ANALISIS *BENZENE, TOLUENE, ETHYLBENZENE,* DAN *XYLENE* (BTEX) DALAM TANAH DENGAN *GAS CHROMATOGRAPHY – MASS SPECTROMETRY* (GC – MS)

ANALYSIS BENZENE, TOLUENE, ETHYLBENZENE, AND XYLENE (BTEX) IN SOIL BY GAS CHROMATOGRAPHY – MASS SPECTROMETRY (GC – MS)

Faisal Arsyad[1], Any Juliani[2], Puji Lestari[3]
Program Studi Teknik Lingkungan, Fakultas Teknik Sipil dan Perencanaan, Universitas Islam Indonesia.
faisalarsyad0506@gmail.com[1], any.juliani@uii.ac.id[2] , puji.lestari@uii.ac.id[3]

ABSTRAK

Meningkatnya kebutuhan bahan bakar minyak (BBM) di Indonesia khususnya di Yogyakarta sejalan dengan pertumbuhan jumlah kendaraan yang meningkatkan jumlah Stasiun Pengisian Bahan Bakar Umum (SPBU). SPBU memiliki kemungkinan mencemari lingkungan jika terjadi kebocoran pada tanki penyimpanan bawah tanah (*Underground Storage Tank*/ UST). Senyawa *Benzene, Toluene, Ethylbenzene dan Xylene* (BTEX) adalah indikator terjadinya kebocoran UST di lingkungan. Senyawa BTEX memiliki sifat yang sangat berbahaya bagi kesehatan yang dapat menyebabkan kanker. Selain itu senyawa BTEX adalah senyawa yang memiliki volatilitas tinggi sehingga memerlukan penanganan yang khusus mulai dari tahap sampling sampai tahap analisis agar senyawa BTEX tidak hilang saat proses analisis. Oleh karena itu, penelitian ini bertujuan untuk mengembangkan metode pengukuran konsentrasi senyawa BTEX di dalam tanah disekitar SPBU. Dalam penelitian ini senyawa BTEX dianalisis dengan *Headspace Gas Chromatography – Mass Spectometry* (HS GC – MS). Sebelum melakukan analisis senyawa BTEX dalam tanah dilakukan pengukuran nilai linieritas, batas deteksi dan batas quantifikasi dari metode uji. Sampel tanah diambil dari sekitar SPBU yang memiliki riwayat kebocoran UST di Yogyakarta. Dari hasil penelitian sampel tanah mengandung senyawa BTEX dengan kisaran konsentrasi dari 9 ppb sampai 33 ppb.

Kata Kunci : Tanah, SPBU, BTEX, HS GC - MS

ABSTRACT

The increasing of gasoline demand in Indonesia especially in Yogyakarta is linear to the increasing of vehicles number, which will increase the number of gasoline stations. The gasoline station probably possess several effects to the environment when the storage tank leaks. The compounds of benzene, Toluene, Ethylbenzene and Xylene known as BTEX indicate the presence of gasoline leaking in the environment. The compunds of BTEX are highly hazardous to human health and can cause cancer. In addition, BTEX compounds have high volatility that requires special handling from sampling stage until the analisis phase to avoid BTEX compounds lost during the analysis proses. Therefore, the purpose of this study is to develop the method for measuring the concentration of BTEX compounds in the soil nearby the gasoline station. In this study BTEX compounds in soil were analyzed by Headspace – Gas Chromatography Mass Spectrometry (HS GC – MS). Before applying the method for soil analysis, the value linearity, of Limit of Detection, Limit of Quantification must be determined. Soil samples ware taken from the soil around the gas station that had history of underground storage tank leaking in Yogyakarta. The result indicates that soil samples contain BTEX compounds the concentration range of 9 ppb to 33 ppb.

***Keywords**: Soil, Gas Station, BTEX, HS GC - MS*

1. Pendahuluan

Pertumbuhan kendaraan bermotor di Daerah Istimewa Yogyakarta dari tahun 2007 sampai 2015 mencapai 10% tiap tahunnya. Berdasarkan data Ditlantas Polda Daerah Istimewa Yogyakarta jumlah kendaraan bermotor di Daerah Istimewa Yogyakarta berjumlah 2.196.620 unit dengan 1.916.666 unit diantaranya adalah sepeda motor (Bada Pusat Statistik DIY, 2016). Kenaikan jumlah kendaraan bermotor di Yogyakarta akan sejalan dengan peningkatan kebutuhan bahan bakar minyak. Oleh karena itu akan terjadi juga peningkatan jumlah Stasiun Pengisian Bahan Bakar Umum (SPBU). Dengan meningkatnya jumlah SPBU akan meningkatkan kemungkinan terjadinya pencemaran tanah dan air tanah oleh bahan bakar minyak (BBM). Setiap SPBU memiliki *underground storage tank* (UST) untuk menyimpan bahan bakar minyak yang mereka miliki. Meskipun sebagian besar UST yang digunakan SPBU terbuat dari bahan baja, kemungkinan terjadinya kebocoran masih tetap ada.

Kasus kebocoran tangki penyimpanan bahan bakar minyak pernah terjadi pada beberapa SPBU di Wilayah Yogyakarta. Kasus yang pernah tercatat antara lain: 1) SPBU 41.424 Gambiran Kotamadya Yogyakarta, pada tahun 1987; 2) SPBU Jalan Wonosari Km 5,4 Banguntapan, Bantul, pada tahun 1995; 3) SPBU 44.552.10 Janti Bantilan Caturtunggal, Depok, Sleman, pada tahun 1999; 4) Beberapa SPBU lainnya seperti SPBU di Jalan Gejayan, Jalan Munggur, dan jalan HOS Cokroaminoto (Muryani, 2010). Pada penelitian sebelumnya dalam air tanah yang diambil dari sumur di sekitar SPBU yang memiliki sejarah kebocoran *underground storage tank* terdeteksi mengandung bahan bakar minyak tipe DEX (Hanifah, 2016).

Kebocoran *underground storage tank* dapat menyebabkan pencemaran tanah dan air tanah oleh senyawa hidrokarbon yang terkandung dalam bahan bakar minyak. Senyawa hidrokarbon yang terkandung dalam bahan bakar minyak adalah senyawa organik aromatik Benzena, Toluena, Etilbenzena, dan Xilena (BTEX). Senyawa BTEX adalah senyawa organik volatil dan memiliki nilai kelarutan dalam air yang lebih besar dibandingkan senyawa organik volatil lain sehingga senyawa BTEX ini dapat tersebar di lingkungan. Pencemaran BTEX pada tanah dapat terjadi pada konsentrasi 10 mg/L sapai 10.000 mg/L (Church, 2001).

Senyawa BTEX merupakan senyawa karsinogenik dan neutrotoksik yang ditetapkan sebagai polutan prioritas oleh *Environmental Protection Agency* (EPA) Amerika Serikat. Senyawa BTEX juga merupakan agen Leukeamic pada manusia dan memiliki standar yang ketat dalam air minum yaitu sebesar 5 µg/L (Wang et al,. 1995, dalam Menedez, 2000). Selain itu, analisis senyawa BTEX dalam sampel tanah adalah hal yang tidak mudah karena senyawa BTEX termasuk senyawa yang memiliki volatilitas yang tinggi sehingga dibutuhkan teknik preparasi dan pengambilan sampel yang tepat agar senyawa BTEX tidak hilang dalam proses analisis. Oleh karena itu sangat penting untuk

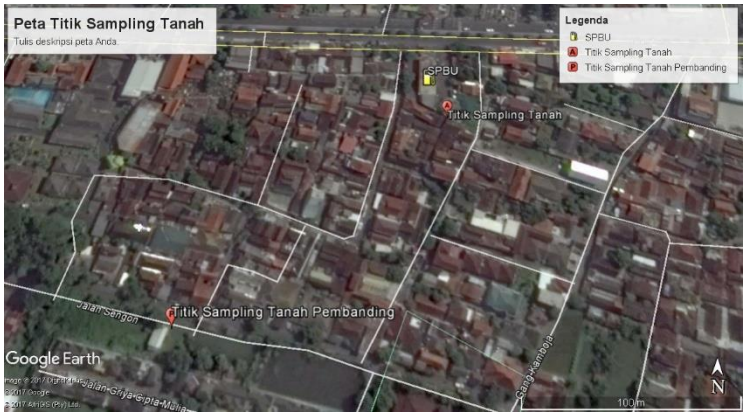
mengembangkan metode pengukuran senyawa BTEX di berbagai komponen lingkungan, salah satunya adalah tanah. Dimana hasil pengukuran konsentrasi senyawa BTEX ini dalam ilmu teknik lingkungan dapat digunakan sebagai pertimbangan dalam merencanakan pemulihan tanah yang tercemar oleh senyawa BTEX. Metode pengukuran senyawa BTEX dalam tanah yang paling umum adalah dengan *gas chromatography*.

. Ekstraksi senyawa BTEX dari sampel tanah lebih sulit dari pada dari air hal tersebut karena besarnya interaksi analit dengan matrix. Menghilangkan interaksi antara analit dengan matrix sangat sulit, oleh karena itu kinerja dari metode analitik sangat tergantung pada kondisi tanah seperti kelembaban, kandungan organik dan adanya kontaminasi dari polutan lain (Neollet, 2005).

Metode ekstraksi BTEX dalam tanah secara konvensional seperti ekstraksi soxhlet dan extraksi padat – cari sangat membutuhkan waktu yang lama, multi prosedur, dan membutuhkan banyak pelarut organik. Saat ini terdapat metode *headspace* dimana metode ini tidak memerlukan pelarut organik, manipulasi sampel minimal dan mudah untuk mengotomatisasi prosedur (Pavon et al, 2009). Penelitian ini dilakukan untuk mengetahui mengetahui linieritas, *Limit of Detection* dan *Limit of Quantification* metode analisis dan untuk mengukur konsentrasi BTEX dalam tanah menggunakan *headspace* yang tersambung dengan *Gas Chromatography – Mass Spectrometry.*

2. Lokasi Penelitian

Lokasi Penelitian ditentukan berdasarkan titik paling dekat dengan SPBU yang memiliki sejarah kebocoran *Underground Storage Tank* (UST) dan titik yang potensi pencemaran yang besar berdasarkan penelitan sebelumnya yang dilakukan oleh Muryani, (2012) tentang Zonasi Potensi Pencemaran Bahan Bakar Minyak terhadap Airtanah Bebas (Studi Kasus SPBU X Yogyakarta). Kedalaman UST pada SPBU tersebut diperkirrakan sekitar 3 meter. Jumlah titik sampling adalah satu titik sampling utama dengan variasi kedalaman 0,5 m, 1 m, 1,5 m dan 2 m. Berikut adalah peta citra dari titik sampel. Titik sampling tanah pembanding berjarak 185 meter dari titik sampling tanah. Titik



Gambar 1 Peta Citra Titik Sampling Tanah

sampling tanah pembanding memiliki jenis tanah yang sama dengan titik sampling yaitu tanah berpasir.

3. Metode Penelitian

Pada penelitian ini digunakan instrumen *Headspace Gas Chromatography – Mass Spectrometry* (HS GC – MS) dengan rincian alat sebagai berikut. HS Agilent 7697 A, GC Agilent 7820 dan MS Agilent 5977B MSD dengan kolom HP – 5 MS yang dapat menganalisis senyawa BTEX. Larutan standar yang digunakan adalah larutan standar campuran senyawa BTEX dari Supelco HC BTEX 1 X 1 mL, 2000 µg/mL dalam metanol. Sebelum melakukan analisis senyawa BTEX dalam tanah dengan HS GC –MS, dilakukan penentuan nilai linieritas, *Limit of Detection dan Limit of Quantification* dari metode analisis yang digunakan. Penentuan nilai tersebut dilakukan dengan cara membuat kurva kalibrasi BTEX dengan rentang konsentrasi antara 50 ppb sampai dengan 2000 ppb. Konsentrasi tersebut adalah konsentrasi larutan standar BTEX dalam satu gram tanah steril yang membentuk *slurry.*

Metode yang digunakan dalam mengolah data hasil analisis senyawa BTEX dalam tanah dengan GC/MS adalah dengan membuat kuva regresi linier dari deret larutan standar BTEX dengan menggunakan softwere microsoft excel sehingga didapatkan persmaan y = bx + a. Setelah itu untuk mengetahui konsentrasi konsentrasi senyawa BTEX dalam sampel tanah dengan memasukan besarnya respon hasil analisis GC – MS sebagai y kedalam persamaan regresi linier deret larutan standar.

Parameter hubungan kelinieran yang digunakan yaitu koefisien kolerasi (r) dan koefisien determinasi (R) pada analisis regresi linier y = bx + a. Berikut adalah rumus koefisien kolerasi (r) dan koefisien determinasi (R):

$$\mathrm{R} = \frac{((n)(\Sigma XY)-(\Sigma X)(\Sigma Y))^2}{(n(\Sigma X)^2)-(\Sigma X)^2(n(\Sigma Y)^2)-(\Sigma Y)^2}$$

Perhitungan LOD dan LOQ dapat ditentukan dari persamaan regresi linear y = bx + a. Berikut rumus perhitungan LOD dan LOQ :

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

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

(Riyanto, 2014)

Dimana Sa adalah Standar Deviasi dan b adalah slope. Perhitungan kandugan air dalam sampel tanah dilakukan sesuai dengan SNI 1965:2008 sebagai berikut:

$$W = \frac{W1 - W2}{W2 - W3} \times 100\%$$

Dengan W : Kadar Air (%); W1 : Berat cawan dan tanah basah (gram); W2 : Berat cawan dan tanah kering (gram); W3 : Berat cawan kosong (gram).

Perhitungan kandungan TOC dalam sampel tanah dilakukan dengan menghitung konsentrasi TOC dalam *part permillion* (ppm) dan persentase. Dalam perhitungan konsentrasi TOC dalam ppm dihitung dengan memasukan absorbansi dari sampel sebagai y kedalam persamaan regresi linear y = bx+a dari deret larutan standar glukosa dengan konsentrasi 0 – 250 ppm. Setelah itu dihitung persentase TOC dengan rumus sebagai berikut :

C-Organik (%) = (ppm kurva x mL eksraks/1000 mL) x (100/mg sampel) x fk

Dengan fk adalah faktor koreksi kadar air yang dihitung dengan rumus berikut :

fk = 100 / (100-% Kadar Air).

Koefisien distribusi adalah nilai matematis digunakan untuk memprediksi mobilitas dan transport dari kontaminan didalam tanah. Semakin besar nilai Kd maka kontaminan tersebut semakin terikat dengan tanah. Berikut adalah cara perhitungan koefisien distribusi :

$$Kd = Koc\ X\ foc$$

Dimana Koc adalah Koefisien adsorpsi dan foc adalah persentase TOC dibagi 100 (Odermatt, 1993).

4. Hasil dan Pembahasan

Mode analisis dalam analisis dengan GC – MS dibagi menjadi dua mode yaitu *scan mode* dan *Selected Ion Monitoring* (SIM) *mode*. Mode pertama adalah *scan mode* dimana mode ini akan mendeteksi senyawa pada rentang masa yang dikenal sebagai rasio massa terhadap muatan ion (m/z) tertentu dalam periode waktu tertentu. scan mode ini digunakan untuk mendapatkan informasi kualitatif tentang analit dan scan mode digunakan pada tahap penentuan metode analisis optimum (Wilson et al, 2008). Setelah didapatkan kondisi optimum analisis, kemudia metode tersebut digunakan dalam pembuatan kurva kalibrasi dan pemeriksaan sampel tanah namun pada *Selected Ion Monitoring* (SIM) *Mode*. Metode ini memprogram MS untuk mendeteksi hanya fragmen ion tertentu pada waktu retensi tertentu untuk senyawa target dan mengabaikan senyawa lain. Hal ini meningkatkan rasio *signal* terhadap *noise* (S/N) untuk memungkinkan mendapatkan batas deteksi yang lebih rendah (Pleil et al, 1991).

Waktu retensi adalah kunci dalam pemisahan, identifikasi dan pengukuran kuantitatif dalam kromatografi.. Identifikasi *peak* bisa dilakukan dengan membandingkan waktu retensi dari *peak* yang tidak diketahui dengan *peak* standar (Etxebarria, 2009). Dalam penelitian ini waktu retensi dicari dengan memeriksa larutan standar BTEX dengan mode *scan* dengan kolom HP – 5 MS hingga

didapatkan peak dari masing – masing senyawa dan dicatat waktu terbentuknya peak tersebut. Waktu retensi dari tiap senyawa BTEX tercantum dalam Tabel 1.

Tabel 1 Waktu Retensi Senyawa BTEX

Senyawa	Waktu Retensi (menit)
Benzene	2,624
Toluene	4,444
Ethylbenzene	6,608
p-xylene	6,796
o-xylene	7,339

Dari tabel 1 diketahui waktu retensi paling singkat adalah senyawa benzene. Hal tersebut karena benzene memiliki nilai tekanan uap yang lebih besar yaitu 0,12 atm sedangkan nilai tekanan uap toluene, ethylbenzene, dan total xylene berturut – turut 0,037 atm, 0,009 atm, dan 0,0036 atm (Filho, 2013). Tekanan uap berbanding lurus dengan volatilitas dimana semakin tinggi volatilitas suatu senyawa maka semakin singkat waktu retensinya.

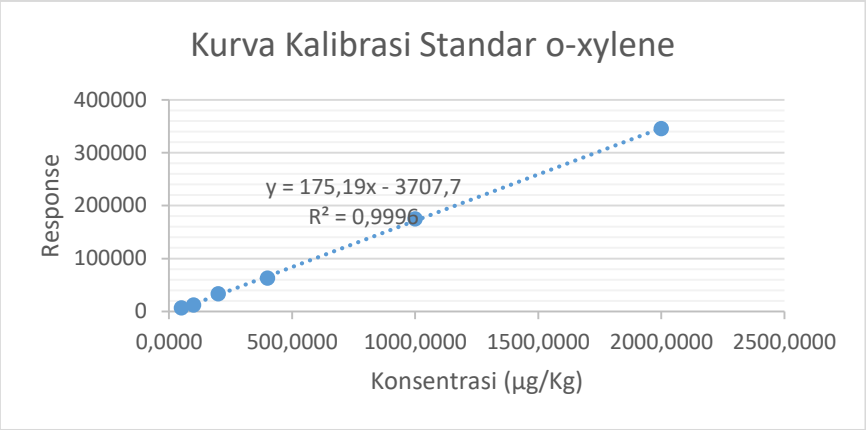
Uji Linieritas, LOD dan LOQ

Berdasarkan hasil pengukuran terhadap respon dari deret larutan standar campuran Benzene, Toluene, Ethylbenzene dan Xylene dengan rentang konsentrasi 50 ppb sampai 2000 ppb diperoleh persamaan garis lurus dengan nilai koefisien determinasi (R) lebih besar dari 0,9994 seperti pada tabel 2

Tabel 2 Nilai Koefisien Determinasi (R) dan Persamaan Regeresi Linier pada Senyawa BTEX

Senyawa	R	Persamaan Regresi Linier
Benzene	0,9994	y = 174,2x – 10105
Toluene	0,9996	y = 148,31x - 918,04
Ethylbenzene	0,9995	y = 232,96x - 7219,6
o-xylene	0,9996	y = 175,19x - 3707,7
p-xylene	0,9994	y = 351,17x – 11599

Dari tabel 2 tersebut dapat disimpulkan metode analisis yang diuji mempunyai linieritas yang tinggi karena telah memenuhi persyaratan nilai kolerasi sebesar ∃0,997 (Chan, 2004 dalam Riyanto, 2014). Gambar 2 adalah salah satu kurva kalibrasi standar senyawa BTEX. Dari gambar 2 dapat terlihat titik respon dari tiap pengukuran konsentrasi standar o-xylene berada hampir pada satu garis lurus yang linier. Dari kurva tersebut juga dapat disimpulkan semakin besar konsentrasi o-xylene maka semakin besar juga response yang terdeteksi oleh detektor dalam GC – MS.



Gambar 2 Kurva Linieritas Standar o-xylene

Nilai LOD dan LOQ ditentukan dengan metode statistik melalui garis regresi linier. Garis regresi linier tersebut dibentuk dari pengukuran deret standar BTEX dalam tanah dengan konsentrasi 25 ppb sampai dengan 1000 ppb. Kemudian garis regresi linier tersebut dihitung berdasaran rumus yang terdapat pada prosedur penentuan LOD dan LOQ pada BAB III. Berikut adalah LOD dan LOQ dari senyawa BTEX.

Tabel 3 LOD dan LOQ Standar BTEX

Senyawa	LOD (ppb)	LOQ (ppb)
Benzene	13,9181	46,3936
Toluene	6,7979	27,1695
Ethylbenzene	9,7525	32,5082
o-xylene	10,8113	43,2283
p-xylene	6,4697	21,5655

Dari tabel 4.3 tersebut diperoleh nilai LOD dan LOQ untuk senyawa BTEX dengan rentang konsentrasi 6,4769 ppb – 13,9181 ppb untuk LOD dan 21,5655 ppb – 46,3936 ppb untuk LOQ. Bila nilai LOD metode yang diuji dibandingkan dengan penelitan serupa, LOD yang didapatkan pada metode yang diuji lebih tinggi penelitian yang dilakukan oleh Shin (2012), LOD pengujian BTEX dalam tanah menggunakan HS GC – MS berada pada range 0,08 – 0,09 ppb. Hal tersebut bisa terjadi karena pada penelitian tersebut menggunakan internal standard pada saat membuat kurva kalibrasi dan menggunakan konsentrasi standar BTEX dalam tanah yang lebih lebar yaitu 0,5 ppb – 1000 ppb.

Konsentrasi Senyawa BTEX dalam Tanah

Setelah didapatkan respon dari tiap senyawa BTEX dari hasil analisis dengan HS GC - MS, kemudian dihitung konsentrasi senyawa BTEX dalam sampel tanah menggunakan persamaan regesi linier standar tiap senyawa BTEX sehingga didapatkan hasil seperti pada tabel 4 berikut.

Tabel 4 Hasil Analisis Sampel Tanah dan Tanah Pembanding

Kedalaman Tanah	Konsentrasi (ppb)				
	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	o-xylene	p-xylene
0,5	ND	11,1930	31,2783	21,5406	33,3741
1	ND	11,5099	31,2869	21,4607	33,4083
1,5	ND	9,4062	31,1238	21,4664	33,3172
2	ND	9,3456	31,0895	21,3351	33,2802
0,5 P	ND	9,9322	31,1496	21,3751	33,3257
1P	ND	10,6604	31,1796	21,4322	33,3314

Dari tabel 4.4 diketahui senyawa benzen tidak terdeteksi baik didalam sampel tanah maupun sampel tanah pembanding. Hal tersebut dikarenakan jenis tanah sampel dan sampel tanah pembanding adalah tanah berpasir dimana kemampuan adsorbsi benzen dalam tanah berpasir sangat rendah yaitu 3 µg/g, bila dibandingkan dengan senyawa lain seperti Ethylbenzene dan kelompok senyawa xylene yaitu 16 µg/g dan 10 µg/g (Meney, 1998). Hal tersebut sesuai dengan senyawa benzene yang memiliki koefisien adsorpsi sebesar 60 L/Kg, lebih kecil dibandingkan dengan toluene, ethylbenzen dan total xylene yaitu 182 L/Kg, 363 L/Kg dan 400 L/Kg (Dragun J, 1988).

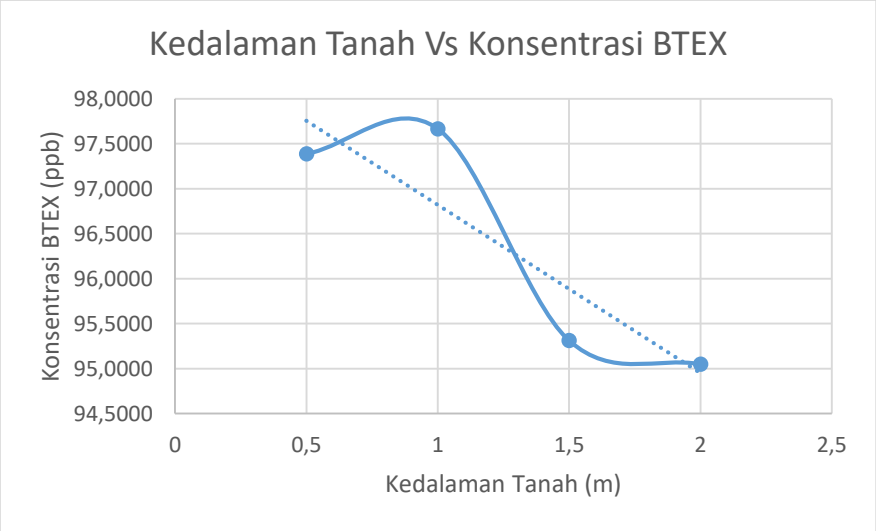
Dari hasil perhitungan konsentrasi pada tabel 4.5 diketahui urutan konsentrasi paling besar adalah konsentrasi senyawa total xylene, ethylbenzene, dan toluene. Hal tersebut sesuai dengan nilai koefisien adsorpsi masing masing senyawa BTEX diamana senyawa yang memiliki koefisien adsorbsi tinggi akan terukur lebih tinggi konsentrasinya, karena senyawa tersebut terikat kuat dalam partikel tanah.

Pada penelitan ini dilakukan juga pengukuran konsentrasi BTEX dalam tanah pembanding yang berjarak 185 m dari titik sampel yang dekat dengan UST. Namun setelah dihitung konsentrasi senyawa BTEX dalam tanah pembanding memiliki konsentrasi toluen, ethylbenzene, o-xylene dan p-xylene yang mendekati konsentrasi pada tanah sampel. Hal tersebut bisa terjadi karena lokasi pengambilan tanah pembanding berada tepat di bahu jalan umum yang sering dilewati kendaraan bermotor karena senyawa BTEX berupa gas sebagian besar dihasilkan dari asap yang dihasilkan dari pembakaran BBM dari kendaraan bermotor (Valentin et al, 2013).

Koefisien adsorpsi senyawa BTEX juga berpengaruh terhadap mobilitas suatu senyawa. Semakin tinggi nilai koefisien adsorpsi maka semakin kecil mobilitas senyawa tersebut, karena senyawa tersebut akan lebih kuat mengikat pada tanah dari pada bermobilisasi. Senyawa dengan koefisien adsorpsi 50 L/Kg – 150 L/Kg termasuk senyawa dengan mobilitas tinggi sedangkan senyawa dengan koefisien adsorpsi 150 L/Kg – 500 L/Kg termasuk senyawa dengan mobilitas menengah (Dragun J, 1988). Oleh karena itu benzene termasuk senyawa dengan tingkat mobilitas yang tinggi sehingga dapat bergerak lebih cepat ke permukaan tanah sehingga tidak terdeteksi

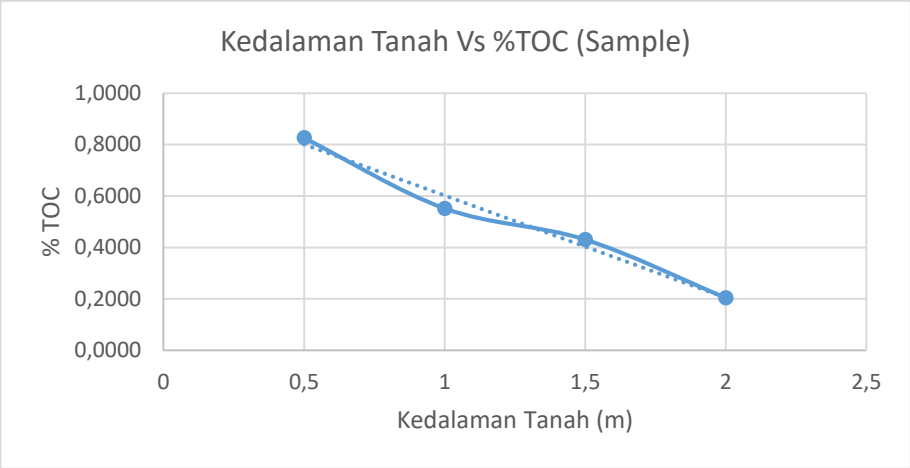
disemua kedalaman pada sampel tanah. Bila dihubungkan dengan kedalaman tanah, berikut adalah grafik hubungan antara kedalaman tanah dan konsentrasi BTEX yang tertuang dalam gambar 3.

Gambar 3 Grafik Kedalaman Tanah Vs Konsentrasi BTEX



Dilihat dari gambar 3 secara umum semakin dalam sampel tanah konsentrasi senyawa BTEX cenderung semakin menurun. Namun konsentrasi senyawa BTEX pada kedalaman 1 meter adalah konsentrasi terbesar. Hal tersebut karena pada kedalaman kurang dari satu meter tanah memiliki kandungan organik yang lebih tinggi yang menyebabkan BTEX lebih mudah terbiodegradasi. Biodegrasai adalah mekanisme yang paling berpengaruh dalam penurunan konsentrasi BTEX terutama benzen yang memiliki tingkat biodegradasi 1% per hari (Robinson et al, 1993).

Penurunan konsentrasi BTEX sejalan dengan kedalaman dari sampel tanah pada gambar 4.2 juga sebanding dengan persentase dari *Total Organic Carbon* (TOC) dalam sampel tanah seperti pada gambar 4.3. Pada penelitian ini persentase TOC diukur menggunakan metode spektrofotometri. Dasar penetapan niali TOC metode spektrofotmetri ini adalah karbon organik dalam sampel tanah direaksikan dengan Cr^{6+}, Lalu Cr^{6+} (berwarna jinga) tereduksi oleh karbon organik menjadi Cr^{3+} (berwarna hijau). Warna hijau yang terbentuk setara dengan karbon organik dalam sampel tanah dan diukur dengan spektrofotometer dengan panjang gelombang 561 nm. Berikut adalah gambar 4 berisi grafik hunbungan nilai TOC dalam tanah dengan kedalaman sampel tanah.

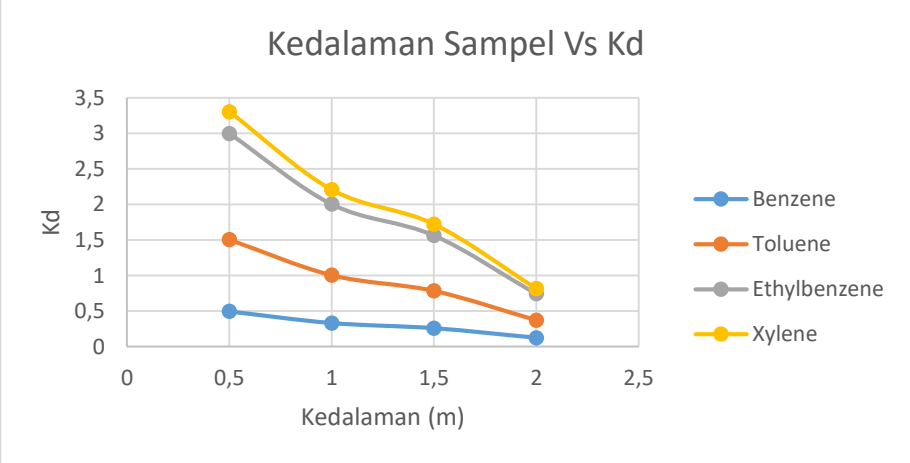


Gambar 4 Grafik Hubungan Antara Kedalaman Tanah dengan %TOC

Selain itu persentase TOC dalam tanah dapat menjelaskan tingginya konsentrasi BTEX total pada kedalaman tanah yang lebih dangkal bisa dijelaskan oleh koefisien distribusi (Kd). Koefisien distribusi digunakan untuk memprediksi mobilitas dan transport dari kontaminan didalam tanah. Semakin besar nilai Kd maka kontaminan tersebut semakin terikat dengan tanah dan memiliki kecenderungan untuk tidak mencemari airtanah dan permukaan tanah karena kontaminan tersebut terikat kuat dalam partikel tanah. Sebaliknya, jika nilai Kd kontaminan itu rendah maka mobilitas dan transport dari kontaminan akan tinggi sehinga beresiko untuk mencemari airtanah dan permukaan tanah (Odermatt, 1993). Nilai Kd dihitung menggunakan rumus berikut:

$$Kd = Koc\ X\ foc \qquad \text{(Odermatt, 1993)}$$

Dimana Koc adalah Koefisien adsorpsi dan foc adalah persentase TOC dibagi 100. Berikut adalah grafik hubungan kedalaman sampel dan nilai Kd.



Gambar 5 Grafik Hubungan antara Kedalaman Sampel dengan Kd

Dari gambar 5 tersebut dapat menjelaskan distribusi konsentrasi BTEX yang terukur dalam beberapa kedalama sampel tanah pada tabel 4. Dalam Tabel 4 senyawa yang besar konsentrasinya adalah total Xylene. Hal tersebut sesuai dengan nilai Kd senyawa xylene yang semakin tinggi tiap pengurangan kedalaman sampel tanah karena senyawa xylene teradsorpsi kuat dalam partikel tanah.

Sekitar 3 meter dari titik pengambilan sampel tanah terdapat sumur dilakukan penelitian oleh Bariroh (2017), tentang konsentrasi senyawa BTEX dalam airtanah. Dari hasil penelitian tersebut dibandingkan konsentrasi masing – masing senyawa BTEX dalam airtanah dan tanah yang tertuang dalam Tabel 4.6 berikut.

Tabel 5 Perbandingan Konsentrasi Senyawa BTEX dalam Airtanah dengan Tanah

Komponen Lingkungan	Konsentrasi (ppb)				
	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	o-xylene	p-xylene
Air Tanah*	13,428	32,848	33,585	25,631	35,191
Tanah	ND	11,1930	31,2783	21,5406	33,3741

Dari hasil perbandingan tersebut dapat diketahui senyawa dengan konsentrasi terbesar baik dalam Airtanah dan tanah adalah senyawa p-xylene dan senyawa dengan konsentrasi terkecil adalah senyawa benzene. Hal tersebut karena sifat fisiko – kimia dari senyawa BTEX dan adanya hubungan yang linear antara konsentrasi BTEX dalam tanah dan airtanah dalam kondisi setimbang. Oleh karena itu akan terjadi peningkatan konsentrasi senyawa BTEX dalam tanah jika ada peningktan konsentrasi senyawa BTEX dalam air dengan faktor konstan (Chiou et al, 2000).

Indonesia belum memiliki regulasi tersendiri tentang batas mutu kualitas tanah khusus BTEX. Namun jika dibandingkan dengan baku mutu dalam Keputusan Menteri Lingkungan Hidup Nomor 128 tahun 2003, mengatur tentang tatacara dan persyaratan teknis pengolahan limbah dan tanah terkontaminasi oleh minyak bumi secara biologis maka konsentrasi senyawa BTEX dalam sampel tanah masih memenuhi baku mutu. Berikut adalah perbandingan konsentrasi sampel tanah dengan baku mutu tertuang dalam tabel 6.

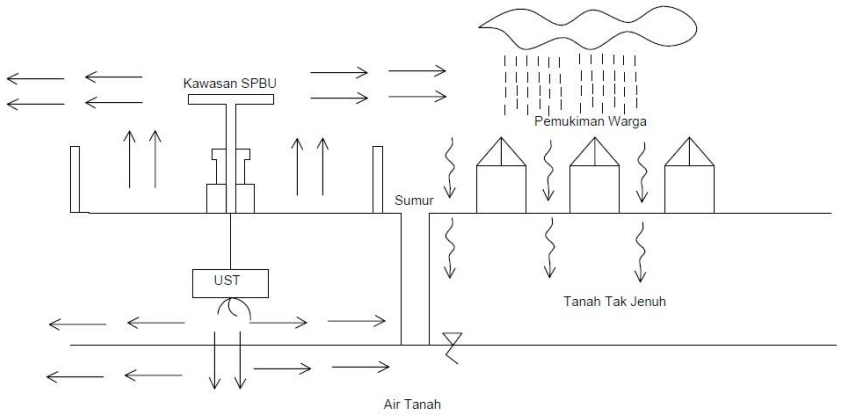
Tabel 6 Perbandingan Konsentrasi Sampel Tanah dengan Baku Mutu

Senyawa	Baku Mutu* (µg/g)	Sampel (µg/g)				Keterangan
		0,5	1	1,5	2	
Benzene	1	ND	ND	ND	ND	Memenuhi BML
Toluene	10	0,0112	0,0115	0,0094	0,0093	Memenuhi BML
Ethylbenzene	10	0,0313	0,0313	0,0311	0,0311	Memenuhi BML
o - xylene	10	0,0215	0,0215	0,0215	0,0213	Memenuhi BML
p - xylene	10	0,0334	0,0334	0,0333	0,0333	Memenuhi BML

Dari tabel 6 tersebut dapat diketahui senyawa BTEX dalam sampel tanah masih memenuhi baku mutu sehingga tidak perlu dilakukan tindakan remdiasi pada tanah tersebut.

***Transport* Senyawa BTEX dalam Tanah**

Senyawa BTEX dari kegiatan SPBU dapat menjadi kontaminan pada tanah dengan beberapa cara. Cara pertama senyawa BTEX dapat mengkontaminasi tanah apabila terjadi kebocoran UST, cara kedua adalah adsorpsi senyawa BTEX dalam fasa gas oleh tanah. Berikut adalah gambar 4.5 Sumber BTEX dalam tanah dari kegiatan SPBU.



Gambar 6 Sumber BTEX dalam Tanah dari Kegiatan SPBU

Apabila terjadi kebocoran UST di SPBU senyawa BTEX dapat mencemari tanah. Hal tersebut sesuai penelitian yang dilakukan Lo dan Li (2004), dimana konsentrasi senyawa BTEX pada tahun pertama kebocoran akan terkonsentrasi di sepanjang garis vertikal titik kebocoran. Setelah itu senyawa BTEX terkonsentrasi dan membentuk zona konsentrasi tinggi di atas permukaan airtanah. Kemudian senyawa BTEX akan menyebar secara lateral. Hingga pada akhirnya konsentrasi BTEX akan menurun seiring dengan berjalannya waktu karena proses alam seperti biodegradasi. Selain senyawa BTEX bersifat volatil sehingga aktifitas pengisian bahan bakar pada kedaraan bermotor dapat menguapkan sejumlah senyawa BTEX ke udara. Tanah dapat mengadsorpsi senyawa BTEX dalam fasa gas. Pada adsorpsi ini senyawa BTEX dalam fasa gas dapat terjadi dengan mekanisme sebagai berikut: adsorpsi dari fasa uap ke permukaan minaral tanah murni, adsorpsi pada permukaan lapisan air yang teradsorpsi pada mineral tanah atau disolusi senyawa BTEX dalam fasa gas menjadi cair (Goss dan steven, 1996).

Jika dibandingkan dengan hasil yang didapatkan penulis, senyawa BTEX dalam sampel tanah dimungkinkan berasal dari adsorpsi senyawa BTEX oleh mineral tanah pada permukaan tanah karena zona konsentrasi tinggi terjadi di permukaan tanah bukan pada kedalaman terdalam sampel tanah.

Namun diperlukan penelitian lanjutan untuk memastikan apakah senyawa BTEX yang terdapat pada sampel tanah benar – benar berasal dari senyawa BTEX dalam fasa gas.

5. Kesimpulan

Berdasarkan hasil analisis yang dilakukan dalam penelitian ini dapat disimpulka bahwa :

1. Nilai Linieritas untuk senyawa benzene, toluene, ethylbenzene, o-xylene dan p-xylene sebesar 0,9994, 0,9996, 0,9995, 0,9996, 0,9994. Nilai tersebut memenuhi persyaratan nilai linieritas metode analisis yaitu ∃0,997. Niali LOD metode analisis untuk senyawa benzene, toluene, ethylbenzene, o-xylene dan p-xylene sebesar 13,9181 ppb, 6,7979 ppb, 9,7525 ppb, 10,8113 ppb, 6,4697 ppb. Nilai LOQ metode analisis benzene, toluene, ethylbenzene, o-xylene dan p-xylene sebesar 46,3936 ppb, 27,1695 ppb, 32,5082 ppb, 43,2283 ppb, 21,5655 ppb.
2. Konsentrasi senyawa benzene, toluene, ethylbenzene, o-xylene dan p xylene dalam sampel tanah pada kedalaman 2 meter sebesar ′13,9181 ppb, 9,3456 ppb, 31,0895 ppb, 21,3351 ppb, 33,2802 ppb. Pada kedalaman 1,5 meter sebesar ′13,9181 ppb, 9,4062 ppb, 31,1238 ppb, 21,4664 ppb, 33,3172 ppb. Pada kedalaman 1 meter sebesar ′13,9181 ppb, 11,5099 ppb, 31,2869 ppb, 21,4607 ppb, 33,4083 ppb. Pada kedalaman 0,5 meter sebesar ′13,9181 ppb, 11,1930 ppb, 31,2783 ppb, 21,5406 ppb, 33,3741 ppb.

6. Saran

Berdasarkan hasil analisis yang dilakukan dalam penelitian ini didapatkan beberapa saran:

1. Perlu dilakukan validasi metode analisis dengan parameter validasi yang lengkap agar hasil uji dapat dipertangungjawabkan.
2. Perlunya pembuat laruta standar BTEX dengan konsentrasi rendah agar dapat mendeteksi senawa BTEX yang relatif kecil dalam tanah.

DAFTAR PUSTAKA

BPS Provinsi D.I. Yogyakarta. 2016. **Daerah Istimewa Yogyakarta Dalam Angka**.Yogyakarta : Badan Pusat Statistik Provinsi D.I. Yogyakarta.

Chiou, C.T., and Kile, D.E. 2000. **Contaminant Sorption By Soil And Bed Sediment. Is There A Difference?.** U.S. Geological Survey Fact Sheet 087-00

Church, P.E. 2001. **Distribution of Volatile Organic Compounds in Sediments Near Sutoon Brool Diposal Area. Massachusetts**. U.S Geological Survey. Tewsbury.

Dragun, J. 1988. **Microbial degradation of petroleum products in soil. In: Soils contaminated by petroleum: environmental and public health effects**. New York : Calabrese E, Kostecki p Eds. John Wiley and Sons.

Etxebarria, Nestor. Olatz Zuloaga, Maitane Oliveres, Luis J. Bartolome, Patricia Navorro. 2009. **Retention-time locked method in gas chromatography**. *Journal of Chromatography A*, 1216.

Filho, Irja N, Nathalia C. Vieceli, Eduardo M. Cardoso, Eduardo R Lovatel. 2013. **Analysis of BTEX in Experimental Columns Containing neat gasoline and gasoline-ethanol.** J Braz Chem. Soc Vol 24 No 3

Hanifah, Namira Audrey. 2016. **Analisis Pencemaran AirTanah Oleh Bahan Bakar Minyak (BBM) Diesel dari SPBU di Kawasan Perkotaan Yogyakarta.** Yogyakarta : Universitas Islam Indonesia.

Menendez, J.C. Florez et al. 2000. **Statistic Headspace, Solid – Phase Microextraction And Headspace Solid-Phase Microextraction For BTEX Determination in Aqueous Samples by Gas Chromatography.** *Analitical Chimica Acta* 415.

Meney, Katie M et al. 1998**. Use Of Solid-Phase Extraction In The Determination of Benzene, Toluene, Ethylbenzen, Xylene And Cumene In Spiked Soil And Invistigation Of Soil Spiking Methods**. *The Analist* Vol 123.

Muryani, Eni. 2010. **Faktor Lingkungan Fisik yang Paling Berpengaruh Terhadap Potensi Pencemaran Benzena pada Air Tanah di Sekitar SPBU 44.552.10 Yogyakarta**. Jurnal Sain dan Teknologi Lingkungan Vol 2 Nomor 1. Yogyakarta : Universitas Pembangunan Nasional "Veteran" Yogyakarta.

Muryani, Eni. 2012. **Zonasi Potensi Pencemaran Bahan Bakar Terhadap Airtanah Bebas (Studi Kasus SPBU 44.52.10 Yogyakarta).** Jurnal Sain dan Teknologi Lingkungan Volume 4 Nomor 2 hal 114-124.

Noellet, Leol M.L. 2005. **Chromatographic Analysis of The Environment, Third Edition. Chromatographic Science Series**. New York : CRC Press

Odermatt, John R. 1993. **Ground Water Protection Through Environmental Management: U.S. Marine Corps Base at Camp Pendleton, California**. Groundwater Monitoring & Remediation vol 13 issue 4.

Pavon, Perez. Del Nogal Sanchez M, Fernandez Laespada ME, Moreno Cordero B.

2009. **Determination Of Filbertone In Spiked Olive Oil Samples Using Headspace-Programmed Temperature Vaporization-Gas Chromatography-Mass Spectrometry**. *Anal Bioanal Chem*.394(5):1463-70

Pleil, Joachim D. Teri L. Vossler, William A. McClenny and Keren D. Oliver. 1991. **Optimizing Sensitivity of SIM Mode of GC/MS Analysis for EPA's TO-14 Air Toxic Method.** *Journal of the Air & Waste Management Associacion.* 41:3, 2887-293

Riyanto. 2014. **Validasi & Verivikasi Metode Uji: Sesuai dengan ISO/IEC 17025 Laboratorium Pengujian dan Kalibrasi**. Yogyakarta : Deepublish.

Robinson, Janet E, Paul Thomson, W. David Con and Leon Gayer. 1993. **Issues in Underground Storage Tank Management. Tank Closure and Financial Assurance**. Florida : Lewis Publisher.

US EPA. 1992**. Leaking Underground Storage Tanks and Health: Understanding Health Risks From Petroleum Contamination**. Office of Solid Waste : US.

Valentin, L A. Nousiainen, dan A. Mikkonen. 2013. **Introduction to Organic Contaminants in Soil**: Concepts and Risk. Env Chem 24: 1–30.