

# Metode Kromatografi Gas untuk *Fingerprinting* Tumpahan Minyak Bumi di Perairan.

## Perlunya Korelasi Antar-Laboratorium

Oleh : **R.Desrina**<sup>\*)</sup>

Peneliti Madya pada Pusat Penelitian dan Pengembangan Teknologi Minyak dan Gas Bumi "LEMIGAS"

Jl. Ciledug Raya Kav. 109, Cipulir, Kebayoran Lama, Jakarta Selatan 12230

Tromol Pos : 6022/KBYB-Jakarta 12120, Telepon : 62-21-7394422, Faksimile : 62-21-7246150

Teregistrasi I Tanggal 10 Maret 2010; Diterima setelah perbaikan tanggal 31 Maret 2010

Disetujui terbit tanggal: 31 Agustus 2010

### SARI

Metode Identifikasi Minyak Bumi yang juga sering disebut sebagai Metode *Fingerprinting*, tidak saja berguna untuk mengidentifikasi tumpahan minyak di perairan, namun juga berguna bagi keperluan eksplorasi (karakterisasi dan maturasi minyak bumi) dan kegiatan produksi (kontinuitas reservoir, kebocoran pipa, dsb.)

Berbagai metode analitik untuk keperluan identifikasi ini telah banyak dicoba dan dikembangkan, antara lain Rasio Ni/V, Isotop Sulfur, Isotop Nitrogen, Spektrometri Inframerah, Spektrometri Fluoresensi, Kromatografi Gas, GC-MS dsb. Metode mana yang dipilih ditentukan oleh kemampuan dan fasilitas yang tersedia di laboratorium.

Penulis telah mengembangkan metode Kromatografi Gas bagi keperluan identifikasi atau *fingerprinting* minyak bumi. Metode ini cukup sederhana dan cukup akurat, serta memungkinkan untuk dapat dipakai oleh sebagian besar laboratorium perminyakan dan laboratorium lingkungan di Indonesia.

Dalam tulisan ini, diuraikan metode Kromatografi Gas dengan maksud untuk mendapatkan metode yang dapat digunakan untuk identifikasi tumpahan minyak bumi. Dari hasil yang diperoleh dapat disimpulkan bahwa metode ini bisa dilakukan untuk tujuan identifikasi atau *fingerprinting* tumpahan minyak bumi. Oleh karena itu memungkinkan untuk dikorelasikan dengan beberapa laboratorium yang sering melakukan analisis sampel tumpahan minyak untuk mendapatkan presisi dan *reproducibility*-nya.

**Kata kunci:** *Fingerprinting*, tumpahan minyak, kromatografi gas, korelasi laboratorium.

### ABSTRACT

*Crude oil identification method which is also known as fingerprinting method, is useful not only for identification of spill oil in the coastal region but also useful in the exploration activities (characterization and maturation of crude oils) and production activities (reservoir continuity, pipeline leakage, etc).*

*Several analytical methods have been applied and developed for the purpose of identification or fingerprinting of crude oils, such as Ni/V ratio, Sulfur Isotope, Infrared Spectrometry, Fluorescence, Gas Chromatography, Mass Spectrometry, etc. Which method shall be used is depend on the capability and facility of the laboratories.*

*Author has been developing gas chromatography method for the identification or fingerprinting of crude oils. This method is sufficiently simple and accurate, and is possible to be used by most petroleum and environmental laboratories in Indonesia.*

---

<sup>\*)</sup> Peneliti Madya dalam Bidang Kepakaran Lingkungan Hidup dan Dosen pada Jurusan Teknik Perminyakan FKTE Universitas Trisakti

*This report describes the experimental results of the gas chromatography method that can be used for the purpose of identification of spill oils. The possibility of laboratory correlation among petroleum and environmental laboratories can be conducted to obtain the precision and the reproducibility of the method.*

**Key words:** *Fingerprinting, oil spill, Gas Chromatography, laboratory correlation.*

## I. PENDAHULUAN

Metode *fingerprinting* atau suatu sistem identifikasi bagi penyidikan tumpahan minyak bumi di perairan di Indonesia sebenarnya sudah sejak lama diperlukan. Sejak terjadi peristiwa kandasnya kapal tanker *Showa Maru* di Selat Malaka pada tahun 1975 yang menumpahkan ribuan ton minyak bumi dan mencemari pantai-pantai di Sumatra, serta peristiwa-peristiwa serupa lainnya, metode *fingerprinting* sangat memegang peranan penting untuk menyatakan pihak-pihak yang bertanggung jawab terhadap tumpahan minyak tersebut. Direktorat Pengawasan Ekosistem Laut, Ditjen Pengawasan Sumberdaya Kelautan dan Perikanan (Ditjen PSDKP) dalam kegiatan operasi pengawasan lingkungan pantai akibat tumpahan minyak selama tahun 2003-2004 mencatat berbagai tumpahan minyak yang terjadi di perairan Indonesia (Anonim, 2005).

Di antaranya, pada bulan Juli 2003, tabrakan yang terjadi antara tongkang PLTU-I/PLN yang mengangkut 363 kiloliter IDF (*Industrial Diesel Fuel*) dengan kapal kargo An Giang berbendera Vietnam sehingga lambung tongkang pengangkut BBM robek mengakibatkan muatannya tumpah. Kejadian ini menyebabkan sebagian Sungai Musi di sekitar Kota Palembang tercemar ribuan liter minyak. Maret 2004, pipa Conocophilips mengalami kebocoran dan menyemburkan minyak mentah sebanyak 21,15 barel (3.362,21 liter) yang mengalir ke Sungai Gasing yang berada di kawasan Sukarame. Selain itu, minyak mentah ini juga mengalir ke pemukiman warga pada dataran rendah sampai ratusan meter. Juli 2004 kapal tanker milik Singapura bernama Vista Marine milik PT. Karimun Sembawang Shipyard menumpahkan *slop oil* di perairan Riau. Tumpahan minyak jenis "Syrian Crude Oil" terjadi pada September 2004, oleh kapal tanker MT. Lucky Lady di lokasi Buoy 1 wilayah pelabuhan umum Cilacap, di sekitar perairan Teluk Penyau. Dan banyak lagi kejadian-kejadian lain yang memerlukan perhatian dari pemerintah.

Pengembangan metode *fingerprinting* di Indonesia tidak berjalan dengan cepat. Di satu sisi karena

kurangnya acuan dan peralatan laboratorium. Namun di sisi lain tampaknya industri migas sendiri kurang menaruh perhatian akan hal tersebut, karena kebanyakan peristiwa tumpahan minyak di perairan berasal dari sektor perhubungan atau pengangkutan minyak bumi melalui kapal-kapal tanker. Dengan semakin tingginya kesadaran akan lingkungan, serta semakin banyaknya kasus-kasus tumpahan minyak yang tidak diketahui asal-usulnya, maka hal-hal yang berkaitan dengan penelitian dan pengembangan metode *fingerprinting* ini dirasa perlu ditingkatkan (Mulyono, 1989).

Metode *fingerprinting* minyak bumi sebenarnya tidak saja berguna untuk mengidentifikasi tumpahan minyak di perairan, namun juga berguna bagi keperluan kegiatan eksplorasi (karakterisasi dan maturasi minyak bumi) dan kegiatan produksi minyak bumi (kontinuitas reservoir, kebocoran pipa, dsb.). Berbagai metode analitik untuk keperluan identifikasi ini telah banyak dicoba dan dikembangkan, antara lain Rasio Ni/V, Isotop Sulfur, Isotop Nitrogen, Spektrometri Inframerah, Spektrometri Fluoresensi, Kromatografi Gas, Spektrometri Massa, dsb. Metode mana yang dipilih ditentukan oleh kemampuan dan fasilitas yang tersedia di laboratorium (Kawahara, et al.; Anonim 1990; Gruenfeld, 1973).

Pada pemilihan metode untuk tujuan *fingerprinting* tersebut perlu diperhatikan beberapa faktor antara lain: kemudahan metode (tidak memerlukan pelatihan yang terlalu rumit), kecepatan hasil (beberapa jam), dapat digunakan untuk jumlah sampel yang sedikit (seringkali sampel yang tersedia di lingkungan sangat sedikit), serta ketepatan dan reproduibilitas dari metode *fingerprinting* itu sendiri.

Minyak bumi yang tertumpah di lingkungan cepat mengalami perubahan (*weathering*), sehingga metode *fingerprinting* yang digunakan harus dapat pula memperhitungkan pengaruh perubahan ini pada pencocokan (*matching*) hasil-hasil analisisnya. Metode Kromatografi Gas nampaknya merupakan metode analisis *fingerprint* minyak bumi yang memenuhi persyaratan ini (Rasmussen, 1976; Anonim 1990, Desrina, 2009).

## II. METODE KROMATOGRAFI GAS.

Metode kromatografi gas (GC) merupakan metode analisis yang paling banyak digunakan dalam kegiatan perminyakan serta kegiatan penelitian pencemaran zat-zat organik. Boleh dikatakan metode kromatografi gas ini merupakan metode “kuda beban” untuk maksud-maksud karakterisasi dan identifikasi minyak bumi dan produk-produknya (Bentz, 1976).

Identifikasi minyak bumi dengan metode GC biasanya dilakukan dengan menggunakan kolom non-polar untuk memisahkan senyawa-senyawa hidrokarbon di dalam minyak bumi dalam urutan titik didihnya. Kromatogram minyak bumi pada umumnya menunjukkan adanya *unresolved envelop* yang bentuknya bermacam-macam tergantung pada jenis minyak buminya, dan suatu seri puncak-puncak kromatogram yang sangat jelas terpisah satu sama lain dari senyawa-senyawa hidrokarbon rantai lurus serta hidrokarbon isoprenoida (misalnya pristana dan fitana). Metode GC ini sangat bagus untuk analisis minyak mentah, serta produk-produk minyak ringan hingga sedang. Teknik analisisnya sederhana serta hanya memerlukan sampel dalam jumlah yang kecil.

Keberhasilan metode GC ditentukan terutama oleh kolom dan detektornya. Semakin tinggi resolusi kolomnya, semakin baik kemampuan dalam membedakan sampel-sampel minyak bumi. Pada umumnya digunakan kolom kapiler non-polar dari jenis OV-101 atau SE-52. Kolom SCOT Dexil 300 juga telah digunakan untuk karakterisasi tumpahan minyak (Rasmussen, DV, 1976). Perbedaan kromatogram dilakukan dengan cara mengukur puncak-puncak kromatogram yang berada di samping puncak n-parafin. Luas puncak-puncak tersebut kemudian dinyatakan besarnya relatif terhadap setiap puncak n-parafin yang mendampinginya. Dengan menggunakan n-parafin di atas C-14, dapat dihasilkan sederetan angka yang dapat digunakan untuk membedakan minyak yang satu dengan lainnya.

Sistem dua detektor yang bekerja secara simultan, yaitu FID (*Flame Ionization Detector*) dan FPD (*Flame Photometric Detector*) merupakan metode yang sangat berguna untuk tujuan *fingerprinting* minyak bumi. Dengan detektor FID dihasilkan kromatogram dari seri homolog n-parafin, hidrokarbon isoprenoida pristana dan fitana, serta senyawa-senyawa hidrokarbon lainnya, sedangkan dengan detektor FPD dihasilkan kromatogram senyawa-senyawa sulfur. Kombinasi dua detektor ini

memberikan identitas yang lebih positif, karena bila kromatogram FID mengalami perubahan disebabkan oleh berubahnya senyawa-senyawa hidrokarbon n-parafin karena mengalami *weathering*, kromatogram FPD yang menunjukkan senyawa-senyawa sulfur relatif tahan terhadap proses-proses *weathering*.

Metode GC yang dikombinasikan dengan spektrometri massa (MS), lebih sering dikenal sebagai GC-MS, juga merupakan metode yang sudah lazim digunakan dalam identifikasi dan elusidasi struktur molekul zat-zat kimia. Metode GC-MS ini juga banyak digunakan di dalam enjiniring reservoir minyak bumi untuk mengetahui kontinuitas dari reservoir minyak. Kehandalan metode GC-MS ini didasarkan kesanggupannya mengidentifikasi senyawa hidrokarbon triterpana dan hopana yang dapat digunakan sebagai “biomarker” dari minyak bumi (Kasimon, et al., 1994). Namun perlu dicatat bahwa GC-MS merupakan metode dan peralatan yang masih “langka” di Indonesia. Tidak dipungkiri bahwa metode GC-MS merupakan metode yang sangat baik untuk dipakai melihat ciri-ciri minyak bumi terutama yang sudah mengalami *weathering* yaitu dari hasil analisis senyawa biomarker hopana dan triterpananya. Namun bukan saja karena GC-MS memerlukan operator terampil (*skilled operator*) tetapi juga biaya peralatan dan biaya perawatannya yang cukup tinggi, sehingga metode GC-MS ini hanya diperlukan bilamana metode-metode lain tidak dapat memberikan hasil yang meyakinkan.

Pada dasarnya metode GC-MS juga akan tergantung pada kesanggupan metode GC-nya dalam memisahkan senyawa-senyawa hidrokarbon melalui kolom GC sebelum senyawa hidrokarbon yang keluar dari kolom GC itu diidentifikasi dengan peralatan MS. Bila resolusi kolom GC kurang tinggi, maka beberapa senyawa hidrokarbon, terutama hidrokarbon berat, akan “tumpang tindih” satu sama lain sehingga MS pun tidak dapat memberikan identitas yang akurat.

Akhir-akhir ini resolusi yang kurang tinggi pada GC dapat diperbaiki dengan menggunakan kolom tambahan yang dihubungkan dengan kolom pertama melalui peralatan modulasi. Peralatan GC semacam ini dikenal sebagai peralatan GC Dua Dimensi. Di beberapa negara maju GC Dua Dimensi sudah banyak digunakan untuk mengatasi masalah resolusi yang kurang tinggi, baik pada metode GC maupun GC-MS.

Metode kromatografi gas dua dimensi atau yang sering disebut dengan istilah GCxGC merupakan teknik baru dari metode GC yang sangat menjanjikan untuk analisis campuran senyawa-senyawa hidrokarbon di dalam lingkungan (Nelson, et al., 2006). Peralatan GCxGC akan menghasilkan pemisahan kromatografik dengan resolusi yang sangat bagus karena setiap komponen hidrokarbon akan dipisahkan dengan menggunakan dua kolom dengan fase diam yang berbeda sifat selektivitasnya. Pada umumnya, kolom pertama (disebut sebagai dimensi satu, 1D) menggunakan fase diam non-polar untuk memisahkan senyawa-senyawa hidrokarbon berdasarkan sifat volatilitasnya, sedang kolom kedua (disebut sebagai dimensi dua, 2D) menggunakan fase diam yang lebih polar untuk memisahkan senyawa hidrokarbon yang keluar dari kolom pertama berdasarkan perbedaan sifat kepolarannya. GCxGC dengan dua kolom berdasar pemisahan volatilitas-kepolaran tersebut, maka senyawa-senyawa dapat dengan mudah dapat dipisahkan yang sebelumnya tidak dapat dilakukan dengan GC konvensional meskipun dengan detektor Spectrometri Massa (GC-MS).

Berikut ini diuraikan secara ringkas hasil-hasil percobaan tersebut.

### III. PERCOBAAN

Dalam penelitian ini telah dikembangkan metode kromatografi gas sebagai metode *fingerprinting* dalam sistem identifikasi minyak bumi, di mana datanya yang bersumber dari kromatogramnya dilakukan dengan bantuan komputer yang perangkat lunaknya dikembangkan sendiri.

Maksud dan tujuan dari penelitian ini selain mendapatkan metode *fingerprinting* minyak bumi berbasis analisis data kromatogramnya, juga akan ditelaah kemungkinan metode sederhana ini yang peralatannya mudah digunakan di kebanyakan laboratorium analitik dan laboratorium-laboratorium kimia lingkungan, untuk memperoleh presisi dan reproduibilitasnya.

Dalam studi ini berbagai jenis minyak bumi di Indonesia telah diteliti dengan metode ini.

#### A. Peralatan Kromatografi Gas

Pada hakekatnya setiap instrumen kromatografi gas (GC) dapat digunakan untuk pekerjaan analisis dan identifikasi minyak bumi. Persyaratan dasar adalah bahwa peralatan GC tersebut dilengkapi

dengan detektor FID dan kolom kapiler. Fase diam pada kolom kapiler adalah fase diam yang bersifat non-polar, misalnya OV-101, SE-30, SE-52 atau yang ekuivalen. Panjang kolom seyogyanya minimal 30 M dengan ID 0,25 mM.

Kondisi operasi GC yang digunakan pada percobaan ini adalah sebagai berikut:

Kolom : DB-5 30 M x 0.32 mM x 0.25 mM  
Volume sampel : 0.2 µL

*Split Ratio* : 50 : 0.5

Temperatur Inlet: 280 °C

Temperatur Detektor: 300 °C

Kondisi Oven :

Temperatur Awal : 35 °C

Waktu awal : 5 menit

Kenaikan : 10 °C/min

Temperatur akhir : 300 °C

Waktu akhir : 45 min

Tekanan Gas : 8.8 psi

Gas Pembawa : Helium (He)

#### B. *Penyiapan Sampel*

Sampel minyak bumi (sekitar 1 gram) dilarutkan terlebih dahulu dengan n-heksana. Larutan yang jernih (fraksi maltena) disaring untuk memisahkan endapannya (fraksi asfaltena). Analisis *fingerprinting* minyak bumi dilakukan terhadap larutan maltena yang mengandung senyawa-senyawa hidrokarbon (n-alkana, iso-alkana, dan aromatik). Fraksi asfaltena perlu dipisahkan terlebih dahulu untuk mencegah kerusakan kolom kapiler.

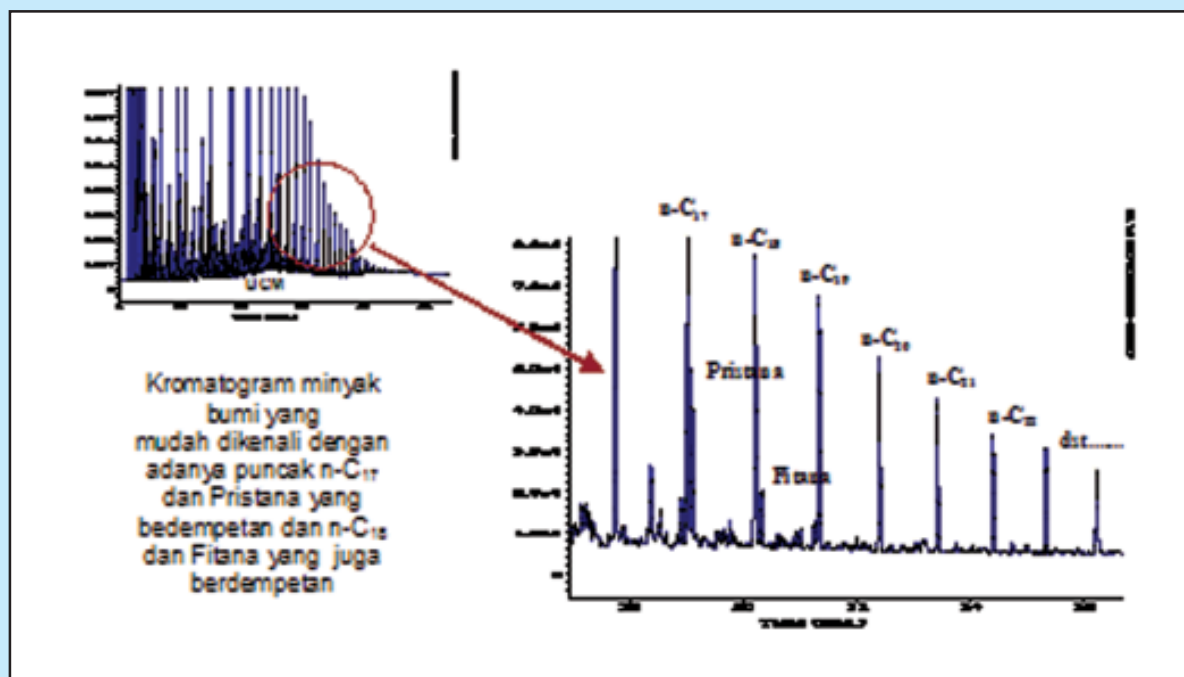
#### C. *Prosedur Analisis Data*

Kromatogram minyak bumi yang diperoleh diubah ke dalam bentuk digital (angka-angka) dengan perangkat lunak, kemudian disimpan dalam komputer untuk kemudian diolah menjadi data numerik yang nantinya digunakan bagi keperluan perbandingan.

### IV. HASIL DAN DISKUSI

#### A. *Hasil Analisis*

Pada dasarnya sebagai metode *fingerprinting* minyak bumi, di samping sederhana dan mudah pengoperasiannya, metode GC mempunyai keunggulan dalam hal dapat mengidentifikasi masing-masing komponen hidrokarbon, terutama hidrokarbon normal-parafin dan beberapa hidrokarbon iso-parafin,



Gambar 1  
Pengenalan puncak n-parafin.

terutama pristana dan fitana. Dengan hanya mengetahui pola atau *pattern* dari senyawa hidrokarbon, baik n-parafin maupun iso-parafin, maka identifikasi minyak bumi akan dapat dilakukan dengan cepat dan pola hidrokarbon ini merupakan "sidik jari" atau *fingerprint* dari minyak bumi.

Kromatogram minyak bumi mudah dikenali dari posisi n-C<sub>17</sub>, Pristana, n-C<sub>18</sub>, dan Fitana. Kromatogram ini berbentuk kromatogram yang dengan jelas menunjukkan adanya puncak-puncak n-parafin sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 1.

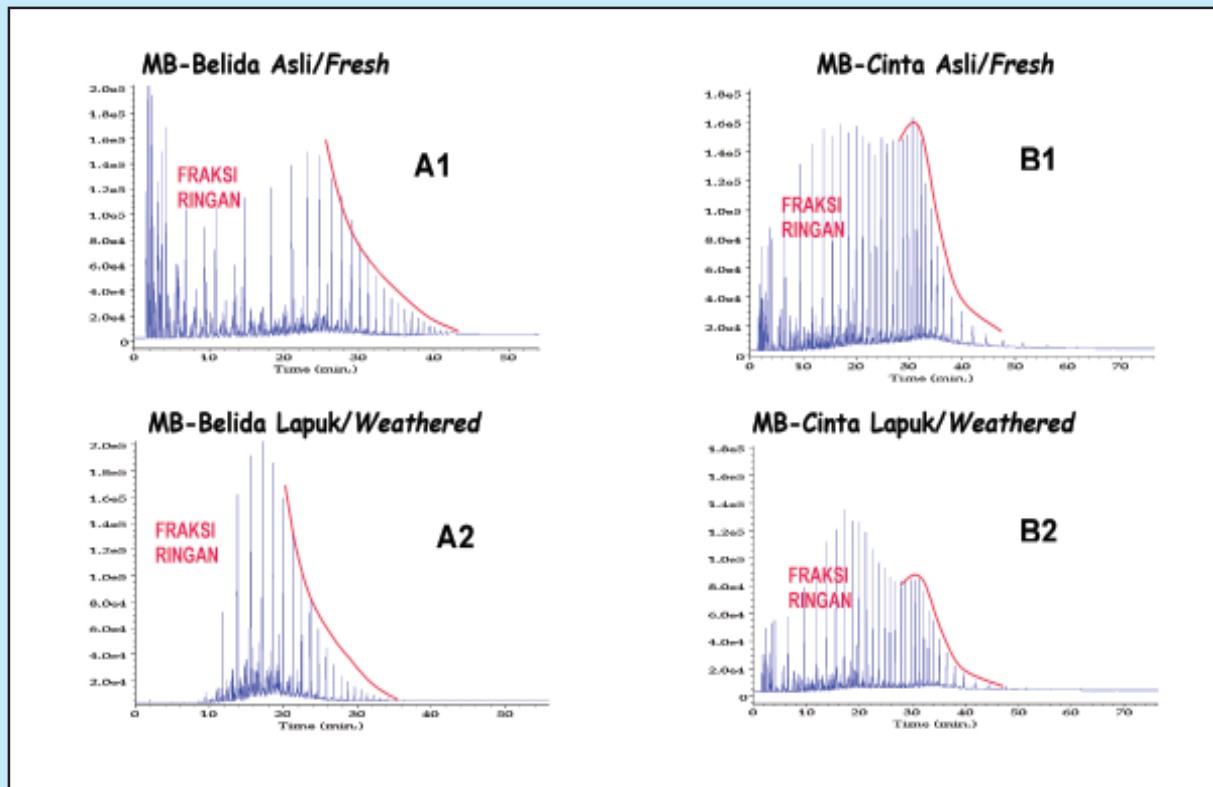
Identifikasi minyak bumi melalui metode Kromatografi Gas yang dilakukan dengan menggunakan kolom non-polar ini dapat memisahkan senyawa-senyawa hidrokarbon di dalam minyak bumi dalam urutan titik didih, tekanan uap, atau berat molekul hidrokarbon. Oleh sebab itu identifikasi senyawa hidrokarbon ini dapat difokuskan hanya pada komponen hidrokarbon yang tidak terpengaruh proses *weathering*, yaitu di atas C-15. Bilamana perlu, identifikasi tidak harus menggunakan senyawa standar (cukup dilihat posisi senyawa n-C<sub>17</sub>/Pristana dan n-C<sub>18</sub>/Fitana yang sangat jelas pada kromatogram minyak bumi). Kromatogram minyak bumi juga

menunjukkan adanya *unresolved complex mixture* (UCM) yang bentuknya bermacam-macam tergantung dari jenis minyak buminya (lihat Gambar 1).

Letak puncak n-parafin mudah dikenali dengan menentukan terlebih dahulu letak n-C<sub>17</sub> dan n-C<sub>18</sub>, yang mempunyai ciri di mana puncak n-C<sub>17</sub> berdempetan dengan Pristana dan puncak n-C<sub>18</sub> berdempetan dengan Fitana. Untuk membandingkan kromatogram minyak bumi, mula-mula dibandingkan pola normal parafin-nya. Sebagai contoh pada Gambar 2 dapat dilihat perbandingan Minyak Bumi Belida dengan Minyak Bumi Cinta, baik yang masih segar (*fresh*) maupun yang sudah mengalami pelapukan (*weathering*).

Pada Gambar 2 tersebut, terlihat pola n-parafin dari minyak bumi Belida *fresh* (A1) memiliki pola yang sama dengan pola n-parafin Belida yang sudah mengalami pelapukan (A2). Kedua pola ini sangat berbeda dengan pola n-parafin dari minyak bumi Cinta, B1 (*fresh*) dan B2 (*weathered*).

Pada hakekatnya, kromatogram yang dihasilkan dari analisis minyak bumi dengan metode kromatografi gas ini juga menghasilkan data numerik



Gambar 2  
Pembandingan kromatogram minyak bumi melalui pola n-parafin

yang menunjukkan nilai kuantitatif dari tinggi atau luas puncak masing-masing komponen hidrokarbon yang dipisahkan beserta waktu retensinya. Sebagai contoh, data numerik dari suatu kromatogram minyak bumi dicantumkan pada Tabel 1.

Data numerik suatu kromatogram sebagaimana yang dicantumkan pada Tabel 1 tersebut, ditulis dalam format *Notepad* yang dapat ditransfer ke dalam bentuk format *Spread Sheet*, misalnya *spread sheet* dari Program Aplikasi *Excel*. Data numerik tersebut menunjukkan nomor urut puncak kromatogram, waktu retensinya (*retention time*), luas puncak dan tinggi puncak masing-masing komponen hidrokarbon di dalam minyak bumi.

Dari data numerik ini kemudian dapat dicari waktu retensi n-C17, Pristana, n-C18, dan Fitana dari kromatogram sebagaimana yang digambarkan pada Gambar 1 di atas. Sebagai contoh pada Tabel 2 di bawah ini dicantumkan luas puncak komponen hidrokarbon dari n-C17 hingga n-C30.

Data luas puncak masing-masing komponen hidrokarbon tersebut kemudian dapat diolah dengan menggunakan rasio normalisasi terhadap salah satu komponen hidrokarbon, dalam hal ini adalah fitana. Metode normalisasi terhadap salah satu komponen hidrokarbon ini diperlukan untuk menghilangkan pengaruh ketidakstabilan proses kromatografi. Pada Tabel 3 dicantumkan hasil normalisasi luas puncak dari data sebagaimana yang dihasilkan dari kromatogram (Tabel 2).

Data normalisasi ini dapat disebut sebagai “identitas digital” atau *fingerpint* dari masing-masing minyak bumi. Dengan menggunakan metode grafik atau numerik maka perbandingan “pola” atau *pattern* dari senyawa hidrokarbon di dalam setiap minyak bumi ini dapat dilakukan.

Sebagai contoh, pada Gambar 3 dan Gambar 4 dicantumkan perbandingan pola dengan menggunakan grafik atau diagram x-y (*scattered*) dan diagram radar.

Tabel 1  
Data numerik suatu kromatogram minyak bumi

| Pk# | Ret    | Area   | Height | Type | Width | %Area  |
|-----|--------|--------|--------|------|-------|--------|
| 1   | 1,858  | 1976   | 2264   | BB   | 0,014 | 0,0196 |
| 2   | 2,157  | 118067 | 82638  | BB   | 0,023 | 1,1686 |
| 3   | 2,624  | 151512 | 63135  | BB   | 0,038 | 1,4996 |
| 4   | 3,026  | 206296 | 79605  | BV   | 0,041 | 2,0418 |
| 5   | 3,224  | 659    | 168    | VB   | 0,059 | 0,0065 |
| 6   | 4,491  | 256415 | 54990  | BV   | 0,073 | 2,5379 |
| 7   | 5,276  | 211600 | 46169  | BB   | 0,071 | 2,0943 |
| 8   | 6,529  | 4098   | 683    | BB   | 0,093 | 0,0406 |
| 9   | 7,603  | 45851  | 9023   | BV   | 0,078 | 0,4538 |
| 10  | 7,741  | 200888 | 40400  | VB   | 0,078 | 1,9883 |
| 11  | 8,27   | 84287  | 17195  | BB   | 0,077 | 0,8342 |
| 12  | 8,868  | 169859 | 39530  | BB   | 0,068 | 1,6812 |
| 13  | 9,749  | 3792   | 800    | BV   | 0,074 | 0,0375 |
| 14  | 9,899  | 103200 | 21441  | VV   | 0,075 | 1,0214 |
| 15  | 10,196 | 1559   | 297    | VB   | 0,084 | 0,0154 |
| 16  | 10,727 | 21869  | 5844   | BV   | 0,059 | 0,2164 |
| 17  | 10,863 | 1696   | 361    | VV   | 0,074 | 0,0168 |
| 18  | 11,065 | 54018  | 12451  | VV   | 0,068 | 0,5347 |
| 19  | 11,199 | 59672  | 14168  | VV   | 0,066 | 0,5906 |
| 20  | 11,308 | 22165  | 5149   | VV   | 0,066 | 0,2194 |
| 21  | 11,495 | 61700  | 14237  | VB   | 0,067 | 0,6107 |
| 22  | 11,8   | 27849  | 6461   | BV   | 0,066 | 0,2756 |
| 23  | 11,888 | 24335  | 6046   | VV   | 0,06  | 0,2409 |
| 24  | 11,977 | 37297  | 8579   | VV   | 0,066 | 0,3691 |
| 25  | 12,236 | 150513 | 39620  | PB   | 0,059 | 1,4897 |
| 26  | 13,063 | 211809 | 49425  | BV   | 0,066 | 2,0964 |

Dari hasil pengamatan data kromatogram minyak bumi, terdapat kemiripan pola n-parafin misalnya antara Minyak Bumi Dewa dan Minyak Bumi Jatibarang yang digambarkan melalui Diagram XY (scattered) maupun melalui Diagram radar sebagaimana terlihat pada Gambar 3 dan Gambar 4.

Sebagai contoh kromatogram dengan pola n-parafin yang mirip dicantumkan pada Gambar 5 yaitu kromatogram dari minyak Bumi Arjuna dan minyak

bumi Betara. Kedua kromatogram pada Gambar 5 menunjukkan pola n-parafin yang mirip. Bila terjadi hal yang demikian ini, maka perbandingan dilanjutkan dengan melihat pola kromatogram dari iso-parafinnya yang terletak di antara n-C<sub>17</sub> dan n-C<sub>18</sub>.

Walaupun terdapat kemiripan dalam pola kromatogram n-parafin antara minyak bumi Arjuna dan Betara, tidak demikian halnya dengan pola iso-parafinnya. Untuk lebih jelas dalam perbedaan pola

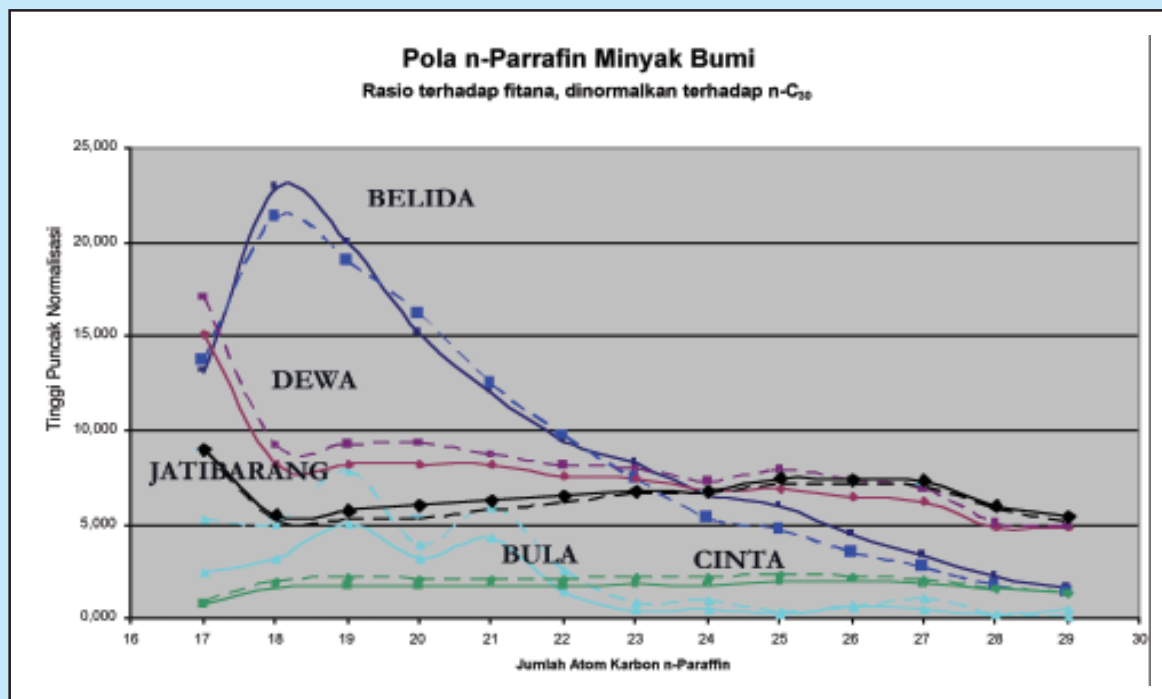
**Tabel 2**  
Data numerik luas puncak dari n-C17 hingga n-C30

| Hidrokarbon | Minyak Bumi |       |        |        |        |
|-------------|-------------|-------|--------|--------|--------|
|             | A           | B     | C      | D      | E      |
| C17         | 177450      | 7697  | 291934 | 84448  | 305448 |
| Pristana    | 78937       | 3483  | 110879 | 184153 | 747213 |
| C18         | 141025      | 6146  | 299549 | 86927  | 353095 |
| Fitana      | 26248       | 4000  | 35324  | 34416  | 110946 |
| C19         | 115325      | 15738 | 301387 | 85834  | 371850 |
| C20         | 94211       | 5575  | 319178 | 91885  | 415035 |
| C21         | 72363       | 11858 | 330359 | 92294  | 442414 |
| C22         | 57401       | 2709  | 337874 | 83821  | 483270 |
| C23         | 49510       | 592   | 355229 | 85065  | 538987 |
| C24         | 41566       | 903   | 343911 | 76656  | 579784 |
| C25         | 39242       | 890   | 399741 | 83530  | 670666 |
| C26         | 29338       | 3198  | 383456 | 79558  | 666028 |
| C27         | 23132       | 1197  | 375405 | 87167  | 712932 |
| C28         | 14334       | 647   | 321469 | 78089  | 663810 |
| C29         | 10808       | 1142  | 304860 | 79666  | 672907 |
| C30         | 6763        | 2825  | 247011 | 91862  | 552099 |

**Tabel 3**  
Normalisasi luas puncak komponen hidrokarbon terhadap luas puncak Fitana

| No | Hidrokarbon | Rasio luas puncak hidrokarbon terhadap Fitana |      |       |      |      |
|----|-------------|---|------|-------|------|------|
|    |             | A   | B    | C     | D    | E    |
| 1  | Pristana    | 3,01  | 0,87 | 3,14  | 5,35 | 6,73 |
| 2  | C17         | 6,76  | 1,92 | 8,26  | 2,45 | 2,75 |
| 3  | C18         | 5,37  | 1,54 | 8,48  | 2,53 | 3,18 |
| 4  | C19         | 4,39  | 3,93 | 8,53  | 2,49 | 3,35 |
| 5  | C20         | 3,59  | 1,39 | 9,04  | 2,67 | 3,74 |
| 6  | C21         | 2,76  | 2,96 | 9,35  | 2,68 | 3,99 |
| 7  | C22         | 2,19  | 0,68 | 9,56  | 2,44 | 4,36 |
| 8  | C23         | 1,89  | 0,15 | 10,06 | 2,47 | 4,86 |
| 9  | C24         | 1,58  | 0,23 | 9,74  | 2,23 | 5,23 |
| 10 | C25         | 1,5   | 0,22 | 11,32 | 2,43 | 6,04 |
| 11 | C26         | 1,12  | 0,8  | 10,86 | 2,31 | 6    |
| 12 | C27         | 0,88  | 0,3  | 10,63 | 2,53 | 6,43 |
| 13 | C28         | 0,55  | 0,16 | 9,1   | 2,27 | 5,98 |
| 14 | C29         | 0,41  | 0,29 | 8,63  | 2,31 | 6,07 |
| 15 | C30         | 0,26  | 0,71 | 6,99  | 2,67 | 4,98 |





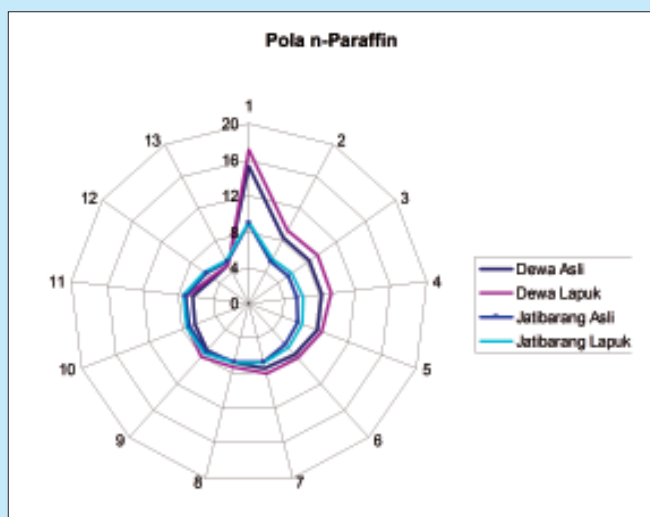
Gambar 3  
Pola n-parafin melalui diagram x-y (scattered)

iso-parafin ini, pembandingan pola iso-parafin dapat dilakukan dengan menggunakan grafik x-y *scattered* atau grafik radar.

Hasil analisis dengan kromatografi gas sebagaimana diutarakan di atas, di samping berbentuk kromatogram, juga dihasilkan data numerik. Walaupun data numerik ini di dalam hal *fingerprinting* minyak bumi ini tidak digunakan untuk penghitungan secara kuantitatif, namun kedapatulungannya (*repeatability*) perlu diteliti lebih lanjut. Sebagai metode yang nantinya dapat digunakan oleh berbagai laboratorium, maka kedapatulungan ini perlu diuji melalui program-program korelasi antar laboratorium.

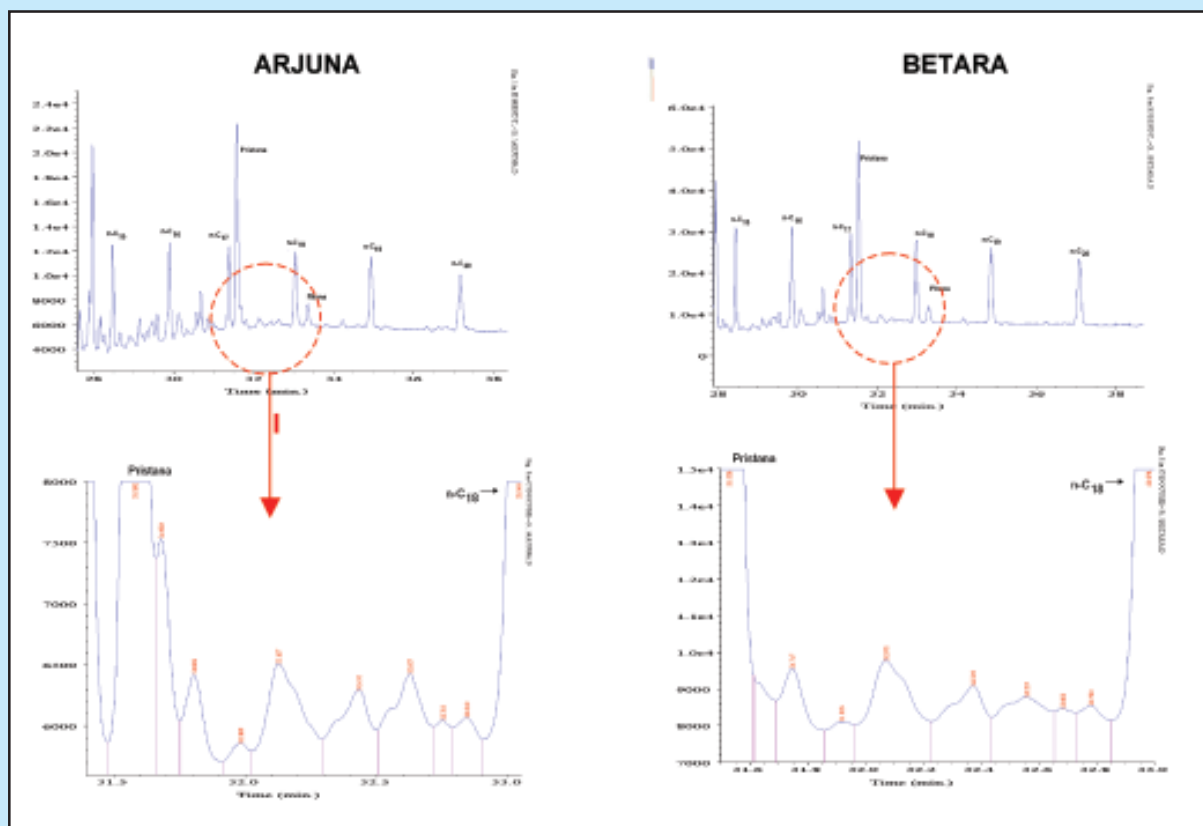
**B. Perlunya Korelasi**

Berbagai metode analitik telah dicoba digunakan bagi keperluan identifikasi tumpahan minyak bumi. Hampir seluruh teknik-teknik analisis yang dikenal, telah digunakan dan diusulkan untuk tujuan tersebut. Beberapa metode memerlukan instrumentasi yang relatif murah yang



Gambar 4  
Pola n-parafin melalui diagram radar

dapat dijangkau oleh kebanyakan laboratorium analitik. Beberapa teknik lainnya, misalnya Spektrometri Massa, memerlukan instrumentasi yang



Gambar 5  
Kromatogram n-parafin dan iso-parafin minyak bumi Arjuna dan Betara

cukup mahal dan tenaga teknis yang sangat terampil. Pemilihan metode yang dapat digunakan ditentukan oleh kemampuan dan fasilitas yang tersedia di laboratorium.

Pada umumnya, persoalan yang dihadapi oleh setiap laboratorium yang bergerak di bidang pencemaran minyak adalah kesanggupannya dalam mengidentifikasi sampel secara cepat. Oleh sebab itu diperlukan suatu sistem identifikasi yang perlu mempertimbangkan beberapa faktor antara lain: sederhana, cepat, akurat dan reproduibel, serta dapat mengantisipasi adanya pengaruh *weathering*. Metode kromatografi gas yang telah diuraikan secara ringkas di dalam tulisan ini adalah metode yang memenuhi faktor-faktor yang disebutkan tadi. Metode Spektrometri Massa memang merupakan suatu metode yang sangat bagus untuk tujuan identifikasi dan karakterisasi minyak bumi. Namun penggunaan

metode ini tampaknya dibatasi oleh harga peralatan yang sangat mahal serta diperlukannya tenaga operator atau analis yang sangat terampil. Di samping itu, boleh dikatakan jarang laboratorium perminyakan dan laboratorium lingkungan di Indonesia yang mempunyai peralatan ini.

Akurasi dan reproduibilitas suatu metode merupakan hal yang terpenting untuk mendapatkan hasil yang meyakinkan. Di samping itu interpretasi hasil dari kromatogram minyak bumi memerlukan keterampilan dan pengalaman khusus. Bila dilihat dari metode atau teknik analisis kromatografi gas tampaknya tidak ada perbedaan antara sistem yang digunakan oleh satu laboratorium dan laboratorium lainnya. Perbedaannya, terletak pada cara-cara interpretasi hasilnya yang pada umumnya berbentuk kromatogram. Satu sistem menggunakan teknik-teknik pengenalan pola, misalnya dengan metode

analisis fungsi diskriminan ataupun dengan teknik-teknik sederhana misalnya dengan teknik rasio/normalisasi. Sistem lainnya bahkan lebih sederhana lagi yaitu dengan sistem tumpang tindih antara dua spektra atau kromatogram yang dibandingkan.

Sebagaimana metode uji laboratorium pada umumnya, metode identifikasi atau *fingerprinting* minyak bumi ini juga mengalami perbaikan dan penyempurnaan. Untuk maksud perbaikan dan penyempurnaan maka metode kromatografi gas ini pada kegiatan analisis minyak bumi dalam suatu laboratorium perlu ditingkatkan. Di Indonesia belum pernah dilakukan uji korelasi metode *fingerprinting* minyak bumi.

Kalau pada umumnya uji laboratorium menghasilkan angka-angka yang diperoleh dari pengujian secara kuantitatif, maka pada identifikasi minyak bumi, yang ditampilkan adalah hasil pengujian secara kualitatif, artinya pengujian ini harus dapat menunjukkan ciri-ciri sampel yang diuji sehingga dapat ditentukan kemiripan atau kesamaan sampel tersebut dengan sampel-sampel yang dicurigai. Baik uji kuantitatif maupun uji kualitatif, kedua-duanya memerlukan evaluasi secara statistik bagi keabsahan hasilnya. Program korelasi laboratorium adalah salah satu cara untuk mengevaluasi hasil analisis.

Untuk ini, diharapkan laboratorium perminyakan dan laboratorium lingkungan di Indonesia menaruh perhatian pula pada penelitian dan pengembangan metode kromatografi gas bagi keperluan identifikasi atau *fingerprinting* minyak bumi yang hasilnya dapat saling dikorelasikan dengan laboratorium lainnya.

Berdasarkan hasil analisis di atas, metode GC cukup sederhana, dapat digunakan untuk identifikasi minyak bumi dengan akurat, namun presisi dan *reproducibility*-nya perlu di telaah. Oleh karena itu perlu dikorelasikan dengan beberapa laboratorium yang mempunyai tujuan yang sama.

## V. KESIMPULAN

Di Indonesia belum banyak laboratorium yang memiliki kemampuan untuk melakukan identifikasi minyak bumi (*fingerprinting*). Metode GC yang dikembangkan ini cukup sederhana, dan akurat. Namun untuk memperoleh presisi dan *reproducibility* yang lebih baik, perlu dilakukan korelasi antar-laboratorium.

## KEPUSTAKAAN

1. Anonim, 1977, "Oil Spill Identification System", National Technical Information Service, Final Report ADA 003803 (CD-D-41-75), Chemistry Branch, U.S. Coast Guard Research and Development Center, Springfield, Virginia 22161.
2. Anonim, 1990, "Standard Practice for Identification of Waterborne Oils", ASTM D 3415-79, In: Annual Book of ASTM Standards, Section 11, vol. 11.02 American Society for Testing and Materials, Philadelphia.
3. Anonim, 2005, Operasi Pengawasan Lingkungan Pantai Akibat Tumpahan Minyak, Info Aktual, Direktorat Pengawasan Ekosistem Laut, Ditjen Pengawasan Sumberdaya Kelautan dan Perikanan (Ditjen PSDKP), Departemen Kelautan dan Perikanan.
4. Bentz, A.P. (1976), "Oil Spill Identification", Analytical Chemistry., 48, (6), 454A-472A.
5. Desrina, 2009, "Inventarisasi dan Identifikasi (Fingerprinting) Minyak Bumi Yang Berpotensi Mencemari Lingkungan Perairan Indonesia", Laporan DIPA 2009, Pusat Penelitian dan Pengembangan.
6. Gruenfeld, M., 1973, "Identification of Oil Pollutants : A Review of some Recent Methods. In: Proceedings of 1973 Conference on Prevention and Control of Oil Spills, Washington, D.C., March 13-15, 1973, pp 179-193.
7. Kasimon, P., Ahmad, K., Abolins, P., and Kong, C.S., 1994, "Application of Biomarker Technology for Oil Spill Identification, Report of the 15th Annual ASCOPE Laboratory Workshop, Manila, Phillipines, October 10, 1994.
8. Kawahara, F.K., and Yang, Y.Y., 1976, "System Chemical Analysis of Pollutants, Anal.Chem., 48 (4), 651-655.
9. Kawahara, F.K., 1972, "Characterization and Identification of Spilled Residual Fuel Oils by Gas Chromatography and Infrared Spectrometry", J. Gas Chromatography Sci., 10, 629-636.
10. Miller, J.W. (1973), "A Multi Parameter Oil Pollution Source Identification System", Environmental Protection Technology Series, EPA-R2-73-221, US-EPA, Washington, D.C. 20460.

11. Mulyono, M., (1989), "Fingerprinting Minyak Bumi", Laporan Penelitian In-house 1988/1989, Buku 38, Pusat Penelitian dan Pengembangan Teknologi Minyak dan Gas Bumi "LEMIGAS", Jakarta.
12. Nelson, R.K., Kile, B.M., Plata, D.L., Sylva, S.P., Xu., L., Reddy, C.M., Gaines, R.B., Frisinger, G.S., Reichenbach, S.E., 2006, Tracking the Weathering of an Oil Spill with Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography, *Environmental Forensics*, 7:33-44.
13. Rasmussen, D.V. (1976), "Characterization of Oil Spills by Capillary Column Gas Chromatography", *Anal. Chem.*, 48 (11), 1562-1566. ✓