

REVIEW:
GREEN ANALYTICAL CHEMISTRY: SOLID PHASE MICROEXTRACTION (SPME) DAN PRESSURIZED FLUID EXTRACTION (PFE) UNTUK PENENTUAN POLSIKLIK AROMATIK HIDROKARBON (PAH)

Rinawati¹

¹Jurusan Kimia FMIPA Universitas Lampung, Jl Sumantri Brojonegoro No 1 Bandar Lampung, 35145

rinawati@fmipa.unila.ac.id

Artikel Info

Diterima
tanggal
31.01.2017

Disetujui
publikasi
tanggal
31.03.2017

Kata kunci :
*Green
Analytical
Chemistry,
PFE, PAH,
SPME,*

ABSTRAK

Konsep *Green Analytical Chemistry* (GAC) berasal dari konsep *Green Chemistry* yang mengutamakan metode analisis dengan meminimalkan penggunaan pelarut, waktu, energi, biaya, toksisitas dan limbah yang dihasilkan. Selama ini untuk menganalisis polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH) di perairan dilakukan dengan teknik ekstraksi cair-cair, sedangkan untuk menganalisis PAH di sedimen dilakukan dengan teknik ekstraksi soklet. Hasil ekstraksi kemudian dimurnikan dengan menggunakan kolom kromatografi, dipekatkan, diuapkan, dan diidentifikasi dengan alat khromatografi gas. Kedua metode preparasi sampel ini memerlukan jumlah pelarut yang banyak dan proses preparasi yang lama sehingga berpotensi menimbulkan pencemaran dan hilangnya analit selama analisis. Teknik ekstraksi *Solid Phase Microextraction* (SPME) dan *Pressurized Fluid Extraction* (PFE) merupakan teknik ekstraksi yang dikembangkan untuk memenuhi kaidah GAC dengan cara mengurangi jumlah pelarut, biaya dan waktu ekstraksi sehingga menjadi lebih ramah lingkungan. Kedua jenis ekstraksi tersebut telah diterapkan untuk menentukan profil PAH pada sampel perairan pemukiman di pesisir Teluk Lampung dan sedimen yang berasal dari Teluk Jakarta.

ABSTRACT

Green Analytical Chemistry (GAC) was originated from the concept of *Green Chemistry* which is focused on minimalizing the use of solvent, time, energy, cost, toxicity and waste. Generally, polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) in waters sample was extracted using liquid-liquid extraction, while the extraction of PAHs in the sediments was carried out by soklet extraction techniques. The extracts then was purified using column chromatography, concentrated, evaporated, and identified by using gas chromatography. Those two sample preparation methods of required much amount of solvent, long analysis process and thus potentially cause pollution and loss of analyte during the analysis. Solid phase microextraction technique (SPME) and Pressurized Fluid Extraction (PFE) are extraction techniques that was developed to meet GAC concept by means of eliminating or reducing the amount of solvent, cost and extraction time to be more environmentally friendly. Both types of extraction has been applied for determining PAH of the coastal waters of Lampung Bay and sediment of Jakarta Bay, respectively.

PENDAHULUAN

Konsep *Green Chemistry* atau kimia hijau pertama kali digunakan oleh Anasta dan Warner pada tahun 1991 dan mulai dikenal global setelah *Environmental Protection Agency* (EPA) mengeluarkan *Pollution Prevention* yang merupakan kebijakan nasional Amerika Serikat untuk mencegah atau mengurangi terjadinya polusi (Anwar, 2015). Konsep ini berakar dari isu pembangunan yang berkelanjutan dan kekhawatiran publik yang meningkat terhadap polusi lingkungan. Anasta dan Warner (1998) mengusulkan konsep *Green Chemistry* melalui “*The Twelve Principle of Green Chemistry*” yang merupakan acuan untuk peneliti di universitas, lembaga peneliti, industri mau pun pemerintah untuk bersama-sama menerapkan sintesis bahan kimia baru, pengolahan baru, teknologi baru yang lebih mengutamakan lingkungan dan mengurangi bahaya kimia yang mengancam kesehatan manusia dan lingkungan termasuk toksisitas, bahaya fisik, perubahan iklim global dan penipisan sumber daya alam (Anwar, 2015). Prinsip pertama yang menjadi dasar bagi konsep ini adalah pencegahan, yaitu mencegah terjadinya pencemaran lingkungan lebih baik daripada memperbaiki atau menangani limbah yang ditimbulkan oleh suatu kegiatan. Prinsip dasar yang lain adalah toksisitas, ekonomi atom, mendesain sintesis dan produk bahan kimia yang aman, penggunaan pelarut yang aman, penggunaan bahan baku dari sumber yang terbarukan, membuat degradasi produk yang aman, meningkatkan efisiensi energi, penggunaan katalis, mengurangi derivatisasi, memilih metode analisis yang langsung dan meminimalkan potensi bahaya kecelakaan kerja.

Berdasarkan konsep *Green Chemistry* tersebut satu dekade kemudian munculah konsep *Green Analytical Chemistry* (GAC) sekitar tahun 2000 (Namiesnik, 2000) Konsep ini berkembang dari kimiawan analitik yang ingin lebih berperan aktif menerapkan konsep *Green Chemistry* dalam bidang analitik dan lingkungan. Perkembangan instrumen yang canggih telah memungkinkan ditemukannya berbagai senyawa pencemar mau pun kontaminan dalam skala renik ataupun *trace* di lingkungan yang diawal kegiatan monitoring mungkin belum terdeteksi. Hal ini memberikan pemahaman yang lebih baik tentang sumber pencemaran, distribusi polutan, reaksi kimia yang menyertainya, peningkatan senyawa organik persisten, terjadinya bioakumulasi dan kemungkinan transpor suatu pencemar ke berbagai media maupun tempat lain sehingga saling mempengaruhi secara global. Namun sayangnya, metode analisis yang digunakan untuk proses tersebut sering menggunakan pelarut atau bahan kimia beracun baik saat

sampling, preparasi sampel, pengukuran, sehingga memberikan limbah di akhir proses yang justru dapat menjadi sumber limbah pencemaran baru. Karena itu sangatlah penting untuk mencari berbagai metode analisis baru dengan menggunakan konsep GAC dalam bidang kimia analitik. Konsep ini merupakan penerapan konsep *Green Chemistry* di bidang analitik yaitu dengan meminimalkan penggunaan pelarut, waktu, energi, biaya, toksisitas dan limbah yang dihasilkan.

Dari berbagai tahapan metode analisis maka preparasi sampel merupakan tahapan yang paling banyak menyita waktu dan bahan kimia dalam suatu metode analisis. Berbagai instrumen canggih umumnya memerlukan teknik preparasi sampel sebelum dilakukan pengukuran oleh instrumen tersebut. Karena itu saat ini telah banyak dikembangkan teknik preparasi sampel berdasarkan konsep minimize dari GAC terutama untuk polutan organik yang biasanya berada dalam rentang konsentrasi rendah dan matriks sampel yang kompleks.

Polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH) merupakan kelompok senyawa hidrokarbon yang memiliki satu atau lebih cincin aromatik. PAH termasuk salah satu polutan organik persisten yang berbahaya karena sifatnya yang beracun, mutagenik, dan karsinogenik. *Environmental Protection Agency* (US EPA) telah memasukkan PAH sebagai salah satu pencemar organik polutan utama yang berbahaya. Pemerintah Indonesia melalui Keputusan Menteri Lingkungan Hidup No 51 tahun 2004 telah memasukkan PAH sebagai salah satu parameter untuk menentukan kualitas air laut, baik untuk keperluan pelabuhan, wisata, maupun biota laut. PAH masuk ke dalam lingkungan melalui air hujan, letusan gunung berapi, limpasan atau tumpahan minyak bumi yang kemudian mengalir ke sungai atau perairan. Karena sifatnya yang hidrofobik dan non polar senyawa PAH akan teradsorpsi dengan partikel organik yang ada di perairan, dan selanjutnya diendapkan dalam sedimen sungai. PAH berada pada rentang konsentrasi yang rendah, bahkan kelumit, dan bersifat volatil atau semivolatil sehingga memerlukan metode analisis yang sensitif, akurat, cepat, dan limit deteksi yang rendah.

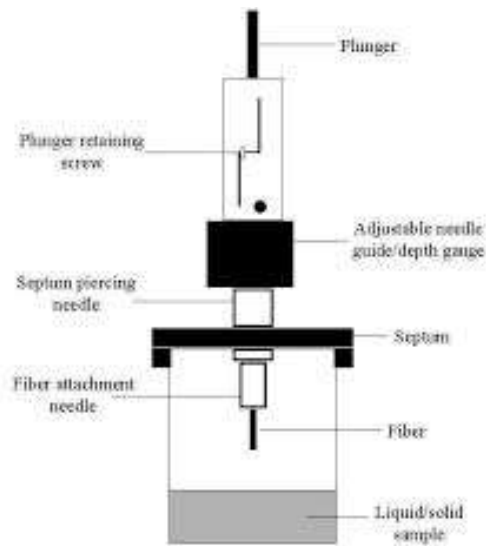
Selama ini untuk menganalisis PAH di perairan dilakukan dengan teknik ekstraksi cair-cair, sedangkan untuk menganalisis PAH di sedimen dilakukan dengan teknik ekstraksi soklet. Hasil ekstraksi kemudian dimurnikan dengan menggunakan kolom kromatografi, dipekatkan, diuapkan, dan diidentifikasi dengan alat kromatografi. Kedua teknik ini memerlukan jumlah pelarut yang banyak dan proses preparasi yang lama sehingga berpotensi menimbulkan

pencemaran dan hilangnya analit selama analisis. Teknik ekstraksi seperti teknik ekstraksi padat (*solid phase extraction*, SPE), *ultrasonic extraction*, dan mikroekstraksi fasa padat (*Solid Phase Microextraction*, SPME) telah dikembangkan untuk menggantikan teknik ekstraksi cair-cair tersebut. Berbagai teknik ekstraksi untuk mengekstraksi PAH dari sedimen juga telah banyak dikembangkan seperti *Microwave-Assisted Extraction* (MAE), *Supercritical Fluid Extraction* (SFE), dan *Pressurized Fluid Extraction* (PFE). Teknik ekstraksi yang dikembangkan tersebut bertujuan agar ekstraksi yang digunakan lebih ramah lingkungan memenuhi kaidah GAC dengan cara mengurangi jumlah pelarut, biaya dan waktu, serta potensi kehilangan analit selama proses ekstraksi dan pemurnian.

Dalam tulisan ini akan disampaikan beberapa hasil penelitian penentuan PAH yang menerapkan konsep GAC dalam preparasi sampelnya dengan menggunakan SPME untuk ekstraksi PAH pada perairan dan PFE untuk ekstraksi PAH dalam sedimen.

SOLID PHASE MICROEXTRACTION (SPME)

Diantara teknik ekstraksi yang dikembangkan untuk analisis PAH adalah teknik mikroekstraksi fasa padat (*Solid Phase Microextraction*, SPME) yang merupakan salah satu teknik ekstraksi sampel tanpa pelarut sehingga mengurangi biaya, waktu dan pencemaran yang mungkin timbul karena penggunaan pelarut yang banyak. Prinsip dasar dari teknik SPME adalah proses kesetimbangan partisi analit antara lapisan serat (*fiber*) yang ada pada alat SPME dan larutan sampel (Gambar 1). Serat pada SPME sendiri merupakan serat optik terbuat dari lelehan silika yang dilapisi oleh lapisan tipis polimer organik yang berperan mengadsorpsi analit dari sampel. Berbagai polimer organik yang biasa digunakan dalam kromatografi seperti polidimetilsiloksan, carbowax, dan divinilbensen banyak digunakan untuk fiber SPME. Analit volatil organik diekstraksi dan dipekatkan dalam serat. Analit yang berada dalam serat didesorpsi secara termal pada saat diinjeksikan ke dalam gas kromatografi untuk analisis dan selanjutnya dideteksi dengan menggunakan detektor spektrometri massa (Pawliszyn, 2012).

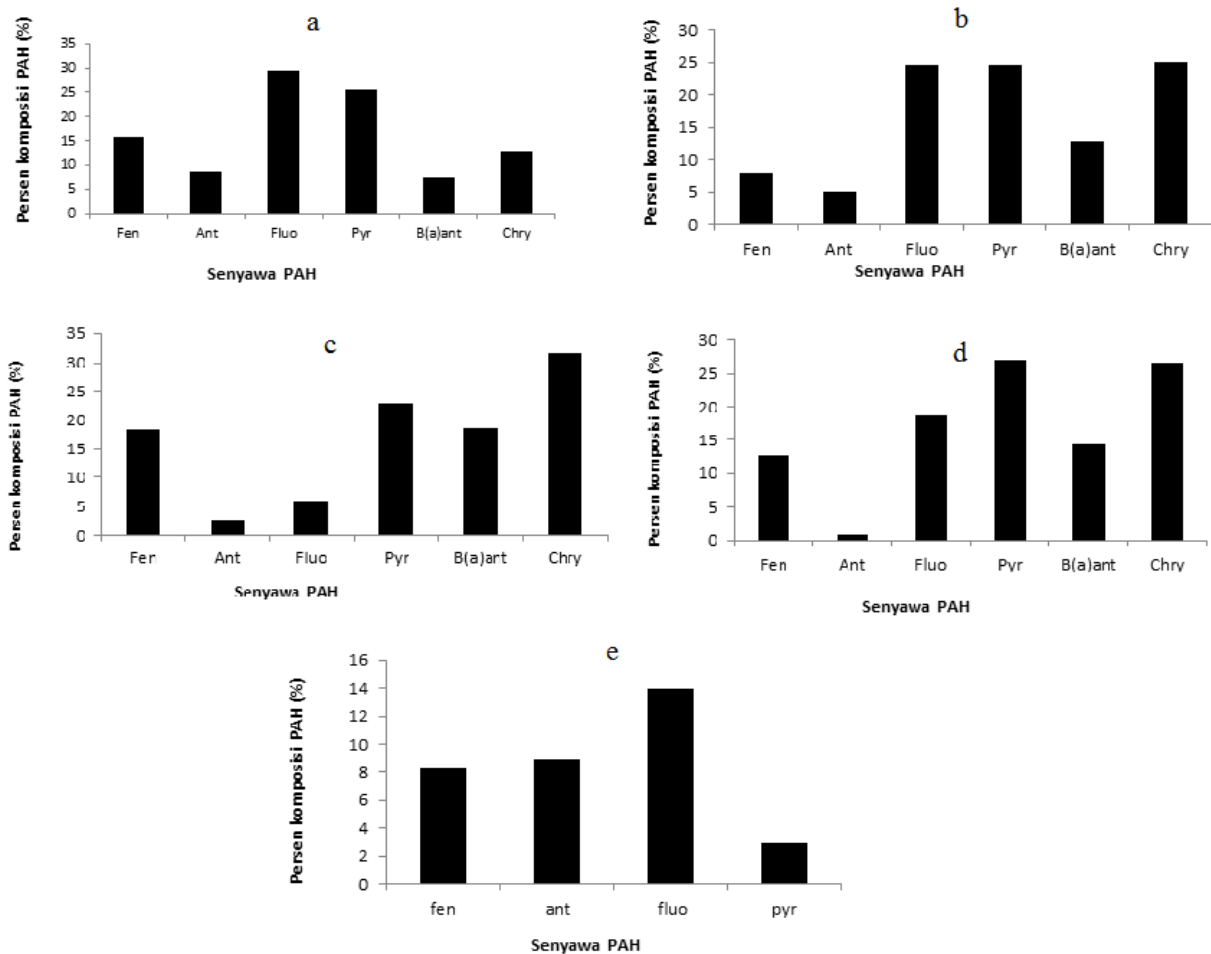


Gambar 1. Teknik ekstraksi SPME (Pawliszyn, 2012)

Secara umum ekstraksi dengan teknik SPME mempunyai dua cara yaitu dengan cara ekstraksi langsung (*Direct Immersion*, DI) dan ekstraksi *headspace*. Pada ekstraksi cara langsung serat SPME dicelupkan ke dalam sampel cair, baru kemudian diinjeksikan pada *injection port* alat GC/MS. Sedangkan pada cara *headspace*, serat SPME diletakkan dalam fasa uap di atas sampel kemudian diberi pemanasan, dan langsung diinjeksikan ke alat GC/MS. Pada cara ini kesetimbangan partisi yang terjadi adalah antara analit pada lapisan serat dan *headspace*.

Jumlah analit yang bisa diekstrak oleh serat pada SPME dipengaruhi oleh berbagai faktor diantaranya jenis serat, cara ekstraksi, suhu dan waktu ekstraksi, pengadukan, pH dan volume sampel. Serat polimer polidimetilsiloksan (PDMS) yang merupakan serat pertama yang digunakan untuk ekstraksi senyawa-senyawa organik non polar (Pawliszyn, 2012). Untuk penentuan dan identifikasi senyawa PAH dilakukan dengan GC/MS. Instrumen ini banyak dipilih karena tingkat selektifitasnya yang tinggi serta akurat dan cermat.

Sejak diperkenalkan pertama kali oleh Pawliszyn (2012) tahun 1989 teknik SPME telah berkembang pesat dan digunakan untuk analisis senyawa pada berbagai matriks diantaranya untuk analisis pencemar di lingkungan (Yazdi, 2013), makanan (Bianchi, 2007), atau pun biologis (Vas and Vekey, 2004). Teknik ini sangat sesuai untuk senyawa yang bersifat volatil. Sedangkan untuk kelompok PAH yang memiliki sifat volatil dan semivolatil, diperlukan optimasi kondisi yang tepat untuk meningkatkan efisiensi ekstraksi tersebut (Cheng, 2013).



Gambar 2. Profil PAH dari sampel perairan daerah pesisir pemukiman Teluk Lampung pada (a) St 1, (b) St 2, (c) St 3, (d) St 4, dan (e) St 5.

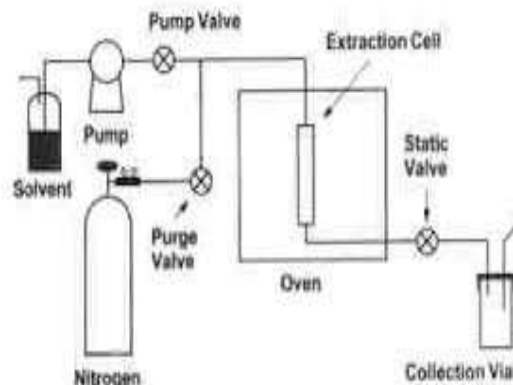
Rinawati (2016) telah menggunakan teknik ini untuk mengidentifikasi senyawa PAH di daerah pesisir pemukiman di Teluk Lampung menggunakan serat PDMS, suhu ekstraksi 45°C dan waktu ekstraksi 60 menit. Profil PAH menggunakan instrumen GC-MS dari lokasi sampel (stasiun/St) St 1, St 2, St 3, St 4 dan St 5 dapat dilihat pada Gambar 2. Beberapa senyawa PAH seperti fenantrena (Fen), antrasena (Ant), fluorantena (Fluo), pyrena (Pyr), chrysene (Chry), dan benza(a)anthrasena (B(a)ant) dapat terekstrak dengan teknik ini yang umumnya adalah PAH dengan berat molekul rendah yang terlarut di dalam perairan. Metode analisis PAH dengan menggunakan SPME dan ditentukan dengan GC-MS menunjukkan keberulangan yang baik dengan nilai *Relative Percent Difference* (% RPD) 1,89-16,49 % dan nilai akurasi dengan % perolehan kembali (% *recovery*) 80,62-95,21 %.

PRESSURIZED FLUID EXTRACTION (PFE)

Teknik ekstraksi PFE merupakan teknik ekstraksi untuk sampel padat yang dikembangkan berdasarkan prinsip GAC terutama untuk mengurangi kelemahan yang ada pada teknik ekstraksi sampel padat umumnya dengan menggunakan sokletasi. Teknik PFE berdasarkan pada konsep GAC dengan penggunaan pelarut yang relatif lebih sedikit dibandingkan dengan menggunakan soklet. Perkembangan teknik ini dimulai ketika Dionex meluncurkan *Accelerated Solvent Extraction* (ASE) pada tahun 1995 dengan menggunakan teknik PFE (Gambar 3a). ASE atau PFE ini menggunakan pelarut yang sedikit pada tekanan dan suhu tinggi. Penggunaan temperatur tinggi pada suhu tinggi menyebabkan pelarut masih berbentuk cair (*liquid*) meskipun suhunya di atas titik didih pelarut sehingga meningkatkan kelarutan dan transfer massa, yang pada akhirnya meningkatkan efisiensi ekstraksi.



(a)

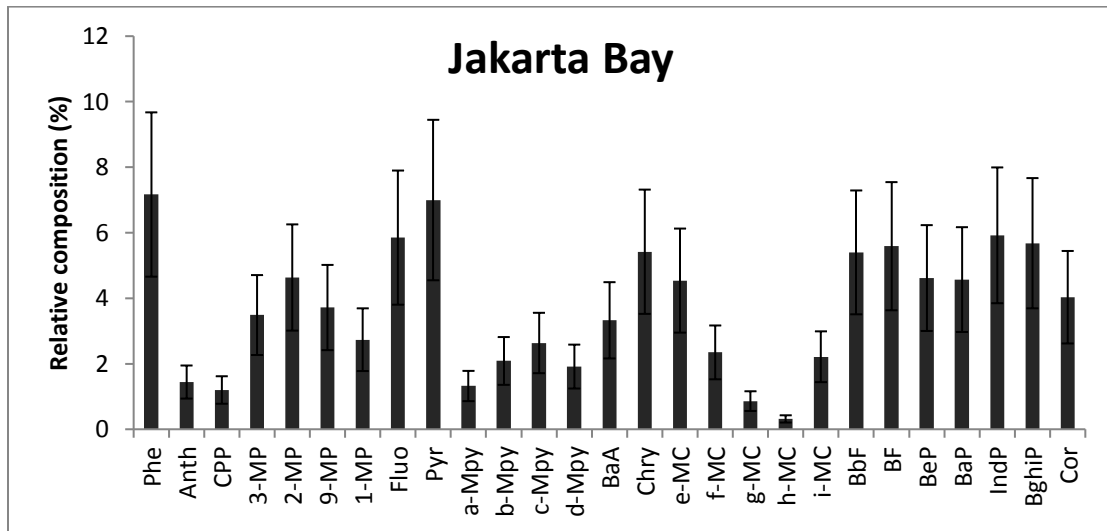


(b)

Gambar 3. (a) Alat ASE dari Dionex Corporation; (b) sistem instrumentasi ASE (Dean, 2009)

PFE memiliki sistem instrumentasi yang umumnya seperti terlihat pada Gambar 3b. PFE terdiri dari komponen wadah pelarut yang digunakan (*solvent*), sistem pompa yang akan mengalirkan pelarut (*pump valve*), wadah sampel (*extraction cell*) yang ditempatkan dalam oven, dan wadah pengumpul ekstrak (*collection vial*). Parameter optimasi yang dapat dilakukan dalam mengembangkan metode ini adalah pemilihan sistem pelarut, siklus ekstraksi, waktu ekstraksi, temperatur dan tekanan yang digunakan (Dean, 2009).

Rinawati (2012) telah menggunakan teknik ekstraksi PFE (ASE 200 dari Dionex) menggunakan pelarut heksana:aseton (3:1), lama ekstraksi 3 menit dengan 3 kali siklus ekstraksi, serta dilakukan pada suhu 200°C dan tekanan 1500 psi, untuk menganalisis PAH dari sampel sedimen Teluk Jakarta. Profil PAH yang diperoleh dari ekstraksi tersebut dapat dilihat pada Gambar 4.



Gambar 4. Profil PAH dari sampel sedimen perairan Teluk Jakarta

Pada Gambar 4 terlihat sampel dari sedimen perairan Teluk Jakarta banyak mengandung PAH dengan bobot molekul rendah seperti phenantrena (Phe), anthrasena (anth), Fluorena (Fluo) dan pyrena (Pyr). Namun demikian pada gambar tersebut juga teramati adanya PAH bobot molekul tinggi seperti Benzofluorena (BF), Benzo(b)fluorena (BEP) sampai koronen (Cor) yang memiliki cincin aromatik lebih dari 3.

Metode analisis PAH dengan menggunakan PFE dan diidentifikasi dengan instrument GC-MS menunjukkan keberulangan yang baik dengan nilai %RSD kurang dari 15% dan nilai akurasi dengan % perolehan kembali (% recovery) 77%-97%.

KESIMPULAN

Konsep GAC telah memungkinkan penggunaan teknik preparasi sampel dengan meminimalkan penggunaan pelarut, waktu dan biaya serta pencegahan limbah yang banyak

seperti pada teknik ekstraksi SPME dan PFE. Ekstraksi PAH dengan SPME dapat digunakan untuk menganalisis PAH pada sampel air, sedangkan PFE dapat digunakan untuk ekstraksi PAH dari sampel padat seperti sedimen. Kedua metode preparasi sampel menunjukkan keberulangan dan akurasi yang baik.

DAFTAR PUSTAKA

- Anwar, M., *Kimia Hijau/Green Chemistry*. 2015. Publikasi Ilmiah Pakan. Balai Penelitian Teknologi Bahan Alam, LIPI. <http://bptba.lipi.go.id/bptba3.1/?u=blog-single&p=343&lang=id>). diakses pada tanggal 15 Januari 2016.
- Anastas, P. and Warner, J.C., 1998. *Green Chemistry, Theory and Practice*, Oxford University Press, Oxford.
- Bianchi, F., M. Careri, M. Musci, A. Mangia. 2007. Fish and food safety: Determination of formaldehyde in 12 fish species by SPME extraction and GC-MS analysis. *Food Chemistry*. Vol 100.
- Cheng, X., J. Forsythe., E. Peterkin. 2013. Some Some factors affecting SPME analysis and PAHs in Philadelphia's urban waterways. Vo 47 Issue 7. *Water Research*.
- Dean, J.R. *Extraction Technique in Analytical Science*. 2009. Wiley, A John Wiley and Sons, Ltd. Publication. United Kingdom.
- Menteri Lingkungan Hidup. 2004. Keputusan Menteri Lingkungan Hidup No 51 tahun 2004 tentang Baku Mutu Air Laut.
- Namiesnik, J. 2000. Trends in environmental analytics and monitoring, *Crit. Rev. Anal. Chem.* 221-269.
- Pawliszyn, J. 2012. *Handbook of Solid Phase Microextraction :3 – Development of SPME Devices and Coatings*.
- Rinawati dan D. Hidayat. 2015. *Laporan Penelitian Hibah Bersaing*. Universitas Lampung.
- Rinawati, Koike, T., Koike, H., Ito, M., Sakura, S., Togo, A., Saha, M., Arifin, Z., Takada, H. 2012. Distribution, source identification, and historical trends of organic micropollutants in coastal sediment in Jakarta Bay, Indonesia. *Journal of Hazardous Materials*. Vol 217-218
- Vas and Vekey, 2004, *Solid Phase Micro Extraction: A Powerful Sample Preparation tools prior to mass spectrometric analysis*. *J. Mass Spectrum*.
- Yazdi, A., H. Vatani, 2013, A solid phase microextraction coating based on ionic liquid sol-gel technique for determination of benzene, toluene, ethylbenzene and *o*-xylene in water samples using gas chromatography flame ionization detector. Vol. 1300. *Journal of Chromatography*.