

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 *Natural Organic Matter* (NOM)

Pada umumnya, air tanah, mata air, dan air permukaan mengandung bahan organik, baik bahan organik alami (*Natural Organic Matter*) ataupun bahan organik yang berasal dari pencemaran akibat kegiatan *anthropogenic*. NOM secara garis besar dibagi menjadi dua, yaitu *Particulat Organic Carbon* (POC), dengan ukuran diatas $0,45 \mu\text{m}$, biasanya kurang dari 10% NOM; dan *Dissolved Organic Carbon* (DOC). DOC merupakan bagian dari NOM yang sangat mempengaruhi kualitas air, biasanya sebagian besar 80% dan terdiri dari materi *hidrophobik* dan *hidrophilik* (Sururi et al., 2016).

Keberadaan kandungan organik pada air baku berpotensi menghasilkan DBPs (*Disinfection by products*) apabila klorin dan senyawa kimia digunakan untuk proses desinfeksi dan oksidasi. DBPs (*Disinfection by products*) akan membentuk *trihalomethans* (THMs), *halogen acid* (HAAs), dan komponen halogenetik lainnya yang bersifat karsinogenik (dapat menyebabkan kanker) (Fitria & Handayani, 2010).

Bahan organik merupakan prekursor produk samping pada proses desinfeksi air minum. Bahan organik berhalogen ketika bereaksi dengan khlor dapat menghasilkan *Trihalomethane* (THM) dengan bentuk CHX dimana X dapat berupa Cl, Br, atau I. Senyawa ini bersifat karsinogenik sehingga berdampak buruk bagi kesehatan. Apabila ozon digunakan sebagai desinfektan maka reaksi antara ozon dengan NOM akan membentuk produk samping berupa bahan organik dengan berat molekul rendah, serta dengan adanya ion brom akan terbentuk produk samping berupa bahan halogen yang dapat menimbulkan gangguan terhadap kesehatan (Sururi et al., 2016).

2.1 Karakterisasi NOM

2.2.1 UV-Vis (Ultraviolet-Visible)

Spektrofotometer UV-VIS atau spektrofotometer ultraviolet-sinar tampak memanfaatkan sinar dengan panjang gelombang 180-380 nm untuk daerah UV dan 380-780 nm untuk daerah *visible* atau sinar tampak. Terdapat dua jenis indikasi yang dapat digunakan untuk merepresentasikan NOM, yaitu absorbansi pada panjang gelombang tunggal (*single wavelength measurements*) seperti UV220 yang merepresentasikan senyawa NOM aromatik dan karboksilat atau UV254 yang merepresentasikan senyawa NOM aromatik (Warono & Syamsudin, 2013).

UV-Vis spektrum memiliki kegunaan untuk menentukan penyerapan pada panjang gelombang yang berbeda-beda. Umumnya, absorbansi pada 254 nm dan 436 nm digunakan untuk kuantifikasi zat *humic*. UV 254 diukur secara bergantian dengan *Total Organic Carbon* (TOC) sebagai parameter pengganti untuk mewakili NOM. Daya serap UV pada 280 nm digunakan untuk mewakili *total aromatic*, karena transisi elektron terjadi pada UV ini (sekitar 270-280nm). Berbagai panjang gelombang serapan pada 250, 254, 270, 280, 300, 365, 400, 436, dan 465 nm yang sama seperti rasio E_2/E_3 (Abs 250/ Abs365), rasio E_3/E_4 (Abs 300/ Abs400) dan rasio E_4/E_6 (Abs 465/ Abs 665) juga dikutip dalam literatur untuk perbedaan spektral dari zat *humic*. Nilai rasio menggolongkan organik sebagai *humic acid*, yang dimana semakin kecil nilai rasionya maka organik tersebut semakin *humic* maupun memiliki berat molekul yang tinggi (Demirel-Uyguner et al., 2007). Berikut karakterisasi spektroskopi UV-Vis materi humik akuatik yang dapat dilihat pada Tabel 2.1.

Tabel 2. 1 Karakterisasi spektroskopi UV-Vis Materi Humik Akuatik

Panjang Gelombang	Korelasi Karakteristik	Referensi
254 nm	Aromatik	Mrkva, 1983; Reynolds and Ahmad, 1997
272,280 nm	Aromatik, berat molekul	Traina et al., 1990, Chin et al., 1994, Li et al., 1998
250/365 (E2/E3)	Humifikasi, berat molekul, aromatik	Peuravuori and Pihlaja, 1997
465/665 (E4/E6)	Humifikasi, berat molekul	Bloom and Leenheer, 1989; Stevenson, 1982; Chen et al., 1977.

Spektrofotometri UV-Vis banyak digunakan untuk mendeskripsikan sifat molekul asam humat yang digunakan sebagai metode sederhana. Daya serap UV pada 280 nm merupakan aromatik total karena transisi elektron yang umum untuk arena fenolik, asam benzoat, turunan anilin, poliena, dan hidrokarbon aromatik polisiklik dengan dua atau lebih cincin. Untuk menggambarkan aromatisitas asam humat dengan daya serap 280 nm, penggunaan daya serap 254 nm juga digunakan. Studi degradasi fotokatalitik asam humat air menunjukkan bahwa absorbansi spesifik 254 berkurang selama degradasi fotokatalitik dan dapat mewakili parameter indikatif alternatif untuk penelitian asam humat. Sedangkan hubungan E4/E6 (rasio absorbansi pada 465 nm dan 665 nm) terkait dengan aromatisitas dan tingkat kondensasi rantai karbon aromatik dari asam humat, juga dapat digunakan sebagai indeks humifikasi. Rasio E4/E6 yang rendah mencerminkan tingkat kondensasi yang tinggi dari struktur ini, sementara rasio tinggi berarti keberadaan yang besar jumlah struktur alifatik dan jumlah rendah struktur aromatik. Rasio ini juga berbanding terbalik dengan tingkat aromatik, ukuran partikel, berat molekul, dan keasaman. Untuk menganalisis humifikasi bahan organik biasanya digunakan absorbansi UV-Vis pada 260-280 nm, karena gugus lignin dan kuinon (bahan pada awal transformasi). Pada absorbansi

460-480 nm mencerminkan bahan organik pada awal humifikasi dan absorbansi pada 600-670 nm merupakan indikasi bahan sangat dipermalukan dengan tingkat aromatik yang tinggi (Purmalis, 2013).

2.2.2 Parameter Lapangan

Parameter lapangan merupakan indikator kualitas air yang menggambarkan kondisi awal sampel pada lokasi pengambilannya. Adapun parameter lapangan yang digunakan adalah suhu, derajat keasaman (pH), dan *Total Dissolved Solid* (TDS).

Pola temperatur perairan dapat dipengaruhi oleh faktor-faktor *anthropogen* (faktor yang diakibatkan oleh aktivitas manusia) seperti limbah panas yang berasal dari air pendingin pabrik dan penggundulan DAS yang menyebabkan hilangnya perlindungan. Hal ini terutama akan menyebabkan peningkatan suhu suatu sistem perairan. Pengambilan sampel yang dilakukan pada waktu pagi menjelang siang hari dimana keadaan suhu dan intensitas cahaya yang cukup tinggi dapat mempengaruhi hasil suhu yang diukur dalam keadaan yang tinggi. Tinggi rendahnya suhu suatu perairan sangat ditentukan oleh beberapa faktor antara lain ketinggian suatu daerah, curah hujan yang tinggi, dan intensitas cahaya matahari yang menembus suatu perairan (Siahaan, 2017).

Perairan yang ditemukan banyak sampah dedaunan, tunggul kayu, ranting-ranting pohon yang jatuh di sekitar perairan akan berpengaruh pada pH (derajat keasaman) perairan. Hal ini diduga karena proses dekomposisi bahan organik dan aktivitas mikroorganisme dalam proses pelapukan, pembusukan kayu-kayu yang mengendap di dasar perairan. Nilai pH yang asam dapat mengganggu keseimbangan ekosistem di badan perairan. Rendahnya nilai pH mengindikasikan menurunnya kualitas perairan yang pada akhirnya berdampak terhadap kehidupan biota di dalamnya. Terjadinya perubahan ini akan membunuh biota yang paling peka sekalipun, karena jaringan makanan dalam perairan terganggu (Siahaan, 2017).

Kandungan material padatan di perairan dapat diukur berdasarkan padatan terlarut total (TDS) dan padatan tersuspensi total (TSS). *Total Dissolved Solid* (TDS) mengandung berbagai zat terlarut (baik itu zat organik, anorganik, dan material lainnya) dengan diameter $<10^{-3}$ μm yang terdapat pada sebuah larutan yang terlarut dalam air. Sumber utama TDS dalam perairan adalah limbah dari pertanian, limbah rumah tangga, dan industri. Perubahan dalam konsentrasi TDS dapat berbahaya karena akan menyebabkan perubahan salinitas, perubahan komposisi ion-ion, dan toksisitas masing-masing ion. Perubahan salinitas dapat mengganggu keseimbangan biota air, biodiversitas, menimbulkan spesies yang kurang toleran, dan menyebabkan toksisitas yang tinggi pada tahapan hidup suatu organisme (Hidayat et al., 2016).

2.1 Proses Klorinasi

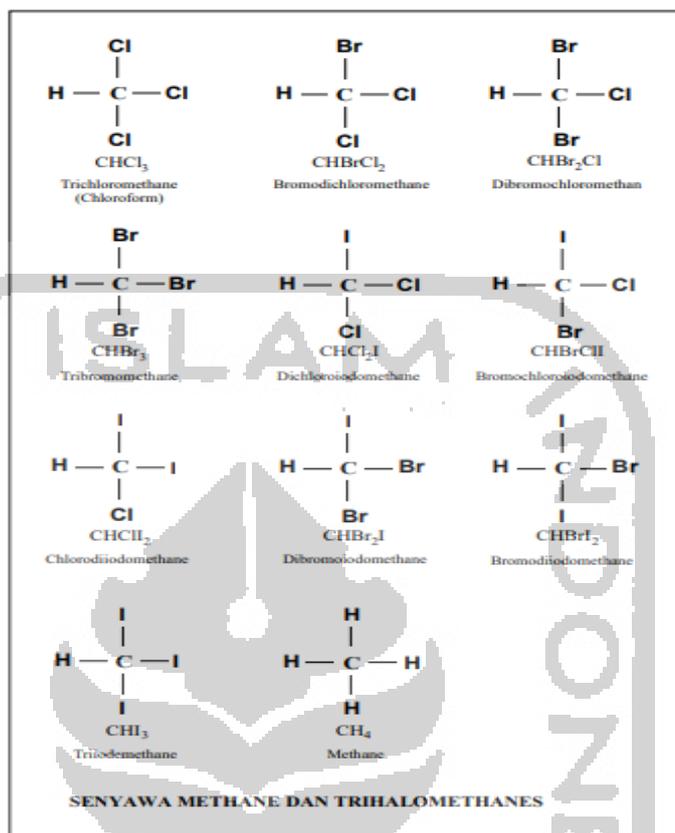
Desinfeksi adalah proses untuk memusnahkan mikroorganisme yang dapat menimbulkan penyakit. Desinfeksi merupakan benteng manusia terhadap paparan mikroorganisme patogen penyebab penyakit, termasuk di dalamnya virus, bakteri, dan protozoa parasit. Dalam proses pengolahan air baku menjadi air bersih, bakteri patogennya harus dihilangkan. Proses menghilangkan bakteri patogen yang kemudian menimbulkan bau yang tidak sedap dapat dilakukan dengan desinfeksi (Said, 2007).

Klorin digunakan sebagai desinfektan pada pengolahan air minum. Klorin yang digunakan sebagai desinfektan adalah gas klor (Cl_2) atau kalsium hipoklorit [$\text{Ca}(\text{OCl})_2$]. Klorin (Cl_2) merupakan salah satu unsur yang ada di bumi dan jarang dijumpai dalam bentuk bebas. Sifat klorin yang sangat reaktif akan sangat mudah bagi klorin bereaksi dengan senyawa lain dan membentuk senyawa-senyawa baru seperti organoklorin yang merupakan senyawa toksik dan dapat menimbulkan efek karsinogen bagi manusia. Senyawa organoklorin merupakan senyawa kimia dimana klorin terikat kuat pada karbon. Organoklorin adalah kelompok terbesar dari senyawa kimia organik yang merupakan unsur berbasis karbon yang mengandung satu atau lebih atom klorin. Klorin yang digunakan sebagai

desinfektan pada proses pengolahan air bersih atau minum untuk memusnahkan mikroorganisme yang terdapat dalam air ternyata juga bereaksi dengan senyawa-senyawa organik yang terdapat dalam air dan membentuk kloroamina tersubstitusi. Pada air yang terklorinasi tersebut ditemukan juga senyawa organik lainnya seperti *trihalomethanes* (THMs) yang meliputi *chloroform*, *dichlorobromo-methane*, *dibromochloromethane*, dan *bromoform* (Hasan, 2006).

Desinfektan yang umum digunakan adalah senyawa yang mengandung klor karena stabil dan ekonomis. Sisa klor bertujuan untuk membunuh bakteri yang masuk selama pendistribusian air minum kepada masyarakat. Jika sisa klor dalam sistem distribusi air terlalu rendah, bakteri dapat berkembang dalam air dan mengakibatkan *waterborne diseases* pada masyarakat. Kadar sisa klor yang terlalu tinggi akan menyebabkan bau kaporit yang tajam dan membahayakan kesehatan manusia jika dikonsumsi. Salah satu efek samping dari proses klorinasi adalah *Trihalomethane* (THM) yaitu produk sisa klorinasi yang bersifat karsinogenik (Afrianita et al., 2016).

THM seperti *khloriform*, *dikhlorometan*, *bromodikhlorometan*, *dibromokhlorometan*, *bromoform*, *1,2 dikhlorometan*, dan *karbon tetrakhlorida* merupakan senyawa *klor* yang dihasilkan akibat proses klorinasi air. Senyawa-senyawa tersebut bersifat karsinogen. Pengetahuan ini mendorong U.S EPA untuk menentukan batas kandungan maksimum THM sebesar $100 \mu\text{g}/\text{l}$. Pengolahan air dengan *khloramin* tidak menghasilkan *trihalomethane*, oleh sebab itu konsumen yang meminum air yang diolah dengan *khloramin* menunjukkan penurunan penyakit kanker dibandingkan mengkonsumsi air yang diolah dengan proses klorinasi. Beberapa senyawa halogen organik yang sering terjadi akibat hasil samping dari proses klorinasi antara lain seperti ditunjukkan pada gambar 2.1 (Said, 2007).

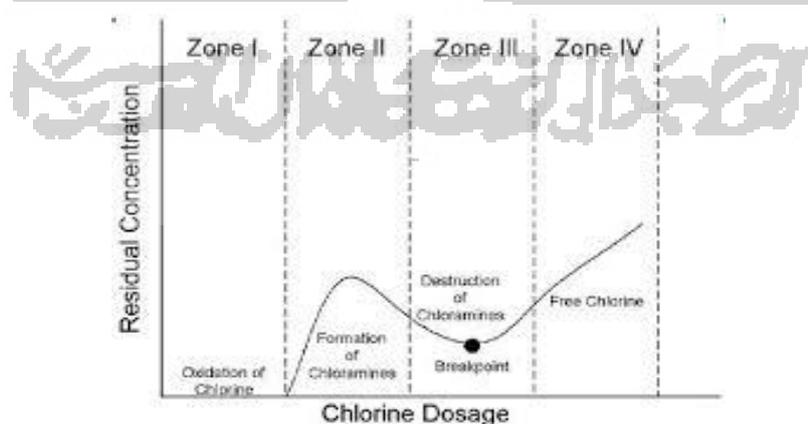


Gambar 2. 1 Jenis Senyawa *Trihalomethanes* (Sumber : Google)

Faktor penting dalam pembentukan THM ditentukan melalui konsentrasi senyawa organik dalam air. Senyawa yang merupakan prekursor dengan potensi besar membentuk THM adalah senyawa organik hidrofobik (mengandung komponen aromatik, sedikit asam karboksilat, dan berat molekul tinggi) daripada senyawa organik hidrofilik. Faktor lain yang mempengaruhi pembentukan THMs adalah waktu kontak antara air dengan klorin, dimana pada 10 jam pertama kontak, pembentukan THM jauh lebih cepat daripada waktu setelahnya. Faktor lainnya yang juga berpengaruh yaitu pH, dimana pH pembentukan THM yang optimal yaitu pada pH 6 hingga 8. Temperatur optimal pembentukan THM yaitu pada air hangat daripada pada air dingin. THM juga mencakup senyawa bromoform dan bromodiklorometana jika bromin terkandung dalam air umpan, dimana biasanya air umpan berupa air laut mengandung kadar bromin yang cukup tinggi (Tanukusuma, 2018).

Kaporit merupakan desinfektan yang umum digunakan pada proses desinfeksi dalam segala bentuk baik bentuk kering / kristal dan bentuk basah / larutan . Kelemahan klorinasi adalah adanya korelasi positif antara kaporit dengan senyawa organohalogen yang merupakan hasil reaksi antara klor dengan senyawa organik berhalogen (CHCl) yang terdapat dalam limbah. Salah satu senyawa organohalogen adalah *trihalomethane* (THM). Semakin tinggi konsentrasi kaporit, semakin tinggi pula probabilitas terbentuknya THM. Untuk mengeliminasi terbentuknya THM, penentuan titik *breakpoint chlorination* (BPC) menjadi penting sebelum aplikasi kaporit di lapangan. BPC adalah jumlah klor aktif (ion OCl dan HOCl) yang dibutuhkan untuk mengoksidasi semua bahan organik dan bahan anorganik yang terlarut dalam limbah dan kemudian sisa klor aktifnya berfungsi sebagai desinfektan (Herawati & Yuntarso, 2017).

Break Point Chlorination (BPC) adalah penentuan jumlah klor yang dibutuhkan dalam pereaksian, sehingga semua zat yang dapat dioksidasi menjadi teroksidasi, amoniak hilang sebagai gas N_2 , dan masih ada residu klor aktif terlarut yang konsentrasinya dianggap perlu untuk desinfeksi mikroorganisme. Pembuatan grafik BPC dengan data konsentrasi kaporit akhir dan residual klorin. Dari grafik BPC dapat ditentukan dosis optimum kaporit dalam bentuk kristal dan larutan yang ditambahkan pada air tiap liternya (Herawati & Yuntarso, 2017). Berikut Gambar 2.2 yang menunjukkan zona BPC.



Gambar 2. 2 Zona *Break Point Chlorination* (BPC) (Sumber : Google)

Berdasarkan Gambar 2.2, pada zona I terjadi oksidasi klorin. Pada zona II merupakan zona klorin yang bereaksi dengan amoniak membentuk kloramin. Pada zona 3 merupakan zona pembentukan gas nitrogen, dikloramin, dan HCl yang menyebabkan terjadinya penurunan pH. Pada zona ini kloramin juga diubah menjadi nitrogen klorida, dinitrogen oksida, dan nitrogen. Pada zona IV terjadi pembentukan klorin bebas yang mempunyai kekuatan desinfeksi sangat akuat (Busyairi et al. , 2017).





"Halaman ini sengaja dikosongkan"

2.1 Penelitian Terdahulu

Berikut penilitan-penelitian yang sudah pernah dilakukan terkait karakterisasi NOM sebagai prekursor THM serta hubungan yang bisa terbentuk dapat dilihat pada Tabel 2.2.

Tabel 2. 2 Penelitian Terdahulu Terkait Karakterisasi NOM

No.	Penulis	Hasil Rangkuman
1.	Demirel-Uyguner, C., Bekbolet, M., & Swietlik, J. (2007). <i>Natural organic matter: Definitions and characterization</i> .	Panjang gelombang UV-Vis memiliki daya serap berbeda-beda untuk mengidentifikasi suatu zat tertentu. Melalui variasi panjang gelombang dapat diketahui zat terlarut organik spesifik tertentu. Teknik ini berdasarkan pada beberapa interaksi antara hidropobik dan hidrofilik dengan zat yang menyerap non-ionik dan zat organik terlarut yang telah disesuaikan keadaan asamnya.
2.	Fitria, Dewi, Handayani, Lidya (2010). <i>Studi Two Staged Coagulation Untuk Menurunkan Kandungan Organik Pada Air Baku Air Minum Kota Padang</i> .	NOM pada air baku berpotensi menghasilkan DBPs (Disinfection by products) apabila klorin dan senyawa kimia digunakan untuk proses desinfeksi dan oksidasi. DBPs akan membentuk trihalomethans (THMs), halogen acid (HAAs), dan komponen halogenetik lainnya yang bersifat karsinogenik.
3.	Simanjuntak, W. (2003). <i>Trihalomethane Formation Potential of Natural Organic Matter of Different Nominal Molecular Weight (NMW)</i> , 9(3), 11–15.	<i>Trihalomethanes</i> (THMs) terbentuk ketika klorin bebas yang digunakan untuk desinfeksi bereaksi dengan zat organik alami (NOM) yang ada di perairan.
4.	Said, N. I. (2007). Disinfeksi untuk proses pengolahan air minum. <i>Jurnal Air Indonesia</i> , 3(1), 15–28.	THM seperti <i>khloriform</i> , <i>dikhlorometan</i> , <i>bromodikhlorometan</i> , <i>dibromokhlorometan</i> , <i>bromoform</i> , <i>1,2 dikhlorometan</i> , dan <i>karbon tetrakhlorida</i> merupakan senyawa <i>khlor</i> yang dihasilkan akibat proses klorinasi air.

-
5. Sururi, M. Ranga, Hartati, Etih, dan Husyaeri, Reza (2009). Studi Kinetika Proses Adsorpsi NOM pada Air Permukaan dengan Zeolit dan Karbon Aktif. NOM dibagi menjadi dua, yaitu *Particulat Organic Carbon* (POC) dan *Dissolved Organic Carbon* (DOC). DOC merupakan bagian dari NOM yang sangat mempengaruhi kualitas air. DOC sebagian besar (80%) terdiri dari materi hidrophobik dan hidrophilik.
6. Rahma, Sali Atika (2018). Karakterisasi *Natural Organic Matter* (NOM) pada Air *Post-Filtration* PDAM Tirta Bingangun Kulon Progo, D.I. Yogyakarta. Hubungan yang terbentuk antar parameter uji NOM sangat bervariasi, bergantung pada jenis atau fraksi NOM yang direpresentasikan oleh parameter tersebut.
-

