

**PENENTUAN SENYAWA POLISIKLIK AROMATIK HIDROKARBON
(PAH) DI PERAIRAN KAWASAN INDUSTRI TELUK LAMPUNG
MENGUNAKAN METODE SPME**

(Skripsi)

Oleh

Rizal Rio Saputra



JURUSAN KIMIA

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM

UNIVERSITAS LAMPUNG

2017

ABSTRAK

PENENTUAN SENYAWA POLISIKLIK AROMATIK HIDROKARBON (PAH) DI PERAIRAN KAWASAN INDUSTRI TELUK LAMPUNG MENGUNAKAN METODE SPME.

Oleh

Rizal Rio Saputra

Telah dilakukan penelitian penentuan senyawa polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH) di perairan kawasan Industri Teluk Lampung menggunakan metode *Solid Phase Microextraction (SPME)*. PAH merupakan senyawa toksik dan karsinogenik yang telah teridentifikasi di kawasan Industri Teluk Lampung. Konsentrasi PAH ditentukan menggunakan *Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS)*. Metode validasi yang dilakukan yaitu linieritas serta limit deteksi dan limit kuantitasi. Hasil analisis menunjukkan beberapa senyawa PAH yang terdeteksi diantaranya fluorena, fenantrena, antrasena, fluoranthena, dan pyrena. Konsentrasi total PAH di lokasi perairan Industri Teluk Lampung ini berada pada rentang 400,961 µg/L – 876,545 µg/L dengan nilai rata-rata 552,087 µg/L. Berdasarkan metode diagnosa rasio sumber senyawa PAH berasal dari pembakaran minyak, pembakaran bahan organik dan limbah minyak.

Kata Kunci : polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH), kawasan Industri Teluk Lampung, *Gas Chromatography-Mass Spectrophotometer*, *Solid Phase Micro Extraction*.

ABSTRACT

THE DETERMINATION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBON (PAH) COMPOUNDS IN THE WATERS OF LAMPUNG BAY INDUSTRIAL ESTATE USING SPME METHOD

By

Rizal Rio Saputra

The study of the determination of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) compounds in the waters of Lampung Bay Industrial Estate has been performed by using *Solid Phase Microextraction method* (SPME) method. PAH is a toxic and carcinogenic compound that has been identified in Lampung Bay Industrial area. The concentration of PAH was determined using *Gas Chromatography-Mass Spectrometry* (GC-MS) by Validation methods is using in this research is linearity and limit of detection and limit of quantitation. The results showed some detected PAH compounds such as fluorena, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, and pyrena. The total concentration of PAH in the waters of Lampung Bay Industry is in the range 400,961 µg/L-876,545 µg/L with an average value of 552,087 µg/L. Based on the diagnostic method, the source ratio of PAH compounds comes from oil burning, organic matter burning and oil waste.

Keywords: polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) compounds, the waters of Lampung Bay Industrial Estate, *Gas Chromatography-Mass Spectrometry* (GC-MS), *Solid Phase Microextraction method*

**PENENTUAN SENYAWA POLISIKLIK AROMATIK HIDROKARBON
(PAH) DI PERAIRAN KAWASAN INDUSTRI TELUK LAMPUNG
MENGUNAKAN METODE SPME**

Oleh

RIZAL RIO SAPUTRA

Skripsi

**Sebagai Salah Satu Syarat Untuk Mencapai Gelar
SARJANA SAINS**

Pada

**Jurusan Kimia
Fakultas Matematika Dan Ilmu Pengetahuan Alam**



JURUSAN KIMIA

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM

UNIVERSITAS LAMPUNG

2017

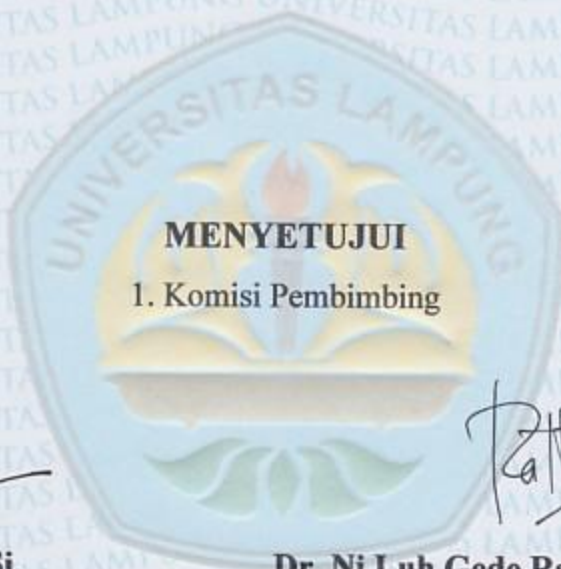
Judul Skripsi : **PENENTUAN SENYAWA POLISIKLIK AROMATIK HIDROKARBON (PAH) DI PERAIRAN KAWASAN INDUSTRI TELUK LAMPUNG MENGGUNAKAN METODE SPME**

Nama Mahasiswa : **Rizal Rio Saputra**

No. Pokok Mahasiswa : 1217011047

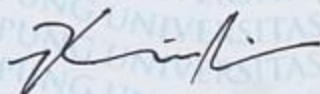
Jurusan : Kimia

Fakultas : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam



MENYETUJUI

1. Komisi Pembimbing



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



Dr. Ni Luh Gede Ratna Juliasih, M.Si.
NIP 19770713 200912 2 002

2. Ketua Jurusan Kimia FMIPA

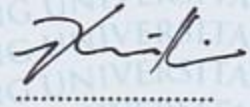


Dr. Eng. Suropto Dwi Yuwono, M.T.
NIP 19740705 200003 1 001

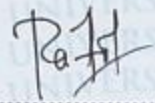
MENGESAHKAN

1. Tim Penguji

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



Sekretaris : **Dr. Ni Luh Gede Ratna Juliasih, M.Si.**



Penguji
Bukan Pembimbing : **Diky Hidayat, M.Sc.**



2. Dekan Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam



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



Tanggal Lulus Ujian Skripsi : **31 Mei 2017**

RIWAYAT HIDUP



Penulis dilahirkan di Kalibening pada tanggal 30 April 1995, merupakan anak kedua dari dua bersaudara dari pasangan Ayahanda Heri dan Ibunda Minarti,S.Pd. Penulis menyelesaikan pendidikan sekolah dasar di SD Negeri 1 Gading Raja, Pedamaran Timur Kabupaten Oki, Sumatera

Selatan pada tahun 2006. Pendidikan sekolah menengah pertama di SMP Negeri 1 Pedamaran Timur, Sumatera Selatan pada tahun 2009. Pendidikan sekolah menengah atas di SMA Negeri 1 Pekalongan, Lampung Timur pada tahun 2012. Pada tahun 2012 penulis terdaftar sebagai mahasiswa Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Lampung melalui jalur Ujian Masuk Lokal (UML).

Selama menjadi mahasiswa, penulis pernah menjadi anggota bidang Sosial dan Masyarakat dan bidang Biro Usaha Mandiri dalam Lembaga kemahasiswaan Himpunan Mahasiswa Kimia (HIMAKI) periode 2014/2015. Pada tahun 2016, penulis juga pernah menjadi asisten praktikum Kimia Analitik.

MOTTO

Lakukan apa yang menurutmu benar, lakukan dengan usaha yang sungguh-sungguh dan dengan niat tulus maka apapun hasilnya kau tidak akan menyesalinya.

Jangan pernah menyalahkan hidup, karena semua sudah diatur dan sudah pada porsinya masing-masing. Percayalah bahwa tak ada niat atau hal yang buruk dari rencana tuhan.

Tak ada yang salah dengan suatu kebaikan yang kita lakukan, jangan pernah berharap timbal baliknya dari sesama manusia, karena sesungguhnya allah maha mengetahui segalanya.

*Kupersembahkan karyaku ini untuk
ayahanda tercinta , mamahanda
tercinta, kakakku tersayang serta calon
pendamping hidupku kelak*

*Dalam kehidupan entah dimanapun itu,
menjadi pribadi yang sederhana dan
mencoba menebar kebaikan kepada
setiap orang adalah kunci kenyamanan
dan ketentraman hidup (Rizal Rio
Saputra)*

*Apapun masalahmu, hadapilah dengan
senyum, sabar dan tawakal menghadapi
kerasnya perjalanan hidup, orang kuat
bukan orang yang berbadan besar atau
apapun itu, tapi orang kuat adalah orang
yang mampu menahan amarahnya serta
sabar dalam menjalani cobaan apapun
itu dan selalu berserah diri kepada-Nya
(Minarti, S. Pd)*

*Jika kamu memperoleh kebaikan,
(niscaya) mereka bersedih hati,
tetapi jika kamu tertimpa bencana,
mereka bergembira karenanya. Jika
kamu bersabar dan bertaqwa, tipu daya
mereka tidak akan menyusahkan kamu
sedikitpun. Sungguh, Allah Maha
meliputi segala apa yang mereka
kerjakan (Q.S. Ali Imran : 120).*

*“Ya” (Lukup). Jika kamu bersabar dan
bertaqwa ketika mereka datang
menyerang kamu dengan tiba-tiba,
niscaya Allah menolongmu dengan lima
ribu malaikat yang memakai tanda (Q.S.
Ali Imran : 125).*

SANWACANA

Alhamdulillahirabbil ‘alamin, puji syukur kehadiran Allah SWT. atas segala nikmat, rahmat, karunia dan hidayah-Nya sehingga Penulis dapat menyelesaikan tugas skripsi ini dengan baik. Sholawat serta salam tak lupa selalu tucurahkan kepada Nabi kita Muhammad SAW. yang telah memberikan penerangan dari jalan keburukan menuju jalan kebaikan yang insyaallah juga selalu kita nantikan syafaatnya di yaumul akhir nanti. Terima kasih kepada ayah tercinta Heriyanto dan ibu tercinta Minarti, S.Pd atas segala kasih sayang yang telah diberikan, terima kasih banyak sudah selalu mendukung dan memberikan nasihat yang akhirnya membuat penulis selalu kuat dalam keadaan apapun hingga akhirnya terselesaikan skripsi ini dengan judul :

Penentuan Senyawa Polisiklik Aromatik Hidrokarbon (PAH) di Perairan Kawasan Industri Teluk Lampung Menggunakan Metode SPME

Penulis telah banyak menerima bantuan dan bimbingan dari berbagai pihak dalam penyusunan skripsi ini. Oleh sebab itu, sebagai wujud rasa hormat, penulis menyampaikan banyak terima kasih kepada :

1. Ibu Rinawati, Ph.D., selaku Dosen Pembimbing I yang telah sabar selama ini dan tak kenal lelah dalam membimbing dan menasehati penulis.

2. Ibu Dr. Eng. Ni Luh Gede Ratna Juliasih, M.Si., selaku Dosen Pembimbing II yang telah memberikan saran, membimbing, dan menasehati penulis.
3. Bapak Diky Hidayat, M. Sc., selaku Dosen Pembahas I atas kritikan, saran dan juga bimbingannya.
4. Bapak Mulyono, Ph.D., selaku Dosen Pembimbing Akademik yang telah banyak memberikan saran, nasihat, serta bantuannya.
5. Bapak Dr. Eng. Suropto Dwi Yuwono, M.T., selaku Ketua Jurusan Kimia yang telah banyak memberikan bantuannya.
6. Bapak dan Ibu dosen Kimia yang dengan sepenuh hati memberikan ilmu.
7. Bapak Prof. Warsito, S.Si., D.E.A., Ph.D., selaku Dekan Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Lampung.
8. Bapak dan Ibuku tersayang yang tak henti memberikan kasih sayangnya, mendoakan, memberikan petunjuk, dan mendukung dalam bentuk moril dan materil sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi ini. Kepada seluruh keluarga besar, Kakek, Nenek, Bibi, Paman, Kakak dan Adik Sepupu, yang juga telah banyak memberikan dukungan, semangat, saran kepada penulis.
9. Kak Wagiran, S.Si. yang telah banyak membantu penulis dalam menyelesaikan skripsi ini.
10. Ibu Yuli Anita Dwi Wahyuni, M.Si., Yuni 'U Nasy'ah, S.Si., Riandra Pratama Usman, S.Si., Febita Glyssenda, Elsa Zulha, Atma Istanami, dan Tri Marital, S.Si., selaku tim sekaligus rekan kerja selama penelitian di Laboratorium Terpadu dan Sentra Inovasi Teknologi Universitas Lampung atas kerjasamanya, dan sering mengingatkan, memberikan semangat serta banyak membantu.

11. Teman-teman Kuliah Kerja Nyata (KKN) Aldi Rizaldi, Dita Wulandari, Kurniawati Delima Putri, S.H., Dila Oktaria, dan Ryan Donovan yang telah mendukung, menasehati, dan menyemangati penulis.
12. Teman-teman satu geng Eka Hurwaningsih, S.Si., Ana Maria Kristiani, S.Si., Siti Nurhalimah, S.Si., Sukamto, S.Si., Ayu Imani, Fifi Adriyanthi, Albar Dias Novandi, S.H., dan Agung Setio Wibowo, yang telah memberi semangat, dukungan dan cinta kepada penulis.
13. Sukamto, S.Si., dan Adi Setiawan, S.Si., yang telah banyak memberikan bantuan kepada penulis.
14. Teman-teman kosan yang telah memberikan banyak sekali nasihat dan saran kepada penulis.
15. Pak Gani dan Mbak Ani Lestari yang selama ini telah membantu dalam proses administrasi dan selalu memudahkan penulis untuk melangsungkan kegiatan kampus, seminar dan ujian skripsi penulis.
16. Teman-teman kimia angkatan 2012 Adi Setiawan, S.Si., Aditian Sulung Saputra, Agus Ardiyansah, Ajeng Wulandari, S.Si., Ana Maria Kristiani, S.Si., Apri Welda, Arif Nurhidayat, S.Si., Arya Rifansyah, S.Si., Atma Istanami, Ayu Imani, Ayu Setianingrum, S.Si., Deborah Jovita, Derry Vardella, Dewi Aniatul Fatimah, S.Si., Diani Iska Miranti, Dwi Anggraini, S.Si., Edi Suryadi, S.Si., Eka Hurwaningsih, S.Si., Elsa Zulha, Erlita Aisyah, S.Si., Febita Glyssenda, Feby Rinaldo Pratama Kusuma, S.Si., Fenti Visiamah, S.Si., Ferdinand Hariyanto Simangunsong, S.Si., Fifi Adriyanthi, Indah Wahyu Purnama Sari, S.Si., Indri Yani Saney, S.Si., Intan Mailani, S.Si., Ismi Khomsiah, S.Si., Jean Pitaloka, S.Si., Khoirul Anwar, MariaUlfa,

S.Si., Meta Fosfi Berliyana, Murni Fitria, S.Si., Nila Amalin Nabilah, S.Si., Putri Ramadhona, Radius Uly Artha, Riandra Pratama Usman, S.Si., Rifki Husnul Khuluk, S.Si., Rizki Putriyana, Ruliana Juni Anita, Ruwaidah Muliana, S.Si., Siti Aisah, S.Si., Siti Nur Halimah, S.Si., Sofian Sumilat Rizki, S.Si., Sukamto, S.Si., Susy Isnaini Hasanah, S.Si., Suwarda Dua Imatu Dela, S.Si., Syathira Assegaf, Tazkiya Nurul, S.Si., Tiand Reno, S.Si., Tiara Dewi Astuti, S.Si., Tiurma Debora Simatupang, S.Si., Tri Marital, S.Si., Ulfatun Nurun, S.Si., Wiwin Esty Sarwita, Yepi Triapriani, S.Si., Yunsi 'U Nasy'ah, S.Si., dan Zubaidi atas segala dukungan, saran, dan nasihat yang telah diberikan.

17. Almamater tercinta Universitas Lampung.

Penulis menyadari bahwa tiada makhluk yang sempurna dalam dunia yang fana ini, maka apabila ada kesalahan dalam penulisan skripsi ini, penulis mohon maaf yang sebesar-besarnya. Semoga Skripsi ini bermanfaat bagi yang membutuhkan.

Bandar Lampung, 2017

Penulis

Rizal Rio Saputra

DAFTAR ISI

Halaman

LEMBAR PENGESAHAN

DAFTAR ISI

DAFTAR TABEL

DAFTAR GAMBAR

I. PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang	1
1.2 Tujuan Penelitian	3
1.3 Manfaat Penelitian	4

II. TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Sumber PAH di Lingkungan.....	5
2.2 Sifat dan Karakterisasi Senyawa PAH.....	8
2.3 PAH Ketika Berada dalam Media Lingkungan	11
2.4 Toksisitas PAH Ketika Berada pada Media Lingkungan	14
2.4.1 Proses masuknya PAH pada tumbuhan, hewan dan manusia...	14
2.4.2 Dampak yang ditimbulkan PAH pada manusia	15
2.4.3 Cara pencegahan terhadap dampak yang ditimbulkan PAH pada manusia.....	16
2.5 Solid Phase Microextraction (SPME)	16
2.5.1 Teknik ekstraksi metode SPME.....	18
2.5.2 Fiber SPME.....	20
2.5.3 Serapan fiber SPME.....	21

2.6 Gas Chromatography Mass Spectrometry (GC-MS).....	21
2.7 Validasi metode	27
1. Kecermatan (<i>accuracy</i>).....	27
2. Keseksamaan (<i>precision</i>).....	27
3. Selektivitas (Spesifisitas).....	28
4. Linearitas dan rentang.....	28
5. Batas deteksi dan batas kuantitasi.....	29
6. Ketangguhan metode (<i>ruggedness</i>).....	29

III. METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Waktu dan Tempat Penelitian.....	30
3.2 Alat dan Bahan.....	30
3.3 Prosedur Penelitian	31
3.3.1 Preparasi sampel.....	31
3.3.2 Pemurnian pelarut dan persiapan alat.....	31
3.3.3 Optimasi GC-MS.....	32
3.3.4 Aktivasi unit SPME.....	32
3.3.5 Pembuatan larutan standar PAH.....	33
3.3.6 Ekstraksi sampel air laut.....	33
3.3.7 Identifikasi senyawa polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH)	34
3.3.8 Penentuan konsentrasi senyawa polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH).....	35
3.3.9 Validasi metode	35

IV. HASIL PENGAMATAN DAN PEMBAHASAN

4.1 Gambaran Umum Kawasan Industri Pelabuhan Panjang	37
4.2 Pengambilan Sampel.....	39
4.3 Profil Senyawa PAH pada Sampel	40
4.4 Sumber PAH Berdasarkan Diagnosa Rasio	44
4.5 Konsentrasi PAH dalam Masing-masing Sampel.....	47
4.6 Validasi Metode	53
4.6.1 Linieritas.....	54
4.6.2 Limit deteksi dan limit kuantitasi	58

V. KESIMPULAN

5.1 Simpulan	59
5.2 Saran	60

DAFTAR PUSTAKA	61
-----------------------------	-----------

LAMPIRAN.....	64
----------------------	-----------

Lampiran 1. Foto Instrumen SPME dan Unit Ekstraksi dengan SPME.....	65
Lampiran 2. Foto Instrumen GC-MS	66
Lampiran 3. Foto Lokasi Pengambilan Sampel di Sekitar Perairan Industri Teluk Lampung Pelabuhan Panjang.....	67
Lampiran 4. Foto Saat Pengambilan Sampel Menggunakan Alat Vandorn Water Sampler	68
Lampiran 5. Kromatogram Sampel R1, R2, R3, R4, R5, dan R6	69
Lampiran 6. Konsentrasi PAH pada Masing-masing Sampel Air Laut dan Nilai Persen Komposisi Masing-masing Senyawa PAH pada Tiap Sampel	71
Lampiran 7. Nilai Rasio Konsentrasi D1, D2, D3, D4, D5, dan D6 pada Masing-masing Sampel	74
Lampiran 8. Data Validasi, Limit Deteksi dan Limit Kuantitasi	77

DAFTAR TABEL

Tabel	Halaman
1. Baku Mutu Air Laut untuk Wisata Bahari	9
2. Beberapa Senyawa PAH dan Strukturnya.....	11
3. Beberapa Senyawa PAH dan Nilai m/z nya.....	34
4. Titik Koordinat Lokasi Sampling.....	40
5. Metode Diagnosa Rasio Individu PAH.....	45
6. Diagnosis Rasio Konsentrasi Individu PAH dalam Air Laut.....	47
7. Nilai Regresi Linier dan Hasil Koefesien Korelasi.....	57
8. Konsentrasi PAH pada Masing-masing Sampel Air Laut.....	71
9. Nilai Persen Komposisi Masing-masing Sampel.....	72
10. Perhitungan Nilai LOD dan LOQ untuk Fenantrena	77
11. Perhitungan Nilai LOD dan LOQ untuk Antrasena	78
12. Perhitungan Nilai LOD dan LOQ untuk Fluorantena	78
13. Perhitungan Nilai LOD dan LOQ untuk Pyrena	79
14. Perhitungan Nilai LOD dan LOQ untuk Fluorena.....	80

DAFTAR GAMBAR

Gambar	Halaman
1. Skema Alat SPME.....	17
2. Skema Diagram Alat GC-MS	24
3. Diagram Alir Prosedur Kerja GC-MS.....	25
4. Kapal Tengker di Perairan Pelabuhan Panjang	38
5. Kawasan Industri di Perairan Pelabuhan Panjang.....	38
6. Lokasi Pengambilan Sampel	39
7. Nilai Komposisi Senyawa PAH pada Sampel R1	42
8. Nilai Komposisi Senyawa PAH pada Sampel R2.....	42
9. Nilai Komposisi Senyawa PAH pada Sampel R3.....	43
10. Nilai Komposisi Senyawa PAH pada Sampel R4.....	43
11. Nilai Komposisi Senyawa PAH pada Sampel R5.....	44
12. Nilai Komposisi senyawa PAH pada Sampel R6.....	44
13. Konsentrasi Senyawa PAH pada Sampel R1	50
14. Konsentrasi Senyawa PAH pada Sampel R2	50
15. Konsentrasi Senyawa PAH pada Sampel R3	51
16. Konsentrasi Senyawa PAH pada Sampel R4	51
17. Konsentrasi Senyawa PAH pada Sampel R5	52
18. Konsentrasi Senyawa PAH pada Sampel R6	52
19. Grafik Keseluruhan Konsentrasi Senyawa PAH Pada Setiap Lokasi Pengambilan Sampel	53
20. Kurva Regresi Larutan Standar Fenantrena	54
21. Kurva Regresi Larutan Standar Antrasena.....	55
22. Kurva Regresi Larutan Standar Fluorantena.....	55
23. Kurva Regresi Larutan Standar Pyrena.....	56
24. Kurva Regresi Larutan Standar Fluorena.....	56
25. Foto Instrumen SPME.....	65
26. Foto Unit Ekstraksi Sampel Air Laut.....	65
27. Foto instrumen GC-MS.....	66
28. Foto Lokasi Pengambilan Sampel.....	67
29. Foto Ekstraksi Sampel Air Laut.....	68
30. Kromatogram Sampel R1	69
31. Kromatogram Sampel R2.....	69
32. Kromatogram Sampel R3.....	69
33. Kromatogram Sampel R4.....	70
34. Kromatogram Sampel R5.....	70
35. Kromatogram Sampel R6.....	70
36. Nilai Rasio Konsentrasi D1	74
37. Nilai Rasio Konsentrasi D2.....	74

38. Nilai Rasio Konsentrasi D3.....	75
39. Nilai Rasio Konsentrasi D4.....	75
40. Nilai Rasio Konsentrasi D5.....	76
41. Nilai Rasio Konsentrasi D6.....	76
42. Kurva Kalibrasi Fenantrena	77
43. Kurva Kalibrasi Antrasena	77
44. Kurva Kalibrasi Fluorantena	78
45. Kurva Kalibrasi Pyrena	79
46. Kurva Kalibrasi Fluorena	80

I. PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Teluk Lampung merupakan teluk terbesar di Sumatera, membentang dari Tanjung Tua (sebelah timur) sampai dengan Tanjung Tikus (sebelah barat) dengan garis pantai sepanjang 160 km. Wilayah perairan Teluk Lampung dimanfaatkan untuk berbagai kegiatan seperti pariwisata, budidaya (pembenihan udang, tambak, dan budidaya kerang mutiara), penangkapan ikan, pelayaran inti, cagar alam laut, dan latihan TNI angkatan laut. Di kawasan perairan industri Teluk Lampung, mengalir beberapa aliran sungai yang mengandung berbagai limbah yang berasal dari industri dan perkotaan. Limbah tersebut mengandung bermacam-macam komponen kimia yang pada umumnya berdampak negatif terhadap lingkungan perairan. Kehadiran polutan kimia seperti Polisiklik Aromatik Hidrokarbon (PAH) misalnya, akan mengganggu kehidupan biota laut, mengurangi atau merusak nilai estetika lingkungan pesisir dan lautan, yang pada gilirannya akan merugikan secara sosial-ekonomi dalam hal tataguna perairan tersebut. Untuk mengetahui tingkat pencemaran oleh berbagai senyawa PAH beracun yang banyak ditemukan pada bagian sedimen pantai, muara, dan dasar

sedimen dalam konsentrasi yang beragam tersebut maka diperlukan metode analisis yang tepat.

Dalam metode analisis, preparasi sampel merupakan tahap yang sangat penting, yang akan mempengaruhi ketepatan dan valid atau tidaknya hasil yang didapatkan, serta menentukan waktu dan biaya analisis. Preparasi sampel untuk mengekstrak PAH umumnya dilakukan dengan ekstraksi cair-cair, dilanjutkan dengan proses pemurnian menggunakan kolom kromatografi dan pemekatan dengan penguapan. Cara ini memerlukan pelarut yang cukup banyak (sekitar 200 ml atau lebih) dalam hal ini pelarut yang digunakan adalah yang bersifat polar misalnya isooktan, waktu ekstraksi yang lama dan berulang sehingga relatif mahal dan berpotensi menimbulkan pencemaran pula. Tahap preparasi yang panjang menimbulkan kemungkinan kesalahan yang besar dan hilangnya senyawa volatil yang dianalisis. Teknik *Solid Phase Extraction* (SPE) telah dikembangkan untuk mengatasi masalah tersebut, namun SPE memerlukan sampel dalam jumlah yang cukup besar dan masih memerlukan penguapan sehingga kemungkinan hilangnya senyawa volatil cukup besar.

Untuk mengatasi kekurangan teknik ekstraksi cair-cair tersebut telah dikembangkan mikroekstraksi fase padat (*Solid Phase Microextraction*, SPME) yang merupakan teknik preparasi sampel tanpa pelarut sehingga mengurangi biaya, waktu dan pencemaran yang mungkin timbul karena penggunaan pelarut yang banyak. Tahap preparasi sampel seperti ekstraksi, pemurnian, dan pemekatan digabungkan menjadi satu tahap dan satu alat yang langsung dihubungkan dengan gas kromatografi dengan

detektor spektrometri massa (*Gas Chromatography Mass Spektrofotometer*, GC-MS) sebagai instrumen untuk penentuannya.

Prinsip dasar dari SPME adalah proses kesetimbangan partisi analit pada lapisan fiber dan larutan sampel. Fiber silika dilapisi oleh suatu lapisan polimer organik yang berperan mengadsorpsi analit dari sampel. Analit volatil organik diekstraksi dan dipisahkan dalam fiber. Analit yang berada dalam fiber didesorpsi secara termal pada saat diinjeksikan ke dalam gas kromatografi untuk di analisis dan selanjutnya dideteksi dengan menggunakan detektor spektrometri massa.

Mengingat keunggulan teknik SPME dan masih sedikitnya data senyawa PAH yang diidentifikasi maka pada penelitian ini akan digunakan teknik SPME untuk menentukan senyawa-senyawa PAH yang ada di perairan kawasan Industri Teluk Lampung. Hasil kinerja analitik SPME/GCMS ditentukan berdasarkan nilai ketelitian batas deteksi dan batas kuantitasi serta linieritas.

1.2 Tujuan Penelitian

Adapun tujuan dari penelitian ini yaitu menentukan senyawa PAH di perairan kawasan Industri Teluk Lampung dengan menggunakan metode SPME dan validasi metode berdasarkan penentuan LOQ (*Limit Of Quantity*) dan LOD (*Limit Of Detection*).

1.3 Manfaat Penelitian

Manfaat dari penelitian ini diharapkan dapat memberikan tambahan data informasi mengenai kandungan senyawa PAH di kawasan perairan Industri Teluk Lampung berdasarkan penentuan limit deteksi dan limit kuantitasi serta linieritas.

II. TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Sumber PAH di Lingkungan

Salah satu kontaminan lingkungan yang penting dan termasuk dalam kelompok bahan kimia beracun adalah polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH). PAH merupakan komponen organik yang mengandung lebih dari satu cincin aromatik dalam satu molekul hidrokarbon (Effendi, 2003).

Senyawa ini dapat dijumpai di hampir seluruh lingkungan yang berbeda, mulai dari udara, danau, lautan, tanah, sedimen dan biota. PAH masuk ke lingkungan perairan lebih banyak disebabkan oleh aktivitas manusia, diantaranya proses industri, transportasi, buangan aktivitas manusia di daratan melalui muara sungai, serta dapat pula berasal dari darat tetapi melalui udara. Penelitian dan penyelidikan mengenai PAH di lingkungan akuatik merupakan proses yang sangat penting untuk menentukan kualitas suatu lingkungan melalui penentuan status kontaminannya dan kemungkinan pengaruhnya terhadap suatu ekosistem.

PAH dihasilkan oleh pembakaran bahan organik dan bahan bakar fosil yang tidak sempurna. Senyawa ini juga terdapat dalam gas cerobong asap dan aktivitas gunung berapi. Menurut Effendi (2003) yang mengemukakan bahwa PAH digunakan pada bahan bakar kendaraan, oli, aspal dan bahan pengawet kayu.

Keberadaan PAH di perairan juga disebabkan oleh sumber antropogenik (aktivitas manusia) berupa penggunaan bahan bakar seperti petroleum.

Senyawa Polisiklik Aromatik Hidrokarbon (PAH) adalah kelompok senyawa yang 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). Keberadaan PAH di alam dapat berasal dari dua sumber, yakni sumber alami dan sumber antropogenik. Sumber alami meliputi; kebakaran hutan dan padang rumput, rembesan minyak bumi, gunung berapi, tumbuhan yang berklorofil, jamur dan bakteri, sedangkan sumber antropogenik meliputi; minyak bumi, pembangkit tenaga listrik, pemanas rumah, batu bara, karbon hitam, aspal dan mesin-mesin pembakaran. PAH yang berasal dari proses alami umumnya lebih rendah dari sumber antropogenik (Culoota *et al.*, 2006).

PAH merupakan kontaminan yang sering dijumpai di laut, dalam sedimen pantai, muara, dan dasar kontinen dalam konsentrasi yang relatif tinggi dibandingkan dengan sumber antropogenik. Umumnya kadar PAH yang tinggi dijumpai dalam sedimen laut yang dekat dengan pantai. Hung *et al.*, (2011) , dalam penelitiannya di Laut Cina Timur melaporkan tingginya kadar PAH pada stasiun-stasiun yang berada dekat pantai. Senyawa PAH yang mengendap ke dasar perairan bersifat racun bagi organisme perairan. Beberapa hasil penelitian menunjukkan bahwa PAH yang berasal dari kegiatan manusia dapat menyebabkan kanker dan efek mutagenik pada organisme (Zakaria *et al.*, 2006).

Senyawa PAH dapat terakumulasi dalam tubuh hewan tingkat rendah hingga mencapai kadar yang tinggi, karena sukar dicerna dalam tubuhnya. Falahuddin dan Khosanah, (2011) serta Agustine, (2008) , melaporkan adanya akumulasi senyawa PAH dalam kerang hijau yang hidup di Teluk Jakarta, namun kadarnya masih rendah sehingga belum berbahaya untuk dikonsumsi. Penelitian ini perlu dilakukan untuk mengetahui kadar senyawa PAH terhadap kualitas air laut diteluk jakarta sehingga dampak negatif yang mungkin muncul dapat diantisipasi sedini mungkin.

Pemanasan bahan organik pada suhu tinggi, misalnya pemanggangan, diketahui dapat menyebabkan terbentuknya polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH) melalui reaksi pemecahan bahan organik menjadi fragmen yang sederhana (pirolisis) dan pembentukan senyawa aromatik dari fragmen tersebut (pirosintetik) (Morret *et al.* 1999; Cano-Lerida *et al.* 2008). Selain melalui mekanisme suhu tinggi (200-800 °C), molekul PAH diketahui dapat terbentuk pada suhu yang relatif rendah, sekitar 100-150°C, namun dengan waktu yang lebih panjang dibandingkan pirolisis dan pirosintesis (Morret *et al.* 1999). Sumber lain dari PAH adalah rokok. Rokok mengandung kadar tar cukup tinggi dan pembakaran tar diketahui dapat memicu terbentuknya molekul PAH terutama jenis PAH karsinogenik. PAH umumnya bersifat sangat hidrofobik dikarenakan strukturnya yang memiliki banyak cincin aromatik yang bersifat nonpolar.

2.2 Sifat dan Karakterisasi Senyawa PAH

Polisiklik Aromatik Hidrokarbon (PAH) merupakan hidrokarbon yang mengandung lebih dari satu cincin aromatik dalam satu molekul, misalnya phenanthrene, benzo-A-antracene, benzo-A-pyrene dan sebagainya yang termasuk dalam bahan-bahan berbahaya karena bersifat karsinogenik.

PAH dikelompokkan menjadi dua, yaitu PAH dengan bobot molekul rendah yang berupa senyawa dengan cincin aromatik 3 dan PAH dengan berat molekul tinggi yang berupa senyawa dengan cincin aromatik > 3 . PAH dengan berat molekul rendah lebih mudah didegradasi secara biologis dibandingkan PAH dengan berat molekul tinggi. Selain itu PAH dengan bobot molekul rendah bersifat lebih mudah larut dan mudah menguap, dibandingkan PAH dengan berat molekul tinggi yang bersifat hidrofobik dan memiliki daya larut rendah.

Jenis PAH dengan berat molekul tinggi yang biasa terdapat di perairan adalah PAH naftalena, antrasena, benzo antrasena dan benzo pyrena. PAH cenderung berasosiasi (berikatan) dengan bahan organik dan anorganik tersuspensi sehingga banyak terdapat pada sedimen dasar (Effendi, 2003).

PAH masuk ke dalam air melalui berbagai sumber yang dengan cepat diabsorpsi oleh partikel organik dan anorganik. Level PAH yang terakumulasi oleh biota perairan lebih tinggi dari kandungan lingkungan. PAH dapat berpindah melalui beberapa kegiatan seperti fotosidasi, oksidasi kimia, metabolisme mikroba dan metabolisme oleh metazoan yang lebih tinggi. Konsentrasi relatif dari PAH pada ekosistem perairan secara umum adalah lebih tinggi pada sedimen, intermediate di biota akuatik, dan rendah di kolom perairan (Neff, 1977).

Tabel 1. Baku Mutu Air Laut untuk Wisata Bahari.

No	Parameter	Satuan	Baku Mutu
Fisika			
1	Warna	Pt.Co	30
2	Bau	-	Tidak berbau
3	Kecerahan	M	> 6
4	Kekeruhan	Ntu	5
5	Padatan terseuspensi total	mg/L	20
6	Suhu	⁰ C	Alami ^{3(c)}
7	Sampah	-	Nihil ¹⁽⁴⁾
8	Lapisan Minyak	-	Nihil ¹⁽⁵⁾
Kimia			
1	PH ^d	-	7-8,5 ^(d)
2	Salinitas ^e	%	Alami ^{3(e)}
3	Oksigen terlarut (DO)	mg/L	>5
4	BOD5	mg/L	10
5	Amoniak Bebas (NH ₃ -N)	mg/L	Nihil
6	Fosfat (PO ₄ -P)	mg/L	0,015
7	Nitrat (NO ₃ -N)	mg/L	0,008
8	Sulfida (H ₂ S)	mg/L	Nihil
9	Senyawa fenol	mg/L	Nihil
10	PAH (Poliaromatik Hidrokarbon)	mg/L	0,003
11	PCB (Poliklor Bifenil)	mg/L	Nihil
12	Surfaktan (detergen)	mg/L	0,001
13	Minyak dan Lemak	mg/L	1
14	Pestisida		Nihil
Logam Terlarut			
1	Raksa (Hg)	mg/L	0,002
2	Kromium Heksavalen (Cr(VI))	mg/L	0,002
3	Arsen (As)	mg/L	0,025
4	Cadmium (Cd)	mg/L	0,002
5	Tembaga (Cu)	mg/L	0,050
6	Timbal (Pb)	mg/L	0,005
7	Seng (Zn)	mg/L	0,095
8	Nikel (Ni)	mg/L	0,075

Sumber: Kep-Men-LH No. 51 tahun 2004 tentang Baku Mutu Air Laut.

Berdasarkan parameter baku mutu PAH pada peraturan tersebut, disebutkan bahwa kandungan PAH 0,003 mg/L (0,003 ppm atau 3 ppb) sudah dapat mencemari perairan. Parameter PAH di perairan tersebut menjadi dasar penelitian ini, untuk menentukan apakah senyawa-senyawa PAH yang berada di perairan Teluk Lampung sudah mulai berbahaya bagi kehidupan biota hidup di laut atau

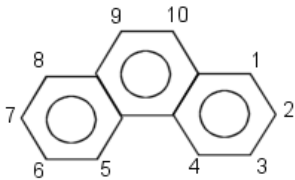
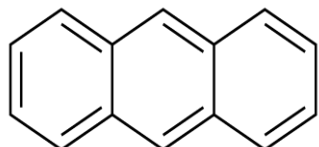
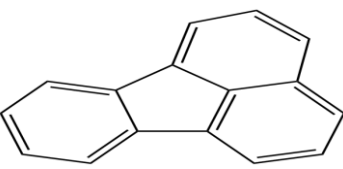
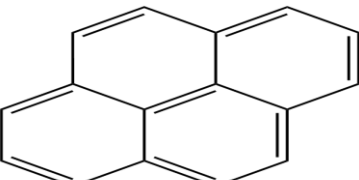
tidak. Menurut Munawir (2007) yang menyatakan bahwa kandungan senyawa PAH yang berada di perairan Lombok, NTB konsentrasi total PAH berkisar antara 0,275-91,064 $\mu\text{g/L}$ dengan rata-rata sebesar 24,974 $\mu\text{g/L}$. Kandungan PAH di Teluk Jakarta berkisar 48,413-365,666 $\mu\text{g/L}$ dengan rerata 216,292 $\mu\text{g/L}$. Kandungan PAH di Teluk Klabat (Bangka Belitung) yang kadar total PAH nya berkisar antara 1,329 -27,826 $\mu\text{g/L}$ dengan rerata 15,2 $\mu\text{g/L}$ (Munawir, 2007). Menurut Agustine (2008) dalam penelitiannya mendapatkan kadar total PAH di perairan Kamal, berkisar 0,0181- 1,1551 $\mu\text{g/L}$ dengan rerata $0,634 \times 10^{-6} \mu\text{g/L}$. Falahudin dkk (2011) dalam penelitian bulan Mei 2010, menjumpai kadar PAH di Laut Timor berkisar 54,46-213,70 $\mu\text{g/L}$ dengan rerata 99,75 $\mu\text{g/L}$.

Data PAH tersebut menunjukkan bahwa perairan telah tercemar oleh PAH. Keadaan ini dapat membahayakan kehidupan biota laut, mengingat kadar PAH sebesar 0,1-0,5 mg/L sudah dapat menyebabkan keracunan semua larva biota perairan (Munawir, 2007). Adanya perbedaan kadar PAH disetiap lokasi penelitian disebabkan oleh pengaruh arus. Arah dan kecepatan arus yang berubah-ubah dapat menyebabkan pola penyebaran PAH tidak merata dipermukaan laut. PAH dalam air laut dapat berbentuk terlarut maupun partikel yang ada dikolom perairan. Kondisi ini memungkinkan PAH untuk memiliki mobilisasi tinggi dan bisa terbawa ketempat lain oleh arus (Agustine, 2008). Atas dasar inilah maka penelitian ini dilakukan untuk mengetahui berapa kadar total PAH di Teluk Lampung, apakah kondisinya sudah tercemar atau tidak berdasarkan baku mutu kualitas air laut yang dikeluarkan oleh kantor Menteri Negara Lingkungan Hidup No.51 Tahun 2004.

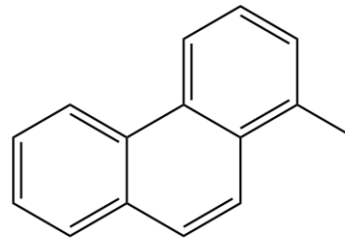
2.3 PAH Ketika Berada dalam Media Lingkungan

Pergerakan PAH di lingkungan tergantung pada propertinya seperti mudahnya PAH larut di air dan mudahnya PAH menguap ke atmosfer. Secara umum PAH tidak mudah larut dalam air. PAH berada di udara sebagai uap air atau terperangkap pada partikel kecil (Munawir, 2007).

Tabel 2. Beberapa senyawa PAH dan strukturnya.

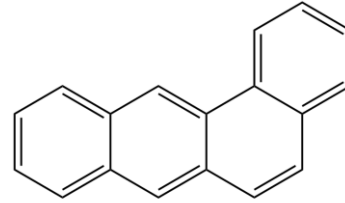
No	Senyawa PAH	Struktur
1	Phenantren (Phe)	
2	Antrasen (Anth)	
3	Fluoranthen (Fluo)	 <p style="text-align: center;">Fluoranth....</p>
4	Pyrene (Pyr)	 <p style="text-align: center;">Pyrene</p>

5 Metil Phenantrene (MP)



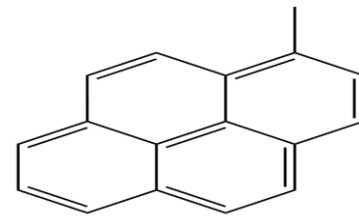
methyl phenanthrene

6 Benz (a) antrasen (BaA)



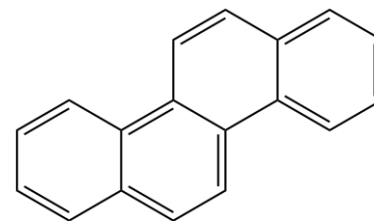
Benzo (a) anthracene

7 MetilPyrene (MPy)



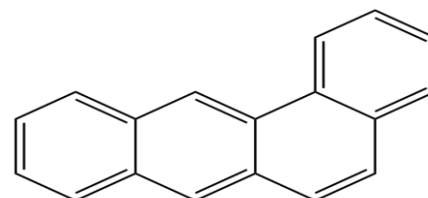
Methyl pyrene

8 chrysen (Chry)



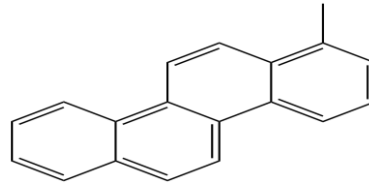
Chrysene

9 Dn-benz (a) antrasen (Dn-BaA)



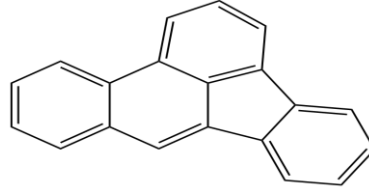
Benzo (a) anthracene

10 MetilChrysen (MChry)



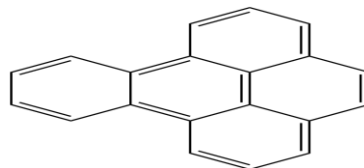
methyl chrysen

11 Benzo (b) fluoranthen (BbF)



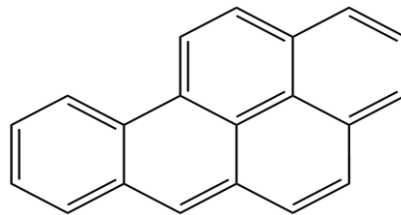
Benzo (b) fluoranthene

12 Benzo (e) pyrene (BeP)

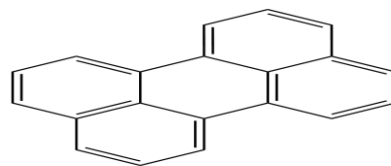


Benzo (e) pyrene

13 Benzo (a) pyrene (BaP)

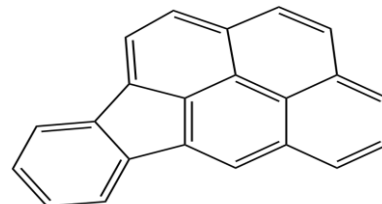


14 Perylene (Pery)



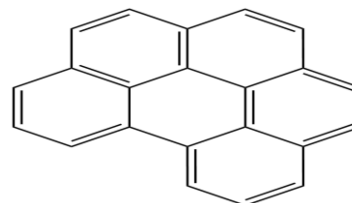
Perylene

15 Indeno (1,2,3-cd) pyrene (IndPy)



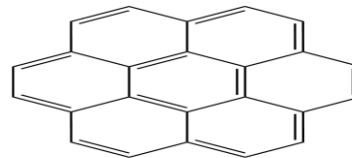
Indeno(1,2,3-cd)pyrene

16 benzo (ghi) perylen (BghiP)



benzo (ghi) perylen

17 Coronen (Cor)



coronen

2.4 Toksisitas PAH Ketika Berada pada Media Lingkungan

Menurut Zakaria dan Mahat (2006) banyak hasil penelitian yang menunjukkan bahwa PAH yang berasal dari kegiatan manusia dapat menyebabkan kanker dan efek mutagenik pada organisme. Misalnya pada pembuatan asap cair dapat terjadi peristiwa *carry over*, yaitu terbawanya senyawa benzo(a)piren.

2.4.1 Proses masuknya PAH pada tumbuhan, hewan dan manusia

Senyawa PAH dapat terakumulasi dalam tubuh hewan tingkat rendah hingga mencapai kadar yang tinggi, karena sukar dicerna dalam tubuhnya (Uthe, 1991).

Air laut yang mengandung limbah PAH merusak biota laut yang ada didalamnya contohnya ikan dan kerang hijau. Selanjutnya ikan dan kerang hijau tersebut dimakan oleh manusia dan mengendap di tubuh manusia.

Makanan seperti keju, daging, sosis, ikan yang harus melalui tahap pengasapan tradisional yang berguna untuk memperpanjang umur makanan mengandung

polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH) seperti benzo(a)piren yang kemudian dimakan oleh manusia dan masuk ke dalam tubuh.

2.4.2 Dampak yang ditimbulkan PAH pada manusia

Senyawa PAH merupakan senyawa organik yang memiliki lebih dari empat cincin benzena terpadu atau lebih, bersifat karsinogenik. Benzena sendiri bersifat toksik dan agak karsinogenik. Beberapa senyawa PAH, yang paling bersifat karsinogen adalah benzo (a) pirena dan benzantrasena (Fessenden, 1982).

Efek biologis yang ditimbulkannya dapat berupa kanker karena sifatnya yang karsinogenik. Sejak tahun 1775 telah diidentifikasi bahwa penyebab utama dari kanker zakar yang disebabkan oleh asap pada pembersih cerobong merupakan PAH yang terkandung dalam jelaga cerobong.

Tidak hanya kanker zakar tetapi juga ditemukan fakta bahwa PAH yang terkandung pada batu bara dapat menyebabkan tumor pada kulit. Hal tersebut didukung oleh uji coba terhadap tikus yang diolesi senyawa PAH dengan jumlah yang sedikit namun menghasilkan tumor dalam waktu yang singkat. Selain itu, senyawa PAH juga dapat menyebabkan kanker jantung dan bibir karena konsumsi daging atau ikan asap yang berpotensi mengandung senyawa PAH.

Produk oksidasi metabolik tampaknya menjadi penyebab dari kanker.

Oksidasi enzimatik mengonversi senyawa benzo(a)pirena menjadi diol-epoksida. Diol-epoksida ini kemudian bereaksi dengan DNA sel, menyebabkan mutasi dan mencegah sel bereproduksi secara normal. (Harold.et.al, 2003).

2.4.3 Cara pencegahan terhadap dampak yang ditimbulkan PAH pada manusia

Pada keadaan normal tubuh kita sudah dapat mengeliminasi hidrokarbon dengan cara mengoksidasi hidrokarbon agar lebih larut dalam air, sehingga senyawa ini dapat dengan mudah untuk di ekskresikan. Oleh karena itu, sebaiknya kebutuhan air dalam tubuh dipenuhi agar proses oksidasi berjalan lancar sehingga tidak ada penumpukan hidrokarbon dalam tubuh.

Selanjutnya adalah melakukan pembakaran sempurna pada bahan bakar yang mengandung karbon seperti kayu, batu bara, minyak, lemak dan tembakau.

Pengurangan konsumsi ikan atau daging bakar juga mengurangi resiko kontaminasi PAH (Effendi, 2003).

Tidak hanya itu, seiring perkembangan teknologi dalam bidang kesehatan telah ditemukan beberapa zat yang dapat mencegah pertumbuhan kanker bahkan dapat menyembuhkannya. Pada banyak kasus kanker, untuk pencegahan pertumbuhan kanker digunakan pengkajian kemoterapi atau penyinaran sinar X (Harold.et.al, 2003).

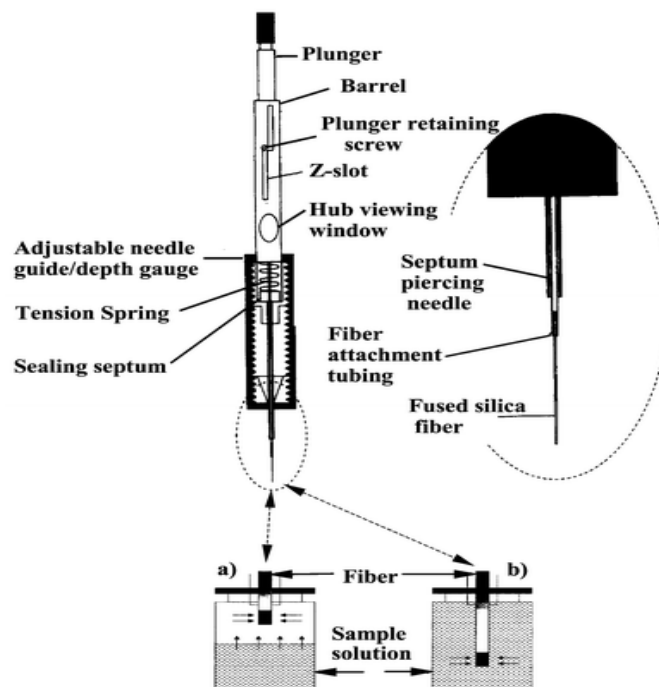
2.5 *Solid Phase Microextraction (SPME)*

Solid Phase Microextraction (SPME) merupakan metode analisis komponen volatil dan semi volatil tanpa pelarut yang diperkenalkan pada awal tahun 1990. SPME mampu mengekstrak dan mengkonsentrasi komponen aroma organik dari bahan cairan maupun padatan dalam tingkat yang sangat rendah atau kelumit

(*trace*). Penggunaan SPME sebagai metode preparasi sampel sebelum analisis kromatografi gas lebih disukai karena lebih mudah, lebih cepat dan lebih murah.

Solid Phase Microextraction (SPME) dikembangkan untuk memenuhi kebutuhan akan preparasi sampel yang cepat. SPME merupakan teknik yang cukup baru untuk ekstraksi tanpa pelarut yang singkat untuk zat-zat organik volatil dan semi volatil (Pawliszyn, 1997).

SPME merupakan teknik ekstraksi tanpa pelarut yang dapat dipakai untuk mengekstrak analyte dari matriks sampel cair maupun padat. Alat SPME terdiri dari *syringe* yang telah dimodifikasi dan tersusun oleh plunger yang memungkinkan jarum *syringe* yang berisi fiber dapat diatur posisinya untuk keperluan ekstraksi dan desorpsi. Skema lengkap alat SPME terdapat pada Gambar 1.



Gambar 1. Skema Alat SPME (Pawliszyn, 1977).

SPME menggunakan sorben dalam jumlah kecil yang terdispersi pada permukaan fiber, untuk mengisolasi dan mengkonsentrasikan analyte dari matriks sampel. Setelah kontak dengan matriks sampel, analyte akan terabsorpsi atau teradsorpsi oleh fiber (tergantung jenis fiber yang dipakai) sampai tercapai kesetimbangan dalam sistem tersebut (Pawliszyn, 1997).

Keuntungan penggunaan SPME adalah kemampuan mengkonsentrasi dan selektifitas yang tinggi. Metode lain seperti SPE (Solid Phase Extraction) mampu menangkap >90% analyte, namun hanya 1-2% dari analyte yang ditangkap tersebut yang dapat diinjeksikan pada instrumen analisis. Sedangkan SPME hanya mampu menangkap 2-20% analyte yang keluar dari sampel dan seluruh analyte tersebut dapat diinjeksikan pada instrumen.

Menurut (Shirey, 1999) , desain fiber dan holder harus mampu memenuhi beberapa aspek, yaitu integritas sampel yang terjaga, kemudahan penggunaan dan pemakaian fiber yang serbaguna. Yang terpenting desain tersebut harus cukup ketat untuk menghindari kehilangan sampel selama proses ekstraksi dan desorpsi. Selain itu holder harus dapat dengan mudah mengeluarkan dan menarik fiber dan mudah digunakan seperti halnya *syringe* pada umumnya.

2.5.1 Teknik ekstraksi metode SPME

Secara umum ekstraksi dengan metode SPME mempunyai dua cara yaitu dengan cara ekstraksi langsung (*Dirrect Immersion*, DI) dan ekstraksi *headspace*. Pada ekstraksi langsung fiber SPME dicelupkan ke dalam sampel cair, baru kemudian diinjeksikan pada *injection port* pada GC-MS. Cara ini hanya cocok untuk jenis

sampel yang tingkat kekeruhannya rendah. Sampel dengan matriks yang kompleks tidak dapat dilakukan dengan cara ini karena dapat menyebabkan *flogging* pada fiber sehingga mengurangi akurasi dan merusak fiber SPME. Selain itu sampel dengan tingkat ionisasi yang tinggi atau kandungan garamnya tinggi juga tidak dapat dilakukan ekstraksi langsung karena dapat merusak fiber yang digunakan.

Mengingat sampel air yang digunakan keruh dan kadar garam tinggi maka dalam penelitian ini digunakan cara ekstraksi yang kedua, *headspace*. Pada ekstraksi dengan *headspace*, fiber SPME diletakkan dalam fasa uap di atas sampel kemudian diberi pemanasan, dan langsung diinjeksikan ke instrumen GC-MS. Pada cara ini kesetimbangan partisi yang terjadi adalah antara analit pada lapisan fiber dan *headspace*.

Teknik ini dipengaruhi oleh berbagai faktor misalnya jenis serat yang dipilih, bentuk alat, waktu dan suhu ekstraksi, cara ekstraksi, pengadukan, pH dan volume sampel. Beberapa penerapan SPME telah dilakukan untuk analisis senyawa volatil dan semivolatil pada sampel lingkungan, makanan, atau pun biologis. Dalam penelitian ini digunakan fiber polimer polidimetilsiloksan (PDMS) yang merupakan fiber pertama yang digunakan untuk ekstraksi senyawa-senyawa organik non polar.

Terdapat 2 metode ekstraksi analit yang dapat diaplikasikan SPME, yaitu *direct sampling* (DI-SPME) dan *headspace sampling* (HS-SPME) (Wilson *et al.*, 1984). DI-SPME dianjurkan untuk ekstraksi komponen semi volatil atau komponen dengan konsentrasi yang sangat rendah pada bahan cair, sedangkan

HS-SPME cocok untuk ekstraksi komponen yang lebih volatil pada bahan gas, cair maupun padatan (Wilson *et al.*, 1984).

2.5.2 Fiber SPME

Terdapat beberapa hal yang perlu diperhatikan dalam mengoptimasi kinerja SPME-GC, antara lain pemilihan metode ekstraksi, pemilihan coating fiber SPME, optimasi kondisi ekstraksi dan optimasi kondisi desorpsi pada kromatografi gas.

Pemilihan coating fiber SPME harus disesuaikan berdasarkan berat molekul, gugus fungsional, bentuk dan polaritas molekul, batas deteksi minimum dan mekanisme ekstraksi fiber. Selain itu, pemilihan fiber harus memperhatikan tipe polimer pelapis fiber, tipe serapan fiber dan ketebalan pelapis fiber.

Tipe polimer pelapis fiber mempengaruhi daya serap terhadap komponen berdasarkan tingkat polaritasnya (Shirey, 1999). Menurut Shirey, (1999), terdapat 3 tipe fiber yang sudah tersedia, yaitu tipe nonpolar, polar dan bipolar. Tipe nonpolar yang telah tersedia adalah tipe PDMS (Polydimetilsiloxane) coating. Pelapis fiber seperti polyacrylate (PA) (Shirey, 1999), dan carbowax-divinilbenzena (CW-DVB) (Shirey, 1999), merupakan pelapis tipe polar. Pelapis fiber SPME tipe bipolar antara lain PDMS-DVB, PDMS-DVB Stableflex, Carboxen-PDMS dan DVB-Carboxen-PDMS Stableflex (Shirey, 1999). Polaritas fiber mempengaruhi selektifitas fiber berdasarkan prinsip kesamaan polaritas. Komponen polar lebih mudah diekstrak dengan menggunakan fiber bertipe polar.

Namun, tidak semua zat non polar lebih mudah diekstrak dengan menggunakan fiber tipe non polar.

2.5.3 Serapan Fiber SPME

Ketebalan pelapis fiber mempengaruhi kecepatan dan kapasitas ekstraksi fiber. Semakin tebal pelapis fiber maka kapasitas fiber semakin meningkat namun kecepatan ekstraksinya berkurang. Menurut Shirey (1999) saat ini terdapat fiber SPME dengan variasi ukuran antara 7 μm sampai 100 μm .

Metode ekstraksi komponen PAH dengan menggunakan SPME dapat dibagi menjadi 3 tahapan. Tahap pertama, jarum SPME dimasukkan dalam vial berisi bahan yang akan diekstrak. Selanjutnya, fiber SPME dikeluarkan sehingga terekspos untuk mengadsorpsi PAH yang terdapat pada bahan. Fiber dapat dikeluarkan pada sampel secara langsung (untuk sampel cair-metode direct sampling) ataupun pada rongga udara diatas sampel (headspace sampling). Tahap terakhir, fiber ditarik kembali ke dalam jarum SPME untuk mengisolasi komponen yang telah terekstrak. Proses desorpsi komponen yang telah diekstraksi ke dalam kromatografi gas dilakukan dengan memasukkan SPME pada *injection port* kromatografi gas. Proses desorpsi dilakukan dengan memvariasikan parameter dan temperatur yang mengatur daya desorpsi kromatografi gas.

2.6 Gas Chromatography Mass Spectrometry (GC-MS)

Kromatografi gas-spektrometri massa (GC-MS) adalah metode yang menggabungkan fitur dari kromatografi gas-cair dan spektrometri massa untuk

mengidentifikasi zat yang berbeda dalam uji sample. GC-MS dapat digunakan dalam pendeteksian narkoba, penyelidikan kebakaran, analisis lingkungan, investigasi bahan peledak, dan identifikasi senyawa baru yang belum diketahui. Selain itu, dapat mengidentifikasi elemen dalam bahan yang sebelumnya diduga telah hancur (WHO, 1992).

Pada tahun 1996 kecepatan analisis menggunakan GC-MS dapat berlangsung kurang lebih 90 detik, sedangkan GC-MS generasi memerlukan waktu analisis setidaknya 16 menit. Tahun 2000-an instrumen GC / MS terkomputerisasi menggunakan teknologi quadrupole menjadi sangat penting dalam proses penelitian kimia dan salah satu instrumen utama yang digunakan untuk analisis senyawa organik. Komputerisasi GC / instrumen MS secara luas digunakan dalam pemantauan kualitas lingkungan air, udara, dan tanah; dalam regulasi pertanian dan keamanan pangan serta dalam produksi pertanian.

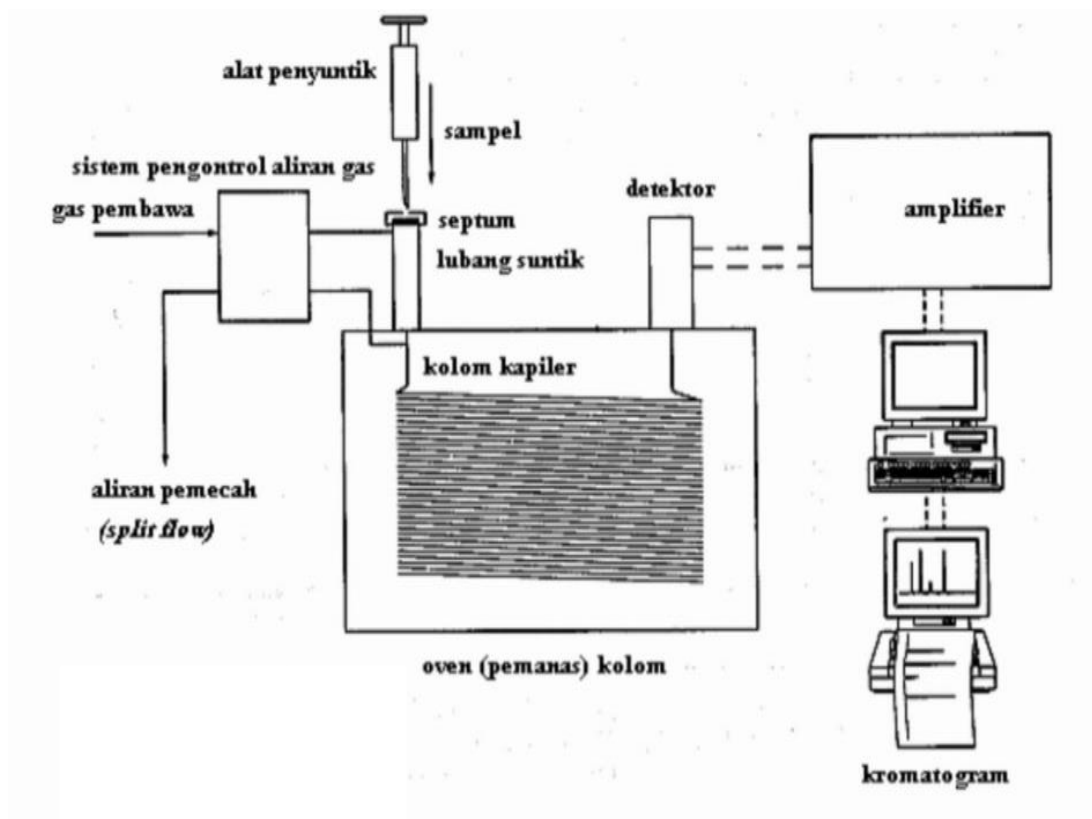
GC-MS terdiri dari dua komponen utama : kromatografi gas dan spektrometer massa. Kromatografi gas menggunakan kolom kapiler yang tergantung pada dimensi kolom ini (panjang, diameter, ketebalan film) serta sifat fase (misalnya 5% fenil polisiloksan). Perbedaan sifat kimia antara molekul yang berbeda dalam campuran akan memisahkan molekul teridentifikasi dari sampel pada kolom panjang. Molekul-molekul yang ditahan oleh kolom kemudian dielusi dari kolom pada waktu yang berbeda (disebut waktu retensi), dan ini memungkinkan spektrometer massa untuk menangkap, mengionisasi, dan mendeteksi molekul terionisasi secara terpisah. Spektrometer massa melakukan ini dengan cara memecah masing-masing molekul menjadi fragmen terionisasi dan mendeteksi fragmen tersebut. Kedua komponen GC-MS yang digunakan bersama-sama,

memungkinkan dihasilkannya tingkat analisis yang jauh lebih akurat dalam proses identifikasi zat dibandingkan dengan penggunaannya secara terpisah.

Spektrometri massa menghasilkan tingkat analisis yang sangat sementara kromatografi gas yang menggunakan detektor konvensional (misalnya *Flame Ionization Detector*) tidak dapat membedakan beberapa molekul karena memilih waktu retensi yang hampir sama. (Ibrahim, 2001).

Kromatografi gas memiliki delapan komponen penting yaitu gas pembawa, oven, pengatur tekanan gas, pengontrol aliran pembawa, injektor, kolom, detektor, dan pencatat. Nitrogen, helium, argon, hidrogen, dan karbon dioksida adalah yang paling sering digunakan sebagai gas pembawa dari GC karena gas-gas tersebut tidak reaktif / inert (Ratnaningsih, 2000). Gas pembawa akan mengemulsi komponen-komponen dari sampel pada kolom yang mengandung fasa diam untuk proses pemisahan. Jumlah komponen sampel yang berhasil dipisahkan oleh kolom kromatografi gas kemudian dideteksi oleh detektor dan hasilnya dapat dilihat dalam bentuk kromatogram yang dapat dimanfaatkan untuk tujuan kualitatif (berdasarkan waktu retensi) dan kuantitatif (berdasarkan luas puncak kromatogram) (Sanchez, 2003).

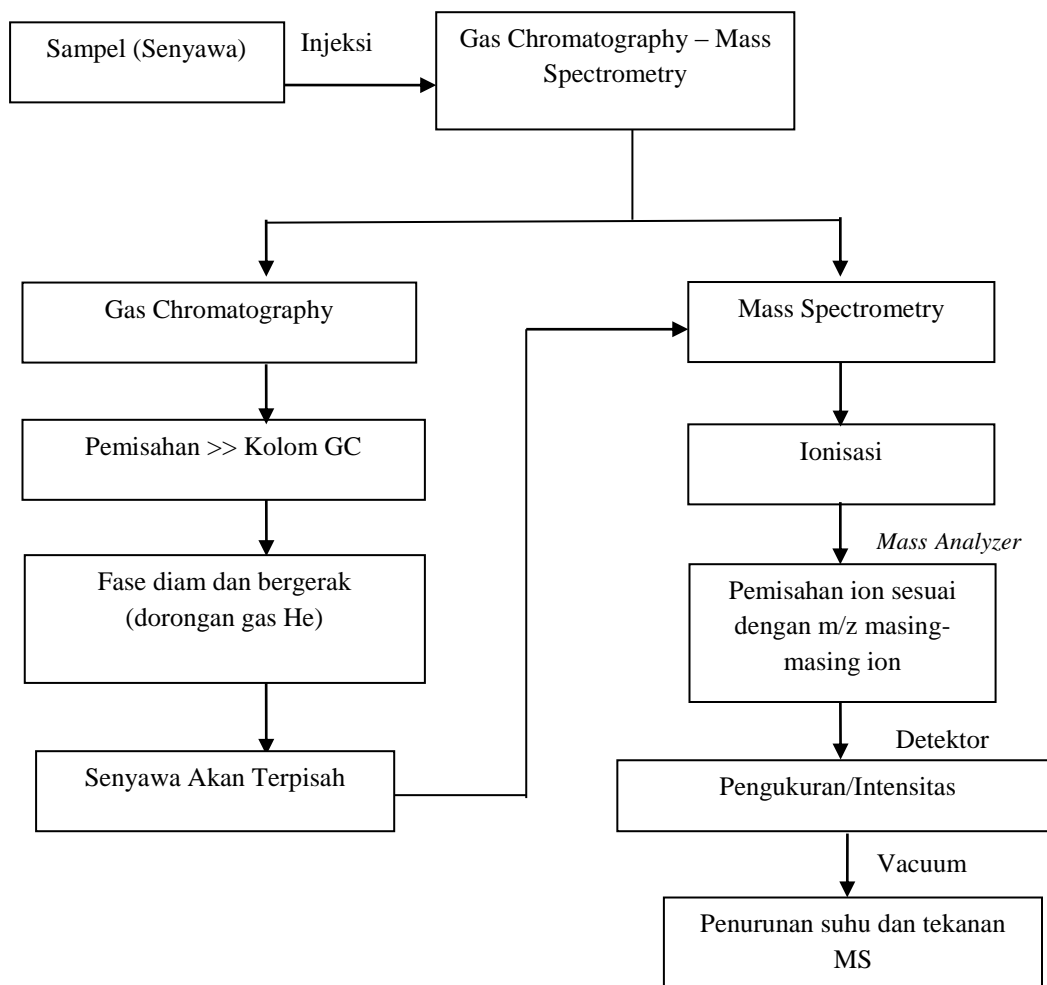
Instrumen alat GC-MS dapat dilihat pada Gambar 2. Data yang dihasilkan oleh GC-MS akan ditampilkan dalam kromatogram (GC) dan spektrum massa (MS) dimana sumbu x menunjukkan waktu penyimpanan (*retention time*) dan sumbu y menunjukkan intensitas. Masing-masing puncak (peak) pada kromatogram menunjukkan suatu senyawa. Spektrum massa memiliki peak (m/z) dan dapat memberikan informasi tentang berat molekul dan struktur kimia (Pohan, 2012)



Gambar 2. Skema diagram alat GC-MS (Pohan, 2012).

Cara kerja GC-MS dapat dilihat pada Gambar 3. GC-MS hanya dapat digunakan untuk mendeteksi senyawa-senyawa yang mudah menguap. Glukosa, sukrosa dan sakrosa bersifat tidak menguap, sehingga tidak dapat dideteksi dengan alat GC-MS. Kriteria menguap pada GC-MS adalah:

1. Pada kondisi vakum tinggi dan tekanan rendah
2. Dapat dipanaskan
3. Uap yang diperlukan tidak banyak.



Gambar 3. Diagram alir prosedur kerja GC-MS (Pohan, 2012).

Spektrofotometri massa adalah suatu teknik analisis yang didasarkan pada pemisahan berkas ion-ion yang sesuai dengan perbandingan massa terhadap muatan dan pengukuran intensitas dari berkas-berkas ion tersebut (Sastrohamidjoyo, 1982). Secara sederhana spektrofotometri massa dapat dikatakan sebagai suatu metode untuk mengioniasi molekul sampel dalam kondisi vakum dan mengukur massa dari ion-ion yang ditimbulkan. Prinsip pengukuran dengan spektrofotometri massa adalah molekul induk dalam bentuk gas ditembak

dengan elektron berenergi tinggi sehingga terionisasi menjadi fragmen-fragmen dengan massa molekul yang lebih kecil. Spektrofotometer massa terdiri dari pengion (ionizer), lensa, kuadrupe, dan detektor. Pengion akan mengionisasi molekul sampel dalam sumber ion. Ion yang ditimbulkan dalam sumber ion selanjutnya akan diekstrak pada elektroda dan difokuskan pada kuadrupe untuk mendapatkan sensitivitas yang tinggi. Pemisahan massa ion yang telah dikeluarkan dari kuadrupe akan langsung mengenai permukaan detektor dan terjadi pemancaran elektron oleh permukaan detektor tersebut (Ratnaningsih, 2000).

GC-MS merupakan gabungan dari dua instrument analisis, yaitu kromatografi gas dan spektrofotometri massa sehingga menjadi sebuah instrument yang sangat efektif untuk analisis (Baugh, 1993). Spektrofotometer massa merupakan detektor universal sehingga GC-MS dapat digunakan untuk menganalisis berbagai jenis senyawa dan menjadikan perangkat analisis ini menjadi salah satu instrumen dengan penggunaan yang sangat luas. Alat ini semakin populer digunakan dalam analisa di bidang kimia organik, ilmu kedokteran, farmasi dan dalam bidang lingkungan. Alat ini juga dilengkapi dengan system kepustakaan senyawa kimia, sehingga identifikasi senyawa kimia dapat dilakukan dengan cepat tanpa bantuan instrumen lainnya, seperti spektrofotometri inframerah dan spektrofotometri magnet inti (Torres, 2005).

2.7 Validasi Metode

Validasi metoda analisis adalah suatu tindakan penilaian terhadap parameter tertentu, berdasarkan percobaan laboratorium, untuk membuktikan bahwa parameter tersebut memenuhi persyaratan untuk penggunaannya (Ibrahim, 2001). Beberapa parameter analisis yang harus dipertimbangkan dalam validasi metode analisis diuraikan dan didefinisikan sebagaimana cara penentuannya (Carr, 1990).

1. Kecermatan (*accuracy*)

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 hasil analisis sangat tergantung kepada sebaran galat sistematis di dalam keseluruhan tahapan analisis. Oleh karena itu untuk mencapai kecermatan yang tinggi hanya dapat dilakukan dengan cara mengurangi galat sistematis tersebut seperti menggunakan peralatan yang telah dikalibrasi, menggunakan pereaksi dan pelarut yang baik, pengontrolan suhu, serta bagaimana ketelitian dan kecermatan analisis melakukannya dengan sesuai prosedur (Debesis, 1982).

2. Keseksamaan (*precision*)

Keseksamaan adalah ukuran yang menunjukkan derajat kesesuaian antara hasil uji individual, diukur melalui penyebaran hasil individual dari rata-rata jika prosedur diterapkan secara berulang pada sampel-sampel yang diambil dari campuran yang homogen (Debesis, 1982).

3. Selektivitas (Spesifisitas)

Selektivitas atau spesifisitas adalah suatu metode yang kemampuannya hanya mengukur zat tertentu saja secara cermat dan seksama dengan adanya komponen lain yang mungkin ada dalam matriks sampel. Selektivitas seringkali dapat dinyatakan sebagai derajat penyimpangan (*degree of bias*) metode yang dilakukan terhadap sampel yang mengandung bahan yang ditambahkan berupa cemaran, hasil urai, senyawa sejenis, senyawa asing lainnya, dan dibandingkan terhadap hasil analisis sampel yang tidak mengandung bahan lain yang ditambahkan (Debesis, 1982).

4. Linearitas dan Rentang

Linearitas biasanya dinyatakan dalam istilah variansi sekitar arah garis regresi yang dihitung berdasarkan persamaan matematik. Data yang diperoleh dari hasil uji analit dalam sampel dengan berbagai konsentrasi analit. Perlakuan matematik dalam pengujian linearitas adalah melalui persamaan garis lurus dengan metode kuadrat terkecil antara hasil analisis terhadap konsentrasi analit. Dalam beberapa kasus, untuk memperoleh hubungan proporsional antara hasil pengukuran dengan konsentrasi analit, data yang diperoleh diolah melalui data matematik sebelum dibuat analisis regresinya. (Garfield, 1991).

5. Batas Deteksi dan Batas Kuantitasi

Batas deteksi adalah jumlah terkecil analit dalam sampel yang dapat dideteksi yang masih memberikan respon signifikan dibandingkan dengan blangko. Batas deteksi merupakan parameter uji batas. Batas kuantitasi merupakan parameter pada analisis renik dan diartikan sebagai kuantitas terkecil analit dalam sampel yang masih dapat memenuhi kriteria kecermatan (presisi) dan keseksamaan (Garfield, 1991).

6. Ketangguhan metode (*ruggedness*)

Ketangguhan metode adalah derajat ketertiruan hasil uji yang diperoleh dari analisis sampel yang sama dalam berbagai kondisi uji normal, seperti laboratorium, analisis, instrumen, bahan pereaksi, suhu, hari analisis yang berbeda, dll. Ketangguhan biasanya dinyatakan sebagai tidak adanya pengaruh perbedaan operasi atau lingkungan kerja pada hasil uji. (Fabre, 1993).

III. METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Waktu dan Tempat Penelitian

Penelitian ini dilakukan pada bulan Oktober - Desember 2016 di Laboratorium Terpadu dan Sentra Inovasi Teknologi (LTSIT) Universitas Lampung. Analisis *Gas Chromatography - Mass Spectrofometer* dilakukan di LTSIT Universitas Lampung.

3.2 Alat dan Bahan

Alat yang digunakan dalam penelitian ini yaitu labu destilasi, statif dan klem, kondensor, termometer, *heating mantle*, erlenmeyer, pipet tetes, batu didih, Column varian CP9074, fiber PDMS 100 μm , GC Varian CP-3800, MS Varian Saturn 2200, kolom VF 1-mS 30 M x 0,25 MM, vial, dan *Cemmerer water sampler*.

Bahan yang digunakan yaitu IIS PAH, standar PAH MIX, heksan, metanol, aseton, dan isooktan.

3.3 Prosedur Penelitian

3.3.1 Preparasi sampel

Sebelum melakukan pengambilan sampel, semua botol dicuci dengan heksan, metanol, dan aseton, kemudian difurnace selama 12 jam dengan suhu 200°C.

Pengambilan sampel air laut dilakukan di 3 lokasi sebagai berikut :

Lokasi A terletak di Kawasan Perairan Industri batu bara Teluk Betung Selatan

Lokasi B terletak di Kawasan Perairan Industri minyak Teluk Betung Selatan

Lokasi C terletak di Kawasan Perairan Industri tapioka Teluk Betung Selatan

Setiap lokasi ditentukan 2 titik sampling, dimana jarak tiap titik sampling pada lokasi A,B, dan C \pm 50 meter dari daratan, Lokasi B \pm 500 meter dari lokasi A dan Lokasi C \pm 500 meter dari lokasi B. Pengambilan sampel air laut dilakukan dengan metode komposit dengan menggunakan alat *Cemmerer water sampler*. Sampel selanjutnya dimasukkan ke dalam botol steril dan disimpan dalam *ice box*.

3.3.2 Pemurnian pelarut dan persiapan alat

Isooktan dimurnikan dengan cara destilasi bertingkat. Botol vial 5 mL dan 10 mL dicuci dan difurnace pada suhu 200°C. Selanjutnya *hot plate* dan komponen SPME seperti fiber non polar, holder, magnetik stirrer disiapkan dan dipastikan semua alat dalam keadaan bebas dari kontaminan.

3.3.3 Optimasi GC-MS

Penentuan PAH dengan menggunakan GC-MS ini terdiri dari beberapa langkah sebagai berikut :

1. Dibuka tabung Gas Carrier.
2. Dinyalakan computer.
3. Setelah dilakukan *maintenance* pastikan bahwa *analyzer*, kabel *heater*, kolom dan *transfer line* terpasang dengan benar, lalu *vent analyzer* telah tertutup.
4. Sistem *Control Automation* dibuka dan metode kondisi operasi diaktifkan.
5. GC dan MS dinyalakan dengan mengatur *switch* pada posisi *on*.
6. *Check* sistem vacuum.
7. Klik *Start Bakeout*, selama 12 jam, lalu dilakukan *diagnostics* untuk memonitor temperature.
8. Dilakukan *check Ion Trap* dan *Tuning* sistem.
9. Isooktan diinjeksikan sebanyak 1 μm selama 30 menit dan dilihat peaknya.

3.3.4 Aktivasi unit SPME

Langkah-langkah untuk mengaktifkan unit SPME sebagai berikut :

1. Siapkan unit SPME.
2. Ganti metode analisis pada komputer dengan metode yang sudah dibuat.
3. *Holder* ditempatkan pada *injection port* selama 30 menit.

3.3.5 Pembuatan larutan standar PAH

Pembuatan larutan standar PAH yang dibuat adalah dengan konsentrasi 1000 ppm, yaitu dengan cara melarutkan sejumlah senyawa PAH padat sebanyak 10 mg kedalam labu ukur 10 ml menggunakan larutan toluena yang sebelumnya telah dimurnikan terlebih dahulu. Kemudian dari larutan standar PAH 1000 ppm tersebut diencerkan menjadi 10 ppm, lalu dari 10 ppm diencerkan kembali menjadi 20 ppb, 60 ppb, 200 ppb, dan 400 ppb untuk di inject ke GC-MS. Pengenceran larutan standar dari 1000 ppm tersebut menggunakan larutan isooktan yang sebelumnya juga telah dimurnikan terlebih dahulu.

3.3.6 Ekstraksi sampel air laut

Sampel air laut dari lokasi A diambil 5 mL dan dimasukkan dalam vial 10 mL lalu didalamnya diberi magnetik stirer kemudian ditutup dengan tutup karet yang sudah dilubangi dengan jarum. Selanjutnya alat SPME dimasukkan dalam vial melalui lubang kecil pada tutup karet kemudian diekstraksi menggunakan *hot plate* pada suhu 45°C selama 60 menit dengan kecepatan 6 rpm dengan teknik *headspace* (Holder SPME diatas larutan sampel) . Selanjutnya *holder* SPME diinjekkan ke GC-MS selama 60 menit, dan diamati hasil kromatogramnya. Instrumen SPME dan unit ekstraksi menggunakan SPME dapat dilihat pada lampiran 1. Setelah didapatkan hasil kromatogram alat GC-MS dibersihkan dengan isooktan selama 30 menit, kemudian dilakukan langkah yang sama untuk sampel dari lokasi B dan lokasi C.

3.3.7 Identifikasi senyawa polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH)

Setelah proses ekstraksi selesai, maka akan dilakukan identifikasi senyawa PAH menggunakan alat GC-MS, fiber yang digunakan untuk ekstraksi PAH dimasukkan dalam *injection port* dengan menggunakan metode yang sudah diatur untuk menentukan kandungan senyawa PAH apa saja yang terdeteksi. Penelitian ini menggunakan kombinasi antara kromatografi gas dengan spektrofotometri massa. Instrumen GC-MS dapat dilihat pada lampiran 2. Molekul akan dibaca oleh spektrometer massa, dengan cara menangkap, mengionisasi, mempercepat, membelokkan dan mendeteksi molekul terionisasi secara terpisah. Spektrofotometer massa akan memecah molekul yang terionisasi dan akan mendeteksi fragmen-fragmen dalam menentukan rasio setiap analit yang terdapat dalam PAH seperti terlihat pada **Tabel 3** berikut ini.

Tabel 3. Beberapa Senyawa PAH dan Nilai m/z nya

No	Senyawa PAH	m/z
1	Naftalena	128
2	Acenaphthylena	152
3	Acenapthena	154
4	Fluorena	154
5	Phenantrena	178
6	Anthracena	178
7	Fluoranthena (Fluo)	192
8	Pyrena (Pyr)	202
9	Benz (a) antrasena (BaA)	216
10	Chrysen (Chry)	228
11	Dn-benz (a) antrasena (Dn-BaA)	240
12	MetilChrysen (MChry)	242
13	Benzo (b) fluoranthena (BbF)	252
14	Benzo (a) pyrena (BaP)	252
15	Benzo (k) fluoranthena	252
16	benzo (ghi) perylena (BghiP)	276

3.3.8 Penentuan konsentrasi senyawa polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH)

Penentuan Konsentrasi senyawa PAH pada sampel air laut ditentukan dari kromatogram yang terdeteksi pada alat GC-MS, dimana sumbu x menunjukkan waktu penyimpanan (*retention time*) dan sumbu y menunjukkan salinitas. Masing-masing *peak* menunjukkan senyawa PAH yang berbeda dengan berat molekul (m/z) yang berbeda pula. Pengukuran kadar sampel dapat dilakukan menggunakan Persamaan 1.

$$\text{Kadar Sampel} = \frac{\text{Luas Peak Sampel} \times \text{konsentrasi standar}}{\text{Luas Peak Standar}} \quad (1)$$

3.3.9 Validasi metode

Penelitian ini menggunakan metode validasi linieritas serta nilai ketelitian batas deteksi dan batas kuantitas . Uji linieritas dilakukan dengan suatu seri larutan standar yang terdiri dari minimal empat konsentrasi yang berbeda dengan rentang 50-150% dari kadar analit dalam sampel. Parameter hubungan kelinieran yang digunakan yaitu koefisien korelasi (r) dan koefisien determinasi (R) pada analisis regresi linier $y = bx + a$ (b adalah slope, a adalah intersep, x adalah konsentrasi analit dan y adalah respon instrumen).

Penentuan nilai batas deteksi dan batas kuantitas menggunakan persamaan rumus sebagai berikut :

$$S = \sqrt{\frac{\sum (y - y_i)^2}{n - 2}}$$

$$\text{LOD} = \frac{3xS}{b}$$

$$\text{LOQ} = \frac{10xS}{b} \quad (2)$$

Dimana :

S : Simpangan baku.

b : Slop (pada persamaan garis linier yang didapatkan).

n : Banyak data.

y : Luas area.

V. KESIMPULAN

5.1 Simpulan

Berdasarkan hasil analisis dan pembahasan pada penelitian ini, dapat diperoleh kesimpulan sebagai berikut :

1. Senyawa PAH di Perairan Pelabuhan Panjang yang terdeteksi adalah sebanyak 5 jenis yaitu fenantrena, antrasena, fluorantena, pyrena, dan fluorena.
2. Kadar PAH total pada lokasi pengambilan sampel berada pada rentang 400,961 $\mu\text{g/L}$ - 876,545 $\mu\text{g/L}$ dengan rata-rata 552,087 $\mu\text{g/L}$.
3. Metode validasi ini menunjukkan nilai limit deteksi dan limit kuantitasi yang beragam pada tiap kurva kalibrasi PAH. Senyawa PAH yang teridentifikasi pada penelitian ini kebanyakan senyawa yang memiliki berat molekul rendah. Metode validasi dalam penelitian ini dapat digunakan sebagai data standar untuk menentukan kandungan senyawa PAH dalam sampel air laut menggunakan metode SPME yang dihubungkan dengan alat GC-MS.

5.2 Saran

Adanya senyawa PAH di Perairan Pelabuhan Panjang yang teridentifikasi melebihi baku mutu yang ditetapkan oleh Kantor Menteri Negara Lingkungan Hidup (KMNLH) No.51 pada tahun 2004, memiliki dampak negatif terhadap biota perairan maupun kesehatan masyarakat yang tinggal di sekitar Pelabuhan Panjang. Oleh karena itu perlu dilakukan upaya untuk mengurangi tingkat pencemaran PAH di Pelabuhan Panjang, misalnya dengan efisiensi penggunaan bahan bakar minyak serta penerapan nyata aturan dan perundang-undangan, pemberian sanksi dan melakukan monitoring secara berkala.

DAFTAR PUSTAKA

- Agustine, D. 2008. *Akumulasi Hidrokarbon Aromatik Polisiklik (PAH) Dalam Kerang Hijau (Verna Viridis L) Di Perairan Kamal Muara, Teluk Jakarta*. Skripsi: FPIK IPB 115 hal.
- Cano-Lerida L. *et al.* 2008. *Polycyclic aromatic hydrocarbons dalam Bioactive compounds in Food*. Gilbert J: Editor. Oxford: Blackwell Publishing.
- Chen, B. H. *et al.* 1996. *Evaluation of analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in meat products by liquid chromatography*. Journal Agriculture & Food Chem 44: 2244-2251.
- Culoota, L. *et al.* 2006. *The PAH Composition of Surface Sediments From Stagnone Coastal Lagoon*. Marsala. Italy. p. 117-127.
- Debesis, E. *et al.* 1982. *Submitting HPLC methodes to the compendia and regulatory agencies*. Pharm. Tech. p. 120.
- Dominguez, C. *et al.* 2010. *Quantification and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in core sediments from sundarban mangrofe wetland*. Archie of Enfironmental Contamination and Toxicology. India.
- Effendi, H. 2003. *Telaah kualitas air bagi pengelolaan sumberdaya dan lingkungan perairan*. Kanisius. Yogyakarta.
- Fabre, H. *et.al.* 1993. *Assay validation for an active ingredient in a pharmaceutical formulation: Practical approach using ultraviolet spectrophotometry*. Analyst. 118: p. 1061.
- Falahuddin, D dan Khosanah, M. 2011. *Pengukuran Dan Identifikasi Sumber Asal Senyawa Polisiklik Aromatik Hidrokarbon (PAH) Dalam Kerang Hijau Perna viridis sp Dari Pasar Cilincing*. Oseanol dan Limnol. Indonesia 37(2): p. 295-307.
- Fessenden, J. R. *et al.* 1982. *Kimia Organik edisi ketiga jilid 1*. Jakarta : Erlangga.

- Garfield, F. M. 1991. *Quality Assurance Principles for Analytical Laboratories*. AOAC International. USA. p. 71.
- Gorecky, T. *et al.* 1999. *Theory Of Analyte Extraction By Selected Porous Polymer SPME Fibres*. *The Analyst*. 124. p. 643- 649.
- Harold, H. *et.al.* 2003. *Kimia Organik Satu Kuliah Singkat/ Edisi kesebelas*. Jakarta: Erlangga.
- Harvey, R. G. 2011. *Historical Overview of Chemical Carcinogenesis dalam Chemical Carcinogenesis*. Penning TM editor. Philadelphia: Springer. *Jurnal Ilmu Kelautan Undip Desember 2012*. Vol 17 (4): p. 199-208.
- Hung, C. C. *et al.* 2011. *Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of the East China Sea And Their Relationship With Carbonaceous Materials*. *Mar. Poll. Bull.* 63: p. 464-470.
- Ibrahim, S. 2001. *Penggunaan Statistika dalam Validasi Metode Analitik dan Penerapannya*. Dalam Prosiding temu ilmiah nasional bidang Farmasi. Bumi Aksara. Jakarta.
- Indrayanto, G. 1994. *Seminar Sehari Instrumentasi*. PT Ditek Jaya. Surabaya.
- Law, R. J. *et al.* 1997. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) in Seawater around England and Wales*. *Marine Pollution Buletin*, Vol. 34 (5): p. 306-322.
- McGrath, T. E. *et al.* 2007. *Formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons From Tobacco : The Link Between Low Temperature Residual Solid (Char) And PAH Formation*. *Food and Chemical Toxicology*. 45(6): p. 1039-1050.
- Morret, S. *et al.* 1999. *Assessment of polycyclic aromatic content of smoked fish by means of a fast HPLC/HPLC method*. *J Agric & Food Chem* 47: p. 1367-1371.
- Munawir, K. 2007. *Kadar Polisiklik Aromatik Hirokarbon (PAH) Dalam Air, Sedimen Dan Sampel Biota Di Perairan Teluk Klabat Bangka*. *Oseanol Limnol. Indonesia* 33: p. 441-453.
- Neff, J. M. 1977. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment*. London: Applied Science Publishers.
- Pawliszyn, J. 1997. *Solid Phase Microextraction (SPME)*. *The Chemical Educator* : 1. 2 (4).
- Pohan, H. I. 2012. *Pemrograman Web dengan HTML*. Informatika.Bandung.
- Ratnaningsih, D. 2000. *Pengetahuan Umum Tentang Kromatografi Gas Spektrometri Massa (GCMS)*. Puser Pedal-Bapedal. Jakarta.

- Sastrohamidjoyo, H. 1982. *Analisi Senyawa Volatil Dalam Ikan Tongkol Dengan metode Heatspace Solid Phase Microextration-Gas*. Spektrometri Massa. Gajah Mada. University Press. Dalam: Rachmat E.H. 2004. Sanchez, C. 2003. *Development Of Methods For Solventless or Low Volume Solvent Extraction*. Departement Of Analytical Chemistry: Stockholm University. p. 12-20.
- Shirey, R. E. 1999. *SPME Fibers And Selection For Specific Applications*, in S. A. Scheppers Wercinski (ed.). *Solid Phase Microextraction : A Practical Guide*. Marcel Dekker. New York. p. 59-110,
- Uthe, J. F. 1991. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbon in The Environment*. Marine Chemistry Division, Departement of Fisher and Ocean. Halifax. *Canadian Chemisal News*: p. 25-27.
- Wilson, C. L. *et al.* 1984. *Comprehensive Analytical Chemistry : New Approaches for Trace Element Analysis*. Elsevier.
- World Health Organization (WHO). 1992. *Validation of analytical procedures used in the examination of pharmaceutical materials*. WHO Technical Report Series No. 823) p. 117.
- Yunker, M. B. *et al.* 2002. *PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH sources and composition*. *Organic Geochemistry*, 33: p. 489-515.
- Zakaria, M. P. dan A. A. Mahat. 2006. *Distibution Of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAHs) in Sediments in The Langet Estuary*. *Coastal Marine Science* 30(1): p. 387.