

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Pertamax dan Peralite

Menurut Undang-Undang Republik Indonesia Nomor 22 Tahun 2001 tentang Minyak dan Gas Bumi, bahan bakar minyak adalah bahan bakar yang berasal dan/ atau diolah dari minyak bumi. Bahan bakar minyak yang dipasarkan Pertamina untuk kendaraan bermesin bensin meliputi pertamax, peralite dan premium.

Pertamax merupakan BBM yang dibuat menggunakan tambahan zat aditif dan memiliki angka oktan atau *Research Octane Number* (RON) 92 diperuntukkan untuk mesin kendaraan yang mempunyai rasio kompresi antara 9:1 sd 10:1 (Pertamina, 2018). Pertamax pertama kali diluncurkan pada tahun 1999 sebagai pengganti Premix 98 karena unsur *Methyl Tetra Buthyl Ether* (MTBE) yang berbahaya bagi lingkungan (Ningrat, dkk. 2016).

Bahan bakar pertamax sudah tidak menggunakan campuran timbal sehingga dapat mengurangi racun gas buang kendaraan bermotor seperti nitrogen oksida dan karbon monoksida. Bensin pertamax berwarna kebiruan dan memiliki kandungan maksimum sulfur (S) 0,1%, oksigen (O) 2,72%, pewarna 0,13 gr/100 L, tekanan uap $45 \div 60$ kPa, titik didih 205°C , serta massa jenis (suhu 15°C) $715 \div 780$ kg/m³ (Mulyono, dkk. 2014).

Peralite merupakan jenis BBM baru yang telah diluncurkan Pertamina untuk memenuhi Surat Keputusan Dirjen Migas Kementerian Energi dan Sumber Daya Mineral Nomor 313 Tahun 2013 yang isinya menetapkan standar mutu (spesifikasi) bahan bakar minyak jenis bensin 90 yang dipasarkan di dalam negeri. Keunggulan Peralite versi Pertamina antara lain Peralite dinilai lebih bersih daripada premium karena memiliki RON di atas 88 yang terkandung dalam premium (Ningrat, dkk. 2016). Selain itu juga ditambahkan zat aditif *EcoSAVE*. Zat

aditif *EcoSAVE* ini bukan untuk meningkatkan RON tetapi agar mesin menjadi bertambah halus, bersih dan irit (Saputra, dkk. 2017).

2.2 Benzena, Toluena, Etilbenzena, dan Xilena (BTEX)

Senyawa organik yang mudah menguap atau *Volatile Organic Compounds* (VOC) merupakan salah satu sumber polutan lingkungan yang berbahaya. Terdapat beberapa macam VOC salah satunya adalah alkilbenzena. BTEX termasuk kelompok alkilbenzena meliputi benzena, toluena, etilbenzena, p-xilena, o-xilena dan m-xilena yang merupakan senyawa organik mudah menguap aromatik beracun. Badan Internasional untuk Penelitian Kanker telah mengklasifikasikan benzena sebagai senyawa karsinogenik pada manusia (kelompok 1) dan senyawa BTEX lainnya memiliki berbagai efek kesehatan yang merugikan, bahkan pada konsentrasi rendah. Efek ini terutama mencakup penyakit tidak menular, seperti sistem reproduksi, penyakit kardiovaskular, disfungsi pernapasan, asma dan lain-lain (Amini, dkk. 2017).

Begitu dilepaskan ke lingkungan, senyawa BTEX biasanya menguap cepat ke udara. BTEX juga bisa larut dalam air dan dapat ditemukan di permukaan dan air tanah di tempat-tempat yang terkontaminasi atau dekat dengan minyak bumi, batu bara dan gas alam (Leusch dan Bartkow, 2010).

BTEX sebagai kelompok polutan senyawa organik yang mudah menguap dapat mencemari tanah melalui tumpahan yang melibatkan pelepasan produk minyak bumi seperti bensin, solar, minyak pelumas dan minyak pemanas dari bocornya tangki minyak. Hal tersebut dapat menjadi kontaminan di lingkungan. Senyawa ini akan dilarutkan dalam fase cair atau diuapkan ke dalam ruang udara bawah tanah. Senyawa-senyawa tersebut tidak dapat dihilangkan oleh partikel tanah atau konstituennya karena sifat hidrofiliknya yang relatif tinggi dan bisa diangkut beberapa kilometer ke hilir dari sumbernya (Charles, dkk. 2010).

Hidrokarbon yang paling berbahaya adalah golongan aromatik yang titik didihnya rendah seperti BTEX. Senyawa aromatik ini lebih mudah larut dalam air, tetapi lebih sulit terbiodegradasi oleh bakteri daripada senyawa hidrokarbon lainnya. Senyawa BTEX cukup melimpah dalam minyak dan merupakan racun

yang akut bagi manusia sebagaimana bagi kehidupan yang lain. Selain itu senyawa aromatik tersebut dapat membunuh organisme bila terjadi kontak secara langsung dengan minyak atau bahkan minyak yang telah larut dalam air (Wiji, 2004).

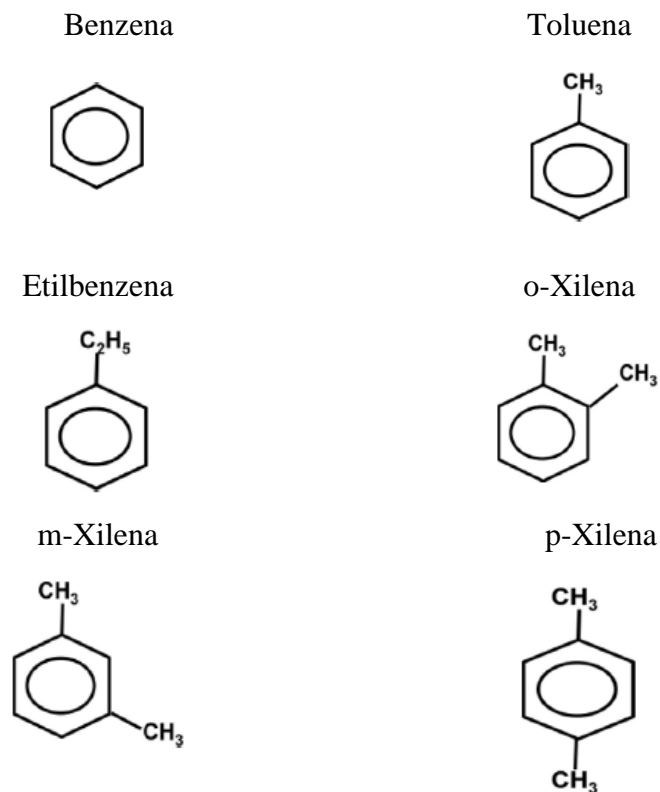
Sumber utama BTEX ke lingkungan oleh manusia adalah melalui emisi dari kendaraan bermotor dan emisi pesawat terbang, kegiatan selama pemasaran bensin, tumpahan dan asap rokok. BTEX dibuat dan digunakan selama pemrosesan olahan produk minyak bumi dan batubara, produksi bahan-bahan kimia, cat, *thinner*, karet, perekat, tinta, kosmetik dan produk farmasi. Senyawa BTEX adalah salah satu bahan kimia yang paling banyak diproduksi, dengan produksi tahunan dunia 8–10 juta ton benzena, 5–10 juta ton toluena, 5–10 juta ton etilbenzena dan 10-15 juta ton xilena (Leusch dan Bartkow, 2010).

2.3 Sifat Fisik dan Kimia BTEX

Hidrokarbon monoaromatik BTEX adalah polutan umum yang ditemukan di gumpalan air tanah dan sumber air lainnya, sebagai hasil dari pembuangan limbah industri yang terkontaminasi dan tidak disengaja seperti peristiwa tumpahan minyak dan kebocoran pipa minyak (Fayemiwo, dkk. 2017).

Paparan BTEX dapat terjadi baik dengan meminum air yang terkontaminasi (konsumsi), inhalasi melalui udara yang menguap dari air mandi atau pencucian maupun dari tumpahan langsung pada kulit. Paparan akut terhadap bensin dan komponennya benzena, etilbenzena, toluena dan xilena telah dikaitkan dengan iritasi kulit dan sistem saraf pusat sensorik seperti kelelahan, pusing, sakit kepala, kehilangan koordinasi dan efek pada sistem pernapasan (mata dan iritasi hidung). Selain masalah iritasi kulit dan sistem saraf pusat dalam jangka panjang, senyawa ini juga dapat mempengaruhi ginjal, hati dan sistem sirkulasi darah (Mitra dan Roy, 2011).

Benzena, toluena, etilbenzena dan xilena adalah senyawa cincin monoaromatik cincin enam karbon dengan benzena sebagai struktur intinya. Namun diketahui bahwa senyawa ini memiliki kemampuan untuk berhidrogenasi dan reaksi substitusi tertentu. Berikut merupakan struktur senyawa BTEX:



Gambar 2.1 Struktur Senyawa BTEX

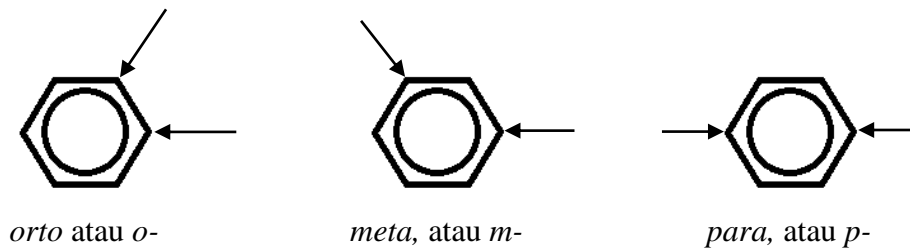
(Sumber: El-Naas, dkk. 2014)

Tabel 2.1 Sifat Fisik dan Kimia Senyawa BTEX

Parameter	Benzena	Toluena	Etilbenzena	p-Xilena	o-Xilena	m-Xilena
Rumus Kimia	C_6H_6	C_7H_8	C_8H_{10}	C_8H_{10}	C_8H_{10}	C_8H_{10}
Berat Molar (g/mol)	78.11	92.13	106.17	106.16	106.16	106.16
Titik Didih ($^{\circ}C$)	80.10	110.63	136.19	137.00	144.40	139.30
Titik Lebur ($^{\circ}C$)	5.50	-94.99	-94.97	13.00	-25.00	-47.40
Titik Uap (mm Hg)	75.00 (0,0987 atm)	28.40 (0,0374 atm)	9.53 (0,0125 atm)	8.84 (0.0116 atm)	6.61 (0.0087 atm)	8.30 (0.0109 atm)
Densitas (g/mL)	0.87	0.87	0.87	0.86	0.88	0.87
Solubilitas (mg/L) Pada 25 $^{\circ}C$	1791.00	526.00	160.00	162.00	175.00	161.00

(Sumber: ATSDR, (2007;2017); El-Naas, dkk. (2014))

Banyak senyawa benzena biasa mempunyai nama, yakni nama yang tak perlu bersistem. Benzena terdisubstitusi diberi nama dengan awalan *orto*, *meta* dan *para*, dan tidak dengan nomor-nomor posisi. Awalan *orto* menunjukkan bahwa kedua substituen itu 1, 2 satu sama lain dalam suatu cincin benzena; *meta* menandai hubungan 1, 3; dan *para* berarti hubungan 1, 4 (Fessenden dan Fessenden, 1982).



Gambar 2.2 Letak nomor-nomor posisi benzena tersubstitusi

(Sumber: Fessenden dan Fessenden, 1982)

Penamaan *orto*, *meta* dan *para* ini digunakan pada senyawa benzena yang memiliki substituen. Misalnya toluena, etilbenzena, dan xilena. Benzena ini akan bernama toluena apabila memiliki satu substituen CH_3 , namun bila substituenya ada dua senyawa CH_3 , maka akan dinamakan xilena. Demikian pula etilbenzena, merupakan benzena dengan substituen C_2H_5 . Terdapat tiga macam xilena, yaitu *o*-xilena, *m*-xilena dan *p*-xilena yang membedakan penamaan ini adalah letak substituen pada senyawa benzena. Apabila senyawa benzena cincin enam karbon substituenya pada 1,2; maka akan diberi penamaan *orto*-xilena. Bila substituenya pada 1,3; namanya menjadi *meta*-xilena dan bila substituenya terletak di 1,4 maka akan dinamakan *para*-xilena.

2.4 Pengaruh Kondisi Cuaca Terhadap Konsentrasi BTEX

Penyumbang paling utama VOC ke atmosfer adalah emisi dari vegetasi dan gas-gas antropogenik yang berasal dari penggunaan bahan bakar yang ekstensif. Selain itu, VOC di perairan terutama disebabkan oleh tumpahan bahan bakar, kebocoran tangki di bawah tanah dan pelepasan bahan bakar yang tidak terbakar secara langsung. Faktor-faktor ini membuat VOC menjadi kontaminan di mana-mana (Martinez, dkk. 2013).

Komposisi kimia dari produk minyak bumi yang kompleks dapat berubah seiring waktu setelah pelepasan ke lingkungan. Bensin adalah salah satu produk minyak yang paling sering tumpah, karena penggunaannya yang luas dengan kendaraan dan mesin. Bensin adalah campuran kompleks yang mengandung banyak zat, seperti agen *antiknock*, deaktivator logam, pelumas dan pewarna. Hidrokarbon dalam bensin sekitar 47% rantai lurus dan alkana bercabang, 10% alkena, 3-5% sikloalkana, dan 35% senyawa aromatik (Chen, dkk. 2008).

Prinsipnya setiap komponen bensin dapat mencemari sumber daya air minum sebagai akibat dari pemindahan dari bensin yang dilepaskan ke air tanah, diikuti oleh transportasi lanjutan ke sumur warga atau swasta. Dalam prakteknya, sebagian besar konstituen bensin sedikit larut dalam air, menyerap sampai akuifer dan karenanya menghambat aliran air tanah atau secara substansial terurai di dalamnya sebelum mengalir ke sumur air minum (Chen, dkk. 2008).

Penambahan pelarut organik polar yang benar-benar larut atau sangat larut dalam air (misalnya, etanol atau MTBE) ke campuran hidrokarbon dan air memiliki efek kosolven yang potensial, menghasilkan peningkatan konsentrasi hidrokarbon dalam air (Chen, dkk. 2008).

2.5 *Headspace Gas Chromatography-Mass Spectrophotometry (HS GC-MS)*

Kombinasi GC MS merupakan dua teknik analisis yang berbeda, Gas Kromatografi (GC) dan Spektrometri Massa (MS), digunakan untuk menganalisis campuran organik dan biokimia yang kompleks. GC dapat memisahkan senyawa volatil dan semi volatil dengan resolusi tinggi, namun tidak dapat mengidentifikasinya. MS dapat memberikan informasi struktur rinci pada kebanyakan senyawa sehingga bisa diidentifikasi dan dihitung secara tepat, namun tidak dapat segera memisahkannya. Gas Kromatografi dan Spektrometri Massa, dalam banyak hal merupakan teknik yang sangat kompatibel. Sampel berada dalam fase uap dan kedua teknik tersebut berhubungan dengan jumlah sampel yang sama (biasanya kurang dari 1 µg) (Hussain dan Maqbool, 2014).

Kromatografi Gas *Headspace* (HS GC) adalah teknik yang digunakan untuk menganalisis senyawa organik yang mudah menguap. Teknik ini relatif

menghemat waktu dan biaya. Alasan lain termasuk kemudahan pengoperasian dan kemampuan untuk menguji berbagai sampel matriks. Sederhana dan bisa memberikan kepekaan yang serupa dengan *dynamic purge* dan *trap analysis* (Restek, 2004).

Terdapat dua mode untuk mengoperasikan HS GC-MS yaitu SCAN dan *Selected Ion Monitoring* (SIM). Mode SCAN digunakan untuk memindai seluruh senyawa dalam sampel dengan pemindaian m/z yang tersebar di seluruh kromatogram. Sedangkan pada mode SIM MS diatur hanya untuk memindai ion yang dipilih yang terkait dengan analit tertentu. Sensitivitas keseluruhan untuk analit yang diberikan meningkat karena MS dapat mengumpulkan lebih banyak ion dari massa yang ditargetkan dalam jangka waktu tertentu.

HS GC-MS memberikan beberapa kelebihan, sebagai sampel gas homogen dimasukkan ke dalam kromatografi gas. Metode tersebut memungkinkan penentuan adanya volatil dalam matriks yang pada dasarnya tidak mudah menguap yang mungkin ada dan sulit untuk dianalisis secara langsung atau jika tidak memerlukan sampel ekstraksi atau persiapan. Keuntungan kedua terdiri dari pemilihan kondisi ekuilibrium yang tepat, terutama suhu, sehingga konsentrasi volatil bisa diukur di dalam ruangan, *rendering* memudahkan penentuan dari jejak konsentrasi di sampel. Manfaat ketiga yaitu menggunakan spektrometri massa dengan mode SIM yang meningkatkan sensitivitas dan spesifisitas (Lidong, 2013).

2.6 Uji Linearitas, *Limit of Detection* (LOD) dan *Limit of Quantitation* (LOQ)

Linearitas adalah kemampuan metode analisis memberikan respon proporsional terhadap analit dalam sampel. Rentang metode adalah pernyataan batas terendah dan tertinggi analit yang sudah ditunjukkan dapat ditetapkan dengan kecermatan, keseksamaan, dan linearitas yang dapat diterima. Linearitas dinyatakan dalam istilah variasi sekitar arah garis regresi yang dihitung berdasarkan persamaan matematik data dari hasil uji analit dalam sampel dengan berbagai konsentrasi analit. Perlakuan matematik dalam pengujian linearitas melalui persamaan garis

lurus dengan metode kuadrat terkecil antara hasil analisis terhadap konsentrasi analit (Riyanto, 2014).

Sebagai parameter adanya hubungan linear digunakan koefisien korelasi (r) dan koefisien determinasi (R) pada analisis regresi linear $y = a + bx$ (b adalah *slope*, a adalah intersep, x adalah konsentrasi analit dan y adalah respon instrumen). Koefisien determinasi adalah rasio dari variasi yang dijelaskan terhadap variasi keseluruhan. Nilai rasio ini selalu tidak negatif sehingga ditandai dengan R^2 sedangkan nilai a menunjukkan kepekaan analisis instrumen yang digunakan. Hubungan yang ideal dicapai jika nilai $a = 0$ dan $r = +1$ atau $r = -1$, tanda (+) atau (-) bergantung pada arah garis. Tanda positif (+) menunjukkan korelasi positif yang ditandai dengan arah garis miring ke kanan, sedangkan tanda negatif (-) menunjukkan korelasi negatif yang ditandai dengan arah garis yang miring ke kiri (Riyanto, 2014).

Limit of Detection (LOD) atau disebut batas deteksi adalah jumlah terkecil analit dalam sampel yang dapat dideteksi dan masih dapat memberikan respon signifikan dibandingkan dengan blanko. *Limit of Quantitation* (LOQ) atau disebut batas kuantitasi merupakan parameter pada analisis renik dan diartikan sebagai kuantitas terkecil analit dalam sampel yang masih dapat memenuhi kriteria cermat dan seksama (Riyanto, 2014). LOD dan LOQ dapat ditentukan dengan beberapa cara, diantaranya:

1. Evaluasi Visual

Evaluasi visual dapat digunakan untuk metode non instrumental tetapi juga dapat digunakan dengan metode instrumental. Batas deteksi ditentukan oleh analisis sampel dengan konsentrasi analit yang diketahui dan dengan menetapkan tingkat minimum di mana analit dapat dideteksi secara andal (ICH, 2005).

2. *Signal-to-Noise*

Pendekatan ini hanya dapat diterapkan pada prosedur analitik yang menunjukkan kebisingan dasar. Penentuan rasio *signal-to-noise* dilakukan dengan membandingkan sinyal yang diukur dari sampel dengan analit konsentrasi rendah yang diketahui dengan sampel blanko dan menetapkan konsentrasi minimum di mana analit dapat dideteksi secara andal. Suatu rasio *signal-to-noise* antara 3 atau

2:1 umumnya dianggap dapat diterima untuk mengestimasi batas deteksi (ICH, 2005).

3. Kurva Kalibrasi

Untuk kurva kalibrasi linear, diasumsikan bahwa respon instrumen y berhubungan linear dengan konsentrasi x standar untuk rentang yang terbatas konsentrasi. Hal ini dapat dinyatakan dalam model seperti $y = bx + a$. Model ini digunakan untuk menghitung sensitivitas b , LOD dan LOQ. Oleh karena itu, LOD dan LOQ dapat dinyatakan sebagai:

$$\text{LOD} = \frac{3Sa}{b} \dots\dots\dots (i)$$

$$\text{LOQ} = \frac{10Sa}{b} \dots\dots\dots (ii)$$

Sa adalah standar deviasi dan b adalah *slope* (Riyanto, 2014).

2.7 Penelitian Sebelumnya

Studi tentang BTEX berdasarkan temporal waktu telah diteliti sebelumnya oleh berbagai peneliti dan pengolahan sebagai berikut:

Tabel 2.2 Penelitian mengenai BTEX sebelumnya

No.	Judul	Penulis	Tahun	Keterangan
1.	<i>Characteristics and Health Effects of BTEX in a Hot Spot for Urban Pollution</i>	Mansooreh Deghani, Mehdi Fazlzadeh, Armin Sorooshian, Hamid Reza Tabatabaee, Mohammad Miri, Abbas Norouzian Baghani, Mahdieh Delikhoon, Amir Hossein Mahvi, dan Majid Rashidi.	2018	Penelitian ini menyajikan karakterisasi spatiotemporal konsentrasi BTEX di Iran, khususnya di daerah terminal bus di Shiraz.
2.	<i>Spatiotemporal Description of BTEX Volatile Organic Compounds in a Middle Eastern Megacity: Tehran Study of Exposure Prediction for Environmental Health Research (Tehran SEPEHR)</i>	Hares Amini, Vahid Hosseini, Cristian Schindler, Hossein Hassankany, Masud Yunesian, Sarah B. Henderson dan Nino Kunzli	2017	Penelitian ini menyajikan desain, metode dan hasil dari Studi Prediksi Prakiraan Teheran untuk Penelitian Kesehatan Lingkungan tentang konsentrasi ambien BTEX dan total BTEX dengan metode analitik klaster.

No.	Judul	Penulis	Tahun	Keterangan
3.	<i>Investigation of Outdoor BTEX: Concentration, Variations, Sources, Spatial Distribution, and Risk Assessment</i>	Mohammad Miri, Maryam Rostami Aghdam Shendi, Hamid Reza Ghaffari, Hamideh Ebrahimi Aval, Ehsan Ahmadi, Ebrahim Taban, Abdolmajid Gholizadeh, Mohsen Yazdani Aval, Amir Mohammadi dan Ali Azari.	2016	Penelitian ini bertujuan mengukur konsentrasi BTEX di udara ambien Teheran, Iran, dan menyelidiki variasi musiman BTEX, melalui sumber, pemetaan spasial, dan penilaian risiko.
4.	<i>Temporal Variation of BTEX at The Area of Petrol Station in Bangkok, Thailand</i>	Pattamaporn Rattanaongjitrakorn dan Tassanee Prueksasit	2014	Penelitian ini bertujuan untuk menemukan perubahan jumlah dan konsentrasi BTEX dalam periode waktu dan perbedaan posisi mengelilingi pom bensin yang terletak di perbatasan Bangkok dan Nonthaburi, Thailand.
5.	<i>Estimation of BTEX in Groundwater by Using Gas Chromatography – Mass Spectrometry</i>	M. A. Kamal dan P. Klein	2009	Penelitian ini menguji variabilitas dalam partisi bensin-air dari konstituen aromatik BTEX dan Metil Tert Butil Eter (MTBE) dengan menggunakan model equilibrium cair-cair dua fase, distribusi nonpolar antara fase bahan bakar dan air terkait dengan prinsip kesetimbangan.