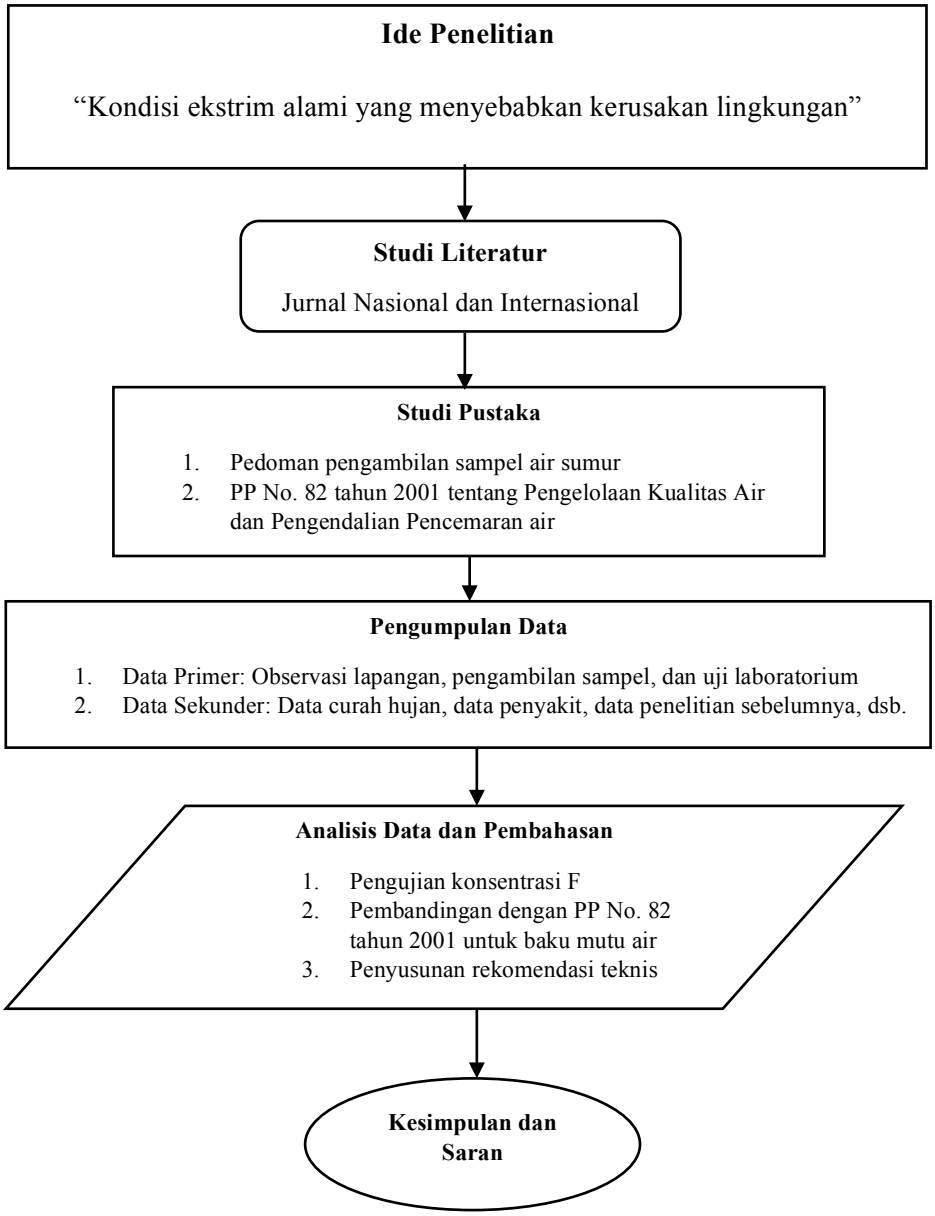
BAB III

METODE PENELITIAN

3.1 Diagram Alir Penelitian

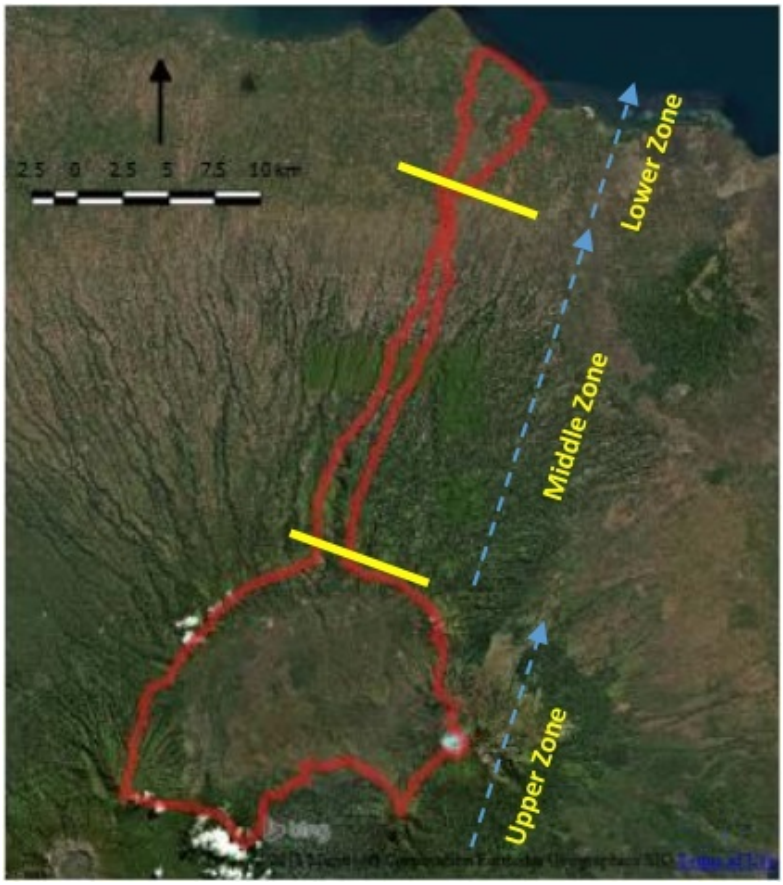
Pelaksanaan penelitian ini dilakukan dengan mengikuti diagram alir seperti berikut:



Gambar 3.1 Diagram alir penelitian

3.2 Lokasi dan Waktu Penelitian

Lokasi penelitian dilakukan di beberapa titik yang ada di Sungai Banyuputih dan Sungai Banyupahit dan beberapa titik yang merupakan sumur warga dan PDAM di Kecamatan Asembagus, Kabupaten Situbondo, Jawa Timur. Denah lokasi serta zona dalam penilitian ini terdapat pada **Gambar 3.2**.



Gambar 3.2 Lokasi Penelitian

Alasan Pemilihan lokasi berdasarkan penilitian terdahulu yang dilakukan oleh Lohr et al (2005) yang berjudul *Natural Pollution Caused by the Extremely Acid Crater Lake* Kawah Ijen, *East Java*, Indonesia yang mana menunjukkan bahwa daerah Kecamatan Asembagus memiliki konsentrasi fluorida yang tinggi pada airtanah dan air sungai.

Waktu penelitian dilakukan pada tanggal 17 dan 18 Juli 2019.

Pada tanggal 17 Juli 2019 dilakukan pengambilan sampel pada titik 12 hingga titik 25, sedangkan pada tanggal 18 Juli 2019 dilakukan pada titik 3 hingga 11. Pengambilan sampel dilakukan pada awal musim kemarau.

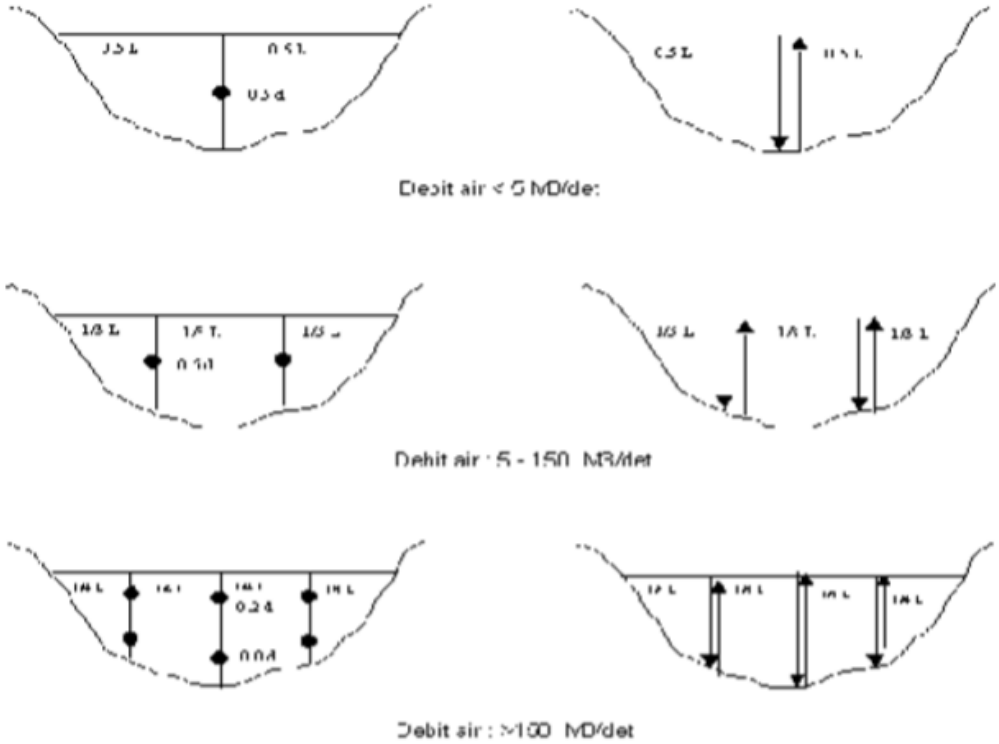
3.3 Metode Pengambilan Data

Pengambilan data dilakukan dengan 2 (dua) metode yaitu:

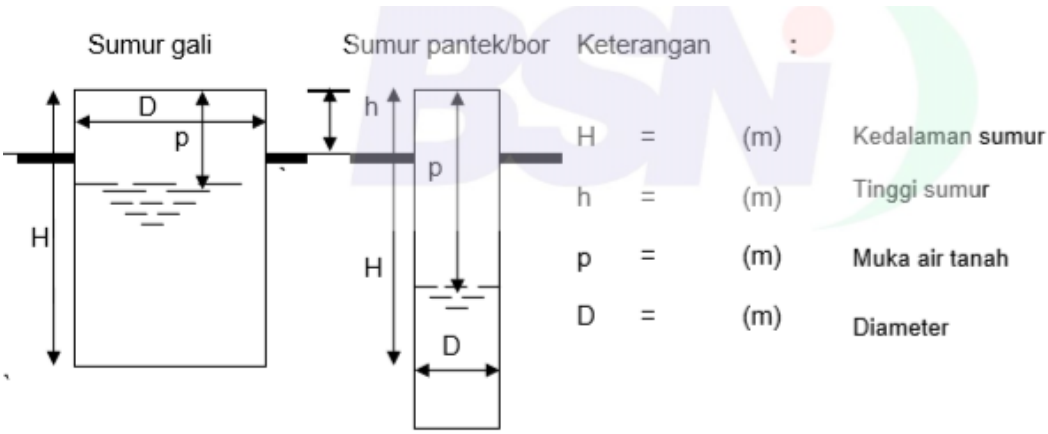
1) Pengambilan data primer

Metode ini dilakukan untuk mendapatkan sampel Fluorida (F) di 23 titik yang ada di Kecamatan Asembagus. Pada saat pengambilan sampel air, diperlukan wadah plastik (polietilen atau sejenisnya) dan tidak diperlukan bahan pengawet lain karena berdasarkan EPA (Environmental Protection Agency) sampel air yang mengandung Fluoride mampu bertahan maksimum selama 28 hari. Pengambilan sampel mengacu pada SNI 6989.57:2008 mengenai metode pengambilan contoh air permukaan dan mengacu pada SNI 6989.58:2008 mengenai metode pengambilan contoh air tanah.

Pada penelitian ini diambil 23 sampel yang mana 19 sampel diambil pada air tanah, 2 sampel diambil di sungai, 1 sampel di PDAM, dan 1 sampel di air terjun Sungai Banyupahit. Alasan pengambilan sampel pada airtanah adalah karena mayoritas masyarakat Kecamatan Asembagus menggunakan airtanah untuk kebutuhan konsumsi dan sanitasi. Sampel air sungai diambil karena masyarakat menggunakan sungai untuk mengaliri irigasi sawah dan perkebunan. Air PDAM diambil karena sebagian masyarakat di Kecamatan Asembagus sudah menggunakan air PDAM untuk kebutuhan konsumsi dan sanitasi. Sampel air terjun Sungai Banyupahit diambil untuk mengetahui konsentrasi awal fluorida.



Gambar 3.3 Metode pengambilan air permukaan (SNI 6989.57:2008)



Gambar 3.4 Metode pengambilan air tanah (SNI 6989.58:2008)

3.4 Metode Analisis

3.4.1 Analisis Uji Fluorida

Untuk menganalisis kandungan Fluorida yang ada pada air nantinya akan digunakan cara uji Fluorida secara spektofotometri dengan

SPADNS. Fluorida akan bereaksi dengan larutan campuran SPADNS-asam zirkonil yang dapat menyebabkan berkurangnya warna larutan. Pengurangan warna ini berbanding lurus dengan banyaknya unsur Fluorida dalam contoh uji yang kemudian akan diukur dengan spektrofotometer UV-vis pada panjang gelombang 570 nm.

3.4.1.1 Bahan

a) Air suling;
b) Natrium Fluorida bebas air (NaF);
c) SPADNS, natrium 2-(para sulfofenilazo) 1,8-dihidroksi-3,6-naftalen disulfonat = asam 4,5-dihidroksi-3-(parasulfofenilazo)-2,7-naftalen disulfonat;
d) Asam zirkonil atau zirkonil klorida oktahidrat ($ZrOCl_2.8H_2O$);
e) Asam klorida (HCl) pekat; dan
f) Natrium arsenit ($NaAsO_2$).

3.4.1.2 Peralatan

a) Spektrofotometer UV-vis
b) Neraca analitik
c) Pipet volumetric 2 2ml; 5ml; 10 ml dan 15 ml;
d) Pipet ukur; dan
e) Labu ukur 100 ml; 500 ml dan 1000 ml.

3.4.1.3 Cara Kerja

1) Larutan induk fluorida 100 mg F^-/L

a) larutkan 221,0 mg natrium fluorida anhidrat (NaF) dengan air suling dalam labu ukur 1000 mL, kemudian tambahkan air suling sampai tepat pada tanda tera dan dihomogenkan (1,0 mL = 100 µg F); atau

b) pipet 100 mL larutan induk fluorida 1000 mg F/L yang tertelusur ke *Standard Reference Material*, masukkan ke dalam labu ukur 1000 mL, kemudian tambahkan air suling sampai tepat pada tanda tera dan dihomogenkan.

2) Larutan baku fluorida 10 mg F^-/L

a) pipet 50 mL larutan induk 100 mg F^-/L dan masukkan ke dalam labu ukur 500 mL;

b) tambahkan air suling sampai tepat pada tanda tera dan dihomogenkan (1,0 mL larutan = 0,01 mg F^-).

3) Larutan kerja fluorida

a) pipet 0 mL; 2 mL; 5 mL; 10 mL dan 15 mL larutan baku fluorida yang mengandung 10 mg F/L dan masukkan masing-masing ke dalam labu ukur 100 mL

b) tambahkan air suling sampai tepat pada tanda tera kemudian dihomogenkan sehingga diperoleh kadar fluorida 0,0 mg F/L; 0,2 mg F/L; 0,5 mg F/L; 1,0 mg F/L dan 1,5 mg F /L.

4) Larutan SPADNS

Larutkan 958 mg SPADNS, natrium 2-(para sulfofenilazo) 1,8-dihidroksi-3,6-naftalen disulfonat atau disebut juga *4,5-dihydroxy-3-(parasulfophenylazo)-2,7-naphtalenedisulfonic acid trinatrium salt*, dalam air suling dan encerkan larutan diatas dengan air suling menjadi 500 mL. Larutan ini stabil selama 1 tahun apabila terhindar dari sinar matahari langsung.

5) Larutan asam zirkonil

a) larutkan 133 mg zirkonil klorida oktahidrat, $ZrOCl_2.8H_2O$ dalam sekitar 25 mL air suling;

b) tambahkan 350 mL HCl pekat dan diencerkan menjadi 500 mL dengan air suling.

6) Larutan campuran asam zirkonil-SPADNS

Campurkan larutan asam zirkonil dan larutan SPADNS dengan volume yang sama.

CATATAN Larutan ini stabil selama 2 tahun.

7) Larutan natrium arsenit 0,5%

Larutkan 0,5 g $NaAsO_2$ dengan air suling pada labu ukur 100 mL,

tepatkan hingga tanda tera kemudian dihomogenkan.

8) Larutan blanko (*reference solution*)

Pipet 10 mL larutan SPADNS ke dalam labu ukur 100 mL, tepatkan hingga tanda batas dengan air suling. Encerkan 7 mL HCl pekat dengan air suling hingga 10 mL dan campurkan dengan larutan SPADNS tersebut di atas.

CATATAN 1 Campuran ini digunakan untuk mengatur nilai serapan spektrofotometer menjadi nol.

CATATAN 2 Larutan ini stabil selama 1 tahun.

CATATAN 3 Alternatif lain dapat menggunakan larutan kerja 0 mg F^-/L sebagai larutan blanko.

3.4.1.4 Persiapan contoh uji

a) Contoh uji yang keruh harus disaring menggunakan saringan membran berpori 0.45 µm.

b) Contoh uji tidak boleh mengandung ion klorida lebih besar atau sama dengan 7000 mg Cl^-/L, karena dapat mengganggu analisis dan memberikan kesalahan positif.

c) Contoh uji tidak boleh mengandung besi lebih besar atau sama dengan 10 mg Fe/L, karena dapat mengganggu analisis dan memberikan kesalahan negatif.

d) Contoh uji tidak boleh mengandung ion sulfat lebih besar atau sama dengan 200 mg SO_4^{2-}/L, karena dapat mengganggu analisis dan memberikan kesalahan negatif.

e) Contoh uji tidak boleh mengandung ion fosfat lebih besar atau sama dengan 16 mg PO_4^{3-}/L, karena dapat mengganggu analisis dan memberikan kesalahan positif.

f) Apabila contoh uji mengandung ion-ion pengganggu pada 3.5 butir c) sampai g), hilangkan gangguan tersebut dengan cara destilasi.

g) Apabila contoh uji mengandung sisa klorin, hilangkan klorin dengan

penambahan 0,05 mL larutan $NaAsO_2$, untuk setiap 0,1 mg sisa klorin.

3.4.1.5 Pembuatan kurva kalibrasi

a) optimalkan spektrofotometer untuk pengujian kadar fluorida sesuai dengan pengoperasian alat;

b) ke dalam masing-masing larutan kerja pada langkah 3.4.3, tambahkan 10,0 mL larutan campuran SPADNS dan asam zirkonil, aduk hingga homogen;

c) atur spektrofotometer hingga nilai serapan nol dengan larutan blanko;

d) ukur serapan masing-masing larutan baku dan catat;

e) buat kurva kalibrasi yang menunjukkan hubungan antara kadar fluorida dengan pembacaan serapannya dan tentukan persamaan garis lurusnya (regresi liniernya).

3.4.1.6 Prosedur pengujian contoh uji

a) pipet 50,0 mL contoh uji atau yang telah diencerkan menjadi 50,0 mL dengan air suling;

b) tambahkan 10,0 mL larutan campuran SPADNS-asam zirkonil, kocok hingga homogen;

c) ukur serapannya dan catat;

d) apabila serapan contoh uji berada di luar serapan kurva kalibrasi standar, ulangi pengujian dengan menggunakan contoh uji yang telah diencerkan.

3.4.1.7 Perhitungan

1) Penetapan nilai absorbansi

Nilai absorbansi yang terbaca dari Spektrofotometer Uv-vis kemudian dihitung untuk mengetahui kadar fluorida yang didapat dari pengukuran, perhitungan menggunakan persamaan sebagai berikut:

$$y = bx+a \text{ atau } x = \frac{y-a}{b}$$ **Persamaan 1**

dimana:

y = Nilai absorbansi

a = Konstanta

b = Regresi

x = Konsentrasi (mg/L)

2) Penetapan konsentrasi fluorida

Konsentrasi flourida (mg/L) = C x fp **Persamaan 2**

Dimana:

C = Kadar yang didapat dari hasil pengukuran (mg/L);

Fp = Faktor pengenceran.

3.4.2 Konversi Hasil Konsentrasi Fluorida (F) kedalam Perhitungan *intake*

Perhitungan Intake mengacu pada Pedoman Analisis Risiko Kesehatan Lingkungan (ARKL) Direktorat Jendral PP dan PL Kementrian Kesehatan, serta *Environmental Protection Agency* (EPA) United States. Analisis pemajanan dilakukan dengan menghitung intake dari agen risiko. Pada penelitian ini dilakukan perhitungan intake pada jalur pemajanan ingesti (tertelan) dengan rumus sebagai berikut:

$$I=\frac{C \times R \times Fe \times Dt}{Wb \times t_{avg}}$$ **Persamaan 3**

Dimana:

I = Konsentrasi agen yang masuk ke dalam tubuh (mg/kg.hari)

C = Konsentrasi agen pada air bersih/minum (mg/l)

R = Laju konsumsi atau volume air yang masuk per jam (Liter/Hari)

- Dewasa (pemukiman) = 2 Liter/Hari
- Anak - anak (pemukiman) = 1 Liter/Hari

Fe = Jumlah hari terjadinya pajanan setiap tahunnya (hari/tahun)

- Pajanan pada pemukiman = 350 Hari/Tahun

Dt = Jumlah tahun terjadinya pajanan (tahun)

- Dewasa (pemukiman) = 30 Tahun
- Anak - anak (pemukiman) = 6 Tahun

Wb = Berat badan manusia yang terpajan (Kg)

- Dewasa (Asia/Indonesia) = 55 Kg

- Anak - anak (Asia/Indonesia) = 15 Kg

t_{avg} = Periode waktu rata-rata (hari)

- Dewasa = 30 tahun x 365 hari/tahun
- Anak - anak = 6 tahun x 365 hari/tahun

Berdasarkan Pedoman Analisis Risiko Kesehatan Lingkungan, laju konsumsi untuk di pemukiman pada orang dewasa adalah 2 liter/hari sedangkan pada anak-anak 1 liter/hari, nilai frekuensi pajanan adalah 350 hari/tahun, durasi pajanan di pemukiman untuk orang dewasa adalah 30 tahun sedangkan pada anak-anak adalah 6 tahun, dan berat badan untuk orang dewasa 55 kg sedangkan untuk anak-anak adalah 15 kg.

Setelah didapatkan nilai intake ingesti menggunakan rumus diatas dapat digunakan untuk menghitung nilai Risk Quotien (RQ) atau yang bisa disebut dengan tingkat risiko. Rumus untuk mencari RQ atau tingkat risiko adalah sebagai berikut:

$$RQ = \frac{I}{Rfc}$$ **Persamaan 4**

dimana:

I = Intake ingesti yang dihitung pada persamaan 3

Rfc= Nilai referensi agen risiko pada pemajanan ingesti (EPA: *Iris Asessesment)* dengan nilai referensi untuk **Fluorida** adalah **0,06 mg/kg/hari**

Jika nilai RQ ≤ 1, maka dapat dinyatakan AMAN. Apabila nilai RQ > 1 maka dapat dinyatakan TIDAK AMAN.