Buku ini tidak diperjualbelikan.

Karakteristik, 33
 Karbon, 1, 11, 15–6, 22, 26, 29
 Kimiawi, 1, 11, 19, 22
 Komponen, 9–10, 19, 24, 32–3, 45
 Korektif, 6
 Kromatogram, 29, 33, 37–9, 43, 48–50

 Laboratorium, 5, 8, 33, 51

 Mengidentifikasi, 25, 33
 Migrasi, 32

 Oksidasi, 22
 Organik, xv, 1, 4–5, 13, 22, 31, 33–4, 44–5, 49
 Organisme, 27, 28
 Organoklorin, 2, 12, 32, 34, 45

 Partikel, 10, 22
 Pencemaran, xv, 9–10, 23, 26, 28–9
 Persisten, 2
Persistent Organic Pollutants, POPs, 1
 Pestisida, 2, 7–8, 12–3, 32, 34, 38–9, 41, 45, 49

Phytane, 15 28, 30
 Poliaromatik, 25, 28, 39
 Prosedur, 4, 7, 35–6, 38, 40, 42, 44, 48

Quality assessment, 5
Quality control, 5, 7, 52

 Senyawa kimia, 1, 3
Standard Operating Procedure, 5
 Struktur, 1, 15–6, 28

 Terakumulasi, 16–7
 Terdegradasi, 22–3
 Terklorinasi, 11
 Tersubstitusi, 15

 Ultraviolet, 22, 24
Unresolved Complex Mixture (UCM), 29

 Validasi, 6, 52–3
 Volume retensi, 33

Buku ini tidak diperjualbelikan.

BIOGRAFI PENULIS

Penulis merupakan putri dari pasangan H. Munawir dan Hj. Masrifah. lahir di Pematang pada 18 April 1959. Sekolah Dasar hingga sekolah Menengah Atas dienyam oleh penulis di Kabupaten Pematang. Selanjutnya, penulis memperoleh gelar sarjana dari jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam (MIPA) di Universitas Padjadjaran (Unpad) Bandung. Pada 1987 penulis bergabung di Pusat Penelitian Oseanografi Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia (P2O-LIPI). Pada tahun 1992 penulis melakukan penelitian kimia di berbagai perairan pantai dan laut Indonesia. Berbagai pelatihan dan seminar, baik di dalam maupun luar negeri, juga telah banyak diikuti oleh penulis.

Pengalaman pekerjaan:

- Pada Oktober 1995, mengikuti *training course*: On Chlorinated Compounds in marine Environmental Materials Analysis, Persistence and Bioaccumulation (Malaysia).
- Pada Agustus 1997 mengikuti *training course*: High Performance Liquid Chromatography. (Singapore). Selain itu, pada November 1997

Buku ini tidak diperjualbelikan.

mengikuti *training course*: APEC Workshop on Persistent Organic Pollutants in The Marine Enviroments (Kordi, Korea).

- Pada Agustus 1998 mengikuti *training course on* Mikroalga Toxin Monitoring (Japan). Selain itu, penulis juga telah mengikuti Training JSPS-LIPI Joint Reseach Project “Development of the technique to detect environmental pollution utilizing gene response of aquatic organism”. Pelatihan tersebut dilaksanakan di Kobe College Hyogo, Japan, dari tanggal 24 September sampai tanggal 24 Oktober 2014.

Buku ini tidak diperjualbelikan.

PANDUAN ANALISIS

PENCEMARAN KIMIA ORGANIK DI LAUT

Pencemaran yang terjadi di laut semakin mengancam bumi karena semakin banyak aktivitas kita yang berdampak pada lautan, seperti pembuangan sampah dan kotoran, pelepasan zat-zat beracun, serta pencemaran bahan organik, baik terlarut maupun tidak terlarut.

Buku *Panduan Analisis Pencemaran Kimia Organik di Laut* ini menyampaikan informasi mengenai pencemaran kimia organik yang biasa terjadi di laut beserta teknik analisisnya yang telah diterapkan oleh Pusat Penelitian Oseanografi LIPI.

Semoga buku ini bermanfaat, baik bagi pelajar dan mahasiswa, pemangku kepentingan, maupun masyarakat umum sebagai pengetahuan umum mengenai bahan kimia organik yang mencemari laut. Selain itu, semoga pengetahuan dalam buku ini menjadi pemicu kesadaran semua kalangan untuk mulai menanggulangi dan menjaga lingkungan perairan laut agar ekosistem laut tetap bersih dan sehat.



Diterbitkan oleh:

LIPI Press, anggota Ikapi
Jln. R.P. Soeroso No. 39, Menteng, Jakarta 10350
Telp. (021) 314 0228, 314 6942. Faks.: (021) 314 4591
E-mail: press@mail.lipi.go.id
Website: lipipress.lipi.go.id

ISBN 978-602-496-004-9



9 786024 960049

tidak diperjualbelikan