

**ANALISIS KUALITATIF SENYAWA HIDROKARBON AROMATIK
POLISIKLIK (HAP) DALAM SEDIMEN PERMUKAAN DI PELABUHAN
SOEKARNO-HATTA MAKASSAR**

ALEX TANAN

H031 18 1026



**DEPARTEMEN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS HASANUDDIN
MAKASSAR
2022**

**ANALISIS KUALITATIF SENYAWA HIDROKARBON AROMATIK
POLISIKLIK (HAP) DALAM SEDIMEN PERMUKAAN DI PELABUHAN
SOEKARNO-HATTA MAKASSAR**

*Skripsi ini diajukan sebagai salah satu syarat
untuk memperoleh gelar sarjana*

Oleh

ALEX TANAN

H031 18 1026



MAKASSAR

2022

LEMBAR PENGESAHAN SKRIPSI

**ANALISIS KUALITATIF SENYAWA HIDROKARBON AROMATIK
POLISIKLIK (HAP) DALAM SEDIMEN PERMUKAAN DI PELABUHAN
SOEKARNO-HATTA MAKASSAR**

Disusun dan diajukan oleh

ALEX TANAN

H031 18 1026

Telah dipertahankan di hadapan Panitia Ujian Sidang Sarjana Program Studi
Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

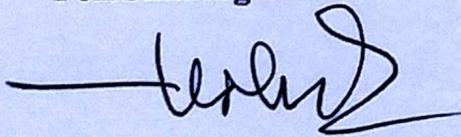
Universitas Hasanuddin

Pada 07 November 2022

dan dinyatakan telah memenuhi syarat kelulusan

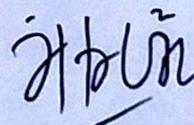
Menyetujui,

Pembimbing Utama



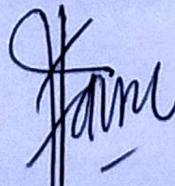
Dr. Syarifuddin Liong, M.Si
NIP. 19520505 197403 1 002

Pembimbing Pertama



Dr. Djabal Nur Basir, M.Si
NIP. 19740319 200801 1 010

Ketua Program Studi



Dr. St. Fauziah, M.Si
NIP. 19720202 199903 2 002

PERNYATAAN KEASLIAN

Yang bertanda tangan dibawah ini:

Nama : Alex Tanan
NIM : H031181026
Program Studi : Kimia
Jenjang : S1

Menyatakan dengan ini bahwa Skripsi dengan judul “Analisis Kualitatif Senyawa Hidrokarbon Aromatik Polisiklik (HAP) dalam Sedimen Permukaan di Pelabuhan Soekarno-Hatta Makassar” adalah karya saya sendiri dan tidak melanggar hak cipta pihak lain. Apabila dikemudian hari terbukti bahwa sebagian atau keseluruhan skripsi ini adalah hasil karya orang lain yang saya pergunakan dengan cara melanggar hak cipta pihak lain, maka saya bersedia menerima sanksi.

Makassar, 07 November 2022



Yang Menyatakan,

Alex Tanan

LEMBAR PERSEMBAHAN

Kadang di dalam kehidupan ini semuanya berjalan lancar



Dan kadang tidak sesuai dengan ekspektasi



Hal yang paling penting adalah tahu bagaimana mengubah masalah menjadi peluang



“Pendidikan mempunyai akar yang pahit, tapi buahnya manis. Dan buah manis dari pendidikan lebih nikmat jika dibarengi dengan **Moral.”**

PRAKATA

Puji syukur penulis panjatkan kepada Tuhan Yang Maha Esa atas segala penyertaan dan petunjuk-Nya sehingga skripsi ini dapat diselesaikan dengan baik.

Tugas Akhir yang berjudul “**Analisis Kualitatif Senyawa Hidrokarbon Aromatik Polisiklik (HAP) dalam Sedimen Pelabuhan Permukaan Di Pelabuhan Soekarno-Hatta Makassar**” sebagai salah satu syarat yang diajukan untuk menyelesaikan studi pada Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Departemen Kimia Universitas Hasanuddin. Tugas ini disusun berdasarkan hasil penelitian yang dilakukan di Laboratorium Kimia Analitik Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Hasanuddin.

Selama pelaksanaan penelitian maupun dalam penulisan Tugas Akhir ini penulis banyak diperhadapkan dengan kendala yang menghambat pengerjaan skripsi ini. Skripsi ini tidak akan terselesaikan dengan baik tanpa adanya bantuan serta arahan dari berbagai pihak, dengan itu penulis berterima kasih kepada bapak **Dr. Syarifuddin Liong, M.Si** sebagai pembimbing utama dan Almarhuma ibu **Dr. Nursiah La Nafie, M.Sc** sebagai pembimbing pertama serta bapak **Dr. Djabal Nur Basir** sebagai pembimbing pertama pengganti almarhuma yang telah rela meluangkan waktu maupun tenaganya untuk memberikan bimbingan, arahan, motivasi dan solusi mulai dari awal konsultasi judul hingga selesainya penulisan ini. Di akhir penulisan skripsi ini, penulis sangat sedih karena menerima berita duka tentang kepergian Alm. ibu **Dr. Nursiah La Nafie, M.Sc** yang selama ini beliau kenal sebagai sosok yang sangat pintar, selalu mengasah otak dan ilmu penulis, tempat bertanya penulis ketika ada hal yang penulis tidak paham

tentang penelitian ini. Semoga almarhum mendapat tempat yang terbaik disisi-Nya sesuai dengan amal ibadah almarhum di sepanjang kehidupannya, Amin.

Dari lubuk hati penulis mengucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada kepada kedua orang tua Ayah **Sawe** dan Ibu **Lai Suka'** yang selalu mendoakan dan memberikan dukungan, cinta kasih dan pengorbanan kepada penulis demi menggapai mimpi dan cita-cita penulis. Dengan segala kerendahan hati, penulis juga ingin menyampaikan terima kasih serta penghargaan yang setulus-tulusnya kepada:

1. Bapak **Dr. Abd Karim, M.Si** dan **Drs. Fredryk Welliam Mandey, M.Sc**, selaku tim penguji yang banyak memberikan masukan dan saran agar skripsi ini semakin baik dan sempurna.
2. Seluruh **Dosen Departemen Kimia** Universitas Hasanuddin, yang telah banyak memberikan ilmu, pengalaman, serta masukan selama masa studi.
3. Seluruh **staf pegawai** Fakultas MIPA Unhas maupun Departemen Kimia FMIPA Unhas, yang memberikan bantuan dan kerjasamanya.
4. Saudara penulis yang selalu menyemagati dan dukungan penuh hingga penelitian ini terselesaikan. Khususnya kepada kak **Herniati Tipa, Herianto Tipa, dan Yuliana Tipa Tanan** atas dukungan semangat dan sebagai sponsor selama penulis menempuh pendidikan hingga menyelesaikannya sampai tahap ini.
5. Teman-teman **Kimia 2018** yang selalu mendukung satu sama lain. Kakak-kakak, teman-teman dan adek-adek **GMKI KOMISARIAT FMIPA UNHAS, Mamasena skuad**, teman-teman **KKN Torut 2, Tentor Kimia AI**, teman-temanku **Papes Tim**, terima kasih atas kebersamaannya.
6. Rekan Penelitian **Ayu Novitri, Puteri Aprilia** dan **Andi Nurul Annisa Amir** atas kerja sama, dukungan dan semangat sehingga penelitian ini terselesaikan.

7. Serta ucapan terima kasih kepada pihak-pihak lain yang telah memberikan bantuan secara langsung ataupun tidak langsung, yang tidak sempat kami sebutkan satu per satu disini atas segala kebaikan yang telah diberikan oleh berbagai pihak, penulis mengucapkan banyak terima kasih. Semoga Tuhan membalasnya.

Penulis menyadari bahwa skripsi ini tidak luput dari kekurangan. Oleh karena itu kritik dan saran yang membangun sangat diperlukan untuk kedepannya. Akhirnya, penulis berharap skripsi ini dapat memberikan manfaat bagi pihak-pihak yang berkepentingan.

Makassar, 30 September 2022

Penulis

ABSTRAK

Pelabuhan Soekarno-Hatta Makassar menerima limbah yang berasal dari darat maupun dari lautan itu sendiri. Salah satu limbah tersebut adalah senyawa organik Hidrokarbon Aromatik Polisiklik (HAP) yang merupakan senyawa organik yang toksik bagi biota laut maupun manusia. Penelitian tentang analisis kualitatif senyawa HAP telah dilakukan dalam sedimen di Pelabuhan Soekarno-Hatta dan daerah sekitarnya, Sulawesi Selatan, Indonesia. Senyawa HAP dalam sedimen diekstraksi menggunakan metode *soxhlet* dan dianalisa dengan *Gas Chromatography-Mass Spectrometry* (GC-MS). Hasil dari penelitian ini didapatkan bahwa total jenis senyawa HAP dalam sedimen di Pelabuhan Soekarno-Hatta ada 15 jenis yaitu naftalen, asenaftilen, 2-bromonaftalen, asenaften, fluoren, fenantren, antrasen, fluoranten, piren, krisen, benzo[a]antrasen, benzo[e]asefenantrilen, benzo[a]piren, dibenzo[d,e,f]krisen, indeno[1,2,3-cd]piren. Penyebaran HAP terbanyak dijumpai di Stasiun 1 (Polisi Perairan) dan 3 (Depo Pertamina) dengan jumlah yang sama yakni 15 senyawa HAP, selanjutnya diikuti berturut-turut oleh Stasiun 2 (Pelabuhan Soekarno-Hatta) sebanyak 14 jenis HAP, dan Stasiun 4 (sebelah Utara Pulau Kayangan) sebanyak 10 jenis HAP.

Kata Kunci: Hidrokarbon Aromatik Polisiklik (HAP), GC-MS, Pelabuhan Soekarno-Hatta Makassar, Ekstraksi *Soxhlet*

ABSTRACT

Soekarno-Hatta Makassar port receives waste from land and also from the sea. One of these wastes is Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) organic compounds which are organic compounds that are toxic to marine biota and humans. Research on the analysis of HAP compounds has been carried out in sediments at Soekarno-Hatta Harbor and the adjacent areas, South Sulawesi, Indonesia. The HAP compounds in sediment were extracted using the Soxhlet method and analyzed by Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS). The results of this study found that the total of HAP compounds in sediments at Soekarno-Hatta Port were 15 types, namely naphthalene, acenaphthalene, 2-bromonaphthalene, acenaphthalene, fluorene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene, chrysen, benzo[a]anthracene, benzo[e]acephenantrilene, benzo[a]pyrene, dibenzo[d,e,f]krisen, indeno[1,2,3-cd]pyrene. The distribution of HAP was mostly found at Stations 1 (Polisi Perairan) and 3 (Depo Pertamina) with the same number of 15 types HAP compounds, followed by Station 2 (Pelabuhan Soekarno-Hatta) with 14 types of HAP, and Station 4 (North of Kayangan Island) as many as 10 types of HAP.

Keywords: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), GC-MS, Soekarno-Hatta Makassar Port, Soxhlet Extraction

DAFTAR ISI

	Halaman
PRAKATA	v
ABSTRAK	viii
ABSTRACT	ix
DAFTAR ISI	x
DAFTAR TABEL	xii
DAFTAR GAMBAR	xiii
DAFTAR LAMPIRAN.....	xiv
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah.....	5
1.3 Maksud dan Tujuan Penelitian	5
1.3.1 Maksud Penelitian.....	5
1.3.2 Tujuan Penelitian	5
1.4 Manfaat Penelitian	6
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	7
2.1 Hidrokarbon Aromatik Polisiklik (HAP)	7
2.2 Hidrokarbon Aromatik Polisiklik (HAP) dalam Sedimen	10
2.3 Sumber-sumber HAP dalam Lingkungan Laut	11
2.3.1 Sumber Hidrokarbon Aromatik Polisiklik (HAP) Alamiah	12
2.3.2 Sumber Hidrokarbon Aromatik Polisiklik Antropogenik	13

2.4 Transformasi Hidrokarbon Aromatik Polisiklik ke Sedimen.....	13
2.5 Kromatografi Gas-Spektrometer Massa (GC-MS)	17
2.6 Penelitian Terkait.....	22
BAB III METODE PENELITIAN	24
3.1 Bahan Penelitian	24
3.2 Alat Penelitian	24
3.3 Waktu dan Tempat Penelitian	24
3.4 Penentuan Lokasi Pengambilan Sampel	25
3.5 Prosedur Penelitian	25
3.5.1 Pengambilan Sampel	25
3.5.2 Penentuan Kadar Air Sampel	25
3.5.3 Penyiapan Ekstrak Bahan Organik (EBO).....	26
3.5.4 Pemisahan Fraksi n-Alkana dan Fraksi Aromatik	27
3.5.4 Analisis Senyawa HAP dengan alat GC-MS	28
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	29
4.1 Kondisi Lingkungan Pelabuhan Soekarno-Hatta Makassar	29
4.2 Kadar Air dalam Sampel Sedimen	30
4.3 Analisis Gravimetri HAP dalam Sampel	31
4.4 Analisis Standar HAP	32
4.5 Analisis Senyawa HAP pada Sampel Sedimen.....	33
4.5 Distribusi Total Jenis HAP dalam Sampel Sedimen	41
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN	45
5.1 Kesimpulan	45
5.2 Saran	45
DAFTAR PUSTAKA	46
LAMPIRAN	52

DAFTAR TABEL

Tabel	Halaman
1. Sifat fisik dan kimia 16 senyawa HAP.....	8
2. Perbedaan hidrokarbon minyak bumi dengan organisme laut.....	10
3. Jenis-jenis gas pembawa pada GC-MS.....	19
4. Jenis-jenis fase diam dan penggunaannya.....	20
5. Kondisi air laut di Perairan Soekarno-Hatta Makassar.....	29
6. Kadar air dalam sedimen pada setiap stasiun.....	29
7. Bobot BB, BK, EBO, Fraksi Aromatik, dalam gram	31
8. Data senyawa HAP pada larutan standar.....	33
9. Senyawa HAP pada Sampel Sedimen Stasiun 1.....	35
10. Senyawa HAP pada Sampel Sedimen Stasiun 2.....	37
11. Senyawa HAP pada Sampel Sedimen Stasiun 3.....	39
12. Senyawa HAP pada Sampel Sedimen Stasiun 4.....	40
13. Jumlah Jenis Total Senyawa HAP dalam Sedimen.....	41

DAFTAR GAMBAR

Gambar	Halaman
1. Struktur 16 senyawa HAP.....	8
2. Diagram sumber-sumber utama hidrokarbon.....	11
3. Distribusi HAP ke dalam laut.....	13
4. Skema Instrumen GC-MS.....	18
5. Kromatogram standar HAP.....	32
6. Kromatogram hasil analisis sampel Stasiun 1.....	34
7. Kromatogram hasil analisis sampel Stasiun 2.....	36
8. Kromatogram hasil analisis sampel Stasiun 3.....	38
9. Kromatogram hasil analisis sampel Stasiun 4.....	39
10. Grafik distribusi Jenis HAP.....	42

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran	Halaman
1. Skema Kerja Penelitian.....	52
2. Bagan Kerja.....	53
3. Peta Pengambilan Lokasi Sampel.....	57
4. Perhitungan.....	58
5. Dokumentasi Penelitian.....	60

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Hidrokarbon aromatik yang memiliki dua atau lebih cincin aromatik yang menyatu disebut sebagai hidrokarbon aromatik polisiklik (HAP). Sebagian besar HAP merupakan golongan senyawa kimia berbahaya yang bersifat karsinogenik, mutagenik, tetragenik, serta mempunyai bioakumulasi tinggi untuk membahayakan kesehatan manusia (Chen, dkk., 2010). Senyawa hidrokarbon aromatik polisiklik terdistribusi luas di lingkungan dan dapat ditemukan di dalam tanah, sedimen dan zat berminyak (Rachmawani, dkk., 2016). Hidrokarbon aromatik polisiklik terdapat di alam sebagai polutan di udara, tanah dan padatan yang mengendap pada fase cair (sedimen) dan berkembang akibat pembakaran tidak lengkap material organik (Kurniawan, dkk., 2018). Sumber HAP terbagi atas dua bagian yaitu hidrokarbon alamiah (seperti kebakaran hutan, gunung meletus, rembesan minyak, dan proses hidrotermal) dan hidrokarbon antropogenik (hidrokarbon yang berasal dari aktivitas manusia seperti industri, asap kendaraan, pembakaran batu bara, eksplorasi minyak lepas pantai, tumpahan minyak oleh kapal tanker, karbon hitam, dan sebagainya) (Deng dkk., 2013).

Jenis pencemaran hidrokarbon aromatik polisiklik yang paling besar di lingkungan perairan adalah antropogenik, khususnya pada proses eksplorasi minyak dan produksi minyak bumi yang dapat mengakibatkan tumpahan minyak bumi ke lingkungan (Gu dkk., 2013). Sejauh ini, lebih dari 200 hidrokarbon aromatik polisiklik (HAP) terdeteksi dan diidentifikasi di lingkungan, dan banyak diantaranya bersifat karsinogenik (Wu dkk., 2019). United States Environmental

Protection Agency (US EPA) mengidentifikasi 16 (enam belas) senyawa HAP sebagai polutan utama yaitu naptalena, antrasen, fenantren, fluoranten, piren, benzo[a]antrasen, krisen, benzo[b]fluoranten, benzo[k]fluoranten, perilen, benzo[a]piren, benzo[e] piren, benzo[g,h,i]perilen, indeno[1,2,3-cd]piren, dibenzo[a,h]antrasen, dan koronen.

Minyak bumi dapat masuk ke lingkungan laut dalam bentuk hidrokarbon alifatik dan dapat pula berupa Hidrokarbon Aromatik Polisiklik (HAP). Hidrokarbon tersebut tersebar luas ke seluruh lautan, atmosfer, dan daratan. Dampak minyak bumi yang mengandung HAP dalam sedimen laut dapat mengakibatkan terjadinya pencemaran. Penyebaran minyak bumi akan membentuk lapisan yang menutupi permukaan laut dan dapat bertahan lama yang secara bertahap mengalami sedimentasi atau terdampar di pantai. Senyawa hidrokarbon aromatik polisiklik di lingkungan perairan cenderung lebih cepat terikat dengan materi partikulat atau zat organik seperti biopolimer, asam humat dan karbon hitam sehingga berakhir dengan sedimentasi karena kelarutannya yang rendah dalam air. Menurut Guo dkk. (2011) setelah teradsorpsi ke sedimen, senyawa ini jauh lebih stabil daripada senyawa murni dan tahan terhadap reaksi oksidasi dan kurang mengalami fitokimia.

Sebagai polutan, HAP perlu selalu dipantau keberadaannya karena dapat menimbulkan pencemaran, toksisitas pada hewan, seperti ikan dan burung, melalui gangguan fungsi membran sel dan sistem enzim. Metabolit HAP kemungkinan dapat mengikat protein dan asam deoksiribonukleat (*deoxyribonucleic acid/DNA*) sehingga menyebabkan kerusakan sel, gangguan biokimia, gangguan sistem imun, gangguan fertilitas, serta dampak apoptosis (Bohne-Kjersem dkk., 2009). Beberapa penelitian menunjukkan bahwa kadar HAP total sekitar 2.000 ppm (mg/kg) sudah

menimbulkan pencemaran (Meyer dan Hans, 2001; Wijayaratih, 2001). Senyawa HAP pada konsentrasi 0,1-0,5 ppm berpotensi menyebabkan keracunan pada makhluk hidup dan pada kadar yang rendah dapat menurunkan laju pertumbuhan, perkembangan dan makan makhluk perairan (Marsaoli, 2004). Menurut Peraturan Menteri Lingkungan Hidup dan Kehutanan Republik Indonesia Nomor 6 Tahun 2021 tentang tata cara dan persyaratan pengelolaan limbah bahan berbahaya dan beracun bahwa konsentrasi total senyawa HAP untuk penentuan kelas fasilitas penimbunan akhir adalah sebesar 50 mg/kg.

Banyak penelitian yang telah dilakukan pada bidang Ilmu Kimia dan Geologi serta Kelautan terutama di bidang Kimia Lingkungan berkaitan dengan HAP. Hasil penelitian Elias dkk. (2007) menunjukkan bahwa konsentrasi total HAP dalam sedimen Pantai Timur Semenanjung Malaysia adalah 0,25-0,59 $\mu\text{g/g}$ berat sedimen kering, yang sedikit terkontaminasi petroleum yang bersumber dari proses pirolitik. Hal tersebut diperkuat pula penelitian Boonyatumanond dkk. (2006) di sekitar kawasan pantai di Thailand menganalisis HAP 3-7 cincin benzena dengan *Gas Chromatography-Mass Spectrometry* (GC-MS) dan hasilnya diperoleh konsentrasi HAP mulai dari 6 hingga 8399 ng/g berat kering. Hung dkk. (2011) dalam penelitiannya di Laut Cina Timur melaporkan tingginya kadar HAP pada stasiun-stasiun yang berada dekat pantai. Senyawa HAP yang mengendap ke dasar perairan sangat beracun bagi organisme perairan. Penelitian Melawaty (2002) menunjukkan bahwa sedimen pada salah satu Kepulauan Spermonde di Pantai Pulau Lumu-lumu Makassar mengandung beberapa jenis senyawa PAH.

Pelabuhan Soekarno-Hatta Makassar yang berlokasi di tepi perairan Selat Makassar merupakan perairan dalam dan telah ditetapkan sebagai alur laut

kepulauan Indonesia. Letaknya yang strategis berada di tengah kepulauan Indonesia membuat lalu lintas Pelabuhan Soekarno-Hatta termasuk yang tertinggi di antara Pelabuhan Indonesia. Pelabuhan ini merupakan tempat bersandar bagi kapal-kapal besar (kargo dan tanker) maupun kecil yang membawa barang dan penumpang, juga sebagai tempat bongkar muat barang baik yang datang maupun yang pergi meninggalkan pelabuhan ini. Seiring dengan perkembangan kota Makassar yang semakin pesat, pelabuhan ini juga menerima tekanan yang sangat besar sebagai akibat dari aktivitas manusia baik di darat maupun di laut, antara lain dalam bentuk pencemaran.

Sehubungan dengan dampak minyak bumi yang mengandung hidrokarbon aromatik polisiklik pada ekosistem laut dan pantai, maka sedimen di Pelabuhan Soekarno-Hatta Makassar memungkinkan adanya senyawa HAP sebagai salah satu zat pencemar dalam perairan akibat pengaruh aktivitas lalu lintas laut di pelabuhan ini, limbah industri, maupun limbah buangan kota. Sejauh ini pengetahuan tentang analisis kualitatif kelimpahan sediaan serta penyebaran HAP total dalam sedimen di sekitar Pelabuhan Soekarno-Hatta Makassar belum diketahui dengan pasti. Upaya untuk mengelompokkan faktor spasial (tempat) dapat dianggap saling bebas dapat memberikan gambaran pola hubungan antara pengaruh tempat terhadap penyebarannya.

Berdasarkan uraian sebelumnya, maka perlu dilakukan penelitian pencemaran hidrokarbon aromatik polisiklik dalam sedimen di Pelabuhan Soekarno-Hatta Makassar untuk mengidentifikasi jenis senyawa ini. Penelitian tentang senyawa HAP telah dilakukan di beberapa wilayah baik berupa distribusi, karakteristik dan akumulasinya pada sedimen, namun di Pelabuhan Soekarno-Hatta belum pernah dilakukan secara kualitatif. Oleh karena itu, dalam penelitian ini akan

dilakukan penelitian tentang analisis kualitatif senyawa hidrokarbon aromatik polisiklik (HAP) dalam sedimen permukaan di Pelabuhan Soekarno-Hatta Makassar.

2.2 Rumusan Masalah

Masalah yang akan dikaji dalam penelitian ini dirumuskan sebagai berikut:

1. apa saja jenis senyawa hidrokarbon aromatik polisiklik (HAP) yang terdapat pada sedimen permukaan di sekitar Pelabuhan Soekarno Hatta-Makassar?
2. bagaimana distribusi pencemaran jenis hidrokarbon aromatik polisiklik (HAP) pada sedimen permukaan di sekitar Pelabuhan Soekarno Hatta-Makassar?

2.3 Maksud Penelitian

Penelitian ini dimaksudkan untuk mempelajari analisis kualitatif senyawa hidrokarbon aromatik polisiklik (HAP) pada sedimen permukaan di sekitar Pelabuhan Soekarno-Hatta Makassar.

2.4 Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk:

1. menentukan jenis hidrokarbon aromatik polisiklik (HAP) dalam sedimen permukaan di sekitar Pelabuhan Soekarno-Hatta Makassar,
2. menentukan distribusi pencemaran jenis hidrokarbon aromatik polisiklik (HAP) dalam sedimen permukaan di sekitar Pelabuhan Soekarno-Hatta Makassar.

2.5 Manfaat Penelitian

Manfaat penelitian ini diharapkan:

1. memberikan data kualitatif senyawa hidrokarbon aromatik polisiklik (HAP) pada sedimen permukaan Pelabuhan Soekarno-Hatta Makassar,
2. memberikan masukan tentang tingkat pencemaran yang mungkin diakibatkan oleh minyak bumi atau limbah buangan kota karena aktivitas di lingkungan perairan.

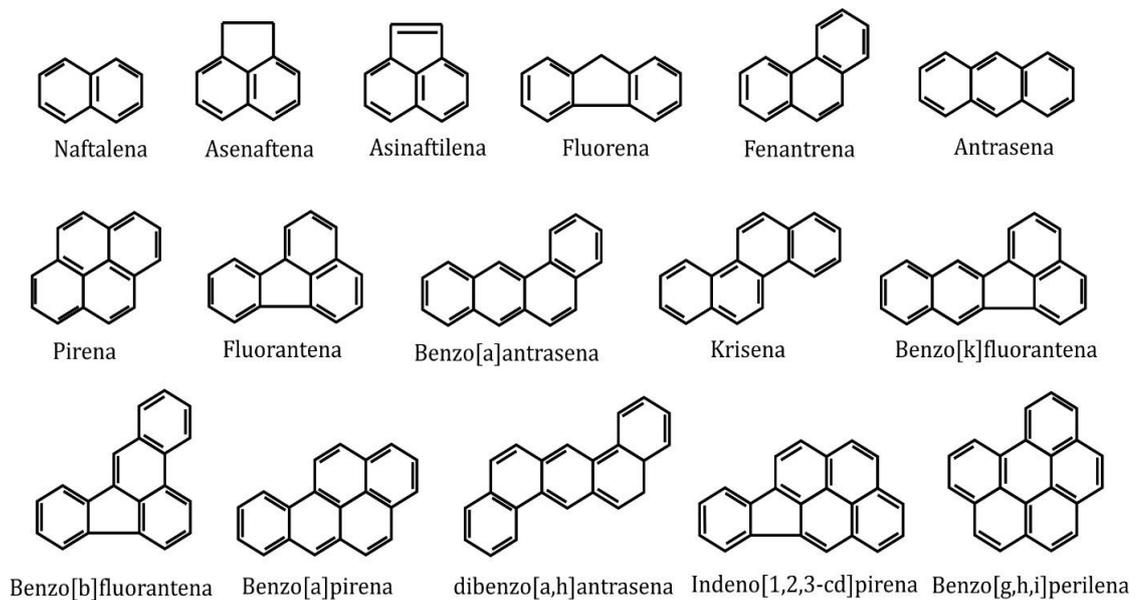
BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Hidrokarbon Aromatik Polisiklik (HAP)

Senyawa hidrokarbon aromatik merupakan hidrokarbon tak jenuh yang memiliki ikatan tunggal dan ganda selang seling yang dikenal dengan nama cincin benzena. Cincin benzena dalam hidrokarbon aromatik memiliki enam atom karbon dan satu atom hidrogen pada setiap karbon (Opune, dkk., 2007). Suatu senyawa hidrokarbon aromatik dikatakan aromatik apabila senyawa tersebut siklik, terkonjugasi dan mengikuti kaidah Huckel yaitu $e\pi = 4n + 2$, dimana untuk n adalah bilangan bulat (0,1,2,3,...), sehingga senyawa tersebut merupakan aromatik dengan syarat elektron π dapat ditinjau pada setiap cincin. Senyawa PAH memiliki karakter tak mudah larut dalam air dan bersifat persisten sehingga sulit terurai secara alami di lingkungan (Abdel-Shafy dan Mansour, 2015).

Hidrokarbon aromatik yang paling sederhana adalah benzena. Secara umum, hidrokarbon aromatik yang memiliki dua atau lebih cincin aromatik yang menyatu disebut sebagai hidrokarbon aromatik polisiklik (HAP), contohnya yaitu naftalena yang merupakan gabungan dua cincin aromatik. Sedangkan, hidrokarbon aromatik yang mempunyai struktur cincin yang mengandung atom selain karbon, seperti nitrogen, sulfur, oksigen, dan sebagainya yang merupakan bagian dari cincin tersebut disebut sebagai senyawa hidrokarbon aromatik heterosiklik (Rullkotten dan Farrington, 2021). *United State Environmental Protection Agency (US EPA)* mengidentifikasi enam belas senyawa HAP sebagai polutan HAP utama yang dapat dilihat pada Gambar 1 (Hasan, 2021).



Gambar 1. Struktur 16 senyawa HAP (Wick dkk., 2011)

Sifat dari senyawa hidrokarbon aromatik polisiklik adalah non polar, tidak larut dalam air tetapi larut dalam pelarut organik seperti n-heksana, dietil eter, diklorometana (DCM), dan karbon tetraklorida. Menurut Igwe dan Ukaogo (2015) bahwa HAP memiliki sifat lipofilik sehingga menyebabkan senyawa ini lebih mudah larut dalam lemak dibandingkan dengan air. Oleh karena itu, beberapa peneliti menjelaskan bahwa HAP lebih banyak ditemukan di sedimen, tanah dan zat berminyak. Hidrokarbon aromatik polisiklik terbentuk dari proses pembakaran yang tidak sempurna atau pirolisis dari bahan-bahan organik seperti proses pengolahan makanan, limbah, pabrik industri, dan berbagai aktivitas manusia lainnya. Hidrokarbon aromatik polisiklik juga dapat terbentuk secara alamiah, contohnya yaitu karbonisasi (Food Safety, 2015).

Sifat kimia dan fisika HAP berbeda-beda, sifat fisik kimia tergantung pada rumus molekul, berat molekul, titik didih ($^{\circ}\text{C}$), titik leleh ($^{\circ}\text{C}$), dan tekanan uap (kPa) dapat dilihat pada (Tabel 1). Hidrokarbon aromatik polisiklik dapat menyebabkan kesehatan berbahaya pada beberapa kondisi tertentu. Beberapa

penelitian telah menunjukkan bahwa ketika seseorang terpapar oleh senyawa HAP baik itu dihirup melalui pernapasan ataupun berkontak dalam waktu yang cukup lama maka dapat memicu penyebab kanker. Hidrokarbon aromatik polisiklik yang telah menyebabkan tumor saat dihirup di udara, dimakan, atau ketika kontak dengan kulit yang lama adalah benzo[a]fluoranten, krisin, dibenzo[a,h]antrasen, dan indeno[1,2,3-c,d]piren (ATSDR, 1995).

Tabel 1. Sifat fisik dan kimia 16 senyawa HAP (EPA, 1999; Gaga: 2004)

Nama Senyawa	Rumus Molekul	Berat Molekul	Titik Didih (°C)	Titik Leleh (°C)	Tekanan Uap (kPa)
<i>Naphthalene</i>	C ₁₀ H ₈	128,18	80,2	218	1,1x10 ⁻²
<i>Anthracene</i>	C ₁₄ H ₁₀	178,24	216-219	340	36x10 ⁻⁶
<i>Phenanthrene</i>	C ₁₄ H ₁₀	178,24	96-101	339-340	2,3x10 ⁻⁵
<i>Fluoranthene</i>	C ₁₆ H ₁₀	202,26	107-111	375-393	6,5x10 ⁻⁷
<i>Pyrene</i>	C ₁₆ H ₁₀	202,26	150-156	360-404	3,1x10 ⁻⁶
<i>Benzo[a]anthracene</i>	C ₁₈ H ₁₂	228,30	157-167	435	1,5x10 ⁻⁸
<i>Chrysene</i>	C ₁₈ H ₁₂	228,30	252-256	441-448	5,7x10 ⁻¹⁰
<i>Benzo[b]fluoranthene</i>	C ₂₀ H ₁₂	252,32	167-168	481	6,7x10 ⁻⁸
<i>Benzo[k]fluoranthene</i>	C ₂₀ H ₁₂	252,32	198-217	480-471	2,1x10 ⁻⁸
<i>Perylene</i>	C ₂₀ H ₁₂	252,32	273-278	500-503	7,0x10 ⁻¹⁰
<i>Benzo[a]pyrene</i>	C ₂₀ H ₁₂	252,32	177-179	493-496	7,3x10 ⁻¹⁰
<i>Benzo[e]pyrene</i>	C ₂₀ H ₁₂	252,32	178-179	493	7,4x10 ⁻¹⁰
<i>Benzo[g,h,i]perylene</i>	C ₂₂ H ₁₂	276,34	275-278	525	1,3x10 ⁻¹¹
<i>Indeno[1,2,3-cd]pyrene</i>	C ₂₂ H ₁₂	276,34	162-163	497	ca10 ⁻¹¹
<i>Dibenz[a,h]anthracene</i>	C ₂₂ H ₁₄	278,34	266-270	524	1,3x10 ⁻¹¹
<i>Coronene</i>	C ₃₀ H ₈	300,36	438-440	525	2,0x10 ⁻¹³

Menurut CCME (2010) beberapa senyawa hidrokarbon aromatik polisiklik yang mempunyai sifat sangat karsinogen bagi tubuh manusia yaitu: benzo[a]antrasen, benzo[a]piren, benzo[b]fluoranten, benzo[j]fluoranten, benzon[g,h,i]perilen, dan indeno[1,2,3-c,d]piren.

2.2 Hidrokarbon Aromatik Polisiklik (HAP) dalam Sedimen

Sedimen tersusun dari berbagai unsur seperti Si, C, S dan komponen-komponen lain yang terbentuk oleh proses kimia, fisika dan biologi (Saniah dkk., 2015). Menurut Li dkk (2018) ketika hidrokarbon aromatik masuk ke dalam lingkungan perairan, senyawa ini lebih banyak ditemukan dalam sedimen dibanding air karena sifat hidrokarbon aromatik yang sukar larut dalam air dan degradasi lemah. Menurut Hidayat (2019) senyawa hidrokarbon aromatik lebih mudah terikat dengan sedimen karena mempunyai koefisien adsorpsi yang tinggi pada oktanol-air (K_{ow}) dan karbon organik (K_{oc}).

Menurut Rachmawati dkk (2016) menegaskan bahwa hidrokarbon aromatik polisiklik di lingkungan terutama ditemukan di dalam tanah, sedimen dan zat berminyak. Komposisi hidrokarbon pada sedimen yang telah terbentuk lama bervariasi dibandingkan dengan yang baru terbentuk. Hidrokarbon pada sedimen yang telah lama terbentuk biasanya mengandung campuran yang sangat kompleks dan mirip dengan hidrokarbon yang ditemukan pada minyak bumi. Hidrokarbon aromatik pada memperlihatkan profil yang menarik dan selalu berbeda dengan profil hidrokarbon alifatik pada sedimen yang sama.

Jenis hidrokarbon yang paling banyak ditemukan pada sedimen yang telah tercemar oleh tumpahan minyak dan limbah industri adalah hidrokarbon aromatik polisiklik (HAP). Sedimen dari daerah yang dekat dengan aktivitas manusia dan industri dapat mengandung total konsentrasi hidrokarbon aromatik polisiklik 100 ppm atau bahkan lebih. Sedangkan pada daerah yang jauh dari kegiatan manusia biasanya mengandung konsentrasi hingga ppb (UNESCO, 1982).

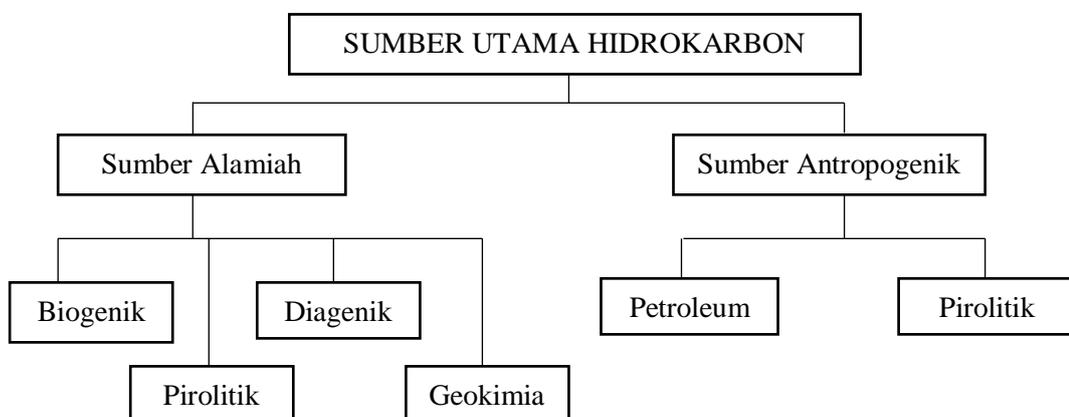
Perbedaan antara hidrokarbon dari minyak bumi dan organisme laut dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Perbedaan hidrokarbon minyak bumi dengan organisme laut (Farrington dan Teal, 1970)

No.	HK Minyak Bumi	HK Organisme Laut
1	Mengandung campuran HK yang kompleks dengan variasi struktur dan berat molekul yang besar	Campuran HK yang lebih sederhana
2	Seri homolognya banyak	Seri homolognya sedikit
3	Campuran sikloalkana dan aromatik yang lebih banyak	Campuran sikloalkana dan aromatik kurang
4	Berasosiasi dengan S, N, O, dan logam	Tidak dijumpai berikatan dengan logam

2.3 Sumber-sumber Hidrokarbon Aromatik Polisiklik (HAP) dalam Lingkungan Laut

Keberadaan HAP di alam berasal dari dua sumber, yakni sumber alami dan sumber antropogenik. Sumber alami meliputi: kebakaran hutan, rembesan minyak bumi, gunung berapi, tumbuhan yang berklorofil, bakteri dan jamur; sedangkan sumber antropogenik meliputi: minyak bumi, pembangkit tenaga listrik, insenerasi, batu bara, pemanas rumah, karbon hitam, aspal dan mesin-mesin pembakaran. Kadar HAP yang berasal dari proses alami umumnya lebih rendah dari sumber antropogenik (Culotta dkk., 2006). Secara umum, sumber utama senyawa hidrokarbon dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Diagram sumber-sumber utama hidrokarbon di laut

2.3.1 Sumber Hidrokarbon Aromatik Polisiklik (HAP) Alamiah

a. Biogenik

Menurut Wiyantoko (2016) 80% petroleum dibentuk melalui beragam proses yang mengkonversi bahan organik menjadi hidrokarbon yaitu diagenesis, katagenesis dan metagenesis. Ketiga proses tersebut merupakan kombinasi aktivitas bakteriologis dan reaksi temperatur rendah yang mengubah sumber bahan baku menjadi petroleum. Hidrokarbon ini dilepaskan ke lingkungan laut dengan cara ekskresi atau autolisis oleh mikroorganisme hidup melalui dekomposisi organisme yang telah mati.

b. Pirolitik

Hidrokarbon pirolitik merupakan hidrokarbon yang berasal dari pembakaran tidak sempurna bahan organik seperti kayu, rumput dan batu bara. Kebakaran hutan menghasilkan sekitar 6 juta ton per tahun yang dilepaskan ke atmosfer dalam bentuk partikel kecil dan selanjutnya terbawa oleh air hujan melalui saluran-saluran pembuangan ke lingkungan laut. Hidrokarbon pirolitik juga dapat dihasilkan melalui pembakaran kendaraan bermotor yang berada pada lingkungan laut (Yogaswara, dkk., 2019).

c. Diagenetik

Hidrokarbon diagenetik merupakan hidrokarbon yang berasal dari perubahan fisik dan kimia pada sedimen laut yang terjadi setelah pengendapan dan berlangsung dalam jangka waktu yang pendek (Heryanto, 2007).

d. Geokimia

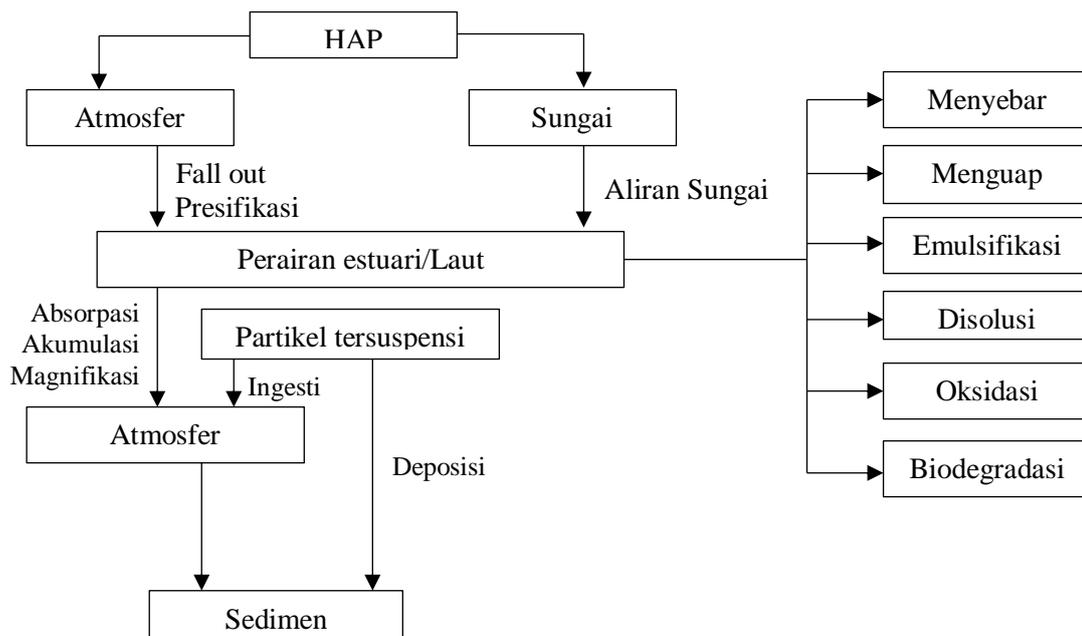
Hidrokarbon geokimia merupakan hidrokarbon yang berasal dari proses kimiawi (geokimia) dalam batuan yang mengubah komposisi sehingga memungkinkan terbentuknya hidrokarbon. Hidrokarbon jenis ini dalam lingkungan laut terjadi melalui proses geologi seperti penyusunan minyak dari tanah bawah laut dan pantai yang berlangsung dalam jangka waktu yang sangat lama bahkan hingga berjuta-juta tahun (Muljana, 2007).

2.3.2 Sumber Hidrokarbon Aromatik Polisiklik (HAP) Antropogenik

Salah satu sumber antropogenik yang telah diakui sejak dulu adalah minyak bumi. Sampai saat ini produksi minyak bumi berkembang pesat terutama untuk keperluan bahan bakar maupun bahan baku industri polimer. Hal ini akan berdampak makin bertambahnya cemaran lain dan akibatnya makin besar kadar hidrokarbon antropogenik dalam laut. Sumber antropogenik merupakan sumber utama pencemaran senyawa PAH yang berdampak terhadap ekosistem pesisir seperti ekosistem mangrove, lamun dan karang. Selain itu, lalu lintas kendaraan bermotor dan pembakaran batu bara telah diakui sebagai penyebab terpenting sumber pencemaran PAH di banyak wilayah (Lithner dkk., 2011).

2.4 Transformasi Hidrokarbon Aromatik Polisiklik (HAP) ke Sedimen

Masuknya minyak bumi ke dalam lingkungan laut melalui tumpahan minyak atau peristiwa lain yang dapat memberi tambahan secara kuantitatif pada laut karena ada berbagai proses yang dialami hingga akhirnya sampai di sedimen (Gambar 3). Hidrokarbon minyak bumi yang tersebar diseluruh dunia ini diperkirakan bertambah sebesar 9 juta ton dalam setahun (Melawaty, 2002).



Gambar 3. Distribusi HAP ke dalam lingkungan laut (Neff, 1979)

Proses transformasi yang dialami minyak bumi pencemar ini dengan melalui penyebaran, evaporasi, pelarutan, emulsifikasi, degradasi, fotoksidasi dan sedimentasi. Proses ini tidak terlepas dari keadaan laut itu sendiri terutama gelombang dan arus yang dapat mencampur maupun membawa minyak bumi tersebar di permukaan laut. Bentuk laut yang terbuka tentu berbeda dengan bentuk laut yang tertutup, pada laut yang terbuka arus yang bergerak lebih besar dan wilayah pergerakannya juga lebih luas (Melawaty, 2002). Proses transformasi minyak di perairan diuraikan sebagai berikut.

a. Penyebaran (*spreading*)

Minyak akan tersebar ke seluruh permukaan laut dalam satu lapisan ketika masuk ke perairan laut. Lapisan minyak ini akan menyebar dengan cepat dan menutupi wilayah permukaan laut. Angin dan arus pasang surut memindahkan unsur-unsur dari lapisan minyak secara relatif satu sama lain dan mempercepat proses penyebaran (DHI Water and Environment, 2007)

b. Penguapan (*evaporation*)

Evaporasi merupakan proses penguapan yang sangat tergantung pada titik didih dan berat molekul minyak bumi yang masuk ke dalam lingkungan laut. Secara umum, hampir seluruh hidrokarbon dengan rentang C_{15} ($t.d < 250\text{ }^{\circ}\text{C}$) akan teruapkan dari permukaan laut. Sedangkan hidrokarbon rentang C_{15-25} menunjukkan volalitas terbatas dan banyak yang tinggal dalam minyak. Jika penguapan yang terjadi sangat kecil, molekul atau partikel-partikel yang tidak mengalami penguapan akan membentuk agregat bergabung menjadi lebih besar. Penggabungan ini akan membesarkan bobot partikel dan kemudian turun ke sedimen (Melawaty, 2002).

c. Emulsifikasi (*emulsification*)

Proses emulsifikasi disebabkan karena banyaknya komponen minyak bumi yang tidak larut dalam air dan gerak penyebaran sangat penting untuk formasi pembentukan emulsi. Bentuk emulsinya bergantung pada perbandingan volume air atau minyak dan proses fisika, seperti guncangan. Emulsi minyak dalam air disebarkan secara perlahan oleh aliran dan perputaran air laut pada permukaan, khususnya pada laut yang berombak. Semakin banyak air yang bergabung dengan material pada lainnya dan akhirnya hidrokarbon minyak bumi itu makin berat sehingga turun bersama komponen-komponen lain dan mengendap ke sedimen (Melawaty, 2002).

d. Disolusi (*solution*)

Disolusi merupakan proses yang berperan penting bagi biodegradasi minyak di perairan. Menurut Widahayanti dkk. (2015) proses disolusi yang dialami tumpahan minyak mentah pada kondisi perbani maupun purnama tidak mengalami perubahan yang signifikan bila dibandingkan dengan proses evaporasi karena pada umumnya minyak hanya sedikit mengandung komponen yang dapat larut dalam air. Dalam peristiwa ini, evaporasi terjadi pada komponen minyak yang ringan dengan ikatan atom C yang rendah (1-10 atom). ITOPF (2007) menjelaskan bahwa senyawa aromatik biasanya akan lebih dulu menguap dibandingkan terlarut dikarenakan proses penguapan terjadi 10-100 kali lebih cepat dibandingkan proses melarut.

e. Oksidasi (*oxidation*)

Oksidasi minyak mentah dapat terjadi melalui dua tahap yaitu fotooksidasi dan mikrobial oksidasi. Ketika minyak di perairan terkena sinar matahari dengan bantuan oksigen maka terjadilah fotooksidasi dan diikuti dengan oksidasi mikrobial

secara aerob. Proses oksidasi mampu mengubah minyak menjadi senyawa-senyawa baru berdasarkan kemampuan oksidasinya. Hidrokarbon pada proses oksidasi akan teroksidasi menjadi alkohol, keton dan asam-asam organik. Proses oksidasi cenderung berjalan lambat sehingga minyak dapat membentuk formasi yang persistant (sukar terurai) karena formasi komponen minyak dengan berat molekul tinggi dapat menghasilkan lapisan pelindung pada permukaan gumpalan minyak. Komponen ini cenderung mengalami proses sedimentasi karena berat jenisnya lebih tinggi dari air laut (Mukhtasor, 2007).

f. Sedimentasi (*sedimentation*)

Sedimentasi adalah proses perubahan minyak di perairan menjadi sedimen tersuspensi yang akhirnya akan tinggal di kolom air dan terakumulasi pada dasar perairan. Sedimentasi memerlukan proses mekanisme untuk mengubah minyak menjadi sedimen. Salah satu mekanisme yang terjadi adalah penyebaran butiran minyak ke dasar perairan oleh *zooplankton* dan tenggelam ke dasar perairan (Mukhtasor, 2007).

g. Biodegradasi (*bidegradation*)

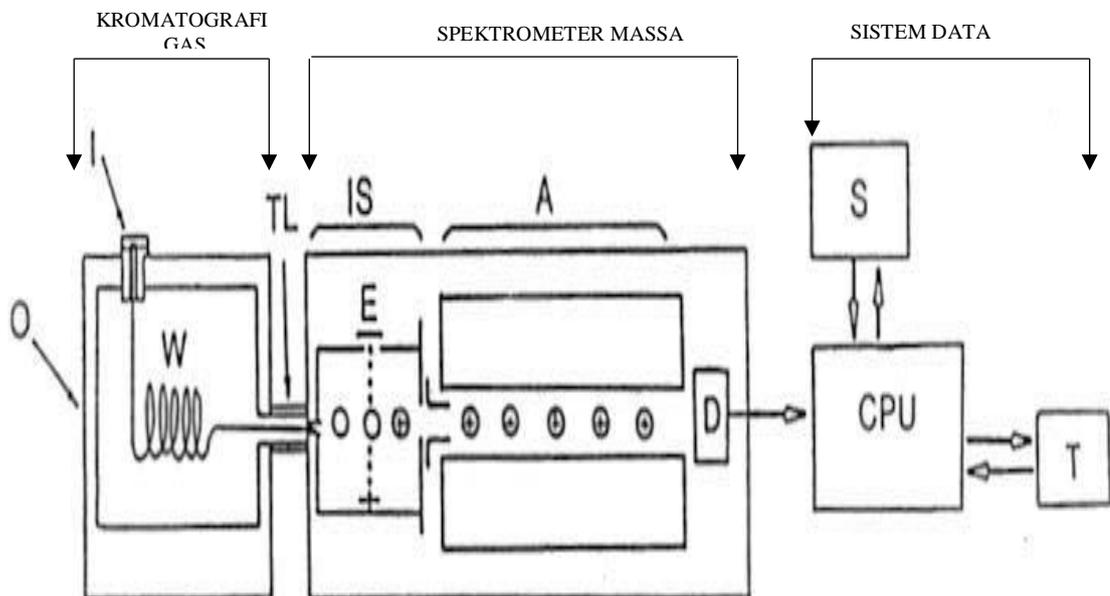
Biodegradasi merupakan proses penguraian minyak oleh mikroorganisme pada kontak minyak dengan air yang berlangsung pada beberapa komponen minyak. Proses biodegradasi merupakan proses perpindahan massa dari media lingkungan ke dalam massa mikroba sehingga minyak hilang dari perairan. Hasil biodegradasi umumnya yaitu karbondioksida dan metana yang kurang berbahaya. Laju biodegradasi minyak tertinggi di laut dapat dicapai pada suhu 15-20°C (Mangkoedihardjo, 2005).

2.5 Kromatografi Gas-Spektrometer Massa (GC-MS)

Kromatografi gas adalah teknik yang digunakan dalam proses pemisahan suatu senyawa kimia yang memiliki sifat *volatile* (mudah menguap) tanpa mengalami dekomposisi. Sedangkan, spektrometer massa merupakan suatu metode untuk mengetahui berat molekul suatu senyawa kimia dengan cara mencari perbandingan massa terhadap muatan dari ion muatannya. Ketika detektor spektrometer massa (MS) digunakan untuk mendeteksi senyawa yang terelusi dari kolom kromatografi gas (GC), maka teknik gabungan ini disebut kromatografi gas-spektrometer massa (GC-MS). Teknik analisis GC-MS biasa digunakan dalam analisis pada bidang forensik, toksikologi, ilmu pangan, dan penelitian lingkungan. Instrumen ini memberikan dua dimensi informasi yang terpisah tentang komponen dalam sampel yaitu waktu retensi GC dan spektrum massa ionisasi elektron (EI). Waktu retensi GC terkait dengan sifat kimia spesifik dari molekul yang ingin diidentifikasi (misalnya volalitas, polaritas dan keberadaan gugus fungsi spesifik), sedangkan spektrum massa ionisasi elektron (EI) merupakan indikasi komposisi atom (Clement dan Taguchi, 1989).

Skema instrumen GC-MS dapat dilihat pada Gambar 4. Awalnya, molekul masuk melalui ruang sumber spektrometer massa yang akan dipertahankan di bawah vakum tinggi, dimana molekul ini akan dibombardir oleh elektron. Energi yang ditransfer ke molekul ini menyebabkan molekul ini akan terionisasi dan terdisosiasi menjadi beberapa fragmen ion. Ion dapat bermuatan tunggal atau ganda. Ion positif yang terbentuk akan ditranfer melalui bagian penganalisis, dipertahankan pada 10^{-5} dan 10^{-7} Torr. Setelah ion melintasi bagian penganalisis dimana akan dipisahkan menurut perbandingan massa terhadap muatan (m/z), ion

ini dideteksi oleh perangkat yang sangat sensitif yang disebut pengganda elektron (Clement dan Taguchi, 1989). Skema instrumen kromatografi gas spektrometri massa (GC-MS) dapat dilihat pada gambar 4.



Gambar 4. Skema Instrumen GC-MS (Clement dan Taguchi, 1989).

(Keterangan: O=Oven, I=Injector, W=WCOT Column, TL=Transfer Line, IS=Ion Source, E=Electron Beam, A=Analyzer, D=Detector, CPU=Central Processing Unit, T=Terminal, S=Data Storage Device)

Komponen-komponen yang terdapat pada kromatografi gas spektrometer massa (GC-MS) terdiri atas beberapa bagian, seperti:

1. Kromatografi Gas (GC)
 - a. Gas pembawa (*Carrier Gas*)

Gas yang digunakan pada dasarnya bersifat *inert*. Kondisi ini dibutuhkan karena gas pembawa dapat bereaksi dan mempengaruhi gas atau sampel yang akan diidentifikasi. Gas pembawa digunakan untuk membawa sampel melalui kolom hingga ke detektor. Adapun fase gerak yang biasa digunakan, dapat dilihat pada Tabel 3.

Tabel 3. Jenis-jenis gas pembawa pada GC-MS (Hidayat, 2019)

Jenis Gas	Mr (g/mol)	Konduktivitas Termal	Viskositas
Ar	39,95	5,087	270,2
CO ₂	44,01	5,06	197,2
He	4,00	39,85	234,1
H ₂	2,02	49,94	104,6
N ₂	28,01	7,18	212,0
O ₂	32,00	7,43	248,5

b. Tempat injeksi (*Injection Port*)

Tempat injection berfungsi sebagai penerima sampel dan membawa sampel tersebut dalam bentuk uap ke dalam kolom. Sistem injektor harus dapat dipanaskan agar sampel yang bukan gas dapat diubah menjadi uap dan volume yang dimasukkan harus kecil.

c. Oven

Oven berfungsi untuk memanaskan kolom pada suhu tertentu agar mempermudah proses pemisahan komponen pada sampel. Suhu jangkauan oven mulai 30-320 °C.

d. Kolom

Kolom yaitu komponen utama dari kromatografi gas yang berfungsi sebagai tempat pemisahan komponen dari sampel dan terdapat fase diam dan fase gerak. Kolom mempunyai beberapa bentuk, diantaranya lurus, bengkok, misal bentuk V atau W, dan kumparan/spiral. Terdapat 2 jenis kolom yaitu *packed column* dan *capillary column*. *Packed column* umumnya terbuat dari *glass* atau *stainless steel coil* dengan panjang 1-5 m dan diameter ±5 mm. Sedangkan *capillary column* (kolom kapiler terbuka) umumnya terbuat dari *purified silicate glass* sehingga tidak

mudah patah, panjang kolom ini biasanya 10-100 m dan diameter kurang dari 1 mm (berkisar antara 0,3-0,5 mm).

e. Fase diam (*Stationary Phase*)

Syarat fase diam yang digunakan pada kromatografi gas adalah tidak mudah menguap, tahan panas, dapat digunakan berulang, *inert* terhadap sampel, dan memiliki nilai K yang sedang. Fase diam yang digunakan untuk analisis suatu golongan senyawa serta kepolarannya dapat dilihat pada Tabel 4.

Tabel 4. Jenis-jenis fase diam dan penggunaannya (Hidayat, 2019)

Fase Diam	Golongan Sampel	Polaritas	Suhu Maksimum (°C)
Squalen	Hidrokarbon	Non polar	125
Apiezon L	Hidrokarbon, ester, eter	Non polar	300
Metil silikon	Steroid, pestisida, alkaloid, ester	Non polar	300
Dionil ptalat	Semua jenis	Semi polar	175
Dietilen glikosuksinat	Ester	Polar	200
Carbowax 20M	Alkohol, amina, aromatik, keton	Polar	250

2. Spektrometer Massa (MS)

a. Sumber ion

Setelah analit melewati kolom kapiler, maka akan diionisasi. Ionisasi pada MS yang terintegrasi dengan GC ada dua, yaitu *Electron Impact Ionization* (EI) atau *Chemical Ionization* (CI). Saat analit keluar dari kolom kapiler maka akan diionisasi oleh elektron dari filamen *tungsten* yang diberi tegangan listrik. Ionisasi yang terjadi bukan karena tumbukan elektron dan molekul, tapi karena interaksi medan elektron dan molekul ketika berdekatan. Hal tersebut menyebabkan satu elektron

lepas, sehingga terbentuk ion molekular M^+ , yang memiliki massa sama dengan molekul netral, tetapi bermuatan lebih positif. Perbandingan massa fragmen dengan muatannya disimbolkan dengan M/Z . Ion yang terbentuk akan di bawah ke *mass filter*.

b. Filter

Ion-ion dikelompokkan menurut M/Z di *mass filter*. Hanya ion dengan M/Z tertentu yang akan dilewatkan oleh *mass filter* menuju ke detektor.

c. Detektor

Detektor terdiri dari *High Energy Dynodes* (HED) dan *Electron Multiplier* (EM) *detector*. Ion positif menuju HED yang menyebabkan elektron terlepas. Elektron kemudian menuju kutub yang lebih positif, yakni ujung tanduk EM. Saat elektron menyinggung sisi EM, maka akan lebih banyak lagi elektron yang terlepas sehingga menyebabkan sebuah arus. Kemudian sinyal arus dibuat oleh detektor proporsional terhadap jumlah ion yang menuju detektor.

d. Komputer

Data dari diperoleh dari spektrometer massa dikirim ke komputer kemudian diplot dalam sebuah grafik yang disebut dengan spektrum massa.

Keunggulan GC-MS dibandingkan metode lainnya antara lain: efisien, resolusi tinggi sehingga dapat digunakan untuk menganalisa partikel berukuran sangat kecil seperti polutan dalam udara. Aliran fasa gerak (gas) sangat terkontrol dan kecepatannya tetap. Pemisahan fisik terjadi didalam kolom yang jenisnya banyak sekali, panjang dan temperaturnya dapat diatur. Sangat mudah terjadi

pencampuran uap sampel ke dalam fasa gerak. Kromatograf sangat mudah digabung dengan instrumen fisika-kimia, yang lainnya, contohnya GC/FT-IR/MS. Analisis cepat, biasanya hanya dalam hitungan menit. Tidak merusak sampel. Sensitivitas tinggi sehingga dapat memisahkan berbagai senyawa yang saling bercampur dan mampu menganalisa berbagai senyawa meskipun dalam konsentrasi rendah (Hermanto, 2008). Selain keunggulan, GC-MS juga mempunyai beberapa kelemahan yaitu hanya dapat digunakan untuk menganalisis senyawa volatil dengan tekanan yang tidak lebih dari 10^{-10} Torr, posisi pemisahan daripada gugus aromatik pada umumnya sangat susah untuk dianalisis, kromatografi gas tidak mudah dipakai untuk memisahkan campuran dalam jumlah besar. Fase gas dibandingkan sebagian besar fase cair tidak bersifat reaktif terhadap fase diam dan zat terlarut dalam sampel (Nur dkk., 2020).

2.6 Penelitian Terkait

Penelitian yang telah dilakukan pada bidang ilmu kimia yang berkaitan dengan Hidrokarbon Aromatik Polisiklik (HAP) dalam sedimen, yaitu Liong (1995) tentang kandungan hidrokarbon dalam sedimen di Pelabuhan Soekarno-Hatta Makassar mengindikasikan bahwa sedimen yang berada di Pelabuhan ini sudah tercemar dengan bahan bakar minyak dan kadar hidrokarbon aromatiknya sebesar 500,42 mg/kg. Pada penelitian ini tidak mengidentifikasi jenis hidrokarbon aromatik apa saja yang terkandung dalam sedimen permukaan di Pelabuhan Soekarno-Hatta Makassar. Penelitian terkait yang kedua yaitu penelitian yang dilakukan oleh Sumomba, dkk., (2017) tentang analisis kandungan senyawa Hidrokarbon Aromatik Polisiklik (HAP) dalam sedimen di perairan Pelabuhan Kayu Bangkoa. Hasil dari penelitian ini menunjukkan bahwa terdapat senyawa

HAP dalam bentuk senyawa 4H-1-Benzopiren-4-one,2-(3,4,9 dimetoksifenil)-3,5-dihidroksi-7-metoksi dan senyawa 4H-1-Benzopiren-4-one,5,7-dihidroksi-2-(3-hidroksi-4,5-dimetoksifenil)dimetoksi dalam sedimen di perairan Pelabuhan Kayu Bangkoa. Menurut penelitian ini, pencemaran dari senyawa HAP kemungkinan berasal dari aktivitas perkapalan yang berada di sekitar dermaga. Tumpahan minyak pada permukaan perairan di sekitar perairan Pelabuhan Kayu Bangkoa menyebabkan terjadinya pencemaran oleh senyawa HAP. Penelitian lainnya yaitu yang dilakukan oleh Melawaty (2002) tentang profil hidrokarbon aromatik berdasarkan kedalaman sedimen Pantai Lumu-Lumu, Kepulauan Spermonde mendapatkan hasil bahwa sedimen pantai Pulau Lumu-lumu Kepulauan Spermonde Makassar yang berada pada zona III mengandung PAH jenis flurena, fluorantena, naftalena, krisena, penantrena, pirena dan 3,4-benzo pirena.