

TUGAS AKHIR

**ANALISIS BENZENE, TOLUENE, ETHYLBENZENE,
DAN XYLENE (BTEX) DALAM SAMPEL AIR TANAH
DI SEKITAR SPBU X KOTA YOGYAKARTA**

**Diajukan Kepada Universitas Islam Indonesia untuk Memenuhi Persyaratan
Memperoleh Derajat Sarjana Strata Satu (S1) Teknik Lingkungan**



AZKIYATUL BARIROH

13513217

**PROGRAM STUDI TEKNIK LINGKUNGAN
FAKULTAS TEKNIK SIPIL DAN PERENCANAAN
UNIVERSITAS ISLAM INDONESIA**

2017

LEMBAR PENGESAHAN

**ANALISIS BENZENE, TOLUENE, ETHYLBENZENE DAN
XYLENE (BTX) DALAM SAMPEL AIR TANAH DI SEKITAR
SPBU X KOTA YOGYAKARTA**

**ANALYSIS BENZENE, TOLUENE, ETHYLBENZENE AND
XYLENE (BTX) IN GROUNDWATER SAMPLE AROUND GAS
STATION X IN YOGYAKARTA**

Diajukan Kepada Universitas Islam Indonesia untuk Memenuhi Persyaratan
Memperoleh Derajat Sarjana Strata Satu (S1) Teknik Lingkungan



Disusun Oleh :
Azkiyatul Bariroh
13513217

Disetujui Oleh:

Dosen Pembimbing 1,

Dosen Pembimbing 2,

Any Juliani, S.T., M.Sc (Res.Eng)

Tanggal : 23 Agustus 2017

Lutfia Isna Ardhayanti, S.Si., M.Sc

Tanggal : 27 Agustus 2017

Mengetahui,

Ketua Program Studi Teknik Lingkungan ETSP UII

Hudori, S.T., M.T.

Tanggal : 23 Agustus 2017



LEMBAR PENGESAHAN

**ANALISIS BENZENE, TOLUENE, ETHYLBENZENE DAN
XYLENE (BTX) DALAM SAMPEL AIR TANAH DI SEKITAR
SPBU X KOTA YOGYAKARTA**

**ANALYSIS BENZENE, TOLUENE, ETHYLBENZENE AND
XYLENE (BTX) IN GROUNDWATER SAMPLE AROUND GAS
STATION X IN YOGYAKARTA**

Diajukan Kepada Universitas Islam Indonesia untuk Memenuhi Persyaratan
Memperoleh Derajat Sarjana Strata Satu (S1) Teknik Lingkungan



Telah Diperiksa dan Disetujui Oleh:
Dosen Penguji 1,

Anv Juliany, S.T., M.Sc. (Res-Eng)

Tanggal : 23 Agustus 2017

Dosen Penguji 2,

Anja Asmarany R., S.Si., M.Si.

Tanggal : 23 Agustus 2017

Dosen Penguji 3,

Puji Lestari, S.Si., M.Sc.

Tanggal : 23 Agustus 2017

PERNYATAAN

Dengan ini saya menyatakan bahwa:

1. Karya tulis ini adalah asli dan belum pernah diajukan untuk mendapatkan gelar akademik apapun, baik di Universitas Islam Indonesia maupun di perguruan tinggi lainnya.
2. Karya tulis ini adalah merupakan gagasan, rumusan dan penelitian saya sendiri, tanpa bantuan pihak lain kecuali arahan Dosen Pembimbing.
3. Dalam karya tulis ini tidak terdapat karya atau pendapat orang lain, kecuali secara tertulis dengan jelas dicantumkan sebagai acuan dalam naskah dengan disebutkan nama penulis dan dicantumkan dalam daftar pustaka.
4. Program *software* komputer yang digunakan dalam penelitian ini sepenuhnya menjadi tanggung jawab saya, bukan tanggung jawab Universitas Islam Indonesia.
5. Pernyataan ini saya buat dengan sesungguhnya dan apabila di kemudian hari terdapat penyimpangan dan ketidakbenaran dalam pernyataan ini, maka saya bersedia menerima sanksi akademik dengan pencabutan gelar yang sudah diperoleh, serta sanksi lainnya sesuai dengan norma yang berlaku di perguruan tinggi.

Yogyakarta, 18 Agustus 2017

Yang membuat pernyataan,



AZKyaqul Baitroh

NIM: 13513217

KATA PENGANTAR



Assalamu'alaikum Warahmatullahi Wabarakaatuh

Segala puji bagi Allah SWT, yang telah menciptakan alam semesta beserta isinya. Shalawat serta salam tak lupa penulis junjungkan kepada Nabi Muhammad SAW beserta para keluarga dan sahabatnya, serta orang-orang yang mengikuti jejak mereka hingga akhir zaman. *Alhamdulillahirobbil'alamin* atas rahmat dan hidayah-Nya, penulis dapat menyelesaikan penyusunan tugas akhir yang berjudul “**Analisis Benzene, Toluene, Ethylbenzene dan Xylene (BTEX) dalam Sampel Air Tanah di Sekitar SPBU X Kota Yogyakarta**”.

Dalam penyusunan tugas akhir ini penulis tidak terlepas dari motivasi, bimbingan, dan doa dari berbagai pihak. Penulis mengucapkan banyak terimakasih kepada :

1. Kedua orang tua Bapak Abdul Latief dan Ibu Aqilatul Munawaroh serta kakak Qonitatun Nahdliyah, Teddy Kusuma, adik Hanief Abdul Jabbar atas doa dan dukungannya sedari kuliah hingga pengerjaan tugas akhir ini.
2. Bapak Hudori ST., MT, selaku Ketua Program Studi Teknik Lingkungan Universitas Islam Indonesia, yang telah banyak memberikan inspirasi, ilmu dan pegalamannya.
3. Ibu Any Juliani, S.T., M.Sc (Res-Eng) , Ibu Luthfia Isna Ardhayanti., S.Si., M.Sc dan Ibu Dr. Suphia Rahmawati, S.T., M.T, selaku Dosen Pembimbing terimakasih atas bimbingan dan arahannya dalam penyusunan tugas akhir ini.
4. Seluruh dosen dan staf Program Studi Teknik Lingkungan FTSP Universitas Islam Indonesia, terimakasih atas pelajaran, pengalaman dan bantuan yang diberikan. Semoga ilmu dan pengalaman ini dapat bermanfaat bagi diri kami dan orang lain.

5. Bapak Masykur Muhammad dan Ibu Sukainah yang telah membimbing secara spiritual dan tiada henti mendoakan kelancaran studi penulis.
 6. Pak Tasyono, Pak Iwan, Mbak Diah, Mbak Rina yang telah membantu dan memberi masukan selama pengerjaan Tugas Akhir di Laboratorium Kualitas Lingkungan FTSP UII.
 7. Pak Suryadi yang telah membantu dalam pengoperasian HS-GC-MS di Laboratorium Kualitas Lingkungan FTSP UII. Seluruh staf Laboratorium Terpadu Universitas Islam Indonesia.
 8. Faisal Arsyad selaku rekan yang telah berjuang, berkeluh kesah, bersama dalam susah maupun senang untuk penyusunan tugas akhir ini. Dan Gusti Anwar Dalimunte yang telah memberikan semangat dan partisipasi serta pengalamannya dalam penyusunan tugas akhir ini.
 9. Sahabat-sahabatku Ulfa, Lita, Farah, Bowin, Ilid, Acit, Della, Annisa, Dio, Wahyu, Andin, Lisa, Ridho, Mia, Raka, Taufik, Ega, Wisnu, Apip, Ida untuk dukungan serta waktu yang telah dihabiskan bersama selama masa studi hingga penyusunan tugas akhir ini.
 10. Sahabat-sahabat komplek V Indi, Chilfa, Arrum, Sabella, Yaya, Nelly, Atya, Aufa, Ella, Ulfatul, Nadia, Lubabah dan Latifah atas waktu-waktu bersama dalam susah maupun senang di asrama.
 11. Teman-teman KKN KP-162 Angkatan 53 dan teman-teman Brebes yang telah menghibur dan memberikan suntikan semangat selama penelitian.
 12. Keluarga besar Mahasiswa Teknik Lingkungan Universitas Islam Indonesia angkatan 2013, terimakasih atas kebersamaan dan semua kenangannya. Semoga kita semua dapat mencapai tujuan dan cita-cita masing-masing dan tetap menjaga silaturahmi diantara kita.
- Semoga apa yang penulis sampaikan dalam penelitian ini dapat berguna bagi rekan-rekan mahasiswa maupun semua pihak yang membutuhkan sehingga dapat menjadi studi literatur bagi penelitian yang berhubungan.

Wassalamu'alaikum Warahmatullahi Wabarakatuh

Yogyakarta, 18 Agustus 2017

Azkiyatul Bariroh

DAFTAR ISI

KATA PENGANTAR.....	5
DAFTAR ISI	7
DAFTAR NOTASI	x
DAFTAR TABEL	xi
DAFTAR GAMBAR	xii
DAFTAR LAMPIRAN	13
ABSTRAK	13
ABSTRACT	15
BAB I	15
PENDAHULUAN.....	15
1.1 Latar Belakang	15
1.2 Rumusan Masalah	18
1.3 Tujuan Penelitian.....	18
1.4 Ruang Lingkup.....	19
1.5 Manfaat Penelitian.....	19
BAB II.....	20
TINJAUAN PUSTAKA.....	20
2.1 Air Tanah.....	20
2.2 Pencemaran Air Tanah	20
2.3 <i>Benzene, Toluene. Ethyl Benzene, Xylene</i> (BTEX).....	21
2.6 Kromatografi Gas dan Spektrometri Massa (GC-MS).....	26
2.7 Uji Linearitas, Batas Deteksi dan Batas Kuantifikasi	27
2.7.1 Linearitas.....	27
2.7.2 LOD dan LOQ.....	28
BAB III.....	29
METODE PENELITIAN	29
3.1. Tahapan Penelitian	29
3.1.1. Identifikasi dan Perumusan Masalah	30

3.1.2.	Pengambilan Data	30
3.1.3.	Studi Literatur	30
3.1.4.	Penentuan Kondisi Optimum Instrumen	30
3.1.5.	Uji Linearitas serta Penentuan LOD dan LOQ	30
3.1.6.	Pengambilan Sampel Air Tanah.....	31
3.1.7.	Pengujian Sampel Air Tanah	31
3.1.8.	Pengolahan Data.....	31
3.1.9.	Penyusunan Laporan	31
3.2.	Lokasi Penelitian	31
3.3.	Subjek dan Objek Penelitian	32
3.3.1.	Subjek Penelitian.....	32
3.3.2.	Objek Penelitian	33
3.4.	Variabel Penelitian	33
3.4.1.	Variabel Bebas	33
3.4.2.	Variabel Terikat	33
3.5.	Metode Pengumpulan dan Pengolahan Data.....	33
3.5.1.	Penentuan Kondisi Optimum Instrumen	33
3.5.2.	Uji Linearitas serta Penentuan LOD dan LOQ	34
3.5.3.	Pengambilan Sampel Air Tanah.....	36
3.5.4.	Pengujian Sampel Air Tanah	36
3.6.	Metode Pengolahan Data	37
BAB IV.....		38
HASIL PENELITIAN DAN ANALISIS DATA.....		38
4.1.	Optimasi Instrumen HS-GC-MS	38
4.2.	Uji Linearitas serta Penentuan LOD dan LOQ	39
4.2.1.	Linearitas	40
4.2.2.	Batas Deteksi dan Batas Kuantifikasi (LOD dan LOQ)	42
4.3.	Analisis Sampel Air Tanah	43
4.3.1.	Pengambilan Sampel Air Tanah.....	43
4.3.2.	Analisis BTEX pada Sampel Air Tanah	46
4.4.	Kontaminasi Air Tanah oleh BTEX di Sekitar SPBU X	50
BAB V		53

KESIMPULAN DAN SARAN	53
5.1. Kesimpulan.....	53
5.2. Saran	54
DAFTAR PUSTAKA.....	55
LAMPIRAN	59

DAFTAR NOTASI

BBM	= Bahan Bakar Minyak
BTEX	= <i>Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylene</i>
GC	= <i>Gas Chromatography</i>
HS	= <i>Headspace</i>
LOD	= <i>Limit of Detection</i>
LOQ	= <i>Limit of Quantification</i>
m	= Meter
m/z	= <i>mass number/charge number</i>
MS	= Mass Spectrometry
ND	= <i>Not Detected</i> (Tidak Terdeteksi)
ppb	= <i>part per billion</i>
ppm	= <i>part per million</i>
UST	= <i>Underground Storage Tank</i>

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Konsentrasi BTEX dalam air (Leusch, 2010).....	11
Tabel 2.2 Baku Mutu BTEX dalam Air Minum	12
Tabel 4.1 Waktu Retensi dan m/z BTEX.....	39
Tabel 4.2 Linearitas dan Persamaan Linier BTEX	41
Tabel 4.3 LOD dan LOQ BTEX.....	43
Tabel 4.4 Parameter Pengambilan Sampel Air Tanah.	45
Tabel 4.5 Konsentrasi BTEX dalam Sampel Air Tanah.....	46
Tabel 4.6 Perbandingan LOD, LOQ dengan Konsentrasi Sampel	47
Tabel 4.7 Konsentrasi BTEX dalam air (Leusch, 2010).....	50
Tabel 4.8 Baku Mutu BTEX dalam Air Minum	52

DAFTAR GAMBAR

Gambar 3.1 Alur Penelitian.....	29
Gambar 3.2 Titik Sampling.....	32
Gambar 3.3 Instrumen HS-GC-MS	34
Gambar 4.1 Deret Kalibrasi BTEX.....	26
Gambar 4.2 Kalibrasi o-xilena	27
Gambar 4.3 Peta Zonasi Potensi Pencemaran BBM Terhadap Air Tanah Bebas di Sekitar SPBU X (Muryani,2012)	30

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1 : Optimasi Instrumen HS-GC-MS
Lampiran 2 : Uji Linearitas dan LOD LO
Lampiran 3 : Dokumentasi Penelitian
Lampiran 4 : Perhitungan Konsentrasi Sampel Air Tanah
Lampiran 5 : Kromatogram

ABSTRAK

Seiring dengan bertambahnya kebutuhan masyarakat akan bahan bakar minyak (BBM), keberadaan SPBU sangat mudah dijumpai di lingkungan. Keberadaan SPBU dapat menjadi ancaman bagi pencemaran air tanah akibat kebocoran underground storage tank oleh senyawa hidrokarbon penyusun bahan bakar, diantaranya benzena, toluena, etilbenzena dan xilena (BTEX). BTEX menjadi senyawa yang keberadaannya sangat penting untuk diketahui karena resiko bahaya yang dapat ditimbulkan. Penelitian ini bertujuan untuk menentukan besaran konsentrasi BTEX yang mencemari air tanah pada sumur warga di sekitar SPBU dan mengkategorikan pencemaran air tanah oleh BTEX. Metode yang digunakan dalam penelitian ini adalah optimasi HS-GC-MS, uji linearitas dan LOD LOQ, serta analisis sampel air tanah. Hasil optimasi HS-GC-MS berupa metode waktu retensi dan m/z yang digunakan untuk analisis sampel air tanah. Konsentrasi senyawa benzena, toluena, etilbenzena, p-xilena, o-xilena dan m-xilena dalam sampel air tanah pada titik sampling 1 berturut turut adalah 9,368 ppb; 0,340 ppb; 1,014 ppb; 2,507 ppb; 25,631 ppb; 3,008 ppb. Pada titik sampling 2 berturut turut adalah tidak terdeteksi; tidak terdeteksi; 0,064 ppb; 1,125 ppb; 23,365 ppb; 7,397 ppb. Pada titik sampling 3 berturut turut adalah 11,509 ppb; 0,347 ppb; 0,688 ppb; 0,724 ppb; 24,033 ppb; 7,478 ppb. Pada titik sampling 4 berturut turut adalah tidak terdeteksi; 0,375 ppb; 0,688 ppb; 0,679 ppb; 23,541 ppb; 4,471 ppb. Pada titik sampling 5 berturut turut adalah tidak terdeteksi; 0,686 ppb; 0,008 ppb; 0,249 ppb; tidak terdeteksi; 2,845 ppb. Pada titik sampling 6 berturut turut adalah tidak terdeteksi; 0,686 ppb; 0,008 ppb; 0,249 ppb; tidak terdeteksi; 2,845 ppb.

Kata Kunci : SPBU, BTEX, Air Tanah, *Headspace*-GC-MS

ABSTRACT

Along with the increasing needs on fuel by community, gas stations is very easy to find in the neighborhood. Gas station can be a threat to groundwater contamination due to leaking of underground storage tank by hidrokarbon compounds such as benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes (BTEX). BTEX becomes a very important compound to learn because of the hazard risk that can be caused. This research is intended to determine the amount of BTEX concentration that contaminates groundwater in the residents' wells around the gas station and categorize groundwater contamination by BTEX. The method used in this research is optimization of HS-GC-MS, linearity and LOD LOQ test, and analysis of groundwater samples. The concentrations of the benzene, toluene, ethylbenzene, p-xylene, o-xylene and m-xylene compounds in the groundwater samples at the sampling point 1 sequentially are 9,368 ppb; 0,340 ppb; 1,014 ppb; 2,507 ppb; 25,631 ppb; 3,008 ppb. At the sampling point 2 are not detected; 0 ppb; 0,064 ppb; 1,125 ppb; 23,365 ppb; 7,397 ppb. At the sampling point 3 are 11,509 ppb; 0,347 ppb; 0,688 ppb; 0,724 ppb; 24,033 ppb; 7,478 ppb. At the sampling point 4 are not detected; 0,375 ppb; 0,688 ppb; 0,679 ppb; 23,541 ppb; 4,471 ppb. At the sampling point 5 are not detected; 0,686 ppb; 0,008 ppb; 0,249 ppb; not detected; 2,845 ppb. At the sampling point 6 are not detected; 0,686 ppb; 0,008 ppb; 0,249 ppb; not detected; and 2,845 ppb.

Keywords: Gas Station, BTEX, Groundwater, Headspace-GC-MS

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Air merupakan salah satu kebutuhan yang penting bagi makhluk hidup termasuk manusia. Manusia menggunakan air untuk memenuhi kebutuhan hidupnya. Namun, dewasa ini air telah menjadi kebutuhan yang sulit terpenuhi. Aktivitas manusia menyebabkan pencemaran terhadap badan air maupun air tanah sehingga sulit untuk menemukan air bersih yang tidak terkontaminasi. Zat

pencemar dapat masuk ke air tanah dari berbagai kegiatan yang memiliki potensi untuk mencemari air tanah. Meski demikian, air tanah masih menjadi alternatif sumber air baku untuk pasokan kebutuhan air. Pemanfaatannya terus meningkat dari waktu ke waktu seiring dengan pertambahan jumlah penduduk dan pembangunan di segala bidang walau kualitasnya tidak dapat dipastikan. Banyak unsur kimia bersifat racun yang dapat mencemari air tanah. Unsur kimia tersebut dapat dihasilkan dari reaksi di dalam tanah maupun berupa kontaminan yang langsung mencemari air tanah. Pencemaran air tanah tersebut dapat mengakibatkan gangguan kesehatan bagi masyarakat karena sebagian besar masyarakat di Indonesia masih menggunakan air tanah untuk memenuhi kebutuhan sehari-hari. Sehingga, masalah kesehatan yang diakibatkan oleh pencemaran air tanah harus diperhatikan dan dilakukan tindakan untuk mencegah maupun mengatasi terjadinya pencemaran pada air tanah.

Salah satu kontaminan air tanah yang dapat ditemui adalah hidrokarbon. Minyak bumi dan produknya merupakan kelompok kontaminan hidrokarbon atau pencemar organik yang paling potensial. Sejalan dengan penggunaannya yang intensif, terutama sebagai sumber energi, maka kemungkinan pencemaran oleh minyak bumi pada tanah dan air tanah sangat besar.

Seiring dengan kebutuhan masyarakat akan bahan bakar minyak (BBM) untuk kendaraan bermotor, maka usaha Stasiun Pengisian Bahan Bakar Umum (SPBU) menjadi usaha yang meningkat pesat. Jumlah SPBU yang semakin meningkat, menambah resiko pencemaran air tanah oleh hidrokarbon yang berasal dari bahan bakar minyak. Pencemaran air tanah oleh hidrokarbon dapat disebabkan oleh kebocoran pada tangki penyimpanan BBM di SPBU. Kebocoran pada tangki BBM dapat terjadi karena bencana alam maupun konstruksi yang tidak kokoh.

Penelitian mengenai pencemaran air tanah oleh hidrokarbon di Indonesia sebelumnya hanya berfokus pada pencemaran yang diakibatkan oleh benzena yang diketahui dapat menyebabkan kanker (karsinogenik). Sedangkan dalam bahan bakar minyak, terdapat senyawa hidrokarbon lain yang berbahaya seperti toluena, etilbenzena maupun silena. Keempat senyawa volatil ini (benzena,

touena, etilbenzena dan silena /BTEX) berpotensi untuk mencemari air tanah karena memiliki volatilitas yang rendah dibandingkan senyawa kimia lain dalam bahan bakar minyak, sehingga senyawa BTEX mampu mencapai air tanah sedangkan bahan kimia yang lain telah habis karena penguapan sebelum mencapai air tanah (Azizah, 2014).

Penentuan kadar BTEX di lingkungan cukup sulit dilakukan karena keberadaannya yang sangat sedikit di alam dan sifatnya yang mudah menguap menyulitkan dalam sampling, ekstraksi, maupun pada saat proses penyimpanan dan pembawaan sampel dan pada saat analisis sampel. Sampai saat ini terdapat beberapa metode ekstraksi yang digunakan untuk mengetahui kandungan BTEX yang terdapat di alam khususnya dalam air tanah. Metode tersebut diantaranya adalah *liquid-liquid extraction*, *solid phase extraction*, *solid phase micro extraction*, *static headspace* maupun *purge and trap*. Metode *static headspace* atau biasa disebut dengan *headspace* merupakan salah satu metode yang dapat digunakan untuk analisis *volatile organic compounds* di air tanah termasuk BTEX. Prinsip kerja metode ini adalah dengan menguapkan senyawa organik yang mudah menguap dalam sampel yang diletakkan dalam sebuah *vial*. Analit yang ditargetkan kemudian menguap dan diidentifikasi menggunakan GC-MS. Kromatografi gas merupakan metode yang banyak digunakan dalam analisis senyawa organik. Kromatografi gas dapat digunakan untuk menganalisis BTEX dengan cara memisahkan komponen BTEX dari komponen lain yang tidak dikehendaki kemudian diidentifikasi menggunakan spektrometri massa. Kromatogram pada GC-MS, juga dapat digunakan untuk menentukan kadar BTEX dalam sampel dengan membandingkan puncak maupun response larutan standar dengan sampel yang mengandung BTEX.

Berdasarkan penelitian yang dilakukan Hanifah (2016), terjadi pencemaran air tanah di SPBU X Kota Yogyakarta oleh hidrokarbon. Zat pencemar yang teridentifikasi berada di air tanah di sekitar SPBU X adalah golongan senyawa hidrokarbon aromatik yang jika dikonsumsi akan memiliki dampak terhadap kesehatan dalam jangka panjang. Pencemaran tanah oleh hidrokarbon yang teridentifikasi berasal dari jenis BBM Diesel. SPBU X memiliki

riwayat kebocoran tangki pendam, sehingga kemungkinan senyawa hidrokarbon yang terdeteksi oleh GC MS merupakan sisa endapan kebocoran. Kondisi ini juga didukung oleh jenis tanah pada SPBU X yang merupakan tanah berbutir kasar dan pori-pori besar dengan diameter 0,875 – 100 mm sehingga mudah dilewati oleh bahan pencemar.

Penelitian ini merupakan penelitian lanjutan mengenai pencemaran air tanah oleh hidrokarbon di sekitar SPBU X yang telah dilakukan oleh Hanifah (2016). Penelitian tersebut memberikan saran untuk dilakukan pembuatan larutan kerja (standar) sebagai varian pembandingan sampel air tanah serta penggunaan alat yang memiliki spesifikasi lebih baik untuk mempermudah preparasi sampel air tanah. Penelitian ini menggunakan larutan standar BTEX sebagai pembandingan untuk mengetahui konsentrasi BTEX dalam air tanah. Penelitian ini juga menggunakan instrumen yang mempermudah penentuan konsentrasi BTEX dalam air tanah yakni *headspace* yang dipasangkan dengan GC-MS (HS-GC-MS). Sehingga dapat mengetahui konsentrasi BTEX dalam air tanah di sekitar SPBU X yang telah dinyatakan tercemar.

1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang yang telah diuraikan, berikut adalah rumusan masalah yang akan dikaji :

1. Bagaimana metode analisis HS-GC-MS dalam menentukan konsentrasi BTEX dalam air tanah ?
2. Berapakah konsentrasi BTEX dalam sampel air tanah ?
3. Apakah air tanah di lokasi penelitian termasuk dalam kategori terkontaminasi BTEX ?

1.3 Tujuan Penelitian

Adapun tujuan dari penelitian ini adalah sebagai berikut :

1. Mengetahui kemampuan metode HS-GC-MS dalam menentukan konsentrasi BTEX dalam sampel air tanah.
2. Mengetahui konsentrasi BTEX dalam air tanah di lokasi penelitian.

3. Mengetahui adanya kontaminasi BTEX dalam air tanah di lokasi penelitian.

1.4 Ruang Lingkup

Untuk mendapatkan hasil pembahasan yang maksimal, maka perlu dilakukan pembatasan masalah yang akan dibahas. Sesuai dengan tujuan dari penelitian ini, maka batasan dapat diuraikan sebagai berikut :

1. Pengambilan sampel dilakukan pada sumur warga di sekitar Stasiun Pengisian Bahan Bakar Umum (SPBU) X PT. Pertamina yang telah terdeteksi mengalami pencemaran hidrokarbon di Kawasan Perkotaan Yogyakarta (KPY).
2. Penelitian dilakukan di Laboratorium Kualitas Lingkungan Universitas Islam Indonesia.
3. Metode penelitian menggunakan *Headspace Gas Chromatography-Mass Spectrophotometry* (HS-GC-MS).
4. Parameter yang akan diuji adalah :
 - a. Parameter utama yakni kadar BTEX.
 - b. Variabel tambahan berupa temperatur dan pH.
5. Penelitian dilakukan pada kurun waktu Maret 2017 hingga Juli 2017.

1.5 Manfaat Penelitian

Manfaat adanya penelitian ini adalah dapat memberikan informasi seberapa besar konsentrasi zat pencemar (BTEX) yang terkandung dalam air tanah di sekitar lokasi SPBU P.T Pertamina yang mengalami kebocoran. Sehingga hasil analisis dapat dijadikan dasar untuk analisis resiko kesehatan yang dapat terjadi. Hasil analisis dapat dipergunakan sebagai rekomendasi bagi pihak SPBU terkait, guna mengatasi pencemaran yang terjadi akibat kebocoran pada tangki penyimpanan bahan bakar minyak.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Air Tanah

Air tanah adalah sejumlah air di bawah permukaan bumi yang dapat dikumpulkan dengan sumur-sumur, terowongan, sistem drainase, pemompaan dan secara alami mengalir ke permukaan tanah melalui pancaran atau rembesan (Kodoatie, et al., 2005). Sumber utama air tanah adalah air hujan yang meresap ke dalam tanah mengikuti suatu proses yang disebut sebagai daur hidrologi (Purnama, 2010). Air tanah yang bergerak sebagai aliran air tanah melewati batuan atau lapisan tanah hingga keluar ke permukaan sebagai sumber air, rembesan ke danau, waduk, sungai atau laut (Suripin, 2004).

Kondisi suatu lapisan tanah membuat suatu pembagian zona air menjadi dua zona besar :

1. Zona air berudara (*Zone of aeration*)

Zona ini adalah suatu lapisan tanah yang mengandung air yang masih dapat kontak dengan udara. Pada zona ini terdapat tiga lapisan air tanah, yaitu lapisan air tanah permukaan, lapisan intermediate yang berisi air gravitasi dan lapisan kapiler yang berisi air kapiler.

2. Zona air jenuh (*Zone of saturation*)

Zona ini adalah suatu lapisan tanah yang mengandung air tanah yang relatif tak terhubung dengan udara luar dan lapisan tanahnya atau aquifer bebas (Harmayani, et al., 2007).

2.2 Pencemaran Air Tanah

Peraturan Pemerintah nomor 82 tahun 2001 menjelaskan bahwa pencemaran air adalah masuk atau dimasukannya makhluk hidup, zat, energi dan atau komponen lain ke dalam air oleh kegiatan manusia, sehingga kualitas air turun

sampai ke tingkat tertentu yang menyebabkan air tidak dapat berfungsi sesuai dengan peruntukannya.

Pencemaran adalah suatu penyimpangan dari keadaan normalnya. Jadi pencemaran air tanah adalah suatu keadaan air tersebut telah mengalami penyimpangan dari keadaan normalnya. Keadaan normal air masih tergantung pada faktor penentu, yaitu kegunaan air itu sendiri dan asal sumber air (Harmayani, et al., 2007)

Keberadaan pencemar yang masuk ke dalam air tanah akan berkurang seiring dengan waktu dan jarak yang telah ditempuh oleh pencemar tersebut. Secara hipotetik, pencemar yang masuk ke dalam air tanah akan membentuk plume. Bentuk dan ukuran plume tergantung pada struktur geologi, aliran air tanah, tipe dan konsentrasi pencemar, kesinambungan pembuangan limbah, dan modifikasi yang dilakukan manusia terhadap sistem air tanahnya (Todd, 1980).

2.3 Benzene, Toluene, Ethyl Benzene, Xylene (BTEX)

Pada berbagai industri kimia, kilang minyak bumi telah diidentifikasi sebagai penyumbang emisi terbesar dari berbagai polutan. Senyawa yang biasanya berada pada industri kimia maupun kilang minyak bumi adalah *methane*, *ethane*, *benzene*, *toluene*, *ethylbenzene* dan *xylene*. Benzena, toluena, etilbenzena dan xilena (BTEX) membentuk sebuah kelompok senyawa aromatik penting dari senyawa organik volatil (*volatile organic compounds*) karena keberadaannya dalam lingkungan dan resiko yang ditimbulkan bagi kesehatan manusia. (Baltrenas, et al., 2011).

Pada tahun 1970 beberapa negara di dunia melakukan program pengembangan bahan bakar alternatif termasuk *ethanol* dan gasohol (campuran dari *gasoline* dan *ethanol*) sebagai bahan bakar mobil dalam rangka menggalakkan produksi bersih. Tetapi, kehadiran *ethanol* dalam bahan bakar yang mengandung BTEX dapat berakibat pada penguapan BTEX dan senyawa tersebut dapat menguap dari tumpahan penyimpanan bawah tanah maupun karena pelepasan yang tidak disengaja. Sementara pada gasohol, kehadiran dari *ethanol* dapat memodifikasi kapasitas peleburan BTEX dan meningkatkan pencemaran air

tanah. Dalam kasus gasoline, BTEX adalah bahan kimia yang menjadi perhatian terbesar karena toksisitas dan aktivitas karsinogeniknya (Filho, et al., 2013).

Pencemaran lingkungan akibat kebocoran tangki penyimpanan bahan bakar minyak yang berada di dalam tanah (tangki pendam) membuat kekhawatiran dunia meningkat. Di Brazil, pemerintah setempat yang dipimpin oleh jaksa di wilayah Rio Grande melakukan penelitian mengenai pencemaran lingkungan yang diakibatkan oleh kebocoran tangki pendam. Hasil survey membuktikan bahwa 30% SPBU ditemukan terkontaminasi. Temuan ini menimbulkan kekhawatiran mengenai kontaminasi akuifer karena 70% dari pasokan air di Brazil berasal dari air tanah. Bahan bakar minyak yang bocor akan bergerak secara vertikal di bawah pengaruh gravitasi dan gaya kapiler melalui zona tak jenuh (*unsaturated zone*) menuju zona jenuh (*aquifer*) membentuk lapisan minyak di dalam air yang dikenal dengan LNAPL (*Light Non-Aqueous Phase Liquid*). Pada kasus kebocoran tangki pendam, presentasi dari total kontaminan dalam hubungannya dengan setiap fase adalah sebagai berikut : 62% kontaminan yang mengkontaminasi adalah LNAPL, 33 % fase residual dan 5% sesuai dengan fase terlarut. Namun, distribusi volume yang terkontaminasi hanya 1% LNAPL, 20% fase residual dan 79% fase terlarut. Kontaminasi LNAPL terjadi terutama oleh BTEX, PAHs (*Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*) dan TPH (*Total Petroleum Hydrocarbon*). BTEX relatif larut dalam air dan memiliki toksisitas yang tinggi sehingga dikategorikan sebagai zat yang berbahaya oleh banyak negara (Romalho, et al., 2014)

Benzena adalah sebuah cairan yang tidak berwarna dengan bau yang khas. Benzena menguap dengan sangat cepat dan memiliki kelarutan yang kecil di air. Benzena dapat ditemukan di udara, air dan tanah. Benzena digunakan di industri sebagai bahan pembuat detergen, pewarna, pelumas dan pestisida. Paparan benzena dari udara berasal dari asap rokok, SPBU dan kendaraan bermotor. Kebocoran tangki bahan bakar pendam pada SPBU, keberadaan tempat pembuangan akhir (TPA) yang tidak dikelola dengan baik maupun tempat pembuangan limbah B3 dapat menyebabkan kontaminasi benzena di air sumur. Kontaminasi benzena di air dapat menyebabkan terjadinya paparan benzena pada

manusia. Paparan benzena terjadi melalui kontak dengan air yang terpapar benzena seperti mandi dan mengonsumsi air yang terkontaminasi benzena maupun makanan yang disiapkan dengan air yang terkontaminasi benzena (ATSDR, 2007).

Toluena adalah cairan bening dan tidak berwarna dengan bau yang khas. Toluena merupakan pelarut yang baik dan menjadi bahan pencampur bensin bersama dengan benzena dan xilena. Toluena digunakan untuk membuat cat, tiner cat, cat kuku serta pada beberapa proses pencetakan dan penyamakan kulit. . Paparan toluena dapat berasal dari berbagai sumber seperti air minum yang terkontaminasi, makanan, udara dan produk-produk yang mengandung toluena. Paparan toluena dapat berasal dari beberapa tempat pembuangan limbah B3. EPA melaporkan pada 1998 toluena ditemukan pada air tanah dan air permukaan sebesar 99% dan 77% ditemukan pada tanah di tempat pembuangan akhir limbah B3. Udara sekitar tempat pembuangan limbah B3 juga terkontaminasi toluena. Toluena juga ditemukan pada 1% air tanah dengan konsentrasi lebih kecil dari 2 ppb (ATSDR, 2000).

Etilbenzena adalah cairan tidak berwarna dan berbau seperti bensin. Etilbenzena digunakan untuk memproduksi bahan bakar dan pelarut. Etilbenzena terpecah dan bereaksi dengan komponen lain secara natural ketika berada di air terutama air permukaan seperti sungai. Etilbenzena di tanah terurai oleh bakteri yang ada dalam tanah, etilbenzena yang terdapat di tanah dapat mengkontaminasi air tanah. Etilbenzena di udara terurai kurang dari 3 hari dengan bantuan sinar matahari. Etilbenzena dalam konsentrasi tinggi yang ditemukan dalam air berasal dari pemukiman yang memiliki sumur dekat dengan TPA, tempat pembuangan limbah B3 maupun tangki pendam SPBU yang bocor (ATSDR, 2010).

Xilena memiliki 3 bentuk menurut isomernya, yakni: *meta-xylene* (*m-xylene*), *ortho-xylene* (*o-xylene*), dan *para-xylene* (*p-xylene*). Ketiganya dibedakan oleh variasi gugus metil pada cincin benzena. Xilena secara alami berasal dari minyak bumi dan tar batu bara. Xilena digunakan sebagian besar sebagai pelarut dalam industri percetakan, karet dan kulit. Xilena dapat dengan mudah terurai matahari. Xilena yang berasal dari TPA maupun kebocoran tangki pendam dapat

menuju tanah dan air tanah serta mengkontaminasi air minum. Menurut laporan keberadaan xilena pada air tanah yang terkontaminasi dapat lebih dari 10000 ppb. Paparan xilena dapat terjadi dengan minum maupun makan dari minuman dan makanan yang terkontaminasi xilena. Xilena biasanya tidak ditemukan dalam air minum, sehingga ketika ditemukan konsentrasinya dibawah 2 ppb. Xilena ditemukan di berbagai jenis makanan dengan kisaran konsentrasi 1 hingga 100 ppb (ATSDR, 2007).

BTEX memiliki peran penting dalam kontaminasi lingkungan karena toksisitasnya yang tinggi dan persebaran yang luas. BTEX merupakan kandungan dari bahan bakar pesawat (avtur), gasoline dan digunakan secara luas sebagai campuran dari berbagai larutan di Industri dan bahan baku untuk produksi komoditas yang berbeda. BTEX adalah senyawa organik yang ditunjuk sebagai “polutan prioritas” oleh US EPA dan resiko serta aksi dari BTEX dideskripsikan dalam peraturan mengenai kontaminasi air dan tanah oleh pemerintah Belanda (Amzad Hossain, et al., 2010).

Keberadaan benzena dalam air tanah pada umumnya sangat rendah karena sifatnya yang mudah menguap. Toluena dapat terdeteksi di air tanah dan saluran air minum, namun persebarannya tidak luas dan memiliki konsentrasi yang rendah yakni sekitar dibawah 3 ppb (tetapi dapat pula lebih dari 3500 ppb pada air tanah yang terkontaminasi). Etilbenzena pada air tanah yang tidak terkontaminasi berada pada kisaran konsentrasi <0,1 ppb. Tetapi, konsentrasi etilbenzena yang lebih tinggi dapat ditemukan pada air tanah yang terkontaminasi oleh industri, tumpahan minyak, dan tempat pembuangan. Pada umumnya xilena hanya ditemukan dalam konsentrasi rendah di air tanah (<0,1ppb). Konsentrasi lebih tinggi ditemukan pada air tanah yang terkontaminasi limbah industri (Leusch, et al., 2010)

Berikut merupakan kumpulan berbagai konsentrasi BTEX yang dilaporkan berada pada air tanah dan air permukaan sehingga dapat digolongkan menjadi air permukaan dan air tanah yang terkontaminasi dan tidak terkontaminasi oleh BTEX.

Tabel 2.1 Konsentrasi BTEX dalam air (Leusch,2010)

Kontaminan	Air Permukaan (ppb)	Air Permukaan terkontaminasi (ppb)	Air Tanah (ppb)	Air Tanah terkontaminasi (ppb)
Benzena	<0,1-0,2	<i>Up to 100</i>	<0,1-1,8	<i>Up to 330</i>
Toluena	<1-15	NA	<1-100	<i>Up to 3500</i>
Etilbenzena	<0,1-1,8	<i>Up to 15</i>	<0,1-1,1	<i>Up to 2000</i>
Total Xilena	<0,1-1,2	<i>Up to 32</i>	<0,1-0,5	<i>Up to 1340</i>

Paparan BTEX dapat terjadi melalui oral (konsumsi air yang telah terkontaminasi oleh BTEX), inhalasi (menghirup BTEX yang ada di udara) atau penyerapan melalui kulit. Paparan melalui inhalasi dapat terjadi pada saat mengisi bensin maupun mandi dengan air yang terkontaminasi. Penyerapan melalui kulit dapat terjadi ketika mandi menggunakan air yang terkontaminasi dan pada saat tidak sengaja menumpahkan bensin ke kulit. Paparan BTEX dapat bersifat akut yang menyebabkan iritasi kulit dan sensorik, kerusakan sistem pernapasan. Meskipun tingkat kerusakan ini tidak dicapai dari air yang terkontaminasi, tetapi kontak yang terlalu lama dengan BTEX dapat menyebabkan efek pada ginjal, liver dan sistem darah (TOSC, 2012).

Dampak paparan BTEX yang berbahaya menyebabkan BTEX masuk dalam senyawa yang diawasi dan dibatasi paparannya kepada manusia. Berikut merupakan kadar BTEX yang diperbolehkan berada dalam air tanah maupun air minum menurut beberapa peraturan yang berlaku di dalam negeri maupun luar negeri.

Tabel 2.2 Baku Mutu BTEX dalam Air Minum

Kontaminan	NPDWR, USEPA 2009^a (ppb)	DWG WHO, 2008^b (ppb)	PERMENKES 492, 2010^c (ppb)
Benzena	5	10	10
Toluena	1000	700	700
Etilbenzena	700	300	500
Xilena	10000	500	300

(^a*National Primary Drinking Water Regulation* USEPA 2009, ^b*Drinking Water Guidelines* WHO 2008, ^cPeraturan Menteri Kesehatan No 492 Tahun 2010)

2.5 Headspace

Headspace adalah salah satu teknik untuk menentukan konsentrasi dan analisis *volatile organic compounds* (VOC). Metode *headspace* dapat digunakan untuk menganalisis sampel biologis yang terdiri dari berbagai macam senyawa yang berbeda dalam berat molekul, polaritas, dan volatilitas. Analisis sampel dengan menggunakan *headspace* merupakan metode tercepat dan paling bersih untuk menganalisa senyawa yang mudah menguap. Prinsip kerja *headspace* adalah dengan menguapkan senyawa organik yang telah disiapkan dalam *vial* yang mengandung sampel. Komponen volatil dalam sampel yang kompleks akan diekstraksi dan sampel yang tidak mudah menguap kemudian akan tinggal dalam *vial*. Penguapan komponen target berdasarkan perbedaan volatilitas. Hal ini dilakukan dengan mengatur suhu pada instrumen sesuai dengan titik didih komponen target. Komponen target yang telah menguap kemudian dikirim ke sistem GC untuk pemisahan dan identifikasi komponen sampel yang telah diuapkan oleh *headspace* (RESTEK, 2000).

2.6 Kromatografi Gas dan Spektrometri Massa (GC-MS)

Kromatografi merupakan teknik pemisahan dengan menggunakan fase diam dan fase gerak. Kromatografi dapat digunakan untuk tujuan analisis kualitatif dan kuantitatif, serta dapat digunakan untuk tujuan preparatif. Kromatografi gas merupakan salah satu jenis kromatografi yang menggunakan gas sebagai fase geraknya. Sementara itu, fase diamnya dapat berupa zat padat maupun zat cair

yang diikatkan pada pendukung padat. Suatu senyawa yang akan dianalisis menggunakan kromatografi gas harus bersifat mudah menguap atau volatil (Rohman, et al., 2007).

GC-MS adalah teknik analisis yang menggabungkan 2 metode analisis yang terdiri dari kromatografi gas dan spektrometri massa. Kromatografi gas adalah sebuah metode analisis yang memisahkan sampel menjadi bentuk molekul yang lebih kecil berdasarkan perbedaan distribusi senyawa pada fase gerak dan fase padat (hasil pemisahan dapat dilihat berupa kromatogram). Sedangkan spektrometri massa adalah metode analisis dimana sampel yang dianalisis akan diubah menjadi ion-ion gasnya. Massa dari ion-ion tersebut dapat diukur berdasarkan hasil deteksi berupa spektrum massa. Pada GC hanya terjadi pemisahan untuk mendapatkan komponen yang diinginkan, sedangkan bila dilengkapi dengan MS (berfungsi sebagai detektor) akan dapat mengidentifikasi komponen tersebut, karena dapat membaca spektrum bobot molekul pada suatu komponen. GC-MS memiliki beberapa keunggulan yakni, efisien, resolusi tinggi dan sensitivitas yang tinggi sehingga dapat digunakan untuk menganalisa partikel berukuran sangat kecil seperti polutan dalam udara dan dapat memisahkan berbagai senyawa yang saling bercampur dan mampu menganalisa senyawa dengan kadar atau konsentrasi yang rendah. Aliran fasa gerak (gas) sangat terkontrol dan kecepatannya tetap. Pemisahan fisik terjadi di dalam kolom yang memiliki berbagai macam jenis dan panjang serta temperatur yang dapat diatur (Dunika, et al., 2015)

2.7 Uji Linearitas, Batas Deteksi dan Batas Kuantifikasi

2.7.1 Linearitas

Linearitas adalah kemampuan metode analisis memberikan respon proporsional terhadap konsentrasi analit dalam sampel. Linearitas biasanya dinyatakan dalam istilah variansi sekitar arah garis regresi yang dihitung berdasarkan persamaan matematik data yang diperoleh dari hasil uji analit dalam sampel dengan berbagai konsentrasi analit. Perlakuan matematik dalam pengujian linearitas adalah melalui persamaan garis lurus dengan metode kuadrat terkecil

antara hasil analisis terhadap konsentrasi analit. Linearitas diperlukan dalam metode analisis untuk menentukan model statistik yang dapat digunakan untuk analisis sampel. Linearitas juga diperlukan untuk menunjukkan bahwa model yang digunakan untuk analisis tepat dan dapat dipercaya. (Riyanto, 2014)

2.7.2 LOD dan LOQ

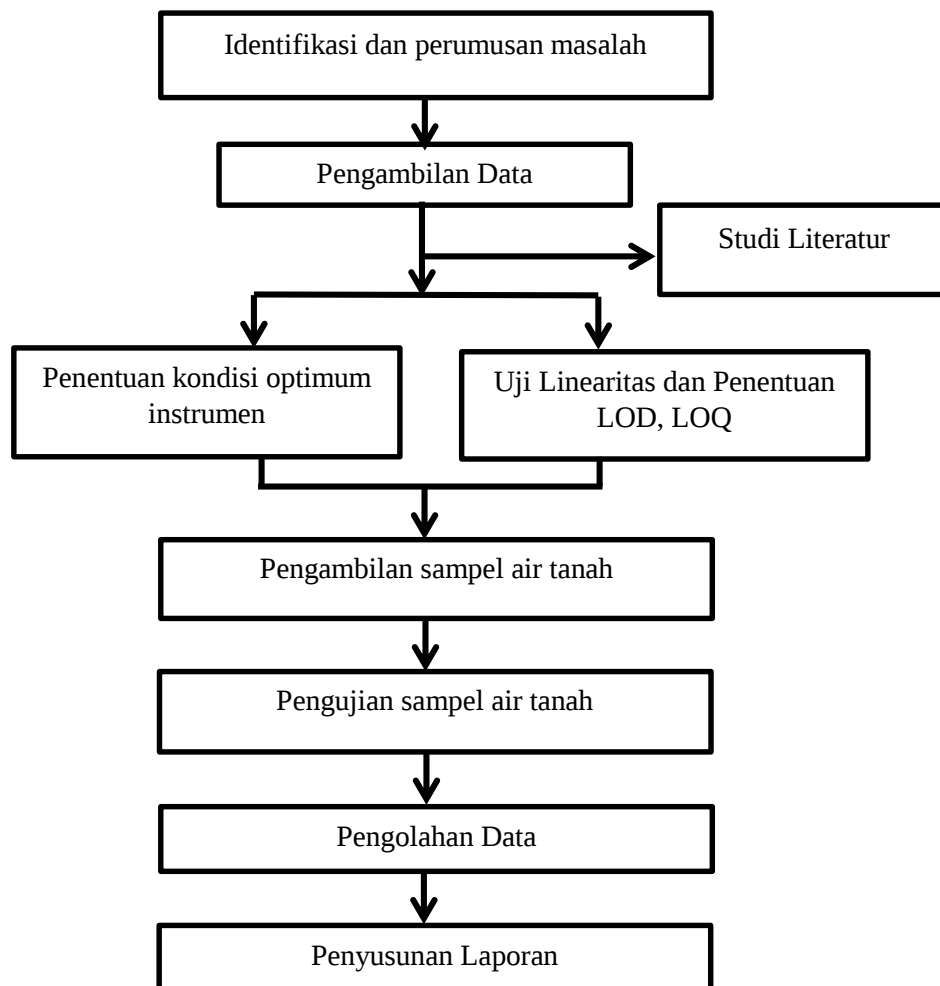
LOD (*Limit of Detection*) atau batas deteksi adalah jumlah terkecil analit dalam sampel yang dapat dideteksi yang masih memberikan respon signifikan dibandingkan dengan blanko. Batas deteksi merupakan parameter uji batas. LOQ (*Limit of Quantification*) atau batas kuantifikasi adalah parameter pada analisis renik dan diartikan sebagai kuantitas terkecil analit dalam sampel yang masih dapat memenuhi kriteria cermat dan seksama. LOD dan LOQ dapat ditentukan dengan tiga cara, yakni metode *signal to noise*, penentuan blanko dan kurva kalibrasi. Batas deteksi dan kuantifikasi secara statistik dapat ditentukan melalui garis regresi linear dari kurva kalibrasi. (Riyanto, 2014)

BAB III

METODE PENELITIAN

3.1. Tahapan Penelitian

Tahapan penelitian tugas akhir ini dimodelkan dalam diagram alir pada gambar 3.1.



Gambar 3.1 Alur Penelitian

3.1.1. Identifikasi dan Perumusan Masalah

Pencemaran air tanah di SPBU X Kawasan Perkotaan Yogyakarta terjadi akibat kebocoran tangki pendam (*underground storage tank*) yang terjadi pada tahun 1999. Sehingga, perlu dilakukan pemeriksaan kualitas air tanah di sekitar SPBU X untuk mengetahui masih tersisnya kontaminan di air tanah. Masalah yang telah teridentifikasi kemudian dirumuskan sehingga menjadi suatu dasar untuk memecahkan permasalahan yang terdapat dalam penelitian.

3.1.2. Pengambilan Data

Pengambilan data dilakukan dengan penelitian dan observasi yang didapatkan selama penelitian yang kemudian akan dimasukkan sebagai data primer. Sedangkan studi literatur yang dilakukan akan digunakan sebagai data sekunder. Data sekunder juga dapat didapatkan dari warga masyarakat di sekitar SPBU. Data sekunder digunakan untuk mendukung dan melengkapi data primer.

3.1.3. Studi Literatur

Studi literatur bertujuan untuk mengumpulkan data baik dari buku, jurnal, karya ilmiah maupun penelitian yang telah dilakukan sebelumnya yang terkait dengan analisis BTEX pada sampel air tanah menggunakan metode HS-GC-MS. Hasil dari studi literatur ini kemudian digunakan sebagai landasan teori maupun data sekunder.

3.1.4. Penentuan Kondisi Optimum Instrumen

Penentuan kondisi optimum instrumen HS-GC-MS dilakukan dengan mencari literatur dari penelitian yang menggunakan instrumen tersebut untuk pengukuran BTEX di air tanah. Optimasi dilakukan dengan *trial and error* sampai menemukan kondisi optimum HS-GC-MS yang terdapat pada lokasi penelitian.

3.1.5. Uji Linearitas serta Penentuan LOD dan LOQ

Uji linearitas dan penentuan LOD, LOQ dilakukan setelah kondisi instrumen HS-GC-MS optimum. Uji linearitas serta penentuan LOD dan LOQ

menggunakan larutan standar BTEX (larutan standar BTEX diperoleh dari *AccuStandard, Inc*).

3.1.6. Pengambilan Sampel Air Tanah

Sampel air tanah diambil di titik yang telah ditentukan. Pengambilan sampel air tanah mengacu pada Standar Nasional Indonesia (SNI) 6989.58:2008 tentang metoda pengambilan sampel air tanah.

3.1.7. Pengujian Sampel Air Tanah

Setelah metode analisis BTEX diperoleh, maka dilakukan pengujian pada sampel air tanah. Metode pengujian mengikuti metode pengujian pada tahapan uji linearitas serta penentuan LOD dan LOQ BTEX menggunakan instrumen HS-GC-MS.

3.1.8. Pengolahan Data

Pengolahan data dilakukan berdasarkan data yang didapatkan dari hasil analisis laboratorium terhadap sampel air tanah. Kemudian didapatkan hasil apakah konsentrasi BTEX di dalam sampel air tanah termasuk dalam kategori air tanah yang tercemar BTEX.

3.1.9. Penyusunan Laporan

Menyusun laporan hasil penelitian berdasarkan data-data yang telah dikumpulkan dan disusun secara sistematis mulai dari pendahuluan, tinjauan pustaka, metode penelitian, hasil dan pembahasan serta kesimpulan.

3.2. Lokasi Penelitian

Lokasi penelitian terletak di SPBU X yang telah dinyatakan tercemar berdasarkan studi literatur yang didapatkan. Titik pengambilan sampel air tanah terbagi menjadi 6 titik di sumur warga sekitar SPBU X dengan pembagian zonasi 3 titik di zona terdampak langsung kebocoran *underground storage* SPBU X tahun 1999 (ring 1) dan 3 zona di sekitar yang tidak terdampak langsung tetapi

masih dalam 1 arah aliran air (ring 2) (Muryani, 2012). Koordinat 6 titik pengambilan sampel air tanah yang digunakan dalam penelitian ini, diantaranya:

- a. Titik 1, dengan titik koordinat $110^{\circ}24'23.90''\text{T}$ $7^{\circ}47'1.96''\text{S}$
- b. Titik 2, dengan titik koordinat $110^{\circ}24'23.99''\text{T}$ $7^{\circ}47'2.61''\text{S}$
- c. Titik 3, dengan titik koordinat $110^{\circ}24'22.52''\text{T}$ $7^{\circ}47'2.67''\text{S}$
- d. Titik 4, dengan titik koordinat $110^{\circ}24'23.17''\text{T}$ $7^{\circ}47'3.14''\text{S}$
- e. Titik 5, dengan titik koordinat $110^{\circ}24'22.02''\text{T}$ $7^{\circ}47'3.14''\text{S}$
- f. Titik 6, dengan titik koordinat $110^{\circ}24'22.36''\text{T}$ $7^{\circ}47'1.87''\text{S}$



Gambar 3.2 Titik Sampling

3.3. Subjek dan Objek Penelitian

3.3.1. Subjek Penelitian

Subjek penelitian dalam tugas akhir ini adalah air tanah di sekitar SPBU X yang pernah mengalami kebocoran *underground storage tank*. Diambil 6 sumur milik warga sekitar di sekitar SPBU X. 3 sumur diwilayah yang mengalami dampak kebocoran *underground storage tank* pada tahun 1999 (ring 1) dan 3 sumur di sekitarnya (ring 2).

3.3.2. Objek Penelitian

Objek penelitian dalam penelitian ini adalah senyawa *benzene*, *toluene*, *ethylbenzene* dan *xylene* yang mungkin terdapat dalam sampel air tanah di sekitar SPBU X Kawasan Perkotaan Yogyakarta yang pernah mengalami kebocoran *underground storage*.

3.4. Variabel Penelitian

3.4.1. Variabel Bebas

Variabel bebas dalam penelitian ini yakni :

- Lokasi titik pengambilan sampel air tanah.
- Cuaca pada saat pengambilan sampel air tanah.
- Metode pengambilan sampel air tanah.
- Metode pengujian di laboratorium.
- Efisiensi dan efektivitas instrumen (HS-GC-MS)

3.4.2. Variabel Terikat

Variabel terikat penelitian ini adalah keberadaan dan konsentrasi senyawa BTEX didalam sampel air tanah pada lokasi penelitian.

3.5. Metode Pengumpulan dan Pengolahan Data

Berikut ini adalah metode pengumpulan dan pengolahan data yang dilakukan dalam penelitian ini.

3.5.1. Penentuan Kondisi Optimum Instrumen

Penentuan kondisi optimum instrumen HS-GC-MS dilakukan dengan studi literatur. Studi literatur dilakukan untuk mencari metode yang tepat yang dapat menganalisis BTEX menggunakan HS-GC-MS. Metode dicari berdasarkan jenis analit yang akan dideteksi (dalam penelitian ini BTEX). Kecocokan dengan jenis kolom yang digunakan dan kecocokan dengan jenis sampel yang digunakan (dalam penelitian ini adalah air tanah). Instrumen yang digunakan adalah GC Agilent 7820, MS Agilent 5977B MSD dan HS Agilent 7697 A. Kolom yang

digunakan adalah HP 5-MS yang memiliki spesialisasi untuk mendeteksi BTEX dan senyawa semivolatile yang lain. Kondisi optimum kemudian ditentukan dengan melakukan *trial and error* dengan menggunakan metode yang didapatkan dari studi literatur hingga menemukan metode tepat. Optimasi metode HS-GC-MS dilakukan dengan menguji larutan standar BTEX dalam konsentrasi 2 ppm yang dilarutkan dalam methanol dengan grade HPLC dari LiChrosolv.



Gambar 3.3 Instrumen HS-GC-MS

3.5.2. Uji Linearitas serta Penentuan LOD dan LOQ

Tahapan penelitian selanjutnya adalah uji linearitas serta penentuan LOD dan LOQ. Penentuan linearitas bertujuan untuk mendapatkan model statistik yang dapat digunakan untuk analisis BTEX dalam sampel air tanah. Penentuan linearitas ini digunakan sebagai pembanding untuk mendapatkan konsentrasi BTEX dalam air tanah. Penentuan LOD dan LOQ bertujuan untuk mengetahui batas deteksi dan batas kuantifikasi dari metode untuk penentuan konsentrasi pada sampel yang mengandung BTEX. Metode uji linearitas serta penentuan LOD dan LOQ dalam penelitian ini, yakni.

1. Linearitas

Linearitas ditentukan dengan membuat larutan standar dengan konsentrasi yang berbeda dengan minimal 4 larutan standar BTEX. Larutan standar tersebut kemudian dibuat kurva kalibrasi dan persamaan regresi untuk mendapatkan nilai linearitas dan LOD LOQ. Penentuan konsentrasi larutan baku dilakukan dengan

studi literatur yang dilakukan dan optimasi GC-MS dan HS-GC-MS. Prosedur yang digunakan untuk uji linearitas adalah sebagai berikut.

1. Membuat larutan standar dengan konsentrasi 1000 ppb, 500 ppb, 200 ppb, 100 ppb dan 50 ppb.
2. Menguji larutan dengan instrumen HS-GC-MS
3. Membuat kurva kalibrasi dan regresi linear larutan standar BTEX.

Linearitas dihitung dengan regresi linier $y = bx + a$ kemudian diperoleh koefisien korelasi (R) dan koefisien determinasi (R^2)

$$R = \frac{n(\sum XY) - (\sum X)(\sum Y)}{\sqrt{[n(\sum X^2) - (\sum X)^2][n(\sum Y^2) - (\sum Y)^2]}}$$

$$R^2 = R \times R$$

6. Batas Deteksi dan Batas Kuantifikasi (LOD dan LOQ)

Prinsip dari uji ini adalah untuk menentukan konsentrasi yang terendah yang dapat dideteksi dan konsentrasi terendah yang dapat dikuantifikasi oleh instrumen dengan tingkat keseksamaan yang dapat diterima. Diasumsikan bahwa respon instrumen y berhubungan linier dengan konsentrasi x standar untuk rentang yang terbatas konsentrasi. Hal ini dapat dinyatakan dalam model seperti $y = bx + a$. Nilai LOD dan LOQ dapat diperoleh dari kurva kalibrasi yang diperoleh dari uji larutan standar BTEX di instrumen. Nilai LOD dan LOQ dapat dihitung dengan rumus berikut.

$$LOD = \frac{3 Sa}{b}$$

$$LOQ = \frac{10 Sa}{b}$$

Dengan : Sa adalah Standar Deviasi.

 b adalah slope. (Riyanto, 2014)

3.5.3. Pengambilan Sampel Air Tanah

Pengambilan sampel air tanah dilakukan dengan metode SNI 6989.58:2008 di wilayah sekitar SPBU X yang mengalami sejarah kebocoran *underground storage tank*. Pengambilan air tanah dilakukan di 6 sumur warga sekitar SPBU X dengan pembagian zonasi 3 titik di zona terdampak langsung kebocoran *underground storage* SPBU X tahun 1999 dan 3 zona di sekitar yang tidak terdampak langsung tetapi masih dalam 1 arah aliran air. Sampel air tanah kemudian ditampung menggunakan wadah yang telah dicuci bersih dengan detergen, dibilas menggunakan aquadest dan dibilas sampel air tanah untuk menghindari terjadinya kontaminasi. Langkah-langkah pengambilan contoh air berdasarkan SNI 6989.58:2008 adalah sebagai berikut.

1. Menurunkan alat pengambil sampel air ke dalam sumur hingga kedalaman tertentu.
2. Angkat alat pengambil sampel setelah terisi.
3. Pindahkan air dari alat pengambilan sampel ke wadah penyimpanan.
4. Saat mengambil sampel menggunakan sarung tangan lateks dan harus terus dipakai selama pengambilan sampel.
5. Saat pengambilan sampel, sampel air tidak boleh terkocok untuk menghindari aerasi, aerasi sampel akan menyebabkan hilangnya senyawa yang mudah menguap dari dalam sampel.

Selain melakukan pengambilan sampel air, dilakukan juga pengukuran terhadap kedalaman sumur, tinggi muka air, suhu air, suhu udara, pH dan koordinat titik sampling. Selain itu, dilakukan observasi kepada pemilik sumur mengenai umur dan riwayat ketika terjadi kebocoran *underground storage* SPBU X yang dapat digunakan sebagai data sekunder.

3.5.4. Pengujian Sampel Air Tanah

Sampel air tanah yang telah diambil kemudian diuji menggunakan metode yang telah ditentukan menggunakan instrumen HS-GC-MS. Pengujian sampel air tanah dengan HS-GC-MS dilakukan dengan mengisi *vial headspace*

menggunakan 10 mL sampel air tanah dan ditutup dengan rapat sehingga *vial* dalam kondisi vakum. Sampel air tanah dalam *vial* kemudian diuji dengan HS-GC-MS. Selain melakukan pengujian pada sampel air tanah, dilakukan pula pengujian pada sampel blank menggunakan 10 mL aquades dengan perlakuan yang sama dengan sampel air tanah.

3.6. Metode Pengolahan Data

Metode pengolahan data yang digunakan dalam penelitian ini adalah dengan menganalisis kromatogram yang dihasilkan. Pembacaan kromatogram berdasarkan pada nama senyawa, waktu retensi dan response (area). Pada optimasi instrumen digunakan pembacaan keseluruhan senyawa yang terkandung dalam standar BTEX (*scan mode*). Setelah didapatkan waktu retensi dari BTEX, kemudian dilakukan pengujian standar kembali dengan hanya menargetkan senyawa BTEX dengan cara mengunci waktu retensi senyawa BTEX yang telah ditentukan. Sehingga kromatogram hanya menghasilkan puncak pada waktu retensi yang diinginkan.

Kurva kalibrasi diolah dengan menggunakan *software Microsoft Excel* dengan memasukkan konsentrasi yang diketahui dan response pada kromatogram. Data kalibrasi kemudian digunakan untuk mencari linearitas, LOD dan LOQ. Pada sampel air tanah, response yang dihasilkan kemudian dihitung menggunakan *Microsoft Excel* sesuai dengan persamaan regresi linear yang dihasilkan untuk kemudian diketahui konsentrasi BTEX pada sampel air tanah.

BAB IV

HASIL PENELITIAN DAN ANALISIS DATA

Hasil penelitian dan analisis data menjelaskan mengenai hasil penelitian dan pembahasan dari data yang didapatkan berdasarkan metode yang digunakan untuk analisis BTEX pada sampel air tanah di sekitar SPBU X Kota Yogyakarta. Data yang didapatkan diantaranya adalah data kondisi optimum instrumen HS-GC-MS, yang kemudian digunakan untuk analisis sampel air tanah. Selain itu, didapatkan pula data linearitas, LOD dan LOQ metode analisis BTEX, yang digunakan untuk menentukan konsentrasi BTEX pada sampel air tanah. Data-data tersebut kemudian digunakan untuk analisis BTEX pada sampel air tanah yang telah diambil.

4.1. Optimasi Instrumen HS-GC-MS

Instrumen HS-GC-MS yang digunakan dalam penelitian ini adalah GC Agilent 7820, MS Agilent 5977B MSD dan HS Agilent 7697 A dengan kolom HP-5 MS yang memiliki spesialisasi untuk analisis BTEX. Pada optimasi instrumen digunakan beberapa metode yang didapatkan dari hasil studi literatur.

Instrumen HS-GC-MS harus dioptimasi sebelum digunakan untuk analisis sampel. Optimasi bertujuan untuk mendapatkan kondisi optimum dari instrumen sehingga dapat menganalisis sampel dengan tepat. Perbedaan HS-GC-MS dengan GC-MS pada umumnya adalah penambahan headspace pada GC MS. Headspace akan menguapkan senyawa volatil target dari sampel yang ada pada vial. Uap tersebut kemudian akan ditransfer dan dianalisis di GC-MS. Proses ekstraksi terjadi saat penguapan senyawa target. Metode HS-GC-MS disesuaikan dengan sampel yang akan diuji.

Metode yang didapatkan dari hasil studi literatur kemudian dilakukan proses *trial and error* sehingga menemukan metode yang tepat untuk analisa BTEX dalam sampel air tanah. Optimasi HS-GC-MS menghasilkan metode yang

optimum untuk analisa BTEX dalam sampel air tanah yang ditandai dengan terdeteksinya BTEX di dalam sampel. Hasil dari HS-GC-MS berupa kromatogram yang menampilkan puncak-puncak dan senyawa yang kemungkinan ada di puncak tersebut berdasarkan waktu retensi (RT) dan massanya (m/z). Waktu retensi adalah waktu yang dibutuhkan untuk suatu senyawa melintasi kolom. Waktu retensi BTEX ditentukan berdasarkan waktu munculnya puncak BTEX pada kromatogram. Pada saat optimasi, detektor (MS) menggunakan *scan mode*. *Scan mode* digunakan untuk mendeteksi seluruh senyawa yang ada di dalam sampel. Senyawa yang terdapat dalam sampel kemudian diseleksi untuk memperoleh senyawa BTEX. Setelah diperoleh, waktu retensi dan m/z BTEX dicatat untuk kemudian digunakan dalam uji selanjutnya dengan detektor dalam *SIM mode*. *SIM mode* memungkinkan spektrometer massa mengukur massa (m/z) yang ditentukan. Berikut m/z dan waktu retensi dari BTEX yang ditemukan dalam *scan mode* dan dijadikan acuan untuk *SIM mode*.

Tabel 4.1 Waktu Retensi dan m/z BTEX

Nama Senyawa	m/z (massa)	Waktu Retensi (menit)	Jenis Kolom
Benzena	78	2,601	HP-5 MS
Toluena	91	4,423	HP-5 MS
Etilbenzena	106,1	6,598	HP-5 MS
p-xilena	106,1	6,790	HP-5 MS
o-xilena	106,1	7,333	HP-5 MS
m-xilena	106,1	7,499	HP-5 MS

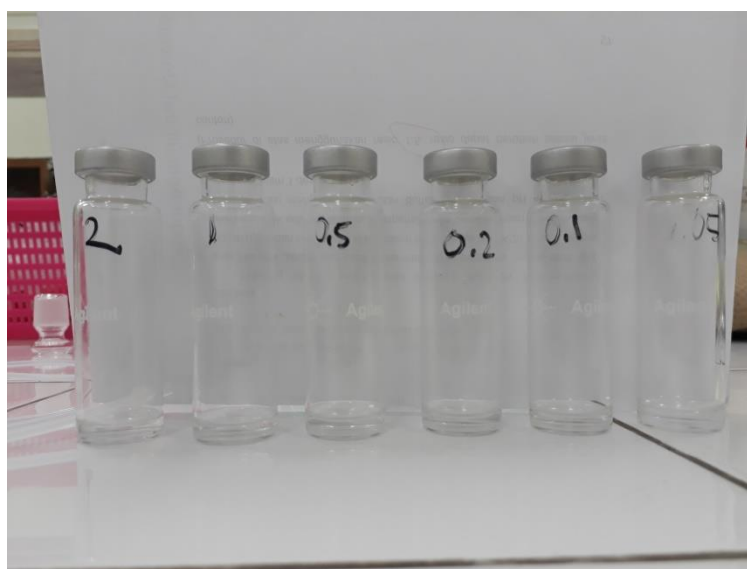
4.2. Uji Linearitas serta Penentuan LOD dan LOQ

Linearitas merupakan kemampuan metode analisis memberikan respon yang proporsional terhadap konsentrasi analit. Linearitas diperlukan untuk mendapatkan model yang akan digunakan untuk analisis sampel air tanah. Linearitas juga diperlukan untuk mengetahui bahwa model yang digunakan untuk analisis sampel BTEX dapat digunakan dan dapat dipercaya. LOD dan LOQ diperlukan untuk mengetahui batas deteksi dari metode dalam menentukan

konsentrasi BTEX. Sehingga dapat dinyatakan apakah senyawa BTEX tersebut terdeteksi dalam sampel atau tidak.

4.2.1. Linearitas

Uji linearitas dilakukan dengan metode yang telah dijelaskan pada Bab III. Kurva kalibrasi dibuat dengan menggunakan deret larutan standar BTEX seperti terlihat dalam gambar di bawah ini.



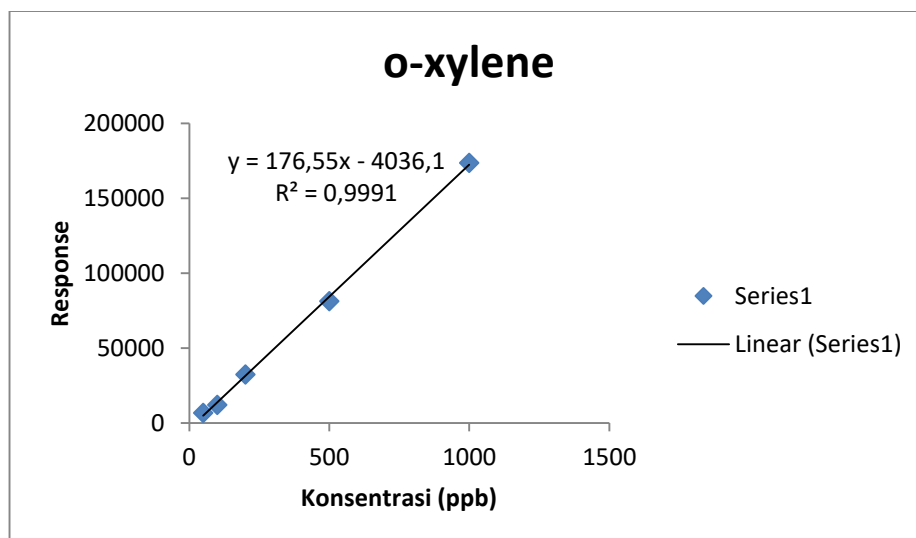
Gambar 4.1. Deret standar BTEX

Sumber gambar : Dokumentasi Penelitian

Deret larutan standar kemudian diuji menggunakan HS-GC-MS menghasilkan kalibrasi berdasarkan response (luas area) dari puncak-puncak BTEX yang terdeteksi dalam kromatogram. Data yang didapatkan dari hasil uji, kemudian diolah menggunakan *software* komputer (*Microsoft Excel*) untuk menemukan linearitasnya.

Hasil pengolahan data menggunakan *software* komputer menghasilkan hasil analisis regresi linier dan linearitas. Parameter hubungan linier menggunakan koefisien korelasi pada analisis regresi linier $y = bx + a$ (b adalah slope, a adalah intersep, x adalah konsentrasi analit dan y adalah respon instrumen). Hubungan linier $r = 1$ atau $r = -1$ bergantung pada arah garis. Sementara, nilai a menunjukkan kepekaan analisis terutama pada instrumen yang digunakan.

Linearitas dinyatakan dengan R^2 . Nilai linearitas yang baik terlihat dari nilai R^2 yang mendekati 1. Berikut contoh kurva kalibrasi dari o-xilena yang telah diolah menggunakan *software* komputer.



Gambar 4.2 Kurva Kalibrasi o-xilena

Kurva di atas menunjukkan persamaan regresi linier yang dimiliki o-xilena, dan linearitasnya. Linearitas yang dimiliki o-xilena menunjukkan hasil yang baik karena mendekati 1.

Berikut persamaan garis regresi linier dan linearitas senyawa BTEX yang telah diolah dengan *software* komputer.

Tabel 4.2 Linearitas dan Persamaan Linier BTEX

Nama Senyawa	Persamaan Regresi Linier	Rentang Linear (ppb)	R^2 (Linearitas)
Benzena	$y = 267,62x + 83,449$	100-1000	0,9987
Toluena	$y = 421,09x - 12939$	50-1000	0,9975
Etilbenzena	$y = 514,88x - 16569$	50-1000	0,9981
p-Xilena	$y = 288,8x - 9315,1$	50-1000	0,9982
o-Xilena	$y = 176,55x - 4036,1$	50-1000	0,9991
m-Xilena	$y = 12,302x - 195,98$	50-500	0,9967

Benzena memiliki rentang linear yang berbeda dengan senyawa yang lain karena pada konsentrasi 50 ppb senyawa benzena tidak terdeteksi. Hal ini dapat disebabkan response benzena yang kecil sehingga tidak terdeteksi pada konsentrasi yang lebih kecil. Hal ini juga terjadi pada beberapa penelitian sebelumnya dimana rentang linier benzena lebih tinggi dari senyawa BTEX yang lainnya. Menurut Serrano (2004) rentang linear benzena lebih besar 0,1 ppb yakni 0,6 ppb – 750 ppb untuk benzena dan toluena dan 0,5 ppb – 750 ppb untuk senyawa lainnya. Sementara, penelitian Pijuan (2012) menunjukkan rentang linier benzena 0,2 ppb – 100 ppb sementara senyawa BTEX lain lebih kecil dari 0,2 ppb yakni, 0,1 ppb untuk toluena, 0,07 ppb untuk etilbenzena, 0,06 ppb untuk semua senyawa xilena.

Hasil dari uji linearitas BTEX menunjukkan linearitas yang mendekati 1 sehingga dapat disimpulkan bahwa terdapat hubungan yang linier antar response (area) yang terdapat di kromatogram dengan konsentrasi larutan standar BTEX yang terukur.

4.2.2. Batas Deteksi dan Batas Kuantifikasi (LOD dan LOQ)

Limit of Detection (LOD) dan *Limit of Quantification* (LOQ) adalah jumlah terkecil dari senyawa yang masih bisa terdeteksi (LOD) dan kuantitas terkecil analit yang masih dapat memenuhi kriteria cermat dan seksama (LOQ). Terdapat 3 cara untuk menentukan LOD dan LOQ, yakni *signal to noise*, penentuan blanko dan kurva kalibrasi (Riyanto, 2014).

Penentuan LOD LOQ dalam penelitian ini menggunakan metode kurva kalibrasi dimana LOD dan LOQ dihitung sebagai konstanta k dikali dengan standar deviasi kemudian dibagi dengan slope (b). Nilai k untuk LOD adalah 3 dan nilai k untuk LOQ adalah 10. Penentuan LOD dan LOQ menggunakan *software* komputer berdasarkan perhitungan statistik. Berikut LOD dan LOQ dari BTEX yang diperoleh dari kurva kalibrasi.

Tabel 4.3 LOD dan LOQ BTEX

Senyawa	Limit of Detection (ppb)	Limit of Quantification (ppb)
Benzena	4,530	15,10
Toluena	2,800	9,33
Etilbenzena	2,290	7,63
p-Xilena	4,083	13,61
o-Xilena	6,679	22,26
m-Xilena	49,152	163,840

Hasil perhitungan menunjukkan bahwa LOD dan LOQ senyawa BTEX berada pada 2,29 ppb hingga 49,152 ppb (LOD) dan 7,63 ppb hingga 163,840 ppb (LOQ). Sebagai contoh senyawa benzena memiliki LOD 4,530 ppb maka instrumen sudah tidak dapat mendeteksi keberadaan benzena yang memiliki konsentrasi lebih rendah dalam sampel. Pada konsentrasi lebih rendah dari 15,10 ppb benzena tidak dapat ditentukan (secara kuantitatif) sesuai dengan metode yang digunakan.

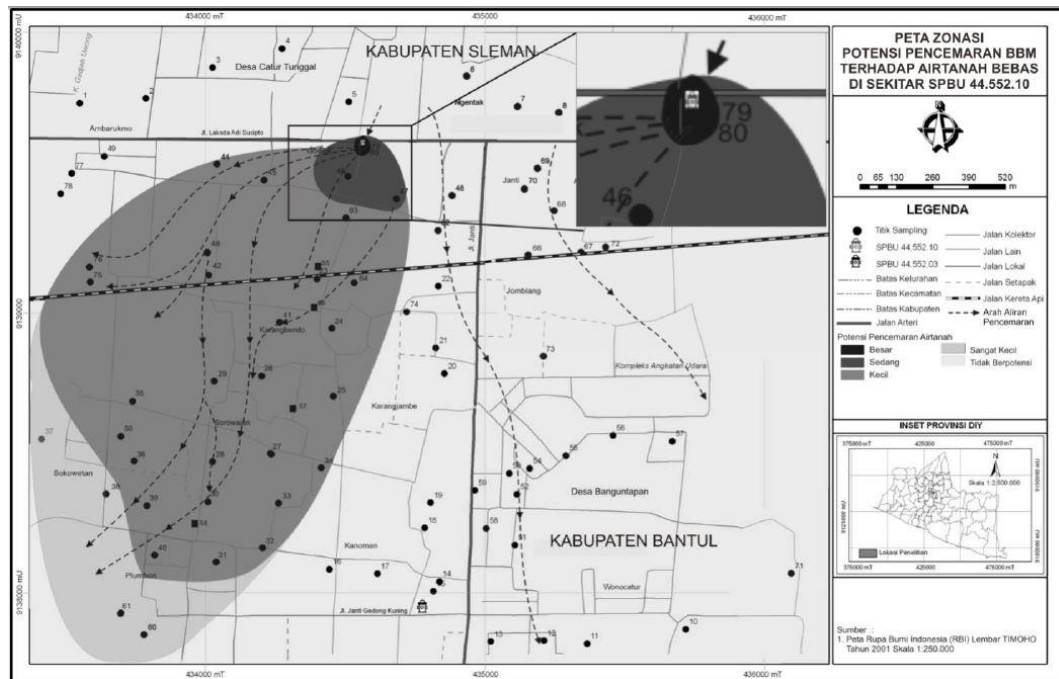
4.3. Analisis Sampel Air Tanah

Analisis sampel air tanah dilakukan setelah metode terkonfirmasi sehingga dapat digunakan. Analisis air tanah dimulai dengan pengambilan sampel air tanah, selanjutnya dilakukan analisis pada sampel air tanah yang telah dikumpulkan untuk mengetahui ada tidaknya kandungan BTEX dan mengetahui besar konsentrasi BTEX dalam sampel air tanah di sekitar SPBU X Kota Yogyakarta.

4.3.1. Pengambilan Sampel Air Tanah

Pengambilan sampel air tanah dilakukan pada tanggal 9 Juli 2017 dengan kondisi cuaca cerah dan suhu udara 28°C. Masyarakat di lokasi pengambilan sampel air tanah menggunakan air tanah sebagai sumber utama untuk memenuhi kebutuhan akan air. Pemanfaatan air tanah dilakukan dengan membuat sumur gali. Sebagian besar masyarakat di lokasi sampling telah menggunakan pompa air untuk pengambilan air tanah. Pompa air diletakkan di atas sumur gali untuk mengangkat air ke penampungan. Sementara, sebagian masyarakat masih menggunakan cara manual yakni mengambil air dengan ember untuk mengambil air di sumur gali. Penentuan titik sampling berdasarkan pada penelitian

sebelumnya mengenai zonasi potensi pencemaran BBM terhadap air tanah bebas di sekitar SPBU X dan wawancara dengan warga sekitar (Muryani, 2012).



Gambar 4.3 Peta Zonasi Potensi Pencemaran BBM terhadap Airtanah Bebas di Sekitar SPBU X (Muryani, 2012).

Muryani (2012) memetakan zonasi pencemaran air tanah oleh BBM dalam kategori tidak berpotensi terjadi pencemaran, berpotensi besar, berpotensi sedang, berpotensi kecil, dan berpotensi sangat kecil. Sejumlah 80 sumur kemudian dikategorikan berdasarkan kategori tersebut, dan dinyatakan bahwa 2 sumur berpotensi besar tercemar BBM khususnya benzena jika terjadi kebocoran. Sumur dengan jarak <45 m memiliki potensi besar terjadi pencemaran BBM.

Berdasarkan peta zonasi potensi pencemaran air tanah oleh BBM tersebut, dipilih sumur yang memiliki potensi paling besar untuk tercemar BBM sebagai titik sampling. Pengambilan sampel air tanah dilakukan sesuai dengan SNI 6989.58:2008. Pengambilan sampel air juga disertai dengan pengukuran parameter lain. Berikut hasil pengukuran pada pengambilan sampel air tanah.

Tabel 4.4 Parameter Pengambilan Sampel Air Tanah.

Parameter	Titik Sampling 1	Titik Sampling 2	Titik Sampling 3	Titik Sampling 4	Titik Sampling 5	Titik Sampling 6
pH	7,3	7,1	7,1	7,4	7,1	6,9
Suhu Air	27°C	27°C	27°C	27°C	27°C	27°C
Kedalaman Sumur	10 m	10 m	10 m	n/a	8 m	n/a
Tinggi Muka Air	6 m	6 m	6 m	n/a	6 m	n/a
Jarak dari SPBU	± 10 m	± 30 m	± 48,7 m	± 48,9	± 70 m	± 46 m
Elevasi Tanah	128 mdpl	128 mdpl	128 mdpl	128 mdpl	127 mdpl	128 mdpl

Sumur pada titik sampling 4 dan titik sampling 6 telah ditutup dan pengambilan air oleh pemilik sumur dilakukan dengan pompa. Observasi juga dilakukan pada kondisi air yang ada di dalam sumur. Secara umum, air yang berada didalam sumur berada dalam kategori layak untuk digunakan sesuai dengan parameter fisik yang diamati. Air tanah yang diambil dari dalam sumur tidak berwarna (tidak keruh), tidak berbau dan tidak berasa.

Sampel air tanah yang telah diambil kemudian, diletakkan dalam wadah kaca gelap yang terhindar dari sinar matahari dan disimpan dalam suhu 4°C untuk kemudian dianalisis. Wadah kaca yang terhindar dari sinar matahari dimaksudkan agar senyawa BTEX dalam sampel tidak menguap dan tidak terjadi kontaminasi oleh senyawa lain ketika proses pemindahan sampel dari lokasi sampling ke laboratorium. Sampel disimpan dalam suhu 4°C agar senyawa BTEX tidak menguap selama proses penyimpanan karena senyawa BTEX termasuk dalam senyawa yang mudah menguap, dan suhu 4°C merupakan suhu penyimpanan yang disyaratkan oleh SNI 6989.58:2008 untuk senyawa hidrokarbon aromatik (BTEX).

4.3.2. Analisis BTEX pada Sampel Air Tanah

Sampel yang telah diambil kemudian dianalisis di laboratorium untuk mengetahui konsentrasi BTEX dalam sampel air. Analisis menggunakan HS-GC-MS dengan metode yang telah dioptimasi. Detektor dipasang dalam *SIM mode* yang hanya akan mendeteksi BTEX dalam sampel air tanah, sehingga puncak hanya akan muncul pada waktu retensi yang ditentukan.

Hasil uji HS-GC-MS pada sampel air tanah ditampilkan dalam kromatogram dan didapatkan response (area) sesuai dengan waktu retensi yang digunakan dalam *SIM mode*. Response (area) tersebut digunakan untuk menentukan konsentrasi BTEX yang ada dalam sampel air tanah. Response (area) yang didapatkan dari kromatogram kemudian diolah menggunakan persamaan linier yang telah didapatkan pada uji linearitas untuk mendapatkan konsentrasi BTEX dalam sampel air tanah. Response yang didapatkan dari kromatogram dimasukkan dalam y pada persamaan linier $y = bx + a$. Konsentrasi BTEX kemudian akan dicari sebagai x . Konsentrasi BTEX yang didapatkan dari hasil perhitungan tersebut kemudian dikurangi konsentrasi dari sampel blank dan didapatkan konsentrasi BTEX dalam air tanah. Perhitungan menggunakan *software* komputer untuk memudahkan dalam penentuan konsentrasi BTEX. Berikut hasil perhitungan konsentrasi BTEX dalam sampel air tanah menurut persamaan regresi linier.

Tabel 4.5 Konsentrasi BTEX dalam Sampel Air Tanah

Titik Sampling	Konsentrasi (ppb)					
	Benzena	Toluena	Etilbenzena	p-xylene	o-xylene	m-xylene
Titik 1	9,368	0,340	1,014	2,507	25,631	3,008
Titik 2	ND	ND	0,064	1,125	23,365	7,397
Titik 3	11,509	0,347	0,688	0,724	24,033	7,478
Titik 4	ND	0,375	0,688	0,679	23,541	4,471
Titik 5	ND	0,686	0,008	0,249	ND	2,845
Titik 6	ND	0,686	0,008	0,249	ND	2,845

Tabel 4.5 menunjukkan konsentrasi BTEX berdasarkan response dari kromatogram. Benzena memiliki konsentrasi yang cenderung tidak terdeteksi jika dibandingkan dengan senyawa BTEX lain, kecuali pada titik sampling 1 dan 3

yang memiliki konsentrasi benzena cenderung tinggi. Perbedaan response yang besar untuk benzena menyebabkan konsentrasi benzena yang didapatkan juga berbeda. Sedangkan untuk senyawa yang lain, perbedaan response tidak terlalu besar sehingga konsentrasi sampel antara titik 1 dengan titik lainnya tidak jauh berbeda.

Jika dibandingkan antara LOD (batas deteksi) dengan konsentrasi BTEX pada sampel air tanah maka didapatkan hasil yang bervariasi. Pada beberapa titik, beberapa senyawa berada di atas LOD, sementara lainnya berada di bawah batas deteksi. Berikut tabel perbandingan antara LOD senyawa BTEX dengan konsentrasi BTEX dalam sampel air tanah yang telah dianalisis.

Tabel 4.6 Perbandingan LOD, LOQ dengan Konsentrasi Sampel

	LOD	LOQ	Titik 1	Titik 2	Titik 3	Titik 4	Titik 5	Titik 6
B (ppb)	4,53	15,1	9,368	ND	11,509	ND	ND	ND
T (ppb)	2,8	9,33	0,340	ND	0,347	0,375	0,686	0,686
E (ppb)	2,29	7,63	1,014	0,064	0,688	0,688	0,008	0,008
p-X (ppb)	4,083	13,61	2,507	1,125	0,724	0,679	0,249	0,249
o-X (ppb)	6,679	22,26	25,631	23,365	24,033	23,541	ND	ND
m-X (ppb)	79,989	266,63	3,008	7,397	7,478	4,471	2,845	2,845

Tabel 4.6 menunjukkan perbandingan antara batas deteksi (LOD) BTEX menggunakan metode HS-GC-MS dengan konsentrasi BTEX pada sampel air tanah. Warna merah menunjukkan bahwa konsentrasi sampel air tanah berada diatas LOD. Konsentrasi toluena, etilbenzena, p-xilena dan m-xilena dalam sampel air tanah di seluruh titik sampling berada dibawah batas deteksi (LOD). Sementara, konsentrasi o-xilena berada di atas LOD kecuali pada titik sampling 5 dan 6. Pada titik sampling 5 dan 6 tidak didapatkan response o-xilena pada kromatogram, sehingga disimpulkan bahwa di titik 5 dan 6 o-xilena tidak terdeteksi. Konsentrasi o-xilena yang lebih tinggi dibandingkan dengan senyawa

BTEX lain disebabkan karena pada sampel blanko, senyawa o-xilena memiliki response 0, sehingga setelah dilakukan perhitungan senyawa o-xilena memiliki konsentrasi yang lebih tinggi. Batas deteksi (LOD) yang digunakan adalah batas deteksi alat sesuai dengan metode yang digunakan berdasarkan rentang linear yang telah diuji sebelumnya. Jika konsentrasi BTEX berada di atas batas deteksi, maka senyawa BTEX masih dapat dideteksi oleh instrumen HS-GC-MS dan metode yang digunakan. Jika konsentrasi berada dibawah LOD maka dapat dinyatakan bahwa sampel tidak dapat terdeteksi oleh metode yang digunakan.

Benzena yang terdapat dalam sampel air tanah memiliki konsentrasi yang paling kecil jika dibandingkan dengan senyawa BTEX lainnya karena hanya di titik 1 dan titik 3 benzena memiliki konsentrasi yang besar. Hal ini dapat terjadi karena benzena lebih mudah larut dan mudah menguap daripada senyawa BTEX yang lain. Senyawa BTEX dapat hilang dari air tanah akibat penguapan, disolusi, dan biodegradasi. Urutan hilangnya senyawa BTEX dimulai dari benzena kemudian diikuti oleh toluena, etilbenzena dan xilena (Weiner, 2012). Selain itu, benzena memiliki presentase yang lebih kecil dibandingkan dengan senyawa BTEX lainnya dalam komponen penyusun bahan bakar yakni sekitar 1% hingga 5% dari keseluruhan bahan penyusun bahan bakar (Weiner, 2012).

Serrano (2004) menyatakan bahwa benzena yang tidak terdeteksi atau memiliki konsentrasi terendah, kemungkinan adalah hasil dari degradasi lingkungan (benzena lebih mudah menguap), dan selaras dengan konsentrasinya yang rendah pada bahan bakar. Rasio presentase (%) BTEX sebagai bahan penyusun bahan bakar adalah 0,34%-5,62% benzena, 5%-8% toluena, 1%-2% etilbenzena, dan 7%-10% xilena. Meskipun benzena dan etilbenzena memiliki presentase yang hampir mirip dalam bahan bakar, sifat benzena yang mudah menguap menyebabkan keberadaannya lebih kecil dari etilbenzena (ACEE, 1999)

Faktor-faktor yang mempengaruhi keberadaan BTEX dalam air tanah antara lain adalah faktor fisika yakni adveksi (proses dalam air tanah yang menyebabkan perpindahan polutan mengikuti pola aliran air tanah), dispersi (proses pencampuran zat terlarut dalam air tanah), volatilisasi (volatilisasi terjadi dalam bentuk proses transfer massa, berkompetisi dengan proses sorpsi dan difusi,

pengupuan kontaminan dari air tanah ke udara), dan sorpsi (pergerakan polutan BTEX dalam tanah maupun air tanah). Selain faktor fisik, terdapat pula faktor kimia yakni berkaitan dengan degradasi BTEX secara aerobik oleh oksigen. Faktor biologi yang mempengaruhi keberadaan BTEX dalam air tanah yakni kemampuan biodegradasi BTEX di air tanah (Azizah, 2014).

Muryani (2012) menyatakan bahwa kedalaman muka air tanah merupakan faktor lingkungan fisik yang paling menentukan potensi pencemaran benzena dalam air tanah. Hal ini mengindikasikan bahwa kedalaman muka air tanah yang semakin dangkal, dan semakin dekat jarak vertikal dasar tangki pendam dengan muka air tanah di sekitar SPBU menyebabkan semakin cepat penyebaran benzena dalam air tanah.

Jenis tanah yang berada di sekitar lokasi penelitian merupakan tanah berpasir. Tanah berpasir memiliki kemampuan adsorpsi benzena yang sangat rendah. Benzena memiliki koefisien adsorpsi yang tinggi yang menyebabkan mobilitasnya dalam tanah menjadi besar sehingga tidak mudah terikat dalam tanah. Keberadaan benzena yang tidak terdeteksi dalam tanah sesuai dengan konsentrasi benzena yang lebih rendah dibandingkan dengan senyawa BTEX yang lain dalam air tanah. Perbandingan antara kedalaman tanah dan kadar BTEX menunjukkan bahwa semakin dalam tanah, maka konsentrasi BTEX yang diperoleh semakin menurun.

Keberadaan BTEX dalam sampel air tanah yang diambil relatif kecil jika dibandingkan dengan tabel 2.1. Hal ini dapat disebabkan karena kebocoran *underground storage tank (UST)* terjadi pada tahun 1999 sehingga pembersihan telah dilakukan terhadap sumur-sumur yang terkena dampak kebocoran. Sumur-sumur yang digunakan masyarakat di lokasi sampling merupakan sumur baru yang dibangun setelah kasus kebocoran *UST* terjadi, hal ini menjadi salah satu penyebab konsentrasi BTEX dalam sampel air tanah relatif kecil. Sedangkan sumur-sumur lama yang terkontaminasi oleh bahan bakar akibat kebocoran *UST* telah ditutup. Selain itu, sifat senyawa BTEX yang mudah menguap sehingga hanya tersisa sedikit yang mencemari air tanah.

4.4. Kontaminasi Air Tanah oleh BTEX di Sekitar SPBU X

BTEX termasuk senyawa yang jarang ditemukan pada air tanah. Bila ditemukan keberadaan BTEX dalam air tanah, maka konsentrasi BTEX cenderung kecil. Keberadaan BTEX dalam air terutama air tanah biasanya terjadi karena kontaminasi dari lingkungan sekitar, baik kebocoran *underground storage tank*, pembuangan limbah (TPA, B3 maupun industri) dan kontaminasi akibat penggunaan kendaraan bermotor. Leusch (2012) mengumpulkan data mengenai keberadaan BTEX dalam air permukaan dan air tanah dan mengkategorikannya sebagai air permukaan dan air tanah yang terkontaminasi dan tidak terkontaminasi oleh BTEX. Konsentrasi BTEX yang ditemukan dalam air tanah dan air permukaan ditampilkan pada tabel 4.7 (satuan konsentrasi dalam ppb).

Tabel 4.7 Konsentrasi BTEX dalam air (Leusch, 2010)

Kontaminan	Air Permukaan	Air Permukaan yang terkontaminasi	Air Tanah	Air Tanah yang terkontaminasi
Benzena	<0,1-0,2	Up to 100	<0,1-1,8	Up to 330
Toluena	<1-15	NA	<1-100	Up to 3500
Etilbenzena	<0,1-1,8	Up to 15	<0,1-1,1	Up to 2000
Total Xilena	<0,1-1,2	Up to 32	<0,1-0,5	Up to 1340

Tabel 4.7 menunjukkan Konsentrasi BTEX yang biasa ditemukan pada air permukaan dan air tanah yang terkontaminasi maupun yang tidak terkontaminasi. Konsentrasi benzena yang terdapat pada air tanah yang tidak terkontaminasi cenderung rendah yakni <0,1 ppb hingga 1,8 ppb sama halnya dengan senyawa BTEX lainnya. Sementara untuk air tanah terkontaminasi, keberadaan benzena berkisar antara batas konsentrasi benzena pada air tanah yang tidak terkontaminasi (1,8 ppb) hingga 330 ppb. (Leusch, et al., 2010).

Sampel air tanah di lokasi penelitian jika dibandingkan dengan tabel 4.7, maka terdapat beberapa titik sampling yang dapat dinyatakan tercemar berdasarkan perbandingan konsentrasi BTEX. Pada titik 1 dan 3 konsentrasi benzena termasuk dalam kategori air tanah yang terkontaminasi. Sementara untuk toluena dan etilbenzena di semua titik sampling masuk dalam kategori air tanah yang tidak terkontaminasi. Total xilena memiliki konsentrasi yang lebih besar dari kategori air tanah yang tidak terkontaminasi, sehingga masuk dalam kategori air tanah yang terkontaminasi kecuali p-xilena dan o-xilena pada titik sampling 5 dan 6 yang memiliki konsentrasi lebih rendah dari kategori air tanah yang terkontaminasi xilena ($<0,5$ ppb).

Keberadaan BTEX dalam air tanah di lokasi sampling dapat menyebabkan dampak-dampak yang tidak diinginkan baik untuk lingkungan maupun masyarakat. Paparan BTEX dapat terjadi melalui oral (konsumsi) maupun melalui kontak kulit dengan air yang tercemar BTEX. Benzena merupakan senyawa yang paling berbahaya dari senyawa BTEX lain karena dapat menyebabkan kanker. Sehingga keberadaannya pada lingkungan sangat diperhatikan. Terdapat beberapa regulasi yang mengatur mengenai konsentrasi BTEX dalam air minum baik dari dalam negeri maupun luar negeri. Perbandingan konsentrasi sampel air tanah dengan regulasi yang mengatur BTEX dalam air minum ditampilkan dalam tabel 4.8 (satuan konsentrasi dalam ppb).

Tabel 4.8 Baku Mutu BTEX dalam Air Minum

	NPD WR, USEP A 2009^a	DWG WH O 2008^b	PER MEN KES 492, 2010^c	Titik 1	Titik 2	Titik 3	Titik 4	Titik 5	Titik 6
B	5	10	10	9,368	ND	11,509	ND	ND	ND
T	1000	700	700	0,340	0	0,347	0,375	0,686	0,686
E	700	300	500	1,014	0,064	0,688	0,688	0,008	0,008
p-X	10000	500	300	2,507	1,125	0,724	0,679	0,249	0,249
o-X				25,631	23,365	24,033	23,541	ND	ND
m-X				3,008	7,397	7,478	4,471	2,845	2,845

(^aNational Primary Drinking Water Regulation USEPA 2009, ^bDrinking Water Guidelines WHO 2008, ^cPeraturan Menteri Kesehatan No 492 Tahun 2010)

Tabel 4.8 menunjukkan peraturan yang mengatur baku mutu BTEX pada air minum. Jika dibandingkan dengan hasil analisis pada sampel air tanah yang diambil di lokasi sampling, maka senyawa toluena, etilbenzena dan xilena berada di bawah baku mutu yang dipersyaratkan. Sementara untuk benzena, pada titik sampling 3 berada di atas baku mutu air minum yakni 11,509 ppb. Sehingga untuk titik 3 air sumur tidak diperbolehkan untuk dikonsumsi langsung.

Air tanah yang masuk dalam kategori air tanah terkontaminasi BTEX akan menimbulkan dampak bagi masyarakat sekitar lokasi penelitian. Diantara dampak tersebut adalah dampak kesehatan, ekonomi, dan sosial. Dampak kesehatan dapat ditimbulkan akibat penggunaan air tanah yang terkontaminasi sehingga mempengaruhi kesehatan warga sekitar. Seperti diketahui bahwa paparan benzena dapat menyebabkan kanker dalam jangka waktu yang lama. Dampak sosial dapat terjadi jika berita mengenai air tanah yang terkontaminasi menyebar ke lingkungan lain, sehingga warga dari luar wilayah yang terkontaminasi BTEX enggan untuk berada di sekitar lokasi. Dampak ekonomi yang muncul dapat

berupa hilangnya lapangan pekerjaan warga (yang sebagian besar merupakan pemilik rumah kos) akibat dari dampak sosial yang terjadi. Ketiga dampak tersebut telah dirasakan oleh warga sekitar ketika kasus kebocoran *underground storage tank* pada tahun 1999.

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1. Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian yang dilakukan, maka dapat disimpulkan bahwa :

1. Metode analisis HS-GC-MS yang dilakukan mampu menganalisis BTEX pada sampel air tanah secara optimum yang ditunjukkan dengan nilai linearitas untuk senyawa benzena, toluena, etilbenzena, p-xilena, o-xilena dan m-xilena yang mendekati 1. LOD dan LOQ untuk senyawa benzena, toluena, etilbenzena, p-xilena, o-xilena dan m-xilena berturut turut antara 2,8 ppb hingga 22,26 ppb (LOD) dan 7,63 ppb hingga 163,84 ppb. Persamaan statistik (regresi linear) yang diperoleh dari linearitas dapat digunakan untuk analisis sampel air tanah.
2. Konsentrasi senyawa benzena, toluena, etilbenzena, p-xilena, o-xilena dan m-xilena dalam sampel air tanah pada titik sampling 1 berturut turut adalah 9,368 ppb; 0,340 ppb; 1,014 ppb; 2,507 ppb; 25,631 ppb; 3,008 ppb. Pada titik sampling 2 tidak terdeteksi; tidak terdeteksi; 0,064 ppb; 1,125 ppb; 23,365 ppb; 7,397 ppb. Pada titik sampling 3 11,509 ppb; 0,347 ppb; 0,688 ppb; 0,724 ppb; 24,033 ppb; 7,478 ppb. Pada titik sampling 4 tidak terdeteksi; 0,375 ppb; 0,688 ppb; 0,679 ppb; 23,541 ppb; 4,471 ppb. Pada titik sampling 5 tidak terdeteksi; 0,686 ppb; 0,008 ppb; 0,249 ppb; tidak terdeteksi; 2,845 ppb. Pada titik sampling 6 tidak terdeteksi; 0,686 ppb; 0,008 ppb; 0,249 ppb; tidak terdeteksi; 2,845 ppb.

3. Air tanah di titik sampling 1 dan 3 termasuk kategori terkontaminasi benzena. Air tanah pada semua titik sampling termasuk dalam kategori tidak terkontaminasi toluena dan etilbenzena. Sementara untuk xilena pada semua titik sampling terkontaminasi xilena kecuali pada titik sampling 5 dan 6 tidak terkontaminasi p-xilena dan o-xilena.

5.2. Saran

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan, didapatkan beberapa saran :

1. Perlu dilakukan ekstraksi menggunakan *Solid Phase Extraction* untuk pemekatan sampel sehingga konsentrasi yang didapatkan dapat lebih mudah dianalisis dan dapat mendeteksi BTEX dengan konsentrasi yang lebih rendah.
2. Perlu dilakukan validasi metode secara lengkap agar hasil analisis terkonfirmasi dan dapat dipertanggungjawabkan.
3. Perlu dilakukan penelitian lebih lanjut mengenai potensi bahaya dan identifikasi dampak (*risk assessment*) yang disebabkan oleh pencemaran BTEX pada lokasi penelitian.

DAFTAR PUSTAKA

- ACEE. 1999. **Final Light Nonaqueous-Phase Liquid Weathering at Various Fuel Release Sites**. Texas : Air Force Center for Environmental Excellence Technology Transfer Division Brooks Air Force Base.
- Amzad Hossain M, Kabir M J and Salehuddin S M. 2010. **Determination of Toxic Toluene, Xylene, and Cumene in Different Lake Waters**. Bangladesh : *International Journal of Environmental Resources* Vol. 4 (2). - pp. 4(2): 341-346.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 2007. **Toxicological Profile for Benzene**. US. Department of Health and Human Services Public Health Service.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 2000. **Toxicological Profile for Toluene**. US. Department of Health and Human Services Public Health Service.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 2010. **Toxicological Profile for Ethylbenzene**. US. Department of Health and Human Services Public Health Service.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 2007. **Toxicological Profile for Xylene**. US. Department of Health and Human Services Public Health Service
- Azizah, Shofiati. 2014. **Pemodelan Potensi Pencemaran dan Degradaasi BTEX (Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylene) dalam air tanah (Studi Kasus SPBU 44.552.10)**. Tesis Universitas Gadjah Mada. Yogyakarta

- Baltrenas, P. Edita B. Vaida Sereviciene and Paulo Pereira. 2011. **Atmospheric BTEX Concentrations in the Vicinity of the Crude Oil refinery of the Baltic Region** . *Environmental Monitoring and Assessment Journal* , - Vol. 182.
- Cornelis, R. Crews, H. Caruso, J and Heumann, K. 2003. **Handbook of Elemental Speciation : Techniques and Methodology**. USA : John Wiley & Sons Ltd.
- Dunika, Ni Made Ayu, Parwata I Made Oka and Pathasutema I.A Manik. 2015. **Analisa Kadar Metamfetamina pada Sampel Darah dengan Metode GC-MS** . *Jurnal Chemistry Laboratory LPPM STIK Wira Medika*,- Vol. 2.
- Filho, Irajá N. Nathalia Viecele. Eduardo Cardoso and Eduardo Lovatel. 2013. **Analisis of BTEX in Experimental Columns Containing Neat Gasoline and Gasoline-Ethanol** . *Journal of The Brazilian Chemical Society* , - Vol. 24 No 3 .
- Hanifah, Namira Audrey. 2016. **Analisis Pencemaran Air Tanah oleh Bahan Bakar Minyak (BBM) Diesel dari SPBU di Kawasan Perkotaan Yogyakarta**. Skripsi Universitas Islam Indonesia. Yogyakarta.
- Harmayani, Kadek Diana and Konsukartha I.G.M. 2007. **Pencemaran Air Tanah Akibat Pembuangan Limbah Domestik di Lingkungan Kumuh Studi Kasus Banjar Ubung Sari, Kelurahan Ubung**. *Jurnal Pemukiman Tanah* - Vol. 5.
- Kodoatie, Robert. J and Sjarief Roestam. 2005. **Pengelolaan Sumber Daya Air Terpadu** .Yogyakarta : Andi.
- Leuuch, Frederic. Michael Bartkow. 2010. **A Short Primer on Benzene, Toluene, Ethylbenzene, and Xylenes (BTEX) in the Environment and in the Hydraulic Fracturing Fluids**. *Smart Water Research Center Griffith University*.
- Muryani, Eni. 2012. **Zonasi Potensi Pencemaran Bahan Bakar Minyak terhadap Air Tanah Bebas (Studi Kasus SPBU 44.552.10 Yogyakarta)**. *Jurnal Sains dan Teknologi Lingkungan* ISSN:2085-1227, 2012. - Vol. 4

Peraturan Pemerintah Nomor 82 Tahun 2001 tentang **Pengelolaan Kualitas Air dan Pengendalian Pencemaran Air**

Peraturan Menteri Kesehatan Republik Indonesia Nomor 492 Tahun 2010 tentang **Persyaratan Kualitas Air Minum.**

Pijuan, M.Roldan, M.C Alcudia-Leon, R. Lucena, S. Cardenas, M. Valcarel. 2012. **Stir Frit Microextraction: An Approach for the Determination of Volatile Compounds in Water by Headspace-Gas Chromatography/Mass Spectrometry.** *Journal Chromatography A*- Vol 1251 (2012) 10-15

Purnama, Setyawan. 2010. **Hidrologi Air Tanah** .Yogyakarta : Kanisius.

Ramvalho, Adriana M Zanbotto. Hercules L de Aquino Sobrinho. Raoni B dos Anjos. Tereza N de Castro Dantas and Djalma R da Silva. 2014. **Study of Contamination by Benzene Due Diesel and Gasoline Leaks at a Gas Station in Natal/Brazil.** *International Journal of Engineering & Technology* –Vol.14 No.02

RESTEK. 2000. **A Technical Guide for Static Headspace Analysis Using GC.** USA : Restek Corporation.

Riyanto. 2014. **Validasi dan Verifikasi Metode Uji** . Yogyakarta : Deepublish

Rohman, Abdul and Gandjar Ibnu Gholib. 2007. **Metode Kromatografi untuk Analisis Makanan.** Yogyakarta : Pustaka Pelajar

Serrano, A dan M. Gallego. 2004. **Direct Screening and Confirmation of Benzene, Toluene, Ethylbenzene and Xylenes in Water.** *Journal of Chromatography A*-Vol. 1045 (2004) 181-188.

Standar Nasional Indonesia (SNI) 6989.58:2008. Air dan Air Limbah Bagian 58 : **Metoda Pengambilan Contoh Air Tanah.** Jakarta : Badan Standarisasi Nasional Indonesia

Suripin. 2014. **Pelestarian Sumberdaya Tanah dan Air** . Yogyakarta : Andi

Todd, D. K. 1980. **Groundwater Hydrology** . USA : John Wiley and Sons Ltd,

- TOSC. 2012. **BTEX Contamination: A Publication of The Hazardous Substance Research Center Technical Outreach Service For Communities Program.** Engineering Research : Michigan University.
- USEPA. 2009. **National Primary Drinking Water Regulation.** US Environmental Protection Agency, Office of Water, USA.
- Watson, D.G. 2010. **Analisis Farmasi : Buku Ajar untuk Mahasiswa Farmasi dan Praktisi Kimia.** Jakarta : EGC.
- Weiner, Eugene. R. 2012. **Applications of Environmental Aquatic Chemistry : A Partical Guide, Third Edition.** CRC Press, Taylor and Francis Group
- WHO . 2008. **Guidelines for Drinking Water Quality. Third Edition Incorporating the First and Second Addenda.** World Health Organization, Geneva, Switzerland

LAMPIRAN

Lampiran 1

Optimasi Instrumen HS-GC-MS

1. Pembuatan Larutan Standar BTEX untuk Optimasi Instrumen

Larutan standar BTEX diperoleh dari *AccuStandard, Inc* dengan konsentrasi 2000 ppm dalam 1 mL larutan. Diperlukan perhitungan untuk pengenceran pada larutan standar BTEX agar dapat digunakan.

- Pengenceran 2000 ppm menjadi 4 ppm

Perhitungan :

$$\begin{aligned}M_1 \times V_1 &= M_2 \times V_2 \\2000 \text{ ppm} \times 1 \text{ mL} &= x \times 10 \text{ mL} \\x &= 200 \text{ ppm} \\M_1 \times V_1 &= M_2 \times V_2 \\200 \text{ ppm} \times 0,1 \text{ mL} &= x \times 5 \text{ mL} \\x &= 4 \text{ ppm}\end{aligned}$$

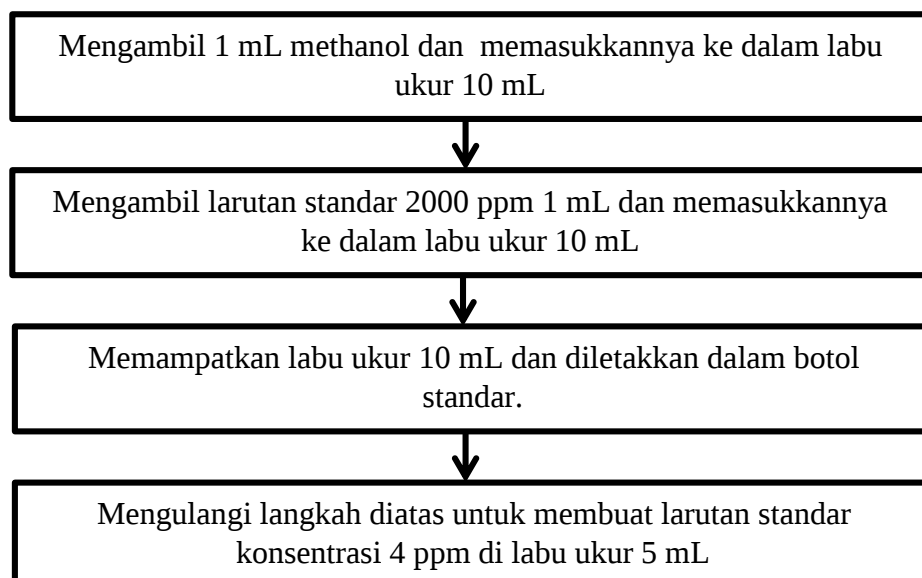
Alat

Alat yang diperlukan yakni pipet volume 1 mL, pipet volume 0,1 mL pipet tetes, labu ukur 5 mL, 10 mL dan pipet ukur 2 mL.

Bahan

Bahan yang digunakan adalah larutan standar BTEX 2000 ppm dan Methanol grade HPLC dari Lichrosolv.

Cara Kerja :



- Pembuatan larutan 2 ppm untuk optimasi instrumen

Perhitungan :

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$4 \text{ ppm} \times x = 2 \times 1 \text{ mL}$$

$$x = 0,5 \text{ mL}$$

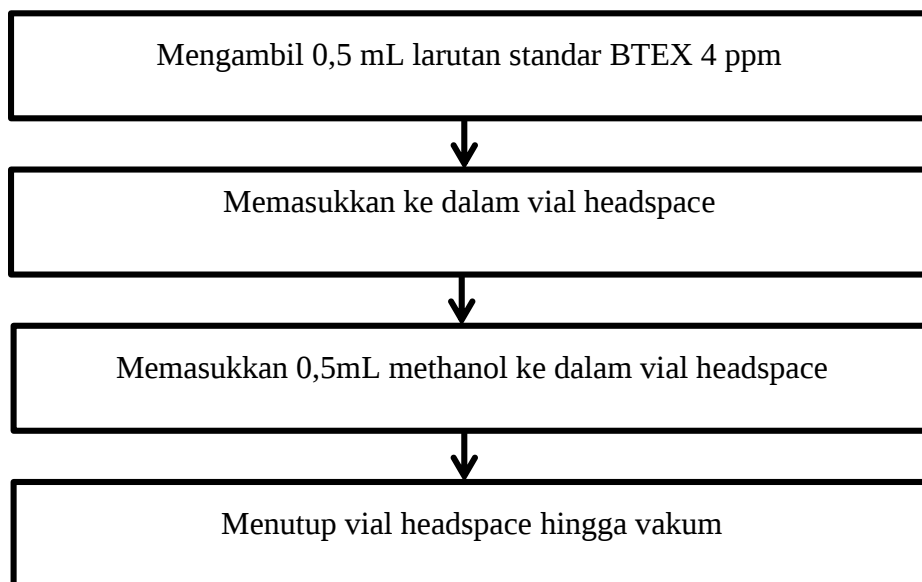
Alat :

Alat yang digunakan yakni pipet ukur 0,5 mL dan vial headspace.

Bahan :

Bahan yang digunakan adalah larutan standar BTEX 4 ppm

Cara Kerja :



2. Optimasi Instrumen HS-GC-MS

Optimasi instrumen dilakukan dengan *trial and error* pada instrumen HS-GC-MS dengan metode yang telah ditentukan.

Lampiran 2

Uji Linearitas serta Penentuan LOD dan LOQ

1. Uji Linearitas

- **Pembuatan deret larutan standar BTEX**

Linearitas ditentukan dengan membuat deret standar dari 1 ppm hingga 50 ppb.

Perhitungan :

- 1000 ppb/1 ppm

$$\begin{aligned}M_1 \times V_1 &= M_2 \times V_2 \\4 \text{ ppm} \times x &= 1 \times 1 \text{ mL} \\x &= 0,25 \text{ mL}\end{aligned}$$

- 500 ppb

$$\begin{aligned}M_1 \times V_1 &= M_2 \times V_2 \\4 \text{ ppm} \times x &= 0,5 \times 1 \text{ mL} \\x &= 0,125 \text{ mL}\end{aligned}$$

- 200 ppb

$$\begin{aligned}M_1 \times V_1 &= M_2 \times V_2 \\4 \text{ ppm} \times x &= 0,2 \times 1 \text{ mL} \\x &= 0,05 \text{ mL}\end{aligned}$$

- 100 ppb

$$\begin{aligned}M_1 \times V_1 &= M_2 \times V_2 \\4 \text{ ppm} \times x &= 0,1 \times 1 \text{ mL} \\x &= 0,025 \text{ mL}\end{aligned}$$

- 50 ppb

$$\begin{aligned}M_1 \times V_1 &= M_2 \times V_2 \\4 \text{ ppm} \times x &= 0,05 \times 1 \text{ mL} \\x &= 0,0125 \text{ mL}\end{aligned}$$

Alat:

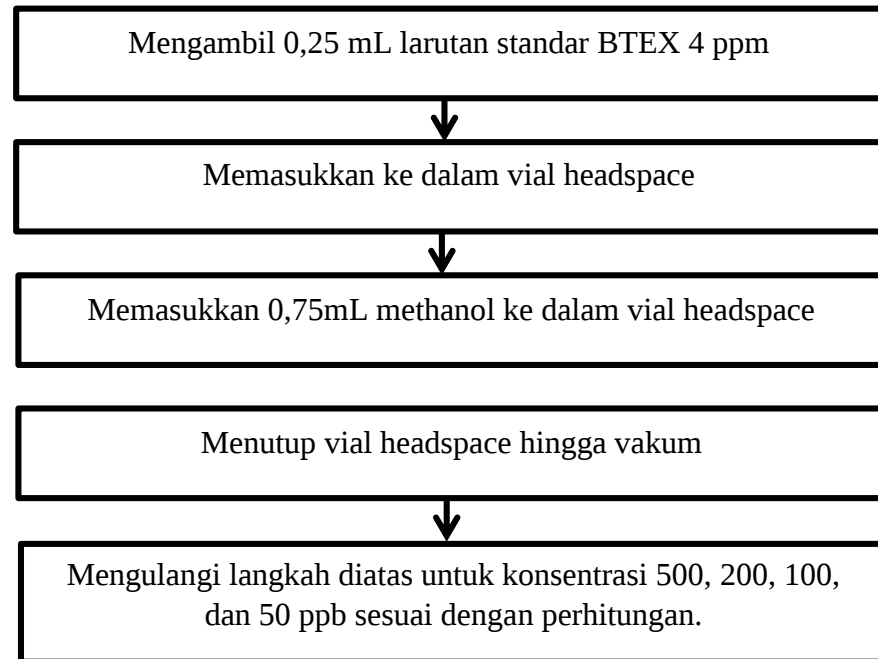
Alat yang digunakan adalah pipet ukur 0,5 mL; 0,3 mL; 0,2 mL; 0,1 mL dan 1 mL serta vial headspace.

Bahan :

Bahan yang digunakan adalah larutan standar BTEX 4 ppm dan methanol.

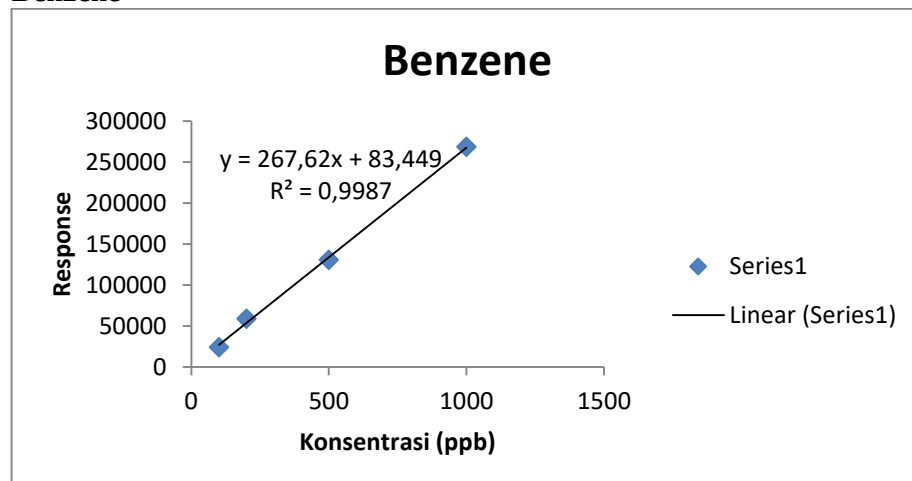
Cara Kerja :

Cara kerja uji linearitas adalah sebagai berikut.



- Perhitungan Linearitas dan Penentuan LOD dan LOQ BTEX

a. Benzene



Konsentrasi (ppb)	Response
100	24098
200	58745
500	130620
1000	268589

$$y = a + bx \quad R^2 = 0,9987$$

$$y = 83,449 + 267,62x$$

- LOD dan LOQ

Perhitungan LOD dan LOQ diperoleh dengan rumus

$$\text{LOD} = \frac{3 Sa}{b}$$

$$\text{LOQ} = \frac{10 Sa}{b}$$

Dengan : Sa adalah Standar Deviasi.

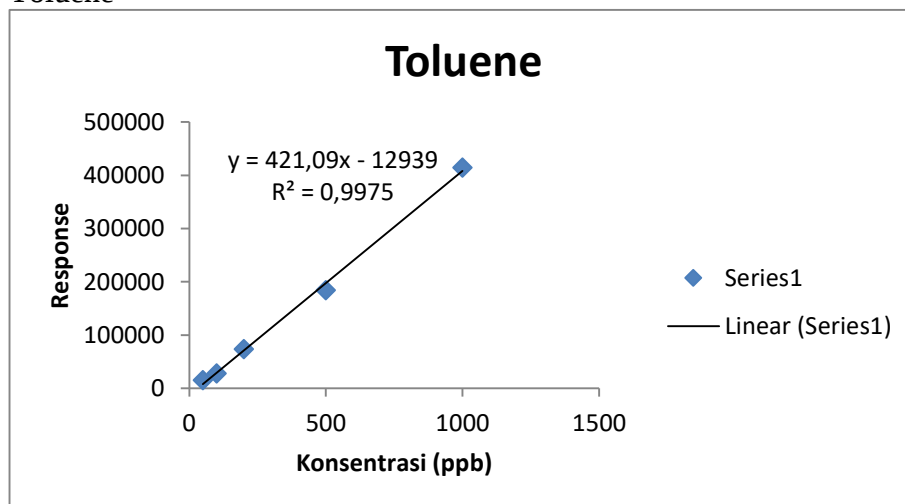
b adalah slope.

Standar Deviasi Benzene = 404,1452

$$\text{LOD} = \frac{3 \times 404,142}{267,62} = 4,5304 \text{ ppb}$$

$$\text{LOQ} = \frac{10 \times 404,142}{267,62} = 15,1015 \text{ ppb}$$

b. Toluene



Konsentrasi (ppb)	Response
50	14953
100	27432
200	73480
500	184227
1000	414238

$$y = a + bx \quad R^2 = 0,9975$$

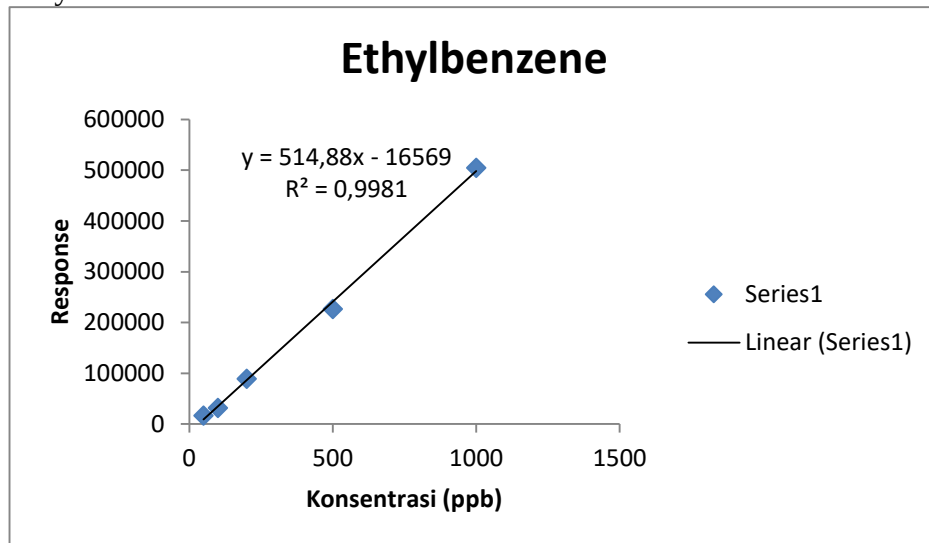
$$y = -12989 + 421,09x$$

Standar Deviasi Toluene = 393,0649

$$LOD = \frac{3 \times 393,0649}{421,09} = 2,80 \text{ ppb}$$

$$LOQ = \frac{10 \times 393,0649}{421,09} = 9,3345 \text{ ppb}$$

c. Ethylbenzene



Konsentrasi (ppb)	Response
50	16900
100	31935
200	89308
500	226919
1000	504614

$$y = a + bx \quad R^2 = 0,9981$$

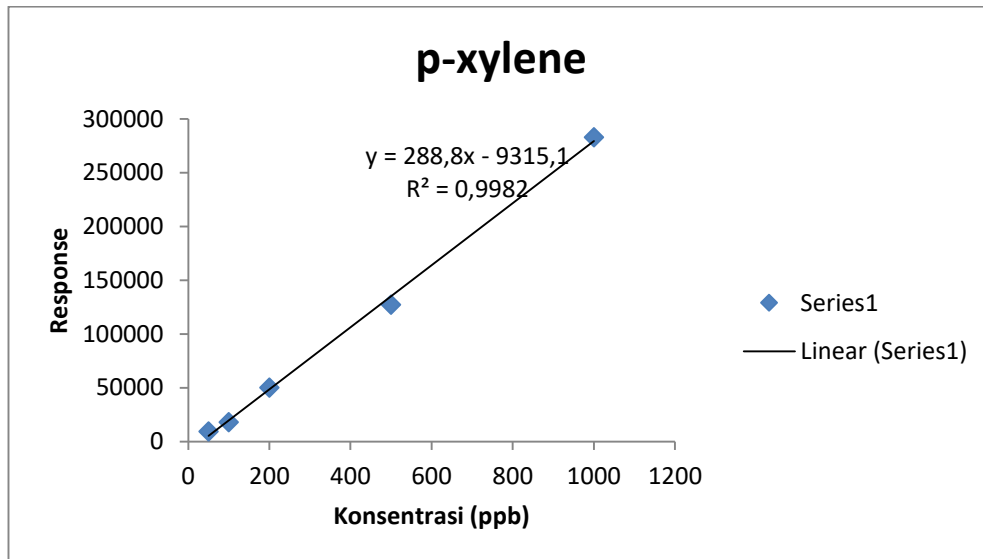
$$y = -16569 + 514,88x$$

Standar Deviasi Ethylbenzene = 393,0649

$$LOD = \frac{3 \times 393,0649}{514,88} = 2,2902 \text{ ppb}$$

$$LOQ = \frac{10 \times 393,0649}{514,88} = 7,6341 \text{ ppb}$$

d. *p-xylene*



Konsentrasi (ppb)	Response
50	9303
100	17940
200	50111
500	127410
1000	282948

$$y = a + bx \quad R^2 = 0,9987$$

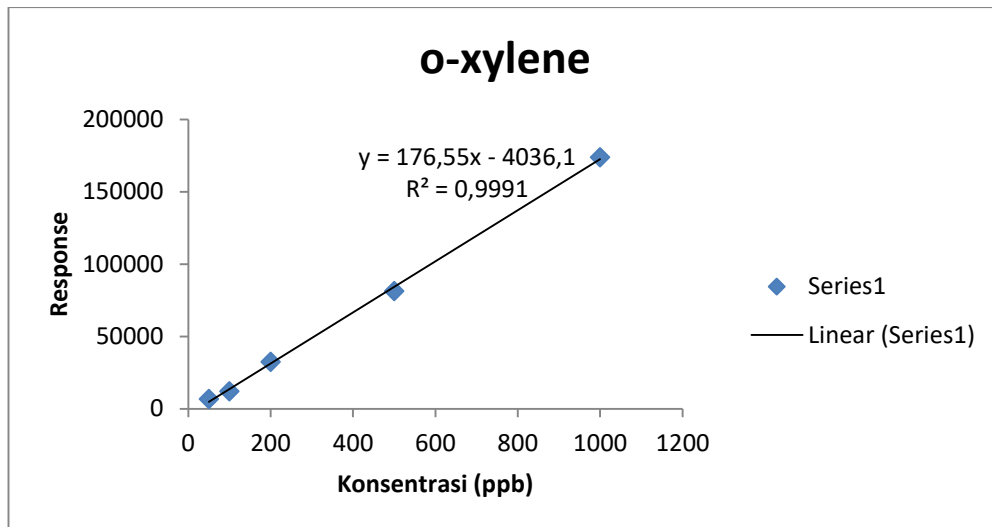
$$y = -9315,1 + 288,8x$$

$$\text{Standar Deviasi } p\text{-xylene} = 393,0649$$

$$\text{LOD} = \frac{3 \times 393,0649}{288,8} = 4,0831 \text{ ppb}$$

$$\text{LOQ} = \frac{10 \times 393,0649}{288,8} = 13,6103 \text{ ppb}$$

e. *o-xylene*



Konsentrasi (ppb)	Response
50	6723
100	12116
200	32496
500	81314
1000	173780

$$y = a + bx \quad R^2 = 0,9991$$

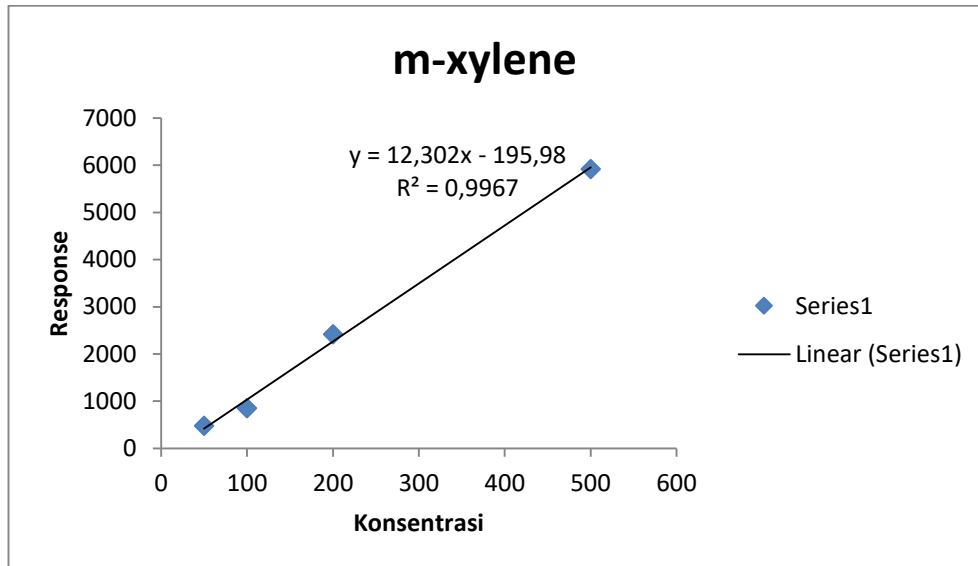
$$y = -4036,1 + 176,55x$$

Standar Deviasi *o-xylene* = 393,0649

$$LOD = \frac{3 \times 393,0649}{176,55} = 6,6791 \text{ ppb}$$

$$LOQ = \frac{10 \times 393,0649}{176,55} = 22,2637 \text{ ppb}$$

d. *m-xylene*



Konsentrasi (ppb)	Response
50	477
100	854
200	2418
500	5924

$$y = a + bx \quad R^2 = 0,9967$$

$$y = -195,98 + 12,302x$$

$$\text{Standar Deviasi } m\text{-xylene} = 201,5564$$

$$\text{LOD} = \frac{3 \times 201,5564}{12,302} = 46,152 \text{ ppb}$$

$$\text{LOQ} = \frac{10 \times 201,5564}{12,302} = 163,840 \text{ ppb}$$

Lampiran 3

Perhitungan Konsentrasi BTEX dalam Sampel Air Tanah

- Benzene

Titik Sampling	Response	Konsentrasi (ppb)	Konsentrasi Sampel (ppb)
Titik 1	3677	13,4278	9,368
Titik 2	501	1,5602	ND
Titik 3	4250	15,5689	11,509
Titik 4	662	2,1618	ND
Titik 5	346	0,9811	ND
Titik 6	346	0,9811	ND
Blanko	1170	4,061	-

$$y = 83,449 + 267,62x$$

Titik 1

$$3677 = 83,449 + 267,62x$$

$$3677 - 83,449 = 267,62x$$

$$3593,551 = 267,62x$$

$$x = \frac{3593,551}{267,62} = 13,4278 \text{ ppb}$$

$$\text{Konsentrasi Sampel Air Tanah} = 13,4278 - 4,0610 = 9,368 \text{ ppb}$$

- Toluene

Titik Sampling	Response	Konsentrasi (ppb)	Konsentrasi Sampel (ppb)
Titik 1	893	32,8481	0,3396
Titik 2	721	32,4396	ND
Titik 3	896	32,8552	0,3467
Titik 4	908	32,8837	0,3752
Titik 5	1039	33,1948	0,6863
Titik 6	1039	33,1948	0,6863
Blank	750	32,5085	-

$$y = -12939 + 421,09x$$

Titik 1

$$893 = -12939 + 421,09x$$

$$893 + 12939 = 421,09x$$

$$16616 = 421,09x$$

$$x = \frac{16616}{421,09} = 32,8481 \text{ ppb}$$

$$\text{Konsentrasi Sampel Air Tanah} = 32,8481 - 32,5085 = 0,3396 \text{ ppb}$$

- Ethylbenzene

Titik Sampling	Response	Konsentrasi (ppb)	Konsentrasi Sampel (ppb)
Titik 1	723	33,5845	1,0138
Titik 2	234	32,6348	0,0641
Titik 3	555	33,2582	0,6875
Titik 4	555	33,2582	0,6875
Titik 5	205	32,5785	0,0078
Titik 6	205	32,5785	0,0078
Blank	201	32,5707	-

$$y = -16569 + 514,88x$$

Titik 1

$$723 = -16569 + 514,88x$$

$$723 + 16569 = 514,88x$$

$$17292 = 514,88x$$

$$x = \frac{17292}{514,88} = 33,5845 \text{ ppb}$$

$$\text{Konsentrasi Sampel Air Tanah} = 33,5845 - 32,5707 = 1,0138 \text{ ppb}$$

- p-xylene

Titik Sampling	Response	Konsentrasi (ppb)	Konsentrasi Sampel (ppb)
Titik 1	848	35,1908	2,5069
Titik 2	449	33,8092	1,1253
Titik 3	333	33,4075	0,7237
Titik 4	320	33,3625	0,6787
Titik 5	196	32,9332	0,2493
Titik 6	196	32,9332	0,2493
Blank	124	32,6839	-

$$y = -9315,1 + 288,8x$$

Titik 1

$$848 = -9315,1 + 288,8x$$

$$848 + 9315,1 = 288,8x$$

$$10163,1 = 288,8x$$

$$x = \frac{10163,1}{288,8} = 35,1908 \text{ ppb}$$

$$\text{Konsentrasi Sampel Air Tanah} = 35,1908 - 32,6839 = 2,5069 \text{ ppb}$$

• *o-xylene*

Titik Sampling	Response	Konsentrasi (ppb)	Konsentrasi Sampel (ppb)
Titik 1	489	25,6307	25,6307
Titik 2	89	23,3651	23,3651
Titik 3	207	24,0334	24,0334
Titik 4	120	23,5406	23,5406
Titik 5	0	ND	ND
Titik 6	0	ND	ND
Blank	0	0	-

$$y = -4036,1 + 176,55x$$

Titik 1

$$489 = -4036,1 + 176,55x$$

$$489 + 4036,1 = 176,55x$$

$$4528,1 = 176,55x$$

$$x = \frac{4528,1}{176,55} = 25,6307 \text{ ppb}$$

$$\text{Konsentrasi Sampel Air Tanah} = 25,6307 - 0 = 25,6307 \text{ ppb}$$

• *m-xylene*

Titik Sampling	Response	Konsentrasi	Konsentrasi Sampel (ppb)
Titik 1	54	20,320	3,008
Titik 2	108	24,710	7,397
Titik 3	109	24,791	7,478
Titik 4	72	21,783	4,471
Titik 5	52	20,158	2,845
Titik 6	52	20,158	2,845
Blank	17	17,313	-

$$y = -195,98 + 12,302x$$

Titik 1

$$54 = -195,98 + 12,302x$$

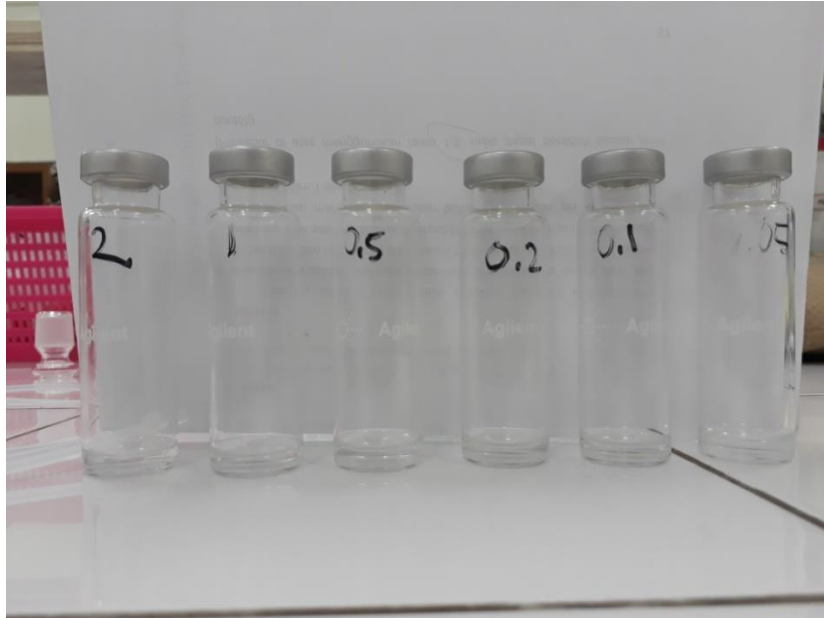
$$54 + 195,98 = 12,302x$$

$$249,98 = 12,302x$$

$$x = \frac{249,98}{12,302} = 20,320 \text{ ppb}$$

$$\text{Konsentrasi Sampel Air Tanah} = 20,320 - 17,313 = 3,008 \text{ ppb}$$

Lampiran 4
Dokumentasi Penelitian



Gambar 1. Deret Larutan Standar BTEX

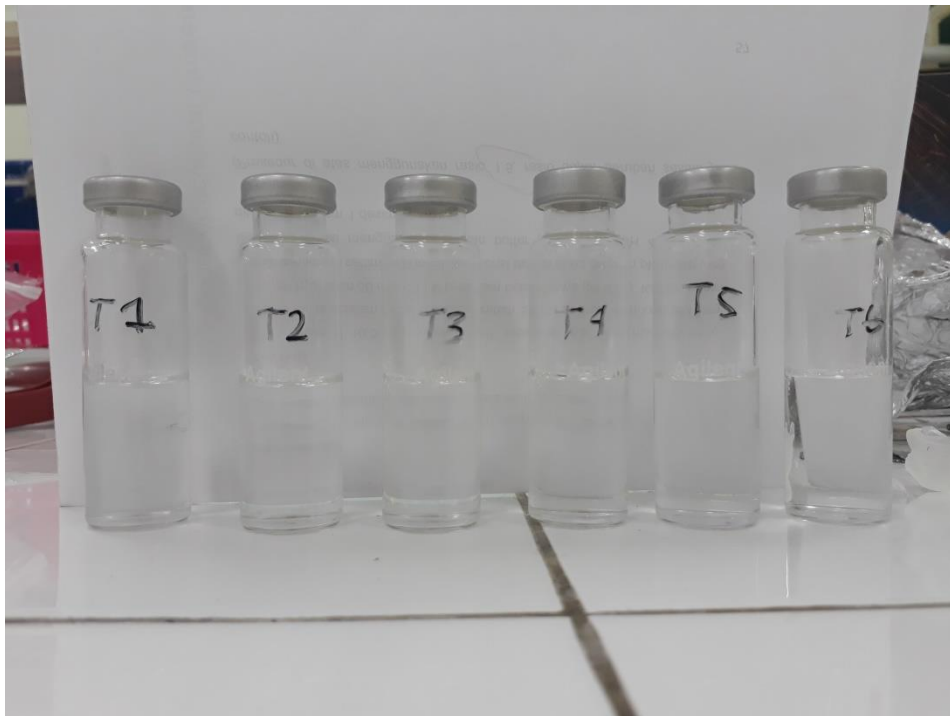
2.



3.



Gambar 2 dan 3. Pengambilan Sampel Air tanah



Gambar 3. Pengujian Sampel Air Tanah



Gambar 4. Pengujian dengan HS-GC-MS

Lampiran 5

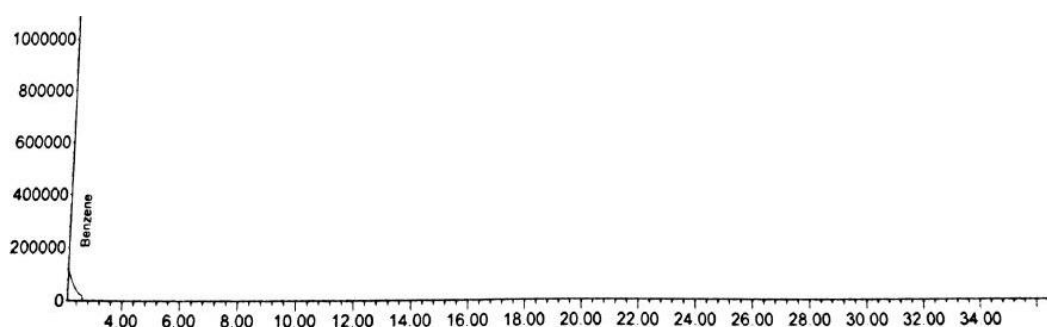
Hasil Uji Kromatografi

Titik 1

Compound	R.T.	QIon	Response	Conc	Units	Dev(Min)

Target Compounds						Qvalue
1) Benzene	2.632	78	3677	0.01 %	#	80

(#) = qualifier out of range (m) = manual integration (+) = signals summed



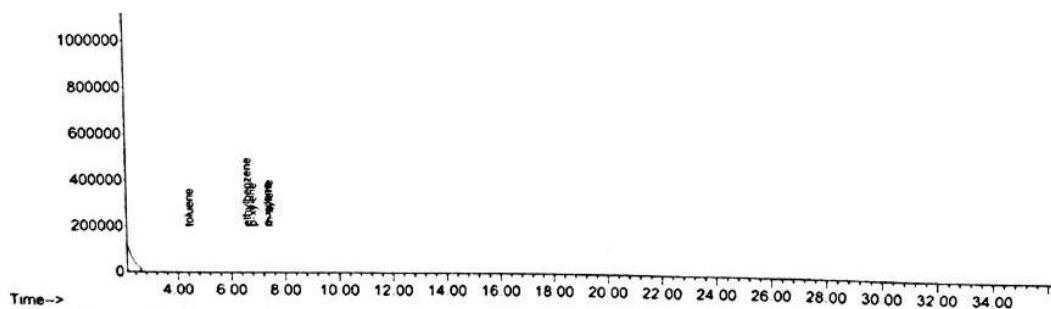
SIMNEW.M Wed Jul 12 14:33:32 2017

Page: 2

Compound	R.T.	QIon	Response	Conc	Units	Dev(Min)

Target Compounds						Qvalue
1) toluene	4.445	91	893	0.00 %	#	33
2) ethylbenzene	6.607	91	723	0.00 %	#	80
3) p-xylene	6.795	91	848	0.00 %		97
4) o-xylene	7.342	91	489	0.03 %	#	23
5) m-xylene	7.412	57	54	0.00 %	#	1

(#) = qualifier out of range (m) = manual integration (+) = signals summed



BTEX_H5_SIMNEW.M Wed Jul 12 14:39:52 2017

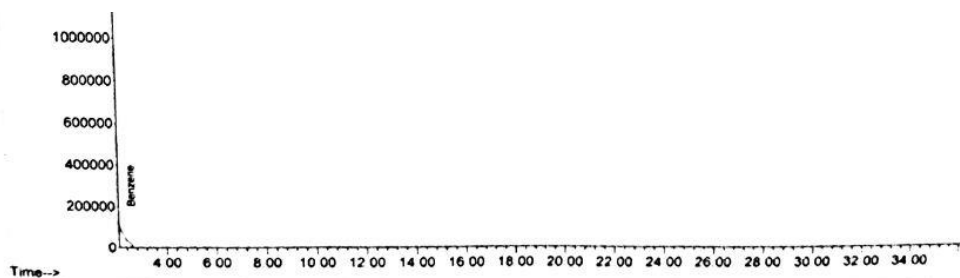
Page: 2

Titik 2

Compound	R.T.	QIon	Response	Conc	Units	Dev(Min)

Target Compounds						Qvalue
1) Benzene	2.609	78	501	0.00 %	#	1

(#) = qualifier out of range (m) = manual integration (+) = signals summed



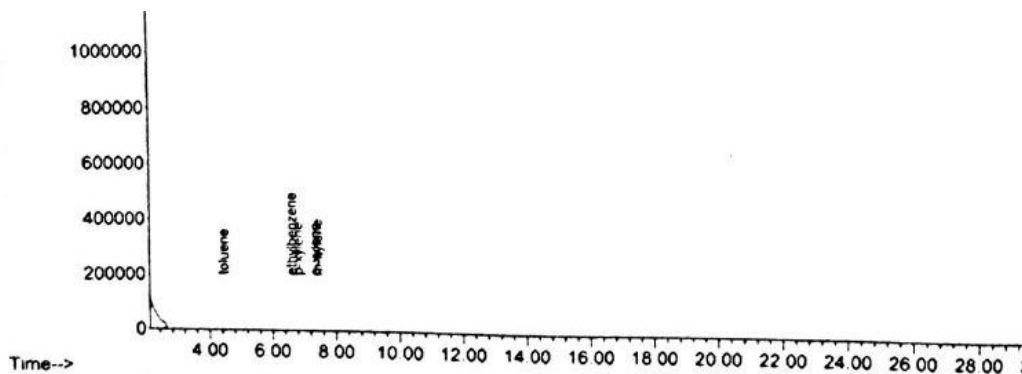
BTEX_HS_SIMNEW.M Wed Jul 12 14:34:11 2017

Page: 2

Compound	R.T.	QIon	Response	Conc	Units	Dev(Min)

Target Compounds						Qvalue
1) toluene	4.448	91	721	0.00 %		99
2) ethylbenzene	6.606	91	234	0.00 %	#	93
3) p-xylene	6.794	91	449	0.00 %	#	85
4) o-xylene	7.342	91	89	0.02 %	#	29
5) m-xylene	7.406	57	108	0.01 %	#	82

(#) = qualifier out of range (m) = manual integration (+) = signals summed



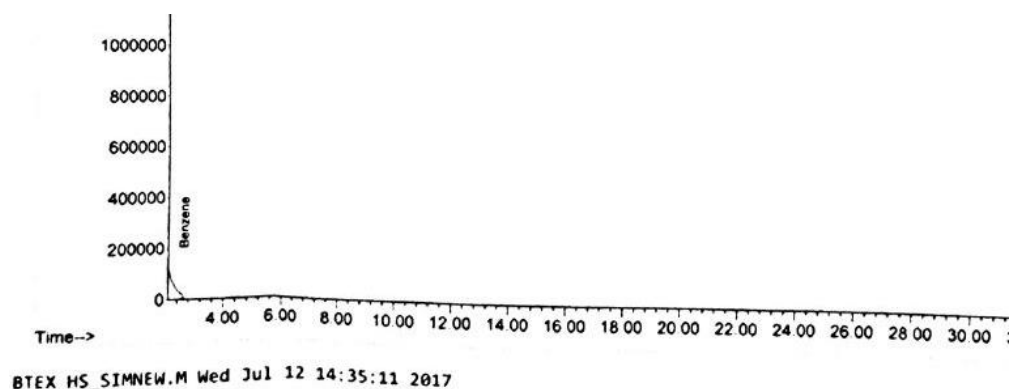
BTEX_HS_SIMNEW.M Wed Jul 12 14:40:04 2017

Titik 3

Compound	R.T.	QIon	Response	Conc	Units	Dev(Min)

Target Compounds						Qvalue
1) Benzene	2.631	78	4250	0.02 %	#	77

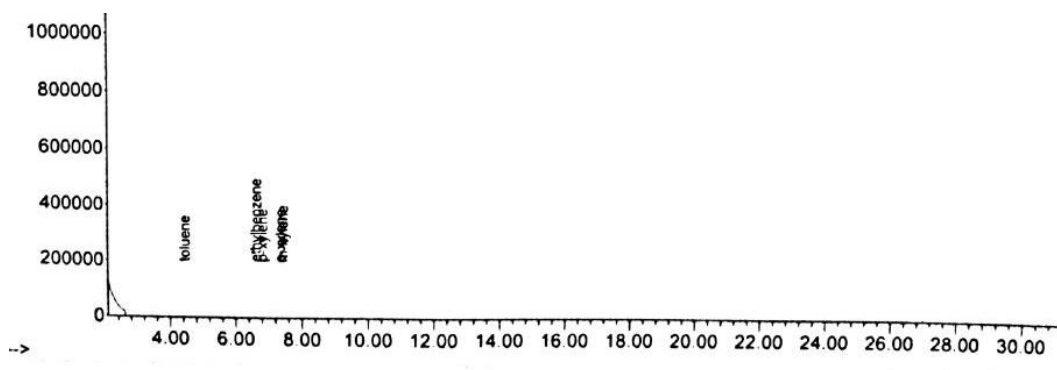
(#) = qualifier out of range (m) = manual integration (+) = signals summed



Compound	R.T.	QIon	Response	Conc	Units	Dev(Min)

Target Compounds						Qvalue
1) toluene	4.448	91	896	0.00 %		94
2) ethylbenzene	6.607	91	555	0.00 %	#	94
3) p-xylene	6.795	91	333	0.00 %	#	64
4) o-xylene	7.337	91	207	0.02 %	#	1
5) m-xylene	7.406	57	109	0.01 %	#	69

(#) = qualifier out of range (m) = manual integration (+) = signals summed

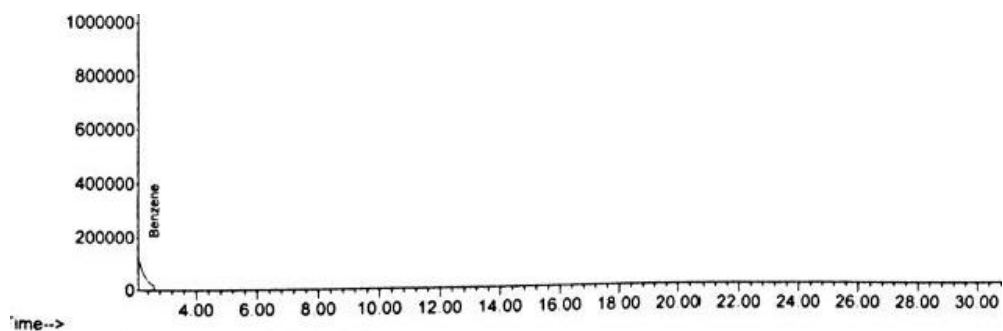


Titik 4

Compound	R.T.	QIon	Response	Conc	Units	Dev(Min)

Target Compounds						Qvalue
1) Benzene	2.616	78	662	0.00 %	#	80

(#) = qualifier out of range (m) = manual integration (+) = signals summed

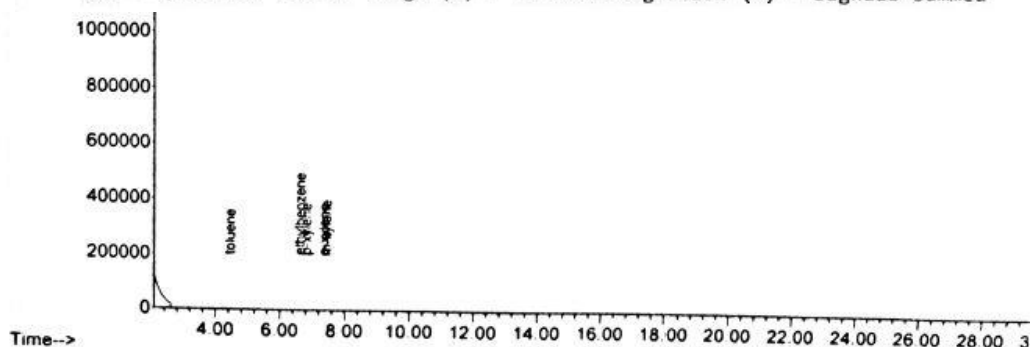


X_HS_SIMNEW.M Wed Jul 12 14:36:05 2017

Compound	R.T.	QIon	Response	Conc	Units	Dev(Min)

Target Compounds						Qvalue
1) toluene	4.444	91	908	0.00 %	#	35
2) ethylbenzene	6.606	91	555	0.00 %	#	92
3) p-xylene	6.794	91	320	0.00 %	#	82
4) o-xylene	7.336	91	120	0.02 %	#	1
5) m-xylene	7.411	57	72	0.00 %	#	1

(#) = qualifier out of range (m) = manual integration (+) = signals summed



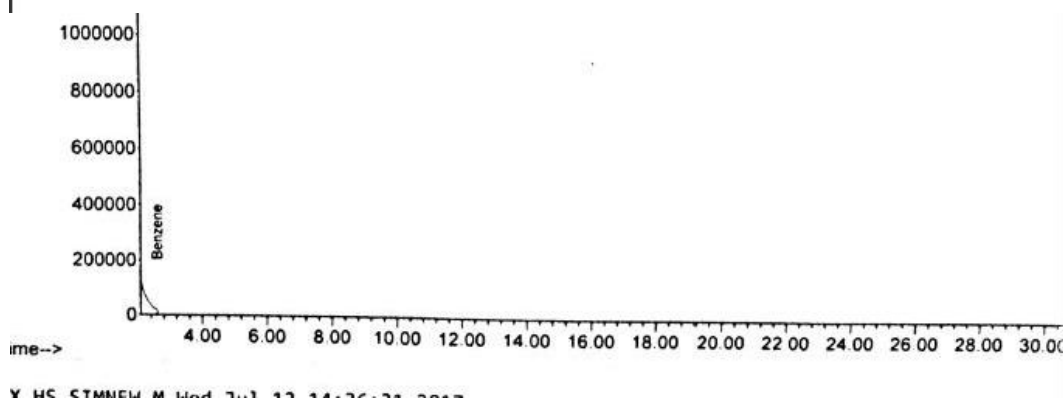
BTEX_HS_SIMNEW.M Wed Jul 12 14:41:16 2017

Titik 5

Compound	R.T.	QIon	Response	Conc	Units	Dev(Min)

Target Compounds						Qvalue
1) Benzene	2.605	78	346	0.00 %	#	1

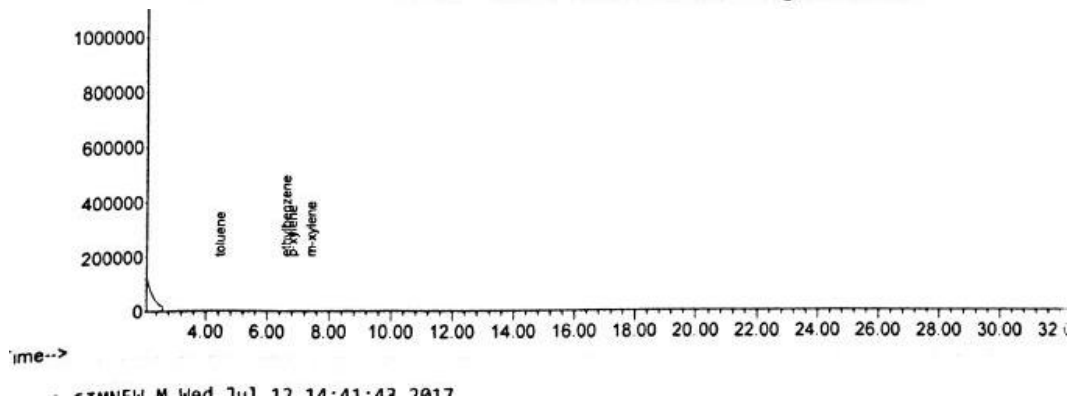
(#) = qualifier out of range (m) = manual integration (+) = signals summed



Compound	R.T.	QIon	Response	Conc	Units	Dev(Min)

Target Compounds						Qvalue
1) toluene	4.445	91	1039	0.00 %	#	56
2) ethylbenzene	6.607	91	205	0.00 %	#	66
3) p-xylene	6.794	91	196	0.00 %	#	45
4) o-xylene	0.000		0	N.D.		
5) m-xylene	7.412	57	52	0.00 %	#	1

(#) = qualifier out of range (m) = manual integration (+) = signals summed

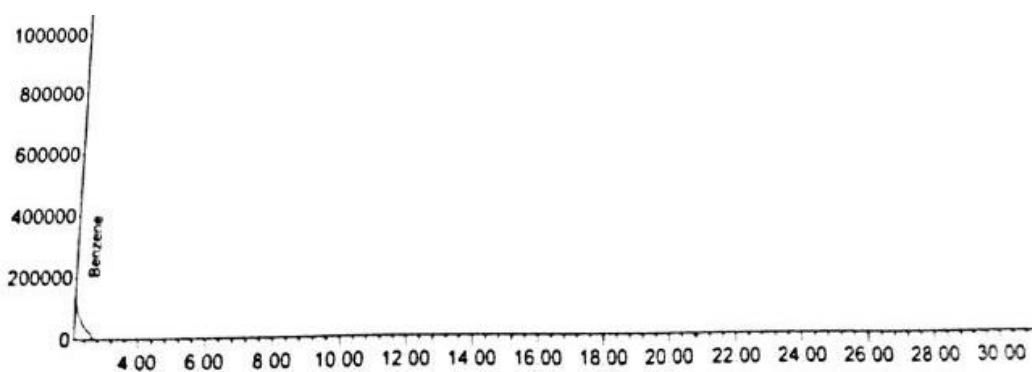


Titik 6

Compound	R.T.	QIon	Response	Conc	Units	Dev(Min)

Target Compounds						Qvalue
1) Benzene	2.605	78	346	0.00 %	#	1

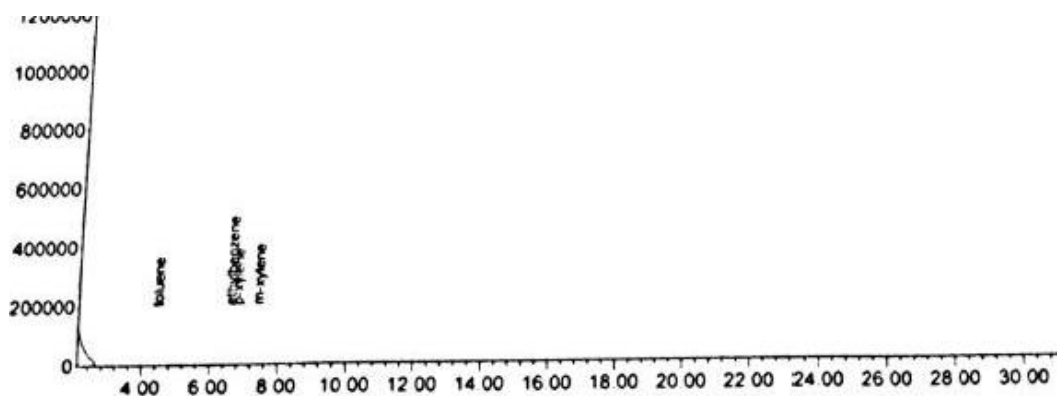
(#) = qualifier out of range (m) = manual integration (+) = signals summed



Compound	R.T.	QIon	Response	Conc	Units	Dev(Min)

Target Compounds						Qvalue
1) toluene	4.445	91	1039	0.00 %	#	56
2) ethylbenzene	6.607	91	205	0.00 %	#	66
3) p-xylene	6.794	91	196	0.00 %	#	45
4) o-xylene	0.000		0	N.D.		
5) m-xylene	7.412	57	52	0.00 %	#	1

(#) = qualifier out of range (m) = manual integration (+) = signals summed

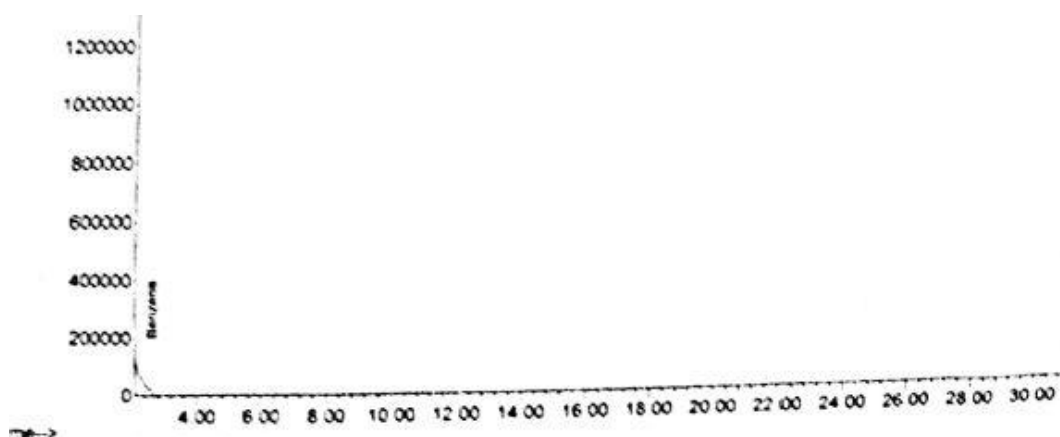


Blanko

Compound	R.T.	QIon	Response	Conc Units	Dev(Min)

Target Compounds					Qvalue
1) Benzene	2.624	78	1170	0.00 %	93

(#) = qualifier out of range (m) = manual integration (+) = signals summed



Compound	R.T.	QIon	Response	Conc Units	Dev(Min)

Target Compounds					Qvalue
1) toluene	4.448	91	750	0.00 %	# 72
2) ethylbenzene	6.606	91	201	0.00 %	# 91
3) p-xylene	6.794	91	124	0.00 %	# 1
4) o-xylene	0.000		0	N.D.	
5) m-xylene	7.406	57	17	0.00 %	# 1

(#) = qualifier out of range (m) = manual integration (+) = signals summed

