



PROSIDING

SEMIRATA 2014

Bidang MIPA BKS-PTN-Barat

"Integrasi sains MIPA untuk mengatasi masalah pangan, energi, kesehatan, reklamasi, dan lingkungan"

IPB International Convention Center dan Kampus IPB Baranangsiang, 9-11 Mei 2014

BUKU 5

KIMIA I
(Sains, Integrasi dan Pendidikan)

Diterbitkan oleh: Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Institut Pertanian Bogor



ISBN 978-602-70491-0-9

Daftar Isi

	Halaman
Editor dan Reviewer	iv
DESAIN PRIMER INTERNAL UNTUK KLONING GEN XILANASE ASAL ISOLAT BAKTERI TERMOFILIK DARI SUMBER AIR PANAS TANJUNG SAKTI Henri Yohandini, Muhami	14
ISOLASI DAN KARAKTERISASI BAKTERI ASAM LAKTAT SEBAGAI AGENSI PROBIOTIK DARI FERMENTASI <i>PULP KAKAO (Theobroma cacao)</i> Riry Novianty, Sumaryati Syukur, Abdi Dharma	19
AKTIVITAS ANTIOKSIDAN <i>IN VIVO</i> EKSTRAK ETANOL BENALU CAMPURAN (<i>Lorantaceae</i>) PADA TANAMAN TEH Andal Yakinudin, Dessy Emalia, Sulistiyani	28
PENGARUH VARIASI KOMPOSISI SARI TEBU-PEG-MDI TERHADAP SIFAT PEREKAT POLIURETAN Ani Sutiani	38
DEVELOPMENT OF POTENTIOMETRIC SENSOR-COATED WIRE CYANIDE ION SELECTIVE ELECTRODE BASED ALIQUAT336 MEMBRANES FOR CYANIDE DETERMINATION IN GADUNG (<i>Dioscorea hispida Dennus</i>) Atikah, Hermin Sulistyarti, Bambang Siswoyo, Atika Ayuningtyas	47
PEMANFAATAN KALENG MINUMAN BEKAS PAKAI SEBAGAI BAHAN DASAR KOAGULAN BERBASIS ALUMINIUM Betty Marita Soebrata, Adit Yuliansyah, Mohammad Khotib	55
ASPEK GEOKIMIA ORGANIK FRAKSI <i>MIDDLE OIL</i> PRODUK PENCAIRAN BATUBARA SUB-BITUMINOUS R. Y. Perry Burhan, Agus Wahyudi, Yulfi Zetra, Anggi Syahbana dan Suprpto	63
IDENTIFIKASI DAN PENENTUAN KADAR HIDROKARBON POLISIKLIK AROMATIK (PAH) PADA SEDIMEN SUNGAI CILIWUNG Rinawati, Hideshige Takada	73
DETERJEN DENGAN ZAT PEMBANGUN ZEOLIT 4A DARI ABU LAYANG BATUBARA UNTUK MENGATASI PENCEMARAN LINGKUNGAN Iis Siti Jahro, Tita Juwitaningsih	79
PENGOPTIMUMAM FASE GERAK KROMATOGRAFI CAIR KINERJA TINGGI UNTUK SIDIK JARI TEMU PUTIH (<i>Curcuma zedoaria</i>) Irmanida Batubara, Eti Rohaeti, Badrunanto	89
ISOLASI LEKTIN PADA BATANG TANAMAN <i>BETADIN (Jatropha multifida Linn)</i> DAN UJI HEMAGLUTINASI TERHADAP DARAH MANUSIA SEHAT GOLONGAN ABO Agus Sundaryono, Aceng Ruyani, Amir Hamzah	98
PRODUKSI SABUN DENGAN BAHAN BAKU MINYAK JARAK (<i>CASTOR OIL</i>)	

. IDENTIFIKASI DAN PENENTUAN KADAR HIDROKARBON POLISIKLIK AROMATIK (PAH) PADA SEDIMEN SUNGAI CILIWUNG

(IDENTIFICATION AND DETERMINATION OF SEDIMENTARY POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS (PAHS) IN CILIWUNG RIVER)

Rinawati^{1*}, Hideshige Takada²

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Lampung, Bandar Lampung
E-mail: rinawati102@gmail.com, Jl Sumatri Brojonegoro No 1 Bandar Lampung, Indonesia¹,
Tokyo University of Agriculture and Technology, Tokyo, Jepang²

ABSTRACT

Ciliwung is one of important and big rivers running from West Java Province to Jakarta Bay. Rapid development accompanied by high industrialization, enormous population growth, and increasing number of vehicle has increased hydrocarbon pollution risk. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), one class of hydrocarbons, have an adverse effect on human health due to their high toxicity, mutagenic, carcinogenic and persistent in the environment. The main objectives of this study were to identify and quantify of sedimentary PAHs of Ciliwung River in Jakarta. Freeze-dried sediment sample was extracted with a pressurized fluid extraction, purified by two-step of column chromatography, and concentrated by rotary evaporator. Extract was identified and quantified by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The result showed relatively abundant alkyl PAHs, and a considerable amount of high molecular weight PAHs, suggesting the input of both petrogenic and pyrogenic sources. Concentration of PAHs detected ranged from 69,6 to 1415 ng/g where a total concentration of PAHs was 10.196 ng/g. The high concentration of PAHs is one indicator of organic pollutants in Ciliwung River.

Keywords: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), Ciliwung, water pollution

ABSTRAK

Sungai Ciliwung merupakan salah satu sungai besar dan penting yang mengalir dari Propinsi Jawa Barat dan bermuara di Tekuk Jakarta. Pembangunan yang pesat di sekitar aliran sungai tersebut diiringi dengan meningkatnya jumlah penduduk, industri, dan jumlah kendaraan, berpotensi menimbulkan pencemaran hidrokarbon. Polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH) merupakan kelompok hidrokarbon yang memiliki toksisitas tinggi, karsinogen, mutagen dan persisten di lingkungan. Penelitian ini bertujuan untuk mengidentifikasi dan menentukan senyawa PAH di muara sedimen Sungai Ciliwung yang berada di Jakarta. Cuplikan sedimen yang telah dikering-bekukan diekstraksi menggunakan ekstraksi cair bertekanan tinggi (*pressurized fluid extraction*), kemudian dimurnikan dengan dua tahap kromatografi kolom, dan dipekatkan. Ekstrak kemudian diidentifikasi dan ditentukan kadarnya menggunakan kromatografi gas-spektrometri massa (GC-MS). Hasil penelitian menunjukkan bahwa PAH sedimen Sungai Ciliwung umumnya berasal dari sumber petrogen dengan campuran dari sumber pirogen yang ditandai dengan tingginya senyawa PAH dengan bobot molekul tinggi dan alkil PAH, serta PAH bobot molekul rendah pada jumlah yang relatif sedikit. Kadar senyawa PAH yang terdeteksi adalah pada rentang 69,6-1415 ng/g dengan konsentrasi PAH total adalah 10.196 ng/g. Tingginya kadar PAH yang terdeteksi dapat menjadi salah satu indikator adanya pencemaran senyawa organik di perairan Sungai Ciliwung.

Kata kunci: Hidrokarbon polisiklik aromatik (PAH), Ciliwung, pencemaran air.

PENDAHULUAN

Sungai Ciliwung merupakan salah satu sungai besar dan penting yang mengalir dari kaki Gunung Pangrango kemudian melewati beberapa kota seperti kota Bogor, Depok, dan Jakarta, dan berakhir di Teluk Jakarta. Sejak beberapa dekade yang lalu pembangunan yang pesat mulai dari pembukaan lahan untuk pemukiman penduduk, pembuatan jalan dan peningkatan industri telah terlihat di sekitar aliran sungai tersebut. Peningkatan pembangunan juga disertai peningkatan jumlah penduduk, urbanisasi, dan peningkatan berbagai kebutuhan seperti kendaraan baik roda dua mau pun roda empat. Tingginya aktivitas di daratan tersebut berpotensi menimbulkan pencemaran di sungai Ciliwung, termasuk pencemaran senyawa-senyawa hidrokarbon.

Hidrokarbon polisiklik aromatik (PAH) adalah golongan senyawa hidrokarbon terdiri atas banyak senyawa individu dengan dua atau lebih cincin benzena. Golongan senyawa ini telah menjadi golongan pencemar organik yang mendapat perhatian serius karena sifatnya yang beracun, persisten, akumulatif, mutagenik dan karsinogenik [1]. PAH dapat ditemukan di udara, perairan, sedimen, tanah, tumbuhan dan biota lainnya. *Environmental Protection Agency* (US EPA) telah memasukkan PAH sebagai salah satu pencemar organik polutan yang berbahaya. 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 yang masuk ke lingkungan dapat berasal dari alam mau pun hasil dari aktivitas manusia (*anthropogenic*). PAH alami berasal dari letusan gunung berapi, pembakaran hutan, dan proses diagenesis, sedangkan PAH yang berasal dari aktivitas manusia umumnya lebih banyak ditemukan di lingkungan. PAH hasil dari aktivitas manusia yang berasal dari pembakaran senyawa organik yang tidak sempurna seperti pembakaran hutan, sampah, mesin, dan kendaraan, dikelompokkan sebagai PAH pirogen. Sedangkan PAH yang berasal dari tumpahan minyak bumi, kebocoran bahan bakar kendaraan, penggunaan minyak pelumas dan minyak tanah, dikelompokkan menjadi PAH petrogen [2].

Penelitian tentang distribusi, identifikasi dan kadar PAH dalam berbagai media lingkungan telah banyak dilakukan di berbagai tempat, misalnya di Jepang [3], di India [2], di Amerika [4] dan Eropa [5]. Namun demikian, informasi tentang distribusi, kadar, dan sumber PAH di Indonesia masih belum banyak. Munawir [6] telah menunjukkan adanya PAH di Teluk Klabat, Bangka-Belitung. Penelitian terbaru juga telah melaporkan kandungan PAH yang berasal dari sedimen di kawasan pesisir Teluk Jakarta [7]. Karena itu penelitian ini bertujuan mengidentifikasi dan menentukan karakteristik senyawa PAH yang berada di sedimen Sungai Ciliwung yang berada di Jakarta.

METODE PENELITIAN

2.1 Sedimen

Contoh sedimen yang dikoleksi pada bulan Oktober 2010 diperoleh dengan menggunakan alat Ekman Dredge pada sedimen bagian hilir Sungai Ciliwung (Jakarta). Sampel kemudian disimpan di freezer pada suhu -30°C dan dikering-bekukan sebelum

dianalisis. Analisis dilakukan di Laboratorium Geokimia Organik di *Tokyo University of Agriculture and Technology*.

2.2 Prosedur Analisis

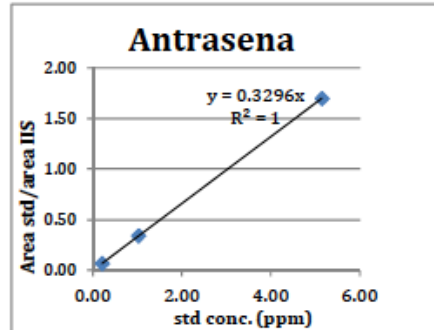
Sedimen yang telah dikering-bekukan sebanyak 1-2 gram diekstraksi dengan menggunakan teknik ekstraksi *pressurized-fluid extraction* (Dionex ASE 200) menggunakan campuran pelarut diklorometana : aseton (3:1). Ekstrak kemudian dibubuhi (*spiked*) dengan PAH terdeuterasi. Untuk menghilangkan sulfida, ekstrak ditambahkan butiran logam tembaga. Ekstrak disaring, dipekatkan, kemudian dimurnikan menggunakan kromatografi kolom silika gel yang dilakukan dua tahap. Ekstrak dipekatkan kembali dan dianalisis dengan menggunakan kromatografi gas-spektrometri massa (GC-MS) menggunakan kolom HP-5MS dan gas pembawa helium pada laju 1 mL/menit. Identifikasi senyawa PAH dilakukan dengan membandingkan kromatogram spektra massa sampel dengan standar PAH. Identifikasi dan kuantifikasi senyawa PAH dilakukan dalam *mode selected ion monitoring* (SIM). Kadar PAH ditentukan berdasarkan luas area sampel dengan luas area larutan standar menggunakan kurva kalibrasi larutan standar 0,2; 1,0; dan 5,0 ppm. Pemulihan (*recovery*) yang diperoleh dari metode ini adalah 77%-97% dengan standar deviasi relatif dibawah 15%.

HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1 Identifikasi dan Konsentrasi PAH

Identifikasi senyawa PAH dilakukan dalam berdasarkan *m/z* 178 (fenantrena [Phe], antrasena [Anth]); 190 (4H-siklopenta[def]fenantrena [CPP]); 202 (fluorantena [Fluo], pirena [Pyr]); 228 (benz[a]antrasena[BaA]; krisena [Chry]); 252 (benzo[b]fluorantena [BbF], benzo[j]fluorantena + benzo[k]fluorantena [BF], benzo[e]pirena [BeP], benzo[a]pirena [BaP], perilena [Pery]); 276 (indeno[1,2,3-cd]pirena [IndPy], benzo[ghi]perilena [BghiP]); dan 300 (koronena [Cor]). Senyawa tersebut merupakan senyawa PAH induk. Selain PAH induk, 12 senyawa alkil PAH dianalisis yang memberikan *m/z* sebagai berikut: 192 (3-, 2-, 9-, dan 1-metilfenantrena [3-, 2-, 9-, 1-MP]); 216 (3 puncak metilpirena [MPy] atau metil fluorantena); dan 242 (5 puncak metil krisena [MC] atau metil BaA). Detail identifikasi dapat dilihat pada Saha [2]. Jumlah konsentrasi total adalah 14 PAH induk (i.e., Phe, Anth, CPP, Fluo, Pyr, BaA, Chry, BbF, BF, BeP, BaP, IndPy, BghiP, Cor) dan dinyatakan sebagai $\Sigma 14$ PAH. Jumlah total 26 senyawa PAH ditulis sebagai $\Sigma 26$ PAH.

Kadar PAH ditentukan berdasarkan perbandingan luas area sampel dengan luas area larutan standar menggunakan kurva kalibrasi. Salah satu contoh kurva kalibrasi dapat dilihat pada Gambar 1. Pada gambar tersebut dapat dilihat bahwa konsentrasi dan luas area mempunyai korelasi linear yang ditunjukkan dengan nilai koefisien relasi hampir mendekati 1.



Gambar 1 Contoh kurva kalibrasi

Hasil Identifikasi sampel sedimen menggunakan GC-MS dapat dilihat pada Tabel 1. Berdasarkan tabel tersebut dapat diketahui konsentrasi PAH pada sampel sedimen Sungai Ciliwung berada pada rentang 69,6 - 1.415,4 ng/g berat kering. Konsentrasi total PAH induk (Σ 14 PAH), yaitu fenantrena, antrasena, CPP, fluorena, pirena, benzo(a)antrasena, krisena, benzo(b)flurantena, benzo(j)fluorantena + benzo (k) fluorantena (BF), benzo(e)pirena, benzo(a)pirena, Indeno[1,2,3-sd] pirena, benzo(ghi)pirena, koronena adalah 6090 ng/g, sedangkan konsentrasi total PAH induk dan alkilnya sebesar 10.196 ng/g berat kering.

Tabel 1 Konsentrasi senyawa PAH dalam sedimen Sungai Ciliwung

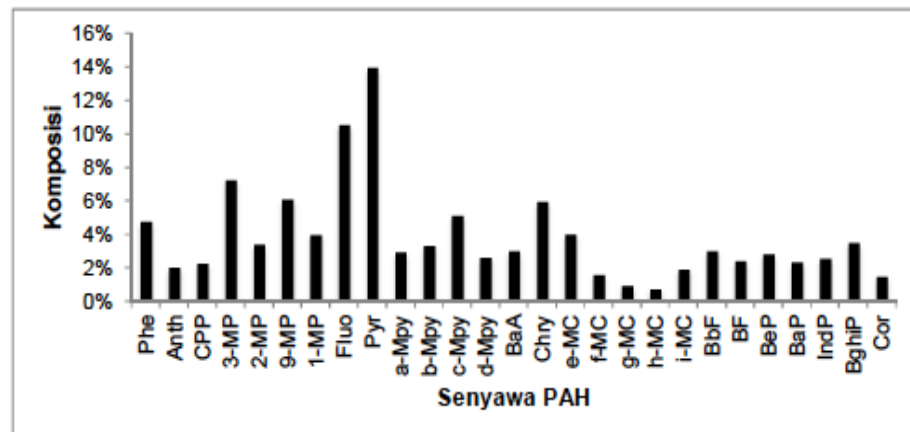
Senyawa PAH	Konsentrasi PAH ng/g
Antrasena	201.0
CPP	225.6
3-Metil fenantrena	732.8
2--Metil fenantrena	340.7
9--Metil fenantrena	613.4
1--Metil fenantrena	400.4
Fluorena	1067.7
Pirena	1415.4
a-Metil pirena	293.2
b--Metil pirena	334.8
c--Metil pirena	517.4
d--Metil pirena	262.6
Benzo(a)antrasena	301.2
Krisena	599.5
e-Metil krisena	400.6
f-Metil krisena	154.2
g-Metil krisena	87.9
h-Metil krisena	69.6
i-Metil krisena	190.9
Benzo(b)fluorantena	299.6
Benzo(j)+(k)fluorantena	238.0

Benzo(e)pirena	281.6
Benzo(a)pirena	232.7
Indeno[1,2,3-sd]pirena	256.2
Benzo(ghi)pirena	348.6
Koronena	144.2

Berdasarkan tingkat polusi PAH, maka konsentrasi total PAH induk termasuk pada konsentrasi yang tinggi. Hal yang sama juga diamati dengan konsentrasi total termasuk alkil PAH yang berada pada tingkat pencemaran sangat tinggi. Hal ini berarti tingkat pencemaran PAH di Sungai Ciliwung harus mendapatkan perhatian yang serius mengingat PAH pada konsentrasi yang kecil saja dapat menyebabkan mutagen dan karsinogen. Sungai Ciliwung membawa segala material termasuk pencemar hidrokarbon menuju Teluk Jakarta sehingga dapat membahayakan kehidupan di perairan Teluk Jakarta.

3.2 Profil PAH

Profil PAH menyatakan komposisi relatif senyawa-senyawa PAH yang ada dalam sampel. Profil PAH sampel sedimen Sungai Ciliwung disajikan pada Gambar 2.



Gambar 2 Profil senyawa PAH dalam sampel sedimen Sungai Ciliwung

Profil PAH dapat digunakan untuk memperkirakan jenis PAH yang terdapat dalam sampel. PAH petrogen mempunyai karakteristik alkil PAH dan PAH induk berbobot molekul rendah dengan jumlah yang berlimpah. Pada Gambar 1 terlihat sampel banyak mengandung alkil PAH dan PAH induk dengan bobot molekul rendah. Hal ini menunjukkan PAH yang ada berasal dari sumber petrogen. Namun demikian pada gambar tersebut juga teramati adanya PAH berbobot molekul tinggi dengan jumlah yang cukup signifikan menunjukkan adanya kontribusi PAH pirogen. Dengan demikian PAH pada sampel sedimen ini kemungkinan berasal dari kedua sumber, yaitu petrogen dan pirogen, meskipun sumber petrogen terlihat lebih dominan.

Untuk menentukan jenis PAH lebih kuantitatif, rasio jumlah PAH induk dengan PAH alkil dapat digunakan misalnya rasio jumlah alkil MP terhadap Phe dilambangkan

MP/P. Rasio (MPy + Metil Fluo) terhadap (Pyr + Fluo) ditulis MPy/Py. Rasio (MC + Metil BaA) terhadap (Chry + BaA) ditulis MC/C dan rasio jumlah total Metil PAH terhadap PAH induk (Phe + Pyr + Fluo + Chry + BaA) dinyatakan sebagai MPAH/PAH. Berdasarkan penelitian sebelumnya, MP/P lebih kecil 0,5 menunjukkan jenis PAH pirogen, sedangkan MP/P lebih besar 3,5 menunjukkan PAH petrogen. Diantara keduanya sampel menunjukkan adanya kontribusi kedua jenis PAH. MP/P sampel mempunyai nilai 4,36, menunjukkan PAH yang berasal dari sumber petrogen lebih banyak terdapat di lokasi sampel.

SIMPULAN

PAH sedimen Sungai Ciliwung umumnya berasal dari sumber petrogen dengan campuran dari sumber pirogen yang ditandai dengan tingginya senyawa PAH berbobot molekul tinggi dan alkil PAHnya, serta PAH berbobot molekul rendah pada jumlah yang relatif sedikit. Kadar senyawa PAH yang terdeteksi adalah pada rentang 70-1415 ng/g, dengan konsentrasi PAH total sebesar 10.576 ng/g. Tingginya kadar PAH yang terdeteksi dapat menjadi indikator adanya pencemaran senyawa organik di perairan Sungai Ciliwung.

PUSTAKA

- [1] Blumer M, 1976. Polycyclic aromatic compounds in nature. *Scientific American* 234: 34-45.
- [2] Saha M, Togo A, Mizukawa K, Murakami M, Takada H, Zakaria MP, Chiem NH, Tuyen BC, Prudente M, Boonyatumanond R, Sarkar SK, Bhattacharya B, Mishra P, Tana TS, 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.
- [3] Takada H, Satoh F, Bothner Michael H, Bruce T, Johnson CG, Farrington JW, 1997. Anthropogenic molecular markers: Tools to identify the sources and transport pathways of pollutants, *Molecular Markers in Environmental Geochemistry. American Chemical Society*: 178-195.
- [4] Wade TL, Sweet ST, Klein AG, 2008. Assessment of sediment contamination in Casco Bay, Maine, USA. *Environmental Pollution* 152: 505-521.
- [5] Cardellicchio N, Buccolieri A, Giandomenico S, Lopez L, Pizzulli F, Spada L, 2007. Organic pollutants (PAHs, PCBs) in sediments from the Mar Piccolo in Taranto (Ionian Sea, Southern Italy). *Marine Pollution Bulletin* 55: 451-458.
- [6] Munawir, K. 2007. Kadar Polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH) dalam air, sedimen, dan biota di Perairan Teluk Klabat, Bangka, *Oceanology dan Limnologi* 33: 441-453.
- [7] 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* 217-218: 208-216.