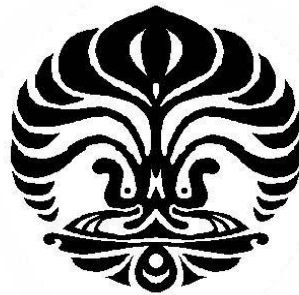


**STUDI SIDIKJARI BIOMARKER HIDROKARBON: PENENTUAN SUMBER
PENCEMARAN MINYAK BUMI DI SEKITAR LAUT JAWA**

GAYATRI MEGA WARDHANI

0305030239



UNIVERSITAS INDONESIA

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM

DEPARTEMEN KIMIA

DEPOK

2009

**STUDI SIDIKJARI BIOMARKER HIDROKARBON: PENENTUAN SUMBER
PENCEMARAN MINYAK BUMI DI SEKITAR LAUT JAWA**

**Skripsi diajukan sebagai salah satu syarat
untuk memperoleh gelar Sarjana Sains**

Oleh:

GAYATRI MEGA WARDHANI

0305030239



DEPOK

2009

SKRIPSI : STUDI SIDIKJARI BIOMARKER HIDROKARBON: PENENTUAN
SUMBER PENCEMARAN MINYAK BUMI DI SEKITAR LAUT
JAWA

NAMA : GAYATRI MEGA WARDHANI

NPM : 0305030239

SKRIPSI INI TELAH DIPERIKSA DAN DISETUJUI
DEPOK, DESEMBER 2009

DR. IMAM B. SOSROWIDJOJO
PEMBIMBING I

DR. EMIL BUDIANTO
PEMBIMBING II

Tanggal Lulus Ujian Sidang Sarjana:

Penguji I : Prof. Dr. Wahyudi Priyono.....

Penguji II : Dr. Herry Cahyana

Penguji III : Dr. Jarnuzi Gunlazuardi.....

KATA PENGANTAR

Alhamdulillah rabbil'aalamiin, segala puji ke hadirat Allah SWT, karena atas limpahan rahmat dan hidayahNya penulis akhirnya dapat menyelesaikan penelitian yang berjudul “Studi Sidikjari Biomarker Hidrokarbon: Penentuan Sumber Pencemaran Minyak Bumi di Sekitar Laut Jawa” ini dengan semaksimal mungkin dan tepat pada waktunya. Shalawat serta salam semoga senantiasa terlimpahkan kepada junjungan Nabi Besar Muhammad SAW dan keluarganya yang merupakan tauladan bagi semesta alam.

Dengan segala kerendahan hati dan penuh hormat, penulis mengucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada:

1. Orang tua saya tercinta, atas segala doa, dukungan, pengorbanan dan cintanya yang tidak ternilai oleh apapun. Kakak-kakak saya tercinta, Mas Hanif Dinar Widyasmara dan Mbak Mellyana Noordewaty, atas kasih sayang, pengertian dan dukungan yang sangat berarti.
2. Dr. Imam Budiarto Sosrowidjojo dan Dr. Emil Budianto, selaku pembimbing penelitian yang telah begitu sabar dalam memberikan waktu, ilmu, arahan, masukan, dukungan dan doa yang begitu berharga hingga penelitian ini dapat terselesaikan dengan maksimal.
3. Dr. Ir. Hadi Purnomo, M.Sc., DIC, selaku Kepala PPPTMGB “LEMIGAS” dan Agus Salim S.H., M.H., selaku Kepala Bidang Afiliasi PPPTMGB “LEMIGAS”.

4. Dr. Ridla Bakri, selaku ketua Departemen Kimia FMIPA UI dan Dra. Tresye Utari, M.Si., selaku koordinator penelitian yang telah memberikan kesempatan dan bantuan dalam penelitian.
5. Dr. Ir. Antonius Herry Cahyana, selaku Pembimbing Akademis, atas bimbingannya, nasihat dan dukungannya selama masa studi.
6. Dr. Jarnuzi Gunlazuardi, Prof. Wahyudi Priyono, Dr. Asep Saefumillah, Ir. Widyastuti Samadi, Prof. Soleh Kosela, Prof. Endang Asijati, Prof. Usman Sumo F.T. dan seluruh dosen Kimia FMIPA UI, atas bimbingan dan masukannya.
7. Keluarga besar LEMIGAS KPRT Eksplorasi Kelompok Sistem Hidrokarbon: F. X. Widiarto, M.Phil, Bapak Idjang, Dessy Yensusnimar M.Si, Karmajaya S.Si, Ibu Lely, Bapak Bambang, Bapak Indra, Bapak Yuwono, Ibu Ida, Bapak Wawan, Bapak Agus dan Mang Ujang atas bantuan dan kesempatan menimba ilmunya.
8. Keluarga besar LEMIGAS KPRT Eksplorasi Kelompok Sistem Hidrokarbon rantai 5: Mbak Maya, Mbak Ratna, Mas Ario, Mas Himawan dan Mas Aje, atas segala bantuan dan kebaikannya.
9. Kak Irwansyah, Satria Wibowo STT Telkom 2005, Aly TI ITS 2005, Zaitun Cahyani, Reddy Gautama TM ITB 2005 dan Bonang Firmansyah Jusri TM ITB 2006 atas ilmu, bantuan mengakses jurnal-jurnal internasionalnya dan bantuan teknis serta non teknis lainnya.
10. Sahabat dan rekan seperjuangan saya, Anggi Yusriani, atas pengertian dan kerja samanya selama ini.

11. Sahabat-sahabat, sumber inspirasi terbesar bagi saya: Shinta Kusuma Wardhani, Samira Alamudi, Lucy Trywulan Dewi, Melina Pisesa, Trijan Riana, Septiasih, Dita Angelia, Lu'lu Mubarakah, Hani Tovina, Nurul Shabrina, Camelia Nevrina, Lila Muzdalidah, Lumita Oktarin, Purnama Laurentina, Elyana Karimah, Kartika Metafisika, Yusni Nurdani, Syarif, Achmad Farouq, Agung Kurniawan, Ramdhan, Danang Febri dan Wahyu Ronggo, untuk setiap memori, momen-momen istimewa, perjalanan, kebersamaan, tawa dan cintanya. Kalian selalu di hati.
12. Seluruh karyawan Departemen Kimia FMIPA UI dan rekan-rekan Kimia 2005, 2006, 2007 dan 2008 yang tidak mungkin saya sebutkan satu per satu, untuk setiap kebaikan dan perhatiannya.
13. Keluarga besar BEM FMIPA UI “Berseri” dan Divisi Mediasi, atas kekeluargaanya yang luar biasa.
14. Inspirasi, mimpi dan cinta, untuk setiap harapan agar selalu melangkah ke depan.

Penulis menyadari bahwa skripsi ini masih jauh dari kesempurnaan, untuk itu penulis mengharapkan saran dan kritik yang sangat membangun. Semoga skripsi ini dapat memberikan manfaat positif bagi ilmu pengetahuan.

Depok, Desember 2009

Penulis

ABSTRAK

Tumpahan minyak yang seringkali terjadi di jalur perairan Laut Jawa terkadang sulit diketahui sumbernya. Untuk mengetahui sumber pencemaran tersebut, pada penelitian ini dilakukan studi korelasi antara sampel minyak tumpahan (*oil spill*) dengan minyak bumi yang diproduksi di sekitar perairan Selat Malaka, Laut Jawa dan sungai-sungai yang bermuara di laut tersebut (*oil reference*). Dalam studi ini digunakan 2 (dua) parameter, yaitu sidikjari GC dan sidikjari biomarker. Keunggulan biomarker adalah menyediakan informasi lebih banyak mengenai sumber dan sulit terbiodegradasi kecuali dalam kondisi yang ekstrim. Preparasi analisis sidikjari biomarker diawali dengan melakukan fraksinasi sampel minyak bumi, yang selanjutnya dianalisis menggunakan GCMS untuk melihat kelimpahan biomarker. Rasio-rasio dari beberapa biomarker ini lalu *diplot* dalam beberapa diagram untuk melihat kecenderungan korelasi antara *oil spill* dengan *oil reference*. Untuk membuat kesimpulan akhir korelasi digunakan data gabungan dari hasil analisis sidikjari GC dan GCMS. Dari kedua hasil analisis tersebut dapat disimpulkan bahwa sampel OS-A memiliki korelasi positif dengan OR-6, OS-B dengan OR-9, sampel OS-C dan OS-D dengan OR-7.

Kata kunci: biomarker, korelasi, *oil reference*, *oil spill*, sidikjari

Xvi+hlm. 101; gbr.; lamp.; tab.

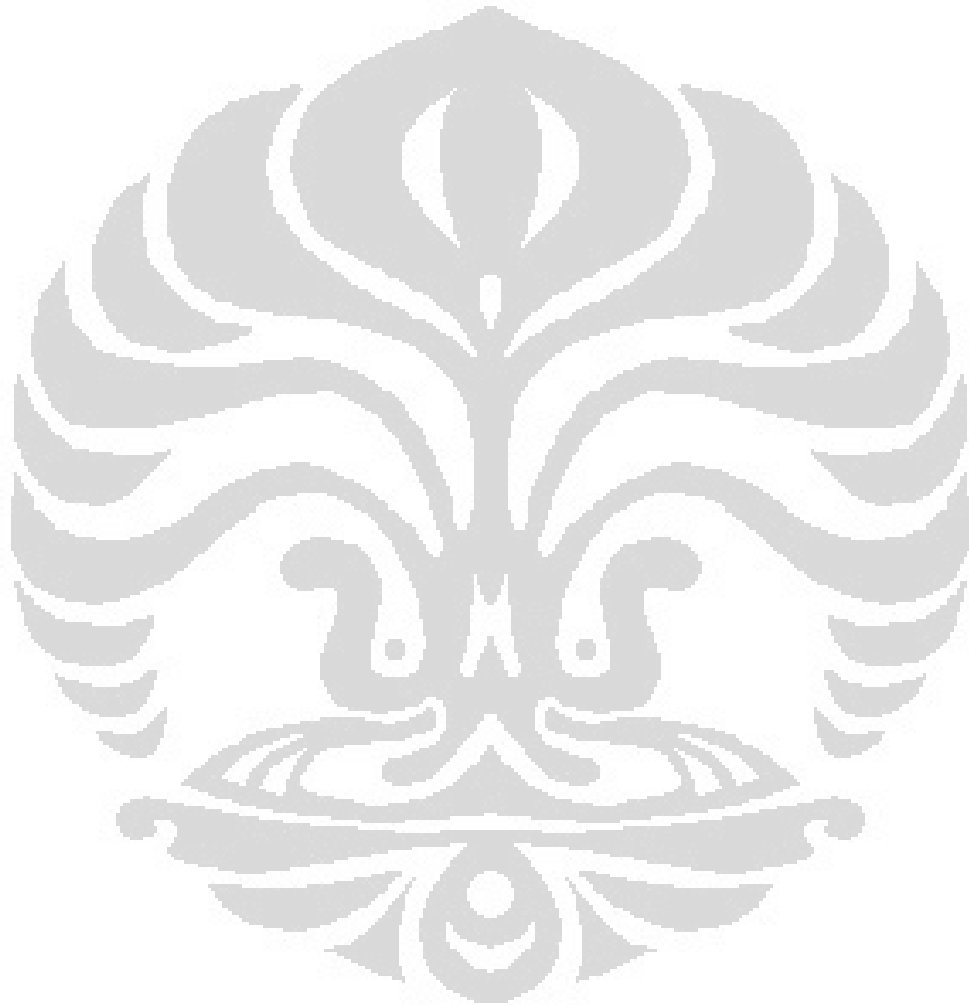
Bibliografi: 38 (1961-2009)

DAFTAR ISI

	Halaman
KATA PENGANTAR	i
ABSTRAK	v
DAFTAR ISI	vii
DAFTAR GAMBAR	xi
DAFTAR TABEL	xiii
DAFTAR LAMPIRAN	xv
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Tujuan Penelitian	3
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	5
2.1 Minyak Bumi	5
2.1.1 Komposisi Kimia Minyak Bumi	8
2.2 Korelasi Minyak Bumi	12
2.2.1 Biomarker	13
2.2.1.1 Senyawa-senyawa Kimia Biomarker	16
2.2.2.2 Parameter <i>Input</i> Material Organik dan Lingkungan Pengendapan	21

BAB III	METODE PENELITIAN	27
3.1	Alat dan Bahan	27
3.1.1	Alat	27
3.1.2	Program Analisis GC dan GCMS	27
3.1.3	Bahan	32
3.2	Prosedur Kerja	32
3.2.1	Pengambilan Sampel	32
3.2.1.1	Lokasi Pengambilan Sampel	32
3.2.1.2	Teknik Pengambilan Sampel	33
3.2.2	Preparasi Sampel	34
3.2.2.1	Preparasi Analisis <i>Whole Oil</i> ...	34
3.2.2.2	Preparasi Analisis Fraksi Saturat	34
BAB IV	HASIL DAN PEMBAHASAN	39
4.1	Hasil Analisis	39
4.1.1	GC (<i>Gas Chromatography</i>)	39
4.1.2	GCMS (<i>Gas Chromatography-</i> <i>Mass Spectrometry</i>)	50
4.2	Korelasi <i>Oil Spills</i> dengan <i>Oil References</i>	58
4.3	Skenario Pencemaran Minyak Bumi di sekitar Laut Jawa	65
BAB V	KESIMPULAN DAN SARAN	69
5.1	Kesimpulan	69
5.2	Saran	70

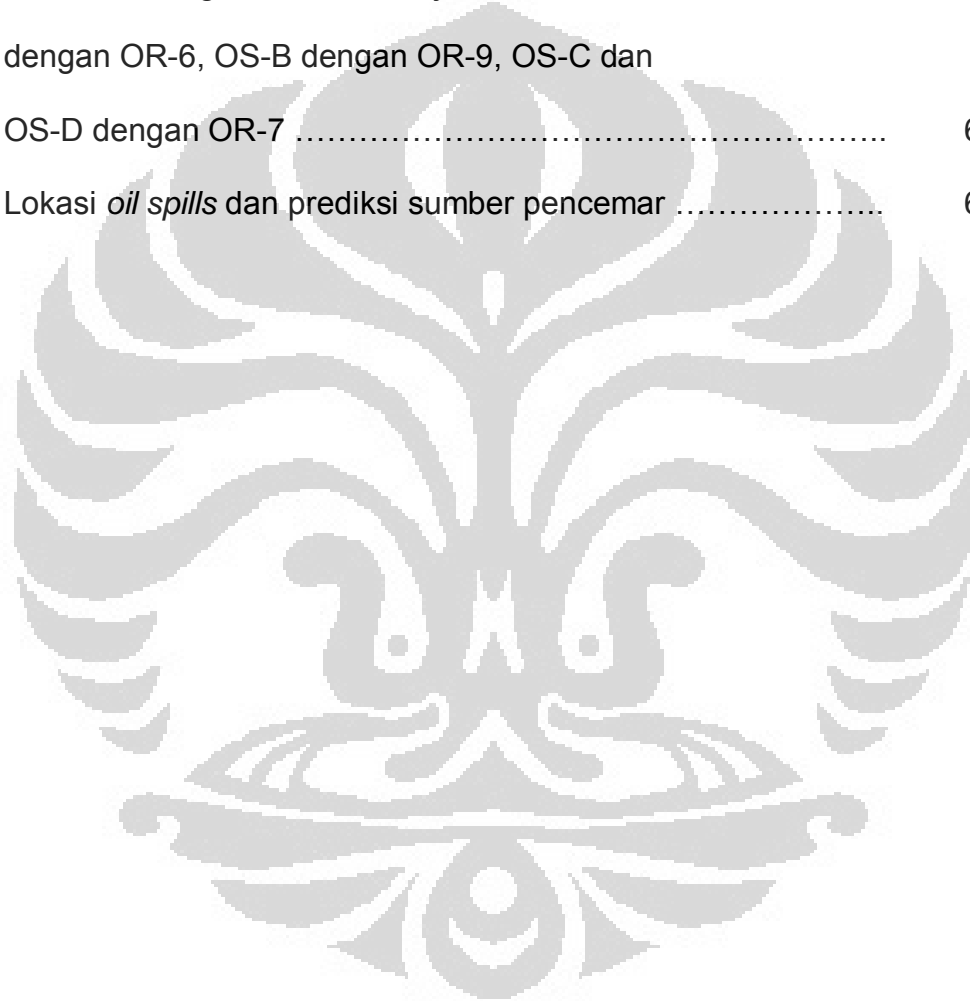
DAFTAR PUSTAKA	71
LAMPIRAN	79



DAFTAR GAMBAR

Gambar	Halaman
3.1 Skema kromatografi gas	31
3.2 Skema kromatografi gas spektrometri masa	31
3.3 Peta lokasi sampel	32
3.4 Grafik <i>cut-off</i> optimasi fraksionasi	36
3.5 Kromatogram kelimpahan naftalena di dalam vial ke-9 (kiri) dan vial ke-11 (kanan)	36
4.1 Diagram rasio fitana/ <i>n</i> -C ₁₈ vs pristana/ <i>n</i> -C ₁₇ <i>oil spills</i> dan <i>oil references</i>	43
4.2 Contoh kromatogram <i>n</i> -paraffin bimodal (kiri), unimodal (tengah) dan terbiodegradasi (kanan)	46
4.3 Contoh kromatogram hasil analisis GC	48
4.4 Contoh kromatogram hasil analisis GCMS triterpena (m/z 191) dan sterana (m/z 217)	51
4.5 Diagram kelimpahan C ₂₇ , C ₂₈ dan C ₂₉ -sterana <i>oil spills</i> dan <i>oil references</i>	59
4.6 Diagram bintang korelasi ilustrasi OS-A dengan <i>oil references</i>	60
4.7 Diagram bintang ilustrasi korelasi OS-B dengan <i>oil references</i>	61

4.8	Diagram bintang ilustrasi korelasi OS-C dengan <i>oil references</i>	61
4.9	Diagram bintang ilustrasi korelasi OS-D dengan <i>oil references</i>	61
4.10	Hasil kromatogram GC menunjukkan korelasi OS-A dengan OR-6, OS-B dengan OR-9, OS-C dan OS-D dengan OR-7	64
4.11	Lokasi <i>oil spills</i> dan prediksi sumber pencemar	67



DAFTAR TABEL

Tabel	Halaman
3.1 Lokasi sampel	33
4.1 Nilai rasio pristana/fitana sampel dan kemungkinan lingkungan pengendapan	40
4.2 Nilai rasio pristana/ $n\text{-C}_{17}$ dan fitana/ $n\text{-C}_{18}$ sampel <i>oil references</i> dan <i>oil spills</i>	41
4.3 Tingkat perubahan komposisi molekular minyak dengan pertambahan tingkat biodegradasi	47
4.4 Nilai CPI <i>oil references</i> dan <i>oil spills</i>	49
4.5 Data rasio biomarker <i>oil references</i> dan <i>oil spills</i>	53
4.6 Kesimpulan karakteristik <i>oil spills</i> dan <i>oil references</i>	58
4.7 Kesimpulan korelasi <i>oil spills</i> dengan <i>oil references</i>	63

DAFTAR TABEL

Tabel	Halaman
3.1 Lokasi sampel	33
4.1 Nilai rasio pristana/fitana sampel dan kemungkinan lingkungan pengendapan	40
4.2 Nilai rasio pristana/ $n\text{-C}_{17}$ dan fitana/ $n\text{-C}_{18}$ sampel <i>oil references</i> dan <i>oil spills</i>	41
4.3 Tingkat perubahan komposisi molekular minyak dengan pertambahan tingkat biodegradasi	47
4.4 Nilai CPI <i>oil references</i> dan <i>oil spills</i>	49
4.5 Data rasio biomarker <i>oil references</i> dan <i>oil spills</i>	53
4.6 Kesimpulan karakteristik <i>oil spills</i> dan <i>oil references</i>	58
4.7 Kesimpulan korelasi <i>oil spills</i> dengan <i>oil references</i>	63

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran	Halaman
1 Bagan kerja persiapan kolom	79
2 Bagan kerja penentuan <i>dead volume</i> kolom	79
3 Bagan kerja penentuan optimasi fraksionasi	80
4 Bagan kerja fraksionasi	81
5 Kromatogram hasil analisis GC Sampel OR-1, pola distribusi <i>n</i> -paraffin unimodal	82
6 Kromatogram hasil analisis GC Sampel OR-2, pola distribusi <i>n</i> -paraffin unimodal	82
7 Kromatogram hasil analisis GC Sampel OR-3, pola distribusi <i>n</i> -paraffin bimodal	83
8 Kromatogram hasil analisis GC Sampel OR-4, pola distribusi <i>n</i> -paraffin terbiodegradasi	83
9 Kromatogram hasil analisis GC Sampel OR-5, pola distribusi <i>n</i> -paraffin bimodal	84
10 Kromatogram hasil analisis GC Sampel OR-6, pola distribusi <i>n</i> -paraffin bimodal	84
11 Kromatogram hasil analisis GC Sampel OR-7, pola distribusi <i>n</i> -paraffin bimodal	85
12 Kromatogram hasil analisis GC Sampel OR-8, pola distribusi <i>n</i> -paraffin terbiodegradasi	85

13	Kromatogram hasil analisis GC Sampel OR-9, pola distribusi <i>n</i> -paraffin bimodal	86
14	Kromatogram hasil analisis GC Sampel OS-A, pola distribusi <i>n</i> -paraffin bimodal	86
15	Kromatogram hasil analisis GC Sampel OS-B, pola distribusi <i>n</i> -paraffin bimodal	87
16	Kromatogram hasil analisis GC Sampel OS-C, pola distribusi <i>n</i> -paraffin bimodal	87
17	Kromatogram hasil analisis GC Sampel OS-D, pola distribusi <i>n</i> -paraffin bimodal	88
18	Kromatogram hasil analisis GCMS Sampel OR-1	89
19	Kromatogram hasil analisis GCMS Sampel OR-2	90
20	Kromatogram hasil analisis GCMS Sampel OR-3	91
21	Kromatogram hasil analisis GCMS Sampel OR-4	92
22	Kromatogram hasil analisis GCMS Sampel OR-5	93
23	Kromatogram hasil analisis GCMS Sampel OR-6	94
24	Kromatogram hasil analisis GCMS Sampel OR-7	95
25	Kromatogram hasil analisis GCMS Sampel OR-8	96
26	Kromatogram hasil analisis GCMS Sampel OR-9	97
27	Kromatogram hasil analisis GCMS Sampel OS-A	98
28	Kromatogram hasil analisis GCMS Sampel OS-B	99
29	Kromatogram hasil analisis GCMS Sampel OS-C	100
30	Kromatogram hasil analisis GCMS Sampel OS-D	101

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Pencemaran akibat tumpahan minyak seringkali terjadi, baik di permukaan laut maupun daerah sekitar pantai. Hal tersebut dapat terjadi karena kecelakaan atau tumpahan yang tidak disengaja dari kapal pengangkut minyak maupun penanganan yang kurang baik pada pengeboran *offshore*. Menurut data dari Jaringan Advokasi Tambang (JATAM), sejak tahun 2004 hingga 2008 telah terjadi 7 (tujuh) kasus pencemaran akibat tumpahan minyak di Laut Jawa, dan dari 7 (tujuh) kasus tersebut menyebabkan 78 pulau di sekitar Laut Jawa tercemar (<http://www.jatam.org/content/view/565/35/>, 2009). Dalam kurun waktu satu tahun ini (2009) telah dicatat terdapat 3 (tiga) kali kasus pencemaran akibat tumpahan minyak di sekitar Kepulauan Seribu (<http://www.enjoypulauseribu.com/berita/kabar/46-klh-diminta-usut-pencemaran-kepulauan-seribu>, 2009).

Seiring dengan waktu dan aktivitas lingkungan, tumpahan minyak di laut akan bermigrasi ke sekelilingnya, bahkan hingga ke daratan (sekitar pantai). Tumpahan minyak tersebut terkadang sulit untuk diketahui sumbernya. Selain karena jarak yang ditempuh oleh kapal-kapal pengangkut minyak yang cukup jauh, kemungkinan

minyak tersebut bermigrasi dari sumbernya melewati jalur perairan juga dapat terjadi, sehingga perlu dilakukan investigasi terhadap tumpahan minyak untuk mengetahui sumber pencemar. Untuk mengetahui sumber tersebut, pada penelitian ini dilakukan studi korelasi minyak dengan minyak antara *oil spill* dengan *oil reference* yang memungkinkan bermigrasi melalui jalur perairan.

Dalam banyak kasus pencemaran, korelasi minyak dengan minyak dapat diselesaikan hanya dengan parameter umum yang sangat sederhana, seperti sidikjari kromatografi gas. Namun asumsi-asumsi yang dihasilkan masih perlu didukung dengan informasi tambahan dari analisis sidikjari biomarker dengan menggunakan kromatografi gas-spektrometri massa. Biomarker digunakan dalam studi korelasi ini karena biomarker menyediakan lebih banyak informasi mengenai sumber (asal) minyak jika dibandingkan dengan senyawa-senyawa lain dalam minyak. Selain itu, biomarker hanya menunjukkan sedikit atau bahkan tidak ada perubahan yang signifikan dari struktur asalnya akibat pengaruh lingkungan, kecuali dalam kondisi yang sangat ekstrim.

Sidikjari biomarker ini dapat pula digunakan untuk mengetahui lingkungan pengendapan dan mengkorelasikan serta menggambarkan tingkat kematangan minyak yang telah terbiodegradasi. Dari data analisis gabungan parameter-parameter tersebut, diharapkan dapat diperoleh suatu hubungan atau korelasi positif antara *oil spill* dengan

oil reference sehingga dapat membantu menyelesaikan investigasi terhadap penentuan sumber pencemaran minyak bumi di sekitar Laut Jawa.

1.2 Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk:

1. Melakukan studi korelasi antara *oil spill* dengan *oil reference* yang berpotensi menjadi sumber pencemar melalui sidikjari biomarker hidrokarbon.
2. Menentukan sumber pencemar *oil spill* di sekitar Laut Jawa.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Minyak Bumi

Minyak bumi berasal dari jasad renik tumbuhan dan hewan yang mati ratusan juta tahun yang lalu. Sisa-sisa organisme itu kemudian mengendap di dasar lautan dan ditutupi oleh lumpur. Lapisan lumpur tersebut lama kelamaan berubah menjadi batuan karena pengaruh suhu dan tekanan lapisan di atasnya. Sementara itu dengan meningkatnya tekanan dan suhu, bakteri anaerob menguraikan sisa-sisa jasad renik itu dan mengubahnya menjadi minyak dan gas (www.scribd.com/doc/4466066/, 2009).

Ada tiga faktor utama dalam pembentukan minyak dan gas bumi. Pertama, adanya batuan induk (*source rock*) yang secara geologis memungkinkan terjadinya pembentukan minyak dan gas bumi. Kedua, adanya perpindahan (migrasi) hidrokarbon dari bebatuan asal menuju ke bebatuan reservoir (*reservoir rock*), umumnya *sandstone* atau *limestone* yang berpori-pori (*porous*) dan ukurannya cukup untuk menampung hidrokarbon tersebut. Ketiga, adanya jebakan (*entrapment*) geologis. Struktur geologis kulit bumi yang tidak teratur bentuknya, akibat pergerakan dari bumi sendiri (misalnya gempa bumi dan erupsi gunung api), erosi oleh air dan

angin secara terus menerus, dapat menciptakan suatu “ruangan” bawah tanah yang menjadi jebakan hidrokarbon. Jika jebakan ini dilingkupi oleh lapisan yang *impermeable*, maka hidrokarbon tersebut akan diam di tempat dan tidak bermigrasi lagi. Suhu bawah tanah, yang semakin dalam semakin tinggi, merupakan faktor penting lainnya dalam pembentukan hidrokarbon. Hidrokarbon jarang terbentuk pada suhu kurang dari 65 °C dan umumnya terurai pada suhu di atas 260 °C. Hidrokarbon kebanyakan ditemukan pada suhu moderat, antara 107 hingga 177 °C (www.scribd.com/doc/.../Dari-Mana-Datangnya-Minyak-Bumi, 2009).

Minyak bumi adalah suatu campuran kompleks yang sebagian besar terdiri atas hidrokarbon. Hidrokarbon yang terkandung dalam minyak bumi terutama alkana, kemudian sikloalkana. Komponen lainnya adalah hidrokarbon aromatik dan berbagai senyawa karbon yang mengandung oksigen, nitrogen, dan belerang. Komposisi minyak bumi sangat bervariasi dari satu sumur ke sumur lainnya dan dari satu daerah ke daerah lain.

Komposisi dasar minyak bumi yang terbagi secara kimia menjadi empat fraksi yaitu fraksi-raksi jenuh, aromatik, resin dan aspalten, memperlihatkan kemiripan komposisi dasar bitumen dari batuan induk (*source rock*). Dari filosofi ini dapat dilakukan uji korelasi antara minyak bumi dengan *source rock* atau minyak bumi dengan lainnya. Perubahan fraksinasi terlihat dengan jelas selama proses

ekspulsi dan migrasi. Oleh karena itu proses-proses tersebut dapat mempengaruhi komposisi minyak bumi di dalam reservoir (www.scribd.com/doc/4466066/ , 2009).

Walaupun sifat dasar/umum digunakan untuk membedakan jenis minyak bumi, namun parameter ini sangat terbatas aplikasinya. Korelasi antara minyak bumi dengan *source rock* tidak dapat dilakukan (sangat sulit) dengan hanya mengandalkan parameter dasar tersebut, melainkan harus dilengkapi dengan parameter lain. Perbedaan (komposisi) biomarker merupakan salah satu parameter yang sangat baik untuk melakukan korelasi petroleum terhadap *source rock*nya. Dan analisis komponen biomarker ini, bisa dilakukan dengan baik, bila fraksi-fraksi yang menjadi komponen dasar yang jumlahnya mendominasi komposisi minyak bumi tersebut, terpisahkan dengan baik.

Minyak bumi berasal dari substansi biologi dengan kelas yang beragam, sebagian besar berupa alga, bakteri (khususnya lipid membran sel), fitoplankton dan zooplankton. Konversi senyawa-senyawa prekursor biokimia dari organisme hidup di dalam hidrokarbon minyak bumi menciptakan sederetan senyawa-senyawa di dalam *crude oil* dengan struktur yang jelas (Morrison & Murphy, 1990).

Konversi dan transformasi senyawa-senyawa biokimia menjadi *petroleum* melewati proses kematangan, yang selanjutnya dirangkum dalam tahap *diagenesis*, *catagenesis* dan *metagenesis* (Peters &

Moldowan, 1993). Proses ini merupakan kombinasi dari sejumlah aktivitas bakteri dan reaksi yang terjadi pada temperatur yang rendah. Lebih jauh lagi, migrasi geologi produk dari sedimen asal menuju batuan reservoir mungkin juga terjadi. Secara spesifik, biomarker hopana dikonversi dari prekursor biogenik *bacteriohopanetetrol*, sterana dari kolesterol dan porfirin, pristana dan fitana dari klorofil (Morrison & Murphy, 1990).

2.1.1 Komposisi Kimia Minyak Bumi

Crude oil terdiri dari campuran kompleks hidrokarbon.

Hidrokarbon minyak bumi bervariasi dari senyawa-senyawa kecil yang mudah menguap hingga senyawa-senyawa besar yang tidak mudah menguap. Secara umum, hidrokarbon minyak bumi dikarakterisasikan dan diklasifikasikan secara kimia berdasarkan struktur, termasuk saturat, aromatik, senyawa-senyawa polar (termasuk senyawa-senyawa yang mengandung sulfur, oksigen dan nitrogen) dan aspalten.

- **Saturat**

Saturat merupakan kelompok hidrokarbon yang disusun hanya dari karbon dan hidrogen tanpa ikatan rangkap karbon dengan karbon.

Saturat merupakan kelas hidrokarbon yang paling dominan di dalam *crude oil*. Saturat terdiri dari:

- a. Saturat rantai lurus (normal alkana dan normal parafin), berkisar dari $n\text{-C}_5$ sampai $n\text{-C}_{40}$.

Menurut Tissot dan Welte (1984) n -alkana adalah konstituen yang ada di setiap sampel geologi dan beberapa senyawa ini diturunkan dari asam lemak alifatik, ester dan alkohol, yang kemungkinan terjadi defungsionalisasi selama proses pengendapan dan diagenesis materi organik sedimen menjadi n -alkana dengan distribusi sesuai sumber asalnya (Bray & Evans, 1961). n -Alkana di petroleum memperlihatkan distribusi jumlah karbon yang sangat bervariasi (Hunt, 1996) dan dapat digunakan untuk mengidentifikasi sumber biologi dan material organik. Sebagai contoh, minyak yang memperlihatkan *peak* maksimum di $\text{C}_{21}\text{-C}_{33}$ dipertimbangkan berasal dari lemak tanaman tinggi (Philippi, 1974). Sedangkan kelimpahan n -alkana dalam kisaran $\text{C}_{15}\text{-C}_{17}$, mengindikasikan adanya alga laut dan fitoplankton sebagai *input* batuan sumber petroleum (Gelpi *et al.*, 1970). Interpretasi terhadap distribusi seperti di atas, diberikan untuk sedimen yang relatif memiliki kematangan rendah (Hunt, 1996). Gambaran distribusi n -alkana akan berkurang dengan bertambahnya kematangan termal.

- b. Saturat rantai bercabang (isoalkana dan iso-parafin). Lima senyawa isoprenoid yang paling melimpah di minyak antara lain

farnesana (*i*-C₁₅: 2, 6, 10-trimetil-dodekana), trimetil-tridekana (*i*-C₁₆), norpristana (*i*-C₁₈: 2, 6, 10-trimetil-pentadekana), pristana (*i*-C₁₉: 2, 6, 10, 14-tetrametil-pentadekana) dan fitana (*i*-C₂₀: 2, 6, 10, 14-tetrametil-heksadekana).

c. Sikloalkana (siklo-parafin dan naften), terdiri dari atom karbon yang bergabung melalui ikatan tunggal di dalam struktur cincin. Sikloalkana yang paling berlimpah di dalam minyak adalah cincin tunggal siklopentana dan sikloheksana.

d. Terpena dan sterana, merupakan sikloalkana bercabang yang terdiri dari 5 atau 6 cincin karbon yang terkondensasi.

Sesquiterpena dan sterana merupakan biomarker bisiklik yang dapat digunakan untuk identifikasi dan diferensiasi produk *lighter petroleum*.

- **Aromatik**

Hidrokarbon aromatik merupakan senyawa siklik, planar yang menyerupai benzena dalam konfigurasi elektronik dan perilaku kimianya. Aromatik di dalam minyak bumi termasuk hidrokarbon monoaromatik dan senyawa-senyawa benzena tersubstitusi alkil lainnya, dan PAH, termasuk naftalena, fenantrena, dibenzotiofena, fluorena dan *chrysen*a.

- **Senyawa-senyawa Polar**

Senyawa-senyawa polar memiliki bagian muatan positif dan negatif akibat berikatan dengan atom nitrogen, oksigen dan sulfur. Di dalam industri minyak bumi, senyawa-senyawa polar yang lebih kecil disebut dengan resin, sedangkan senyawa-senyawa polar yang lebih besar disebut dengan aspalten. Secara umum senyawa-senyawa polar dalam minyak bumi mencakup:

- a. *Senyawa resin*, termasuk hidrokarbon heterosiklik (PAH yang mengandung nitrogen, oksigen dan sulfur), fenol, asam, alkohol dan steroid monoaromatik.
- b. *Aspalten*, secara umum didefinisikan sebagai bagian yang mengendap dari minyak dan bitumen melalui proses alami atau dengan penambahan *n*-pentana atau *n*-heksana yang berlebih.
- c. *Porphyrin*, merupakan senyawa hasil degradasi dari klorofil. *Porphyrin* seringkali diklasifikasikan sebagai senyawa biomarker yang unik karena menghubungkan antara senyawa-senyawa yang ditemukan di geosfer dan prekursor biologi yang berhubungan. Sebagian besar *porphyrin* di dalam minyak membentuk kelat dengan logam, seperti vanadium dan nikel. *Heavy oil* banyak mengandung *vanadyl* dan *nickel porphyrins* (Morrison & Murphy, 1990).

2.2 Korelasi Minyak Bumi

Korelasi minyak bumi didasarkan pada prinsip bahwa komposisi senyawa-senyawa organik di dalam batuan induk diteruskan ke dalam minyak. Kesamaan ini di antaranya dapat dilihat dari komposisi isotop karbon yang stabil hingga rasio-rasio senyawa individu, seperti pristana/fitana. Salah satu keuntungan dari korelasi biomarker dibandingkan dengan parameter korelasi lainnya yaitu berbagai senyawa-senyawa spesifik digunakan sebagai parameter korelasi. Secara umum, peraturan mendasar untuk setiap korelasi adalah korelasi positif tidak menunjukkan bahwa sampel-sampel yang dikorelasikan pasti berhubungan. Tapi di sisi lain, korelasi negatif merupakan penunjuk yang pasti bahwa di antara sampel hanya sedikit atau tidak terdapat hubungan (Peters & Moldowan, 1993).

Korelasi *oil to oil* membutuhkan parameter yang membedakan minyak dari sumber-sumber yang berbeda dan tahan terhadap proses sekunder seperti biodegradasi dan kematangan termal (Peters & Moldowan, 1993).

Kekuatan biomarker di dalam studi ini adalah menyediakan informasi rinci mengenai sumber, lingkungan pengendapan dan kematangan termal. Selain itu biomarker juga dapat digunakan untuk mengkorelasikan dan menggambarkan tingkat kematangan termal dari

minyak-minyak yang telah mengalami biodegradasi (Peters & Moldowan, 1993).

2.2.1 Biomarker

Biological markers (biomarker) merupakan *molecular fossils* yang kompleks yang diturunkan dari organisme hidup. Karena biomarker dapat dijumpai baik di dalam minyak maupun bitumen batuan induk, maka biomarker dapat digunakan untuk menghubungkan 2 (dua) korelasi dan dapat digunakan untuk menginterpretasikan karakteristik batuan induk minyak bumi jika hanya minyak yang tersedia. Biomarker juga menyediakan informasi material organik di dalam batuan induk, kondisi lingkungan selama pengendapan dan penimbunan (*diagenesis*), kematangan termal yang dialami oleh batuan atau minyak (*catagenesis*), derajat biodegradasi, beberapa aspek litologi batuan induk dan umur (Peters & Moldowan, 1993).

Parameter geokimia biomarker dan nonbiomarker sangat baik jika digunakan bersama-sama untuk mengembangkan interpretasi geologi yang dapat dipercaya untuk membantu menyelesaikan permasalahan eksplorasi. Sebelum biomarker digunakan, sampel minyak dan batuan dianalisis menggunakan parameter nonbiomarker. Keunggulan parameter biomarker adalah menyediakan informasi rinci

yang dibutuhkan untuk menjawab pertanyaan eksplorasi pada sumber, lingkungan pengendapan, kematangan termal dan biodegradasi minyak, daripada menggunakan analisis individu dari parameter nonbiomarker (Peters & Moldowan, 1993).

Distribusi biomarker dapat digunakan untuk mengkorelasikan minyak dengan bitumen. Sebagai contoh, sterana C_{27} - C_{28} - C_{29} atau steroid monoaromatik membedakan famili sumber minyak dengan presisi tinggi (Peters & Moldowan, 1993).

Lingkungan pengendapan yang berbeda dikarakterisasikan dengan perbedaan kumpulan-kumpulan organisme dan biomarker. Secara umum kelas-kelas organisme yang dikenal mencakup bakteri, alga, alga laut dan tumbuhan tingkat tinggi. Sebagai contoh, beberapa batuan dan minyak yang berhubungan mengandung botryococcane, biomarker yang dihasilkan oleh lakustrin (Gelpi *et al.*, 1970; Moldowan *et al.*, 1985), alga *Botryococcus braunii*. *Botryococcus* merupakan organism yang berkembang hanya di daerah lakustrin (Gelpi *et al.*, 1970; Moldowan *et al.*, 1985). Lingkungan laut, terrestrial, delta dan hipersalin juga menunjukkan karakteristik yang berbeda dalam komposisi biomarker.

Distribusi, kuantitas dan kualitas material organik merupakan faktor yang membantu untuk menentukan potensial hidrokarbon batuan induk minyak bumi. Penjagaan yang optimal material organik selama dan setelah sedimentasi terjadi di lingkungan pengendapan

anoksik, yang secara umum pasti mengandung batuan induk minyak bumi yang cenderung menghasilkan minyak. Beberapa parameter biomarker, seperti C_{35} -indeks homohopana, dapat mengindikasikan derajat oksidasi di mana sedimen laut terendapkan (Peters & Moldowan, 1993).

Parameter biomarker sangat efektif untuk melihat tingkatan kematangan relatif minyak bumi pada jendela pembentukan minyak. Tingkatan minyak bumi dapat dikorelasikan dengan daerah pada jendela minyak (*early, peak, late generation*). Informasi ini dapat menyediakan petunjuk kuantitas dan kualitas minyak yang telah dihasilkan, digabungkan dengan pengukuran konversi minyak bumi secara kuantitatif (program modeling basin) dan dapat mengevaluasi waktu migrasi minyak bumi (Peters & Moldowan, 1993).

Biomarker juga dapat digunakan untuk menentukan sumber dan kematangan, bahkan pada minyak yang telah terbiodegradasi. Sistem peringkat telah dikembangkan berdasarkan hilangnya *n*-alkana, isoprenoid asiklik, sterana, terpena dan steroid aromatik selama biodegradasi (Peters & Moldowan, 1993).

Biomarker yang terdapat dalam minyak juga menyediakan informasi mengenai litologi batuan induk. Sebagai contoh, ketidakhadiran sterana *rearranged* dapat digunakan untuk mengindikasikan minyak bumi yang diturunkan dari batuan induk yang miskin akan lempung (biasanya karbonat). Kelimpahan gamaserana di

dalam beberapa minyak bumi memperlihatkan hubungan kondisi hipersalin selama pengendapan batuan induk (Peters & Moldowan, 1993).

Keunggulan terakhir, biomarker dapat menyediakan informasi umur batuan induk minyak bumi. Sebagai contoh oleanana merupakan karakteristik biomarker dari angiosperma yang hanya ditemukan di batuan dan minyak *Tertiary* dan *Cretaceous* (Peters & Moldowan, 1993), dinosterana merupakan penanda bagi dinoflagelata laut (Peters & Moldowan, 1993), yang kemungkinan membedakan *Mesozoic* dan *Tertiary* dari *input* sumber *Paleozoic* dan distribusi yang tidak biasa dari *n*-parafin dan sikloheksilalakana merupakan karakteristik dari *Gloeocapsomorpha prisca* yang ditemukan di dalam sampel *Paleozoic* awal (Peters & Moldowan, 1993).

2.2.1.1 Senyawa-senyawa Kimia Biomarker

- **Terpenoid/Isoprenoid Asiklik**

Isoprenoid asiklik yang paling umum di dalam lapisan bumi adalah pristana (Pr) dan fitana (Ph). Keduanya terbentuk dari rantai ujung fitil dari klorofil-a (Didyk *et al.*, 1978) atau dari *archaebacteria* (Chappe *et al.*, 1982); Illich, 1983; Goosens *et al.*, 1984; Rowland, 1990). Pristana juga telah dilaporkan terdapat di zooplankton dan alga (Blumer & Snyder, 1965). Fitana (C₂₀H₄₂), yang merupakan isoprenoid

yang paling melimpah dalam minyak dan digunakan sebagai perkiraan dari derajat biodegradasi minyak di lingkungan. Salah satu isoprenoid asiklik lainnya adalah *Botryococcane* yang merupakan biomarker yang spesifik untuk sedimentasi lakustrin (Gelpi *et al.*, 1970; Moldowan *et al.*, 1985).

Rasio Pr/Ph secara umum digunakan karena pristana dan fitana mudah diketahui menggunakan gas kromatografi. Rasio Pr/Ph dari minyak dan bitumen telah digunakan untuk mengindikasikan potensial redoks dari sedimen sumber (Dydk *et al.*, 1978), dengan ketentuan untuk nilai rasio Pr/Ph kurang dari 1 menunjukkan lingkungan pengendapan yang anoksik, sedangkan lingkungan pengendapan yang oksik diindikasikan oleh nilai rasio Pr/Ph yang lebih besar dari 1. Untuk sampel-sampel yang terbentuk pada jendela minyak, rasio Pr/Ph yang tinggi ($>3,0$) mengindikasikan bahwa minyak tersebut berasal dari input material organik daerah terrestrial di bawah kondisi yang oksik, sedangkan untuk nilai rasio Pr/Ph yang rendah ($<0,6$) menunjukkan lingkungan pengendapan yang anoksik dalam lingkungan hipersalin (Peters & Moldowan, 1993).

Pristana (C_{19}), fitana (C_{20}) dan isoprenoid yang lebih kecil terutama diturunkan dari rantai samping fitil klorofil pada organisme fototrof. Di bawah kondisi anoksik di dalam sedimen, rantai samping fitil memecah menghasilkan fitol, yang direduksi menjadi dihidrofitol dan selanjutnya menjadi fitana. Di bawah kondisi oksik, fitol dioksidasi

menjadi asam fitenik, selanjutnya didekarboksilasi menjadi pristen dan direduksi menjadi pristana (Didyk *et al.*, 1978). Namun, Volkman dan Maxwell (1986) menyatakan bahwa rasio Pr/Ph tidak sesuai untuk mengindikasikan tingkat oksigen dari suatu sampel sedimen yang belum matang.

Aplikasi rasio Pr/Ph yang lain berhubungan dengan lingkungan pengendapan. Pada tahun 1993 Powell dan McKirdy menunjukkan minyak-minyak yang berasal dari batuan induk *non-marine* memiliki nilai rasio Pr/Ph dengan rentang 5 sampai 11, sedangkan untuk sampel-sampel yang berasal dari batuan induk *marine* memiliki nilai rasio Pr/Ph 1 sampai 3.

Beberapa permasalahan yang berhubungan dengan rasio Pr/Ph di antaranya adalah perbedaan pada populasi organisme yang berkontribusi terhadap sedimen dapat mempengaruhi rasio Pr/Ph, isoprenoid irreguler dan bercabang dapat ikut terelusi bersama Pr pada sebagian besar kolom kapiler sehingga juga akan mempengaruhi rasio akhir Pr/Ph dan pengaruh kematangan termal yang dapat mengubah rasio Pr/Ph.

- **Terpenoid Siklik**

Terpenoid siklik yang paling umum terdapat di minyak adalah terpena, sterana dan aromatik sterana.

Terpena, yang ditemukan di sebagian besar *crude oil* mencakup sesqui- (C_{15} , bisiklik), di- (C_{20} , trisiklik yang besar) dan

triterpena (C_{30} , sebagian besar pentasiklik, dan beberapa trisiklik dan tetrasiklik). Beberapa terpena di dalam minyak bumi berasal dari lipid membran bakteri (Ourisson *et al.*, 1982). Terpena-terpena ini mencakup beberapa seri homolog, termasuk senyawa-senyawa asiklik, bisiklik (drimana), trisiklik, tetrasiklik dan pentasiklik (hopana, misalnya).

Trisiklik, tetrasiklik, hopana dan senyawa lainnya berkontribusi terhadap sidikjari terpena (m/z 191) yang secara umum digunakan untuk menghubungkan minyak dengan batuan induk. Sidikjari terpena merefleksikan lingkungan pengendapan batuan induk dan *input* material organik. Karena bakteri terdapat di mana-mana di dalam sedimen, terpena ditemukan hampir di semua minyak, dan minyak dari batuan induk berbeda yang diendapkan di bawah kondisi yang sama akan menunjukkan sidikjari terpena yang serupa. Sebagai contoh, meskipun C_{29} (norhopana) dan C_{30} (hopana) $17\alpha(H)$ -hopana mewakili triterpena yang dominan di dalam beberapa minyak, kelimpahan relatif senyawa-senyawa tersebut tidak berguna dalam pemisahan minyak secara genetik. Sebagian besar minyak bumi menunjukkan rasio C_{30} -hopana/ C_{29} -hopana dari kromatografi massa m/z 191 yang lebih besar dari 1. Rasio yang diukur dengan menggunakan m/z 191 lebih sensitif untuk C_{30} -hopana dibandingkan C_{29} -hopana karena C_{30} -hopana melewati 2 fragmentasi yang menghasilkan fragmen m/z 191, di mana C_{29} -hopana hanya melewati 1 fragmentasi. Telah diamati bahwa C_{29} -

hopana yang tinggi mengkarakterisasikan minyak bumi dari batuan induk sangat banyak terdapat di material organik terrestrial (salah satunya oleh Brooks, 1986).

Berdasarkan studi struktur (Trendel *et al.*, 1982), C₂₄-C₂₇ tetrasiklik terpena merupakan hopana yang terdegradasi (17, 21-sekohopana). Tetrasiklik terpena ini tampak lebih tahan terhadap biodegradasi dan maturasi daripada hopana.

Hopana merupakan pentasiklik triterpena yang umumnya mengandung 27 hingga 35 atom karbon di dalam struktur naftenik yang disusun dari 4 cincin-6 dan 1 cincin-5 (van Dorsselaar *et al.*, 1977). Hopana diturunkan dari prekursor di dalam membrane bakteri (Ourisson *et al.*, 1979).

Sterana, dengan cincin-4 merupakan kelas biomarker yang mengandung 21 hingga 30 karbon. Di antara seluruhnya, seri homolog sterana C₂₇-C₂₈-C₂₉ reguler (*cholestane*, *ergostane* dan *stigmastane*) merupakan sterana yang paling umum dan berguna untuk analisis sidikjari kimia karena kespesifikan sumber yang cukup tinggi.

Sterana aromatik, merupakan kelompok senyawa-senyawa biomarker lain yang ditemukan dalam fraksi aromatik hidrokarbon dalam minyak. Senyawa-senyawa ini juga menyediakan informasi berharga mengenai *input* material organik dalam hal korelasi minyak dengan minyak dan korelasi minyak dengan batuan induk dan sebagai

petunjuk yang mendukung perkiraan kematangan termal (Morrison & Murphy, 1990).

2.2.1.2 Parameter *Input Material Organik dan Lingkungan Pengendapan*

- **C₂₄ Te/C₂₆ Trisiklik**

Nilai-nilai rasio C₂₄ Te/C₂₆ Trisiklik dari rendah hingga sedang mengindikasikan bahwa sampel berasal dari batuan induk serpih, selanjutnya untuk nilai-nilai rasio dari sedang hingga tinggi menunjukkan sumber batuan induk karbonat (Palacas, 1984; Conan *et al.*, 1986).

- **C₂₅/C₂₆ Trisiklik**

Nilai-nilai rasio C₂₅/C₂₆ < 1,00 menunjukkan minyak berasal dari daerah *non-marine* (lakustrin), sedangkan untuk rasio C₂₅/C₂₆ > 1,00 menggambarkan minyak yang berasal dari lingkungan pengendapan *marine* (Burwood, *et al.*, 1992; Hanson, *et al.*, 2000).

- **Trisiklik/hopana**

Rasio trisiklik/hopana merupakan parameter sumber yang membandingkan kumpulan bakteri atau lipid alga (trisiklik) dengan spesies prokariotik yang berbeda (hopana). Untuk hopana dengan C₃₁ atau lebih mengindikasikan *bacteriohopanepolyols* yang terdapat dalam *bacteriohopanetetrol*, untuk hopana dengan C₃₁ atau kurang mengindikasikan diplopterol atau diploptana (Rohmer, 1987). Pada

tingkat kematangan yang lebih tinggi trisiklik terpena lebih banyak dihasilkan dari kerogen dibandingkan hopana (Neto *et al.*, Peters *et al.*, 1990).

- **C₂₉/C₃₀-hopana**

Rasio C₂₉/C₃₀-hopana digunakan untuk membedakan litologi klastik dan karbonat (Waples *et al.*, 1991; Didyk *et al.*, 1978). Rasio C₂₉/C₃₀-hopana >1,00 mengindikasikan *oil shale* (Peters & Moldowan, 1993).

- **C₃₅-homohopana**

Homohopana (C₃₁-C₃₅) diturunkan dari *bacteriohopanetetrol* yang umum terdapat di mikroorganisme prokariotik (Ourisson *et al.*, 1979, 1984; Rohmer, 1987). C₃₅-homohopana digunakan membedakan minyak bumi berdasarkan jenis batuan induknya, yaitu batuan induk karbonat atau batuan induk serpih. Untuk nilai-nilai C₃₅-homohopana rendah mengindikasikan bahwa sampel minyak bumi berasal dari batuan induk serpih, sedangkan nilai C₃₅-homohopana yang tinggi menunjukkan sumber batuan induk karbonat (McKirdy *et al.*, 1983; ten Haven *et al.*, 1988).

- **Diasterana/sterana**

Rasio diasterana/sterana yang rendah umumnya mengindikasikan batuan induk karbonat yang miskin lempung dengan kondisi lingkungan pengendapan yang anoksik. Sedangkan rasio diasterana/sterana yang tinggi merupakan ciri dari minyak bumi yang berasal dari batuan induk

dengan kadar lempung mineral yang melimpah (Peters & Moldowan, 1993). Nilai rasio diasterana/sterana yang tinggi kemungkinan disebabkan oleh 2 (dua) hal, yaitu kematangan termal yang tinggi (Seifert & Moldowan, 1978) dan tingkat biodegradasi yang tinggi (Peters & Moldowan, 1993). Tingkat kematangan termal yang tinggi menyebabkan perubahan steroid menjadi prekursor diasterana. Selain itu biodegradasi dapat menyebabkan sterana terdestruksi, sedangkan diasterana lebih stabil dan lebih tahan terhadap biodegradasi termal dibandingkan dengan sterana. Akibat kedua hal tersebut, kelimpahan diasterana menjadi lebih tinggi, sehingga nilai rasio diasterana/sterana pun meningkat. Namun, rasio diasterana/sterana ini hanya dapat digunakan untuk membedakan kondisi lingkungan pengendapan batuan induk jika sampel-sampel tersebut memiliki tingkat kematangan yang sebanding.

- **$\alpha\beta$ C₂₇-sterana, $\alpha\beta$ C₂₈-sterana dan $\alpha\beta$ C₂₉-sterana**

$\alpha\beta$ C₂₇-sterana, $\alpha\beta$ C₂₈-sterana dan $\alpha\beta$ C₂₉-sterana digunakan untuk membedakan minyak bumi dari batuan induk atau *organic facies* yang berbeda di dalam batuan induk yang sama (Peters & Moldowan, 1993). Konsentrasi $\alpha\beta$ C₂₉-sterana yang tinggi bila dibandingkan dengan $\alpha\beta$ C₂₇-sterana dan $\alpha\beta$ C₂₈-sterana mengindikasikan sumber berasal dari tumbuhan darat (Czochanska *et al.*, 1988). Meningkatnya $\alpha\beta$ C₂₈-sterana dan menurunnya $\alpha\beta$ C₂₉-sterana di dalam minyak bumi *marine* terjadi seiring dengan perubahan waktu geologi (Moldowan *et al.*, 1985; Grantham & Wakefield, 1988). Peningkatan $\alpha\beta$ C₂₈-sterana dapat

dihubungkan dengan meningkatnya diversifikasi kumpulan fitoplankton termasuk *diatom*, *cocolithophores* dan *dinoflagellata* pada waktu geologi *Jurassic* dan *Cretaceous*.

Kelimpahan $\alpha\beta$ C₂₉-sterana yang lebih besar dari $\alpha\beta$ C₂₇-sterana mengindikasikan bahwa sampel berasal dari batuan induk serpih. Sedangkan jika kelimpahan $\alpha\beta$ C₂₇-sterana lebih besar dari $\alpha\beta$ C₂₉-sterana maka menunjukkan sumber batuan induk karbonat (Hughes, 1984).

Pada tahun 1993 Peters dan Moldowan menyatakan bahwa kelimpahan $\alpha\beta$ C₂₈-sterana yang tinggi digunakan sebagai indikator sumber material organik yang berasal dari *marine*, sedangkan kelimpahan $\alpha\beta$ C₂₉-sterana yang tinggi mengindikasikan sumber material organik yang berasal dari tumbuhan tingkat tinggi daerah terrestrial dan kelimpahan $\alpha\beta$ C₂₈-sterana yang rendah menunjukkan sumber material organik yang berasal dari alga daerah lakustrin.

- **Sterana/hopana**

Rasio sterana/hopana menunjukkan input organisme eukariotik (terutama alga dan tumbuhan tingkat tinggi) terhadap prokariotik (bakteri) pada batuan induk (Peters dan Moldowan, 1993). Konsentrasi sterana yang rendah jika dikombinasikan dengan rasio sterana/hopana yang rendah (<1,00) mengindikasikan *Terrigenous* dan berasal dari material organik yang diurai kembali oleh mikroba (Tissot & Welte, 1984).

Sebaliknya, konsentrasi sterana yang tinggi dikombinasikan dengan rasio

sterana/hopana yang tinggi ($\geq 1,00$) mengindikasikan minyak berasal dari material organik *marine* dengan kontribusi paling besar dari plankton dan alga *benthic* (Moldowan *et al.*, 1985).

Rasio sterana/hopana juga digunakan sebagai indikator untuk menentukan jenis batuan induk minyak bumi, yaitu batuan induk karbonat atau batuan induk serpih. Di mana untuk nilai-nilai rasio sterana/hopana yang tinggi menunjukkan sampel berasal dari batuan induk serpih, sedangkan nilai-nilai rasio yang rendah mengindikasikan sumber batuan karbonat (Conan *et al.*, 1986; Moldowan *et al.*, 1985).

Pada tahun 1993 Peters dan Moldowan juga menyatakan bahwa rasio sterana/hopana dengan nilai-nilai yang tinggi mengindikasikan input material organik berasal dari *marine*, sedangkan nilai-nilai rasio yang rendah menggambarkan input material organik dari daerah terrestrial, dengan kontribusi dari tumbuhan tingkat tinggi, terutama daerah lakustrin dengan kontribusi terbesar dari alga.

BAB III

METODE PENELITIAN

3.1 Alat dan Bahan

3.1.1 Alat

1. Peralatan gelas
2. Pipet tetes
3. Kolom fraksinasi dengan panjang ± 20 cm dan diameter $\pm 0,5$ cm
4. Vial 5 mL dan 2 mL
5. Kertas saring
6. Timbangan elektronik
7. *Annealing oven*
8. Kromatografi Gas Agilent 6890N
9. Kromatografi Gas Spektrometri Masa Agilent 5973N

3.1.2 Program Analisis GC dan GCMS

Analisis sidikjari untuk *whole oil* dilakukan menggunakan Agilent 6890N GC yang dirangkai dengan detektor FID (*Flame Ionization Detector*). Kolom yang digunakan dalam GC merupakan kolom kapiler DB-1 (J&W) 20m x 0,21 mm i.d. yang berisi silika. Sampel diinjeksikan

menggunakan Agilent 7673 *auto sampler* dengan mode injektor *split/splitless*.

Analisis GCMS untuk fraksi saturat menggunakan GC Agilent 6890 yang dirangkai dengan MSD (*Mass Selective Detector*)-Chem Agilent 5973. Kolom yang digunakan merupakan kolom kapiler DB-5MS (J&W) 60m x 0,25mm i.d. yang berisi silika. Sampel diinjeksikan menggunakan Agilent 7673 *auto sampler* dengan mode injektor *split/splitless*. Kondisi MS merupakan mode ionisasi: *electron impact* (EI), tegangan EM sebesar 1980 Volt, energi elektron 70eV dan suhu sumber 250°C.

- Injektor dengan *auto injector*

Pada sistem masuk sampel digunakan suatu injektor dengan sistem *split/splitless*. Injektor ini terbuat dari material baja tahan karat, dimana di dalamnya terdapat suatu *glass liner* yang inert terhadap percontonya dan tidak mengadsorpsi sampel. Injektor mempunyai sistem pemanas, yang dijaga suhunya secara konstan dengan toleransi $\pm 1^\circ\text{C}$.

Injektor yang digunakan adalah tipe *Cool On Column*, dimana percontonya dimasukkan langsung menuju kolom melalui suatu *guard column* atau *pre-column* untuk menjaga agar kolom kapiler tidak cepat rusak akibat terdepositnya partikel-partikel berat dari minyak bumi. Suhu yang digunakan untuk

memanaskan injektor ini adalah suhu *Track Oven*, artinya suhu injektor selalu 5°C diatas suhu oven.

Volume : 1,0 uL

Ukuran *syringe* : 10 uL

- Inlets

Mode : *Split/splitless*

Gas : H₂

Suhu : 250°C

Split ratio : 1 : 500

Splitless time : 0,5 menit

- Kolom

Kolom yang digunakan adalah kolom kapiler, dengan bahan yang terbuat dari *fuse silica tubing* yang inert. Kolom berisi fasa diam yang berupa lapisan tipis film dari bahan

polisiloxana. Kolom dipanaskan dengan suatu program

temperatur. Suhu oven tidak boleh melebihi suhu maksimum yang direkomendasikan untuk kolom yang digunakan.

Mode : *Constant flow*

Flow : 1,6 mL/menit

Average velocity : 50 cm/detik

Kolom : 60 m untuk fraksi saturat

100 m untuk minyak bumi

- Oven

Suhu awal 50°C ditahan selama 1 menit. Kemudian dilakukan kenaikan suhu dengan kecepatan 5°C/menit sampai mencapai suhu 300°C. Suhu tersebut ditahan selama 4 menit.

Keseluruhan analisis mengambil waktu selama 55 menit.

- Detektor

Detektor yang digunakan dalam sistem ini adalah detektor penyalan ion (*Flame Ionization Detector*) yang sangat sensitif dan mempunyai stabilitas yang tinggi dalam mendeteksi fraksi jenuh/minyak bumi.

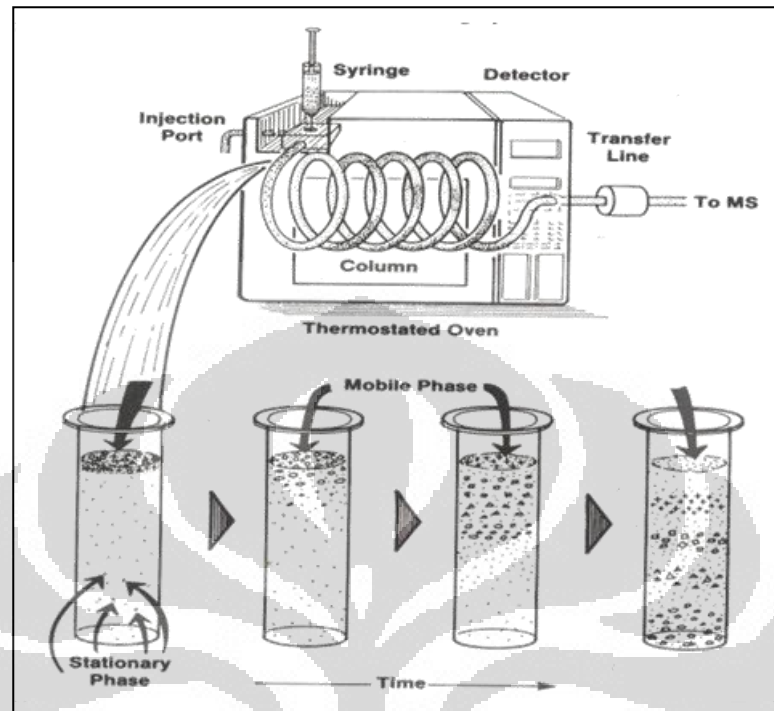
Suhu detektor dijaga konstan hingga lebih kurang 0,3 °C selama analisis perconto berjalan. Suhu detektor harus sama atau lebih besar dari pada suhu kolom maksimum.

Suhu : 320°C

Gas H₂ : 30 mL/menit

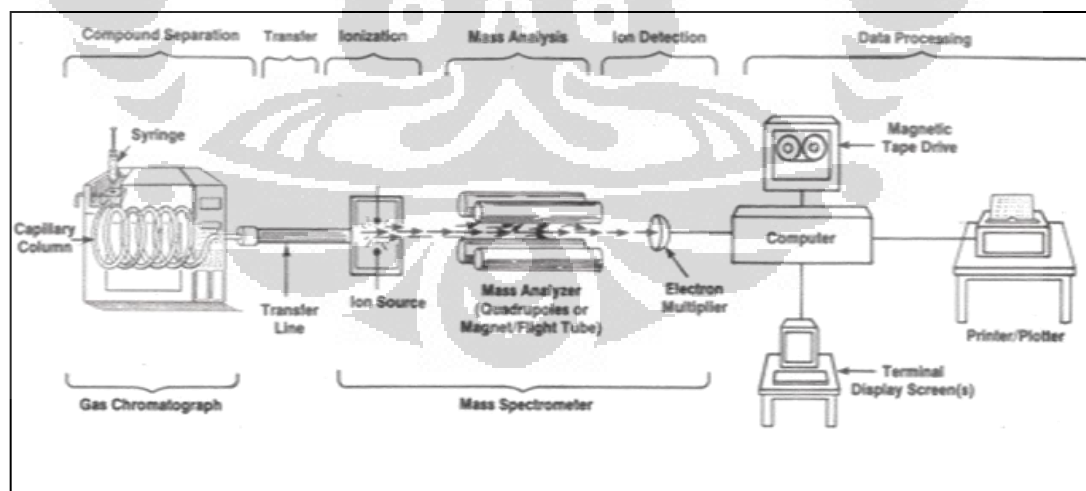
Udara : 250 mL/menit

Gas N₂ : 28,4 mL/menit



Gambar 3.1 Skema kromatografi gas

Sumber: [Peters & Moldowan, 1993]



Gambar 3.2 Skema kromatografi gas-spektrometri masa

Sumber: [Peters & Moldowan, 1993]

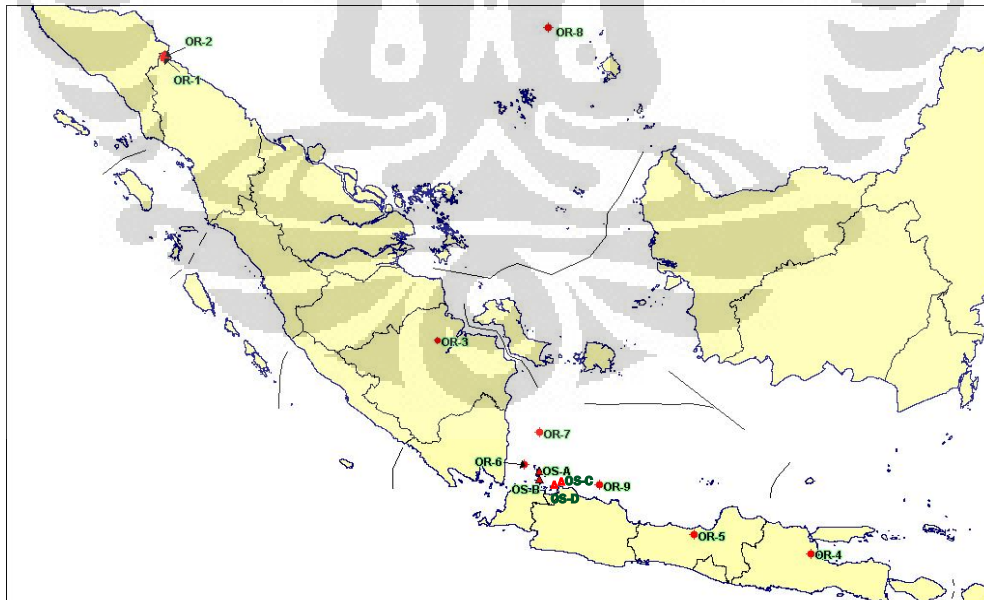
3.1.3 Bahan

1. Empat sampel *oil spills* dari Kep. Seribu dan Laut Jawa, 9 sampel *oil references*
2. *n*-pentana
3. Diklorometana (DCM)
4. Silika gel
5. Kapas steril

3.2 Prosedur Kerja

3.2.1 Pengambilan Sampel

3.2.1.1 Lokasi Pengambilan Sampel



Gambar 3.3 Peta lokasi sampel

Tabel 3.1 Lokasi sampel

Kode Sampel	Cekungan/ Lokasi
OR-1	Sumatera Utara
OR-2	Sumatera Utara
OR-3	Sumatera Selatan
OR-4	Jawa Timur Utara
OR-5	Jawa Barat Utara
OR-6	Sunda
OR-7	Sunda
OR-8	Natuna Barat
OR-9	Jawa Barat Utara
OS-A	P. Bira Besar (Kepulauan Seribu)
OS-B	P. Pramuka (Kepulauan Seribu)
OS-C	Laut Jawa
OS-D	Laut Jawa

 : Oil Reference

 : Oil Spill

3.2.1.2 Teknik Pengambilan Sampel

Sampel-sampel *oil references* (*crude oil*) diambil secara *grab sampling* dari *wellhead* berdasarkan struktur dan lapisan geologinya, sehingga dianggap mewakili daerah sampel yang diambil. Untuk sampel-sampel *oil spills* (*tarball* dan *crude oil*) diambil secara *composite*, dengan melakukan pengambilan cuplikan dari tiap-tiap wilayah yang tercemar yaitu ± 10 *spot sampling*, lalu digabung menjadi satu.

3.2.2 Preparasi Sampel

3.2.2.1 Preparasi Analisis *Whole Oil*

Untuk sampel *tarball*, sampel terlebih dahulu dilarutkan dalam *n*-pentana, lalu disaring dengan menggunakan kertas saring untuk memisahkan minyak dengan pengotor-pengotor yang melekat pada sampel seperti pasir-pasir atau batu-batuan. Selanjutnya sampel diuapkan untuk menghilangkan pelarutnya. Sampel yang telah murni dari pengotor ditimbang sejumlah $\pm 0,025$ g di dalam vial 2 mL. Sampel kemudian dilarutkan dengan *n*-pentana hingga 1 mL dan siap untuk dilakukan analisis dengan GC.

Untuk sampel *crude oil*, sampel langsung ditimbang sejumlah $\pm 0,025$ g di dalam vial 2 mL. Selanjutnya sampel dilarutkan dengan *n*-pentana hingga 1 mL dan siap untuk dianalisis dengan GC.

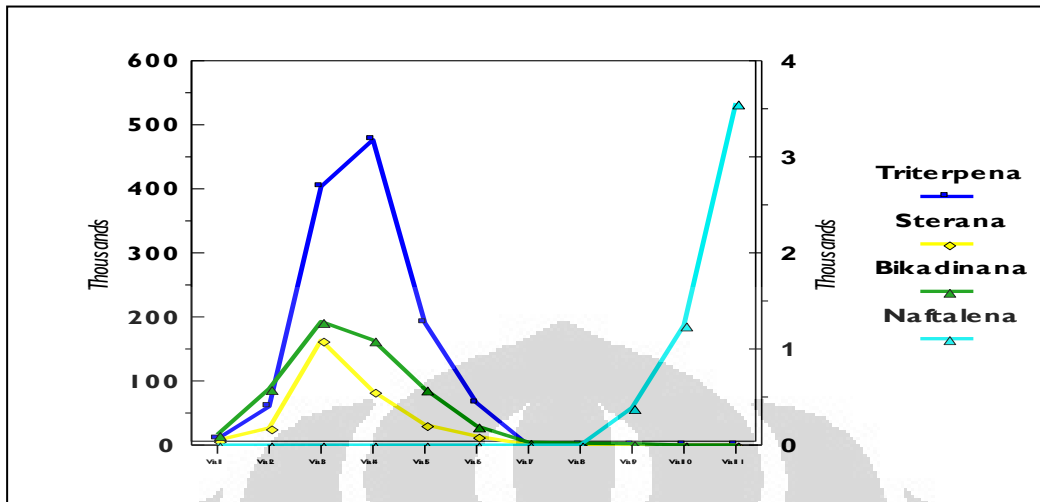
3.2.2.2 Preparasi Analisis Fraksi Saturat

Kolom yang akan digunakan terlebih dahulu dicuci dengan DCM dan dimasukkan dalam *annealing oven* dengan suhu 350 °C selama ± 1 jam. Pembuatan kolom pertama-tama dilakukan dengan menyumbat ujung kolom dengan kapas yang telah disterilkan dengan cara merendamnya dalam DCM kemudian dikeringkan. Selanjutnya sebanyak $\pm 0,7$ g silika direndam dalam *n*-pentana dan dimasukkan ke

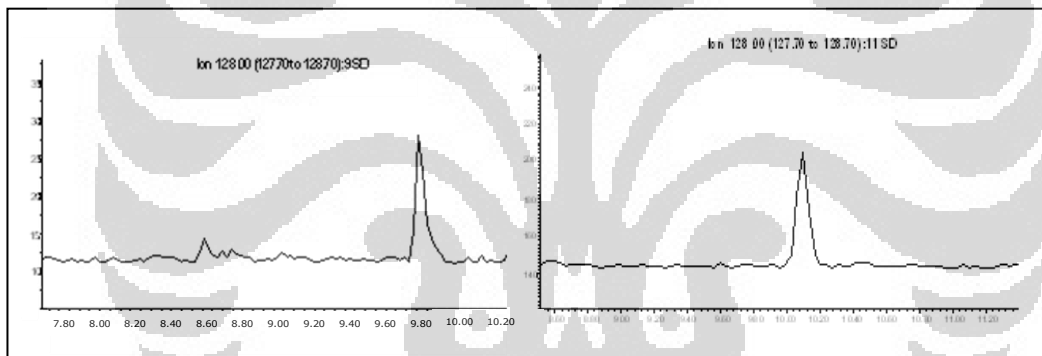
dalam kolom secara perlahan-lahan sedikit demi sedikit sambil dipadatkan hingga tidak ada rongga dalam kolom. Kolom siap digunakan.

Sebelum melakukan pemisahan fraksi-fraksi dalam sampel, terlebih dahulu dilakukan penghitungan *dead volume* untuk mengetahui volume total yang terdapat dalam kolom. Perhitungan *dead volume* dilakukan dengan melewati 1,5 mL *n*-pentana ke dalam kolom, *n*-pentana yang keluar dari kolom ditampung. Nilai *dead volume* diketahui dengan menghitung selisih volume *n*-pentana yang dimasukkan ke dalam kolom dengan volume *n*-pentana dalam tampungan. Nilai *dead volume* yang diperoleh dalam penelitian ini adalah 1 mL.

Setelah mengetahui nilai *dead volume* kolom selanjutnya dilakukan penentuan total volume maksimum yang akan digunakan untuk mengelusi seluruh fraksi saturat dalam sampel. Sejumlah ± 3 mg sampel *crude oil* yang telah dilarutkan dengan sedikit *n*-pentana dilewatkan ke dalam kolom, lalu ditambahkan 3 mL *n*-pentana (+ 1 mL DCM : *n*-pentana 1:4 v/v). Setiap 25 tetes fraksi yang keluar ditampung dalam vial 2 mL hingga 11 vial. Fraksi-fraksi dalam vial tersebut lalu dianalisis dengan GCMS. Selanjutnya dilakukan analisis untuk mengetahui pada vial ke berapa fraksi saturat telah habis terelusi, sehingga total volume maksimum yang digunakan untuk mengelusi seluruh fraksi saturat dapat diketahui.



Gambar 3.4 Grafik *cut-off* optimasi fraksionasi



Gambar 3.5 Kromatogram kelimpahan naftalena di dalam vial ke-9 (kiri) dan vial ke-11 (kanan)

Dari Gambar 3.2 di atas dapat dilihat kelimpahan triterpena (m/z 191) yang terelusi ternyata telah habis pada vial ke-7, di mana volume *n*-pentana yang telah ditambahkan adalah sebanyak 6 x 25 tetes (150 tetes). Sedangkan sterana (m/z 217) telah habis pada vial ke-8, dengan volume *n*-pentana yang telah ditambahkan sebanyak 7 x 25

tetes (175 tetes). Untuk bikadinana (m/z 369) ternyata habis pada vial ke-10, di mana volume n -pentana yang telah ditambahkan adalah sebanyak 9×25 tetes (225 tetes). Namun, fraksi aromatis naftalen (m/z 128) ternyata telah muncul pada vial ke-9, dengan volume n -pentana yang telah ditambahkan sebanyak 8×25 tetes (200 tetes), tetapi dengan kelimpahan yang sangat sedikit (Gambar 3.2, kiri). Sehingga dapat disimpulkan bahwa total volume n -pentana yang harus ditambahkan untuk mengelusi seluruh fraksi saturat dalam sampel adalah 225 tetes ($\pm 3 \times \text{dead volume}$).

Tahap preparasi berikutnya adalah fraksinasi. Sejumlah ± 3 mg sampel *crude oil* yang akan dianalisis dilarutkan dengan sedikit n -pentana lalu dilewatkan ke dalam kolom. Selanjutnya ditambahkan n -pentana sejumlah $3 \times \text{dead volume}$ (yang telah dihitung sebelumnya). Fraksi saturat ditampung dalam vial 5 mL dan diuapkan pelarutnya. Kemudian diambil cuplikan 1 mg fraksi saturat dalam 1 mL n -pentana ke dalam vial 2 mL. n -pentana kembali diuapkan, fraksi saturat lalu dilarutkan dalam iso-oktana hingga 1 mL dan siap untuk dianalisis dengan GCMS.

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Hasil Analisis

4.1.1 GC (*Gas Chromatography*)

Dari hasil analisis GC diperoleh nilai-nilai rasio Pr/Ph pada sampel *oil spills* dan *oil references* yang bervariasi dari 1,48 hingga 8,54. Untuk sampel-sampel OR-1, OR-2, OR-3, OR-4, OR-7 dan OS-A masing-masing mempunyai nilai rasio Pr/Ph sebesar 2,07, 2,43, 2,80, 1,48, 2,81 dan 2,54, yang artinya sampel-sampel tersebut sementara dapat diindikasikan bersumber dari batuan induk *marine* dengan lingkungan pengendapan oksik. Sedangkan untuk sampel-sampel OR-5, OR-6, OR-8, OR-9, OS-B, OS-C dan OS-D masing-masing mempunyai nilai rasio Pr/Ph sebesar 5,86, 3,03, 3,54, 7,75, 8,54, 3,20 dan 3,30, yang sementara dapat disimpulkan bahwa sampel-sampel tersebut berasal dari batuan induk *non-marine* dengan input material organik daerah *terrestrial* pada lingkungan pengendapan oksik. Namun, penggunaan rasio-rasio ini terbatas pada beberapa pengecualian, di antaranya untuk sampel-sampel dengan nilai kematangan termal yang rendah, rasio Pr/Ph tidak direkomendasikan untuk menggambarkan *paleoenvironment* (Volkman & Maxwell, 1986). Selain itu, sampel-sampel dengan nilai rasio Pr/Ph antara 0,8 sampai

2,5 tidak direkomendasikan menggunakan nilai rasio ini sebagai indikator *paleoenvironment* tanpa disertakan data lain yang menguatkan (Peters & Moldowan, 1993). Pengecualian lainnya yaitu rasio Pr/Ph ini menunjukkan nilai yang tidak valid untuk sampel yang telah mengalami biodegradasi pada daerah asiklik isoprenoid.

Table 4.1 Nilai rasio Pr/Ph sampel dan kemungkinan lingkungan pengendapan

Kode Sampel	Pr/Ph	Kemungkinan Lingkungan Pengendapan
OR-1	2,07	<i>Marine</i> , oksik
OR-2	2,43	<i>Marine</i> , oksik
OR-3	2,80	<i>Marine</i> , oksik
OR-4	1,48	<i>Marine</i> , oksik
OR-5	5,86	<i>Non-marine</i> , material organik terrestrial, oksik
OR-6	3,03	<i>Non-marine</i> , material organik terrestrial, oksik
OR-7	2,81	<i>Marine</i> , oksik
OR-8	3,54	<i>Non-marine</i> , material organik terrestrial, oksik
OR-9	7,75	<i>Non-marine</i> , material organik terrestrial, oksik
OS-A	2,54	<i>Marine</i> , oksik
OS-B	8,54	<i>Non-marine</i> , material organik terrestrial, oksik
OS-C	3,20	<i>Non-marine</i> , material organik terrestrial, oksik
OS-D	3,30	<i>Non-marine</i> , material organik terrestrial, oksik

Rasio Pr/Ph ini merupakan parameter kasar dan nilainya tidak dapat digunakan untuk membuat kesimpulan akhir mengenai suatu korelasi. Pada tahun 1987 ten Haven *et al.* menggambarkan bahwa sangat tidak mungkin membuat suatu kesimpulan valid berkaitan

dengan oksisitas lingkungan pengendapan hanya dari rasio individu Pr/Ph.

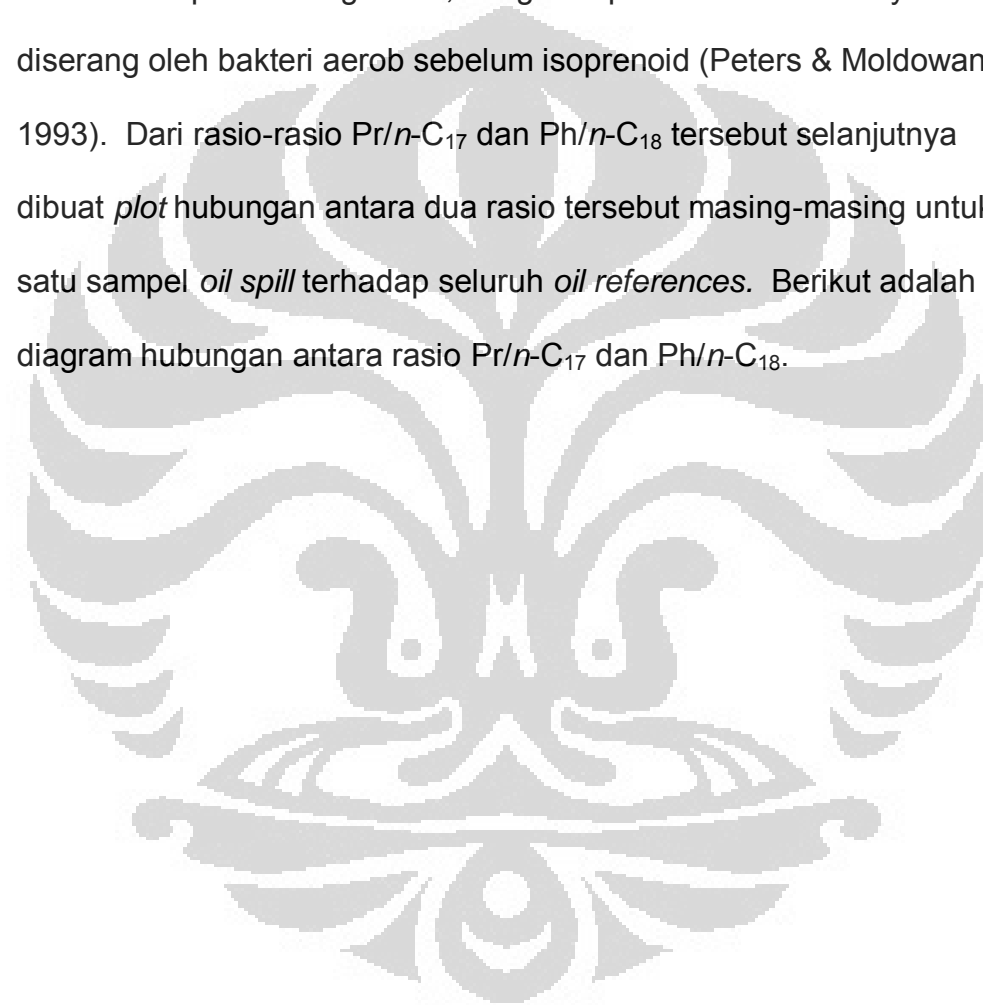
Dari hasil analisis sidikjari GC selanjutnya dapat diperoleh nilai-nilai rasio Pr/*n*-C₁₇ dan Ph/*n*-C₁₈, Nilai rasio Pr/*n*-C₁₇ dan Ph/*n*-C₁₈ dari masing-masing sampel terangkum dalam Tabel 4.3 berikut.

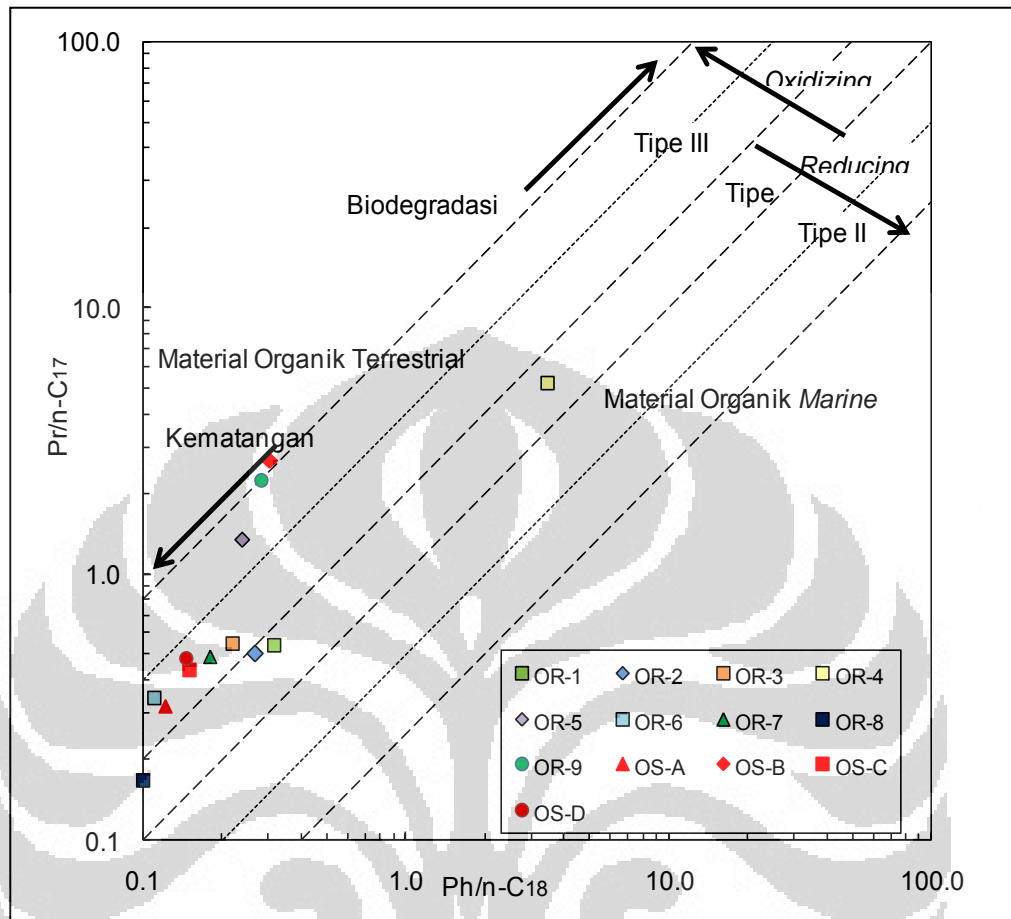
Tabel 4.2 Nilai rasio Pr/*n*-C₁₇ dan Ph/*n*-C₁₈ sampel *oil references* dan *oil spills*

Kode Sampel	Pr/ <i>n</i> -C ₁₇	Ph/ <i>n</i> -C ₁₈
OR-1	0,54	0,32
OR-2	0,50	0,26
OR-3	0,54	0,22
OR-4	5,19	3,46
OR-5	1,34	0,24
OR-6	0,34	0,11
OR-7	0,49	0,18
OR-8	0,17	0,07
OR-9	2,23	0,28
OS-A	0,31	0,12
OS-B	2,67	0,30
OS-C	0,44	0,15
OS-D	0,48	0,15

Pada tahun 1975 Lijmbach menyebutkan bahwa minyak-minyak yang berasal dari batuan yang terendapkan di bawah kondisi *open-water* menunjukkan nilai rasio Pr/*n*-C₁₇ kurang dari 0,5, sedangkan untuk minyak-minyak yang berasal dari tanah-rawa memiliki rasio lebih

besar dari 1. Namun, rasio-rasio ini juga menggunakan beberapa pengecualian. Salah satunya yaitu, nilai rasio $Pr/n-C_{17}$ dan $Ph/n-C_{18}$ ini akan semakin berkurang seiring dengan kenaikan kematangan termal minyak bumi. Rasio-rasio ini juga dipengaruhi oleh proses sekunder seperti biodegradasi, dengan n -paraffin secara menyeluruh diserang oleh bakteri aerob sebelum isoprenoid (Peters & Moldowan, 1993). Dari rasio-rasio $Pr/n-C_{17}$ dan $Ph/n-C_{18}$ tersebut selanjutnya dibuat *plot* hubungan antara dua rasio tersebut masing-masing untuk satu sampel *oil spill* terhadap seluruh *oil references*. Berikut adalah diagram hubungan antara rasio $Pr/n-C_{17}$ dan $Ph/n-C_{18}$.





Gambar 4.1 Diagram rasio Ph/n-C₁₈ vs Pr/n-C₁₇ oil spills dan oil references

Dari diagram hasil *plotting* antara Pr/n-C₁₇ dan Ph/n-C₁₈ tersebut dapat dilihat pola pendekatan korelasi berdasarkan derajat biodegradasi, input material organik dan kondisi lingkungan pengendapan.

Gambar 4.1 menunjukkan pola kecenderungan korelasi antara seluruh sampel *oil spills* dengan *oil references*. Untuk sampel OS-A terlihat pola kecenderungan korelasi dengan sampel OR-6, di mana

kedua sampel tersebut berasal dari material organik terrestrial yang berkontribusi pula dari material organik *marine* dengan tingkat kematangan kedua sampel yang relatif sama. Kedekatan ini dapat dijadikan asumsi sementara bahwa sampel OS-A berasal dari sampel OR-6 di Cekungan Sunda. Selanjutnya untuk sampel OS-B, terdapat pola kecenderungan korelasi dengan sampel OR-9, dengan material organik kedua sampel berasal dari daerah terrestrial dan tingkat kematangan yang relatif sama. Dari pola kedekatan tersebut dapat diasumsikan sementara bahwa sampel OS-B berasal dari sampel OR-9 di Cekungan Jawa Barat Utara. Dua sampel *oil spills* terakhir, OS-C dan OS-D, menunjukkan pola kecenderungan korelasi dengan sampel OR-7, dengan sumber material organik berasal dari daerah terrestrial yang berkontribusi pula dengan material organik *marine*. Kedekatan ini memberikan asumsi sementara bahwa kedua sampel *oil spill* ini berasal dari satu sumber yang sama, yaitu sampel OR-7 dari cekungan Sunda. Namun, asumsi-asumsi tersebut masih harus didukung oleh data dan informasi lainnya. Untuk menguatkan asumsi-asumsi tersebut selanjutnya dilakukan analisis lanjutan menggunakan sidikjari biomarker.

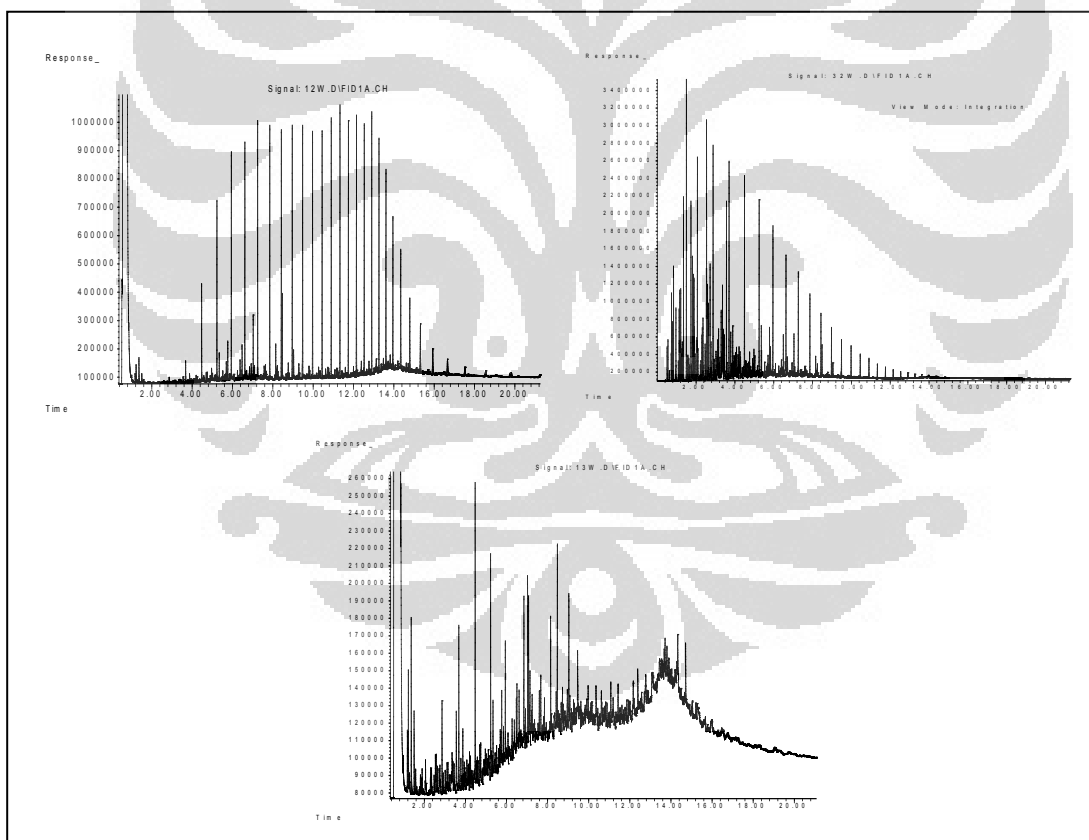
Dari analisis sidikjari GC secara umum dapat pula dilihat distribusi senyawa-senyawa *n*-paraffin di dalam sampel. Masing-masing sampel memperlihatkan pola penyebaran/distribusi berbeda-beda yang menunjukkan karakteristik dari sampel-sampel tersebut.

Distribusi *n*-paraffin menyediakan informasi mengenai *input* material organik sampel, proses sekunder yang dialami oleh sampel seperti biodegradasi dan kematangan termal (Peters & Moldowan, 1993). Lebih jauh lagi beberapa hal tersebut selanjutnya dijadikan pendekatan dalam korelasi minyak dengan minyak (*oil to oil correlation*).

Dari hasil analisis dengan GC pada kromatogram Lampiran 5-17 dapat dilihat pola distribusi bimodal dan unimodal dari *n*-paraffin yang dapat menggambarkan perkiraan tingkat kematangan termal dan pola distribusi *n*-paraffin pada sampel-sampel yang telah mengalami biodegradasi. Pada kromatogram sampel OR-3, OR-5, OR-6, OR-7 dan OR-9, pola distribusi dari *n*-paraffin pada sampel-sampel tersebut adalah bimodal, yang artinya sampel-sampel minyak tersebut dapat dikatakan kurang *mature* (tingkat kematangannya rendah).

Selanjutnya, untuk sampel-sampel OR-1 dan OR-2 memiliki pola penyebaran *n*-paraffin yang unimodal, di mana sampel-sampel minyak tersebut diperkirakan telah mencapai tingkat kematangan yang cukup. Hal ini ditandai dengan pecahnya beberapa *n*-paraffin dengan berat molekul yang tinggi selama pematangan. Untuk sampel-sampel *oil spill* tidak dapat ditentukan tingkat kematangannya melalui pola distribusi *n*-paraffin yang tampak pada hasil kromatogram GC, karena sampel-sampel *oil spill* kemungkinan besar telah mengalami proses *weathering*, seperti evaporasi dan biodegradasi, yang menyebabkan

senyawa-senyawa *low molecular weight* hilang. Untuk sampel-sampel minyak yang telah mengalami biodegradasi dapat dilihat pada kromatogram sampel OR-4 dan OR-8. Pada kedua sampel tersebut sebagian besar *n*-paraffin yang terkandung dalam sampel telah hilang akibat aktivitas biodegradasi. Namun untuk senyawa-senyawa asiklik isoprenoid yaitu pristana dan fitana masih dapat teramati cukup jelas. Sehingga tingkat biodegradasi yang dialami oleh sampel-sampel tersebut masih tergolong ringan.



Gambar 4.2 Contoh kromatogram *n*-paraffin bimodal (atas kiri), unimodal (atas kanan) dan terbiodegradasi (bawah)

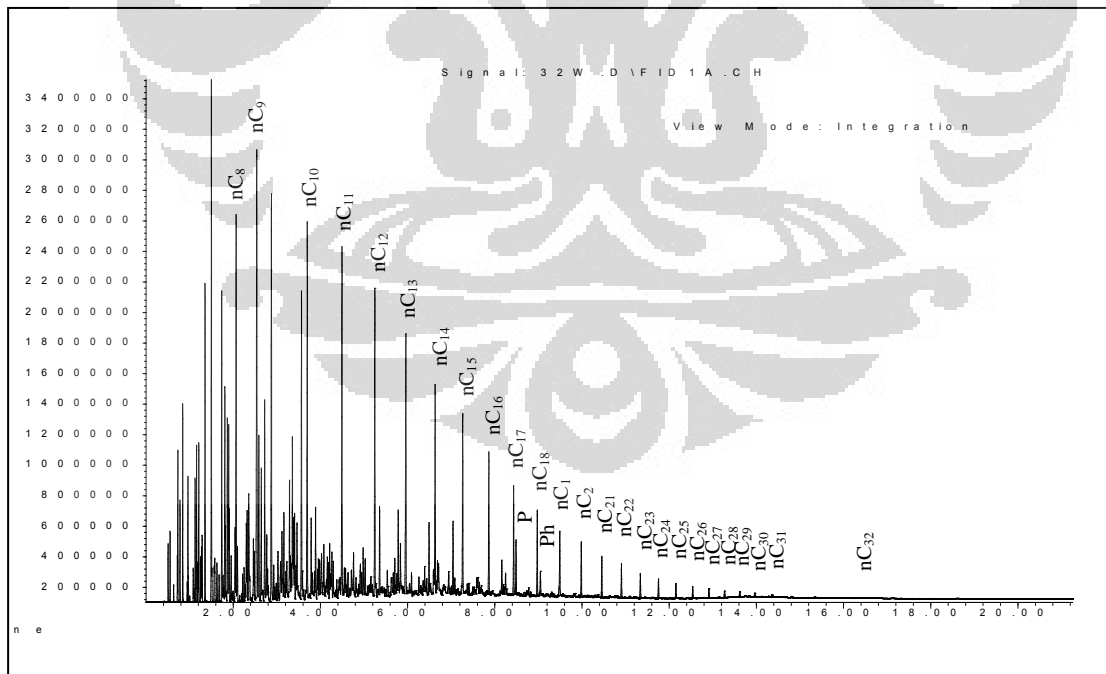
Tabel 4.3 Tingkat perubahan komposisi molekular minyak dengan penambahan tingkat biodegradasi (Hunt, 1996)

Tingkat	Perubahan Komposisi	Tingkat Biodegradasi
1	<i>n</i> -alkana C ₁ sampai C ₁₅ berkurang	Minor
2	Lebih dari 90% <i>n</i> -alkana hilang	Ringan
3	Iso-alkana, termasuk isoprenoid, berkurang. Alkil sikloheksana dan alkil benzena hilang	Moderat
4	Alkana isoprenoid dan metilnaftalena hilang	Moderat
5	C ₁₄ -C ₁₆ alkana bisiklik hilang	Ekstensif
6	Mungkin terbentuk 25-norhopana, sterana berkurang	Berat
7	Sterana hilang, diasterana tidak dipengaruhi	Berat
8	Hopana berkurang	Sangat berat
9	Hopana hilang, diasterana berkurang. Oleanana, trisiklik terpena dan aromatik steroid belum terbiodegradasi	Hebat
10	Diaasterana dan trisiklik terpena hancur, aromatik steroid berkurang, forfirin vanadium masih ada	Ekstrim

Kelimpahan relatif dari n -paraffin dengan nomor karbon ganjil dan genap dapat digunakan untuk memperoleh estimasi kasar dari kematangan termal minyak bumi (Peters & Moldowan, 1993).

Pengukuran ini diwakili oleh nilai CPI (*Carbon Preference Index*), yang dapat dihitung menggunakan kalkulasi sabagai berikut:

$$\text{CPI} = \frac{\left[\frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34}} + \frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32}} \right]}{2} \quad (\text{Bray dan Evans, 1961})$$



Gambar 4.3 Contoh kromatogram hasil analisis GC

Nilai-nilai CPI dari seluruh sampel terangkum dalam Tabel 4.4 berikut.

Tabel 4.4 Nilai CPI *oil references* dan *oil spills*

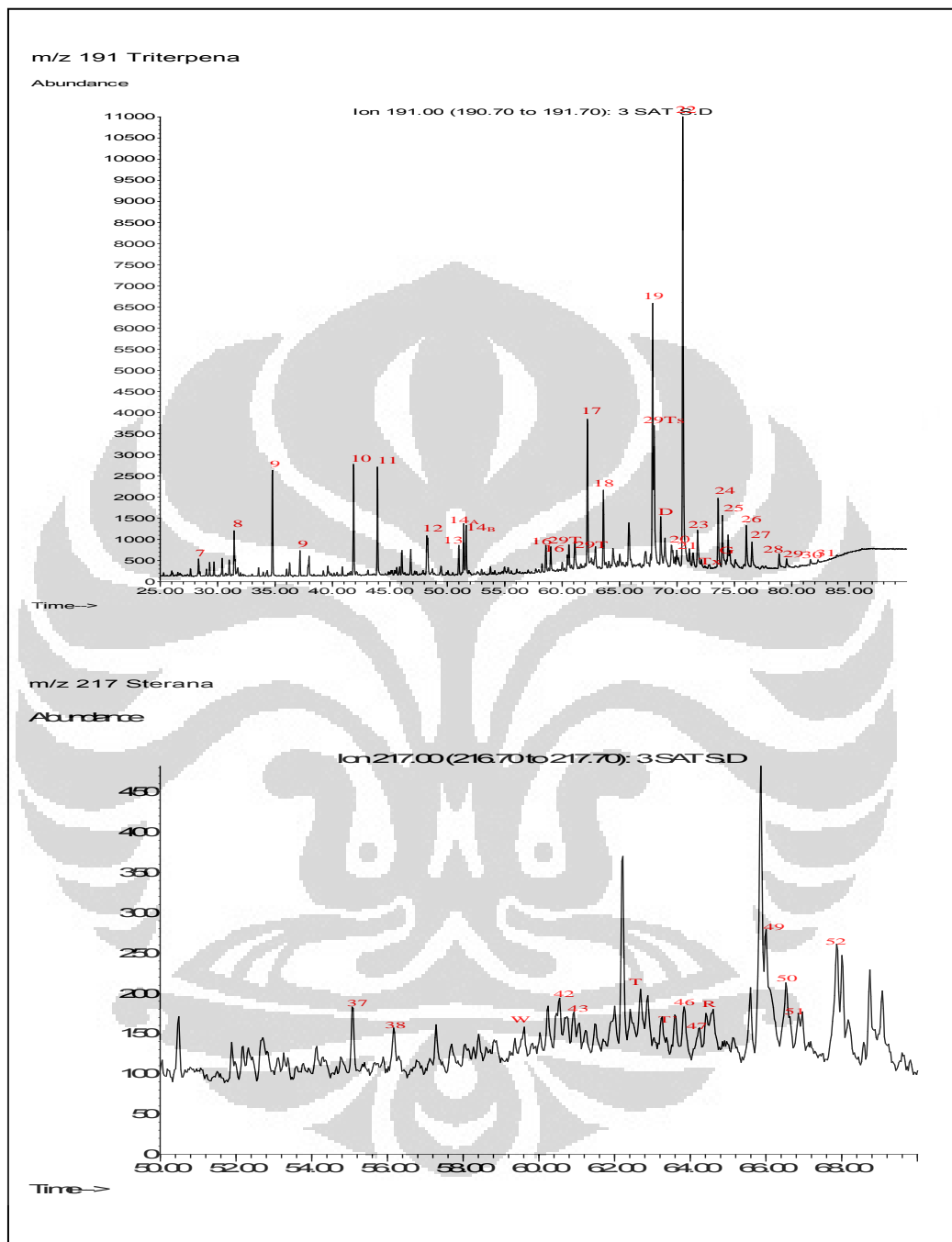
Kode Sampel	CPI
OR-1	1,07
OR-2	1,11
OR-3	1,07
OR-4	-
OR-5	1,17
OR-6	1,06
OR-7	1,08
OR-8	-
OR-9	1,14
OS-A	1,09
OS-B	1,12
OS-C	1,14
OS-D	0,81

Dari hasil analisis nilai-nilai CPI dalam sampel baik sampel-sampel *oil references* maupun *oil spills* menunjukkan nilai sedikit lebih besar tetapi mendekati 1,0, yang artinya sampel-sampel tersebut diperkirakan telah memiliki kematangan termal yang cukup. Namun nilai CPI ini tidak dapat digunakan untuk sampel-sampel *oil spill*, karena *low molecular weight* pada *oil spill* kemungkinan besar telah hilang akibat proses sekunder (*weathering*), sehingga nilai-nilai rasio CPI menjadi tidak valid.

4.1.2 GCMS (*Gas Chromatography-Mass Spectrometry*)

Setelah melakukan analisis sidikjari GC maka langkah selanjutnya adalah melakukan analisis lanjutan sidikjari biomarker pada fraksi saturat dengan menggunakan GCMS. Informasi ini selanjutnya akan digunakan dalam membuat kesimpulan akhir dari studi korelasi.

Analisis biomarker dalam fraksi saturat diawali dengan identifikasi senyawa-senyawa biomarker dalam fraksi tersebut menggunakan *Gas Chromatography- Mass Spectrometry*. Pertama-tama molekul diionisasi dengan elektron berenergi tinggi menghasilkan kation radikal. Selanjutnya kation radikal tersebut difragmentasi menjadi fragmen kation dan fragmen radikal. Fragmen kation inilah yang diamati oleh spektrometer massa, sedangkan fragmen radikal tidak dideteksi. Pemutusan ikatan (fragmentasi) ini tidak terjadi secara acak melainkan berdasarkan kecenderungannya untuk membentuk fragmen yang paling stabil, yang menghasilkan spektrum massa yang menunjukkan massa molekul dan massa fragmen dari molekul (Morrison & Murphy, 2006). Analisis sidikjari biomarker dalam studi korelasi ini diamati menggunakan m/z 191 untuk triterpena dan m/z 217 untuk sterana.



Gambar 4.4 Contoh kromatogram hasil analisis GCMS triterpene (m/z 191) dan sterana (m/z 217)

Dalam analisis ini digunakan rasio-rasio dari 14 parameter umum biomarker yang memberikan kontribusi pada karakteristik minyak. Parameter-parameter tersebut antara lain C_{21}/C_{23} trisiklik terpena, $C_{24}\text{-Te}/C_{26}$ trisiklik terpena, C_{25}/C_{26} trisiklik, trisiklik/hopana, C_{29}/C_{30} -hopana, bikadinana (W)/ C_{30} -hopana, bikadinana (T)/ C_{30} -hopana, C_{35} -homohopana, oleanana/ C_{30} -hopana, disterana/sterana, $\alpha\beta C_{27}$ -sterana, $\alpha\beta C_{28}$ -sterana, $\alpha\beta C_{29}$ -sterana dan sterana/hopana. Parameter-parameter ini memberikan informasi mengenai pengaruh sumber dan lingkungan pengendapan. Dari rasio-rasio biomarker ini selanjutnya akan dilakukan pendekatan statistik melalui *plotting* dalam bentuk beberapa diagram untuk mempermudah melihat adanya suatu korelasi antara sampel *oil spill* dengan *oil references*.

Data rasio-rasio biomarker hasil analisis fraksi saturat dengan GCMS tertera pada Tabel 4.5 berikut.

Tabel 4.5 Data rasio biomarker oil references dan oil spills

RASIO BIOMARKER	SAMPEL													
	OR-1	OR-2	OR-3	OR-4	OR-5	OR-6	OR-7	OR-8	OR-9	OS-A	OS-B	OS-C	OS-D	
C21/C23 Trisiklik	0.48	1.20	0.91	0.88	0.98	0.91	0.92	0.93	1.18	0.76	1.21	0.85	0.89	
C24 TE/C26 Trisiklik	0.32	0.61	0.62	1.14	5.39	1.25	1.15	2.18	10.73	1.51	0.58	1.51	1.66	
C25/C26 Trisiklik	0.26	0.34	0.34	0.27	0.30	0.35	0.22	0.11	1.02	0.54	1.08	0.34	0.45	
Trisiklik/ Hopana	0.09	1.29	0.48	0.47	0.19	0.24	0.23	0.53	0.29	0.26	0.07	0.24	0.23	
C29/ C30 Hopana	0.36	0.56	0.51	0.63	0.56	0.65	0.60	0.48	0.60	0.66	0.57	0.61	0.59	
Bikadimana W/C30 Hopana	0.15	0.23	0.002	0.02	0.14	0.01	0.01	0.02	0.56	0.01	0.46	0.01	0.01	
Bikadimana T/C30 Hopana	2.30	0.59	0.01	0.03	0.20	0.01	0.01	0.07	0.66	0.01	0.10	0.01	0.01	
C35 Homohopana	1.38	2.08	1.83	1.87	1.67	2.00	1.81	1.86	1.86	2.34	0.03	2.00	3.88	
Oleanana/C30 Hopana	0.19	2.02	0.02	0.06	0.28	0.02	0.04	0.06	0.17	0.02	0.23	0.02	0.03	
Diasterana/Sterana	0.17	0.93	0.25	0.19	0.25	0.58	0.44	1.60	0.25	0.71	0.07	0.62	0.84	
$\alpha\beta$ C ₂₇ Sterana	13	29	32	20	10	37	39	29.03	10	41	9.06	42	40	
$\alpha\beta$ C ₂₈ Sterana	70	36	29	30	35	31	28	38.71	35	32	16.39	28	30	
$\alpha\beta$ C ₂₉ Sterana	17	36	39	50	55	32	33	32.26	55	28	74.55	30	29	
Sterana/Hopana	0.06	0.16	0.02	0.06	0.10	0.02	0.03	0.02	0.16	0.02	0.05	0.03	0.02	

Rasio $C_{24} \text{ Te}/C_{26}$ trisiklik digunakan untuk membedakan minyak bumi berdasarkan jenis batuan induknya, yaitu batuan induk karbonat atau batuan induk serpih non karbonat. Dari hasil analisis, nilai-nilai rasio pada sampel-sampel OR-1, OR-2, OR-3 dan OS-B mengindikasikan bahwa sampel-sampel tersebut berasal dari batuan induk serpih. Sedangkan kesembilan sampel sisanya, yaitu OR-4, OR-5, OR-6, OR-7, OR-8, OR-9 memperlihatkan nilai-nilai rasio yang menunjukkan asumsi bahwa sampel-sampel tersebut berasal dari batuan induk yang diperkirakan berasosiasi dengan batuan karbonat.

Rasio C_{25}/C_{26} trisiklik digunakan untuk membedakan kondisi lingkungan pengendapan *marine* dan *non-marine*. Dari hasil analisis, diperoleh nilai-nilai rasio C_{25}/C_{26} untuk seluruh sampel adalah lebih kecil dari 1,00, kecuali untuk sampel OS-B yang memiliki nilai rasio C_{25}/C_{26} di atas 1,00 yaitu 1,08. Sehingga dapat diindikasikan bahwa seluruh sampel *oil spills* dan *oil references* berasal dari lingkungan pengendapan *non-marine* yang berasosiasi dengan lingkungan lakustrin, kecuali sampel OS-B yang diindikasikan berasal dari lingkungan pengendapan *marine*.

Rasio trisiklik/hopana merupakan parameter sumber yang membandingkan kumpulan bakteri atau lipid alga (trisiklik) dengan spesies prokariotik yang berbeda (hopana). Dari hasil analisis, diperoleh rasio trisiklik/hopana pada seluruh sampel dengan nilai $< 1,00$, kecuali untuk sampel OR-2, dengan nilai rasio 1,29. Nilai rasio trisiklik/hopana yang tinggi

ini diprediksi disebabkan karena tingkat kematangan sampel *oil reference* ini lebih tinggi dibanding sampel-sampel lainnya, karena pada tingkat kematangan yang lebih tinggi trisiklik terpena lebih banyak dihasilkan dari kerogen (Neto *et al.*, 1982; Peters *et al.*, 1990). Akibatnya rasio trisiklik/hopana pun meningkat.

Salah satu karakteristik di sebagian besar minyak *Tertiary* dari Asia Tenggara adalah kehadiran biomarker tumbuhan *Angiosperma* seperti oleanana dan resin tumbuhan tingkat tinggi indikator daerah terrestrial, bikadinana. Dari hasil analisis, seluruh sampel menunjukkan nilai oleanana dan bikadinana yang relatif rendah terhadap C₃₀ hopana, kecuali untuk sampel OR-1. Keempat sampel OS-A, OS-B, OS-C dan OS-D memiliki nilai-nilai rasio oleanana dan bikadinana relatif terhadap hopana yang mendekati *oil references* berturut-turut OR-6, OR-9 dan OR-7.

C₃₅-homohopana digunakan membedakan minyak bumi berdasarkan jenis batuan induknya, yaitu batuan induk karbonat atau batuan induk serpih. Dari hasil analisis, nilai-nilai rasio C₃₅-homohopana untuk sampel-sampel *oil spills* dan *oil references* lebih besar dari 1,00, kecuali untuk sampel OS-B. Nilai-nilai ini menunjukkan asumsi sementara bahwa seluruh sampel tersebut berasal dari batuan induk karbonat, kecuali untuk *oil spills* OS-B yang diindikasikan berasal dari batuan induk serpih.

Rasio diasterana/sterana secara umum digunakan untuk membedakan minyak bumi yang berasal dari batuan induk miskin lempung terhadap batuan klastik dari unsur karbonat. Nilai rasio diasterana/hopana yang diperoleh dari

hasil analisis untuk seluruh sampel adalah di bawah 1,00, kecuali untuk sampel OR-8, yaitu 1,60. Nilai rasio diasterana/sterana yang kurang dari 1,00 ini menunjukkan bahwa untuk seluruh sampel *oil references* dan *oil spills* mengandung batuan induk yang miskin lempung dengan kondisi lingkungan pengendapan yang anoksik. Sedangkan sampel OR-8 mengandung batuan induk dengan lempung yang melimpah (Peters & Moldowan, 1993). Nilai rasio diasterana/sterana yang lebih tinggi pada sampel OR-8 kemungkinan disebabkan oleh 2 (dua) hal, yaitu kematangan termal yang tinggi (Seifert & Moldowan, 1978) dan tingkat biodegradasi yang tinggi (Peters & Moldowan, 1993). Tingkat kematangan termal yang tinggi menyebabkan perubahan steroid menjadi prekursor diasteran. Sebelumnya hasil sidikjari GC memperlihatkan sampel OR-8 telah mengalami biodegradasi. Biodegradasi ini dapat menyebabkan sterana terdestruksi, sedangkan diasterana lebih stabil dan lebih tahan terhadap biodegradasi termal dibandingkan dengan sterana. Akibat kedua hal tersebut, maka kelimpahan diasterana meningkat, sehingga nilai rasio diasterana/sterana pun menjadi lebih tinggi.

Kelimpahan $\alpha\beta$ C₂₉-sterana yang lebih besar dari $\alpha\beta$ C₂₇-sterana pada sampel OR-1, OR-2, OR-3, OR-4, OR-5, OR-8, OR-9 dan OS-B mengindikasikan bahwa sampel-sampel tersebut berasal dari batuan induk serpih. Sedangkan kelima sampel sisanya, OR-1, OR-8, OS-A, OS-C dan OS-D menunjukkan kelimpahan $\alpha\beta$ C₂₇-sterana yang lebih besar dari $\alpha\beta$ C₂₉-sterana, artinya kelima sampel tersebut diasumsikan berasal dari batuan

induk karbonat. Kelimpahan $\alpha\beta$ C₂₈-sterana yang tinggi pada sampel OR-1 dan OR-8 mengindikasikan input material organik berasal dari daerah *marine*. Sedangkan kelimpahan $\alpha\beta$ C₂₈-sterana yang rendah pada sampel OR-3, OR-6, OR-7 dan OS-C mengindikasikan input material organik berasal dari daerah lakustrin dengan kontribusi terbesar dari alga. Selanjutnya untuk sampel-sampel OR-3, OR-4, OR-5, OR-9 dan OS-B dapat diasumsikan berasal dari material organik daerah *terrestrial* dengan kontribusi dari tumbuhan tingkat tinggi.

Rasio sterana/hopana digunakan sebagai indikator untuk menentukan jenis batuan induk minyak bumi, yaitu batuan induk karbonat atau batuan induk serpih. Dari hasil analisis, diperoleh nilai rasio sterana/hopana untuk seluruh sampel adalah kurang dari 1,00, artinya seluruh sampel dapat diindikasikan berasal dari batuan induk karbonat dan memiliki input material organik yang berasal dari daerah *terrestrial*, dengan kontribusi tumbuhan tingkat tinggi, terutama daerah lakustrin, dengan kontribusi terbesar berasal dari alga.

Dari hasil analisis berdasarkan rasio-rasio biomarker tersebut, secara umum dapat disimpulkan karakteristik dari masing-masing *oil references* dan *oil spills* yang diperoleh dengan menggabungkan hasil analisis beberapa parameter yang dominan sebagai berikut.

Tabel 4.6 Karakteristik biomarker sampel *oil spills* dan *oil references*

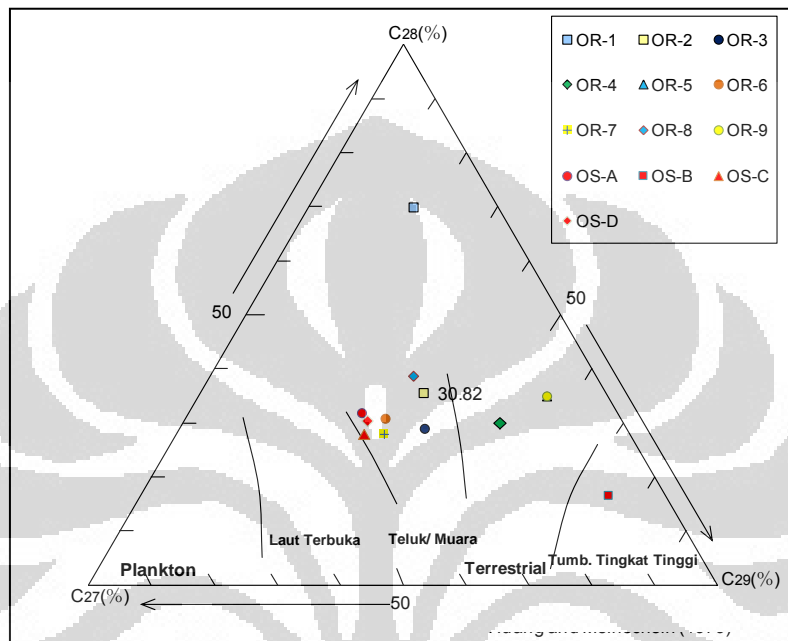
SAMPEL	KARAKTERISTIK
Oil References	
OR-1	Material organik <i>marine</i> , batuan induk serpih-kaya lempung, kondisi pengendapan anoksik
OR-2	Material organik terestrial (lakustrin), batuan induk serpih-kaya lempung, kondisi pengendapan anoksik
OR-3	Material organik terestrial, batuan induk serpih-kaya lempung, kondisi pengendapan anoksik
OR-4	Material organik terestrial, batuan induk serpih-kaya lempung, kondisi pengendapan anoksik
OR-5	Material organik terestrial, batuan induk serpih-kaya lempung, kondisi pengendapan anoksik
OR-6	Material organik terestrial (lakustrin), batuan induk karbonat-miskin lempung, kondisi pengendapan anoksik
OR-7	Material organik terestrial (lakustrin), batuan induk karbonat-miskin lempung, kondisi pengendapan anoksik
OR-8	Material organik <i>marine</i> , batuan induk serpih-kaya lempung, kondisi pengendapan anoksik
OR-9	Material organik terestrial, batuan induk serpih-kaya lempung, kondisi pengendapan anoksik
Oil Spills	
OS-A	Material organik terestrial (lakustrin), batuan induk karbonat-miskin lempung, kondisi pengendapan anoksik
OS-B	Material organik terestrial, batuan induk serpih-kaya lempung, kondisi pengendapan anoksik
OS-C	Material organik terestrial (lakustrin), batuan induk karbonat-miskin lempung, kondisi pengendapan anoksik
OS-D	Material organik terestrial (lakustrin), batuan induk karbonat-miskin lempung, kondisi pengendapan anoksik

4.2 Korelasi *Oil Spills* dengan *Oil References*

Hasil dari analisis nilai-nilai rasio biomarker yang telah dijelaskan sebelumnya selanjutnya digunakan untuk membuat korelasi antara *oil spills* dan *oil references* melalui *plotting* antara beberapa rasio-rasio biomarker dalam beberapa diagram.

Kelimpahan relatif sterana- C_{27} , C_{28} , dan C_{29} menunjukkan distribusi jumlah karbon dari sterol di dalam material organik batuan induk minyak (Mackenzie *et al.*, 1983b; Moldowan *et al.*, 1985). Distribusi hidrokarbon sterana menggambarkan lingkungan pengendapan dari material organik yang memberikan kontribusi

terhadap minyak. Distribusi dari *oil references* dan *oil spills* dengan dapat digambarkan sebagai berikut.

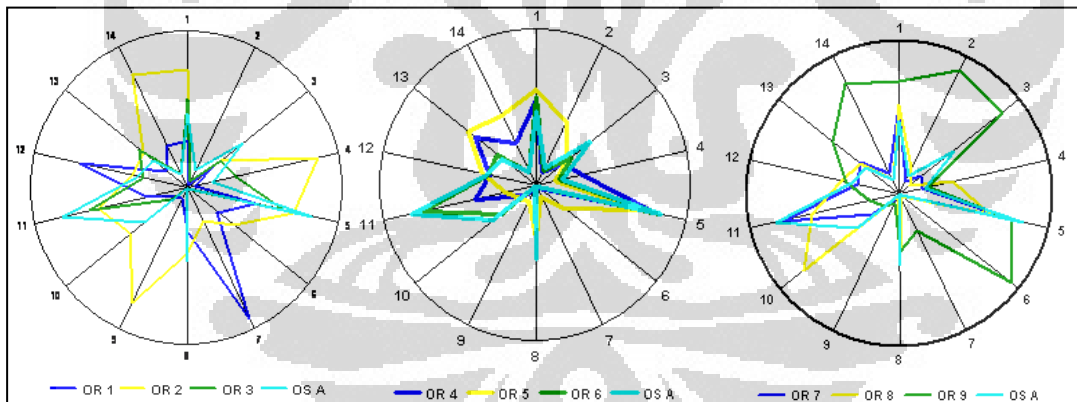


Gambar 4.5 Diagram kelimpahan C_{27} , C_{28} dan C_{29} -sterana *oil spills* dan *oil references*

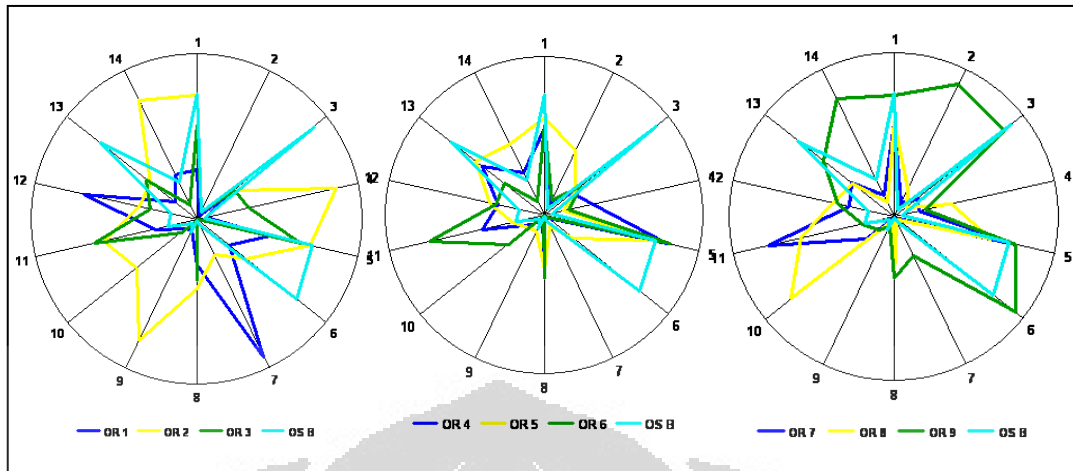
Dari Gambar 4.5 dapat dilihat kelimpahan sterana- C_{27} , C_{28} , dan C_{29} antara *oil spills* dan *oil references*. Pola distribusi sterana- C_{27} , C_{28} , dan C_{29} merepresentasikan kecenderungan korelasi antara *oil spills* dengan *oil references* berdasarkan lingkungan pengendapan material organik sumber. Pola distribusi dari diagram pada Gambar 4.5 tersebut memperlihatkan sampel-sampel OS-A, OS-C dan OS-D dan OR-1, OR-2, OR-3, OR-6, OR-7, OR-8, berada daerah lingkungan pengendapan yang sama, yaitu sekitar teluk atau muara hingga

terrestrial. Sedangkan untuk sampel OS-B berada pada daerah lingkungan pengendapan yang sama dengan OR-4, OR-5 dan OR-9, yaitu pada daerah terrestrial dengan kemungkinan besar kontribusi dari tumbuhan tingkat tinggi.

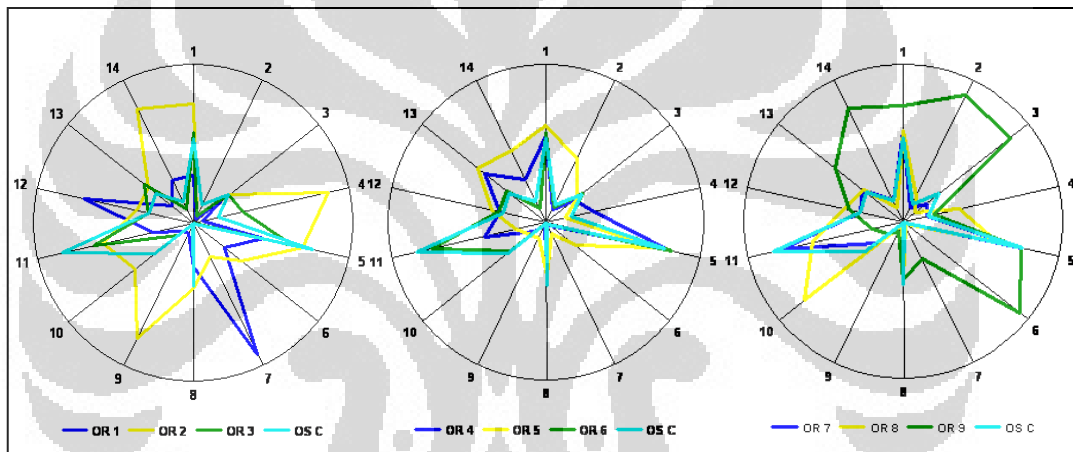
Selanjutnya dari keempat belas parameter yang tertera pada Tabel 4.5 dibuat *plotting* antara *oil spills* dengan *oil references* dalam suatu diagram bintang untuk merepresentasikan korelasi keseluruhan antara sampel-sampel *oil spills* dan *oil references*. Berikut adalah diagram bintang hasil *plotting* menggunakan keempat belas parameter tersebut.



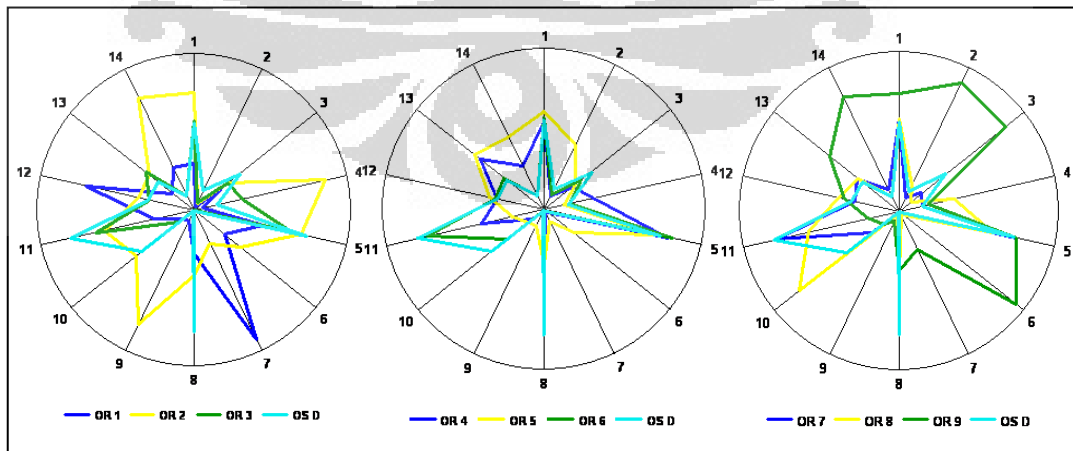
Gambar 4.6 Diagram bintang korelasi ilustrasi OS-A dengan *oil references*



Gambar 4.7 Diagram bintang ilustrasi korelasi OS-B dengan *oil references*



Gambar 4.8 Diagram bintang ilustrasi korelasi OS-C dengan *oil references*



Gambar 4.9 Diagram bintang ilustrasi korelasi OS-D dengan *oil references*

Dari Gambar 4.6 (tengah) dapat dilihat pola distribusi nilai-nilai keempat belas rasio biomarker yang menggambarkan pola identik antara sampel OS-A dengan OR-6. Kemiripan ini dapat dijadikan kesimpulan bahwa sampel OS-A memiliki korelasi positif dengan sampel OR-6, artinya sampel OS-A berasal dari *well* OR-6 yang berada pada cekungan Sunda.

Pada Gambar 4.7 (kanan), pola distribusi nilai-nilai keempat belas rasio biomarker pada OS-B ternyata tidak menunjukkan pola yang identik terhadap seluruh *oil references*. Namun dari hasil analisis sebelumnya, seperti pada *plotting* diagram kelimpahan C_{27} , C_{28} dan C_{29} -sterana serta kedekatan nilai beberapa rasio menunjukkan bahwa kemungkinan terbesar OS-B berasal dari OR-9. Ketidakcocokan hasil analisis sebelumnya dengan penggambaran diagram bintang ini diprediksi disebabkan karena sampel OR-9 dianggap tidak mewakili atau disebabkan adanya campuran minyak dari sumber lain yang menyebabkan perbedaan yang cukup signifikan terhadap analisis sidikjari biomarker pada sampel *oil reference* maupun *oil spill* tersebut.

Selanjutnya untuk dua sampel *oil spill* yang terakhir, yaitu OS-C dan OS-D, seperti yang ditampilkan pada Gambar 4.8 (kanan) dan 4.9 (kanan), kedua sampel tersebut menunjukkan korelasi positif dengan satu sumber, yaitu sampel OR-7. Hal ini dapat dilihat dari pola distribusi rasio-rasio biomarker yang identik di antara ketiganya.

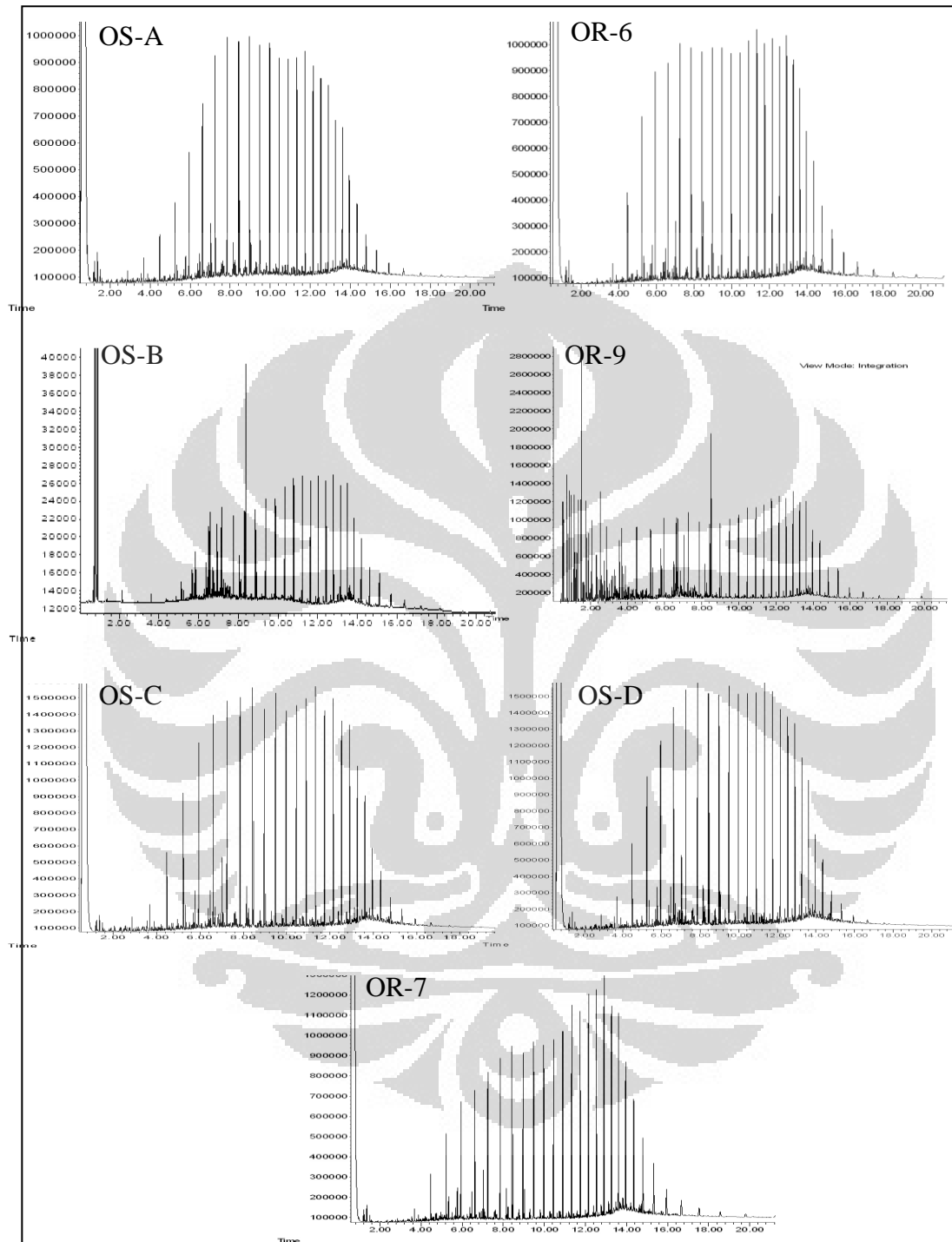
Sehingga dapat disimpulkan bahwa sampel OS-C dan OS-D berasal dari *well* OR-7 yang berada di cekungan Sunda.

Dari hasil *plotting* diagram bintang tersebut, dapat disimpulkan bahwa terdapat 3 (tiga) korelasi positif antara *oil spill* dengan *oil reference*, yaitu *oil spill* OS-A dengan OR-6, OS-B dengan OR-9 (dengan kemungkinan input dari sumber lain) dan OS-C serta OS-D dengan OR-7 (Tabel 4.7).

Korelasi keempat *oil spill* tersebut dapat pula dilihat dari pola kromatogram hasil analisis GC yang masing-masing menunjukkan pola distribusi yang ternyata juga identik. Perbandingan antara keempat *oil spills* dengan ketiga sumber *oil references* dapat dilihat pada Gambar 4.10.

Tabel 4.7 Kesimpulan korelasi *oil spills* dengan *oil references*

Korelasi Sampel <i>Oil Spill</i> dengan <i>Oil Reference</i>	Karakteristik
OS-A → OR-6	Material organik terrestrial (lakustrin), batuan induk karbonat-miskin lempung, kondisi pengendapan anoksik
OS-B → OR-9	Material organik terrestrial, batuan induk serpih-kaya lempung, kondisi pengendapan anoksik
OS-C → OR-7	Material organik terrestrial (lakustrin), batuan induk karbonat-miskin lempung, kondisi pengendapan anoksik
OS-D → OR-7	Material organik terrestrial (lakustrin), batuan induk karbonat-miskin lempung, kondisi pengendapan anoksik



Gambar 4.10 Hasil kromatogram GC korelasi OS-A dengan OR-6, OS-B dengan OR-9, OS-C dan OS-D dengan OR-7

Korelasi akhir hasil analisis ini kemudian dapat dijadikan dasar dalam memprediksi skenario pencemaran minyak yang terjadi melalui mekanisme pencemaran, dalam hal ini adalah kasus *oil spill* yang terjadi di sekitar Laut Jawa.

4.3 Skenario Pencemaran Minyak Bumi di sekitar Laut Jawa

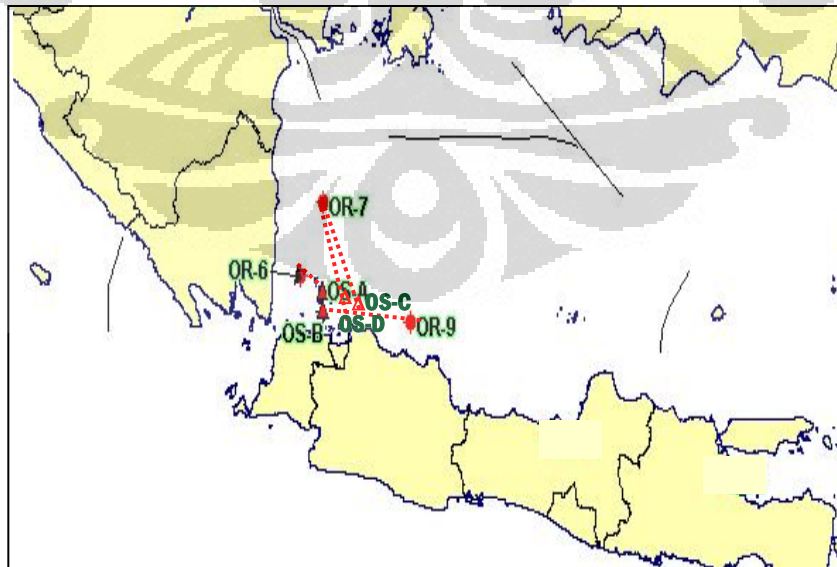
Skenario pencemaran minyak bumi yang terjadi di sekitar Laut Jawa dapat memberikan informasi mengenai prediksi/kemungkinan jarak migrasi yang ditempuh oleh *oil spill*, pola migrasi *oil spill* dan pengaruh lingkungan terhadap migrasi *oil spill*.

Untuk kasus tumpahan minyak OS-A yang berlokasi di Pulau Bira Besar, Kepulauan Seribu, melalui analisis studi sidikjari biomarker keseluruhan, telah diamati bahwa tumpahan tersebut memiliki korelasi positif dengan OR-6, atau dengan kata lain sampel *oil spill* tersebut kemungkinan berasal dari OR-6 yang berada di Cekungan Sunda. Berdasarkan data dari *Map Info* jarak antara Pulau Bira Besar dengan lokasi OR-6 adalah $\pm 39,5$ km, artinya tumpahan minyak tersebut dapat diperkirakan hanya berasal dari kegiatan produksi minyak di platform *offshore* yang kurang terkelola dengan baik, kemudian akibat aktivitas arus laut terbawa hingga menuju daratan/pantai, dalam kasus ini yaitu Pulau Bira Besar di Kepulauan Seribu.

Untuk kasus tumpahan minyak OS-B, yang berlokasi di Pulau Pramuka, Kepulauan Seribu, telah diamati pula bahwa tumpahan tersebut diduga berasal dari OR-9 yang berada pada cekungan Jawa Barat Utara. Jarak antara lokasi tercemar (Pulau Pramuka) dengan sumber pencemar (OR-9), yaitu $\pm 151,2$ km, dapat memberikan prediksi bahwa tumpahan minyak tersebut dapat terjadi akibat 2 (dua) kemungkinan. Pertama, tumpahan minyak tersebut berasal dari aktivitas produksi minyak di platform *offshore* yang kurang tertangani dengan baik, lalu terjadi migrasi akibat terbawa arus laut, angin dan aktivitas lingkungan lainnya, kemudian terbawa hingga menuju daratan/pantai, dalam kasus ini adalah Pulau Pramuka. Selanjutnya dalam perjalanan menuju Pulau Pramuka terdapat kemungkinan tumpahan minyak tersebut tercampur dengan minyak dari sumber lain. Kemungkinan kedua adalah tumpahan minyak tersebut berasal dari kecelakaan atau tumpahan yang tidak disengaja oleh kapal-kapal pengangkut minyak yang melewati jalur perairan di sekitar Laut Jawa bagian utara dan akibat aktivitas lingkungan tumpahan minyak tersebut kemudian mencapai daratan/pantai, yaitu Pulau Pramuka.

Selanjutnya untuk kasus dua *oil spill* yang terakhir, OS-C dan OS-D, hasil analisis menunjukkan adanya korelasi positif kedua sampel tersebut dengan sampel OR-7, artinya kedua sampel *oil spills* tersebut kemungkinan berasal dari OR-7 yang berasal dari cekungan Sunda, dengan jarak antara lokasi kedua *oil spill* dengan sumber

pencemar $\pm 160,5$ km. Seperti halnya kasus OS-B, jarak ini dapat memberikan prediksi bahwa terdapat 2 (dua) kemungkinan mekanisme pencemaran yang terjadi. Pertama, tumpahan minyak tersebut berasal dari aktivitas produksi minyak di platform *offshore* yang kurang tertangani dengan baik, lalu bermigrasi ke sekelilingnya akibat aktivitas lingkungan, seperti terbawa arus laut, angin dan aktivitas lingkungan lainnya, hingga sampai pada lokasi pencemaran, yaitu Laut Jawa yang berdekatan dengan Tanjung Sedari. Kemungkinan kedua adalah tumpahan minyak tersebut berasal dari kecelakaan atau tumpahan yang tidak disengaja dari kapal-kapal pengangkut minyak yang melewati jalur perairan di sekitar Laut Jawa bagian utara, selanjutnya baru kemudian bermigrasi mencapai lokasi pencemaran. Berikut adalah penggambaran lokasi tercemar dengan prediksi sumber pencemar.



Gambar 4.11 Lokasi *oil spills* dan prediksi sumber pencemar

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

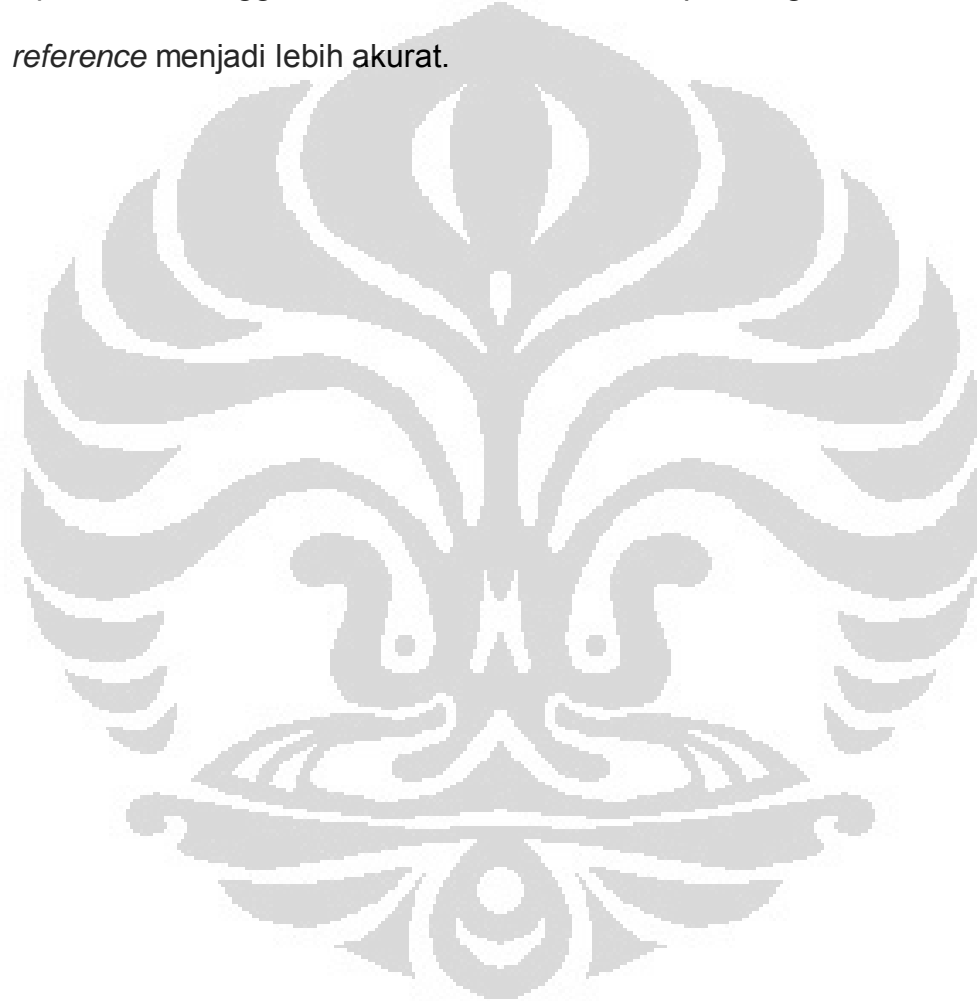
5.1 Kesimpulan

Dari penelitian ini dapat disimpulkan, bahwa:

1. Studi korelasi minyak dengan minyak (*oil to oil correlation*) antara *oil spill* dengan *oil reference* ini membutuhkan 2 (dua) parameter, yaitu hasil analisis sidikjari *Gas Chromatography* dan hasil analisis biomarker dengan menggunakan *Gas Chromatography- Mass Spectrometry*.
2. Dari hasil analisis gabungan antara sidikjari GC dan sidikjari biomarker dapat dibuat korelasi bahwa sampel OS-A memiliki korelasi positif dengan sampel OR-6 yang berada di Cekungan Sunda, sampel OS-B dengan sampel OR-9 yang berada di Cekungan Jawa Barat Utara dan sampel OS-C dan OS-D berasal dari satu sumber pencemar yaitu sampel OR-7 yang berada di Cekungan Sunda.
3. Dari studi korelasi ini kemudian dapat dibuat suatu skenario pencemaran yang memberikan manfaat dalam hal penentuan sumber pencemaran dan mekanisme pencemaran.

5.2 Saran

Dalam studi *oil to oil correlation* ini perlu digunakan data sekunder seperti arus laut untuk memperkuat hasil analisis yang diperoleh, sehingga asumsi korelasi antara *oil spill* dengan *oil reference* menjadi lebih akurat.



DAFTAR PUSTAKA

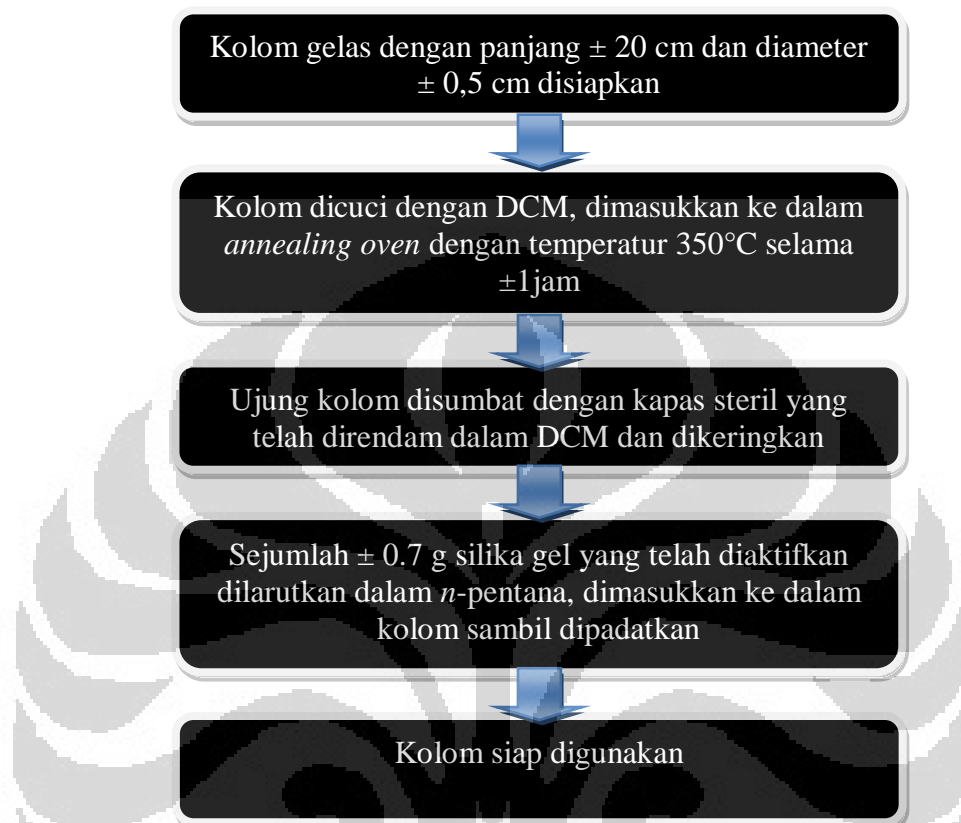
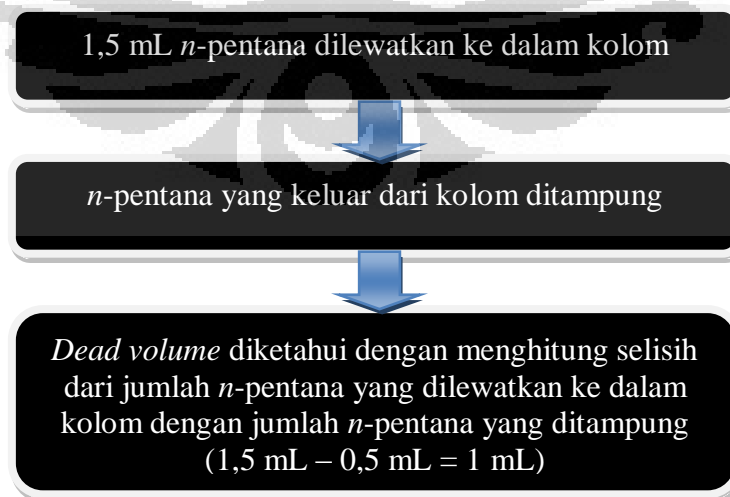
- Blumer, M. & W. D. Snyder. 1965. Isoprenoid hydrocarbon in recent sediments, presence of pristane and probable absence of phytane. *Science*. **150**: 1588-1589
- Bray, E. E. & E. D. Evans. 1961. Distribution of *n*-paraffins as a clue to recognition of source bed. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **22**: 2-15
- Brooks, P. W. 1986. Unusual biological marker geochemistry of oil and possible source rocks, offshore Beaufort-Mckenzie Delta, Canada. *Dalam*: Leythaeuser, D. & Rullkotter (eds). 1985. *Advances in Organic Geochemistry*. Pergamon. 401-406
- Burwood, R., P. J. Cornet, L. Jacob & Paulet. 1990. Organofacies variations control on hydrocarbon generation: A Lower Congo Coastal Basin (Angola) case history. *Org. Geochem*. **16**: 325-338
- Chappe, B., P. Albrecht & W. Michaelis. 1982. Polar lipids of archaebacteria in sediments and petroleum. *Science*. **217**: 65-66
- Connan, J., J. Bouroullec, D. Dessort & P. Albrecht. 1986. The microbial input in carbonate-anhydrite facies of a sabkha palaeoenvironment from Guatemala: A molecular approach. *Org. Geochem*. **10**: 29-50
- Czochanska, Z., T. D. Gilbert, R.P. Philp, C. M. Sheppard, R. J. Weston, T. A. Wood, & A. D. Woolhouse. 1988. Geochemical application of sterane and triterpane biomarkers to a description of oils from Taranaki Basin in New Zealand. *Org. Geochem*. **12**: 123-135

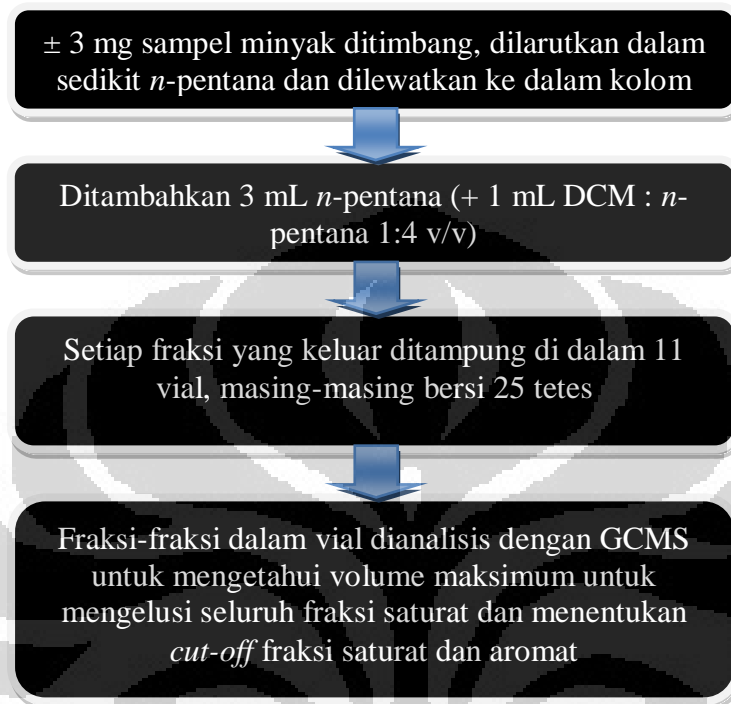
- Dydik, B. M., B. R. T. Simoneit, S. C. Brassell & G. Eglinton. 1978. Organic geochemical indicators of palaeoenvironment conditions of sedimentation. *Nature*. **272**: 216-221
- Fu, J., G. Sheng, P. Peng, S. C. Brassell, G. Eglinton & J. Jiang. 1986. Peculiarities of salt lake sediments as potential source rock in China. *Dalam: Leyhaeuser, D. & Rullkotter J. (eds.). 1985. Advance in Organic Geochemistry. Org. Geochem.* **10**: 119-126
- Fu, J., G. Sheng, J. Xu, G. Eglinton, A. P. Gowar, R. Jia, S. Fan & P. Peng. 1990. Application of biological markers in the assessment of palaeoenvironments of Chinese non marine sediment. *Org. Geochem.* **16**: 769-779
- Gelpi, E., H. Schneider, J. Mann. dan J. Oro. 1970. Hydrocarbon of geochemical significance in microscopic algae. *Phytochem.* **9**: 603-612
- Goossens, H., J. W. de Leeuw, P. A. Schenek & S. C. Brassel. 1984. Tocopherols as likely precursors of pristane in ancient sediment and crude oil. *Nature*. **312**: 440-442
- Grantham, P. J., & L. L. Wakefield. 1988. Variations in the sterane carbon number distributions of marine source rock derived crude oils through geological time. *Org. Geochem.* **12**: 61-73
- Hadipurnomo, Sri Tomo. *Pengenalan Eksplorasi dan Produksi Minyak dan Gas Bumi*. 2005. Universitas Trisakti.

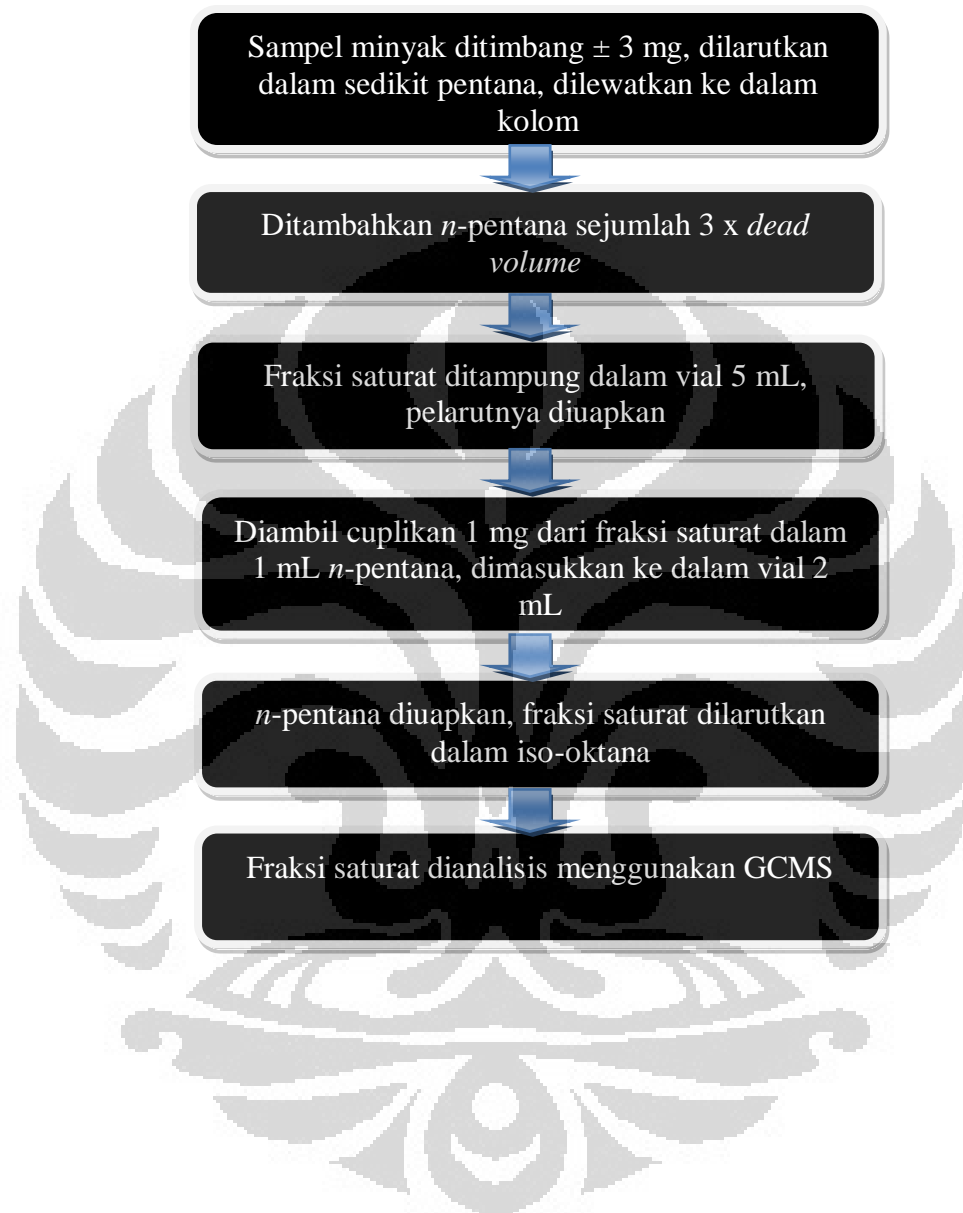
- ten Haven, H. L., J. W. de Leeuw, J. Rullkoter & J. S. Sinninghe Damste.
1987. Restricted utility of the pristane/phytane ratio as a
palaeoenvironment indicator. *Nature*. **330**: 641-643
- Hughes, W. B. 1984. Use of thiophenic organosulfur compounds in
characterizing crude oils derived from carbonate versus siliciclastic
sources. *Dalam: Palacas, J. G. (eds). Petroleum Geochemistry and
Source Rock Potential of Carbonate Rocks. Am. Assoc. Pet. Geol.,
Studies in Geology*. **18**: 181-196
- Hunt, J. M. 1996. *Petroleum Geochemistry and Geology*, 2nd ed., Freeman,
San Fransisco: 742
- Illich, H. A. 1983. Pristane, phytane and lower molecular weight isoprenoid
distributions in oil. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.* **67**: 385-393
- Lijmbach, G. M. G. 1975. On the origin of petroleum. *Proceedings of Ninth
World Petroleum Congress*. London: Applied Science Publishers. **2**:
357-369
- McKirdy, D. M., A. K. Aldridge & Ypma, P. J. M. 1983. A geochemical
comparison of some crude oils from Pre-Ordovician carbonate rocks.
*Dalam: Bjorøy, M. et al. (eds.). 1981. Advances in Organic
Geochemistry* . New York: 99-107
- Moldowan, J. M., W. K. Seifert & E. J. Gallegos. 1985. Relationship between
petroleum composition and depositional environment of petroleum
source rocks. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.* **69**: 1255-1268

- Morrison, Robert D. & B. L. Murphy. 2006. *Environmental Forensics: Contaminant Specific Guide*. London: Academic Press
- Neto, F. R. A., A. Restle, J. Connan, P. Albrecht & G. Ourisson. 1982. Novel tricyclic terpanes (C₁₉, C₂₀) in sediments and petroleums. *Tetrahedron Letters*. **23**: 2027-2030
- Ourisson, G., P. Albrecht & M. Rohmer. 1979. The hopanoids. Palaeochemistry and biochemistry of a group of natural products. *Pure and Applied Chemistry*. **51**: 709-729
- Ourisson, G., P. Albrecht & M. Rohmer. 1984. The microbial origin of fossil fuels. *Sci. Am.* **251**: 44-51
- Palacas, J. G., D. E. Anders & J. D. King. 1984. South Florida Basin-A prime example of carbonate source rocks in petroleum. *Dalam*: Palacas, J. G. (eds.). *Petroleum Geochemistry and Source Rock Potential of Carbonate Rocks*. Am. Assoc. Pet. Geol., Studies in Geology. **18**: 71-96
- Peters, K. E., J. M. Moldowan & P. Sundararaman. 1990. Effects of hydrous pyrolysis on biomarker thermal maturity parameters: Monterey Phosphatic and Siliceous Members. *Org. Geochem.* **15**: 249-265
- Peters, K. E. & J. M. Moldowan. 1993. *The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*. New Jersey: Prentice Hall

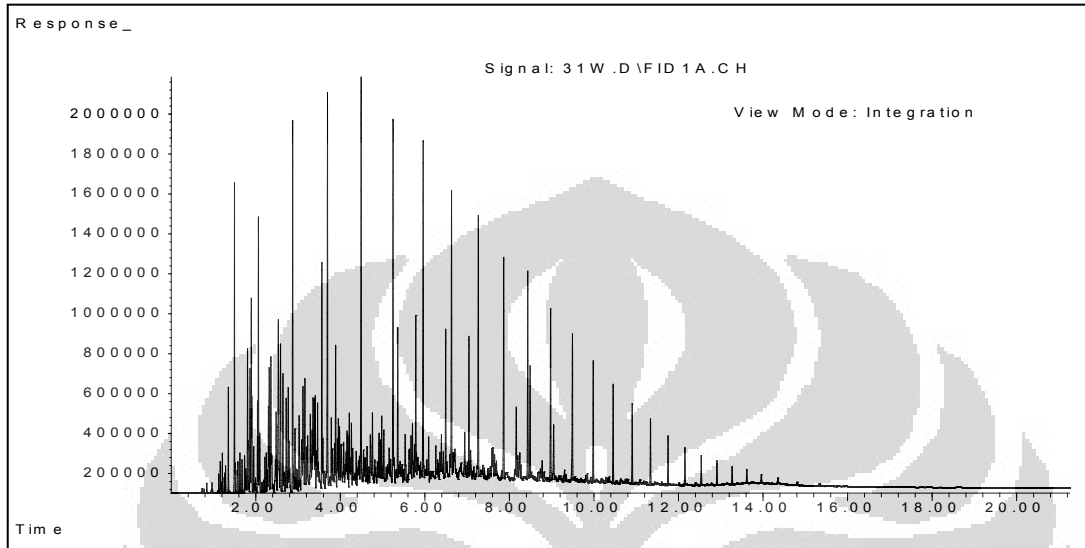
- Philippi, G. T. 1974. The influence of marine and terrestrial source material on the composition of petroleum. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **38**: 947-966
- Rohmer, M. 1987. The hopanoids, prokaryotic triterpenoids and sterol surrogates. *Dalam: E. Schriener et al. (eds.). 1987. Surfaces Structure of Microorganisms and Their Interaction with the Mammalian Host. Proceedings of the Eighteenth Workshop Conference, Hocchst, Schloss Ringberg.* 227-242
- Rowland, S. J. 1990. Production of acyclic isoprenoid hydrocarbon by laboratory maturation of metanogenic bacteria. *Org. Geochem.***15**: 9-16
- Seifert, W. K., & J. M. Moldowan. 1978. Applications of steranes, terpanes, and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils. *Geochim. Cosmochim. Acta,* **42**: 77-95
- Tissot, B. P. & D. H. Welte. 1984. *Petroleum Formation and Occurance,* Springer-Verlag, Berlin: 699
- Waples, D. W. & T. Machihara. 1991. *Biomarkers for Geologists. Am. Assoc. Pet. Geol., Methods in Exploration Series.* **9**: 91
- <http://www.enjyopulauseribu.com/berita/kabar/46-klh-diminta-usut-pencemaran-kepulauan-seribu>, 4 November 2009, 21:35
- <http://www.jatam.org/content/view/565/35/>, 4 November 2009, 21:20
- www.scribd.com/doc/4466066/ , 2 November 2009, 20:05
- www.scribd.com/.../doc/Dari-Mana-Datangnya-Minyak-Bumi, 2 November 2009, 20:45

Lampiran 1. Bagan kerja persiapan kolom**Lampiran 2.** Bagan kerja penentuan *dead volume* kolom

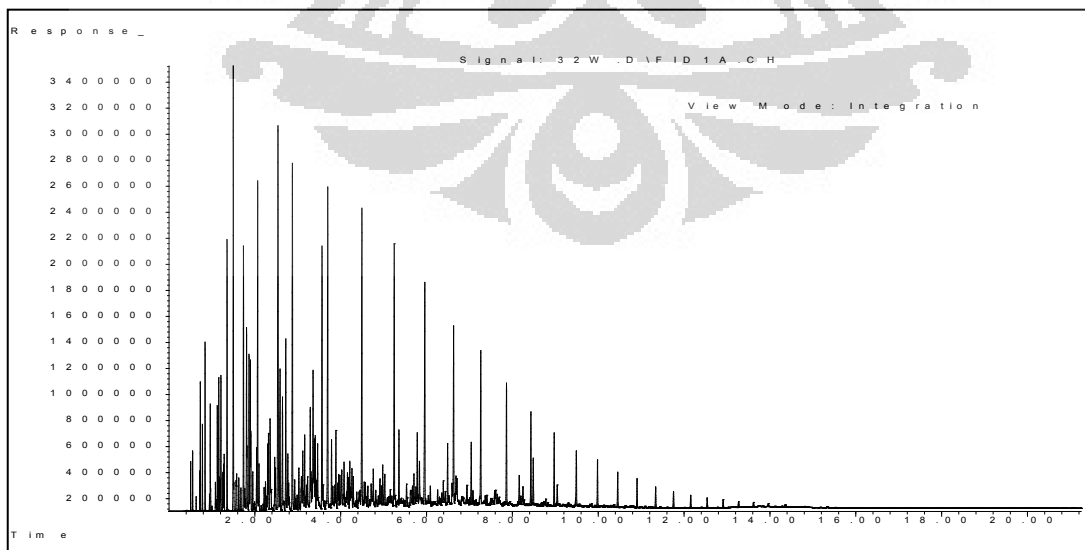
Lampiran 3. Bagan kerja penentuan optimasi fraksionasi

Lampiran 4. Bagan kerja fraksionasi

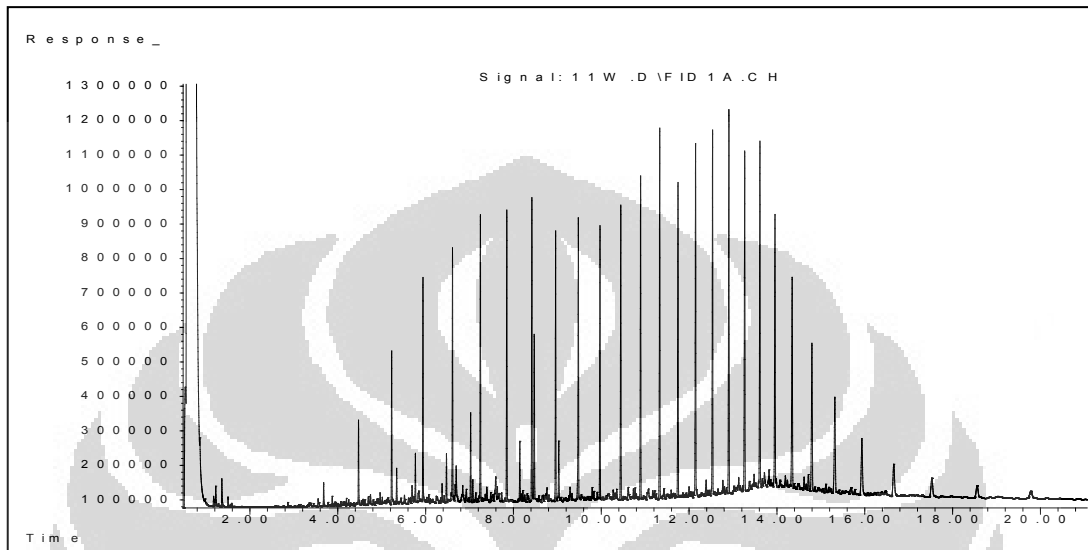
Lampiran 5. Kromatogram hasil analisis GC Sampel OR-1, pola distribusi *n*-paraffin unimodal



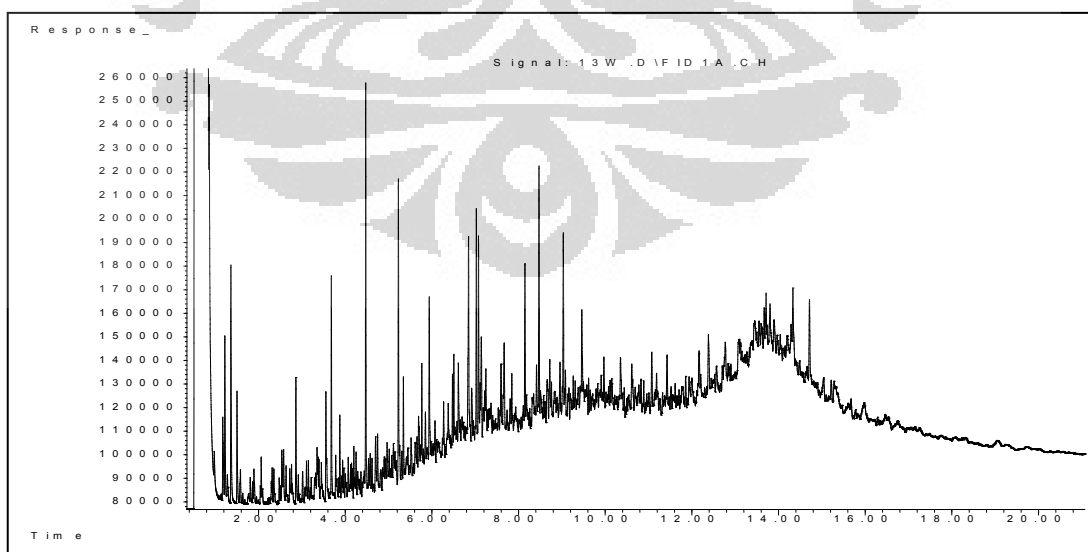
Lampiran 6. Kromatogram hasil analisis GC Sampel OR-2, pola distribusi *n*-paraffin unimodal



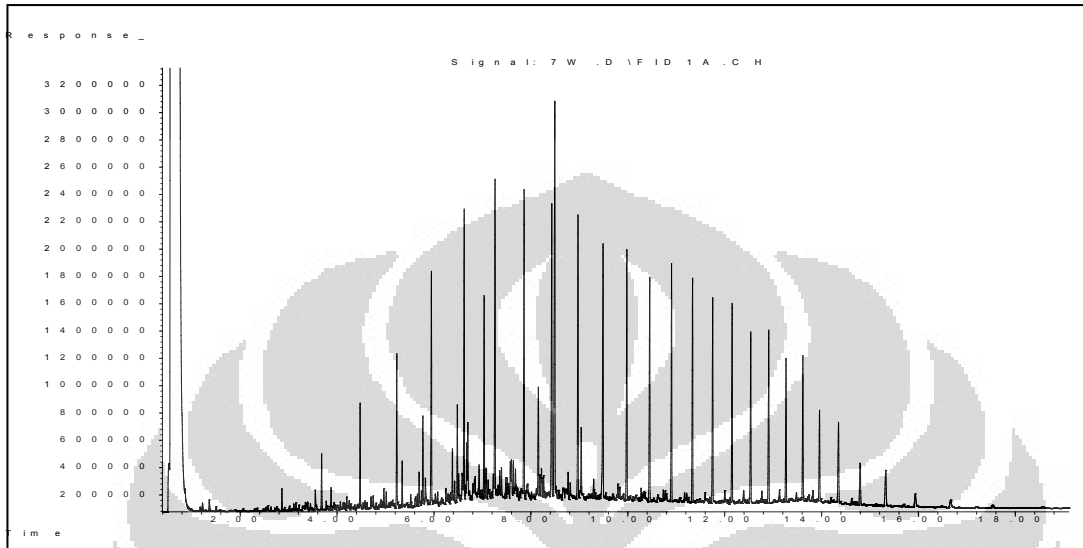
Lampiran 7. Kromatogram hasil analisis GC Sampel OR-3, pola distribusi *n*-paraffin bimodal



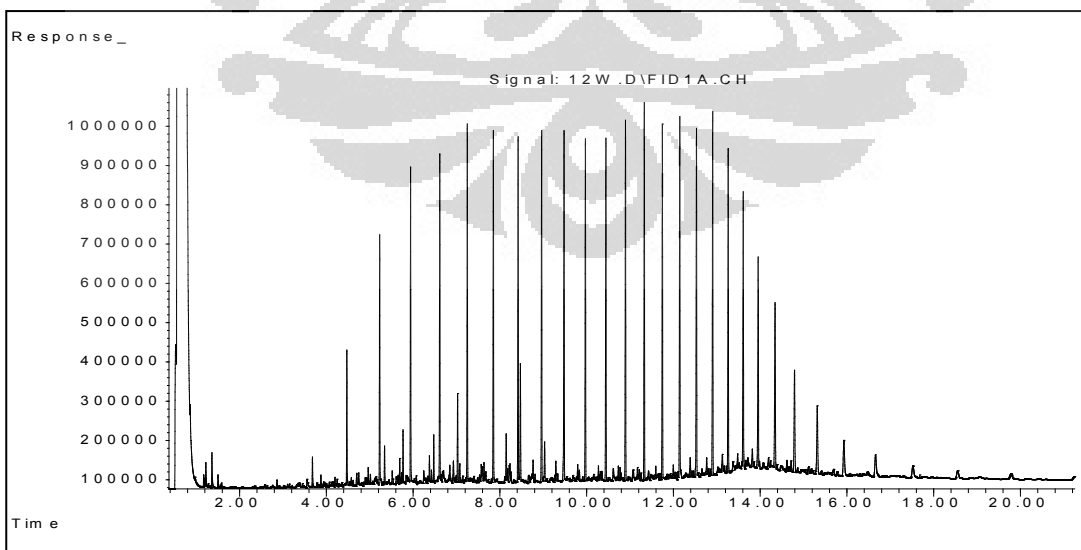
Lampiran 8. Kromatogram hasil analisis GC Sampel OR-4, pola distribusi *n*-paraffin terbiodegradasi



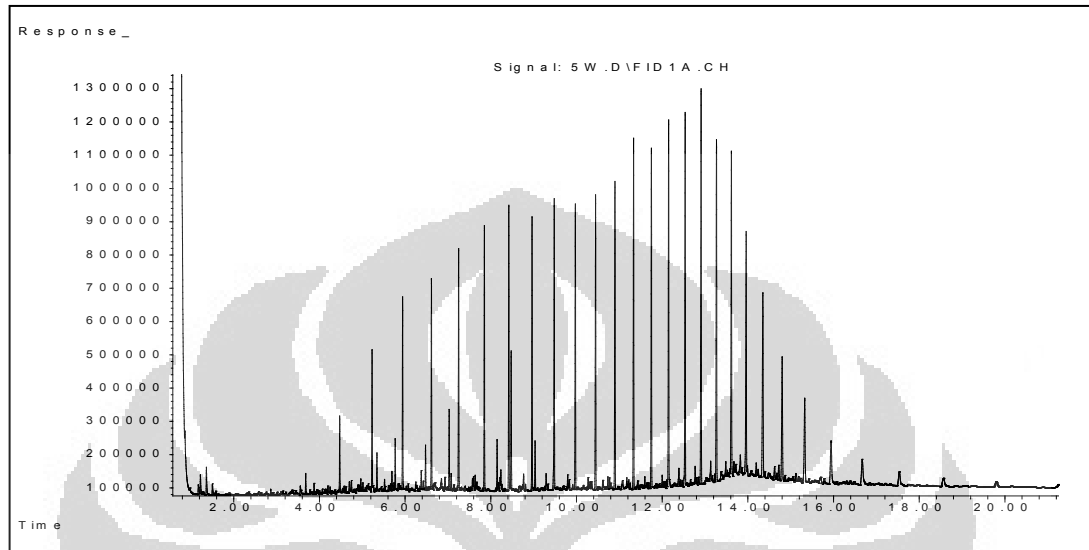
Lampiran 9. Kromatogram hasil analisis GC Sampel OR-5, pola distribusi *n*-paraffin bimodal



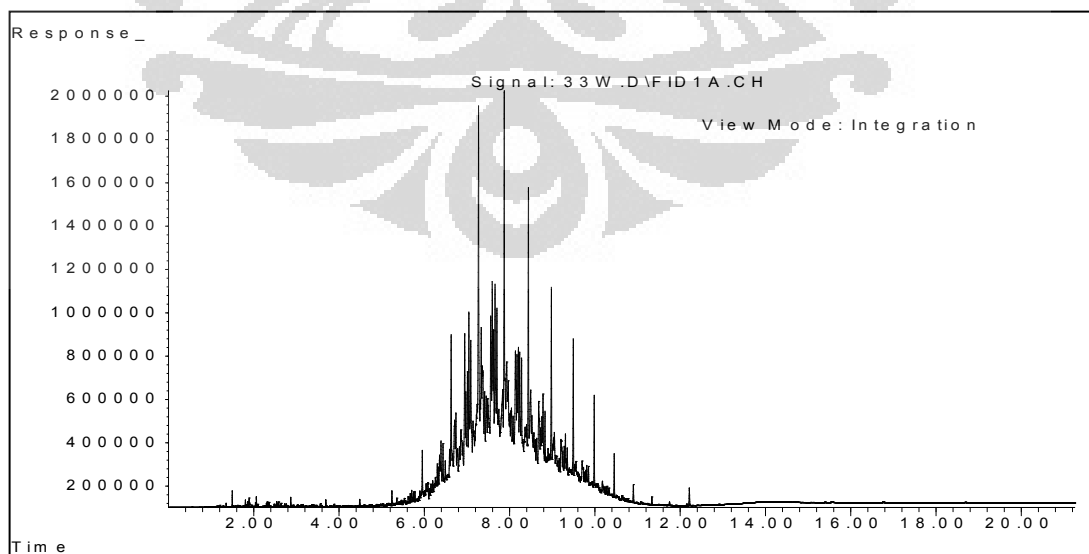
Lampiran 10. Kromatogram hasil analisis GC Sampel OR-6, pola distribusi *n*-paraffin bimodal



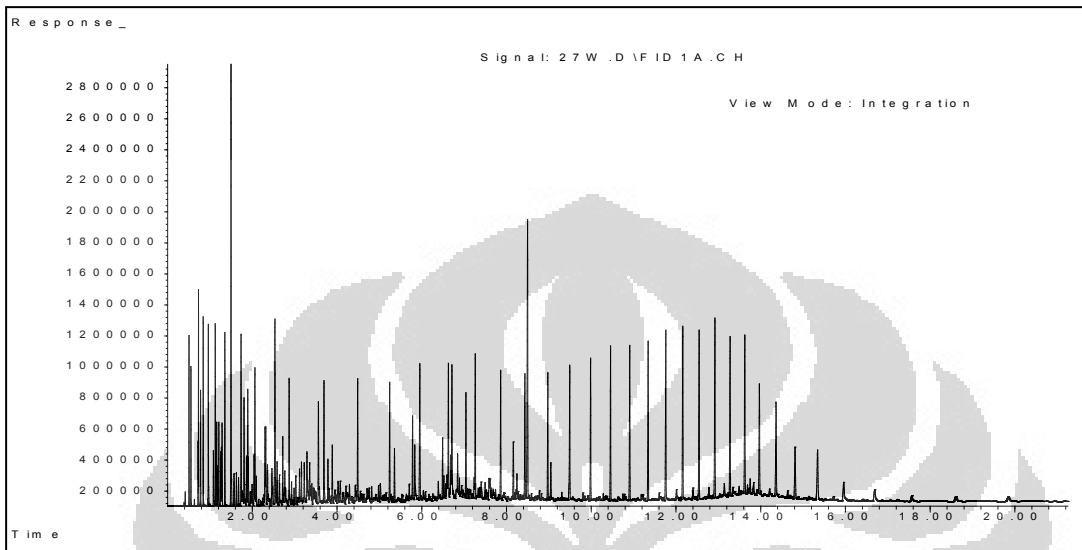
Lampiran 11. Kromatogram hasil analisis GC Sampel OR-7, pola distribusi *n*-paraffin bimodal



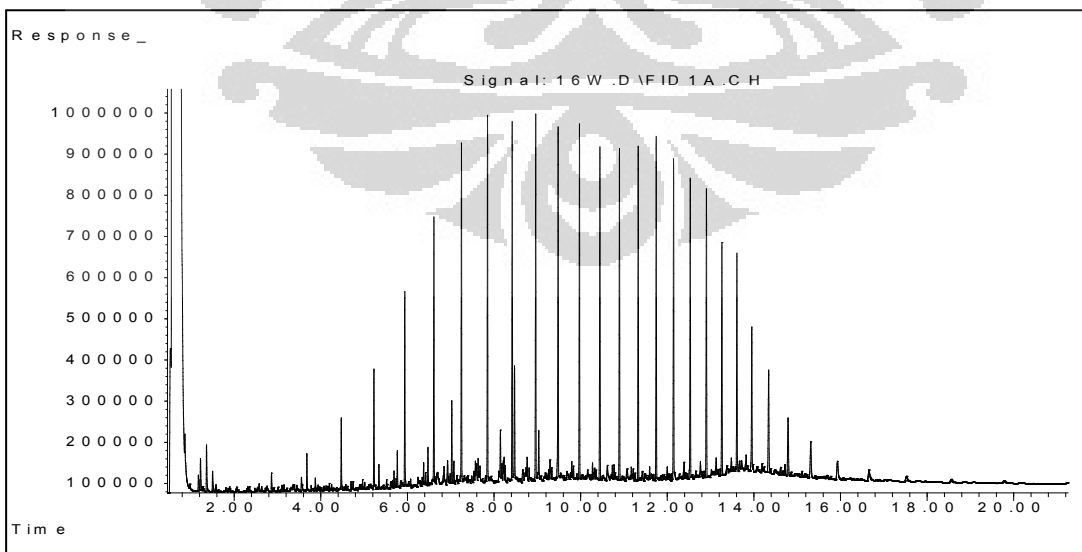
Lampiran 12. Kromatogram hasil analisis GC Sampel OR-8, pola distribusi *n*-paraffin terbiodegradasi



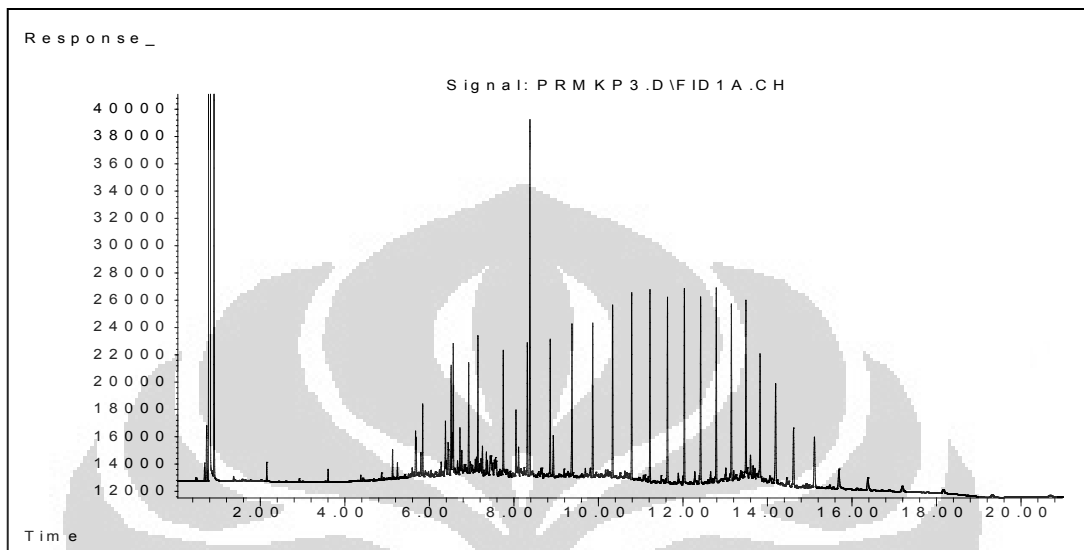
Lampiran 13. Kromatogram hasil analisis GC Sampel OR-9, pola distribusi *n*-paraffin bimodal



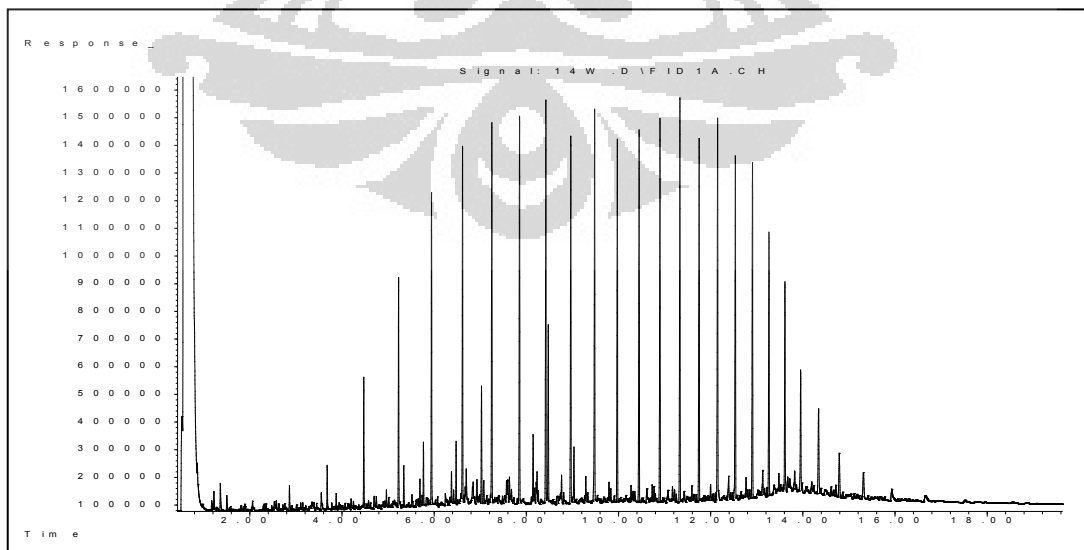
Lampiran 14. Kromatogram hasil analisis GC Sampel OS-A, pola distribusi *n*-paraffin bimodal



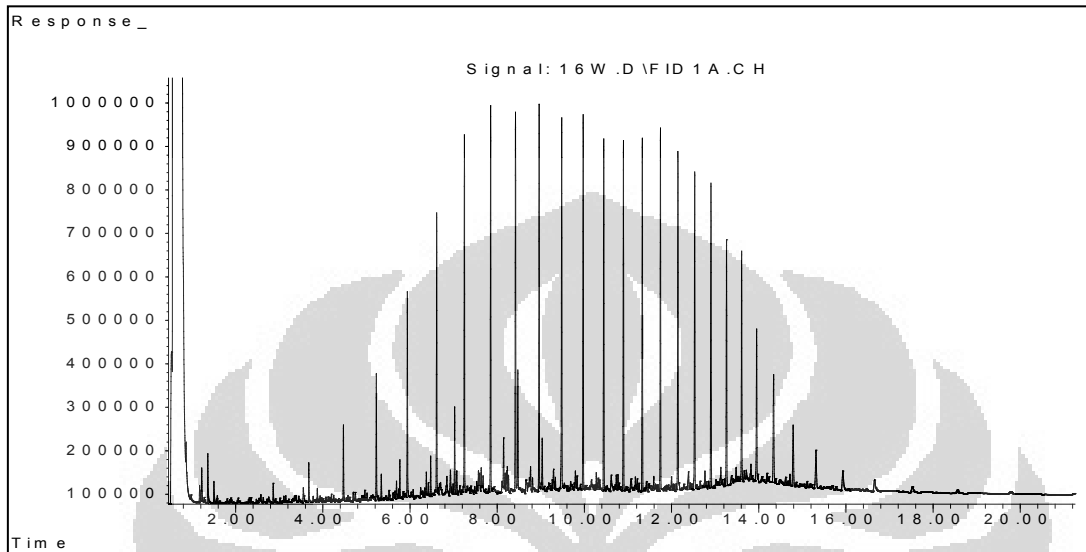
Lampiran 15. Kromatogram hasil analisis GC Sampel OS-B, pola distribusi *n*-paraffin bimodal

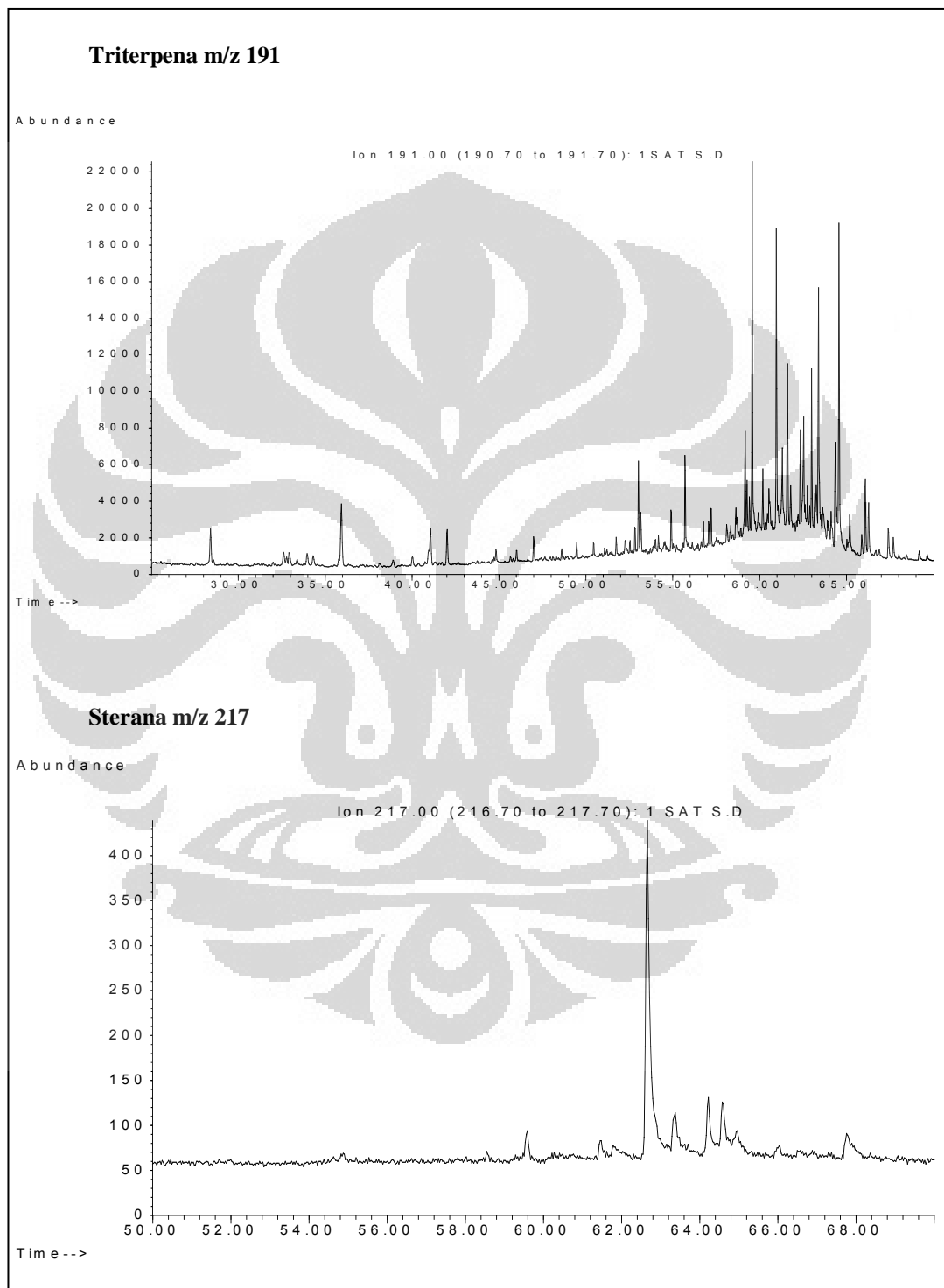


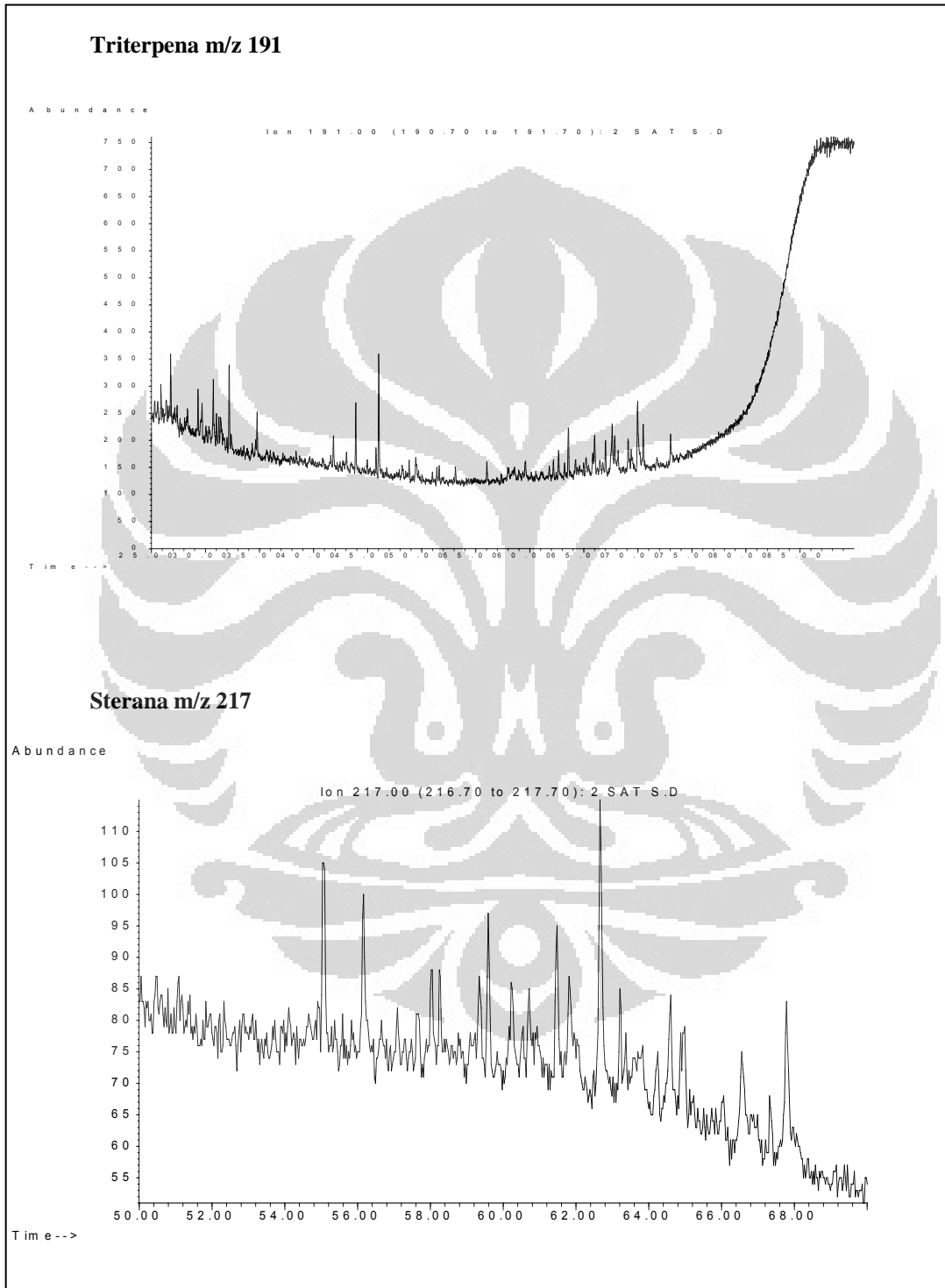
Lampiran 16. Kromatogram hasil analisis GC Sampel OS-C, pola distribusi *n*-paraffin bimodal

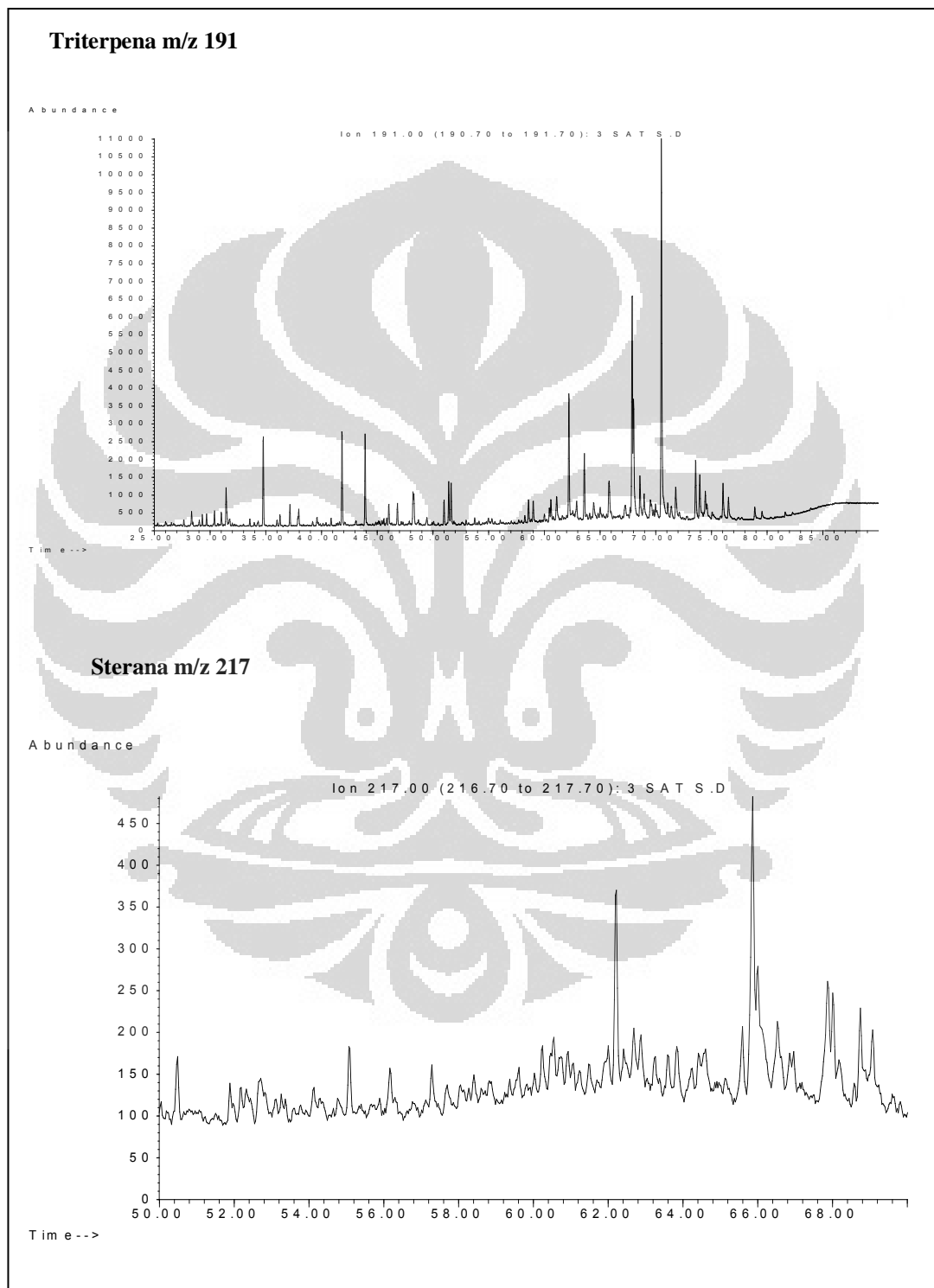


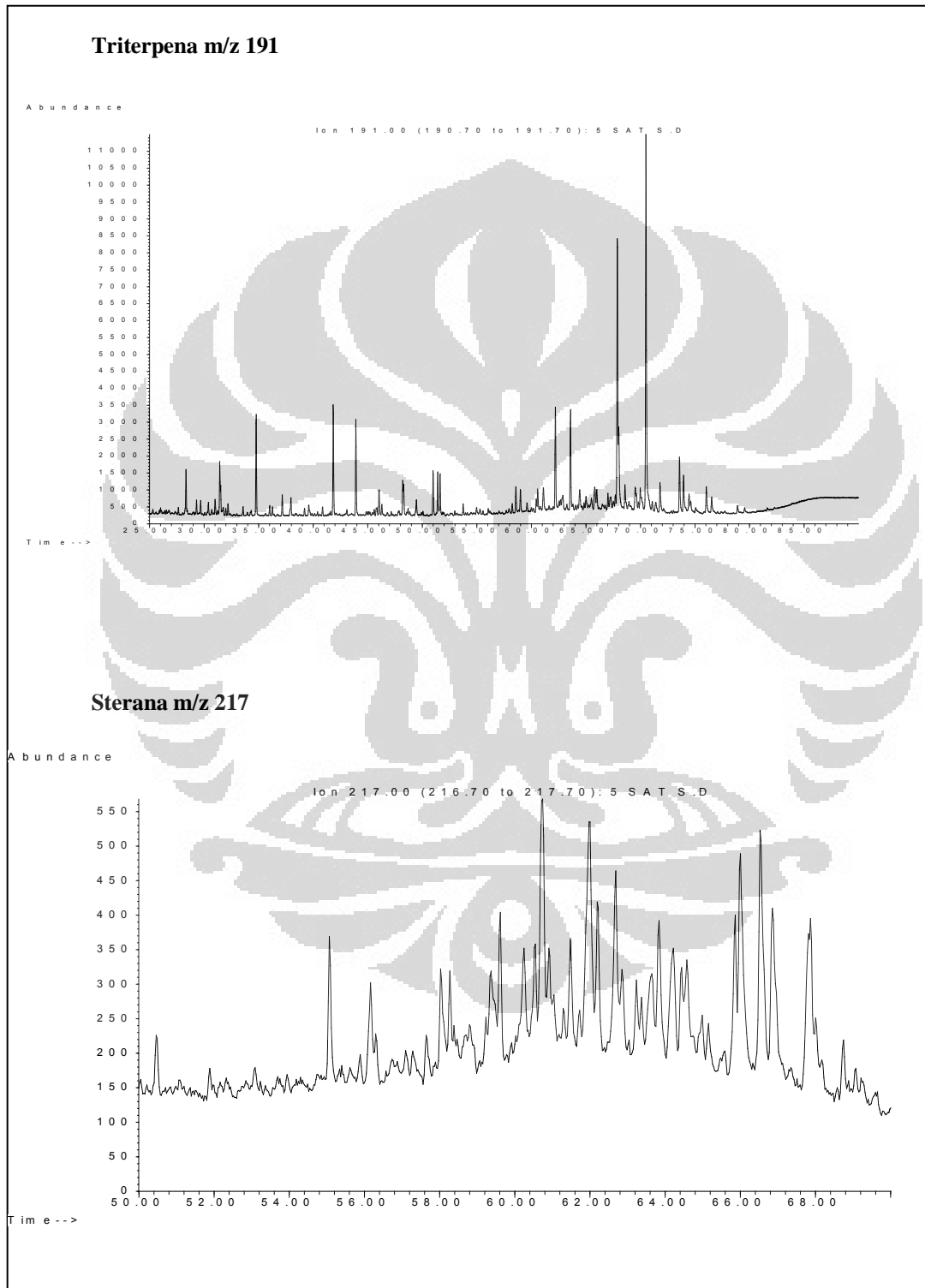
Lampiran 17. Kromatogram hasil analisis GC Sampel OS-D, pola distribusi *n*-paraffin bimodal

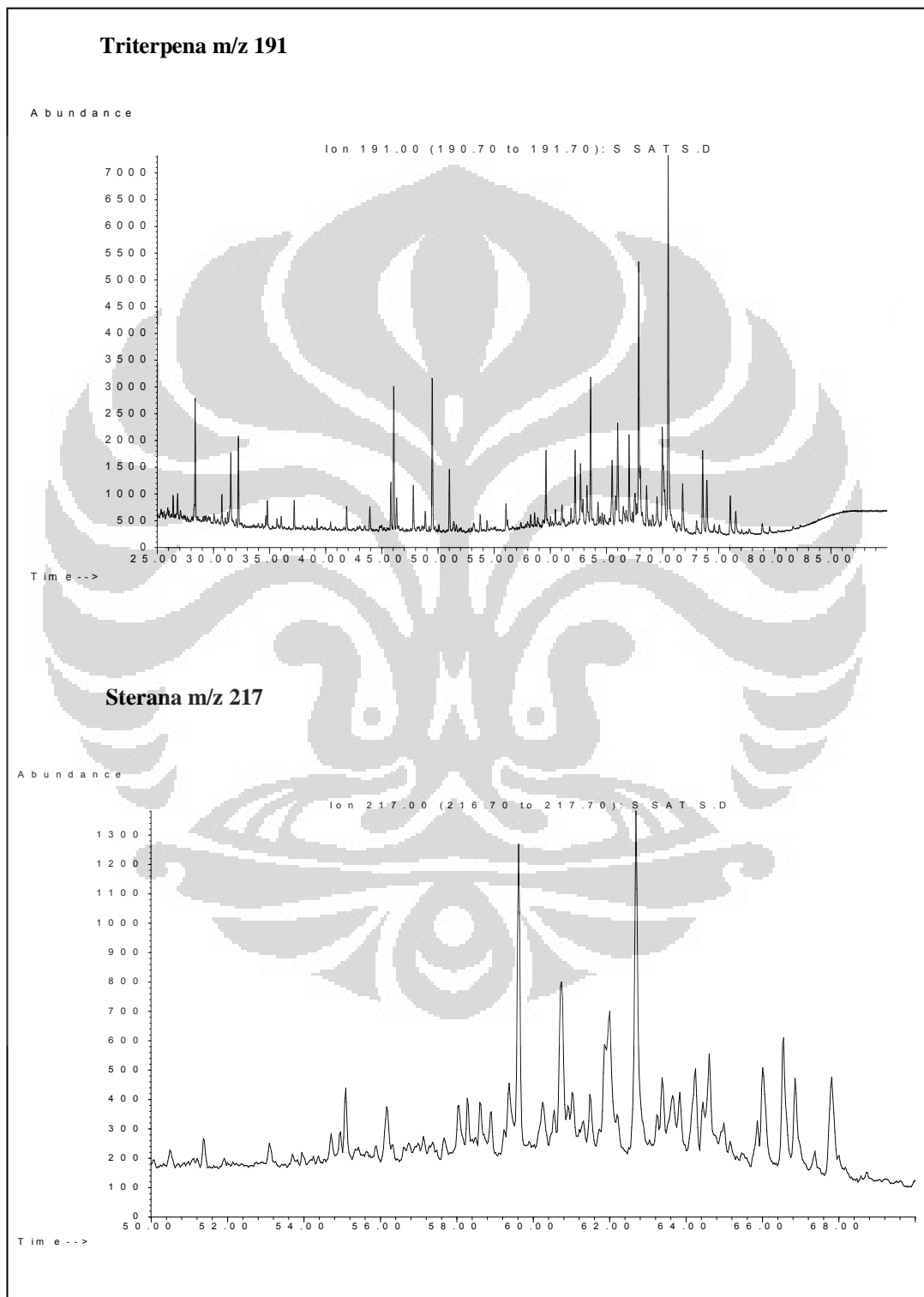


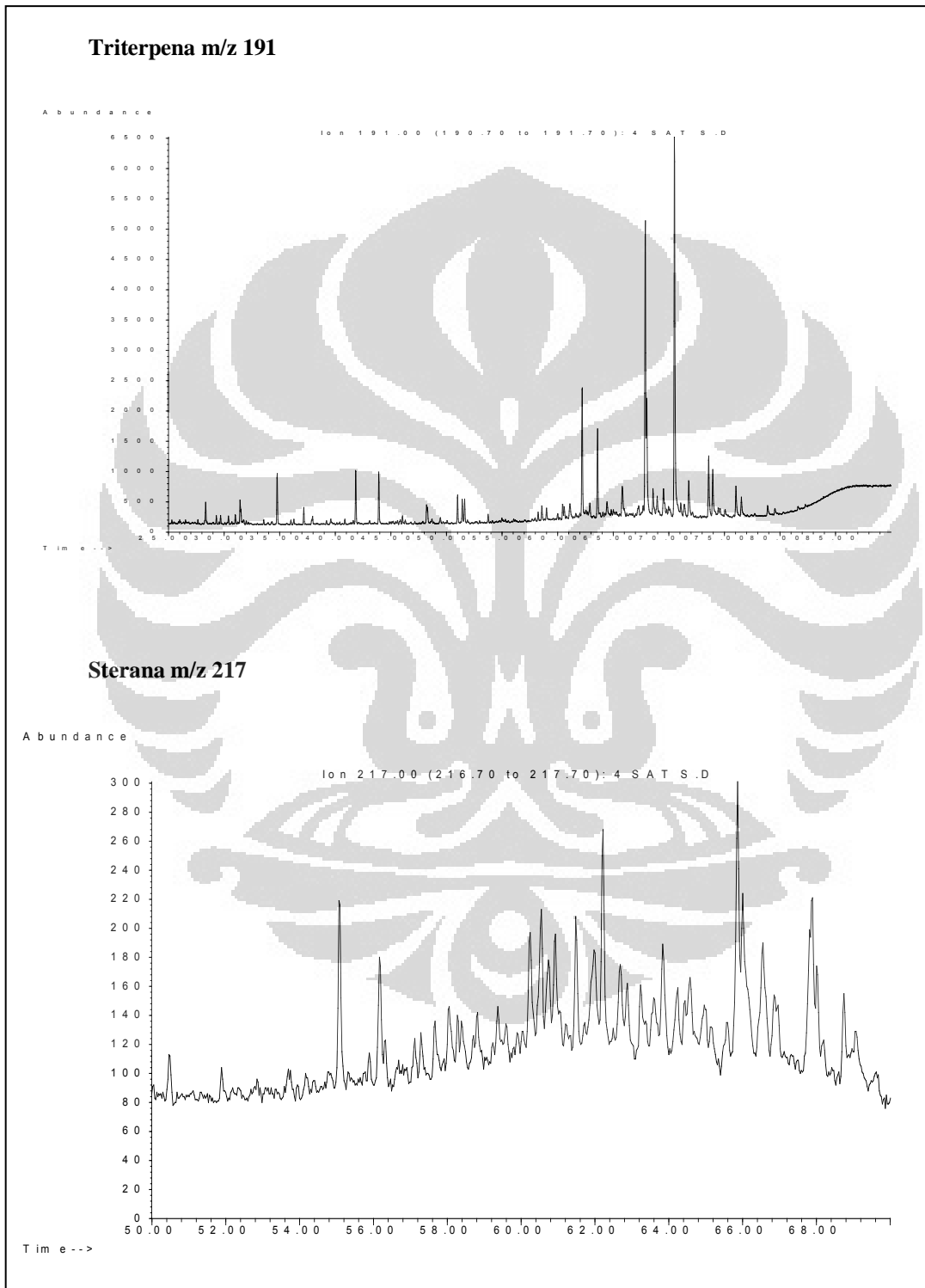
Lampiran 18. Kromatogram hasil analisis GCMS Sampel OR-1

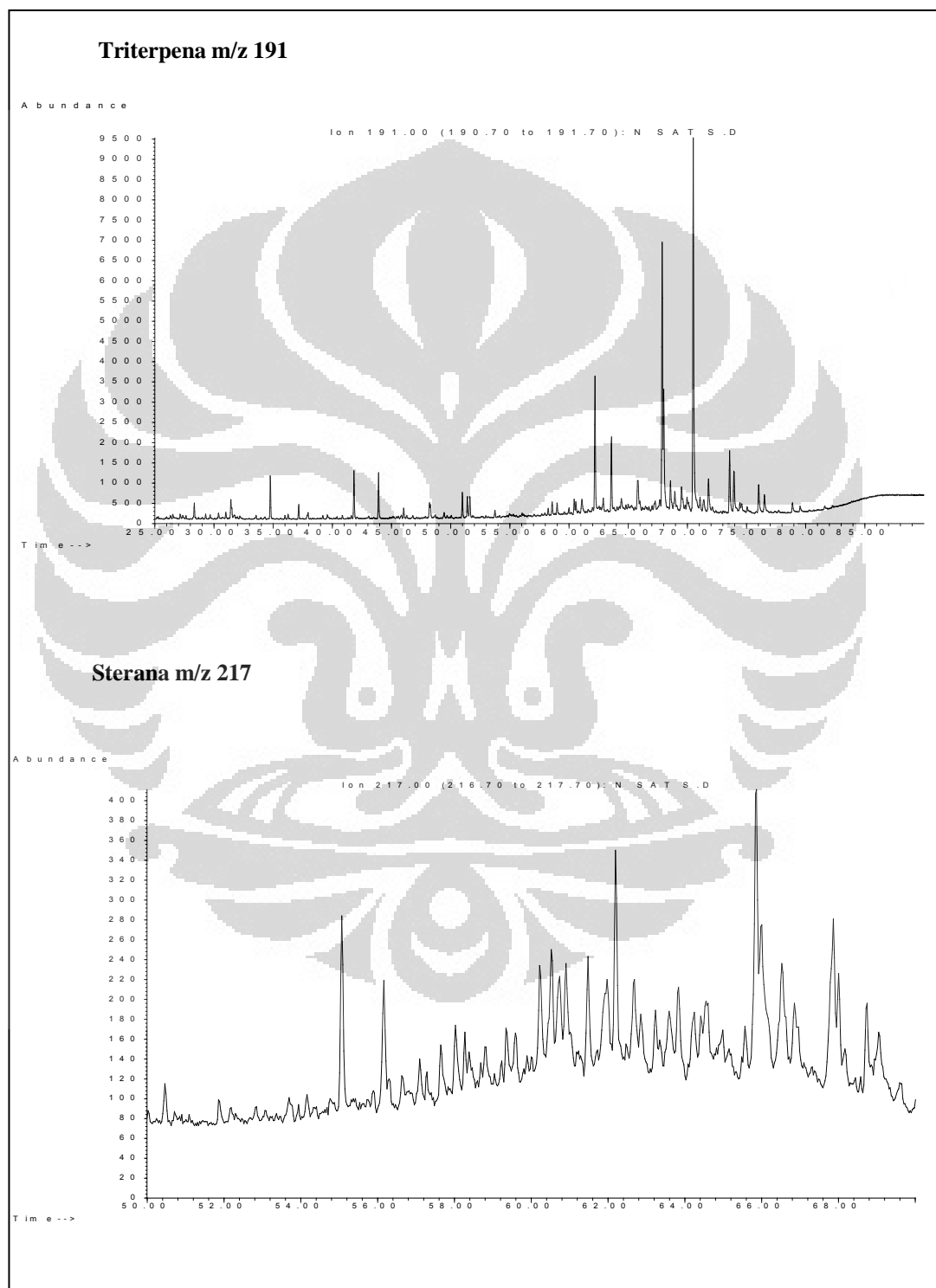
Lampiran 19. Kromatogram hasil analisis GCMS Sampel OR-2

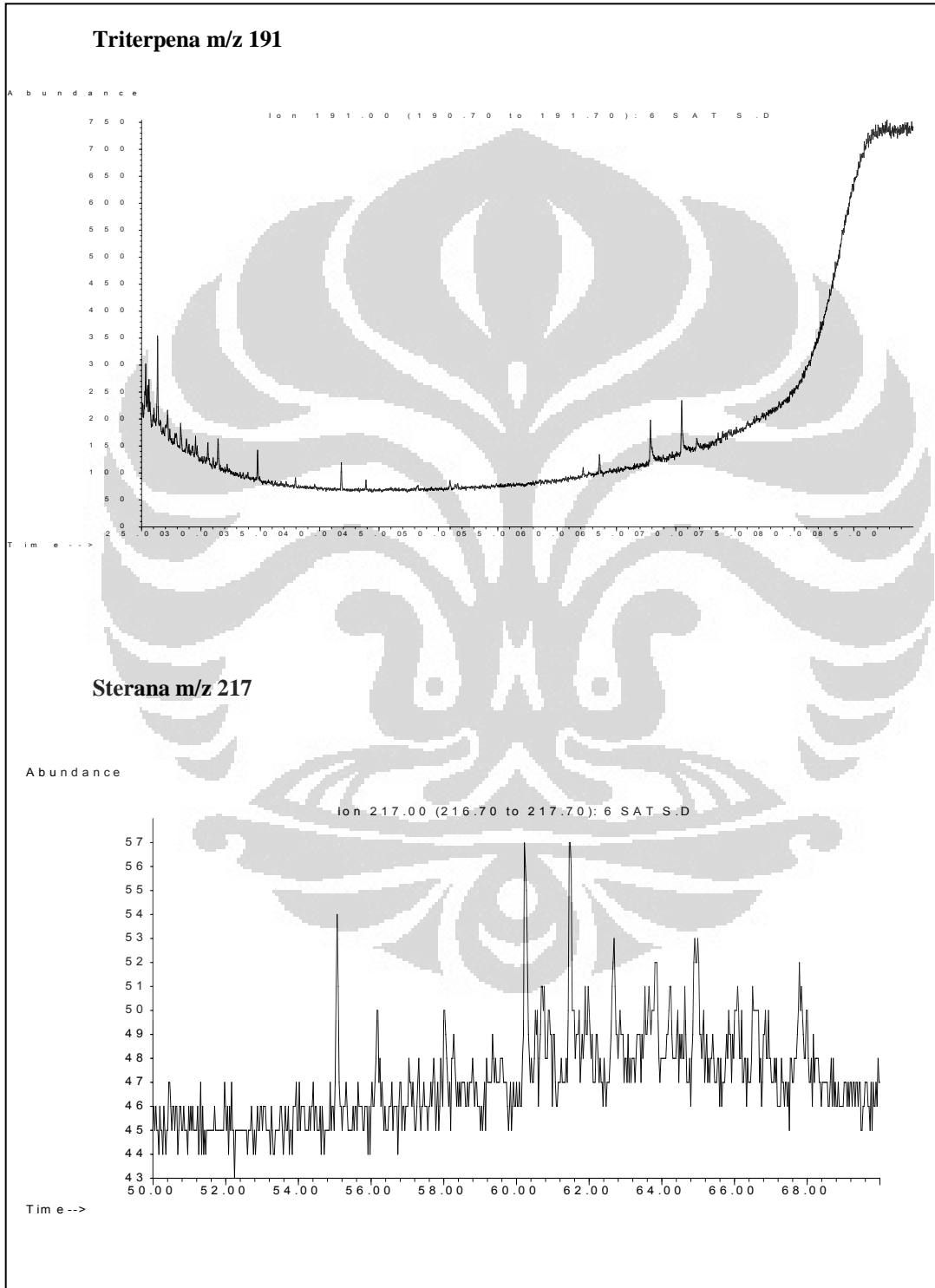
Lampiran 20. Kromatogram hasil analisis GCMS Sampel OR-3

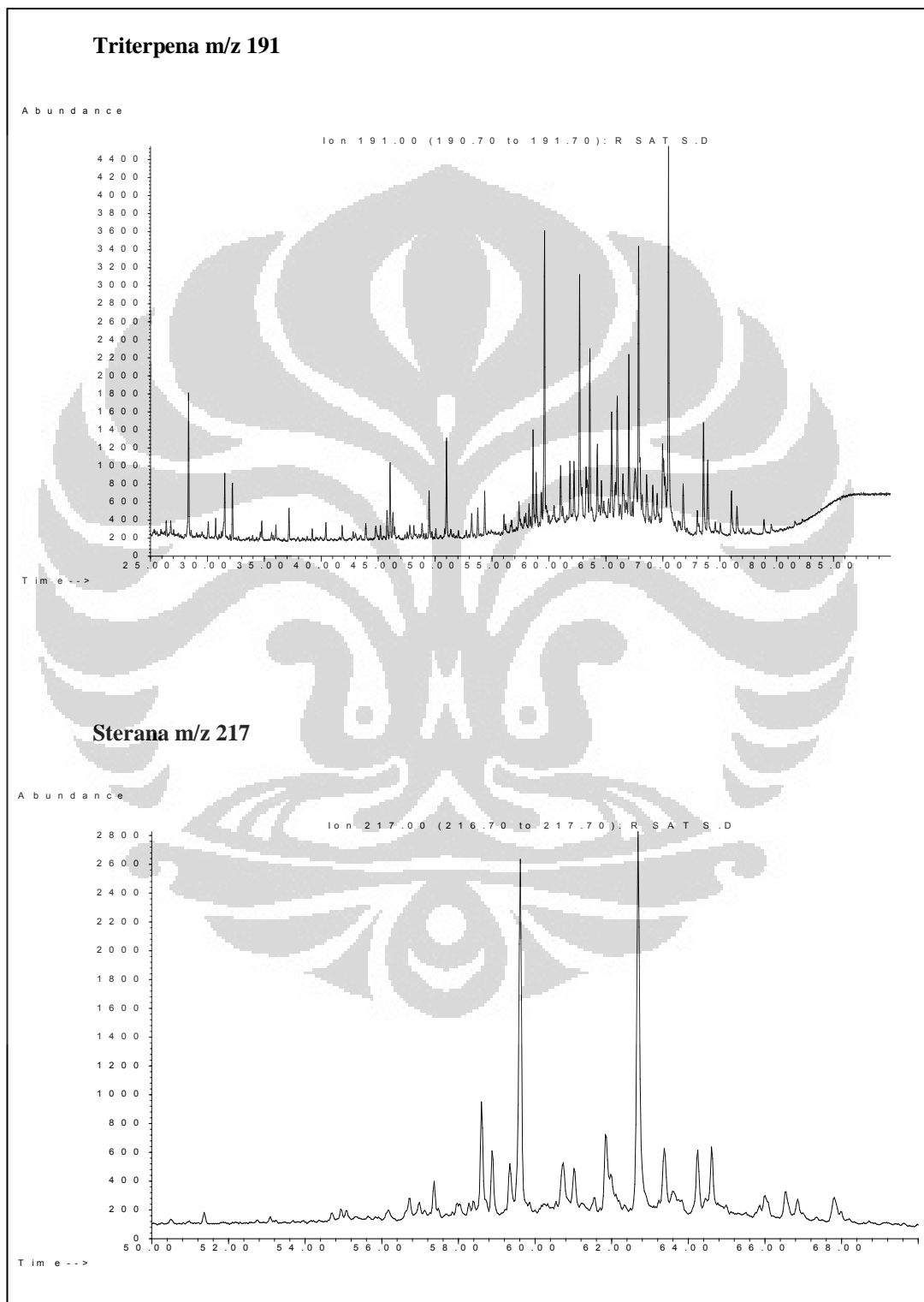
Lampiran 21. Kromatogram hasil analisis GCMS Sampel OR-4

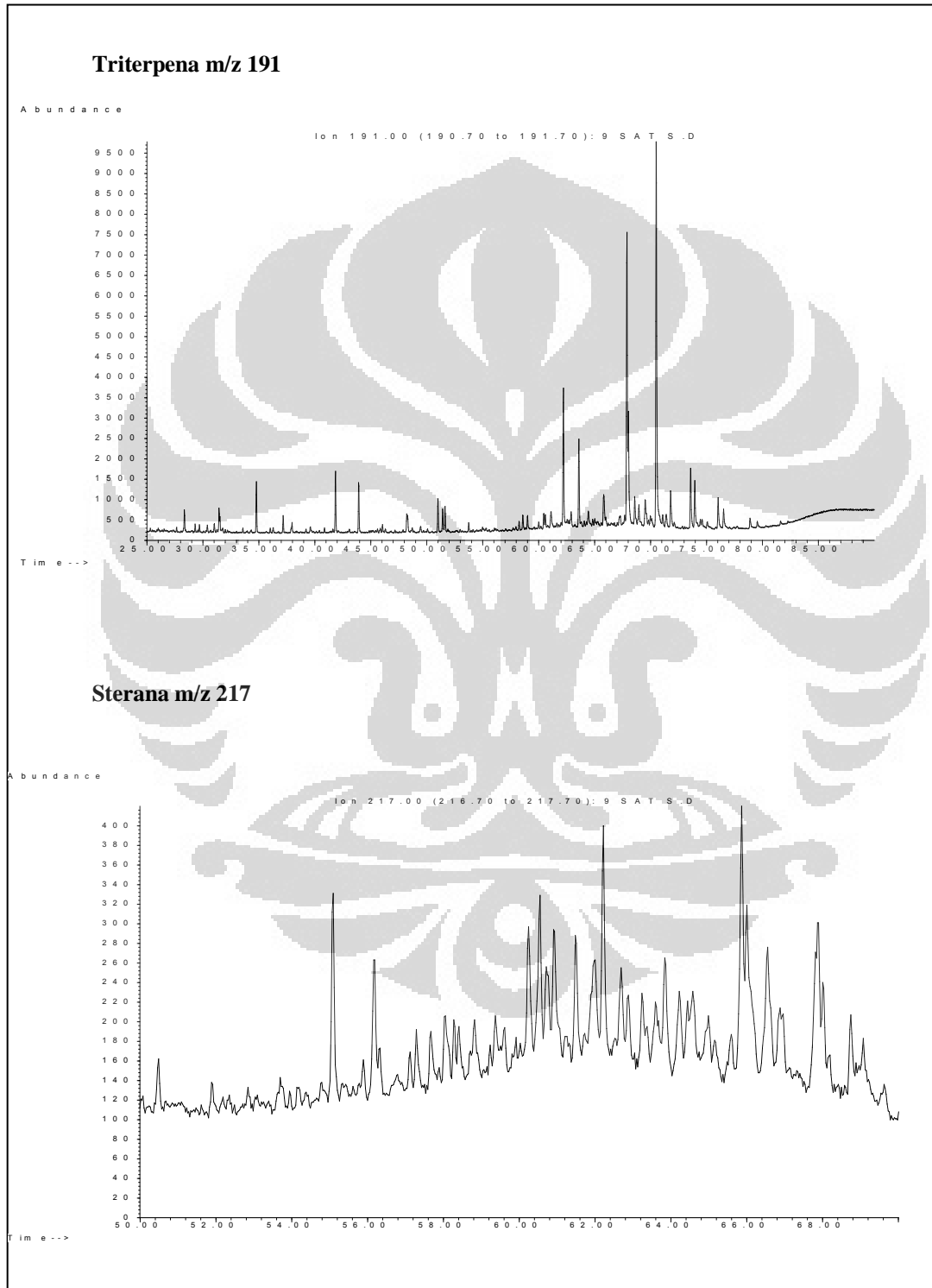
Lampiran 22. Kromatogram hasil analisis GCMS Sampel OR-5

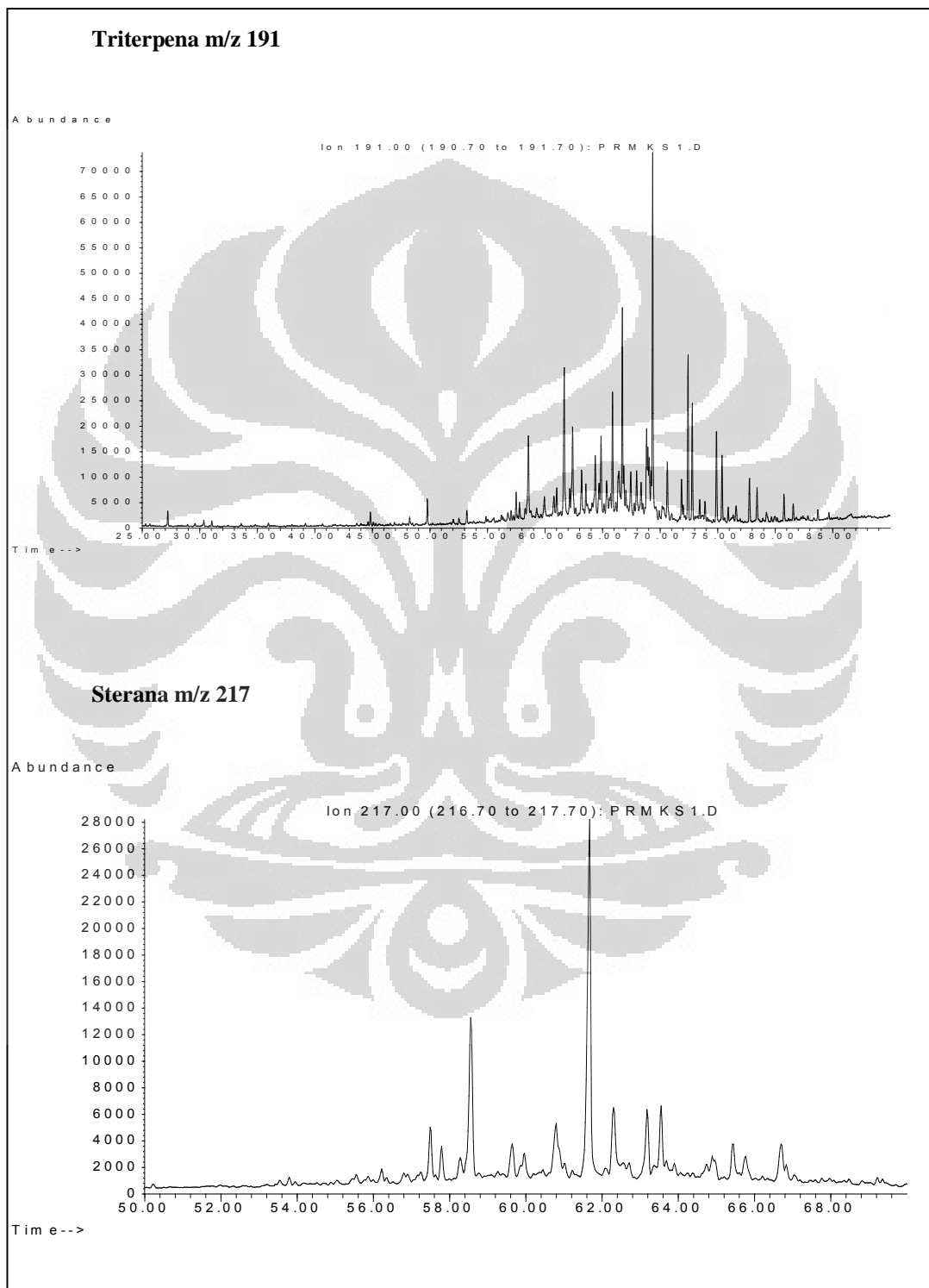
Lampiran 23. Kromatogram hasil analisis GCMS Sampel OR-6

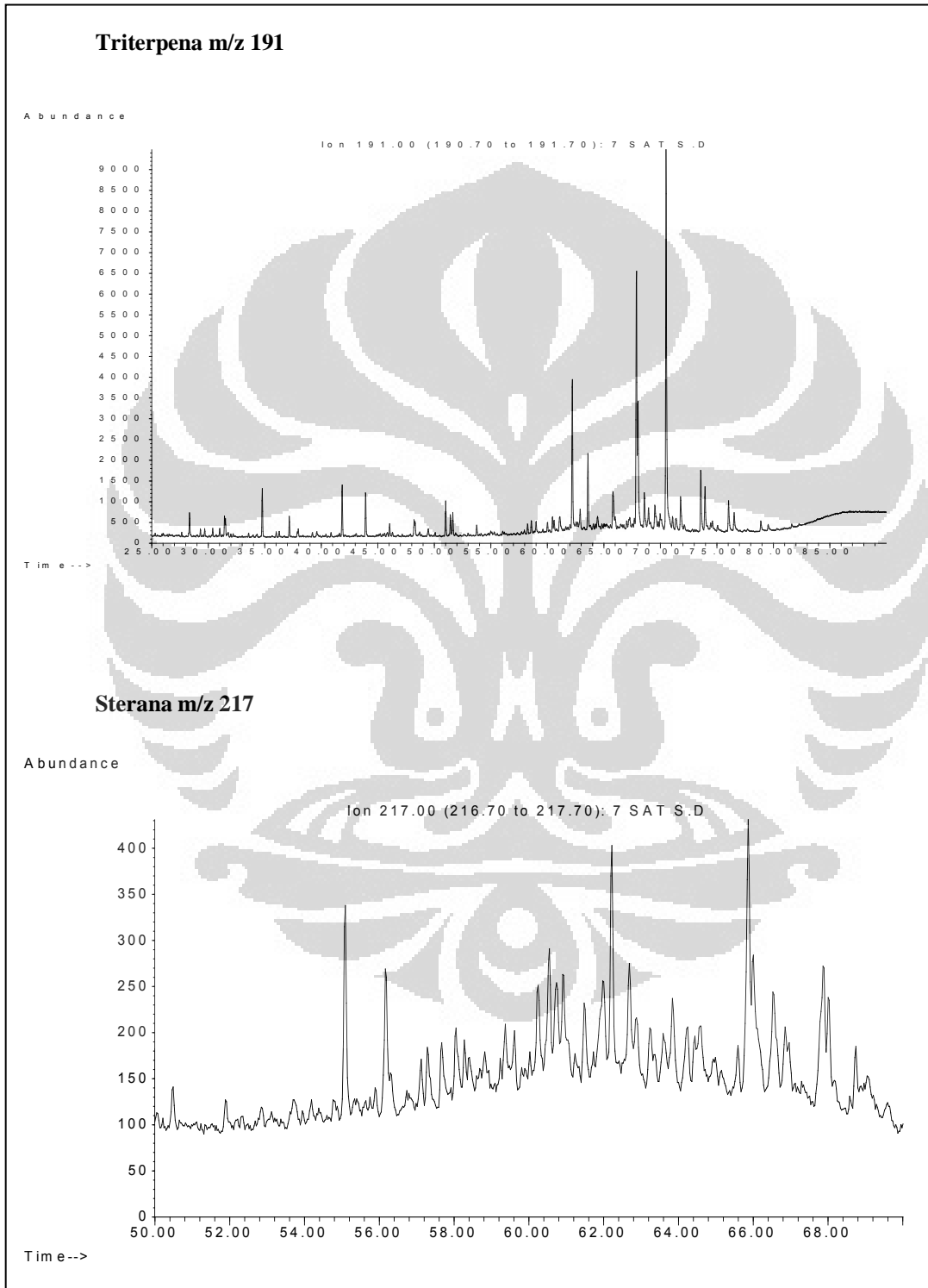
Lampiran 24. Kromatogram hasil analisis GCMS Sampel OR-7

Lampiran 25. Kromatogram hasil analisis GCMS Sampel OR-8

Lampiran 26. Kromatogram hasil analisis GCMS Sampel OR-9

Lampiran 27. Kromatogram hasil analisis GCMS Sampel OS-A

Lampiran 28. Kromatogram hasil analisis GCMS Sampel OS-B

Lampiran 29. Kromatogram hasil analisis GCMS Sampel OS-C

Lampiran 30. Kromatogram hasil analisis GCMS Sampel OS-D