

**PROFIL *POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS* (PAHs)
PADA PERAIRAN DAN SEDIMEN HUTAN MANGROVE
KOTA BANDAR LAMPUNG**

(Tesis)

Oleh

YULI ANITA DWI WAHYUNI



**PROGRAM PASCASARJANA MAGISTER KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS LAMPUNG
BANDAR LAMPUNG
2016**

ABSTRAK

PROFIL *POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS* (PAHs) PADA PERAIRAN DAN SEDIMEN HUTAN MANGROVE KOTA BANDAR LAMPUNG

Oleh

YULI ANITA DWI WAHYUNI

Ekosistem mangrove memiliki peran sangat penting, namun saat ini luasnya terus mengalami pengurangan akibat pembangunan. Selain memberikan manfaat bagi manusia, proses pembangunan di sekitar area hutan mangrove juga akan menimbulkan dampak negatif, salah satunya adalah potensi limbah yang mengandung senyawa berbahaya seperti PAHs. PAHs merupakan zat kontaminan yang terdiri dari beberapa rantai siklik aromatik, bersifat hidrofobik, tersebar luas, stabil di lingkungan, dan sebagai polutan utama karena sifatnya yang beracun, mutagenik, dan karsinogenik. Penelitian ini bertujuan untuk menentukan nilai parameter validasi metode SPME-GCMS, mendapatkan data jenis dan jumlah PAHs serta mengetahui sumber kontaminan PAHs pada perairan dan sedimen yang terdapat di hutan mangrove Kota Bandar Lampung menggunakan metode *diagnostic ratio*.

Validasi metode SPME-GCMS menunjukkan metode ini mempunyai keberulangan baik (nilai % *RPD phenanthrene* = 9,42 %, *anthracene* = 3,22 %, *fluoranthene* = 9,13 %, *pyrene* = 1,89 %, *benzo(a)anthracene* = 4,97 %, dan *chrysene* = 16,49 %), akurasi baik (nilai % *recovery phenanthrene* = 80,62 %, *anthracene* = 81,75 %, *fluoranthene* = 85,98 %, *pyrene* = 95,21 %, *benzo(a)anthracene* = 92,07 %, dan *chrysene* = 81,79 %), dan teruji linearitasnya (nilai koefisien korelasi (*r*) *phenanthrene* = 0,999; *anthracene* = 0,995; *fluoranthene* = 0,984; *pyrene* = 0,996; *benzo(a)anthracene* = 0,992; *chrysene* = 0,999; *benzo(a)pyrene* = 1; *benzo(e)pyrene* = 0,998; dan *perylene* = 0,999). Nilai LoD/LoQ untuk senyawa *phenanthrene* = 5,859 ppb/19,529 ppb; *anthracene* = 12,457 ppb/41,522 ppb; *fluoranthene* = 23,479 ppb/78,265 ppb; *pyrene* = 11,642 ppb/38,805 ppb; *benzo(a)anthracene* = 16,843 ppb/56,142 ppb; *chrysene* = 5,961 ppb/19,869 ppb; *benzo(a)pyrene* = 0,5 ppb/1,658 ppb, *benzo(e)pyrene* = 8,816 ppb/29,385 ppb, dan *perylene* = 2,822 ppb/9,407 ppb. Senyawa PAHs yang terdeteksi adalah: *naphthalene*, *phenanthrene*, *anthracene*, *fluoranthene*, *pyrene*, *benzo(a)anthracene*, dan *chrysene*. Kadar PAHs total pada sampel air berkisar dari 11,377-231,768 ppb dan hasil *screening* awal sampel sedimen berkisar dari 534,677-1.220,2 ppm. Penentuan sumber kontaminan PAHs pada perairan dan sedimen menggunakan metode *diagnostic ratio* menghasilkan data bahwa sumber dominan pencemaran PAHs berasal dari campuran sumber petrogenik (produk minyak) dan sumber pirolisis (pembakaran bahan organik dan pembakaran berbahan bakar minyak).

Kata kunci: PAHs, SPME, GC-MS, validasi metode.

ABSTRACT

PROFILE *POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS* (PAHs) IN WATER AND SEDIMENT OF MANGROVE FOREST BANDAR LAMPUNG

By

YULI ANITA DWI WAHYUNI

Mangrove ecosystem has a very important responsibility, however the area of mangrove ecosystem today is decreasing due to the development. Besides providing benefits to people, development process around the mangrove forest area will also lead to negative effects, one of which is the potential of waste containing hazardous compounds such as PAHs. PAHs are contaminants that consists of several aromatic cyclic chains, hydrophobic, widespread, stable in the environment, and as a foremost pollutant because it is toxic, mutagenic, and carcinogenic. This study aims to determine the value of the parameter validation SPME-GCMS method, getting the type and amount data of PAHs and know the source of PAHs contaminants in waters and sediments contained in the mangrove forests of Bandar Lampung using diagnostic method ratio.

SPME-GCMS method validation show this method has a good precision (% RPD value of phenanthrene = 9.42%, anthracene = 3.22%, fluoranthene = 9.13% = 1.89% pyrene, benzo(a)anthracene = 4.97%, and chrysene = 16.49%), good accuracy (% recovery value of phenanthrene = 80.62%, anthracene = 81.75%, fluoranthene = 85.98% = 95.21% pyrene, benzo(a)anthracene = 92.07%, and chrysene = 81.79%), and tested linearity (the value of the correlation coefficient (r) of phenanthrene = 0.999, anthracene = 0.995, fluoranthene = 0.984, pyrene = 0.996, benzo(a)anthracene = 0.992, chrysene = 0.999, benzo(a)pyrene = 1, benzo(e)pyrene = 0.998, and perylene = 0.999). Value LOD/LOQ for phenanthrene compound = 5.859 ppb/19.529 ppb, anthracene = 12.457 ppb/41.522 ppb, fluoranthene = 23.479 ppb/78.265 ppb, pyrene = 11.642 ppb/38.805 ppb, benzo(a)anthracene = 16.843 ppb/56.142 ppb, chrysene = 5.961 ppb/19.869 ppb, benzo(a)pyrene = 0.5 ppb/1.658 ppb, benzo(e)pyrene = 8.816 ppb/29.385 ppb, and perylene = 2.822 ppb/9.407 ppb. Compounds detected PAHs

are: naphthalene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene, benzo(a)anthracene, and chrysene. Levels of total PAHs in water samples ranged from 11.377 ppb to 231.768 ppb and the results of the initial screening sediment samples ranging from 534.677 ppm to 1,220.2 ppm. Pinpointing the source of PAHs contaminants in waters and sediments using ratio diagnostic methods produce data that the dominant source of PAHs pollution comes from a mix of sources petrogenik (oil products) and a source of pyrolysis (burning of organic material and oil-fueled combustion).

Key words: PAHs, SPME, GC-MS, method validation.

**PROFIL *POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS* (PAHs)
PADA PERAIRAN DAN SEDIMEN HUTAN MANGROVE
KOTA BANDAR LAMPUNG**

Oleh

YULI ANITA DWI WAHYUNI

Tesis

**Sebagai Salah Satu Syarat untuk Mencapai Gelar
MAGISTER SAINS**

Pada

**Program Pascasarjana Magister Kimia
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Lampung**



**PROGRAM PASCASARJANA MAGISTER KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS LAMPUNG
BANDAR LAMPUNG
2016**

Judul Tesis : **PROFIL POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS (PAHs)
PADA PERAIRAN DAN SEDIMEN HUTAN MANGROVE
KOTA BANDAR LAMPUNG**

Nama Mahasiswa : **Yuli Anita Dwi Wahyuni**

No. Pokok Mahasiswa : **1427011012**

Program Studi : **Magister Kimia**

Fakultas : **Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam**

MENYETUJUI
Komisi Pembimbing

Pembimbing I

Pembimbing II

Dr. Rinawati, M.Si.
NIP 19710414 200003 2 001

Dr. Hardoko Insan Qudus, M.S.
NIP 19610203 198703 1 002

MENGETAHUI

Ketua Kurusan Kimia

Ketua Program Studi

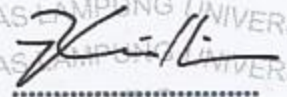
Dr. Eng. Suripto Dwi Yuwono, M.T.
NIP 19740705 200003 1 001

Dr. Rudy T.M. Situmeang, M.Sc.
NIP 19600616 198811 1 001

MENGESAHKAN

1. Tim Penguji

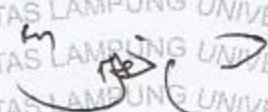
Ketua : **Dr. Rinawati, M.Si.**



Sekretaris : **Dr. Hardoko Insan Qudus, M.S.**



Penguji
Bukan Pembimbing : **Andi Setiawan, Ph.D.**



2. Dekan Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam



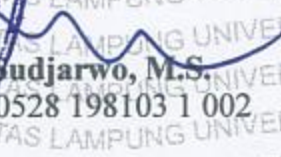
Prof. Warsito, S.Si., D.E.A., Ph.D.
NIP. 19710212 199512 1 001



3. Direktur Program Pascasarjana



Prof. Dr. Sudjarwo, M.S.
NIP. 19530528 198103 1 002



Tanggal Lulus Ujian Tesis : **18 Oktober 2016**

PERNYATAAN

Dengan ini Saya menyatakan dengan sebenarnya bahwa:

1. Tesis dengan judul “Profil *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons* (PAHs) pada Perairan dan Sedimen Hutan Mangrove Kota Bandar Lampung” adalah karya Saya sendiri dan Saya tidak melakukan penjiplakan atas karya penulis lain dengan cara yang tidak sesuai dengan tata etika ilmiah yang berlaku dalam masyarakat akademik atau yang disebut plagiatisme.
2. Hak intelektual atas karya ilmiah ini diserahkan kepada Universitas Lampung.

Atas pernyataan ini, apabila dikemudian hari ternyata ditemukan adanya ketidakbenaran, Saya bersedia menanggung akibat dan sanksi yang diberikan kepada Saya; Saya bersedia dan sanggup dituntut sesuai dengan hukum yang berlaku.

Bandar Lampung, Oktober 2016
Pembuat Pernyataan,



Yuli Anita Dwi Wahyuni
NPM 1427011012

RIWAYAT HIDUP



Penulis dilahirkan di Bandar Agung, Kecamatan Terusan Nunyai, Lampung Tengah pada tanggal 12 Juli 1986, sebagai anak kedua dari tiga bersaudara, dari Ayahanda Setiono dan Ibunda Sri Sahyati. Pendidikan Sekolah Dasar (SD) diselesaikan di SDN 3 Kota Gajah pada tahun 1997, Sekolah Lanjutan Tingkat Pertama (SLTP) di SLTPN 6 Terbanggi Besar pada tahun 2000, Sekolah Menengah Atas (SMA) di SMAN 2 Terbanggi Besar pada tahun 2003, kemudian penulis terdaftar sebagai mahasiswa Jurusan Kimia SI FMIPA Unila melalui jalur PKAB (Penelusuran Kemampuan Akademik dan Bakat) pada tahun 2003-2008, dan melanjutkan pendidikan AKTA IV tahun 2008 di STKIP PGRI Metro. Didasari kecintaannya terhadap ilmu kimia dan untuk meningkatkan kompetensi, Penulis mengambil keputusan untuk melanjutkan kuliah pada Program Studi Magister Kimia Universitas Lampung pada tahun 2014.

Pengalaman mengajar dimulai sebagai Guru Kimia di SMAN 1 Terusan Nunyai dan Instruktur Smart di Lembaga Pendidikan Primagama Bandar Jaya tahun 2009-2013 dan sebagai Guru Kimia dan Matematika tahun 2009 di SMK Daya Bhina Terusan Nunyai hingga sekarang.



"Allah akan mengangkat (derajat) orang – orang yang beriman di antaramu dan orang – orang yang diberi ilmu beberapa derajat" (QS: Al Mujadilah: 11)

"Empat perkara yang mengangkat seorang Mukmin ke derajat yang paling tinggi walaupun amalan dan pengetahuannya sedikit, yaitu: lemah lembut, rendah hati, penyantun, dan berakhlak mulia. Itulah kesempurnaan iman" (Abul Qosim al Junaid)

"Keep Fighting in Way of Love just for ALLAH" (Yuli Anita Dwi Wahyuni)

*Kepada Ayahanda Setiono dan Ibunda Sri Sahyati
Tersayang*

SANWACANA

Alhamdulillah, puji syukur Penulis ucapkan kehadiran Allah SWT, karena hanya dengan perkenaan-Nya tesis ini dapat diselesaikan. Salawat serta salam semoga selalu terlimpahkan pada kekasih-Nya, Rasulullah Muhammad SAW.

Tesis dengan judul "Profil *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons* (PAHs) pada Perairan dan Sedimen Hutan Mangrove Kota Bandar Lampung" adalah salah satu syarat untuk memperoleh gelar magister sains di Universitas Lampung.

Dengan selesainya tesis ini, Penulis mengucapkan terima kasih kepada:

1. Dr. Rinawati, M.Si. selaku Pembimbing I dan Pembimbing Akademik yang telah meluangkan waktu, perhatian, dan memberi limpahan ilmu.
2. Dr. Hardoko Insan Qudus, M.S. selaku Pembimbing II untuk semua keikhlasan, bimbingan, dan nasihat yang diberikan.
3. Andi Setiawan Ph.D. selaku Pembahas atas perhatian, masukan, dan saran konstruktif demi penyempurnaan tesis ini.
4. Dr. Rudy T.M. Situmeang, M.Sc. selaku Ketua Program Studi Magister Kimia FMIPA.
5. Prof. Warsito, S.Si., D.E.A., Ph.D. selaku Dekan Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Lampung.

6. Dr. Eng. Suripto Dwi Yuwono, M.T. selaku Ketua Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Lampung.
7. Bapak dan Ibu Dosen serta Pegawai Jurusan Kimia FMIPA Universitas Lampung atas seluruh dedikasi, ilmu, dan bantuan yang diberikan selama Penulis menempuh perkuliahan.
8. Bapak dan Ibu Dosen, Pegawai, dan Laboran Laboratorium Terpadu dan Sentra Inovasi Teknologi (LT-SIT) Universitas Lampung atas seluruh dedikasi, ilmu, dan bantuan yang diberikan selama Penulis melakukan penelitian.
9. Kakak-kakakku (Esti Setiowati dan Sadha Meibi Sukawati), adik-adikku (Widia Astuti, Ahmad Jaenudin, M. Thirafi Haikal, M. Hashfi Fathurrahman, dan M. Azka Rafa Pradipta), seluruh keluarga besar Sahid dan Jimin, serta murabbi/murabbiah yang telah memberikan dukungan moral maupun material.
10. Teman-teman seperjuangan di Magister Kimia 2014: Tini Silvia Sakti, Iis Holilah, Romiyati, Hapin Afriyani, Endah Wahyuningsih, Hernawan, Putri Amalia, Rahmawaty, Hiasinta Rini Utari, Basuki Rachmad, dan Ratu Dwi Gustia Rasyidi.
11. Adik-adik mahasiswa S1 Kimia yang merupakan rekan Penulis dalam melakukan penelitian: Riandra Pratama Usman, Yungsi'ah, Rizal Rio Saputra, Suwarda Dua Imatu Dela, Anggino Saputra, M. Yusry Ahmadhani, Lulu Nur R., Christian Paul, dan Ferdian Dicky P.
12. Keluarga besar SMK Daya Bhina Terusan Nunyai atas perhatian dan dukungan selama Penulis menyelesaikan studi.

13. Almamater tercinta, Universitas Lampung.
14. Semua pihak terkait yang tidak dapat disebutkan satu persatu, atas bantuan kepada Penulis selama menempuh studi S2.

Semoga amal baik Mereka selama ini mendapatkan balasan yang lebih baik dari Allah SWT. Akhir kata, Penulis menyadari bahwa tesis ini masih jauh dari kesempurnaan, akan tetapi sedikit harapan semoga tulisan yang sederhana ini bermanfaat dan menjadi sumbangan kecil untuk peningkatan dan pengembangan ilmu pengetahuan khususnya ilmu kimia. Aamiin.

Bandar Lampung, Oktober 2016

Penulis,

Yuli Anita Dwi Wahyuni

DAFTAR ISI

	Halaman
DAFTAR TABEL	vi
DAFTAR GAMBAR	viii
I. PENDAHULUAN	1
A. Latar Belakang Masalah	1
B. Tujuan Penelitian	8
C. Manfaat Penelitian	8
II. TINJAUAN PUSTAKA	9
A. PAHs	9
B. Ekosistem Mangrove	15
C. PAHs dan Ekosistem Mangrove	20
D. Teknik Preparasi Sampel dan Analisis PAHs	25
1. <i>Solid Phase Micro Extraction</i> (SPME)	25
2. <i>Gas Chromatography-Mass Spectroscopy</i> (GC-MS)	29
3. Validasi Metode	34
III. METODE PENELITIAN	38
A. Waktu dan Tempat Penelitian	38
B. Alat dan Bahan	38
1. Alat-alat yang digunakan	38
2. Bahan-bahan yang digunakan	39
C. Prosedur Penelitian	40
1. Pengambilan Sampel	40
2. Ekstraksi Sampel Air	41
3. Ekstraksi Sampel Sedimen	42
4. Analisis PAHs menggunakan GC-MS	42
5. Validasi Metode	43
IV. HASIL DAN PEMBAHASAN	45
A. <i>Sampling</i>	45
B. Pengkondisian Alat GC-MS	48
C. Pengkondisian Alat SPME	50
D. Validasi Metode Analisis PAHs pada Sampel Air	53
E. Penentuan Profil PAHs pada Sampel Air	66

F. Penentuan Profil PAHs pada Sampel Sedimen	81
V. SIMPULAN DAN SARAN	92
A. Simpulan	92
B. Saran	93
DAFTAR PUSTAKA	94
LAMPIRAN	104

DAFTAR TABEL

Tabel	Halaman
1. Persyaratan presisi dan % <i>recovery</i>	35
2. Kandungan senyawa pada standar PAHs	39
3. Posisi geografis titik <i>sampling</i>	47
4. Parameter fisika sampel	47
5. Metode pembersihan kolom GC dengan isooktan	49
6. Metode optimasi SPME 30 menit	51
7. Metode optimasi SPME 60 menit	52
8. Analisis waktu retensi senyawa PAHs	54
9. Hasil uji akurasi (% <i>recovery</i>) sampel air	59
10. Persamaan regresi linear ($y = a + bx$) larutan standar PAHs	64
11. Hasil perhitungan uji LoD dan LoQ	66
12. Metode diagnosa rasio LMW/HMW	74
13. Diagnosa rasio konsentrasi PAHs dalam sampel air	75
14. Metode diagnosa rasio individu PAH	76
15. Nilai diagnosa rasio individu PAH pada sampel air	77
16. Konsentrasi senyawa PAHs pada sampel <i>sediment pore water</i>	80
17. Diagnosa rasio PAHs dalam sampel <i>sediment pore water</i>	80
18. Hasil analisis kromatogram sampel sedimen	87

19.	Konsentrasi senyawa PAHs pada sampel sedimen	89
20.	Hasil uji presisi (% RPD) sampel air	104
21.	Hasil perhitungan uji t	106
22.	Pengolahan data hasil uji LoD dan LoQ	107
23.	Konsentrasi senyawa PAHs pada masing-masing sampel air	108

DAFTAR GAMBAR

Gambar	Halaman
1. Struktur molekul PAHs	10
2. Diagram skematik SPME komersial	26
3. Mode operasi SPME: ekstraksi langsung (A), ekstraksi <i>headspace</i> (B), dan ekstraksi dengan proteksi membran (C)	27
4. Perangkat GC-MS	30
5. Perangkat GC-MS (GC VARIAN CP-3800 dengan detektor MS VARIAN Saturn 2200) yang dilengkapi <i>software</i> VARIAN WS <i>workstation</i>	39
6. Lokasi <i>sampling</i>	40
7. <i>Vandorn Sampler</i>	41
8. <i>Ekman Dredge</i>	41
9. Kondisi titik <i>sampling</i> (a) S1 (b) S2 (c) S3 (d) S4 (e) S5	46
10. Kromatogram hasil pencucian dengan isooktan	49
11. SPME produksi Supelco dengan fiber PDMS 100 μm	50
12. Struktur <i>Polydimethylsiloxane</i> (PDMS)	50
13. Kromatogram hasil optimasi SPME 30 menit	52
14. Kromatogram hasil optimasi SPME 60 menit	52
15. Kromatogram standar PAHs dengan SPME	53
16. Struktur senyawa <i>dimethylpolysiloxane</i>	54
17. (a) Kromatogram S4 pengulangan pertama (b) Kromatogram S4	

pengulangan kedua	56
18. Kromatogram sampel S4	58
19. Kromatogram S4 + standar 1 ppm (20 ppb dalam 5 ml air)	58
20. Kurva hasil uji linearitas senyawa (a) <i>phenanthrene</i> (b) <i>anthracene</i>	60
21. Kurva hasil uji linearitas senyawa (a) <i>fluoranthene</i> (b) <i>pyrene</i>	61
22. Kurva hasil uji linearitas senyawa (a) <i>benzo(a)anthracene</i> (b) <i>chrysene</i> ..	62
23. Kurva hasil uji linearitas senyawa (a) <i>benzo(a)pyrene</i> (b) <i>benzo(e)pyrene</i>	63
24. Kurva hasil uji linearitas senyawa <i>perylene</i>	64
25. Proses ekstraksi sampel menggunakan SPME	67
26. Kromatogram sampel air S1	67
27. Kromatogram sampel air S2	68
28. Kromatogram sampel air S3	68
29. Kromatogram sampel air S4	69
30. Kromatogram sampel air S5	69
31. Perbandingan kadar PAH total kelima titik <i>sampling</i>	71
32. Kromatogram sampel <i>sediment pore water</i> lokasi S4	79
33. Perbandingan kandungan senyawa PAHs pada sampel air dan <i>sediment</i> <i>pore water</i> (SPW)	81
34. Struktur aseton	82
35. GC-MS Agilent 200 Series AA	83
36. Kromatogram sampel sedimen S1	84
37. Kromatogram sampel sedimen S2	84
38. Kromatogram sampel sedimen S3	85
39. Kromatogram sampel sedimen S4	85

40. Kromatogram sampel sedimen S5	86
41. Kurva kalibrasi larutan standar (a) <i>phenanthrene</i> (b) <i>anthracene</i>	88
42. Perbandingan % komposisi senyawa PAH pada Sampel (a) S1 (b) S2	110
43. Perbandingan % komposisi senyawa PAH pada Sampel (a) S3 (b) S4	111
44. Perbandingan % komposisi senyawa PAH pada Sampel S5	112

I. PENDAHULUAN

A. Latar Belakang dan Masalah

Mangrove merupakan suatu tipe hutan tropis dengan posisi yang unik, yaitu berada pada antarmuka dinamis darat dan laut. Mereka dapat ditemukan sepanjang garis pantai pada daerah tropis dan subtropis serta dapat tumbuh dengan baik dalam air dengan kadar garam tinggi (UNEP, 2014). Ekosistem mangrove memiliki peran penting untuk menjaga keanekaragaman spesies alami flora dan fauna serta pemeliharaan spesies baru (proses budidaya). Pohon-pohon pada ekosistem mangrove berfungsi sebagai pelindung alami tepi pantai dari kerusakan yang dapat disebabkan oleh ombak dan angin topan/badai, mencegah erosi pantai, dan telah dilaporkan juga bahwa ekosistem ini berperan dalam penyediaan karbon dan nutrisi untuk daerah pantai dan laut (Adame and Lovelock, 2010). Menurut data dari menteri kehutanan tahun 2013, luas hutan mangrove di Indonesia mencapai sekitar 3,7 juta hektar yang merupakan terluas di Asia bahkan di dunia. Hutan ini terdapat di pantai timur pulau Sumatera, pantai barat dan selatan pulau Kalimantan, serta di pantai barat daya Papua (Kementerian Lingkungan Hidup dan Kehutanan, 2014).

Namun saat ini, luas hutan mangrove Indonesia terus menerus mengalami pengurangan akibat adanya penebangan hutan, pembangunan pusat industri, pembangunan pusat pembangkit tenaga listrik, pembangunan tempat rekreasi, pemukiman, sarana perhubungan (pembangunan jalan dan pelabuhan) dan pengembangan perikanan yang dibangun di wilayah pantai. Kegiatan-kegiatan tersebut tentu bertujuan untuk meningkatkan taraf kehidupan, memfasilitasi, memudahkan, dan mempercepat proses kehidupan manusia agar relevan dengan tuntutan modernisasi zaman (Setiawan, 2011).

Selain memberikan manfaat bagi manusia, proses pembangunan di sekitar area hutan mangrove dapat dipastikan juga akan menimbulkan dampak negatif yang tidak bisa diabaikan. Dampak dari aktivitas di atas dapat menyebabkan secara langsung masuknya logam berat (MacFarlane *et al.*, 2007) dan dihasilkannya limbah (baik domestik maupun industri) yang menyebabkan pencemaran daratan maupun perairan dan merusak kawasan mangrove (karena kawasan ini merupakan ekoton atau batas antara laut dan daratan). Limbah cair seperti minyak maupun limbah domestik dan sampah dapat menutupi akar mangrove sehingga tanaman tidak dapat melakukan respirasi dengan baik dan pada akhirnya menyebabkan kematian pada tanaman mangrove (Indrayuni, 2014). Berbagai macam jenis limbah toksik dapat juga masuk ke dalam perairan hutan mangrove akibat proses pembangunan dan industrialisasi, seperti: amoniak, nitrat, fosfat, dan senyawa organik *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons* (PAHs) (Nugroho dan Matiq, 2014). Hal yang sama juga dijelaskan oleh Head dan Swannell (1999), yaitu bahwa akibat buruk dari proses pembangunan di sekitar

wilayah mangrove adalah potensi limbah yang lebih berbahaya, diantaranya: pestisida (seperti atrazin, benlat dan mathion), BTEX (*Benzene, Toluene, Ethyl benzene, Xylema*), PCB (*PolyChlorinated Biphenyl*) (seperti campuran aroclor), dan PAH (*Polycyclic Aromatic Hydrocarbon*).

PAHs merupakan zat kontaminan yang tersebar luas dan menetap/stabil di lingkungan, yang merupakan salah satu polutan utama menurut *United States Environmental Protection Agency* (USEPA) karena sifatnya yang beracun, mutagenik, dan karsinogenik, bentuknya terdiri dari beberapa rantai siklik aromatik dan bersifat hidrofobik. Senyawa PAH berasal dari pirolisis, pembakaran yang tidak sempurna (pembakaran hutan, buangan motor, gunung api), proses pembakaran yang menggunakan suhu tinggi pada pengolahan minyak bumi, proses industri dan aktivitas manusia lainnya. PAH mengandung lebih dari 100 senyawa kimia berbeda yang terbentuk selama pembakaran tidak sempurna dari batubara, minyak dan gas, sampah, dan zat organik lainnya (McGrath *et al.*, 2007). Oleh karena PAHs sulit didegradasi, maka mereka akan terakumulasi pada ekosistem mangrove yang kemudian dapat masuk ke dalam rantai makanan dan menyebabkan masalah bagi hewan dan tentunya manusia. Untuk maksud tersebut, maka sumber dan penyebaran PAH di lingkungan harus selalu dimonitoring (Rinawati *et al.*, 2012).

Pengembangan dan pembangunan juga terus berlanjut di Kota Bandar Lampung. Pemerintah Kota (Pemkot) Bandar Lampung terus meningkatkan pembangunan di segala bidang untuk menjadikan kota ini sebagai pusat

perdagangan dan jasa di Provinsi Lampung. Pembangunan ini juga diharapkan berdampak positif bagi pemerintah dan penduduknya untuk menuju kota metropolitan. Banyak pembangunan yang sudah, sedang, dan akan dilakukan Pemkot Bandar Lampung, baik dari segi infrastruktur, perhotelan, industri, serta di bidang pendidikan maupun kesehatan. Salah satu visi Kota Tapis Berseri ini ialah mengembangkan Bandar Lampung sebagai pusat jasa dan perdagangan yang berbasis ekonomi kerakyatan. Salah satu dampak pembangunan di Kota Bandar Lampung adalah berkurangnya luasan hutan mangrove di kawasan perairan laut Bandar Lampung, yang dulu menghampar sepanjang 27 kilometer, sekarang hanya tinggal dua hektare. Kawasan hutan mangrove banyak yang beralih fungsi menjadi kawasan wisata pantai ataupun perumahan (ANTARA, 2008).

Sebagian sisa ekosistem mangrove di Bandar Lampung terdapat pada bagian tengah Kota Bandar Lampung, yaitu di sekitar sungai Way Kuripan. Keberadaan ekosistem mangrove di tengah kota tentu baik bagi sirkulasi kehidupan selama ekosistem tersebut berfungsi dengan optimal. Namun dalam kenyataannya, berbagai proses pengembangan dan pembangunan di Kota Bandar Lampung tentu memberikan dampak negatif bagi ekosistem mangrove yang sudah semakin sempit tersebut. Salah satu dampak negatif yang mengemuka dan perlu mendapat perhatian akibat berlangsungnya kegiatan tersebut adalah ancaman terhadap kelestarian wilayah pesisir sungai. Ancaman tersebut dapat berasal dari pencemaran perairan akibat limbah domestik maupun limbah industri, kegiatan reklamasi sungai, kegiatan penangkapan ikan

yang tidak memperhatikan kelestarian lingkungan, serta terjadinya konflik antar masyarakat yang saling berbeda kepentingan dalam pemanfaatan ruang pesisir sungai. Semakin meningkatnya pemanfaatan ruang di wilayah pesisir, dengan berbagai aktifitas kegiatan manusia, tentu akan memberikan tekanan bagi kawasan-kawasan habitat hidup bagi berbagai organisme pesisir, seperti komunitas hutan mangrove.

Hal ini jelas berpotensi menyebabkan resiko pencemaran PAHs pada ekosistem mangrove. Sekali saja PAHs masuk ke dalam ekosistem mangrove, maka mereka akan terakumulasi dan terdegradasi dengan lambat di bawah kondisi anoksik (Bernard *et al.*, 1996) pada bagian sedimen mangrove untuk waktu yang lama. Banyak rawa mangrove yang telah terkontaminasi PAHs dengan konsentrasi total PAHs >10.000 ng/g (Klewkowski *et al.*, 1994) yang bahkan jauh lebih tinggi dibandingkan kadar PAHs di bagian pelabuhan laut (Tam *et al.*, 2001).

Penelitian tentang PAHs pada lingkungan perairan memang telah banyak dilakukan, namun untuk distribusi PAHs di Benua Asia, terutama Indonesia, masih sangat terbatas. Penelitian yang dapat ditemukan di Indonesia mengenai PAHs diantaranya adalah Penentuan Konsentrasi dan Distribusi Senyawa PAH di Perairan Lombok, NTB, dengan hasil pengukuran dalam air laut berkisar 0,275-91,064 ppb, sedangkan dalam sedimen berkisar 0,082-10,929 ppm (Khozanah, 2013), Penentuan Senyawa Polisiklik Aromatik Hidrokarbon (PAH) dalam Air Laut di Teluk Jakarta yang dilakukan pada bulan Juli 2011

dengan hasil pengukuran berkisar 48,413-365,666 ppb (Edward, 2014), Penentuan Kandungan Senyawa Polisiklik Aromatik Hidrokarbon (PAH) di Teluk Jakarta dengan hasil pengukuran dalam air laut berkisar 104,61-474,68 ppb, sedangkan dalam sedimen berkisar 1,92-115,39 ppm (Ahmad, 2012), dan Penentuan Kandungan Polisiklik Aromatik Hidrokarbon (PAH) di Wilayah Perairan Teluk Doreri, Manokwari, dengan hasil pengukuran dalam air berkisar 0,0058-0,5055 ppb, sedangkan dalam sedimen berkisar 2,1919-5,8821 ppb (Sami, 2009). Sejauh ini penelitian mengenai PAH di Propinsi Lampung khususnya Kota Bandar Lampung belum dilakukan. Untuk itu, maka penelitian ini dimaksudkan untuk menambah informasi mengenai distribusi PAHs pada perairan dan sedimen ekosistem mangrove terutama di Kota Bandar Lampung, tepatnya di ekosistem mangrove sekitar Pulau Pasaran sebagai satu-satunya hutan mangrove yang berada di tengah kota yang dikelola oleh Pemkot Bandar Lampung. Data yang telah dihasilkan pada penelitian ini diharapkan dapat membantu untuk mempelajari siklus PAHs pada skala yang lebih luas.

Untuk pemilihan metode preparasi sampel, perlu diperhatikan sifat volatil senyawa PAHs dan jumlah/kadarnya yang masih tergolong rendah (dalam range ppb-ppm), sehingga diperlukan metode yang ringkas dan cepat agar tidak terlalu banyak analit yang hilang selama proses preparasi. Pada penelitian ini, metode preparasi sampel yang digunakan untuk penentuan PAHs pada perairan dan sedimen mangrove adalah *Solid Phase Micro Extraction* (SPME). SPME merupakan salah metode *green analytical chemistry* yang meningkatkan

efisiensi prosedur penelitian karena hanya memerlukan sedikit sampel dan reagen pelarut, waktu ekstraksi yang relatif singkat dibandingkan metode ekstraksi cair-cair, dan dapat meningkatkan limit deteksi suatu analisis karena sampel dipekatan selama proses ekstraksi (Vas dan Vekey, 2004).

Setelah sampel selesai dipreparasi, selanjutnya dilakukan analisis PAHs menggunakan *Gas Chromatography-Mass Spectroscopy* (GC-MS). Pemilihan GC-MS dikarenakan sifat analit yang volatil dan banyaknya jenis PAHs yang ada pada sampel, sehingga dengan detektor MS dapat langsung ditentukan jenis PAHs yang terdapat pada sampel.

Sesuai paparan latar belakang di atas, maka masalah utama yang diungkapkan pada penelitian ini adalah identifikasi profil PAHs pada perairan dan sedimen mangrove di hutan mangrove Kota Bandar Lampung menggunakan metode SPME dilanjutkan dengan analisis menggunakan GC-MS. Dari rangkaian penelitian yang dilakukan, telah diperoleh data yang akurat dan valid mengenai profil PAHs berupa jenis-jenis dan sumber PAHs yang terdapat pada hutan mangrove Kota Bandar Lampung, sehingga metode tersebut dapat digunakan untuk memonitoring PAHs dalam skala yang lebih luas.

B. Tujuan Penelitian

Adapun tujuan dari penelitian ini adalah:

1. Menentukan nilai parameter validasi metode SPME-GCMS, meliputi: akurasi, presisi, linearitas, batas deteksi dan batas kuantifikasi,
2. Mendapatkan data berupa jenis dan jumlah PAHs yang terdapat pada perairan dan sedimen hutan mangrove Kota Bandar Lampung menggunakan *Gas Chromatography-Mass Spectroscopy* (GC-MS), dan
3. Mengetahui sumber kontaminan PAHs pada perairan dan sedimen yang terdapat di hutan mangrove Kota Bandar Lampung menggunakan metode *diagnostic ratio*.

C. Manfaat Penelitian

Penelitian ini diharapkan dapat memberikan manfaat sebagai berikut:

1. Memberikan rekomendasi metode analisis PAHs yang akurat dan valid,
2. Memberikan informasi mengenai profil PAHs di hutan mangrove Kota Bandar Lampung, sehingga masyarakat memahami resiko yang ditimbulkan dari konsumsi/pemanfaatan sumber daya alam yang terdapat di sekitar hutan tersebut, dan
3. Memberikan informasi mengenai sumber utama pencemaran PAHs di hutan mangrove Kota Bandar Lampung, sehingga pihak yang berwenang dalam pengelolaan hutan dapat melakukan rehabilitasi.

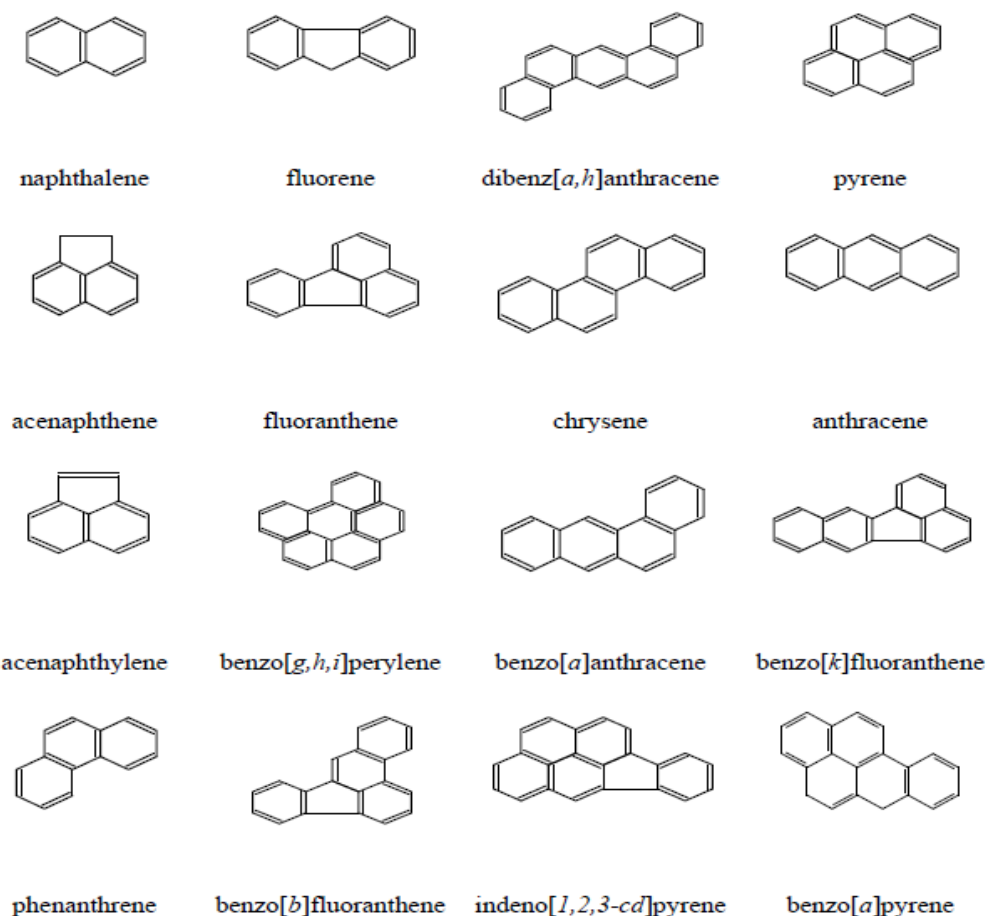
II. TINJAUAN PUSTAKA

A. PAHs

PAHs merupakan suatu kelompok dari berbagai macam senyawa organik yang terdiri dari gabungan dua atau lebih cincin benzena dengan susunan yang bervariasi. Cincin-cincin benzena tersebut bergabung dalam susunan secara linear, angular, atau cluster seperti ditunjukkan pada Gambar 1 (Huiyong, 2010). Satu atau lebih atom hidrogen pada molekul PAH dapat disubstitusi oleh gugus metil atau etil. PAHs dapat diubah dan dirilis menjadi senyawa yang lebih toksik melalui reaksi kimia seperti sulfonasi, nitrasi, atau fotooksidasi.

PAHs merupakan zat kontaminan yang tersebar luas dan menetap/stabil di lingkungan, yang merupakan salah satu polutan utama menurut *United States Environmental Protection Agency* (USEPA) karena sifatnya yang beracun, mutagenik, dan karsinogenik, bentuknya terdiri dari beberapa rantai siklik aromatik dan bersifat hidrofobik. Indeno[1,2,3]pyrene telah teridentifikasi sebagai senyawa yang bersifat karsinogenik dan mutagenik (Neff, 1979). *Benzo(a)pyrene* merupakan senyawa PAHs pertama yang dinyatakan bersifat karsinogen oleh *International Agency for Research on Cancer* (IARC) pada

tahun 1983. Chrysene juga telah dilaporkan sebagai penyebab gangguan aktifitas kelenjar endokrin (Clemons *et al.*, 1998). Selain pada manusia, PAHs juga menimbulkan efek ekotoksikologi pada berbagai macam biota, meliputi mikroorganisme, tumbuhan darat, biota air, amfibi, reptil, dan hewan darat. PAHs memberikan efek pada keberlangsungan hidup, pertumbuhan, metabolisme, pembentukan sel tumor, toksisitas pada reproduksi, genotoksitas, dan karsinogenesis. Beberapa senyawa PAHs dapat menstimulasi terjadinya efek immunotoksitas, genotoksitas, dan toksisitas pada proses reproduksi (Liu *et al.*, 2010).



Gambar 1. Struktur molekul PAHs.

Telah diketahui juga bahwasannya beberapa senyawa PAHs dapat memproduksi sel kanker pada hewan percobaan dan penelitian epidemiologi pada buruh yang bekerja di tungku kokas dan peleburan aluminium (Boffetta *et al.*, 1997; *International Agency for Research on Cancer* (IARC), 1984, 1985, 1987; Mastrangelo *et al.*, 1996; Negri dan LaVecchia, 2001). Pada tubuh hewan percobaan tersebut terdapat paparan *benzo(a)pyrene* (BaP). Oleh karena itu, data mengenai informasi PAHs sangat penting untuk mengontrol dan mengurangi efek merugikan dari PAHs dan untuk menentukan standar keselamatan kerja dan lingkungan.

PAHs merupakan kontaminan organik yang tersebar luas, biasa ditemukan dalam bentuk campuran yang kompleks, bukan sebagai senyawa tunggal. Kadar signifikan PAHs telah ditemukan di seluruh dunia dalam berbagai komponen ekosistem, seperti atmosfer, sungai, sedimen, makanan, dan tumbuhan. PAHs merupakan salah satu dari sekian senyawa yang tergolong dalam *Persistent Organic Compounds* (POPs) dalam siklus regional dan global. Sumber utama PAHs adalah aktifitas antropogenik yang menghasilkan emisi, masuk ke dalam atmosfer, diadsorpsi oleh partikel-partikel, dan dapat bergerak/berpindah hingga jarak jauh. Secara umum sumber antropogenik PAHs diklasifikasikan dalam dua tipe: pirogenik dan petrogenik (Saha *et al.*, 2009).

Sumber pirogenik dihasilkan oleh pembakaran tidak sempurna bahan organik (misalnya: batu bara, minyak bumi, kayu, dan biomassa), operasional industri

dan pembangunan yang menggunakan bahan bakar fosil, mesin kendaraan berbahan bakar diesel atau bensin, pembakaran sampah, dan pembakaran hutan. Sedangkan sumber petrogenik berasal dari minyak mentah dan produk minyak bumi seperti minyak tanah, bensin, bahan bakar diesel, minyak pelumas, dan aspal (Saha *et al.*, 2009). Setidaknya kurang dari setengah sumber minyak bumi yang masuk di lingkungan hidup berasal dari tumpahan dan pembuangan alat transportasi berbahan bakar minyak, sebagian besar pada proses industri, aktifitas perkotaan, dan limbah rumah tangga, kendaraan bermotor, dan resapan minyak yang memang secara alami terjadi (Hoffman *et al.*, 1982). *Coal tar* telah dilaporkan sebagai sumber terbesar paparan PAHs pada sedimen di USA bagian timur dan tengah (Van Metre *et al.*, 2008).

Rinawati, dkk. (2012) meninjau bahwasannya konsentrasi PAHs terbesar pada negara-negara yang sedang berkembang berkisar antara puluhan hingga ratusan ng/g, sedangkan pada negara-negara yang telah berkembang berkisar antara puluhan hingga ribuan ng/g. Disisi lain, negara-negara dengan pertumbuhan cepat seperti Brazil, Rusia, India, Cina, dan Korea Selatan, menunjukkan angka yang lebih besar yaitu diatas ribuan ng/g. Untuk di Indonesia, Jakarta bisa diambil sebagai pembandingan dengan negara-negara tersebut. Penelitian yang pernah dilakukan di Jakarta adalah penentuan kandungan PAH di Teluk Jakarta (Ahmad, 2012), yang menunjukkan bahwa kadar PAHs perairan paling besar terdapat pada bagian barat berkisar 201,57-474,68 ng/g dengan total PAH 1.404,68 ng/g, sedangkan untuk kadar terbesar PAHs pada sedimen terdapat di bagian timur yaitu 8,72-115,39 ng/g dengan

total 0,252 ppm. Pada Teluk Jakarta, meskipun profil PAHs teralkilasi dan ringan berlimpah, namun PAHs dengan berat molekul besar juga terdapat di sana, hal ini menunjukkan bahwa PAHs berasal dari sumber petrogenik dan pirogenik (Rinawati dkk., 2012).

Edward dan Rahman (2003) telah menentukan kandungan hidrokarbon minyak bumi pada sedimen di Perairan Raha Sulawesi Tenggara, dengan hasil pengukuran hidrokarbon fraksi aromatik berkisar 28,2-103,2 ppm. Lukitaningsih dkk. (2004) telah menentukan bioakumulasi senyawa PAH di Perairan Laut Selatan Jogjakarta, dengan hasil pengukuran senyawa PAHs dalam air berkisar 1,414-36,146 ppb. Augustine (2008) telah menentukan akumulasi PAH dalam kerang hijau di Perairan Teluk Jakarta, dengan hasil penelitian menunjukkan bahwa konsentrasi total senyawa PAH dalam air laut berkisar antara 0,0213 - 1,2456 ppq, sedangkan kisaran nilai konsentrasi total senyawa PAH dalam kerang hijau menunjukkan kecenderungan meningkat dengan meningkatnya ukuran panjang tubuh kerang. Sami (2009) telah menentukan kandungan PAH di wilayah Perairan Teluk Doreri Manokwari dengan hasil pengukuran dalam air berkisar 0,0058-0,5055 ppb, sedangkan dalam sedimen berkisar 2,1919-5,8821 ppb. Khozanah (2013) telah menentukan konsentrasi dan distribusi senyawa PAH di Perairan Lombok, dengan hasil pengukuran dalam air laut berkisar 0,275-91,064 ppb, sedangkan dalam sedimen berkisar 0,082-10,929 ppm.

Beberapa teknik telah diusulkan untuk mengidentifikasi sumber paparan PAHs, diantaranya menggunakan *molecular markers* dan *diagnostic ratio*. Beberapa senyawa spesifik seperti *retene* dan *leveglucosan* telah diamati pada pemakaian kayu dan biomassa sebagai penanda sumber yang berasal dari pembakaran (Ramdhal, 1983; Simoneit, 2002), sedangkan *hopanes* biasa digunakan untuk identifikasi tumpahan minyak sebagai penanda sumber petrogenik (Zakaria dan Takada, 2007; Boonyatumanond *et al.*, 2006; Saha *et al.*, 2009). Karena PAHs yang teralkilasi bersifat tidak stabil secara termodinamika dibandingkan senyawa PAHs induknya, maka beberapa penelitian telah menggunakan rasio alkil PAHs dengan PAHs induk untuk mengidentifikasi sumber (Blumer, 1976). Rasio metilpenantrena dengan penantrena (MP/P) telah digunakan untuk menentukan sumber PAH pada beberapa penelitian, apakah berasal dari sumber petrogenik atau pirogenik (Budzinski *et al.*, 1997; Saha *et al.*, 2009).

Saha *et al.* (2009) telah menambahkan daftar rasio alkil dengan PAHs induknya menggunakan seri homolog lain, yang meliputi: *fluoranthene-pyrene* (Py) dan *chrysene* (C)-*benz[a]anthracene*. Penelitian tersebut menghasilkan suatu nilai ambang batas dari rasio MP/P, MPy/Py, MC/C, dan MPAH/PAH sebagai penanda sumber pirogenik dan petrogenik. Jika nilai rasio lebih kecil dari pada ambang batas pirogenik, hal ini menandakan PAHs bersumber dari proses pembakaran (pirogenik), ketika lebih tinggi dari nilai ambang batas petrogenik, berarti PAHs hanya berasal dari sumber petrogenik. Rentang nilai ambang batas (murni pirogenik-murni petrogenik) berturut-

turut: MP/P 0,5-3,5; MPy/Py 0,15-1,5; MC/C 0,2-2,0; dan MPAHs/PAHs 0,3-2,2. Nilai di antara kedua ambang batas mengindikasikan bahwa PAHs berasal dari sumber petrogenik dan pirogenik. Pada penelitian ini akan digunakan metode *diagnostic ratio* untuk menentukan sumber pencemaran PAHs pada hutan mangrove Kota Bandar Lampung.

B. Ekosistem Mangrove

Ekosistem mangrove memberikan banyak kebaikan dan manfaat secara ekologi, tidak hanya untuk masyarakat sekitar pantai tetapi juga untuk seluruh negeri. Keberadaan mangrove menggambarkan suatu kekayaan dan keanekaragaman sumber daya alam. Mangrove merupakan rumah bagi banyak flora akuatik yang mampu beradaptasi dengan cara yang khas. Mangrove juga berperan sebagai pelindung alami (*green shield*) tepi pantai dari terjangan ombak dan gelombang laut, dengan menyerap energi gelombang dan angin sehingga mengurangi kekuatan terjangan tersebut. Sistem akar mangrove yang khas berperan bersama dengan sedimen untuk melindungi tepi pantai dari bahaya erosi, dengan berperan sebagai penyangga (*buffer*) yang mampu mengikat/menangkap bahan-bahan yang ikut bersama aliran air, sehingga terjadi akumulasi sedimen. Mangrove juga berperan untuk menyimpan nutrisi dan memperbaiki kualitas air melalui proses filtrasi yang dilakukan oleh sedimen mangrove.

Secara khusus, ekosistem mangrove diartikan sebagai suatu lingkungan yang mempunyai ciri khusus karena lantai hutannya secara teratur digenangi oleh air yang dipengaruhi oleh salinitas serta fluktuasi ketinggian permukaan air karena adanya pasang surut air laut (Duke, 1992). Hutan mangrove dikenal juga dengan istilah *tidal forest*, *coastal woodland*, *vloedbos*, dan hutan payau yang terletak di perbatasan antara darat dan laut, tepatnya di daerah pantai dan di sekitar muara sungai yang dipengaruhi oleh pasang surut air laut. Menurut Kusmana dkk. (1994) hutan mangrove adalah suatu tipe hutan yang tumbuh di daerah pasang surut (terutama di pantai yang terlindung, laguna, muara sungai) yang tergenang waktu air laut pasang dan bebas dari genangan pada saat air laut surut, yang komunitas tumbuhannya toleran terhadap garam, sedangkan ekosistem mangrove merupakan suatu sistem yang terdiri atas organisme yang berinteraksi dengan faktor lingkungan di dalam suatu habitat mangrove.

Adapun ciri-ciri dari hutan mangrove, terlepas dari habitatnya yang unik, adalah: memiliki jenis pohon yang relatif sedikit; memiliki akar yang unik misalnya seperti jangkar melengkung dan menjulang pada bakau *Rhizophora spp.*, serta akar yang mencuat vertikal seperti pensil pada pidada *Sonneratia spp.* dan pada api-api *Avicennia spp.*; memiliki biji (propagul) yang bersifat vivipar (dapat berkecambah di pohonnya), khususnya pada *Rhizophora*; dan memiliki banyak lentisel pada bagian kulit pohon. Sedangkan tempat hidup hutan mangrove merupakan habitat yang unik dan memiliki ciri-ciri khusus, diantaranya adalah tanahnya tergenang air laut secara berkala, baik setiap hari

atau hanya tergenang pada saat pasang; tempat tersebut menerima pasokan air tawar yang cukup dari darat; daerahnya terlindung dari gelombang besar dan arus pasang surut yang kuat; airnya berkadar garam (bersalinitas) payau (2-22 ‰) (LPP Mangrove, 2008). Karakteristik dari ekosistem mangrove dipengaruhi oleh keadaan tanah, salinitas, penggenangan, pasang surut, dan kandungan oksigen. Adapun adaptasi dari tumbuhan mangrove terhadap habitat tersebut tampak pada morfologi dan komposisi struktur tumbuhan mangrove (Rismunandar, 2000).

Flora mangrove terdiri atas pohon, epipit, liana, alga, bakteri dan fungi. Menurut Hutchings dan Saenger (1987) telah diketahui lebih dari 20 famili flora mangrove dunia yang terdiri dari 30 genus dan lebih kurang 80 spesies. Sedangkan jenis-jenis tumbuhan yang ditemukan di hutan mangrove Indonesia adalah sekitar 89 jenis, yang terdiri atas 35 jenis pohon, 5 jenis terna, 9 jenis perdu, 9 jenis liana, 29 jenis epifit dan 2 jenis parasit. Tomlinson (1986) membagi flora mangrove menjadi tiga kelompok, yakni:

1. Flora mangrove mayor (flora mangrove sebenarnya), yakni flora yang menunjukkan kesetiaan terhadap habitat mangrove, berkemampuan membentuk tegakan murni dan secara dominan mencirikan struktur komunitas, secara morfologi mempunyai bentuk-bentuk adaptif khusus (bentuk akar dan *viviparitas*) terhadap lingkungan mangrove, dan mempunyai mekanisme fisiologis dalam mengontrol garam. Contohnya adalah *Avicennia*, *Rhizophora*, *Bruguiera*, *Ceriops*, *Kandelia*, *Sonneratia*, *Lumnitzera*, *Laguncularia* dan *Nypa*.

2. Flora mangrove minor, yakni flora mangrove yang tidak mampu membentuk tegakan murni, sehingga secara morfologis tidak berperan dominan dalam struktur komunitas, contoh: *Excoecaria*, *Xylocarpus*, *Heritiera*, *Aegiceras*, *Aegialitis*, *Acrostichum*, *Camptostemon*, *Scyphiphora*, *Pemphis*, *Osbornia* dan *Pelliciera*.
3. Asosiasi mangrove, contohnya adalah *Cerbera*, *Acanthus*, *Derris*, *Hibiscus*, *Calamus*, dan lain-lain.

Menurut Arief (2003) pembagian zonasi ekosistem mangrove juga dapat dilakukan berdasarkan jenis vegetasi yang mendominasi, dari arah laut ke daratan berturut-turut sebagai berikut:

1. Zona *Avicennia*, terletak pada lapisan paling luar dari hutan mangrove. Pada zona ini, tanah berlumpur lembek dan berkadar garam tinggi. Jenis *Avicennia* ini banyak ditemui berasosiasi dengan *Sonneratia Spp* karena tumbuh di bibir laut, jenis ini memiliki perakaran yang sangat kuat yang dapat bertahan dari hempasan ombak laut. Zona ini juga merupakan zona perintis atau pioner, karena terjadinya penimbunan sedimen tanah akibat cengkeraman perakaran tumbuhan jenis-jenis ini.
2. Zona *Rhizophora*, terletak di belakang zona *Avicennia* dan *Sonneratia*. Pada zona ini, tanah berlumpur lembek dengan kadar garam lebih rendah. Perakaran tanaman tetap terendam selama air laut pasang.
3. Zona *Bruguiera*, terletak di belakang zona *Rhizophora*. Pada zona ini tanah berlumpur agak keras. Perakaran tanaman lebih peka serta hanya terendam pasang naik dua kali sebulan.

4. Zona Nypah, yaitu zona pembatas antara daratan dan lautan, namun zona ini sebenarnya tidak harus ada, kecuali jika terdapat air tawar yang mengalir (sungai) ke laut.

Ekosistem mangrove berperan penting dalam mendukung kehidupan organisme yang terdapat didalamnya. Adapun fungsi hutan mangrove menurut Kusmana dkk. (1994) dapat dibedakan ke dalam tiga macam, yaitu fungsi fisik, fungsi ekonomi dan fungsi biologi seperti yang berikut:

1. Fungsi fisik: menjaga garis pantai dan tebing sungai dari erosi/abrasi agar tetap stabil, mempercepat perluasan lahan, mengendalikan intrusi air laut, melindungi daerah belakang mangrove/pantai dari hempasan gelombang dan angin kencang, menjadi kawasan penyangga terhadap rembesan air laut (intrusi), dan mengolah bahan limbah organik.
2. Fungsi ekonomi: merupakan penghasil kayu sebagai sumber bahan bakar (arang, kayu bakar), bahan bangunan (balok, atap rumah, tikar), memberikan hasil hutan bukan kayu (seperti madu, obat-obatan, minuman serta makanan, dan tanin), dan merupakan lahan untuk produksi pangan dan tujuan lain (pemukiman, pertambangan, industri, infrastruktur, transportasi, rekreasi dan lain-lain).
3. Fungsi biologi: merupakan tempat mencari makan (*feeding ground*), tempat memijah (*spawning ground*) dan tempat berkembang biak (*nursery ground*) berbagai jenis ikan, udang, kerang dan biota laut lainnya, menjadi tempat bersarang berbagai jenis satwa liar terutama burung, dan merupakan sumber plasma nutfah.

Dari semua fungsi ini yang paling menonjol dan tidak tergantikan oleh bentuk ekosistem lain adalah kedudukan hutan mangrove sebagai mata rantai yang menghubungkan kehidupan ekosistem laut dengan ekosistem daratan. Mangrove memiliki berbagai macam manfaat bagi kehidupan manusia dan lingkungan sekitarnya. Bagi masyarakat pesisir, pemanfaatan mangrove untuk berbagai tujuan telah dilakukan sejak lama. Akhir-akhir ini, peranan mangrove bagi lingkungan sekitarnya dirasakan sangat besar setelah berbagai dampak merugikan dirasakan di berbagai tempat akibat hilangnya mangrove (Noor dkk., 1999).

Untuk di Indonesia, hutan mangrove tersebar di daerah pantai yang terlindungi dan di muara-muara sungai. Indonesia terdiri atas 13.677 pulau memiliki garis pantai sepanjang lebih kurang 81.000 km (Kusmana dkk., 2008). Namun jumlah ini terus berkurang secara signifikan akibat adanya erosi dan pengendapan lumpur yang terjadi di sekitar area mangrove. Selain itu, pembuatan tambak, kolam, pembukaan lahan, urbanisasi, pertanian, dan kegiatan industri juga menjadi penyebab terus menyempitnya luasan hutan mangrove.

C. PAHs dan Ekosistem Mangrove

Peningkatan aktivitas manusia di sepanjang garis pantai jelas memberikan dampak polusi pada area pantai. Hal itu berarti akan berpotensi merusak ekosistem mangrove yang memang terdapat di tepi pantai, dengan berbagai

macam polutan yang berasal dari sumber antropogenik. Seperti pada lingkungan pantai lainnya, ekosistem mangrove dapat terpapar kontaminan PAHs dari jatuhnya partikel yang terbawa angin, aliran dari sumber yang tercemar, dan polusi langsung sungai dan danau yang mengandung limbah domestik dan industri, juga dari tumpahan minyak akibat kecelakaan laut, kebocoran minyak dari tangki perahu dan kapal, dan pembakaran tidak sempurna bahan bakar dan biomassa/kayu (Ke *et al.*, 2005; Bayen, 2012).

Kelimpahan khas yang dimiliki oleh mangrove adalah produktifitas yang besar, kekayaan detritus dan karbon organik (Bernard *et al.*, 1996) dan kondisi anoksik, menurunkan kecepatan arus membuat mangrove menjadi area istimewa untuk menyerap dan mengolah polutan yang berasal dari sumber antropogenik (Tian *et al.*, 2008). Sekali saja PAHs masuk ke dalam ekosistem mangrove, maka mereka akan terakumulasi dan terdegradasi secara perlahan pada kondisi anoksik (Bernard *et al.*, 1996), yang kemudian akan menetap dalam sedimen mangrove untuk waktu yang lama.

Banyak rawa mangrove yang telah terkontaminasi PAHs dengan konsentrasi total PAHs lebih dari 10.000 ng/g sw (Klewkowski *et al.*, 1994; Ke *et al.*, 2005). Telah dilaporkan bahwasannya kadar PAHs pada sedimen mangrove lebih besar dibandingkan di pelabuhan laut (Tam *et al.*, 2001). Sejumlah besar PAHs dari sumber petrogenik telah terdeteksi pada sedimen rawa di Hongkong (Ke *et al.*, 2005). Kadar PAHs yang tinggi juga telah dilaporkan di Brazil, yaitu mencapai lebih dari 240.394 ng/g dw. Raza *et al.* (2013) telah

melakukan penelitian dan menemukan bahwa sedimen pada ekosistem mangrove di Peninsular Malaysia juga telah terpapar PAHs. Tetapi ada juga penelitian yang dilakukan oleh Zheng *et al.* (2002) mendapatkan hasil bahwa ekosistem mangrove yang diteliti masih aman/bersih. Hal itu menunjukkan bahwa tingkat kontaminasi PAHs pada ekosistem mangrove bervariasi dan berubah-ubah tergantung pada kondisi ruang dan waktu. Oleh sebab itu penelitian mengenai akumulasi PAHs sangat diperlukan, mengingat masih sedikitnya informasi mengenai hal ini dibandingkan dengan kontaminasi logam (Ramdine *et al.*, 2012).

Informasi mengenai pencemaran pada ekosistem mangrove di Indonesia juga masih sangat terbatas, terutama pada hutan mangrove Kota Bandar Lampung. Mangrove di daerah ini pun tidak dapat terhindar dari dampak pembangunan di Kota Bandar Lampung, yaitu berkurangnya luasan hutan mangrove di kawasan perairan laut Bandar Lampung, yang dulu menghampar sepanjang 27 kilometer, sekarang hanya tinggal dua hektare. Kawasan hutan mangrove banyak yang beralih fungsi menjadi kawasan wisata pantai ataupun perumahan (ANTARA News, 2008).

Selain hal tersebut di atas, ancaman lain juga dapat berasal dari pencemaran perairan area mangrove akibat limbah domestik maupun limbah industri, kegiatan reklamasi pantai, kegiatan penangkapan ikan yang tidak memperhatikan kelestarian lingkungan, serta terjadinya konflik antar masyarakat yang saling berbeda kepentingan dalam pemanfaatan ruang

pesisir. Semakin meningkatnya pemanfaatan ruang di wilayah pesisir, dengan berbagai aktifitas kegiatan manusia, tentu akan memberikan tekanan bagi kawasan-kawasan habitat hidup bagi berbagai organisme pesisir, seperti komunitas hutan mangrove, terumbu karang dan padang lamun, yang jika terjadi degradasi pada kawasan ini tentu juga akan berpengaruh bagi keberlangsungan daya dukung lingkungan terhadap kehidupan masyarakat.

Untuk itu pengkajian terhadap kondisi berbagai habitat tersebut menjadi suatu yang sangat penting sebagai informasi bagi penentu kebijakan dalam pelaksanaan pengelolaan kawasan pesisir Kota Bandar Lampung yang dapat bermanfaat sebesar-besarnya bagi masyarakat tanpa mengabaikan prinsip-prinsip kelestarian lingkungan. Pencemaran perairan di wilayah pesisir telah menjadi isu utama yang dihadapi oleh pemerintah dan masyarakat di Kota Bandar Lampung. Sumber pencemaran yang utama berasal dari limbah industri dan domestik yang mengalir melalui sungai-sungai yang bermuara ke laut di sepanjang pantai Kota Bandar Lampung. Selain itu, sampah-sampah domestik diperkirakan juga berasal dari wilayah lain yang dibawa oleh arus laut dan terdampar di sepanjang pantai.

Masalah pencemaran pantai akibat limbah industri perlu mendapat perhatian khusus. Hal ini terkait dengan jenis limbah yang dihasilkan oleh industri tersebut. Beberapa limbah yang dihasilkan oleh industri ada kalanya berupa limbah B3, seperti jenis-jenis logam berat yang apabila masuk ke ekosistem pesisir dapat menimbulkan dampak yang fatal, baik bagi biota perairan

maupun manusia yang ada di wilayah tersebut. Polutan yang berupa logam-logam berat diketahui dapat menyebabkan keracunan, kelumpuhan, kelainan genetik, hingga kematian. Selain itu, polutan organik seperti PAHs yang telah diketahui bersifat toksik, karsinogenik, dan mutagenik juga mungkin terdapat pada limbah yang masuk ke perairan mangrove tersebut.

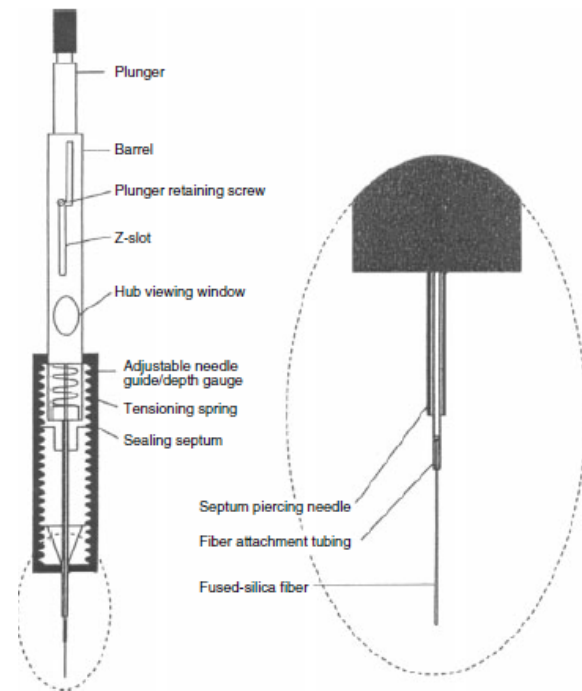
Dari hasil identifikasi yang telah dilakukan oleh Wiryawan dkk. (1999), diketahui bahwa setidaknya terdapat 9 sungai yang bermuara ke pesisir Kota Bandar Lampung yang berpotensi mencemarkan wilayah pantai tersebut. Sungai-sungai tersebut adalah: Way Sukamaju, Way Keteguhan, Way Tataan, Way Kuripan, Way Kunyit, Way Kuala, Way Lunik, Way Pancoran, dan Way Galih. Sumber pencemaran yang berasal dari limbah industri diperkirakan berasal dari berbagai kegiatan industri yang berada di DAS tersebut. Sebagai contoh, setidaknya terdapat 22 industri di DAS Way Kuala, 13 industri di DAS Way Lunik, 5 industri di DAS Way Pancoran, dan 2 industri di DAS Way Kunyit. Kemungkinan pencemaran industri juga terjadi di wilayah pelabuhan Panjang dan pelabuhan milik swasta yang berada di sekitar pesisir pantai. Melihat adanya potensi sumber kontaminan petrogenik dan pirogenik dan belum adanya informasi/data mengenai paparan PAHs pada ekosistem mangrove Kota Bandar Lampung, maka penelitian ini akan difokuskan pada penentuan profil PAHs pada hutan mangrove kota tepatnya di ekosistem mangrove sekitar Pulau Pasaran sebagai satu-satunya hutan mangrove yang berada di tengah kota.

D. Teknik Preparasi Sampel dan Analisis PAHs

1. *Solid Phase Micro Extraction (SPME)*

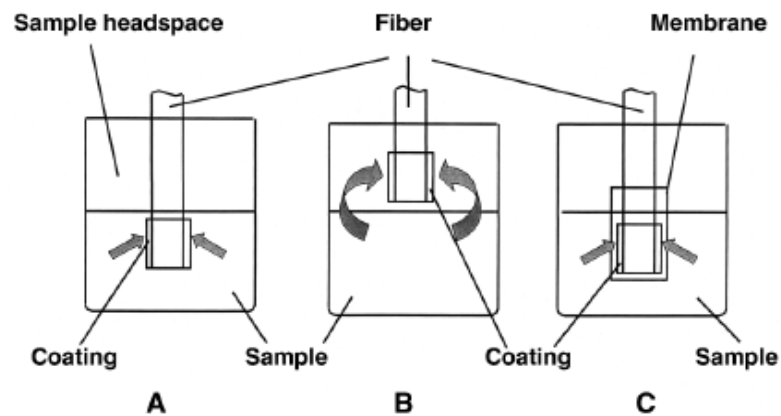
SPME telah dikembangkan untuk memfasilitasi proses preparasi sampel agar lebih cepat, baik di laboratorium maupun langsung di lokasi penelitian dilakukan (Pawliszyn, 1997). Pada teknik ini, sampel dilewatkan pada sejumlah kecil fase ekstraksi yang terdispersi pada padatan pendukung dengan alokasi waktu tertentu. Dalam proses tersebut terjadi kesetimbangan partisi antara matriks sampel dan fase ekstraksi, kemudian saat konveksi atau agitasi telah konstan, maka sejumlah analit berhasil diekstraksi. Analisis kuantitatif dapat dilakukan dengan berdasarkan kepada waktu akumulasi analit dalam lapisan *coating*.

Konsep SPME merupakan turunan dari ide kolom kapiler yang terdapat pada Gas Chromatography (GC). Peralatan SPME sangat sederhana, yaitu berupa *syringe* yang dimodifikasi (Gambar 2) terdiri dari *fibre holder* dan *fibre assembly* (mengandung fiber SPME sepanjang 1–2 cm) yang dapat ditarik keluar-masuk. Fiber SPME merupakan fiber silika optik tipis yang dilapisi polimer (misalnya *polydimethylsiloxane* (PDMS), yang biasa digunakan sebagai pelapis bahan dalam teknik kromatografi (Vas *et al.*, 2004).



Gambar 2. Diagram skematik SPME komersial.

Pada SPME, fase ekstraksi digabungkan dengan padatan pendukung yang ditempatkan pada posisi kontak dengan matriks sampel selama waktu yang telah ditentukan. Teknik *sampling* yang digunakan pada SPME dapat dilakukan dengan tiga mode dasar, yaitu: ekstraksi langsung, ekstraksi *headspace*, dan ekstraksi dengan proteksi membran (Pawliszyn, 1997). Gambar 3 menjelaskan perbedaan antara ketiga model tersebut.



Gambar 3. Mode operasi SPME: ekstraksi langsung (A), ekstraksi *headspace* (B), dan ekstraksi dengan proteksi membran (C).

Pada mode ekstraksi langsung (Gambar 3A), fiber yang telah dilapisi dimasukkan ke dalam sampel dan analit akan langsung berpindah dari matriks sampel menuju fase ekstraksi. Untuk mempercepat proses ekstraksi, beberapa tahapan agitasi diperlukan untuk memindahkan analit dari larutan induk (*bulk*) sampel menuju sekitar fiber. Untuk sampel gas, arus alami udara (konveksi) biasanya mampu untuk mempercepat kesetimbangan analit volatil, tetapi untuk matriks cair, teknik agitasi lebih efisien, seperti mempercepat aliran sampel, pergerakan fiber atau vial, pengadukan, atau sonikasi, diperlukan untuk mengurangi efek penipisan daerah di sekitar fiber sebagai akibat difusi lambat transport analit melalui lapisan stasioner cairan yang melingkupi fiber (Pawliszyn, 1997).

Pada mode ekstraksi *headspace* (Gambar 3B), analit diekstrak dari kesetimbangan fase gas dengan sampel. Alasan utama modifikasi ini adalah untuk melindungi fiber dari efek merugikan matriks sampel,

seperti adanya zat yang bersifat nonvolatil dan memiliki berat molekul tinggi (misalnya asam humat dan protein). Modifikasi ini juga dapat menyesuaikan dengan modifikasi matriks (seperti pengaturan pH) tanpa mempengaruhi fiber. Pada sistem dengan sampel cair dengan mode *headspace*, sejumlah analit terekstrak pada pelapis fiber tidak bergantung pada posisi fiber (pada fase gas atau cair); untuk itu, sensitivitas dari teknik *headspace* sama dengan teknik ekstraksi langsung selama jumlah/volum kedua fase sama. Sama juga ketika tidak ada *headspace* yang digunakan dalam ekstraksi langsung, perbedaan sensitivitas signifikan hanya mungkin terjadi pada analit yang sangat volatil. Jadi pemilihan mode *sampling* memiliki pengaruh yang signifikan pada kinetika ekstraksi. Ketika fiber berada pada posisi *headspace*, maka analit akan dilepaskan dari *headspace* terlebih dahulu, baru diikuti oleh ekstraksi tidak langsung (Pawliszyn, 1997).

Pada mode ekstraksi ketiga (SPME dengan proteksi membran, Gambar 3C), fiber terpisah dari sampel dengan adanya membran selektif, yang hanya dapat dilalui oleh analit, tetapi menghalangi pengganggu untuk masuk. Tujuan utama penggunaan membran penghalang ini adalah untuk melindungi fiber dari efek negatif senyawa dengan berat molekul tinggi dan sampel yang sangat kotor. Meskipun memiliki tujuan yang sama dengan mode *headspace*, proteksi membran dapat digunakan untuk analisis senyawa yang kurang volatil. Proses ekstraksinya lebih lambat dibandingkan ekstraksi langsung karena analit harus berdifusi melalui

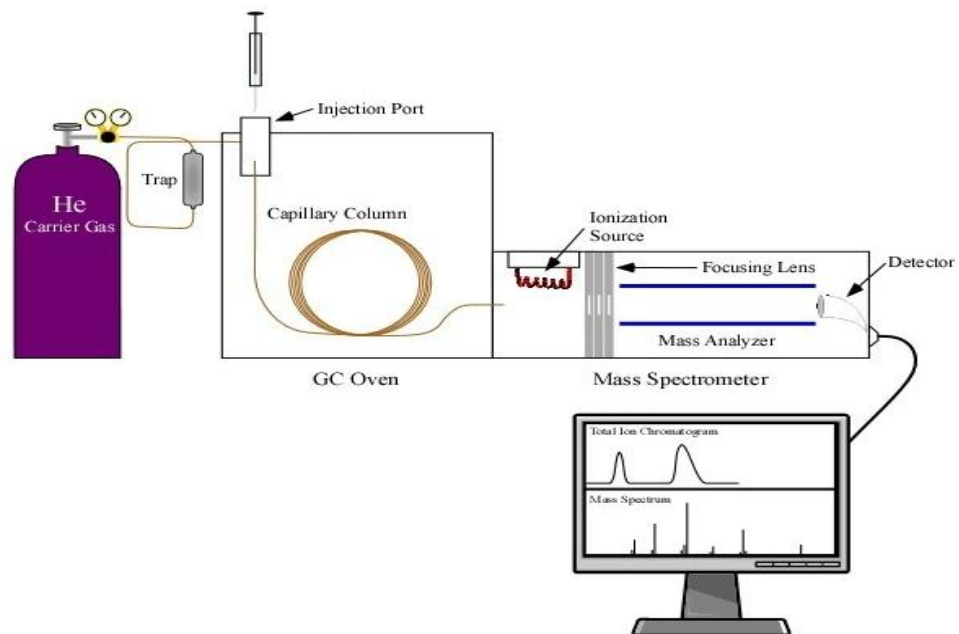
membran sebelum mencapai *coating*. Penggunaan membran tipis dan peningkatan suhu ekstraksi dapat mempercepat waktu ekstraksi (Pawliszyn, 1997).

Teknik SPME telah digunakan secara luas untuk preparasi sampel cair, seperti yang telah dilakukan oleh King *et al.* (2001) pada penentuan PAHs, Rinawati dkk. (2008) pada monitoring air Laut Pelabuhan Panjang, Santana *et al.* (2009) pada ekstraksi sampel lingkungan, dan Snow (2010) pada ekstraksi sampel cair dengan analisis GC. Selain itu, teknik SPME juga telah dikembangkan untuk preparasi sampel sedimen, seperti yang telah dilakukan oleh Cam *et al.* (2000), King *et al.* (2001), dan Topal (2011) pada penentuan PAHs dalam sedimen dengan analisis GC-MS. Dengan rujukan beberapa jurnal tersebut, penelitian ini akan menggunakan teknik SPME untuk preparasi sampel air dan sedimen dari hutan mangrove Kota Bandar Lampung sebelum dianalisis lebih lanjut dengan menggunakan GC-MS.

2. *Gas Chromatography-Mass Spectroscopy (GC-MS)*

PAHs umumnya dianalisis menggunakan GC-MS, dengan memanfaatkan volatilitas yang tinggi senyawa PAHs dan pelarut yang digunakan pada proses ekstraksi sehingga dapat diubah menjadi gas dalam perangkat GC-MS.

Instrumen alat ini terdiri dari tempat menginjeksi sampel, ruang pengion, pengumpul ion, penguat sinyal dan rekorder. Perangkat GC-MS (Gambar 4) pada dasarnya merupakan paduan perangkat GC, yang berperan untuk memisahkan komponen yang ada dalam suatu sampel, dan perangkat MS yang berperan sebagai detektor (Interscience, 2008). Komponen penting dalam kromatografi gas adalah tangki pembawa gas yang dilengkapi dengan pengatur tekanan, tempat injeksi sampel, kolom, detektor yang dilengkapi thermostat, amplifier dan rekorder.



Gambar 4. Perangkat GC-MS.

Proses analisis yang terjadi adalah sebagai berikut: sampel diuapkan dan didorong menuju ruang pengion yang akan menghasilkan ion-ion bermuatan positif dan molekul dipisahkan dalam bentuk ionnya, ion positif masuk ke daerah penganalisis massa dan akibat medan magnet

yang menyebabkan lintasan menjadi melengkung, fragmen akan bergerak cepat menuju celah keluar dengan cara memvariasikan potensial akselerasi atau kekuatan medan magnet yang akan dicatat oleh rekorder (Interscience, 2008).

Sebagai fase gerak digunakan gas, yang berfungsi sebagai gas pembawa/pengangkut cuplikan dari kolom menuju detektor, gas tersebut haruslah inert dan murni, gas pembawa yang sering digunakan adalah nitrogen, hidrogen, helium, dan argon. Kolom kromatografi terdiri dari tiga bagian yaitu wadah luar, isi kolom yang terdiri dari padatan pendukung dan fasa cairan (Interscience, 2008).

Spektrum massa merupakan rangkaian puncak-puncak yang bervariasi tingginya. Puncak paling tinggi disebut *base peak*, pola fragmentasi dalam bentuk deretan garis, puncak pendek dan kecil yang disebut isotop. Bentuk spektrumnya tergantung dari sifat molekul, potensial ionisasi, mudah tidaknya sampel itu menguap, dan konstruksi alat. Untuk menghasilkan spektrum massa, dalam proses ionisasi berkas elektron yang ditembakkan ke molekul senyawa minimal 8-12 eV. Semakin besar energi berkas elektron yang diberikan maka intensitas ion molekular makin kecil karena kelebihan energi yang diterima dipergunakan untuk berfragmentasi menjadi massa-massa yang lebih kecil. Untuk molekul dengan jumlah atom-atom yang besar, jumlah ion-ion positif yang dihasilkan juga besar. Massa ion bermanfaat untuk mengidentifikasi

senyawa. Intensitas dari puncak ion molekular tergantung pada kestabilan ion yang terbentuk. Kestabilan dari ion dipengaruhi oleh struktur dan ini tercermin pada molekul. Puncak yang paling tinggi dari spektrum massa disebut *base peak*. Spektrum massa fragmen-fragmen yang kecil berasal dari tumbukan-tumbukan elektron dengan molekul induk. Berkas elektron dengan energi 70 eV akan memecah ion molekular menjadi fragmen-fragmennya. Kelimpahan ion-ion dinyatakan dalam % dari *base peak* atau jumlah total dari ion yang dihasilkan. Sangat berguna bagi kita untuk mengetahui kejadian-kejadian dimana elektron-elektron bertumbukan dengan sumber ion pada saat energi dinaikan. Mula-mula potensial berkisar 8-12 eV dimana ion-ion mulai terbentuk, ion ini dikenal dengan ion molekular atau ion induk, dengan naiknya potensial ikatan-ikatan maka ion induk akan terfragmentasi lebih lanjut. Biasanya spektrum massa dioperasikan pada 70 eV, suatu nilai yang cukup untuk memutuskan semua ikatan. Setiap komponen memberikan rangkaian fragmentasi yang spesifik dan disebut pola fragmentasi. Pola fragmentasi merupakan deretan garis. Puncak-puncak yang kelimpahan kecil disebut puncak isotop. Instrumen beresolusi tinggi dapat memberikan informasi tentang defek massa. Misalkan perbedaan antara atom dan molekul dan semua nilai nominal. Puncak-puncak yang lebih besar dari puncak normal sehingga saling tumpang tindih dalam spektrometer biasa dapat diamati dengan spektrometer massa resolusi tinggi. Hal ini disebabkan oleh adanya ion metastabil yang terbentuk dalam sumber ion yang spontan terdekomposisi selama dalam lintasannya (Mariska, 2011).

Kromatografi gas yang dipasangkan dengan spektroskopi massa adalah suatu peralatan serba guna untuk tujuan pemisahan, analisis kualitatif dan kuantitatif analit senyawa organik dan gas permanen. Dengan memadukan sensitivitas dan kekuatan pemisahan tinggi, campuran yang kompleks pun dapat dianalisis. Informasi yang didapatkan dapat digunakan untuk mendeteksi pengotor, mengontrol kontaminan, dan pengembangan suatu metode, seperti proses pembuatan semikonduktor (Royal Philips, 2013).

Beberapa penelitian berikut menggunakan GC-MS sebagai teknik analisis sampel lingkungan, yaitu: King *et al.* (2001) pada penentuan PAHs, karakterisasi kimia dan mikrobiologi pada sedimen mangrove setelah terjadi tumpahan minyak besar di Teluk Guanabara Brazil (Souza *et al.*, 2005), Rinawati dkk. (2008) pada monitoring air Laut Pelabuhan Panjang, Santana *et al.* (2009) pada ekstraksi sampel lingkungan, penentuan sumber PAHs pada sedimen perairan tropis Asia (Saha *et al.*, 2009), Snow (2010) pada ekstraksi sampel cair dengan analisis GC, sumber PAHs pada sedimen mangrove di Sungai Kemaman Malaysia (Tahir *et al.*, 2011), sumber pencemaran PAHs pada sedimen perairan Tuanku Abdul Rahman National Park Malaysia (Elias *et al.*, 2011), *fingerprint* PAHs pada sedimen mangrove di Perairan Pichavaram India (Ranjan *et al.*, 2012). Dengan begitu banyaknya referensi jurnal yang ada, maka penelitian ini akan menggunakan teknik GC-MS untuk menganalisis PAHs pada perairan dan sedimen hutan mangrove Kota Bandar Lampung.

3. Validasi Metode

Validasi metode analisis adalah suatu tindakan penilaian terhadap parameter tertentu, berdasarkan percobaan laboratorium, untuk membuktikan bahwa parameter tersebut memenuhi persyaratan untuk penggunaannya (Harmita, 2004). Beberapa parameter analisis yang harus dipertimbangkan dalam validasi metode analisis adalah sebagai berikut:

3.1 Kecermatan (Akurasi)

Kecermatan adalah ukuran yang menunjukkan derajat kedekatan hasil analisis dengan kadar analit yang sebenarnya. Kecermatan dinyatakan sebagai persen perolehan kembali (*% recovery*) analit yang ditambahkan. Kecermatan ditentukan dengan dua cara yaitu metode simulasi (*spiked-placebo recovery*) dan metode penambahan baku (*standard addition method*). Dalam metode simulasi, sejumlah analit bahan murni (senyawa pembanding kimia CRM atau SRM) ditambahkan ke dalam campuran bahan pembawa sediaan farmasi (*plasebo*) lalu campuran tersebut dianalisis dan hasilnya dibandingkan dengan kadar analit yang ditambahkan (kadar yang sebenarnya). Dalam metode penambahan baku, sampel dianalisis lalu sejumlah tertentu analit yang diperiksa ditambahkan ke dalam sampel dicampur dan dianalisis lagi. Selisih kedua hasil

dibandingkan dengan kadar yang sebenarnya (AOAC, 2012).

Persyaratan % *recovery* dapat dilihat pada Tabel 1 .

$$\% \text{ Perolehan kembali} = \frac{C_F - C_A}{C^*_A} \times 100\% \quad (1)$$

dimana: C_F = konsentrasi total sampel yang diperoleh dari pengukuran, C_A = konsentrasi sampel sebenarnya, dan C^*_A = konsentrasi analit yang ditambahkan.

Tabel 1. Persyaratan presisi dan % *recovery*

Analit (%)	Rasio analit	Unit	RSD (%)	<i>Recovery</i> (%)
100	1	100%	1,3	98 – 102
10	10^{-1}	10%	1,9	98 – 102
1	10^{-2}	1%	2,7	97 – 103
0,1	10^{-3}	0,1%	3,7	95 – 105
0,01	10^{-4}	100 ppm (mg/kg)	5,3	90 – 107
0,001	10^{-5}	10 ppm (mg/kg)	7,3	80 – 110
0,0001	10^{-6}	1 ppm (mg/kg)	11	80 – 110
0,00001	10^{-7}	100 ppb ($\mu\text{g/kg}$)	15	80 – 110
0,000001	10^{-8}	10 ppb ($\mu\text{g/kg}$)	21	60 – 115
0,0000001	10^{-9}	1 ppb ($\mu\text{g/kg}$)	30	40 – 120

Sumber: AOAC (2012)

3.2 Keseksamaan (Presisi)

Keseksamaan adalah ukuran yang menunjukkan derajat kesesuaian antara hasil uji individual, diukur melalui penyebaran hasil individual dari rata-rata menggunakan prosedur yang diterapkan secara berulang pada beberapa *sampling* sampel yang homogen.

Presisi dinyatakan sebagai *Standar Deviation* (SD) atau *Relative Standar Deviasi* (RSD). Kriteria seksama diberikan jika metode memberikan *Relative Standar Deviasi* kurang dari atau sama dengan 2%. Akan tetapi kriteria ini sangat fleksibel tergantung pada konsentrasi analit yang diperiksa, jumlah sampel, dan kondisi laboratorium. Dari penelitian dijumpai bahwa koefisien variasi meningkat dengan menurunnya kadar analit yang dianalisis (Harmita, 2004). Persyaratan *Relative Standar Deviasi* (RSD) untuk uji keseksamaan (presisi) dapat dilihat pada Tabel 1.

$$SD = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (2)$$

$$RSD = \frac{SD}{\bar{x}} \times 100 \% \quad (3)$$

3.3 Linearitas

Linearitas adalah kemampuan untuk mendapatkan hasil pengukuran yang proporsional terhadap konsentrasi analit pada sampel dalam rentang tertentu, baik secara langsung ataupun secara transformasi matematik (Harmita, 2004). Linearitas secara matematis dinyatakan sebagai persamaan garis linier seperti terlihat pada Persamaan 4, dengan a adalah intersep (Persamaan 5), b adalah *slope* (Persamaan 6), dan r adalah koefisien korelasi (Persamaan 7) (Miller dan Miller, 2010).

$$y = a + bx \quad (4)$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x} \quad (5)$$

$$b = \frac{\sum_i [(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2} \quad (6)$$

$$r = \frac{\sum_i [(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]}{\{[\sum_i (x_i - \bar{x})^2][\sum_i (y_i - \bar{y})^2]\}^{1/2}} \quad (7)$$

3.4 Batas Deteksi dan Batas Kuantitasi

Batas Deteksi (BD) atau *Limit of Detection* (LoD) adalah konsentrasi terkecil analit dalam sampel yang dapat terdeteksi dan masih memberikan respon signifikan dibandingkan dengan blanko. Batas Kuantitasi (BK) atau *Limit of Quantitation* (LoQ) adalah konsentrasi terkecil analit dalam sampel yang masih dapat memenuhi kriteria cermat dan seksama (Harmita, 2004).

Menurut Miller dan Miller (2010), batas deteksi dan kuantitasi dapat dihitung dari kurva kalibrasi dengan menggunakan simpangan baku garis regresi ($S_{y/x}$) dan intersep (a). LoD dan LoQ dirumuskan sebagai berikut:

$$LoD = a + 3S_{y/x} \quad (8)$$

$$LoQ = a + 10S_{y/x} \quad (9)$$

$$\text{dengan: } S_{y/x} = \left(\frac{\sum (y_i - \hat{y})^2}{(n-2)} \right)^{1/2} \quad (10)$$

III. METODE PENELITIAN

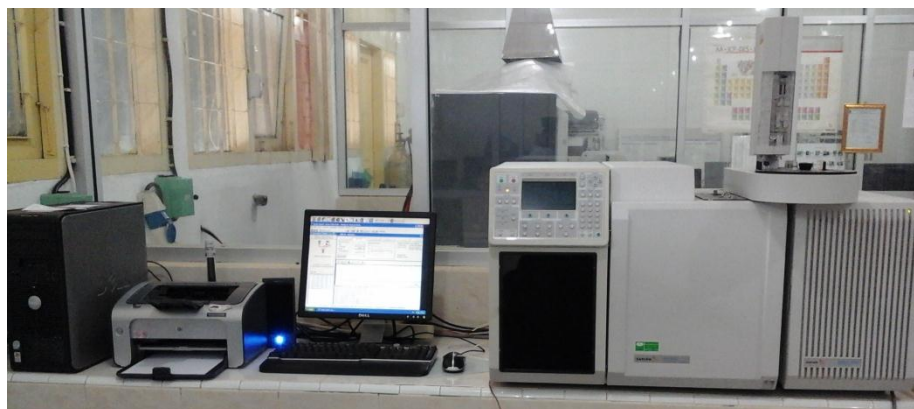
A. Waktu dan Tempat Penelitian

Penelitian ini dilaksanakan selama lima bulan, yaitu pada bulan Februari hingga Juli 2016 bertempat di Laboratorium Terpadu dan Sentra Inovasi Teknologi (LT-SIT) Universitas Lampung dan Laboratorium Uji Akademi Kimia Analisis (AKA) Bogor.

B. Alat dan Bahan

1. Alat-alat yang digunakan

Alat-alat yang digunakan pada penelitian ini antara lain: SPME, perangkat GC-MS (GC VARIAN CP-3800 dengan detektor MS VARIAN Saturn 2200) yang dilengkapi *software* VARIAN WS *workstation* (Gambar 5), GC-MS Agilent 200 Series AA (Gambar 29), *Vandorn Sampler* untuk mengambil sampel air, *Ekman Dredge* untuk mengambil sampel sedimen, neraca analitik, *hot plate stirrer*, batang pengaduk PTFE, *ice box*, termometer, dan peralatan gelas.



Gambar 5. Perangkat GC-MS (GC VARIAN CP-3800 dengan detektor MS VARIAN Saturn 2200) yang dilengkapi *software* VARIAN WS workstation.

2. Bahan-bahan yang digunakan

Bahan-bahan digunakan pada penelitian ini antara lain: standar PAHs (daftar senyawa terdapat pada Tabel 2) produksi Sigma-Aldrich Co., isooktan *p.a.*, metanol *p.a.*, aseton *p.a.*, heksana *p.a.*, kertas saring GFC (*Glass Fiber Type C*), dan *ultra pure water*.

Tabel 2. Kandungan senyawa pada standar PAHs

PAHs	CAS Number	Percent Purity
<i>Anthracene</i>	120-12-7	99,4
<i>Benzo(a)Anthracene</i>	56-55-3	99,5
<i>Benzo(a)Pyrene</i>	50-32-8	99,3
<i>Benzo(e)Pyrene</i>	192-97-2	97,1
<i>Chrysene</i>	218-01-9	99,9
<i>Fluoranthene</i>	206-44-0	98,4
<i>Perylene</i>	198-55-0	99,9
<i>Phenanthrene</i>	85-01-8	99,0
<i>Pyrene</i>	129-00-0	91,4
<i>Triphenylene</i>	217-59-4	99,9

C. Prosedur Penelitian

1. Pengambilan Sampel

Sampel air dan sedimen diambil dari lokasi hutan mangrove Kota Bandar Lampung di sekitar Pulau Pasaran (Gambar 6). Pada saat sampel diambil, maka ditentukan pula titik koordinat (*latitude* dan *longitude*) lokasi tersebut menggunakan aplikasi android *One Touch Location*.



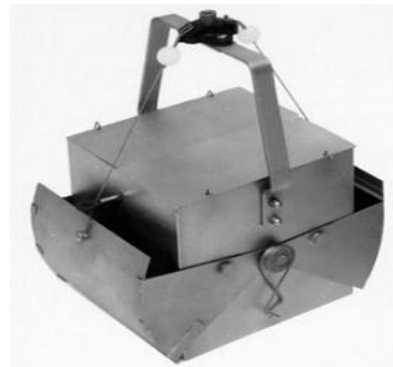
Gambar 6. Lokasi *sampling*.

Sampel air dikumpulkan menggunakan *Vandorn Sampler* (Gambar 7) sedangkan sampel sedimen diambil menggunakan *Ekman Dredge* (Gambar 8). Titik *sampling* sampel air dan sedimen ditentukan dengan menggunakan desain *sampling judgmental sampling*, yaitu pengambilan sampel lingkungan berdasarkan pada pilihan subjektif

peneliti. Dalam hal ini dipilih daerah yang diperkirakan mengandung kontaminan lebih dominan, tentu setelah dilakukan investigasi lokasi (Zhang, 2007).



Gambar 7. *Vandorn Sampler.*



Gambar 8. *Ekman Dredge.*

Sampel air dan sedimen yang didapatkan, lalu dimasukkan ke dalam botol kaca steril dan disimpan pada *ice box* kemudian dibawa menuju laboratorium untuk preparasi dan analisis lebih lanjut.

2. Ekstraksi Sampel Air

Sebelum diekstraksi, sampel air terlebih dahulu disaring menggunakan kertas saring GFC (*Glass Fiber Type C*). Setelah itu diekstraksi menggunakan SPME Supelco dengan fiber PDMS 100 μm yang dikondisikan dengan cara diletakkan pada bagian injektor panas GC-MS selama 0,5-3 jam. Proses SPME dilakukan dengan cara sebagai berikut: pengkondisian (5 ml *ultra pure water* dimasukkan dalam vial

10 ml dan ditutup menggunakan sekat PTFE, dilakukan pengadukan menggunakan batang pengaduk PTFE, dilanjutkan dengan ekstraksi 5 ml sampel dengan cara yang sama. Kesetimbangan proses SPME didapatkan dengan cara ekstraksi langsung atau *headspace* dengan tetap melakukan pengadukan dan menjaga suhu tetap konstan untuk waktu tertentu, selama analit terjerap pada fase diam fiber tersebut. Setelah ekstraksi selesai, fiber didesorpsi termal selama 60 menit ke dalam bagian injektor GC (Rinawati dan Yuwono, 2015).

3. Ekstraksi Sampel Sedimen

Sampel sedimen basah dikeringkan dengan cara dikeringanginkan selama semalam, lalu ditimbang hingga didapatkan berat konstan sebesar 2 gram. Setelah itu sampel dihaluskan untuk menghilangkan bebatuan, kemudian dimasukkan dalam *vial*. Sampel ditambahkan dengan standar PAHs yang telah dilarutkan dalam aseton. Kemudian sampel diekstraksi menggunakan SPME dengan teknik *headspace*. Setelah ekstraksi selesai, fiber didesorpsi termal selama 60 menit ke dalam bagian injektor GC (Topal, 2011).

4. Analisis PAHs menggunakan GC-MS

PAHs dianalisis menggunakan GC-MS (GC VARIAN CP-3800 dengan detektor MS VARIAN Saturn 2200) yang dilengkapi *software*

VARIAN WS *workstation*. Gas pembawa adalah helium dan kolom kapiler yang digunakan adalah VF-1ms. Kondisi pengoperasian GC-MS adalah: potensial ionisasi 70 eV dengan suhu awal 200 °C dan voltase pemercepat elektron pada 2.000 eV. Suhu bagian injektor dijaga pada 300°C dan suhu kolom diatur pada 50 °C selama 2 menit, kemudian diprogram pada 60°C/menit hingga 300 °C, dan dijaga selama 15 menit. Puncak pada kromatogram yang dihasilkan dibandingkan dengan waktu retensi standar dan spektrum massanya.

Pada penelitian ini akan dicatat 10 jenis PAHs pada *selected ion monitoring* (SIM) mode *m/z* 178 (*phenanthrene* [Phe] dan *anthracene* [Anth]), 202 (*fluoranthene* [Fluo] dan *pyrene* [Pyr]), 228 (*benz(a)anthracene* [BaA], *chrysene* [Chry], dan *triphenylene* [Tri]), 252 *benzo(e)pyrene* [BeP], *benzo(a)pyrene* [BaP], *perylene* [Pery]).

5. Validasi Metode

5.1 Penentuan Akurasi dan Presisi

Untuk menentukan ketepatan dan ketelitian maka sampel air *spiked* dengan larutan standar pada konsentrasi 20 ppb, sampel kemudian diaduk, dan larutan dibiarkan selama 24 jam pada suhu 4°C untuk memungkinkan senyawa standar berinteraksi dengan matriks sampel. Kemudian sampel diekstraksi dengan

menggunakan SPME dengan kondisi optimum yang sudah diperoleh. Dilakukan juga hal yang sama untuk standar tanpa sampel, dan sampel tanpa standar. Analisis dilakukan tiga kali ulangan. Untuk ketelitian metode senyawa standar dilakukan tiga kali ulangan (Rinawati dkk., 2008).

5.2 Linearitas

Sebanyak tiga replika pengujian sampel dengan penambahan seri larutan standar PAHs diekstraksi SPME dan dianalisis dengan GC-MS (Poulain *et al.*, 2014). Seri larutan standar untuk pengujian kuantitatif sampel air adalah 20 ppb, 40 ppb, dan 80 ppb. Seri larutan standar untuk pengujian kuantitatif sampel sedimen adalah 1 ppm, 3 ppm, dan 5 ppm. Kemudian ditentukan linieritas kurva kalibrasi larutan standar dengan melihat nilai koefisien korelasi (r) menggunakan persamaan regresi linear.

5.3 Penentuan Batas Deteksi dan Batas Kuantitasi

Menggunakan hasil pada penentuan linearitas metode, selanjutnya dihitung LoD dan LoQ metode dihitung menurut Miller dan Miller (2010), dengan menggunakan simpangan baku garis regresi ($S_{y/x}$) dan kemiringan garis (b). Batas deteksi dan kuantitasi dapat dihitung menggunakan Persamaan 8 dan Persamaan 9.

V. SIMPULAN DAN SARAN

A. Simpulan

Validasi metode SPME tandem GC-MS pada penentuan PAHs menunjukkan metode tersebut mempunyai keberulangan yang baik dengan % RPD = 1,89-16,49 %, nilai akurasi yang baik dengan % perolehan kembali (% *recovery*) = 80,62-95,21 %, linearitas dengan koefisien korelasi = 0,984-1, nilai *Limit of Detection* (LoD) adalah 0,5-23,479 ppb, dan *Limit of Quantitation* (LoQ) sebesar 1,658-78,265 ppb.

Aplikasi metode analisis tersebut menunjukkan bahwa senyawa PAHs yang terdeteksi pada air dan sedimen di beberapa lokasi perairan hutan mangrove Kota Bandar Lampung adalah: *naphthalene*, *phenanthrene*, *anthracene*, *fluoranthene*, *pyrene*, *benzo(a)anthracene*, dan *chrysene*. Kadar PAHs total pada sampel air berkisar dari 11,377-231,768 ppb dan hasil *screening* awal sampel sedimen berkisar dari 534,677-1.220,2 ppm.

Penentuan sumber kontaminan PAHs pada perairan dan sedimen menggunakan metode *diagnostic ratio* menghasilkan data bahwa sumber dominan pencemaran PAHs yang terdapat di hutan mangrove Kota Bandar Lampung adalah berasal dari

campuran sumber petrogenik (produk minyak) dan sumber pirolisis (pembakaran bahan organik dan pembakaran berbahan bakar minyak).

B. Saran

Penelitian selanjutnya disarankan menggunakan standar yang mengandung seri senyawa PAHs lengkap (16 jenis senyawa PAHs menurut EPA), sehingga dapat dibuat profil yang lebih lengkap untuk mewakili jenis dan jumlah senyawa pada lokasi *sampling*. Selain itu perlu juga dilakukan modifikasi metode untuk ekstraksi senyawa PAHs dari matriks sampel sedimen menggunakan teknik SPME atau teknik *green analytical chemistry* lainnya.

Penelitian selanjutnya juga direkomendasikan untuk mengambil sampel biota yang hidup pada lokasi *sampling*, agar diketahui faktor bioakumulasi yang terjadi. Hal ini penting karena hasil penelitian menunjukkan bahwa kadar senyawa PAHs sudah melebihi ambang batas. Dan oleh sebab itu pula, maka diharapkan kepada pihak yang berwenang dalam pengelolaan hutan agar dapat segera melakukan rehabilitasi agar efek negatif dari akumulasi senyawa PAHs (seperti: keracunan, mutagenik, dan karsinogenik) tidak terjadi pada penduduk di sekitar hutan mangrove Kota Bandar Lampung.

DAFTAR PUSTAKA

- Abdel-Shafy, H.I. and Mansour, M.S.M. 2016. A review on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egyptian Journal of Petroleum*. 25, 107-123.
- Adame, M.F. and Lovelock, C.E. 2010. Carbon and nutrient exchange of mangrove forests with the coastal ocean. *Hydrobiologia*. 663, 23-50.
- Ahmad, F. 2012. Kandungan Senyawa Polisiklik Aromatik Hidrokarbon (PAH) di Teluk Jakarta. *Ilmu Kelautan*. 17, 4, 199-208.
- ANTARA. 2008. *Hutan Mangrove Perairan Bandar Lampung*. www.antaraneews.com. Diakses pada tanggal 10 Oktober 2015.
- AOAC. 2012. Guidelines for Standard Method Performance Requirements Appendix F. 1-17.
- Apeti, D.A., Lauenstein, G.G., Christensen, J.D., Kimbrough, K., Johnson, W.E., Kennedy, M. and Grant, K.G. 2010. A historical assessment of coastal contamination in Birch Harbor, Maine based on the analysis of mussels collected in the 1940s and the Mussel Watch Program. *Mar. Poll. Bull.* 60(5), 732-42.
- Arief, A. 2003. *Hutan Mangrove: Fungsi dan Manfaatnya*. Kanisius. Yogyakarta.
- Augustine, D. 2008. Akumulasi Hidrokarbon Aromatik Polisiklik (PAH) dalam Kerang Hijau (*Perna viridis L.*) di Perairan Kamal Muara, Teluk Jakarta. (Skripsi). Institut Pertanian Bogor. Bogor.

- Bayen, S. 2012. Occurrence, bioavailability and toxic effect of trace metals and organic contaminants in mangrove ecosystems: A review. *Environmental International*. 48, 84-101.
- Bernard, D., Pascaline, H., and Jeremie, J.J. 1996. Distribution and origin of hydrocarbons in sediments from lagoons with fringing mangrove communities. *Mar. Pollution Bulletin*. 32, 10, 734-739.
- Blumer, M. 1976. Polycyclic Aromatic Compounds in Nature. *Scientific American*. 234, 34-45.
- Boffetta, P., Jourenkova, N., and Gustavsson, P. 1997. Cancer risk from occupational and environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons. *Cancer Causes Control*. 8, 444-472.
- Boonyatumanond, R., Wattayakorn, G., Togo, A., and Takada, H., 2006. Distribution and origins of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in riverine, estuarine, and marine sediments in Thailand. *Marine Pollution Bulletin*. 52, 942-956.
- Budzinski, H., Jones, I., Bellocq, J., Pierard, C., and Garrigues, P. 1997. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde Estuary. *Marine Chemistry*. 58, 85-97.
- Cam, D., Gagni, S., Meldolesi, L., and Galletti, G. 2000. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediment Using Solid-Phase Microextraction with Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Journal of Chromatography Science*. 38.
- Clemons, J.H., Allan, L.M., Marvin, C.H., Wu, Z., McCarry, B.E., and Bryant, D.W. 1998. Evidence of Estrogen and TCCD Like Activities in Crude and Fractionated Extracts of PM10 Air Particulate Material using in Vitro Gene Expression Assays. *Environmental Science & Technology*. 32, 1853-1860.
- Coelho, E., Ferreira, C., and Almeida, C.M.M. 2008. Analysis of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons by SPME-GC-FID in environmental and tap waters. *J.Braz.Chem.Soc*. 19(6), 1084-1097.

- Dominguez, C., Sarkar, S.K., Bhattacharya, A., Chatterjee, M., Bhattacharya, B.D., Jover, E., Albaiges, J., Bayona, J.M., Alam, M.A., and Satpathy, K.K. 2010. Quantification and Source Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Core Sediments from Sundarban Mangrove Wetland, India. *Arch Environ Contam Toxicol.* 59(1), 49-61.
- Duke, N. C., 1992. *Mangrove floristics and biogeography*. In Robertson, A. I., Alongi, D. M. (eds.). *Tropical Mangrove Ecosystems*. Washington, D.C.: Coastal and Estuarine Studies Series. American Geophysical Union. 329 pp, 63-100.
- Edward. 2014. Senyawa polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH) dalam air laut di Teluk Jakarta. *Depik.* 3(3), 207-215.
- Edward dan Rahman, A. 2003. Kandungan Hidrokarbon Minyak Bumi pada Sedimen di Perairan Raha Kabupaten Muna, Sulawesi Tenggara. *Prosiding Seminar Nasional Perikanan Indonesia.* 4.
- Elias, M.S., Wood, A.K., Hashim, Z., Hamzah, M.S., Rahman, S.A., and Salim, N.A.A. 2011. Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Pollution in Marine Sediment from Tuanku Abdul Rahman National Park, Sabah. *The Malaysian Journal of Analytical Sciences.* 15(2), 295-302.
- Harmita. 2004. Petunjuk Pelaksanaan Validasi Metode dan Cara Perhitungannya. *Majalah Ilmu Kefarmasian.* 1(3): 119-122.
- Head, I.M. and Swannell, R.P.J. 1999. Bioremediation of petroleum hydrocarbon contaminants in marine habitats. *Current Opinion in Biotechnology.* 10, 234-239.
- Hoffman, E.J., Latimer, J.S., Mills, G.L., and Quinn, J.G. 1982. Petroleum Hydrocarbons in Urban Runoff from a Commercial Land use Area. *Journal Water Pollut. Control Fed.* 54, 1517-1525.
- Huiyong, W. 2010. Novel improvements on the analytical chemistry of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their metabolites. (Dissertation). University of Central Florida.

- Hutchings, P. and Saenger, P. 1987. *Ecology of Mangrove Aust, Eco. Series*. University of Queensland Press St Lucia. Quesland.
- IARC. 1984. Polynuclear Aromatic Compounds. Part 3: Industrial Exposures to Aluminum Production, Coal Gasification, Coke Production, and Iron and Steel Founding. *IARC Monogr Eval Carcinog Risks Hum.* 34, 1–219.
- IARC. 1985. Polynuclear Aromatic Compounds. Part 4: Bitumens, Coal-Tars and Derived Products, Shale Oils and Soots. *IARC Monogr Eval Carcinog Risks Hum.* 35, 1–271.
- IARC. 1987. Overall evaluations of carcinogenicity: an updating of IARC monographs 1–42. *IARC Monogr Eval Carcinog Risks Hum Suppl.* 7, 1–440.
- Indrayuni, D.A.B. 2014. *Pengelolaan Lansekap Wilayah Pesisir*. bempertanianudayana.blogspot.com. Diakses pada tanggal 10 Oktober 2015.
- Interscience. 2008. GC Basic Principles. www.interscience.wiley.com. Diakses pada tanggal 10 Oktober 2015.
- Ke, L., Yu, K.S.H., Wong, Y.S., and Tam, N.F.Y. 2005. Spatial and vertical distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in mangrove sediments. *Science of the Total Environment.* 340, 177-187.
- Kementerian Lingkungan Hidup dan Kehutanan. 2014. Statistik Kementerian Lingkungan Hidup dan Kehutanan Tahun 2014. www.menlhk.go.id. Diakses pada tanggal 20 September 2016.
- Khozanah. 2013. Konsentrasi dan Distribusi Senyawa Polisiklik Aromatik Hidrokarbon (PAH) di Perairan Lombok, NTB. *Oseanologi dan Limnologi di Indonesia.* 40(1), 99-107.
- King, A.J., Readman, J.W., and Zhou, J.L. 2001. The Application of Solid-Phase Micro-Extraction (SPME) to the Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). *Environmental Geochemistry and Health.* 25, 69-75.
- Klekowski J, Corredor J.E, Morell J.M, and Dolcastello C.A. 1994. *Petroleum pollution and mutation in mangroves.* 28, 166-169.

- Kusmana, C., Istomo, C., Wibowo, S., Wilarso, B.R., Siregar, T., Tiryam, S., dan Sukardjo. 2008. Manual Silvikultur Mangrove di Indonesia. Korea International Cooperation Agency (KOICA): The Project Rehabilitation Mangrove Forest and Coastal Area Damaged by Tsunami in Aceh. Jakarta.
- Kusmana, C., Takeda, S., and Watanabe, H. 1994. *Litter Production of Mangrove Forest in East Sumatra, Indonesia*. Prosidings Seminar V: Ekosistem mangrove, Jember. 3-6 Agustus 1994: 247-265. Kontribusi MAB Indonesia No. 72-LIPI. Jakarta.
- Liong, S., Upe, A., Noor, A., dan Jawahir, B. 1996. Penentuan Kadar PAHs Sedimen di Perairan Pantai Barat Sulawesi Selatan. Prosiding Hasil-hasil Penelitian PSI-UNHAS Periode 1993-1994 dan 1994-1995. PSL UNHAS. Ujung Pandang. p.185.
- Liu, Y., Chen, L., Zhao, J., Wei, Y., Pan, Z., Meng, X.Z., Huang, Q., and Li, W. 2010. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface soil of Shanghai, China: Concentrations, distribution and sources. *Organic Geochemistry*. 41, 355-362.
- LPP Mangrove. 2008. Lembaga Pengkajian dan Pengembangan Mangrove. <http://lppmangrove.com>. Diakses pada tanggal 10 Oktober 2015.
- Lukitaningsih, E., Sudarmanto, A.B.S., dan Primadesa, L. 2004. Bioakumulasi senyawa hidrokarbon polisyklik aromatik dalam *Panaceus merquensis* dan *Calappa flammea* di perairan laut selatan Jogjakarta. *Majalah Farmasi Indonesia*. 15(3), 110-117.
- MacFarlane, G.R., E.C. Koller, and S.P. Blomberg. 2007. Accumulation and Partitioning of Heavy Metals in Mangrove: A Synthesis of Field-based Studies. *Chemosphere*. 1454-1464.
- Mariska, B. 2011. Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS). <http://bonimariska.blogspot.co.id>. Diakses pada tanggal 10 Oktober 2015.
- Mastrangelo, G., Fadda, E., and Marzia, V. 1996. Polycyclic aromatic hydrocarbons and cancer in man. *Environ Health Perspect*. 104, 1166-1170.

- McGrath, T.E., Wooten, J.B., Geoffrey, W.C., and Hajaliqol, M.R. 2007. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbon from tobacco. *Food Chem Toxicol.* 45, 6, 1039.
- McNair, H.M. and Miller, J.M. 1998. Basic Gas Chromatography. New York. John Willey & Sons.
- Menezes, H.C., Paiva, M.J.N., Santos, R.R., Sousa, L.P., Resende, S.F., Saturnino, J.A., Paulo, B.P., and Cardeal, Z.L. 2013. A sensitive GC/MS method using cold fiber SPME to determine Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in spring water. *Microchemical Journal.* 110, 209-214.
- Miller, J.N. and Miller, J.C. 2010. *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry.* Ashford Colour Press Ltd. UK. 18-125.
- Munawir, K. 2007. Kadar Polisiklik Aromatik Hirokarbon (PAH) dalam Air, Sedimen dan Sampel Biota di Perairan Teluk Klabat Bangka. *Oseanol. Limnol. Indonesia.* 33, 441-453
- Neff, J.M. 1979. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment Source, Fate, and Biological Effects.* Applied Science Publishers LTD. London.
- Negri, E. and La Vecchia, C. 2001. Epidemiology and prevention of bladder cancer. *Eur J Cancer Prev.* 10, 7-14.
- Noor, Y. R., Khazali, M., dan Suryadiputera, N.N. 1999. *Panduan Pengenalan Mangrove di Indonesia.* Ditjen PHKA dan Wetlands Internasional Indonesia Program. Bogor.
- Nugroho, B.A. dan Matiq, S. 2014. Polutan Organik terhadap Ekosistem Mangrove. Universitas Jenderal Soedirman. Purwokerto. Makalah Ekologi Mangrove. 5.
- Pawliszyn, J. 1997. Theory of Solid-Phase Microextraction. *Journal of Chromatographic Science.* 38, 271-275.

- Poulain, M., Geffroy, R.C., Canaff, C., Ruban, V., and Ambles, A. 2014. Quantification of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Retention Pond Waters Using Gas Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. *Austin Chromatogr.* 1(3), 6.
- Qingling, L.I., Xiaoqin, X.U., Sen-Chun, L.F., and Xiaoru, W. 2006. Determination of trace PAHs in sea water and sediment pore-water by SPME-GC/MS. *Science in China Series B: Chemistry.* 49(6), 481-491.
- Ramdahl, T. 1983. Retene-a molecular marker of wood combustion in ambient air. *Nature.* 306, 580-582.
- Ramdine, Gaelle, D., Fichet, M., Louis, S., and Lemoine. 2012. Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments an oyster (*Crassostrea rhizophore*) from mangrove of Guadeloupe: levels, bioavailability, and effects. *Ecotoxicology and Environmental Safety.* 79, 80-89.
- Ranjan, R.K., Routh, J., Ramanathan, A.L., and Klump, J.V. 2012. Polycyclic aromatic hydrocarbons fingerprints in the Pichavaram mangrove-estuarine sediments, southeastern India. *Organic Geochemistry.* 53, 88-94.
- Raza, M., Zakaria, M.P., Hasyim, N.R., Yim, U.H., Kannan, N., and Ha, S.Y. 2013. Composition and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in mangrove sediments of Peninsular Malaysia: indication of anthropogenic input. *Enviros Earth.* 70, 2425-2436.
- Rinawati, Koike, T., Koike, H., Kurumisawa, R., Ito, M., Sakurai, S., Togo, A., Saha, M., Arifin, Z., and Takada, H. 2012. Distribution, source identification, and historical trends of organic micropollutants in coastal sediment in Jakarta Bay, Indonesia. *J Hazard Mater.* 217-218, 208-16.
- Rinawati, Utami, N., dan Simanjuntak, W. 2008. Solid Phase Microextraction untuk monitoring air laut di Pelabuhan Panjang. *Jurnal Sains MIPA.* FMIPA Unila. 14 (2).
- Rinawati dan Yuwono, S.D. 2015. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Mangrove Ecosystem: Distribution, Origin, Level, and Ecological Risk. Research Proposal. Universitas Lampung. Bandar Lampung. 14.

- Rismunandar. 2000. Laju Dekomposisi Serasah Daun *Avicennia marina* pada Berbagai Tingkat Salinitas (Studi Kasus di Kawasan Hutan Mangrove Blanakan, RPH Tegal Tangkil, BKPH Ciasem- Pamanukan, KPH Purwakarta, Perum Perhutani Unit III Jawa Barat).
- Royal Philips. 2013. Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS). Philips Innovation Services. www.innovationservices.philips.com. Diakses pada tanggal 10 Oktober 2015.
- Saber, D., Mauro D., and Sirivedhin, T. 2006. Environmental forensic investigation in sediments near a former manufactured gas plant site. *Environ Forens.* 7, 65–75.
- Saha, M., Togo, A., Mizukawa, K., Murakami, M., Takada, H., Zakaria, M.P., Chiem, N.H., Tuyen, B.C., Prudente, M., Boonyatumanond, R., Sarkar, S.K., Bhattacharya, B., Mishra, P., and Tana, T.S. 2009. Sources of Sedimentary PAHs in Tropical Asian Waters: Differentiation between Pyrogenic and Petrogenic Sources by Alkyl Homolog Abundance. *Marine Pollution Bulletin.* 58, 189-200.
- Sami, F.J. 2009. Kandungan Polisiklik Aromatik Hidrokarbon (PAH) di Wilayah Perairan Teluk Doreri Manokwari. (Skripsi). Universitas Negeri Papua. Manokwari.
- Santana, C.M., Ferrera, Z.S., Padron, M.E.T., and Rodriguez, J.J.S. 2009. Methodologies for the Extraction of Phenolic Compounds from Environmental Samples: New Approaches. *Molecules.* 14, 298-320.
- Setiawan, H. 2011. Potensi Pengembangan Hutan Mangrove. <https://seputarmangrove.wordpress.com>. Diakses pada tanggal 20 September 2016.
- Simoneit, BRT. 2002. Biomass burning - A review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. *Applied Geochemistry.* 17(3), 129-62.
- Snow, N.H. 2010. Theoretical and Practical Comparison of Solid Phase Micro extraction and Liquid-Liquid Extraction with Large Volume Injection for Analysis of Aqueous Samples by Gas Chromatography. *GL Sciences B.V.* 037.

- Souza, M.C.M., Macrae, A., Volpon, A.G.T., Ferreira, P.S., and Hagler, L.C.M. 2005. Chemical and Microbiological Characterization of Mangrove Sediments after a Large Oil-Spill in Guanabara Bay-RJ-Brazil. *Brazilian Journal of Microbiology*. 37, 262-266.
- Tahir, N.M., Fadzil, M.F., Ariffin, J., Maarop, H., and Wood, A.K. 2011. Sources of Polycyclic Hydrocarbons in Mangrove Sediments of Pulau Cik Wan Dagang, Kemaman. *Journal of Sustainability Science and Management*. 6(1), 98-106.
- Tam, N.F.Y., Ke L, Wang, X.H., and Wong Y.S. 2001. Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of mangrove seamps. *Environmental Pollution*. 114, 255-263.
- Tian, Y., Luo, Y.R., Zheng, T.L., Cai, L.Z., Cao, X.X, and Yan, C.L. 2008. Contamination and potential biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in mangrove sediments of Xiamen, China. *Mar. Pollution Bulletin*. 56(6), 1184-91.
- Tomlinson. 1986. Analisis Kandungan Nitrat dan Fosfat pada Sedimen Mangrove yang Termanfaatkan di Kecamatan Mallusetasi Kabupaten Baru. Hasil Penelitian. Situs untuk Konservator Lingkungan. <http://myatols.blogspot.com>. Diakses pada tanggal 10 Oktober 2010.
- Topal, T. 2011. Investigation of Extraction Methodologies for Quntitative Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediments. (Thesis). Middle East Technical University.
- UNEP. 2014. *The Importance of Mangroves to People: A Call to Action*. van Bochove, J., Sullivan, E., Nakamura, T. (Eds). United Nations Environment Programme World Conservation Monitoring Centre. Cambridge. 6.
- Upe, A. 2000. Penentuan Kadar PAHs Sedimen di Perairan Kabupaten Pangkep. *Jurnal Lingkungan dan Pembangunan*. 20. 179.
- Van Metre, P.C., Mahler, B.J., and Wilson, J.T. 2008. PAHs Underfoot: Contaminated Dust from Coal-Tar Sealcoated Pavement is Widespread in the United States. *Environmental Science & Technology*. 43, 20-25.

- Vas, G. and Vekey, K. 2004. Solid-phase microextraction: a powerful sample preparation tool prior to mass spectrometric analysis. *J Mass Spectrum*. 39, 233-254.
- Wiryanawan, B., Marsden, B., Susanto, H.A., Mahi, A.K., Ahmad, M., dan Poespitasari, H. (Editor). 1999. *Atlas Sumberdaya Wilayah Pesisir Lampung*. Kerjasama PEMDA Propinsi Lampung dengan Proyek Pesisir (Coastal Resources Center, University of Rhode Island dan Pusat Kajian Sumberdaya Pesisir dan Lautan, Institut Pertanian Bogor). Bandar Lampung. Indonesia. 109.
- Yunker, M.B., Macdonald, R.W., Vingazan, R., Mitchell, R.H., Goyette, D., and Sylvestre, S. 2002. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH sources and composition. *Org. Geochem*. 33, 489-515.
- Zakaria, M.P. and Mahat, A.A. 2006. Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAHs) in sediments in the Langet Estuary. *Coastal Marine Science*. 30(1), 387-395.
- Zakaria, M.P. and Takada, H. 2007. Case study: Oil spills in the Strait of Malacca, Malaysia, Oil Spill Environmental Forensics. *Academic Press*. Burlington. 489-504.
- Zakaria, M.P., Takada H., Tsutsumi, S., Ohno, K., Yamada, J., Kound, E., and Kumata, H. 2002. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in rivers and estuaries in Malaysia: a widespread input of petrogenic PAHs. *Environ Sci Technol*. 36, 1907-1918.
- Zhang, C.C. 2007. *Fundamentals of Environmental Sampling and Analysis*. New Jersey. A John Wiley & Sons, Inc., Publication. 52-53.
- Zhang, J., Cai, L., Yuan, D. and Chen, M. 2004. Distribution and sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Mangrove surficial sediments of Deep Bay, China. *Marine Poll. Bull*. 49, 479-486.
- Zheng, G.J., Man, B.K.W., Lam, J.C.W., and Lam, M.H.W. 2002. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of a subtropical coastal wetland. *Mar. Pollution Bulletin*. 40, 1210-1214.