

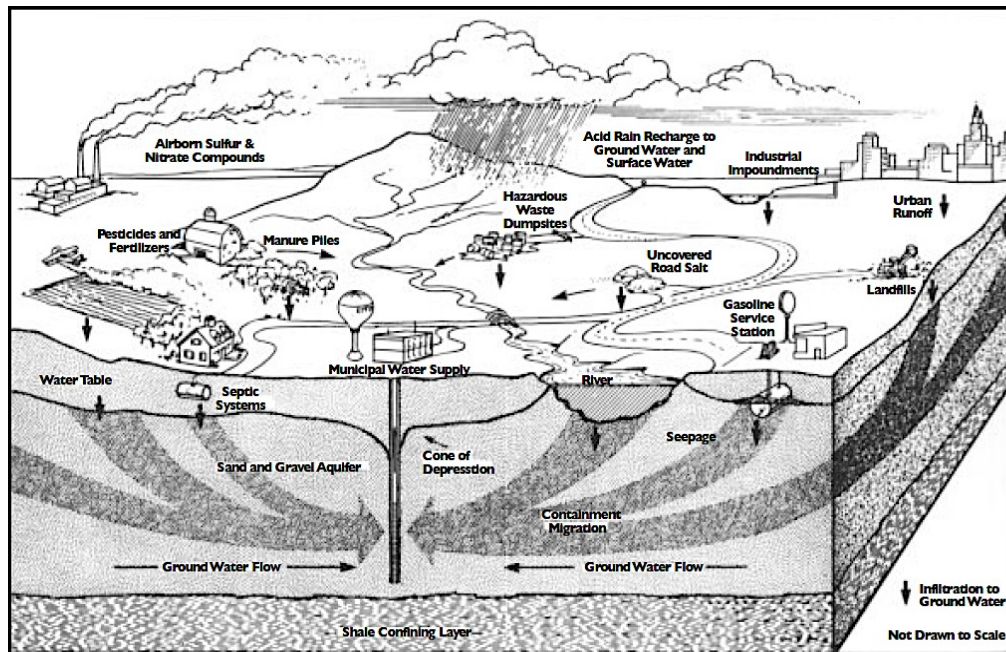
BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Pencemaran Airtanah

Pencemaran air adalah masuk atau dimasukkannya makhluk hidup, zat, energi dan atau komponen lain ke dalam air dan atau berubahnya tatanan air oleh kegiatan manusia atau oleh proses alam, sehingga kualitas air turun sampai ke tingkat tertentu yang menyebabkan air menjadi kurang atau tidak dapat berfungsi lagi sesuai dengan peruntukannya (KEP-02/MENKLH/1988).

Pencemaran airtanah sering terjadi karena hasil kegiatan manusia. Hal ini terjadi di daerah yang memiliki kepadatan penduduk tinggi dan penggunaan lahan yang intensif. Airtanah sangat rentan terhadap bahan kimia maupun limbah yang masuk didalamnya, baik itu yang sengaja maupun tidak hal ini sangat berpotensi untuk mencemari airtanah. Pada Gambar 2.1 digambarkan mekanisme pencemaran airtanah yang berasal dari berbagai sumber.

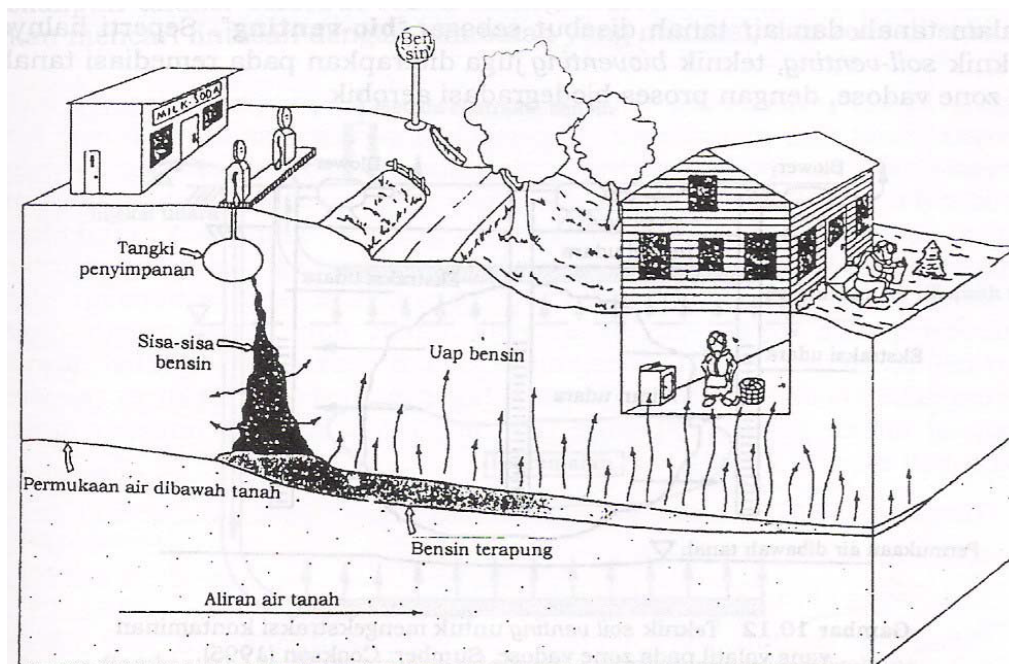


Gambar 2.1 Beberapa Sumber Potensi Pencemar Airtanah

(Sumber: GroundWater Contamination, US EPA Chapter 3. EPA/625/R-93/002)

Stasiun Pengisian Bahan Bakar Umum (SPBU) merupakan salah satu usaha yang banyak berkembang dikawasan padat penduduk. Berkembangnya jumlah SPBU menyebabkan potensi pencemaran bahan bakar minyak terhadap lingkungan khususnya airtanah semakin besar. Tangki penampung bahan bakar minyak di SPBU merupakan salah satu sumber yang berpotensi dapat menyebabkan pencemaran dalam airtanah (Muryani, 2010).

Apabila terjadi kebocoran, maka bahan bakar minyak akan lepas di tanah dan bergerak mengikuti aliran air tanah. Beberapa senyawa hidrokarbon pada bahan bakar minyak yang terlepas di tanah akan teruapkan, namun ada juga yang bertahan didalam tanah dan air tanah sebagai zat pencemar.



Gambar 2.2 Mekanisme Pencemaran BBM Pada Airtanah Sekitar SPBU

(Sumber: Notodarmodjo, 2005)

2.1.1 Faktor-Faktor yang Mempengaruhi Pencemaran Airtanah

Kondisi hidrogeologi secara alami dapat menyebabkan terjadinya pencemaran airtanah. Evaluasi potensi pencemaran airtanah dari suatu sumber pencemar dapat didasarkan oleh 5 (lima) faktor lingkungan fisik. Faktor lingkungan fisik yang dianggap mempengaruhi pencemaran airtanah adalah: Kedalaman muka airtanah; Daya serap di atas muka tanah; Permeabilitas akifer;

Kemiringan muka airtanah; Jarak horizontal dari sumber pencemar (Muryani 2010).

Terdapat beberapa faktor yang mempengaruhi persebaran pencemar dalam tanah maupun air. Khususnya pada industri minyak dan gas bumi, pencemar berupa bahan bakar minyak. Menurut Arina dan Pamungkas (2014), faktor-faktor yang berpengaruh terhadap persebaran pencemar pada industri migas didalam tanah dan airtanah, dijelaskan pada Tabel 2.1 dan 2.2 berikut :

Tabel 2.1 *Persebaran pencemaran pada tanah*

No	Faktor	Penjelasan
1	Jenis tanah berdasarkan kepekannya	Semakin peka jenis tanah yang ada di sekitar wilayah industri migas maka semakin mudah dalam persebaran pencemaran
2	Kemiringan tanah	Semakin tinggi tingkat kemiringan pada suatu daerah maka semakin tinggi pula laju persebaran pencemarannya
3	Tipe vegetasi berdasarkan sistem perakarannya	Semakin kecil ukuran dari jenis vegetasi yang ada di sekitar wilayah penelitian maka semakin cepat pula Persebaran pencemarannya
4	Jenis tutupan lahan	Semakin sedikit jenis tutupan lahan bervegetasi maka semakin cepat pula Persebaran pencemarannya

Tabel 2.2 *Persebaran pencemaran pada air*

No	Faktor	Penjelasan
1	Sistem drainase berdasarkan aliran airnya	Semakin banyak saluran yang menghubungkan aliran limbahnya maka semakin cepat pula Persebarannya
2	Jenis tanah berdasarkan kepekaannya	Semakin peka jenis tanah yang ada di sekitar wilayah industri migas maka semakin mudah dalam persebaran pencemaran
3	Banyaknya volume limbah	Semakin banyak volume limbah yang dibuang maka semakin cepat Persebarannya

2.1.2 Kecepatan dan Arah Aliran Airtanah di Yogyakarta

Kecepatan dan arah aliran airtanah sangat menentukan kemampuan air dalam melarutkan polutan. Kemampuan airtanah melalui batuan tergantung pada permeabilitas batuan. Berdasarkan hasil penelitian MacDonald dkk (1984), daerah Yogyakarta memiliki permeabilitas sekitar 5 - 20 m/hari dengan gradient hidrolik sebesar 0,00678 - 0,00758, sehingga kecepatan airtanah berkisar 0,0339 m/hari hingga 0,1516 m/hari.

Secara umum aliran airtanah Daerah Istimewa Yogyakarta menuju ke selatan dan ke sungai yang terdekat. Secara alami, aliran airtanah akan memotong tegak lurus (90^0) kontur airtanah. Hal ini mempunyai arah aliran dari muka airtanah tinggi menuju muka airtanah yang lebih rendah. Daerah Istimewa Yogyakarta termasuk pada Formasi Sleman dan Yogyakarta, yang material tersebut merupakan batuan yang belum mengalami konsolidasi sehingga memiliki nilai permeabilitas yang cukup besar. Makin kearah selatan proporsi material yang berupa lempung makin bertambah besar, sedangkan material pasir makin bertambah kecil. Kemiringan lapisan batuan kurang lebih sama dengan kemiringan permukaan tanahnya, yaitu antara 1 hingga 2 derajat kearah selatan (MacDonald and Partners, 1984).

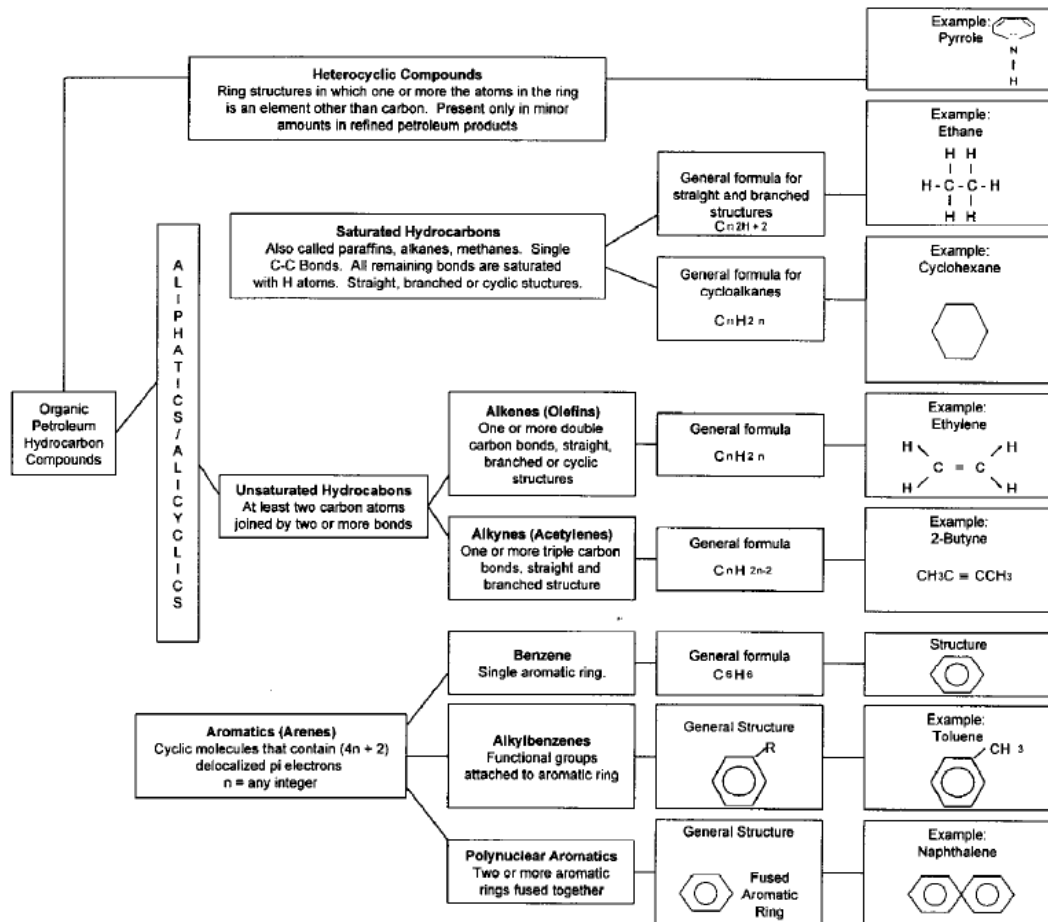
Wilayah ini terletak pada satuan (unit) bentuk lahan dataran kaki Gunung Api Merapi (*fluvio volcanic foot plain*), yang merupakan dataran yang terbentuk karena proses fluvial. Oleh karena itu, litologi daerah ini sangat dipengaruhi oleh aktivitas gunungapi tersebut (Setyawan, 2007).

2.2 Senyawa Hidrokarbon

Produk minyak bumi dan minyak bumi adalah campuran yang sangat kompleks yang mengandung terutama hidrokarbon (senyawa yang mengandung molekul atom karbon dan hidrogen), senyawa hetero (senyawa yang mengandung molekul atom karbon dan hidrogen dengan heteroatom seperti sulfur, nitrogen, atau oksigen), dan konsentrasi yang relatif kecil unsur dari logam. Kompleksitas produk minyak bumi dan minyak bumi meningkat dengan jumlah karbon. Berat material menunjukkan besar jumlah kemungkinan kombinasi atom. Bahan bakar bensin memiliki komponen lebih kecil daripada bahan bakar diesel. Sebagai contoh, hanya ada 75 kombinasi molekul yang mengandung 10 karbon, tetapi ada 366,319 kemungkinan kombinasi untuk molekul yang mengandung 20 karbon. Tidak mungkin untuk mengidentifikasi semua komponen, sehingga produk minyak bumi dan minyak bumi yang ditandai dalam hal rentang didih dan nomor karbon perkiraan.

Terlepas dari kompleksitasnya, senyawa minyak bumi secara umum dapat diklasifikasikan ke dalam dua kategori komponen utama: hidrokarbon dan non-hidrokarbon. Hidrokarbon mayoritas terdiri dari komponen dalam produk minyak bumi yang paling dan merupakan senyawa yang terutama (tetapi tidak selalu) diukur sebagai TPH. Komponen non-hidrokarbon (yang mengandung sulfur, nitrogen dan oksigen heteroatom, serta karbon dan hidrogen dalam molekul) relatif kecil dalam bahan bakar bensin karena komponen tersebut cenderung berkonsentrasi di fraksi distilasi berat.

Unsur hidrokarbon dapat dikelompokkan menjadi hidrokarbon jenuh, hidrokarbon tak jenuh, dan aromatik. Ada beberapa sub golongan penting dalam kelompok ini. Sub golongan tersebut digambarkan dalam Gambar 2.3 Bagan Senyawa Hidrokarbon berdasarkan golongan (Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series, 1998).

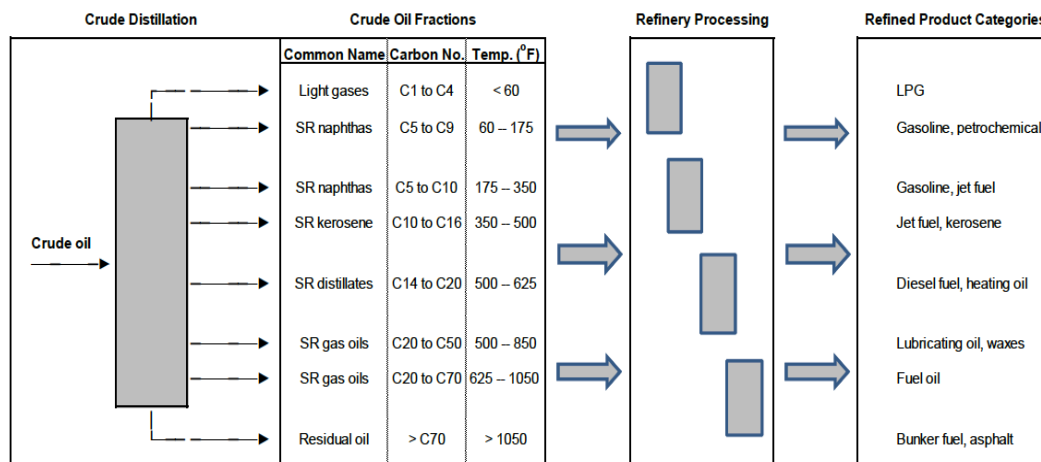


Gambar 2.3 Bagan Senyawa Hidrokarbon Berdasarkan Golongan

(Sumber: Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series, 1998)

2.3 Bahan Bakar Minyak (BBM)

Bahan bakar minyak (BBM) adalah bahan bakar yang diproses dari pengilangan minyak bumi maupun minyak yang berasal dari nabati. Pengilangan/penyulingan (*refining*) adalah proses perubahan minyak mentah menjadi produk yang dapat dijual (*marketable product*) melalui kombinasi proses fisika dan kimia (Zuhra, 2003). Berikut pada Gambar 2.4 diilustrasikan mekanisme penyulingan minyak bumi hingga dihasilkan produk sesuai dengan kegunaannya.



Gambar 2.4 Mekanisme Penyulingan Bahan Bakar Minyak

(Sumber: Petroleum Refining and The Production of ULSG ULSD, 2011)

Bahan bakar minyak (BBM) terdiri dari berbagai jenis hidrokarbon yang berasal dari minyak bumi, dan seiring pula terdiri dari campuran-campuran lain. Sifat mudah menguap di dalam mesin menentukan jenis hidrokarbon dan campuran yang digunakan pada BBM. Sifat mudah menguap tersebut disebut dengan *volatilitas*. Karena minyak bumi mentah mempunyai kadar volatilitas yang lebih rendah dan tinggi dari BBM, maka BBM harus dipisahkan dari minyak bumi mentah melalui proses destilasi, namun karena dengan proses tersebut jumlah BBM yang diperoleh sangat sedikit maka minyak bumi mentah harus melalui proses penyulingan yang lebih kompleks. Penyulingan minyak bumi mentah tersebut akan mengubah kadar volatilitas hidrokarbon yang lebih rendah atau lebih tinggi dari BBM menjadi sama dengan BBM (Arinal, 2008).

2.4 Produk Bahan Bakar Minyak Bensin (*Gasoline Fuel*)

Produk bahan bakar minyak bensin di Yogyakarta, pada umumnya dijual dengan nama dagang *premium*, *pertalite*, dan *pertamax*. Yang membedakan ketiga produk bahan bakar minyak tersebut adalah aditif yang ditambahkan guna meningkatkan angka oktan (*Research Octane Number, RON*).

2.4.1 Premium (RON 88)

Bensin (premium, super) merupakan bahan bakar cair yang digunakan oleh kebanyakan motor-motor bensin. Bensin adalah bahan bakar cair yang mudah menguap, pada suhu 60 derajat celcius kurang lebih 35-60% sudah menguap dan akan menguap 100% kira-kira pada suhu diatas 100 derajat celcius (Haryono,1997). Premium adalah bahan bakar minyak jenis 13 distilat berwarna kekuningan yang jernih dan mempunyai nilai oktan 88. Bensin premium mempunyai sifat anti ketukan yang baik dan dapat dipakai pada mesin dengan batas kompresi hingga 9,0 : 1 pada semua jenis kondisi, namun tidak baik jika digunakan pada motor bensin dengan kompresi tinggi karena dapat menyebabkan knocking. Bensin premium produk Pertamina memiliki kandungan maksimum sulfur (S) 0,05%, timbal (Pb) 0,013% (jenis tanpa timbal) dan Pb 0,3% (jenis dengan timbal), oksigen (O) 2,72%, pewarna 0,13 gr/100 l, tekanan uap 62 kPa, titik didih 215 °C, serta massa jenis (suhu 15°C). Bensin premium, mempunyai sifat anti ketukan yang lebih baik dan dapat dipakai pada mesin kompresi tinggi pada semua kondisi (Surbhakty, 1978).

Premium merupakan campuran hidrokarbon paraffins, olefin, napthenes, dan aromatic. Komposisi premium bervariasi tergantung pada sumber minyak bumi dan proses refining. Premium mempunyai temperatur nyala minimum 360 °C. Angka oktan premium RON (*Research Octan Number*) minimal 88, MON (*Motor Ocian Number*) 83-90, nilai kalor 44585 kj/kg, (A/F)s 14.6, berat jenis 0.723 gr/cm³. Biasanya untuk meningkatkan angka oktan pada premium ditambahkan zat anti knock seperti TEL (*Tetra Ethyl Lead*) dan TML (*Tetra Methyl Lead*) yang merupakan aditif anti knock yang sangat efisien. Tetapi senyawa ini mengandung logam berat (timbal) yang sangat berbahaya bagi kesehatan manusia.

KARAKTERISTIK	SATUAN	BATASAN				METOE UJI	
		TANPA TIMBAL		BERTIMBAL		ASTM	LAIN
		MIN	MAKS	MIN	MAKS		
1. Bilangan Oktana - Angka Oktana Riset (RON) - Angka Oktana Motor (MON)	RON	88.0		88,0	-	D 2699-86 D 2700-86	
2. Stabilitas Oksida (Periode Induksi)	menit	360	-	360	-	D 525-99	
3. Kandungan Sulfur	% m/m		0,05 ¹⁾	-	0,05 ¹⁾	D 2622-98	
4. Kandungan Timbal (Pb)	gr/ l	-	0,013	-	0.3	D 3237-97 D 86-99a	
5. Distilasi :							
10% vol. Penguapan	°C	-	74	-	74		
50% vol. penguapan	°C	88	125	88	125		
90% vol. Penguapan	°C		180		180		
Titik didih akhir	°C	-	215	-	205		
Residu	% vol	-	2.0	-	2.0		
6. Kandungan Oksigen	% m/m	-	2,72)	-	2,7 ²⁾	D 4815-94a	
7. Washed gum	mg/100ml	-	5	-	5	D 381-99	
8. Tekanan Uap	kPa	-	62	-	62	D 5191/D 323	
9. Berat Jenis pada suhu 15°C	kg/m ³	715	780	715	780	D 4052/D1298	
10. Korosi bilah tembaga	menit		Kelas 1		Kelas 1	D-130-94	
11. Uji Doctor			negatif		negatif		IP 30
12. Sulfur Mercaptan	% massa	-	0.002	-	0.002	D-3227	
13. Penampilan visual			Jernih & terang		Jernih & terang		
14. Warna			Merah		Merah		
15. kandungan pewarna	gr/100 l		0,13		0,13		
16. Bau			dapat dipasarkan		dapat dipasarkan		

Gambar 2.5 Tabel MSDS Data Fisik Dan Kimiawi Premium

(Sumber: Material Safety Data Sheet Premium RON 88 PT. Pertamina, 2007)

2.4.2 Pertalite (RON 90)

Pertalite merupakan salah satu produk bahan bakar bensin yang baru dipasarkan pada konsumen bahan bakar minyak di Indonesia. Pertalite dihasilkan dengan penambahan zat aditif dalam proses pengolahannya di kilang minyak. Pertalite varian bahan bakar dengan kualitas di atas premium, tetapi dengan harga yang lebih murah daripada pertamax, bahan bakar jenis ini menjadi penengah antara Premium dan Pertamax. Menurut Nargis (2005), berikut adalah karakteristik bahan bakar pertalite:

- Specific Gravity : 0,77
- Heat of vaporization : 343 kJ/kg
- Laminar burning velocity : 0,5 m/s (pada $\lambda=1$)
- Lower heating value : 43,84 MJ/kg
- Research Octane Number : 90

RON 90 membuat pembakaran pada mesin kendaraan dengan teknologi terkini lebih baik dibandingkan dengan Premium yang memiliki RON 88. Sehingga sesuai digunakan untuk kendaraan roda dua hingga kendaraan *multi purpose vehicle* (mobil) ukuran menengah.

Komposisi utama pertalite adalah nafta yang memiliki RON 65-70, agar RON-nya menjadi RON 90 maka dicampurkan HOMC (*High Octane Mogas Component*), HOMC bisa juga disebut Pertamina, percampuran HOMC yang memiliki RON 92-95, selain itu juga ditambahkan zat aditif EcoSAVE. Zat aditif EcoSAVE ini bukan untuk meningkatkan RON tetapi agar mesin menjadi bertambah halus, bersih dan irit. Nafta adalah material yang memiliki titik didih antara gasolin dan kerosin. Sedangkan HOMC yaitu merupakan produk naphtha (komponen minyak bumi) yang memiliki struktur kimia bercabang dan ring (lingkar) berangka oktan tinggi (daya bakar lebih sempurna dan instant cepat), Oktan diatas 92, bahkan ada yang 95, sampai 98 lebih. Kebanyakan merupakan hasil olah lanjut Naphtha jadi ber-angka oktane tinggi atau hasil perengkahan minyak berat menjadi HOMC. Terbentuknya oktane number tinggi adalah hasil perengkahan katalitik ataupun sintesa catalityc di reaktor kimia Unit kilang RCC/FCC/RFCC atau Plat Forming atau proses polimerisasi katalitik lainnya.

2.4.3 Pertamina (RON 92)

Pertamax merupakan jenis bahan bakar dengan angka oktan 92. Pertamina dianjurkan digunakan untuk kendaraan bahan bakar bensin yang mempunyai perbandingan kompresi tinggi (9,1 : 1 sampai 10,0 : 1). Bensin dengan bilangan oktana tinggi mempunyai periode penundaan yang panjang (Arismunandar, 2002). Pada bahan bakar pertamax ditambahkan aditif sehingga mampu membersihkan mesin dari timbunan deposit pada fuel injector dan ruang pembakaran. Bahan bakar pertamax sudah tidak menggunakan campuran timbal sehingga dapat mengurangi racun gas buang kendaraan bermotor seperti nitrogen oksida karbon monoksida. 14 Bensin pertamax berwarna kebiruan dan memiliki kandungan maksimum sulfur (S) 0,1%, timbal (Pb) 0,013% (jenis tanpa timbal)

dan Pb 0,3% (jenis dengan timbal), oksigen (O) 2,72%, pewarna 0,13 gr/100 l, titik didih 205 °C, serta massa jenis (suhu 15°C).

Pertamax adalah motor gasoline tanpa timbal dengan kandungan aditif lengkap generasi mutakhir yang dapat membersihkan Intake Valve Port Fuel Injector dan ruang bakar dari karbon deposit. Pertamax mempunyai RON 92 (*Research Octane Number*) yang dianjurkan juga untuk kendaraan berbahan bakar bensin dengan perbandingan kompresi tinggi. Diketahui bahwa karena kadar oktan yang terkandung dalam pertamax lebih tinggi dibandingkan premium, mengakibatkan produk bensin super ini diyakini dapat memberikan prestasi mesin yang lebih bagus dan perawatan mesin lebih baik dibanding menggunakan premium. Pertamax memiliki nilai oktan 92 dengan stabilitas oksidasi yang tinggi dan kandungan olefin, aromatic dan benzene-nya pada level yang rendah sehingga menghasilkan pembakaran yang lebih sempurna pada mesin. Dilengkapi dengan aditif generasi 5 dengan sifat detergensi yang memastikan injector bahan bakar, karburator, inlet valve dan ruang bakar tetap bersih untuk menjaga kinerja mesin tetap optimal. Pertamax sudah tidak menggunakan campuran timbal dan metal lainnya yang sering digunakan pada bahan bakar lain untuk meningkatkan nilai oktan sehingga pertamax merupakan bahan bakar yang sangat bersahabat dengan lingkungan sekitar.

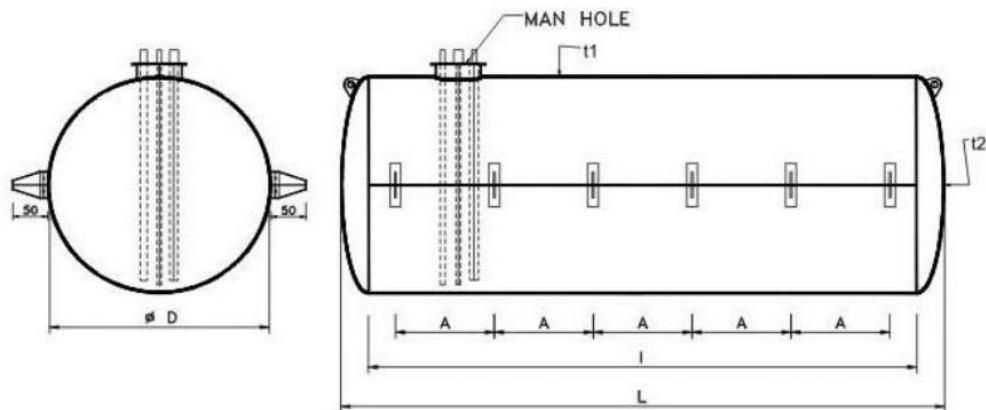
No.	KARAKTERISTIK	SATUAN	BATASAN		METODE	
			MIN	MAKS	ASTM	Lain
1.	Angka Oktana Riset	RON	91.0	-	D 2699-86	
2.	Stabilitas Oksidasi (Periode Induksi)	Menit	480	-	D 525-99a	
3.	Kandungan Belerang	% m/m	-	0.05 ¹⁾	D 2622/D 1266	
4.	Kandungan Timbal (Pb)	gr/liter	-	0.013 ²⁾	D 3237/D 5069	
5.	Kandungan Fosfor	mg/l	-	-	D 3231 - 99	
6.	Kandungan Logam (Mn, Fe dll)	mg/l	-	-	D 3831-94	
7.	Kandungan Silikon	mg/kg	-	-	iICP-AES (Merujuk Metode in house dengan batasan deteksi = 1 mg/kg)	
8.	Kandungan Oksigen	% m/m	-	2.7 ³⁾	D 4815-94a	
9.	Kandungan Olefin	% v/v	-	* ⁴⁾	D 1319-99	
10.	Kandungan Aromatik	% v/v	-	50.0	D 1319-99	
11.	Kandungan Benzena	% v/v	-	5.0	D 4420-94	
12.	Distilasi :				D 86-99a	
	10 % vol penguapan	°C	-	70		
	50 % vol penguapan	°C	-	110		
	90 % vol penguapan	°C	-	180		
	Titik didih akhir	°C	-	215		
	Residu	% v/v	-	2.0		
13.	Sedimen	mg/l	-	1	D 5452-97	
14.	Unwashed Gum	mg/100ml	-	70	D 381-99	
15.	Washed Gum	mg/100ml	-	5	D 381-99	
16.	Tekanan Uap	kPa	45	60	D 5191-99 atau D 323	
17.	Berat Jenis (pada suhu 15 °C)	kg/m ³	715	770	D 4052-96 atau D 1298	
18.	Korosi Bilah tembaga	merit		kelas I	D 130-94	
19.	Uji Doctor			negatif		IP 30
20.	Belerang Mercaptan	% massa	-	0.002	D 3227	
21.	Penampilan Visual			Jernih dan terang		
22.	Warna			Biru		
23.	Kandungan Pewarna	g/100l	-	0.13		

Gambar 2.6 Tabel MSDS Data Fisik Dan Kimiawi Pertamina

(Sumber: Material Safety Data Sheet Premium RON 88 PT. Pertamina, 2007)

2.5 Tangki Pendam Bahan Bakar Minyak SPBU

Tangki timbun (*Underground Storage Tank*) adalah tempat yang digunakan untuk menyimpan produk bahan bakar minyak sebelum didistribusikan ke konsumen. Tangki timbun ini berukuran bervariasi. Material penyusun tangki ini adalah plat baja (*Mild Steel*). Tangki jenis ini didesain untuk menyimpan produk bahan bakar minyak dibawah permukaan tanah (CV. Sinar Baru Perkasa, 2012).



Gambar 2.7 Desain Underground Storage Tank SPBU

(Sumber : CV. Sinar Baru Perkasa, 2012)

2.6 Pengambilan Contoh Airtanah

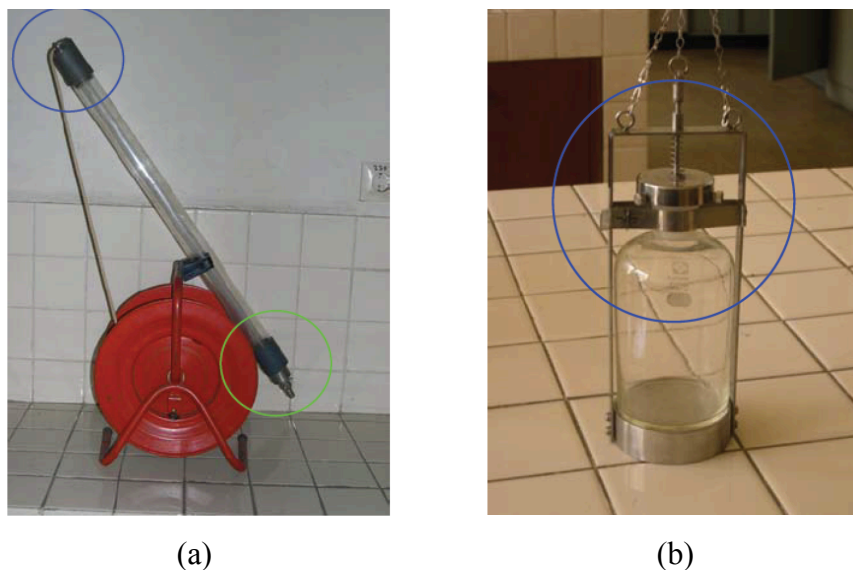
Pengambilan contoh airtanah dilakukan pada sumur air yang ada di lokasi penelitian. Seperti yang ada pada umumnya, sumur air yang biasa digunakan adalah sumur dangkal (gali) dan sumur dalam atau pantek (bor). Pengambilan contoh uji airtanah mengacu pada Standar Nasional Indonesia (SNI) 6989.58:2008 Metoda Pengambilan Contoh Airtanah.

2.6.1 Peralatan Pengambilan Contoh Airtanah

Alat pengambil contoh harus memenuhi beberapa persyaratan, diantaranya adalah: Terbuat dari bahan yang tidak mempengaruhi sifat contoh; Mudah dicuci dari bekas contoh sebelumnya; Contoh mudah dipindahkan ke dalam wadah penampung tanpa ada sisa bahan tersuspensi didalamnya; mudah dan aman dibawa; serta kapasitas alat tergantung dari tujuan pengujian.

Jenis alat pengambil contoh air sumur bor salah satunya adalah alat *Bailer* yang terdiri dari tabung Teflon dengan ujung atas terbuka dan ujung bawah tertutup dilengkapi dengan katup *ball valve*.

Jenis alat pengambil contoh air sumur gali salah satunya adalah terdiri dari botol gelas dan stainless steel yang ujung atasnya dapat di buka tutup dan terikat tali ke atas, sedangkan bawah tertutup dan dilengkapi pemberat di bawah.



Gambar 2.8 Alat Pengambilan Contoh Airtanah Pada
 (a) Sumur Bor (b) Sumur Gali

(Sumber : SNI 6989.58:2008)

Untuk alat-alat pendukung lainnya yang perlu dibawa adalah meteran, *water level meter* atau tali yang telah dilengkapi pemberat dan terukur panjangnya, serta *Global Positioning System* (GPS). Untuk beberapa keperluan uji sifat fisika kimia, diperlukan alat pendingin yang mampu menyimpan contoh air dalam suhu $4^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ (SNI 6989.58:2008).

2.6.2 Bahan Tambahan

Bahan tambahan yang dimaksud adalah bahan kimia yang ditambahkan guna pengawetan contoh air saat penyimpanan. Bahan kimia yang digunakan untuk pengawet harus memenuhi persyaratan bahan kimia untuk analisis dan tidak mengganggu atau mengubah kadar zat yang akan di uji.

No	Parameter	Wadah penyimpanan	Minimum jumlah contoh yang diperlukan (mL)	Pengawetan	Lama penyimpanan maksimum yang dianjurkan	Lama penyimpanan maksimum menurut EPA
26	Salinitas	P	-	Dinginkan, jangan dibekukan	-	6 bulan
27	Sulfat	P,G	-	dinginkan	28 hari	28 hari
28	Sulfida	P,G,	100	Dinginkan; tambahkan 4 tetes 2 N seng asetat/100 mL contoh; tambahkan NaOH sampai pH > 9	28 hari	7 hari
29	Pestisida	G (S)	-	Dinginkan; tambahkan 1000 mg asam askorbat per liter contoh jika terdapat khlorin	7 hari	7 hari untuk ekstraksi; 40 hari setelah diekstraksi
30	VOC	G, Teflon line cap	40	Dinginkan pada suhu $4^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, 0,008% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ disesuaikan	14 hari	
31	Senyawa aromatik dan akrilin dan akrilonitril	G	1000	Dinginkan pada suhu $4^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$	3 hari	24 jam
<p>Keterangan: Dinginkan pada suhu $4^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ P : plastik (polietilen atau sejenisnya) G(A) : gelas dicuci dengan 1 + 1 HNO_3 P(A) : plastik dicuci dengan 1 + 1 HNO_3 G(S) : gelas dicuci dengan pelarut organik</p>						

Gambar 2.9 Tabel Cara Pengawetan Dan Penyimpanan Contoh Airtanah

(Sumber : SNI 6989.58:2008)

2.6.3 Wadah Contoh

Wadah yang digunakan untuk menyimpan contoh harus memenuhi persyaratan, diantaranya adalah: Terbuat dari bahan gelas atau plastik *poli etilen* (PE) atau *poli propilen* (PP) atau teflon (*Poli Tetra Fluoro Etilen*, PTFE); Dapat ditutup dengan kuat dan rapat; bersih dan bebas kontaminan; tidak mudah pecah; Tidak berinteraksi dengan contoh.

Untuk memudahkan saat pengambilan contoh, dilakukan persiapan wadah contoh. Untuk menghindari kontaminasi contoh air di lapangan, seluruh wadah harus benar-benar dibersihkan di laboratorium sebelum dilakukan pengambilan contoh. Wadah yang disiapkan jumlahnya harus selalu dlebihihkan dari yang dibutuhkan, untuk jaminan mutu, pengendalian mutu, dan cadangan. Jenis wadah

contoh dan tingkat pembersihan yang diperlukan tergantung dari jenis contoh yang akan diambil.

Wadah contoh untuk pengujian senyawa organik yang mudah menguap (*Volatile Organic Compound, VOC*) pembersihan dilakukan dengan mencuci dengan deterjen, kemudian bilas dengan air biasa dilanjutkan dengan dibilas menggunakan air bebas analit. Selanjutnya bilas dengan methanol berkualitas analisis dan dikeringkan. Setelah kering tutup kembali wadah hingga siap untuk digunakan (SNI 6989.58:2008).

2.6.4 Penentuan Titik Pengambilan Contoh

Titik pengambilan contoh ditentukan berdasarkan pada tujuan pemeriksaan. Titik pengambilan contoh airtanah harus memperhatikan pola arah aliran airtanah, dapat berasal dari airtanah bebas (tak tertekan) dan airtanah tertekan.

Titik pengambilan contoh airtanah bebas dapat berasal dari sumur gali dan sumur pantek atau sumur bor dengan di sebelah hulu dan hilir sesuai dengan arah aliran airtanah dari lokasi yang akan di pantau, serta tempat-tempat lain yang dianggap perlu tergantung tujuan pemeriksaan (SNI 6989.58:2008).

2.6.5 Cara Pengukuran Di Lapangan

Pengukuran di lapangan guna mendapatkan data lapangan selain contoh airtanah yang diambil. Terdapat beberapa cara pengukuran di lapangan, diantaranya:

- Penentuan koordinat dan elevasi titik lokasi
- Pengukuran tinggi dan diameter sumur
- Pengukuran muka airtanah dan kedalaman sumur
- Pencatatan lingkungan sumur

Data-data tersebut dapat digunakan sebagai data tambahan mengenai kondisi lapangan pada lokasi pengambilan contoh. Data tersebut di rekap atau dicatat dalam lembar data lapangan seperti pada Gambar 2.9 contoh lembar data lapangan (SNI 6989.58:2008).

No. Sumur : No. Lab. :	Tanggal : Nama Petugas :
Pemilik Sumur : Alamat :	Koordinat X : Y : Elevasi : Topo map no. :
Lingkungan/Desa : Kecamatan : Kabupaten/Kota :	Skala 1 :
Konstruksi : Sumur tahun :	Jenis Sumur :
<p>Keterangan :</p> <p>H = (m) Kedalaman sumur</p> <p>h = (m) Tinggi sumur</p> <p>p = (m) Muka air tanah</p> <p>D = (m) Diameter</p>	
Data Parameter Lapangan	
Catatan :	

Gambar 2.10 Contoh Lembar Data Lapangan

(Sumber : SNI 6989.58:2008)

2.6.6 Cara Pengambilan Contoh

Cara pengambilan contoh air pada sumur bor yang tertutup dan digunakan sebagai sumur produksi adalah dengan cara membuka kran air sumur produksi dan biarkan air mengalir selama 1 menit hingga 2 menit kemudian masukan contoh air kedalam wadah contoh. Apabila dalam sumur gali atau sumur bor yang dapat terbuka, cukup turunkan alat *Bailer* atau alat pengambil contoh airtanah lainnya kedalam sumur dengan kedalaman tertentu. Kemudian angkat dan masukan pada wadah contoh yang telah dipersiapkan.

Untuk pengambilan contoh air guna pengujian senyawa organik yang mudah menguap (*Volatile Organic Compound, VOC*) ada beberapa hal yang perlu diperhatikan. Saat pengambilan hindari contoh air terkontaminasi, karena hal ini menyebabkan air teraerasi yang menyebabkan hilangnya senyawa yang mudah

menguap dalam air. Serta pada saat memasukan pada wadah contoh harus perlahan hingga terbentuk *convex meniscus* di puncak wadah. Tutup perlahan hingga pastikan tidak ada gelembung yang ada didalam wadah (SNI 6989.58:2008).

2.7 Persiapan Uji Contoh Airtanah

Persiapan uji contoh airtanah merupakan beberapa tahapan awal untuk mempersiapkan contoh airtanah yang telah diambil pada lokasi pengambilan untuk siap dilakukan pengujian pada alat *Gas Chromatography*. Tahapan ini meliputi proses ekstraksi airtanah menggunakan pelarut, penyisihan matriks-matriks unsur yang tidak diinginkan (*Clean Up*), serta pemekatan contoh uji.

2.7.1 Ekstraksi (*Liquid-Liquid Extraction*)

Ekstraksi cair-cair merupakan metode ekstraksi pelarut dengan menggunakan pelarut non polar yang sesuai untuk mengekstrak senyawa target yang larut dalam air dengan menggunakan kelarutan yang lebih besar dari senyawa target dalam pelarut. Idealnya, untuk mengekstrak senyawa target di dalam air adalah dengan menggunakan pelarut yang polaritasnya mendekati dari senyawa target. Pelarut yang mudah menguap seperti heksana, benzena, eter, etil asetat, dan diklorometana adalah pelarut yang biasa digunakan untuk mengekstraksi senyawa semi-volatile dari air. Heksana cocok untuk mengekstraksi senyawa non-polar seperti hidrokarbon alifatik, sedangkan benzena cocok untuk senyawa aromatik, kemudian eter dan etil asetat cocok untuk senyawa yang relatif polar yang mengandung oksigen. Diklorometana memiliki efisiensi ekstraksi yang tinggi untuk senyawa polar. Diklorometana cocok untuk analisis simultan karena memiliki beberapa keuntungan diantaranya sebagai berikut: Titik didih rendah dan mudah untuk mengonsentrasikan kembali setelah ekstraksi, Mudah untuk memisahkan dari air karena berat jenis yang lebih tinggi, dan Bahan yang tidak mudah terbakar. Namun diklorometana seperti benzena,

adalah bersifat karsinogenik. Tren terbaru telah melarang dari menggunakan pelarut ini untuk ekstraksi cair-cair.

Ketika mengekstrak senyawa yang relatif larut dalam air, teknik penggaraman digunakan untuk meningkatkan tingkat ekstraksi. Menambahkan garam ke sampel air membuat berkurang kekuatan solvasi dari sampel dan kelarutan senyawa sasaran. Hal ini berguna tidak hanya untuk ekstraksi cair-cair tetapi juga untuk headspace dan metode ekstraksi fase padat.

Ekstraksi umumnya dilakukan dengan mengocok sampel air dan pelarut untuk memisahkannya dalam sebuah corong pisah. Namun kadang jumlah sampel yang besar menyebabkan emulsi terbentuk, dan sulit untuk memisahkan pelarut dari fasa air. Jika ini terjadi, emulsi dipecah dengan menambahkan sedikit etanol (Analytical Method-Ministry of the Environment Japan).

2.7.2 Clean Up Contoh Uji

Langkah *clean up* yakni untuk menyisahkan senyawa-senyawa yang tidak menjadi target pengujian. Hal ini perlu dilakukan untuk memudahkan dalam menganalisis suatu senyawa yang kompleks seperti hidrokarbon. Khususnya untuk persiapan uji sampel air menggunakan *gas chromatography* langkah *clean up* ini menjadi penting karena senyawa lain dapat ikut terdeteksi. Langkah ini tidak selalu merupakan bagian dari proses analisis minyak bumi, tetapi ketika diperlukan karena sampel yang diambil dari lingkungan yang banyak kontaminasi, tujuan dari langkah *clean up* ekstrak adalah sebagai berikut:

- Penghapusan senyawa non-petroleum
- Isolasi dari fraksi minyak bumi tertentu
- Mendapatkan konsentrasi analit yang diinginkan

Teknik ekstraksi yang kurang tepat memungkinkan dapat mengganggu senyawa target yang diinginkan. Senyawa polar seperti lemak hewan dan tumbuhan, protein, dan molekul biologis kecil dapat teridentifikasi sebagai unsur minyak bumi. Langkah *clean up* dapat digunakan untuk menghilangkannya.

Untuk melakukan langkah *clean up* pada ekstrak sampel, terdapat 2 (dua) cara. Pertama dengan melewati ekstrak melalui kolom kaca diisi dengan sorben atau media pembersih. Kedua adalah dengan menghomogenkan ekstrak dengan sorben atau media pada suatu wadah yang longgar, kemudian dilakukan penyaringan (Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series, 1998).

Menurut (Analytical Method-Ministry of the Environment Japan), sorben atau media untuk *clean up* ekstrak yang biasa digunakan adalah sebagai berikut:

- Silica Gel

Silica gel termasuk asam lemah. Mengaktifkan adsorben ini dengan pemanasan pada 150-160° C selama beberapa jam. Umumnya silica gel mampu menyerap 3 hingga 5% air dari total beratnya. Bahan ini berguna untuk senyawa yang mengandung sebagian besar gugus fungsional ionik dan non ionik. Namun, harus berhati-hati ketika menggunakan pelarut yang mengandung metanol atau etanol karena dapat menurunkan kemampuan adsorpsinya.

- Florisil

Florisil adalah nama komersial untuk silikat magnesium dengan karakter asam. Bahan ini tersedia di pasaran dari Floridin Company dalam bentuk yang telah diaktifkan pada 667°C. Bahan ini banyak digunakan untuk *clean up* sampel untuk analisis GC guna mengetahui kandungan pestisida, senyawa organoklorin, ester, keton, ester ftalat, nitrosoamines, pestisida organofosfat (yang mencakup fosfor ikatan oksigen yang dapat terurai pada florisil), memisahkan alifatik dan hidrokarbon aromatik.

- Alumina (Al₂O₃)

Ada tiga jenis alumina, dasar (pH 9-10), netral, dan asam (pH 4-5). Alumina digunakan setelah proses dehidrasi pada 400-450 °C. Air ditambahkan ke alumina untuk menyesuaikan aktivitas. Alumina dasar memiliki kapasitas adsorpsi kuat, dan digunakan untuk senyawa basa dan netral, seperti alkohol, hidrokarbon, steroid, yang stabil pada media basa.

2.7.3 Pemekatan Contoh Uji

Sebelum dilakukan analisis pada *gas chromatography*, ekstrak sampel sebelumnya dilakukan pemekatan. Tujuan pemekatan ekstrak sampel adalah untuk memungkinkan deteksi ekstrak sampel yang rendah sehingga dapat terbaca pada alat GC. (Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series, 1998).

Salah satu cara untuk mengkonsentrasikan ekstrak sampel, adalah dengan menggunakan *rotary evaporator*. Alat ini mampu mengkonsentrasikan sampel pada volume yang besar dengan waktu yang cukup singkat. Prinsip kerja dari rotary evaporator adalah dengan mengatur temperatur didih air pada alat dengan menyesuaikan titik didih pelarut yang digunakan pada ekstrak.

2.8 Analisis Gas Chromatography Mass Spectrometry

Kromatografi gas adalah metode pemisahan campuran senyawa kimia menggunakan dua fase, yaitu fase gerak yang berupa gas dan fase stasioner. Senyawa akan dianalisis menggunakan kromatografi gas bersifat mudah menguap dan memiliki titik didih rendah. Hal tersebut bertujuan agar senyawa yang akan dianalisis dapat bergerak melewati kolom kromatografi gas bersama dengan fase gerak (Mejer, 2000 dalam Hajar, 2012).

Kromatografi gas terdiri atas unit pengontrol gas, injector, kolom, dan detector. Unit pengontrol gas menunjukkan control tekanan aliran gas yang melewati injektor, kolom, dan detektor (Niessen, 2001). Kromatografi gas memiliki 2 (dua) macam detektor, yaitu *flame ionization detector* (FID) dan *electron capture detector* (ECD).

Kromatografi gas dapat digunakan bersama dengan *mass spectrometer* (MS) untuk identifikasi senyawa yang tidak dapat diketahui. *Mass Spectrometer* (MS) membombardir suatu senyawa dengan electron, menyebabkan senyawa tersebut terputus dan terfragmentasi menjadi bagian yang lebih kecil. Pola fragmentasi dapat diinterpretasikan oleh seorang ahli untuk menentukan molekul asli dari senyawa tersebut. MS untuk analisis rutin, umumnya memiliki daftar pola

fragmentasi yang dapat digunakan untuk menentukan senyawa yang paling sesuai atau prediksi dari senyawa target yang sedang dianalisis.

Terdapat beberapa keuntungan dari pemakaian kromatografi gas, antara lain pemisahan materi akan efisien, selektif, dan dapat diaplikasikan dengan luas. Kromatografi gas mudah dikombinasikan dengan *Mass Spectrometer* (MS) yang berfungsi sebagai detector. Kromatografi gas sulit digunakan untuk sampel berukuran besar dan hanya untuk analisis kualitatif.

GC-MS merupakan metode pemisahan senyawa organik yang menggunakan dua metode analisis senyawa yaitu kromatografi gas (GC) untuk menganalisis jumlah senyawa secara kuantitatif dan spektrometri massa (MS) untuk menganalisis struktur molekul senyawa analit. Pada metode analisis GC-MS (*Gas Chromatography-Mass Spectrometry*) adalah dengan membaca spektra yang terdapat pada kedua metode yang digabung tersebut. Pada spektra GC jika terdapat bahwa dari sampel mengandung banyak senyawa, yaitu terlihat dari banyaknya puncak (*peak*) dalam spektra GC tersebut. Berdasarkan data waktu retensi yang sudah diketahui dari literatur, bisa diketahui senyawa apa saja yang ada dalam sampel. Selanjutnya adalah dengan memasukkan senyawa yang diduga tersebut ke dalam instrumen spektroskopi massa. Hal ini dapat dilakukan karena salah satu kegunaan dari kromatografi gas adalah untuk memisahkan senyawa-senyawa dari suatu sampel. Setelah itu, didapat hasil dari spektra spektroskopi massa pada grafik yang berbeda. Informasi yang diperoleh dari kedua teknik ini yang digabung dalam instrumen GC-MS yang tak lain hasil dari masing-masing spektra. Untuk spektra GC, informasi terpenting yang didapat adalah waktu retensi untuk tiap-tiap senyawa dalam sampel. Sedangkan pada spektra MS, bisa diperoleh informasi mengenai massa molekul relatif dari senyawa sampel tersebut (Miller, 2005 dalam Hajar, 2012).