

**PERILAKU SENYAWA POLYCYCLIC AROMATIC
HYDROCARBONS (PAH) YANG TERKANDUNG DI DALAM
PRODUCED WATER INDUSTRI MINYAK
DI KOMPARTEMEN AIR DAN SEDIMEN LINGKUNGAN
PERAIRAN ASIN**

**BEHAVIOUR OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS
(PAH) IN PRODUCED WATER OF CRUDE OIL INDUSTRY IN
THE WATER AND SEDIMENT COMPARTMENTS OF SALINE
WATER ENVIRONMENT**

Mindriany Syaffila *, Marisa Handajani * dan Yommi Dewilda**

***Kelompok Keahlian Rekayasa Air dan Limbah Cair,**

Fakultas Teknik Sipil dan Lingkungan ITB, Jl. Ganesha 10 Bandung-40132

****Program Magister Teknik Lingkungan ITB, Jl. Ganesha 10 Bandung-40132**

Abstract

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) are ubiquitous pollutants formed from both natural and anthropogenic sources. Produced water of crude oil industries contains PAHs, which in high concentrations could pollute the environment. Saline water environment model used in this research was an aerobic reactor which contains sediment collected from the estuary of Mahakam River. The sediment bacteria were first activated by glucose and toluene before it was exposed to the PAHs compound. Three PAHs compounds observed were naphthalene, anthracene, and phenanthrene. The result showed that it was difficult to determine the PAH degradation rate in the water compartment, because the PAHs were volatile and easily deposited. The degradation rate of naphthalene in the sediment compartment was the highest when compared to anthracene and phenanthrene. Furthermore, phenanthrene was the most undegradable compound.

Keywords : anthracene, phenanthrene, naphthalene, PAH, sediment

1. PENDAHULUAN

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) merupakan polutan yang terbentuk dari sumber-sumber alami dan antropogenik (Dumitru, Constantin, dan Ivana, 2003; Barra *et al.*, 2006). PAH selalu terbentuk jika materi organik mengandung karbon dan hidrogen dan senyawa ini dipengaruhi oleh temperatur yang melebihi 700°C, misalnya dalam proses pirolisis dan pembakaran yang tidak sempurna (Dumitru, Constantin, dan Ivana, 2003; Simioli *et al.*, 2004). Terjadinya pirolisis pada temperatur tinggi ditandai dengan terjadinya kontaminasi yang didominasi oleh senyawa PAH berat molekul tinggi (Zhang *et al.*, 2004).

Senyawa PAH dapat terdistribusi secara luas di lingkungan. Banyak senyawa PAH yang diidentifikasi sebagai senyawa kimia penyebab kanker pada hewan dan/atau manusia (Simioli *et al.*, 2004). Paparan PAH terhadap manusia dapat terjadi melalui faktor-faktor pekerjaan, udara yang terkontaminasi, konsumsi makanan dan juga pengobatan (Simioli *et al.*, 2004).

Senyawa PAH di lingkungan dapat ditemui di dalam air, sedimen, tanah maupun tumbuhan (Zhang *et al.*, 2004). Seperti telah disinggung sebelumnya, sumber PAH dapat merupakan sumber alami seperti yang terjadi di Danau Laja Chili (Quiroz *et al.*, 2005). Sumber antropogenik PAH antara lain adalah kebocoran minyak mentah dan produk refinari

dari transportasi urban (Doong dan Lin, 2004; Colombo *et al.*, 2006).

Produced water hasil pengolahan minyak bumi mengandung senyawa *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons* (PAH) yang jika dibuang ke lingkungan dalam jumlah yang besar akan menyebabkan terganggunya keseimbangan lingkungan. Semakin tinggi produksi minyak tentu semakin besar *produced water* yang dihasilkan. Untuk melihat sejauh mana kemampuan alam dalam melakukan *self purification* maka perlu dikaji perilaku senyawa PAH di air maupun di sedimen perairan.

Senyawa PAH yang paling sederhana adalah naftalen yang terdiri dari dua cincin benzena sedangkan contoh yang paling berat adalah benzen piren yang terdiri dari lima cincin benzena (Weis *et al.*, 1998). Senyawa PAH cincin tiga dan empat yang dominan ditemukan di sedimen adalah antrasen, fenantren dan piren (Doong dan Lin, 2004). Sedangkan senyawa PAH cincin dua yang sering ditemukan adalah naftalen.

Degradasi senyawa PAH dipengaruhi oleh kompleksitas struktur kimianya dan tingkat adaptasi enzim. Pada umumnya PAH dengan dua atau tiga cincin aromatik lebih mudah didegradasi dibandingkan dengan PAH yang memiliki empat atau lebih cincin aromatik, bahkan beberapa ada yang bersifat resisten. Tingkat degradasi senyawa ini dipengaruhi juga oleh kelarutan dan toksisitasnya. Peningkatan kelarutan akan meningkatkan kecepatan degradasi sepanjang konsentrasi organik total larutan tidak menjadi toksik.

Berdasarkan karakterisasi awal terhadap *produced water* dari industri minyak yang ditinjau, ada tiga senyawa yang teridentifikasi sebagai senyawa PAH, yaitu naftalen, antrasen dan fenantren. *Produced water* akan dibuang ke perairan asin, sehingga, untuk selanjutnya, dilakukan pengamatan terhadap perilaku ketiga senyawa ini di perairan asin di

kompartemen air dan sedimen pada skala laboratorium. Dengan mengetahui perilaku pada skala laboratorium, diharapkan dapat diprediksi perilaku ketiga senyawa ini jika dibuang ke perairan alami.

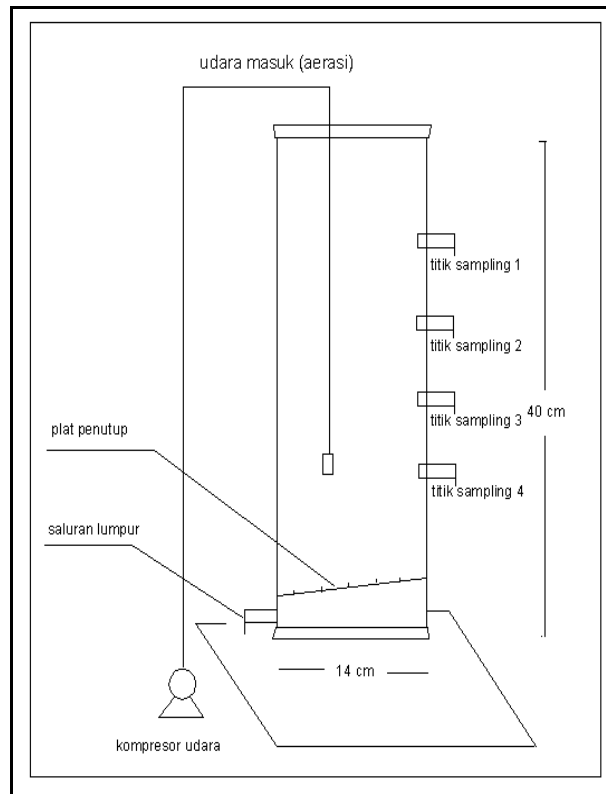
2. METODOLOGI

Penelitian ini dilakukan pada Laboratorium Mikrobiologi Lingkungan, Laboratorium Penelitian, Laboratorium Penelitian Air Program Studi Teknik Lingkungan, dan Laboratorium Kimia Organik Institut Teknologi Bandung. Model lingkungan perairan asin yang digunakan berupa sebuah reaktor yang dijaga dalam kondisi aerob (lihat Gambar 1).

Sedimen yang digunakan berasal dari sedimen daerah Estuari Sungai Mahakam Kalimantan. Sedangkan air laut diambil dari air laut daerah lain yang kadar garamnya hampir sama dengan air laut daerah Estuari Sungai Mahakam Kalimantan. Reaktor dilengkapi dengan aerator dengan aerasi udara dari bagian atas reaktor. Hal ini ditujukan supaya aerasi yang terjadi pada reaktor menyerupai aerasi yang terjadi pada air laut oleh gelombang.

Karakterisasi parameter fisika dan kimia air laut dan sedimen serta penentuan konsentrasi PAH dilakukan untuk mengetahui latar belakang kondisi air laut dan sedimen yang terdapat di daerah Estuari Sungai Mahakam Kalimantan. Data ini dapat digunakan sebagai pedoman dalam melakukan percobaan dengan menggunakan media artifisial.

Dalam penelitian ini senyawa PAHs diwakili oleh senyawa antrasen, naftalen dan fenantren. Ketiga senyawa tersebut ditempatkan dalam reaktor yang sama. Konsentrasi yang digunakan untuk masing-masing senyawa 20 mg/l. Jumlah sedimen yang dimasukkan dalam reaktor sebanyak 150 gram. Bakteri yang ada pada sedimen sebelum dimasukkan ke dalam reaktor batch diaktifkan dahulu dengan penambahan glukosa dan benzena.



Gambar 1. Skema Model Reaktor

Pada saat proses berlangsung DO diusahakan tidak kurang dari 6 supaya kondisi aerob tetap terjaga. Nilai pH selama proses degradasi berlangsung 8,2-8,6. Suhu selama proses berlangsung berkisar antara 22-24,5 0C sesuai suhu ruangan laboratorium. Kadar garam awal proses yaitu 33⁰/₀₀ dan meningkat sampai 41⁰/₀₀ karena berkurangnya volume.

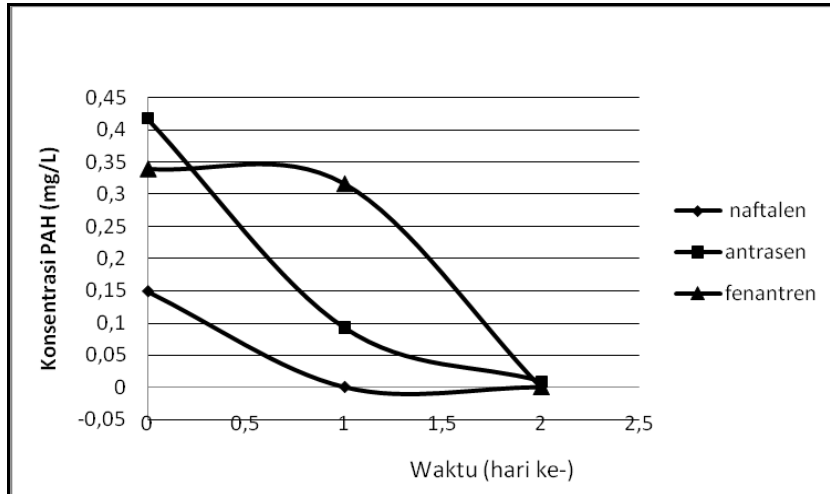
Pengambilan sampel air dilakukan pada setiap titik sampling pada reaktor batch. Sedangkan sampel sedimen diambil dari titik saluran lumpur. Pemisahan lumpur dengan air dilakukan dengan alat sentrifuse.

Parameter yang diperiksa selama percobaan biodegradasi ini adalah pertumbuhan biomassa bakteri (VSS), konsentrasi senyawa naftalen, antrasen, fenantrena dan fenol, pH, DO, suhu dan salinitas. Pengukuran konsentrasi PAH (naftalen, antrasen, dan fenantren) dilakukan di Laboratorium Kimia Organik ITB dengan menggunakan metoda HPLC (High Performance Liquid Chromatography).

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Perilaku Degradasi PAH di Kompartemen Air

Dalam penelitian ini tiga senyawa yang dijadikan model dalam mempelajari penguraian senyawa PAH adalah naftalen, antrasen, dan fenantren karena bentuk struktur molekulnya sudah mewakili struktur molekul senyawa PAH yang lain. Konsentrasi masing-masing senyawa yang ditambahkan ke dalam reaktor yaitu 20 mg/L. Gambar 2 memperlihatkan hasil pengukuran senyawa PAH di air untuk naftalen pada hari ke-0 yaitu 0,149 mg/L, pada hari berikutnya tidak terdeteksi lagi. Hal ini menunjukkan bahwa hanya sekitar 10% konsentrasi naftalen yang terdeteksi di kompartemen air, selebihnya akan masuk ke bagian sedimen. Hasil pengukuran fenantren pada hari ke-0 yaitu 0,339 mg/L, hari ke-1 yaitu 0,316 pada hari berikutnya sudah tidak terdeteksi. Sedangkan hasil pengukuran antrasen pada hari ke-0 yaitu 0,417 mg/L, hari ke-1 yaitu 0,093 mg/L dan pada hari ke-2 yaitu 0,001 mg/L, hari berikutnya tidak terdeteksi.



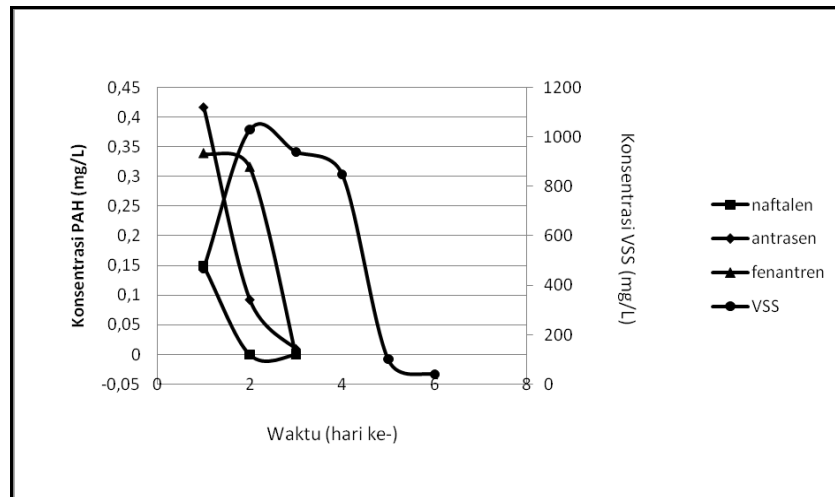
Gambar 2. Grafik Penurunan Konsentrasi Senyawa PAH dalam Air

Laju degradasi naftalen 0,149 mg/L per hari, fenantren 0,1695 mg/L per hari, dan antrasen 0,208 mg/L per hari. Dari data tersebut terlihat bahwa terjadi penurunan konsentrasi PAH yang tajam dalam waktu yang singkat. Hal ini membuktikan secara teoritis bahwa PAH bersifat hidrofobik, mempunyai kelarutan yang rendah, cepat mengendap dan mudah menguap di dalam air. Oleh sebab itu sangat sulit untuk menentukan laju degradasi PAH dalam air. Kelarutan PAH menurun dengan bertambahnya berat molekul dan jumlah cincin. Temperatur dan kadar garam juga mempengaruhi kelarutan PAH. Dengan meningkatnya suhu, meningkat pula kelarutan PAH. Sedangkan peningkatan kadar garam akan mengurangi kelarutan PAH. Senyawa PAH juga sangat sensitif terhadap cahaya, karena dengan adanya cahaya terjadi reaksi fotooksidasi yang juga mempengaruhi keberadaannya di air (Manahan, 1994).

Di samping itu keberadaan PAH di air juga sangat dipengaruhi oleh keberadaan mikroba yang mampu mendegradasi senyawa PAH. Kemampuan biodegradasi ini dipengaruhi oleh pH, kadar garam, nutrisi, oksigen, temperatur, berat molekul, dan interaksi antar senyawa PAH.

Keberadaan mikroba di dalam air ditentukan dengan cara mengukur konsentrasi VSS. Dalam penelitian ini pengukuran VSS dilakukan selama 6 hari. Pada hari ke-0 konsentrasi VSS 470 mg/L. Karena bakteri yang digunakan merupakan kultur campuran, diduga bahwa tidak semua bakteri mampu menggunakan senyawa PAH sebagai sumber karbon. Puncak pertumbuhan bakteri terjadi pada hari ke- 1 dengan konsentrasi VSS sebesar 1030 mg/l. Dari Gambar 3 terlihat bahwa pertumbuhan bakteri terjadi dalam waktu yang singkat, ini terjadi karena konsentrasi senyawa PAH yang cukup rendah di air sehingga tidak bersifat toksik bagi bakteri. Senyawa PAH, seperti halnya naftalen, cenderung melakukan reaksi enzimatik yang mengakibatkan senyawa ini lebih mudah terlarut di dalam air dan lebih reaktif, karena berikatan dengan gugus polar (Manahan, 1994). Pada hari ke 2 sampai hari ke 4 pertumbuhan bakteri cenderung konstan. Namun, setelah hari ke 4 terjadi penurunan yang tajam. Hal ini diperkirakan akibat berkurangnya substrat yang berupa senyawa PAH.

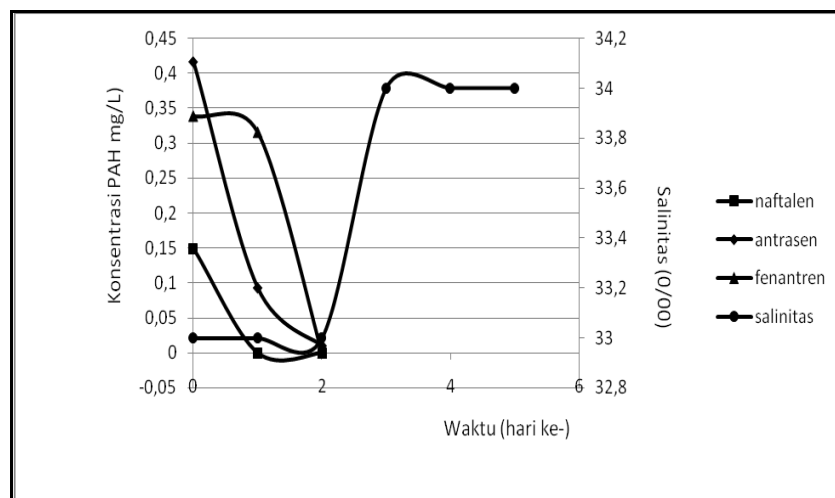
Untuk lebih jelasnya hubungan pertumbuhan bakteri dengan penurunan konsentrasi senyawa PAH dalam air disajikan dalam Gambar 3.



Gambar 3. Hubungan Penurunan Konsentrasi PAH dengan Pertumbuhan Mikroba .

Kadar garam di daerah estuari sangat berpengaruh terhadap komposisi mikroba yang akan mendegradasi PAH. Mikroba yang ada di daerah estuari mempunyai adaptasi yang tinggi terhadap perubahan kadar garam. Tipe bakteri yang mampu hidup dalam konsentrasi kadar garam yang tinggi adalah bakteri halofil. Pada penelitian ini kadar garam air laut yang digunakan yaitu 33⁰/₀₀. Kadar garam relatif tetap selama 4 hari pengamatan. Kadar garam latar belakang daerah estuari tempat pengambilan sedimen yaitu 31⁰/₀₀. Perbedaan ini relatif kecil sehingga bakteri mampu menyesuaikan diri dengan kondisi lingkungan dalam reaktor. Di samping itu kadar garam juga sangat berpengaruh terhadap kelarutan senyawa

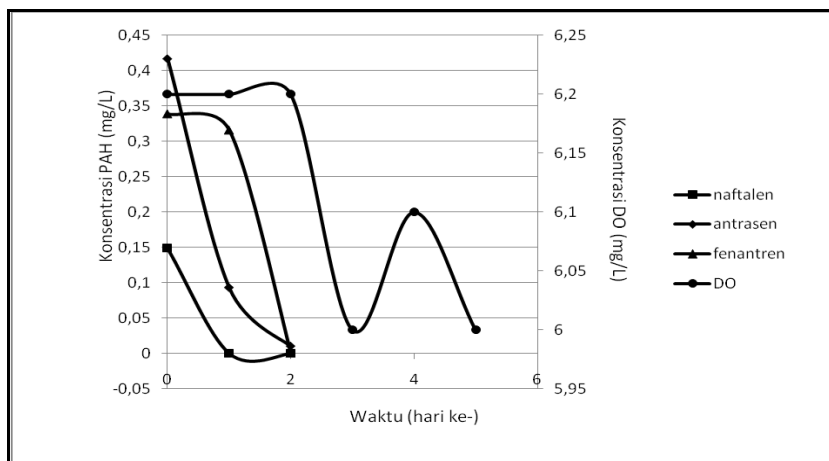
PAH. Penelitian ini menggunakan reaktor batch, sehingga volume reaktor akan berkurang setiap harinya. Pengurangan volume reaktor ini menyebabkan kadar garam di dalam reaktor akan meningkat. Dengan meningkatnya kadar garam akan mengurangi kelarutan senyawa PAH, sehingga akan mengurangi kemampuan mikroba dalam menguraikan senyawa tersebut. Hubungan kadar garam dengan penurunan konsentrasi PAH dapat dilihat pada Gambar 4. Dari grafik tersebut terlihat bahwa terjadinya penurunan konsentrasi senyawa PAH yang cukup tajam dalam waktu yang singkat. Hal ini terutama disebabkan karena kelarutan senyawa PAH yang sangat rendah yang akan mempercepat pengendapannya ke sedimen.



Gambar 4. Hubungan Penurunan Konsentrasi PAH dengan Kadar Garam

Oksigen adalah variabel lingkungan yang sangat penting dalam proses degradasi. Degradasi PAH terjadi karena penetrasi biomolekul oksigen ke dalam ring PAH dengan bantuan enzim oksigenase

(Manahan, 1994). DO pada reaktor batch dalam penelitian ini dipertahankan 6, supaya kondisi aerob dapat terjaga. Demikian pula kadar DO terukur di daerah estuari 6



Gambar 5. Hubungan Penurunan Konsentrasi PAH dengan Ketersediaan DO

Senyawa PAH dengan berat molekul rendah relatif lebih mudah menguap, lebih mudah larut dan lebih cepat didegradasi dari pada PAH dengan berat molekul tinggi (Manahan, 1994). Dalam penelitian ini naftalen lebih cepat terdegradasi dibanding dengan antrasen dan fenantren. PAH dengan rantai lurus juga lebih cepat didegradasi dibandingkan dengan PAH dengan rantai cabang.

Interaksi antar senyawa PAH sangat berpengaruh terhadap persistensinya dalam sedimen dan lingkungan. Interaksinya dapat merupakan interaksi yang sinergi, ataupun dapat berupa antagonis misalnya degradasi bisa terhalang karena kompetisi terhadap substrat atau sifat toksik bagi mikroba atau sebaliknya. PAH dapat berfungsi sebagai stimulan. Misalnya, PAH dengan berat molekul rendah dapat digunakan sebagai substrat awal bagi mikroba untuk bisa mendegradasi PAH dengan berat molekul tinggi.

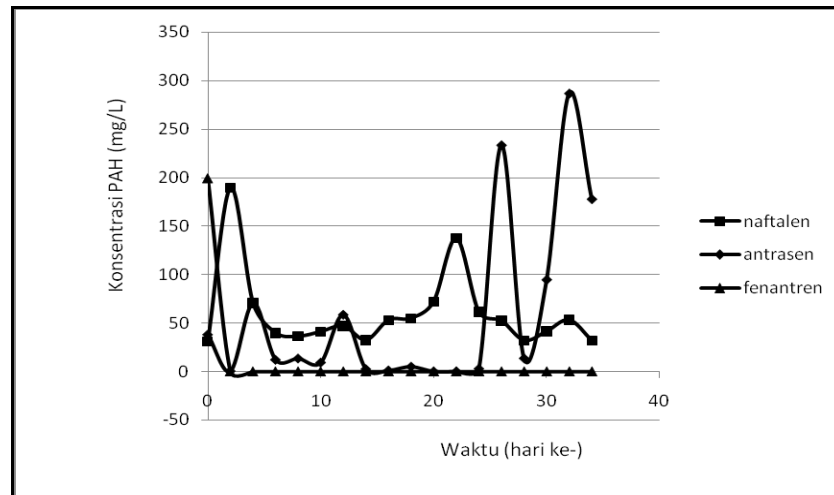
Perilaku Degradasi PAH di Kompartemen Sedimen

Pada Gambar 6 dapat dilihat bahwa keberadaan senyawa PAH (naftalen, fenantren, dan antrasen) pada sedimen

merupakan bukti bahwa PAH yang ada pada air akan segera mengendap dan masuk ke sedimen. Senyawa PAH sangat kuat berasosiasi dengan partikel yang ada dalam air yang selanjutnya akan ditransportasikan ke dalam sedimen.

Pada hari ke-2 terjadi peningkatan konsentrasi naftalen yang cukup tajam yaitu sampai 189,35 mg/L. Pada hari berikutnya konsentrasi tersebut menurun sampai pada hari ke-8, dan meningkat lagi sampai pada hari ke-25. Setelah itu konsentrasi cenderung menurun sampai hari terakhir pengamatan. Konsentrasi pada hari terakhir pengamatan yaitu 32,27 mg/L. Dari data pada Gambar 6, jika dilakukan perhitungan diperoleh laju degradasi naftalen di sedimen sebesar 0,655 mg/L per hari

Konsentrasi antrasen pada hari ke-0 adalah 37,94 mg/L. Pada hari berikutnya terjadi fluktuasi sampai hari terakhir pengamatan. Konsentrasi tertinggi (286,97 mg/L) terjadi pada hari ke-36. Konsentrasi pada akhir pengamatan yaitu 177,84 mg/L. Pada antrasen tidak terjadi penurunan konsentrasi, melainkan terjadi peningkatan konsentrasi dengan laju peningkatan 7,39 mg/L per hari.



Gambar 6. Grafik Konsentrasi Senyawa PAH dalam Sedimen

Berbeda halnya dengan fenantren. Pada hari ke-0 konsentrasinya sangat tinggi yaitu 199,36 mg/L dan hari berikutnya tidak terdeteksi lagi. Hal ini disebabkan karena kelarutan fenantren yang sangat rendah, sehingga sangat sulit dilakukan pengukuran maupun penentuan laju degradasi serta perilakunya di sedimen.

Perilaku PAH di sedimen dipengaruhi oleh sifat fisik dan kimia PAH, lamanya PAH terpapar, konsentrasi PAH, musim dan faktor lingkungan biotik dan abiotik. Dalam sedimen degradasi PAH juga terbatas karena adanya penyerapan oleh partikel maupun materi organik

4. KESIMPULAN

Keberadaan senyawa PAH di kompartemen air pada lingkungan perairan asin sangat singkat, yaitu kurang dari 2 hari, karena kelarutan PAH di air asin lebih rendah daripada kelarutan di air tawar. Senyawa PAH yang ada di perairan asin sebagian besar, sekitar 90%, mengendap dan diadsorpsi oleh sedimen. Laju degradasi senyawa naftalen di sedimen lebih tinggi dibandingkan dengan laju degradasi antrasen dan fenantren. Lebih jauh lagi, senyawa fenantren merupakan senyawa yang paling sulit didegradasi.

DAFTAR PUSTAKA

- Barra, R., Popp, P., Quiroz, R., Treutler, H.C., Araneda, A., Bauer, C., dan Urrutia, R. (2006), Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Fluxes During The Past 50 Years Observed in Dated Sediment Cores from Andean Mountain Lakes in Central South Chile. *Ecotoxicology and Environment Safety*. 63 (1). 52-60.
- Colombo, J.C., Cappelletti, N., Lasci, J., Migoya, M.C., Speranza, E., dan Skorupka, C.N. (2006), Sources, Vertical Fluxes, and Equivalent Toxicity of Aromatic Hydrocarbons in Coastal Sediments of The Rio de la Plata Estuary, Argentina. *Environmental. Science and Technology*. 40 (3). 734-740.
- Doong, R.A. dan Lin, Y.T. (2004), Characterization and Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Contaminations in Surface Sediment and Water from Gao-ping River, Taiwan. *Water Research*. 38(7). 1733-1744.
- Dumitru, M., Constantin, C., dan Ivana, C. (2003), PAHs Content in Soil from Moldova-Noua-Orsova Area, *J. Environm. Protection & Ecology* 4. 4. 783-786.

- Manahan, S.E. (1994), Environmental Chemistry, 6th edition. CRC Press. Boca Raton.
- Quiroz, R., Popp, P., Urrutia, R., Bauer, C., Araneda, A., Treutler, H.C., dan Barra, R. (2005), PAH Fluxes in The Laja Lake of South Central Chile Andes Over The Last 50 Years: Evidence from A Dated Sediment Core. *Sci. Total Environm.* 349 (1-3). 150-160.
- Simioli, P., Lupi, S., Gregorio, P., Siwinska, E., Mielzynska, D., Clonfero, E., dan Pavanello, S. (2004), Non-smoking Coke Oven Workers Show An Occupational PAH Exposure-Related Increase in Urinary Mutagens. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis.* Vol. 562. Issues 1-2. 103-110.
- Weis, J.B., Ergas, S.J., Chang, D.P.Y., dan Schroeder, E.D. (1998), Bioremediation Principle, Mc-Graw Hill, New York.
- Zhang, Z.L., Hong, H.S., Zhou, J.L., dan Yu, G. (2004), Phase Association of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in The Minjiang River Estuary, China. *Science Total Environment.* 323 (1-3). 71-86.