BAB II
TINJAUAN PUSTAKA

2.1 *Natural Organic Matter*

Indikasi keberadaan senyawa organik dapat menjadi indikator kualitas air yang baik (Supriyantini, et al., 2017) dan buruk (Baghoth, 2012) pada aspek yang berbeda. *Natural organic matter* (NOM) adalah campuran heterogen dari senyawa organik alami, ditemukan berlimpah di perairan alami dan berasal dari tumbuhan, hewan, mikroorganisme serta degradasi dari sumber-sumber tersebut (Baghoth, 2012). NOM juga diartikan sebagai seluruh senyawa kimia yang terbentuk secara alamiah termasuk di dalamnya proses dekomposisi bahan organik dan metabolisme alga. Beberapa contoh NOM yang tidak asing diantaranya protein, asam amino, polisakarida, senyawa humus, termasuk asam humat dan asam fulvat (Gora, et al., 2011). Senyawa humus (*humic and fulvic substances*) sebagai salah satu bagian dari unsur NOM, terbentuk secara alami akibat proses pelapukan daun-daun dan sisa tumbuhan yang telah mati oleh aktifitas mikroorganisme (Said, 2007).

Pembentukan dan asal mula keberadaan NOM di lingkungan berasal dari tanah, perairan alami, dan lingkungan laut (IUPAC, 1997). Konsentrasi NOM dalam air beragam pada berbagai jenis sumber air. Kandungan NOM tertinggi ditemukan pada perairan rawa dan sejenisnya. Dari ketiga sumber air utama di Indonesia seperti sungai, danau dan mata air, konsentrasi NOM tertinggi secara urut ditemukan pada danau eutropis, sungai, danau oligotropis, dan air tanah (Thurman, 1985). Keberadaan NOM sangat dipengaruhi oleh faktor aktivitas manusia dimana konsentrasinya dalam jumlah tinggi selalu ditemukan pada daerah aliran sungai dekat aktivitas manusia seperti perumahan, pasar, perkebunan, dan pertanian (Sururi, et al., 2018).

NOM dapat berupa padatan (solid) atau terlarut dengan berbagai macam struktur, ikatan, dan kelarutan baik di lingkungan terestrial (tanah) maupun perairan, sehingga muncul istilah *particulate organic matter* (POM) dan *dissolved organic matter* (DOM). DOM yang termasuk diantaranya *dissolved organic carbon* (DOC) diketahui memiliki ukuran molekul yang lebih kecil dari 0,45 µm (Thurman, 1985). Keberadaan NOM di lingkungan dalam berbagai wujud alaminya menciptakan istilah atau nama-nama lain yang biasa digunakan untuk mengkarakterisasinya. Beberapa akronim yang umum digunakan sebagai wujud spesifik dari NOM adalah sebagai berikut.

Tabel 1. 1 Nama-Nama Lain *Natural Organic Matter*

Akronim	Arti
TOM	Total Organic Matter
POM	Particulate Organic Matter
DOM	Dissolved Organic Matter
COM	Colloidal Organic Matter
TOC	Total Organic Carbon
POC	Particulate Organic Carbon
DOC	Dissolved Organic Carbon
SOC	Suspended Organic Carbon
VOC	Volatile Organic Carbon
FPOC	Fine Particulate Organic Carbon
CPOC	Coarse Particulate Organic Carbon
BOD	Biochemical Oxygen Demand
COD	Chemical Oxygen Demand

Sumber: Thurman, 1985

Hefni (2003) mengatakan bahwa perbandingan antara DOC dan POC mencapai 10:1, hal ini menunjukkan dominansi DOC dibandingkan dengan POC pada perairan. Pernyataan tersebut di dukung oleh Thurman (1985) yang menyatakan bahwa konsentrasi DOC selalu mendominasi pada hampir setiap sistem perairan baik tanah maupun permukaan.

2.2 Karakterisasi NOM

Keberadaan NOM dalam air dapat diindikasikan dengan sejumlah parameter, dimana masing-masing parameter dapat merepresentasikan karakteristik NOM yang berbeda.

2.2.1 BOD *(Biological Oxygen Demand)*

Parameter BOD telah luas diaplikasikan baik pada limbah maupun air permukaan dalam penentuan kadar organik terlarut yang digunakan oleh mikroorganisme dalam proses oksidasi biokimia terhadap bahan organik dalam air (Metcalf & Eddy, 2014). BOD hanya dapat menggambarkan konsentrasi bahan organik yang dapat terdekomposisi secara biologis, dimana proses dekomposisi biologis umumnya berlangsung lambat. Bahan organik tersebut dapat berupa lemak, kanji, glukosa, protein, ester, aldehid, bahan organik hasil pembusukan tumbuhan ataupun hewan yang telah mati, hingga hasil buangan dari limbah industri dan domestik (Effendi, 2003). Meskipun memiliki beberapa batasan dalam merepresentasikan bahan organik, hingga saat ini BOD masih sering digunakan dalam beberapa penelitian atas multifungsional dan konvensional-nya dalam pengaplikasian dan pengujiannya.

Nilai BOD pada perairan dapat dipengaruhi oleh suhu, densitas plankton, keberadaan mikroba, serta jenis dan kandungan bahan organik. Proses oksidasi bahan organik secara biologis dianggap berlangusng lengkap selama dua puluh hari (BOD_{20}), namun karena diianggap terlalu lama penentuan BOD dengan masa inkubasi lima hari dan tujuh hari juga sering ditemui (Effendi, 2003; Penru, et al., 2011). Hal lain yang membatasi nilai BOD adalah hasil pengujiannya yang tidak merepresentasikan kandungan organik karbon (Thurman, 1985). Thurman (1985) dalam bukunya juga mengatakan bahwa BOD merupakan pengukuran terhadap konsumsi oksigen selama dekomposisi biologis, baik senyawa organik maupun anorganik, dimana terdapat pula senyawa organik yang belum terdegradasi selama masa inkubasi lima hari, seperti senyawa humus (*humic substances)*, dan pengaruhnya tidak termasuk dalam pengukuran BOD.

2.2.2 COD *(Chemical Oxygen Demand)*

Parameter COD mengukur banyaknya oksigen yang digunakan/diperlukan suatu oksidator untuk mengoksidasi zat organik dan anorganik dalam air. Oleh karena itu, secara tidak langsung COD turut merepresentasikan kandungan senyawa organik dan anorganik dalam sampel air, termasuk juga diantaranya yang terdekomposisi oleh mikroba (Thurman, 1985) yaitu BOD *(Biochemical Oxygen Demand)*. COD menggambarkan jumlah total oksigen yang dibutuhkan untuk mengoksidasi bahan organik secara kimiawi, baik yang dapat didegradasi secara biologis (BOD) maupun tidak. Pada dasarnya, pengukuran COD dilakukan atas prinsip bahwa hampir seluruh bahan organik akan teroksidasi menjadi kandondioksida (CO_2) dan air (H_2O) dengan bantuan kalium dikromat ($K_2Cr_2O_7$) sebagai oksidator kuat dalam suasana asam dan suhu tinggi. Dikromat diperkirakan dapat mengoksidasi 95% - 100% bahan organik pada sampel air (Effendi, 2003).

Hubungan antara COD dengan parameter organik lain seperti UV_{254} juga disampaikan oleh Zhang (2011) dimana hubungan keduanya akan kuat pada sampel air yang terdominasi senyawa organik humus, namun lemah ketika sampel air terdominasi oleh kandungan organik berupa protein. Selain itu, ditemukan adanya korelasi positif yang terjadi antara konsentrasi NOM (yang direpresentasikan dengan COD) dan tingkat $CHCl_3$ (*chloroform*) setelah proses klorinasi (Ristoiu, et al., 2008). Tidak hanya organik karbon, COD juga dapat mengoksidasi unsur-unsur organik lain seperti oksigen, nitrat, hidrogen, dan sulfur yang berikatan dalam konfigurasi yang rumit.

2.2.3 Kalium Permanganat ($KMnO_4$)

Sebagai oksidator, kalium permanganat dapat merepresentasikan jumlah oksigen yang digunakan untuk mengoksidasi bahan organik keseluruhan pada sampel air, dikenal sebagai parameter nilai permanganat atau sering juga disebut sebagai kandungan bahan organik total (TOM). Namun, kemampuan oksidasi

permanganat bergantung pada senyawa-senyawa yang terkandung dalam sampel air. Penentuan nilai oksigen yang dikonsumsi selalu menunjukkan angka yang lebih rendah dari BOD. Kondisi ini yang kemudian menunjukkan bahwa nilai permanganat tidak cukup mampu mengoksidasi seluruh bahan organik pada sampel air secara sempurna (Effendi, 2003).

Sebagai oksidator kuat, kalium permanganat dapat mengoksidasi berbagai molekul organik menjadi bermacam-macam produk kimia, diantara yang paling sering dihasilkan adalah asam karboksilat (R–COOH). Kalium permanganat dapat mengoksidasi atom-atom karbon yang memiliki ikatan cukup lemah, beberapa diantaranya adalah:

1. Atom-atom karbon dengan ikatan phi (π), seperti yang terdapat pada alkena dan *alkynes*.
2. Atom karbon dengan ikatan C-H yang lemah, seperti ikatan C-H pada posisi alfa dari cincin aromatik tersubstitusi dan ikatan C-H pada atom karbon yang mengandung ikatan C-O termasuk alkohol dan aldehid.
3. Karbon dengan ikatan C-C yang sangat lemah, seperti ikatan C-C pada glikol dan ikatan C-C disebelah cincin aromatik dan oksigen.
   (Libretexts, 2015)

Meskipun begitu, belum diketahui secara pasti, fraksi NOM seperti apa yang dapat digambarkan oleh oksidasi kalium permanganat. Titrasi permanganat hanya dapat menunjukkan angka minimum keberadaan zat organik, direpresentasikan dengan jumlah oksigen yang dibutuhkan dalam proses oksidasinya. Pütter dalam Krogh sempat menyebut fraksi bahan organik teroksidasi oleh kalium permanganat sebagai zat organik *"easy oxidizable"*, yang nampaknya menyiratkan bahwa fraksi tersebut adalah zat organik yang lebih ditujukan untuk metabolisme mikroorganisme dalam air. Namun, faktanya menunjukkan bahwa titrasi kalium permanganat dapat menunjukkan bahan organik dalam perairan alami hingga melebihi jumlah yang terkandung di dalam organisme plankton (Krogh, 1931).

2.2.4 UV-Vis (*Ultraviolet-Visible)*

Pengujian absorbansi air dengan UV-Vis spektroskopi adalah mengukur redaman berkas cahaya setelah cahaya tersebut melewati atau memantul dari permukaan sampel air. Konsentrasi sampel dalam larutan dapat ditentukan dengan mengukur absorbansi pada panjang gelombang tertentu yang menerapkan hukum Beer-Lambert (Matilainen, et al., 2011). Terdapat dua jenis indikasi yang dapat digunakan untuk merepresentasikan NOM, yaitu absorbansi pada panjang gelombang tunggal (*single wavelength measurements*) seperti UV_{220} yang merepresentasikan senyawa NOM aromatik dan karboksilat atau UV_{254} yang merepresentasikan senyawa NOM aromatik (Korshin dalam Matilainen, et al., 2011), dan perbandingan/rasio antara dua panjang gelombang tunggal seperti UV_{253}/UV_{203} yang berkolerasi terhadap potensi terbentuknya senyawa *desinfection by products (DPBs)* [Kim dan Yu dalam Matilainen, et al., 2011) atau UV_{300}/UV_{400} ($UV_{3/4}$ atau A3/A4) yang merepresentasikan senyawa humifikasi (Sururi, et al., 2018), asam humat dan asam fulvat (Artinger, et al., 2000) dalam sampel.

2.2.5 Parameter Lapangan

Parameter lapangan atau *on site parameters* merupakan sejumlah indikator kualitas air yang menggambarkan kondisi awal sampel pada lokasi pengambilannya. Pengujian parameter lapangan dimaksudkan untuk mengetahui kondisi murni/orisinal, berupa fisik-kimia sampel air pada waktu pengambilan dari sumber sebelum akhirnya dilakukan pengujian parameter yang lebih kompleks pada lokasi yang berbeda. Beberapa parameter lapangan yang umum digunakan di Indonesia adalah derajat keasaman (pH), kekeruhan, suhu, dan daya hantar listrik.

Derajat keasaman atau pH menjadi parameter kimia sampel yang menggambarkan keberadaan ion hidrogen (H^+) bebas yang terkandung dalam air. Sementara itu, zat organik merupakan kumpulan senyawa yang pada dasarnya mengandung ion-ion atau unsur organik alam seperti karbon, nitrogen, sulfur,

hidrogen, dan fosfor. Hal ini menunjukkan bahwa nilai derajat keasaman (pH) tidak dapat mengindikasikan keberadaan senyawa organik secara langsung, namun kondisi pH air dapat mempengaruhi reaksi kimia, toksisitas senyawa, dan proses biokimia dalam air (Effendi, 2003).

Kekeruhan air merupakan salah satu parameter fisik yang menggambarkan tingkat transparansi sampel air di perairan. Faktor utama yang mempengaruhi kekeruhan adalah padatan tersuspensi dalam air, namun faktor lain seperti cuaca, waktu pengukuran dan ketelitian penguji juga turut mempengaruhi angka kekeruhan. Semakin tinggi padatan tersuspensi akan turut meningkatkan nilai kekeruhan, namun tingginya padatan terlarut tidak selalu diikuti dengan peningkatan kekeruhan. Salah satu metode guna mengukur kekeruhan air adalah *nephelometric*, sehingga ukuran kekeruhan dinyatakan dalam satuan *nephelometric turbidity unit* atau NTU (Effendi, 2003). Di Indonesia, peraturan terhadap batas minimal kekeruhan yang harus dipenuhi air bersih adalah 5 NTU. Terkait NOM, beberapa jenis NOM di lingkungan ditemukan dalam bentuk koloid dan suspensi (Thurman, 1985), hal tersebut memungkinkan kekeruhan menjadi indikator terhadap NOM pada kondisi-kondisi tertentu.

Suhu menjadi salah satu parameter kondisi fisik air yang umumnya dinyatakan dalam satuan derajat Celcius (ºC). Suhu pada suatu badan air dapat dipengaruhi oleh musim, lintang *(latitude)*, ketinggian dari permukaan air laut *(altitude)*, waktu dalam hari, sirkulasi udara, penutupan awan, dan aliran serta kedalaman air. Peningkatan suhu turut meningkatkan viskositas, reaksi kimia, evaporasi, dan volatilisasi. Selain itu, peningkatan suhu juga dapat mempengaruhi kelarutan gas dalam air dan menurunkan kadar oksigen terlarut dalam air. Terkait bahan organik, peningkatan suhu dapat mempercepat proses dekomposisi bahan organik oleh mikroorganisme (Effendi, 2003). Sebagian besar reaksi kimia akan berlangsung lebih cepat seiring dengan peningkatan suhu lingkungannya. Hal ini terjadi karena suhu mempengaruhi jumlah dan besar energi tabrak-menabrak molekul dalam reaksi kimia.

Daya hantar listrik atau konduktivitas merupakan parameter kimia air untuk mengukur kemampuan air dalam menghantarkan listrik, umumnya dipengaruhi oleh kadar garam dan mineral, bahwasanya juga ditemukan adanya korelasi positif antara DHL dengan tingginya kadar nutrien dalam air (Zainuddin, 2013). DHL dinyatakan dalam satuan µmhos/cm. beberapa faktor yang dapat mempengaruhi hasil pengukuran DHl adalah reaktivitas, bilangan valensi, dan konsentrasi ion-ion terlarut (Effendi, 2003). DHL juga diketahui memiliki hubungan yang kuat dengan *total dissolved solid* (TDS). Nilai DHL di perairan alami umumnya berkisar antara 20 µmhos/cm – 1500 µmhos/cm (Boyd, 1988 dalam Effendi, 2003). Terkait organik, dalam APHA (1976) disebutkan bahwa sebagian besar larutan dari senyawa anorganik merupakan konduktor yang baik, sebaliknya, molekul dari senyawa organik yang tidak mengalami disosiasi (proses terpecahnya senyawa ionik menjadi ion, atom, atau radikal menjadi lebih kecil) pada larutan merupakan konduktor yang buruk.

2.3 Dampak Keberadaan NOM

Pada umumnya, NOM secara signifikan dapat mempengaruhi proses pengolahan air seperti koagulasi, oksidasi, adsorpsi, dan filtrasi membran. Selain memberikan dampak negatif terhadap estetika air seperti warna, rasa, dan bau, NOM juga mempercepat pengotoran membran, meningkatkan kejenuhan dan penggunaan karbon aktif. Selain mempengaruhi proses pengolahan air dan berdampak negatif terhadap estetika air, NOM juga diketahui menjadi prekusor pembentukan *disinfection by-products* (DBPs) saat beroksidasi dengan klorin (Baghoth, 2012). Interaksi antara NOM dengan klorin dapat terjadi secara alami tau akibat dari proses disinfeksi pada salah satu tahap proses pengolahan air bersih.

Disinfeksi merupakan suatu proses sterilisasi atau pembersihan air dari mikroorganisme dan patogen dalam air, dilakukan dengan pembubuhan bahan kimia disinfektan seperti klor, brom, iodine dan lain sebagainya (Masduqi & Assomadi, 2012). Adapun klorinasi adalah istilah yang digunakan untuk penggunaan senyawa klor sebagai disinfektan dalam proses disinfeksi senyawa

kimiawi. Hingga saat ini, klor masih menjadi bahan senyawa yang paling umum digunakan karena memiliki sifat efektif pada konsentrasi rendah, harga terjangkau, dan dapat membentuk sisa klor pada penggunaan dosis yang mencukupi. Beberapa senyawa klor yang umum digunakan sebagai desinfektan diantaranya gas klor (Cl_2), kalsium hipoklorit ($Ca(OCl)_2$), klor dioksida (ClO_2) dan natrium hipoklorit (NaOCl) (Somani, et al., 2011).

Trihalometan (THMs) dengan rumus CHX adalah senyawa DPBs yang terbentuk dari hasil reaksi antara organik karbon dengan senyawa halogen, dimana X merepresentasikan halogen baik berupa fluor, klorin, bromine, maupun iodine. Diantara berbagai macam senyawa THMs, keberadaan senyawa ini dalam air minum umumnya ditemukan dalam bentuk kloroform ($CHCl_3$), bromoform ($CHBr_3$), *dichlorobromomrthane* ($CHBrCl_2$), dan *dibromochloromethane* ($CHClBr_2$). Masing-masing senyawa tersebut memiliki sifat dan faktor pembentukan yang berbeda-beda (WHO, 2005).

Senyawa ini pertama kali dikemukakaan oleh Rook dan Bellar pada tahun 1974 yang menyebutkan adanya senyawa chloroform dan trihalometan lainnya yang terkandung dalam air baku setelah proses klorinasi pada proses pengolahan air (NCBI, 1980). Diantara beberapa faktor penting yang mempengaruhi pembentukan THMs dalam air adalah dosis klorin, jumlah zat organik dalam air, waktu reaksi, suhu/musim dan pH (Ristoiu, et al., 2008). Beberapa negara seperti Romania (Ristoiu, et al., 2008) dan Iran juga menyebutkan bahwa pembentukan/konsentrasi THMs dalam air tertinggi terjadi pada musim panas (Ramavandi, et al., 2015).

Trihalomethane adalah salah satu senyawa yang memiliki sifat karsinogenik pada tubuh manusia dan hewan. Berdasarkan catatan penelitian dari WHO tahun 2005, diketahui bahwa senyawa *disinfection by-products* ini telah memicu pertumbuhan kanker pada usus besar untuk pria dan wanita berumur 60 tahun atau lebih serta kanker kandung kemih pada perokok pasif. Selain itu, fakta keberadaan THMs dalam air juga dapat mempengaruhi aktivitas reproduksi didukung oleh penemuan adanya senyawa klorin hasil disinfeksi yang

menyebabkan terganggunya reproduksi dan perkembangan pada hewan (WHO, 2005).

Dalam Ristoui (2008), keberadaan NOM dan THMs menunjukkan hubungan berbanding lurus dimana semakin meningkatnya konsentrasi NOM (dalam COD) maka semakin meningkat pula konsentrasi trihalomethanes (dalam $CHCl_3$) setelah proses klorinasi pada air baku. Paparan DBPs pada air minum secara terus menerus menimbulkan ancaman serius terhadap kesehatan manusia, meskipun pihak yang berwenang telah menetapkan batas (konsentrasi) zat tersebut diperbolehkan dalam air agar aman untuk di konsumsi. Diantara segala pengolahan untuk menghilangkan NOM, seperti *enhanced coagulation*, pertukaran resin anion, AOPs, MIEX, nanofiltrasi, RBF, dan BAC filter, sayangnya belum ada metode yang berhasil menghilangkan seluruh fraksi NOM yang terdapat pada air (Ibrahim & Aziz, 2014).

2.4 Penelitian Terdahulu

Berikut beberapa penelitian yang sebelumnya telah dilakukan terkait karakterisasi NOM sebagai prekusor trihalometan serta hubungan-hubungan yang terbentuk diantaranya.

Tabel 2. 1 Penelitian Terdahulu Terkait Karakterisasi NOM

No	Penulis	Hasil (Rangkuman)
1.	Sururi, Roosmini, Notodarmojo (2017)	Karakterisasi NOM diukur dalam tiga terminologi yaitu (i) labilitas NOM (COD, BOD), (ii) *Chromophoric* NOM (UV_{254}, UV_{355}, UV ¾), dan (iii) HIX NOM (Humus Indeks). Aktivitas antropogenik di sekitar area studi sangat mempengaruhi keberadaan NOM dalam sumber air.
2.	Baghoth (2012)	Analisis komparatif dari metode karakterisasi NOM yang berbeda menunjukkan bahwa tidak ada metode tunggal yang sepenuhnya dapat mengungkapkan karakteristik NOM. Beberapa pendekatan dasar yang dapat dilakukan adalah dengan mendeteksi DOC dan SUVA.
3.	Ristoiu, Gunten, Kovacs, Chira (2008)	Faktor utama yang memiliki pengaruh paling besar terhadap pembentukan trihalometan pada sistem distribusi adalah dosis klorin, keberadaan NOM dalam air, *reaction time*, suhu atau musim dan pH.
4.	Roosmini, Notodarmojo, Sururi (2018)	Materi terlarut *(dissolved material)* memiliki peran yang penting terhadap parameter NOM. Terdapat hubungan yang signifikan antara COD dengan konduktivitas air serta UV_{254} dengan UV_{355} baik pada sampel yang disaring dengan membrane berpori 0,45 µm maupun tidak.
5.	Haarhoff, Kubare, Mamba, Krause, Nkambule, Matsebula, Menge (2010)	Interaksi antara NOM dengan unit pengolahan air tidak dapat diketahui secara pasti. Sulit untuk mengidentifikasi dampak dari unit pengolahan seperti koagulasi dan sedimentasi terhadap DOC. Karakterisasi lebih lanjut perlu dilakukan untuk mengetahui spesifik dampak yang dapat diberikan oleh unit proses, seperti penyaringan pasir cepat, karbon aktif granular, dan ultrafiltrasi yang berpengaruh terhadap penurunan berat molekul NOM.