

SPESIASI DAN BIOAVAILABILITAS LOGAM BERAT TIMBAL (Pb) DAN TEMBAGA (Cu) DALAM SEDIMEN SUNGAI TUKAD BADUNG

Nanik Wijayanti, I Made Siaka, dan Ida Ayu Gede Widihati

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Udayana, Bukit Jimbaran, Bali

Email : cantik.bgd@gmail.com

ABSTRAK

Telah dilakukan penelitian tentang spesiasi dan bioavailabilitas logam berat Pb dan Cu dari sedimen perairan sungai Tukad Badung dengan metode ekstraksi bertahap. Penelitian ini bertujuan untuk melakukan spesiasi logam berat Pb dan Cu sehingga dapat ditentukan tingkat bioavailabilitasnya. Penentuan kandungan logam timbal (Pb) dan tembaga (Cu) total diawali dengan proses digesti sampel dalam campuran HNO₃ dan HCl (3:1) dengan *ultrasonic bath* selama 45 menit pada suhu 60°C dan dilanjutkan dengan pemanasan selama 45 menit pada suhu 140°C. Spesiasi dilakukan dengan metode ekstraksi bertahap. Konsentrasi logam Pb dan Cu dalam larutan dianalisis dengan menggunakan Spektroskopi Serapan Atom (AAS) dengan metode kurva kalibrasi.

Konsentrasi logam Pb dan Cu total dalam sedimen sungai Tukad Badung berturut-turut sebesar 4,2669 - 27,9171 mg/kg dan 20,5240 - 69,3782 mg/kg. Spesiasi logam Pb diperoleh sebagai berikut: fraksi karbonat yaitu EFLE (*easily, freely, leachble, dan exchangeable*) sebesar 1,5952 - 11,6315 mg/kg, fraksi Fe/Mn oksida adalah 0,400 - 6,7680 mg/kg, fraksi organik/sulfida 0,8759 - 13,6600 mg/kg dan fraksi silikat (*resistant*) berkisar antara Td (tidak terdeteksi hingga 4,6598 mg/kg. Tingkat bioavailabilitas logam Pb dalam sedimen berkisar 9 - 70% sedangkan tingkat non bioavailabilitas berkisar 0 hingga 30%. Fraksi karbonat (EFLE) logam Cu berkisar 0,7331 - 9,9033 mg/kg, fraksi organik/sulfida 8,1790 - 41,5756 mg/kg, dan fraksi silikat 7,5138 - 21,0200 mg/kg. Tingkat bioavailabilitas logam Cu di sedimen berkisar dari Td (tidak terdeteksi) hingga 18% dan tingkat non bioavailabilitasnya 15 - 44%.

Kata kunci : Spesiasi, Bioavailabilitas, Logam Berat, Sungai Tukad Badung

ABSTRACT

A study of speciation and bioavailability of heavy metals, Pb and Cu in sediments of Tukad Badung river with sequential extraction method has been carried out. This study aimed to determine the levels of bioavailability of both Pb and Cu heavy metals. The determination of total heavy metal contents was performed by digestion technique with the use of a mixture of HNO₃ and HCl (3:1) in ultrasonic bath for 45 minutes at 60°C followed by heating on a hotplate for 45 minutes at 140°C. The measurement of total heavy metals and heavy metal species was established with the use of Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS) with calibration curve method.

Concentration of total Pb and Cu in the sediments of Tukad Badung river ranged from 4.2669 to 27.9171 mg/kg and 20.5240 to 69.3782 mg/kg respectively. The speciation of Pb obtained in carbonate fraction of the EFLE (*easily, freely, leachable and exchangeable*) fractions ranged from 1.5952-11.6315 mg/kg, in Fe/Mn oxide fraction ranged from 0.4001 to 6.7680 mg/kg, in organic/sulfide fraction ranged from 0.8759 to 13.6600 mg/kg, and in the silicate fraction (*resistant*) ranged between Nd (not detected) to 4.6598 mg/kg. The level of bioavailability Pb in sediments ranged from 9 to 70% while the non-bioavailability levels ranged from 0 to 30%. Carbonate fraction (EFLE) of Cu ranged between Nd (not detected) to 6.3527 mg/kg. The fraction of Fe/Mn oxides ranged from 0.7331 to 9.9033 mg/kg, organic sulfide fraction ranged from 8.1790 to 41.5756 mg/kg, and the silicate fraction was found vary between 7.5138 and 21.0200 mg/kg. The level of Cu bioavailability in sediments ranged from Nd (not detectable) to 18%, while the level of non bioavailability ranged from 15 to 44%.

Keywords : Speciation, Bioavailability, Heavy Metals, Tukad Badung River

PENDAHULUAN

Aktivitas masyarakat di sekitar Sungai Tukad Badung yang cukup tinggi menyebabkan adanya penambahan limbah, baik limbah gas, cair maupun padat. Jika limbah tersebut dibuang secara sembarangan maka dapat berdampak pada pencemaran badan air. tingkat pencemaran oleh logam berat ditentukan oleh distribusi dan bioavailabilitasnya di lingkungan perairan tersebut. Distribusi dan bioavailabilitas logam di lingkungan perairan dipengaruhi oleh bentuk dan jenis perikatan logam tersebut. Sedimen, memiliki peranan dalam menentukan bentuk serta jenis perikatan logam di lingkungan perairan dimana sedimen merupakan tempat akhir dari senyawa di lingkungan perairan (Werorilangi, 2011).

Sedimen merupakan *sink* dari bahan pencemar yang berasal dari daratan sehingga sedimen dapat digunakan sebagai indikator pencemaran. Beberapa proses bioakumulasi dapat terjadi pada sedimen yaitu melalui mekanisme fisik dan kimia, mekanisme tersebut meliputi proses penyerapan, pengendapan, dan pertukaran ion. Sungai Tukad Badung merupakan sungai utama yang melintasi kabupaten Badung dan Kota Denpasar. Sungai Tukad Badung memiliki beberapa fungsi diantaranya, drainase, irigasi, pariwisata, dan juga air baku. Daerah Aliran Sungai (DAS) Tukad Badung meliputi luas $\pm 37,70$ km² dengan panjang alur 25,17 km (termasuk dalam wilayah administrasi kabupaten Badung dan Denpasar) dengan hulu sungai berada 12 km di sebelah utara kota Denpasar, dan bermuara di Teluk Benoa. Sungai Tukad Badung melintasi 3 kecamatan dan 12 desa dengan jumlah penduduk yang bervariasi. Bagian tengah dari sungai ini dipenuhi dengan perumahan yang cukup padat sedangkan pada bagian hilir digunakan untuk *estuary dam* jumlah pemukiman agak berkurang (Kementerian Lingkungan Hidup, 2011).

Sebagai sungai yang melintasi daerah perkotaan sungai Tukad Badung telah mengalami pencemaran oleh limbah baik yang berasal dari aktivitas rumah tangga, perkantoran rumah sakit, industri maupun perdagangan. Selain menyebabkan pencemaran terhadap badan air, limbah tersebut juga menimbulkan adanya sedimentasi yang mengakibatkan berkurangnya kapasitas alur. Indikasi yang sangat mudah diamati

adalah terbentuknya delta di beberapa tempat dan hampir sepanjang sungai (Ningsih, 2002). Dengan adanya permasalahan sedimentasi tersebut, memungkinkan logam-logam berat dan pencemaran lainnya akan terakumulasi semakin banyak. Ningsih (2002) melaporkan bahwa kandungan konsentrasi total logam Pb dalam sedimen di daerah aliran sungai tukad Badung yaitu dari hulu sampai hilir sebesar 15,9912 sampai 45,6710 mg/kg sedangkan konsentrasi total logam untuk Cu sebesar 55,3252 sampai 82,7244 mg/kg.

Selain konsentrasi total logam yang berada di lingkungan perairan Sungai Tukad Badung, konsentrasi logam yang tersedia secara biologis (*bioavailability*) juga sangat berpengaruh dalam menentukan penilaian dampak berbahaya (*risk assessment*) dari logam terhadap kehidupan biota dan ekosistem di perairan sungai Tukad Badung (Werorilangi dkk, 2011). Sesuai dengan latar belakang tersebut, maka penelitian mengenai ketersediaan jenis logam pada sedimen secara biologis dapat terserap oleh biota di perairan sungai Tukad Badung dan sekitarnya menjadi sangat penting dilakukan, juga karena penelitian tentang fraksi logam yang tersedia secara biologis (*bioavailable*) di perairan sungai Tukad Badung belum pernah dilakukan sebelumnya.

MATERI DAN METODE

Bahan

Bahan yang diperlukan dalam penelitian ini antara lain: sampel sedimen, air sungai Tukad Badung yang diambil 3 sampel pada daerah hulu, tengah dan muara sungai, sehingga total sampel adalah 9. Pada tiap lokasi pengambilan sampel ditetapkan tiga titik pengambilan sampel yaitu: sedimen di sebelah kanan sungai, di sebelah kiri sungai dan di tengah-tengah sungai. Selanjutnya sampel sedimen dari tiga titik tersebut dijadikan satu. Sedangkan bahan-bahan kimia yang digunakan adalah asam nitrat (HNO₃), Pb(NO₃)₂.7H₂O, CuSO₄.5H₂O, asam klorida (HCl), asam asetat (CH₃COOH), NH₂OH.HCl 0,1 M, peroksida (H₂O₂), amonium asetat (CH₃COONH₄) dan aquades. Semua zat kimia, tersebut memiliki derajat kemurnian pro analisis.

Peralatan

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah: labu ukur, pipet volume, pipet tetes, gelas ukur, gelas beker, erlenmeyer, botol semprot, *shaker*, kertas saring, mortar, cawan porselen, kaca arloji, ayakan 63 μ m, sendok polietilen, penangas air, pengas listrik (*hotplate*), oven, neraca analitik, *ultrasonic bath*, dan *atomic absorption spektrofotometer* (AAS).

Cara Kerja

Pengambilan Sampel Sedimen

Pengambilan sampel sedimen dilakukan secara acak di daerah aliran Sungai Tukad Badung yaitu dari hulu, tengah dan muara. Masing-masing diambil 3 sampel pada daerah hulu, tengah dan muara sungai, sehingga total sampel adalah 9. Pada tiap lokasi pengambilan sampel ditetapkan tiga titik pengambilan sampel yaitu: sedimen disebalah kanan sungai, di sebelah kiri sungai dan di tengah-tengah sungai. Selanjutnya sampel sedimen dari tiga titik tersebut dijadikan satu.

Sampel yang diambil adalah sedimen permukaan dengan kedalaman 0-10 cm. Sampel ditampung dalam kantong plastik polietilen dan diikat erat-erat hingga tidak terjadi pertukaran udara kemudian kantong plastik tersebut di masukkan ke dalam kotak es. pH air sungai juga diukur pada saat pengambilan sampel.

Perlakuan Sampel Sedimen

Butiran sedimen yang bercampur dengan air diendapkan selama satu hari. Selanjutnya carian yang jernih didekantasi dan endapan tersebut dikeringkan dalam oven hingga diperoleh berat konstan. Sedimen yang telah kering digerus, kemudian disimpan dalam botol kering, kemudian sampel sedimen diayak menggunakan ayakan 63 μ m.

Penentuan Kosentrasi Pb dan Cu Total pada Sampel Sedimen

Satu gram sampel sedimen dilarutkan dengan 10 mL *reverse aquaregia* (campuran HNO₃ dan HCl dengan perbandingan 3:1). Selanjutnya, campuran didigesti dengan *ultrasonic bath* pada suhu 60°C selama 45 menit kemudian dipanaskan dengan *hotplate* pada suhu 140°C selama 45 menit. Larutan yang diperoleh di saring dan diambil filtratnya, kemudian diencerkan sampai volume 50 mL dengan aquades. Larutan yang diperoleh dengan AAS pada panjang gelombang 217 nm

untuk logam Pb dan 324,7 nm untuk logam Cu (Siaka *et al.*, 2006)

Ekstraksi Bertahap

Fraksi I (Fraksi EFLE)

Satu gram sampel sedimen ditambahkan 40 mL CH₃COOH 0,1 M. kemudian, campuran digojog selama 2 jam. selanjutnya campuran sampel disentrifugasi dengan kecepatan 4000 rpm selama 10 menit. Bagian cair didekantasi dan diencerkan dengan aquades sampai 50 mL. Larutan tersebut kemudian diukur absorbansinya dengan AAS untuk Pb dan Cu pada panjang gelombang masing-masing 217 nm dan 324,7 nm. Residu yang dihasilkan digunakan untuk ekstraksi tahap berikutnya.

Fraksi II (Fraksi Mn dan Fe Oksida)

Residu fraksi I ditambahkan dengan NH₂OH.HCl 0,1 M dan campuran diatur keasamannya sampai pH 2 dengan menambahkan asam nitrat. Selanjutnya campuran digojog selama 2 jam, kemudian campuran tersebut di sentrifugasi pada kecepatan 400 rpm selama 10 menit. Bagian cair pada campuran didekantasi dan diencerkan dengan aquades sampai volume 50 mL. Larutan tersebut kemudian diukur absorbansinya dengan AAS untuk Pb dan Cu pada panjang gelombang masing-masing 217 nm dan 324,7 nm. Residu yang dihasilkan digunakan untuk ekstraksi tahap berikutnya.

Fraksi III (Fraksi Organik dan Sulfida)

Residu fraksi II ditambahkan 10 mL H₂O₂ 8,8 M, kemudian campuran sampel didiamkan selama 1 jam pada suhu ruang dan sesekali dikocok. Selanjutnya campuran dipanaskan pada suhu 85°C selama 1 jam dalam penangas air, campuran kemudian didinginkan dan ditambahkan 20 mL CH₃COONH₄ 1 M dan campuran diatur keasamannya sampai pH 2 dengan menambahkan asam nitrat. Selanjutnya campuran sampel disentrifugasi dengan kecepatan 4000 rpm selama 10 menit. Bagian cair didekantasi dan diencerkan dengan aquades sampai 50 mL. Larutan tersebut kemudian diukur absorbansinya dengan AAS untuk Pb dan Cu pada panjang gelombang masing-masing 217 nm dan 324,7 nm. Residu yang dihasilkan digunakan untuk ekstraksi tahap berikutnya.

Fraksi IV (Fraksi Resistant)

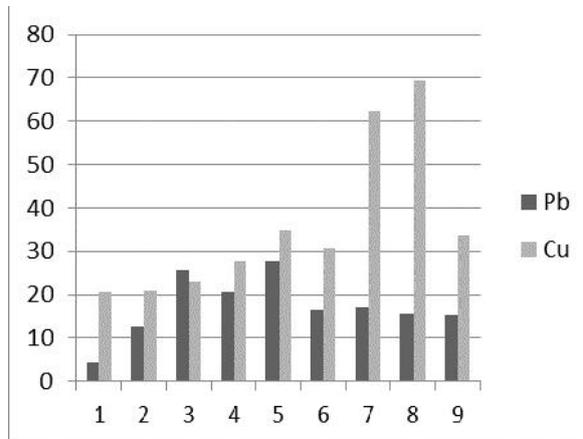
Residu fraksi III dicuci dengan 10 mL aquades, selanjutnya campuran yang telah dicuci

di tambahkan dengan 10 mL *reverse aquaregia* campuran sampel kemudian didigesti dengan *ultrasonic bath* pada suhu 60°C selama 45 menit dan dipanaskan dengan hotplate pada suhu 140 oC selama 45 menit. Selanjutnya campuran sampel disentrifugasi dengan kecepatan 4000 rpm selama 10 menit. Bagian cair di dekantasi dan diencerkan dengan aquades sampai 50 mL. Larutan tersebut kemudian diukur absorbansinya dengan AAS untuk Pb dan Cu pada panjang gelombang masing-masing 217 nm dan 324,7 nm.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Penentuan Kosentrasi Logam Pb dan Cu Total dalam Sedimen

Kosentrasi logam Pb dan Cu total dalam sampel sedimen dapat dilihat pada Tabel 1, hasil penelitian menunjukkan bahwa logam Pb pada sedimen di sepanjang aliran sungai Tukad Badung berkisar 4,2669-27,9171 mg/kg dan ini menunjukkan bahwa sampel sedimen terindikasi belum tercemar logam Pb karena kadarnya masih dibawah ambang batas yang diperbolehkan yaitu 36 mg/kg berat kering (*Sediment Quality Guidline*, 2003), sedangkan kadar logam Cu berkisar 20,5240-69,3782 mg/kg. Kadar logam Cu dalam sedimen yang terletak pada lokasi 8 (muara sungai Tukad Badung) yaitu sebesar 69,3782 mg/kg sudah terindikasi tercemar logam Cu karena kadarnya melebihi ambang batas yang terdapat pada sedimen yaitu 65 mg/kg (ANZECC ISQG-Low, 2000).



Gambar 1. Diagram kadar logam Pb dan Cu dalam sedimen

Hasil Ekstraksi Bertahap

Berdasarkan jenis pereaksi yang digunakan setiap tahapan ekstraksi (fraksi) diperoleh logam Pb dan Cu seperti penjelasan berikut:

Fraksi EFLE (easily, freely, leachable, dan exchangeable)

Pada fraksi ini digunakan CH₃COOH untuk mengekstraksi logam-logam karbonat, penggunaan asam asetat pada fraksi ini berlangsung supaya logam berat Pb dan Cu yang terikat dalam bentuk karbonat dapat larut tanpa merusak spesi lain yang terdapat dalam sedimen (Tessier *et al*, 1979), reaksi yang terjadi secara umum adalah :



Tabel 1. Kosentrasi logam Pb dan Cu total dalam sampel sedimen

Sampel	Lokasi	Kadar (mg/kg)	
		Pb	Cu
1	Depan Jembatan Sading	4,2669	20,5240
2	Belakang Jembatan Sading	12,5622	20,8071
3	Grenkori	25,6055	22,7729
4	Kampung Jawa	20,4924	27,6770
5	Pekambangan	27,9171	34,7473
6	Depan Imam Bonjol Residence	16,4549	30,7744
7	Muara Sungai Tukad Badung (Waduk Bagian Depan)	17,0990	62,2223
8	Muara Sungai Tukad Badung (Waduk Bagian Belakang)	15,3939	69,3782
9	Muara Sungai Tukad Badung (dekat hutan mangrove)	15,1229	33,4828

Dengan L^{2+} adalah logam target. Fraksi *bioavailable* logam Pb pada fraksi EFLE berkisar 10,55 - 69,29% dan Cu berkisar sebesar 18,39%. Pada fraksi ini menunjukkan banyaknya logam Pb dan Cu yang berikatan dengan karbonat.

Fraksi Mn dan Fe Oksida

Fraksi ini menggunakan pereaksi hidroksilamin hidroklorida yang bertujuan untuk mengekstrak logam-logam yang secara potensial dapat di reduksi atau dapat terikat dengan lapisan oksida Mn/Fe (Tessier *et al.*, 1979). Fraksi oksida logam Pb berkisar 9,36 - 40,86% dan untuk fraksi Fe/Mn oksida logam Cu berkisar 2,19 - 18,00%. Logam Pb dan Cu pada fraksi ini mudah direduksi oleh asam sehingga logam ini banyak ditemukan berikatan dengan Fe/Mn oksida. (Gasparatos, *et al.*, 2005)

Fraksi Organik Sulfida

Logam-logam yang terikat dengan materi organik atau dalam bentuk sulfida dilepaskan dengan kondisi teroksidasi. Oksidator yang digunakan pada penelitian ini adalah hidrogen peroksida (H_2O_2), ikatan logam dengan materi

organik dan sulfida dapat dilepaskan dengan kondisi oksidasi. Suatu proses oksidasi biasanya digunakan untuk leaching logam yang terikat dengan fasa organik. Pada umumnya hidrogen peroksida digunakan dengan pemanasan medium $85^\circ C$ selama beberapa jam yang bertujuan untuk melarutkan materi organik dimana reagen akan mengekstraksi penuh pada materi organik, sedangkan reaksi sangat kecil pada ikatan dengan silika. Fraksi logam Pb sebagai fraksi organik sulfida berkisar 9,83-52,81% dan untuk logam Cu berkisar 39,85 - 70,61%. Pada fraksi ini logam Pb dan Cu berikatan dengan bahan organik.

Fraksi Resistant

Pada fraksi ini menggunakan *reverse aquaregia* yang bertujuan untuk mereduksi semua jejak logam yang terdapat dalam sedimen (fraksi sisa). Senyawa dalam fraksi ini tergolong *non available* karena stabil dan terikat kuat dengan mineral-mineral dalam sedimen. Logam Pb terekstraksi pada fraksi resistant berkisar 0 - 30,27% dan logam Cu berkisar 15,60 - 44,34%.

Tabel 2. Persentase Logam Pb dan Cu yang Terekstraksi

Sampel	Logam	Fraksi 1 (%)	Fraksi 2 (%)	Fraksi 3 (%)	Fraksi 4 (%)
1	Pb	69,29	9,38	20,53	Td
	Cu	Td	18,00	39,85	44,34
2	Pb	43,45	40,86	39,72	Td
	Cu	Td	14,25	40,16	42,80
3	Pb	45,43	9,37	15,27	Td
	Cu	Td	15,79	46,65	37,26
4	Pb	42,18	16,05	43,56	3,22
	Cu	Td	17,22	42,61	40,01
5	Pb	30,25	18,46	48,93	4,41
	Cu	18,39	9,16	47,99	21,75
6	Pb	30,22	20,85	41,68	10,68
	Cu	4,65	14,38	48,85	33,52
7	Pb	36,22	10,38	25,46	25,28
	Cu	6,47	10,54	45,64	33,78
8	Pb	40,70	20,61	9,83	30,27
	Cu	Td	14,18	59,54	15,60
9	Pb	10,55	21,04	52,81	20,65
	Cu	td	2,19	70,62	26,27

SIMPULAN DAN SARAN

Simpulan

Berdasarkan penelitian yang sudah dilakukan dapat disimpulkan sebagai berikut :

1. Konsentrasi logam Pb dan Cu total dalam sedimen sungai Tukad Badung berturut-turut sebesar 4,2669 - 27,9171 mg/kg dan 20,5240 - 69,3782 mg/kg. Kedua logam tersebut yang ada di sedimen sungai Tukad Badung berada dibawah ambang batas kecuali logam Cu yang terdapat dalam sedimen sungai Tukad Badung pada lokasi daerah muara sungai Tukad Badung.
2. Spesiasi Logam Pb melalui ekstraksi bertahap memberikan hasil dimana fraksi *bioavailable* yaitu fraksi EFLE berkisar 1,5952 - 11,6315mg/kg, fraksi Fe/Mn oksida berkisar 0,4001 - 6,7680mg/kg, fraksi organik-sulfida 8,1790 - 41,5756 mg/kg sedangkan fraksi *resistant* berkisar 0,8759 -13,6600 mg/kg.
3. Spesiasi logam Cu melalui ekstraksi bertahap memberikan hasil dimana fraksi *bioavailable* yaitu fraksi EFLE berkisar tidak terdeteksi - 6,3527 mg/kg, fraksi Fe/Mn oksida berkisar 0,7331 - 9,9033 mg/kg, fraksi organik-sulfida 8,1790 - 41,5756 mg/kg sedangkan fraksi *resistant* berkisar 7,5138 - 21,0200 mg/kg.
4. Tingkat *bioavailable* dan berpotensi *bioavailabel* logam Pb dalam sedimen di sungai Tukad Badung berkisar antara 9 – 70% dan Cu dari tidak terdeteksi hingga 18%, sedangkan logam Pb dan Cu yang non *bioavailable* berkisar antara 0 hingga 30% untuk logam Pb dan 15 – 44% untuk logam Cu.

Saran

Saran yang dapat diberikan dari penelitian ini adalah perlu adanya penerapan metode yang digunakan dalam penelitian ini untuk logam-logam lainnya dalam sedimen yang berasal dari berbagai perairan di Bali lainnya.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada seluruh staff UPT. Laboratorium Analitik Universitas Udayana dalam membantu kelancaran penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- Kementrian Lingkungan Hidup., 2011, *Pemantauan Kualitas Air Sungai 33 Provinsi*, Laporan Pelaksanaan Kegiatan
- Gasparatos, D.,C. Haidouti, Adrinopoulus, and O, Areta, 2005, Chemical Speciation and Bioavailability of Cu, Zn, and Pb in Soil from The National Garden og Athens, Greece, *Proceedings : International Conference on Environtmental Science and Technology*, Rhodes Island, Greece, 1-3 September 2005
- Ningsih, P.K.A., 2002, Distribusi Timbal (Pb) dan Tembaga (Cu) pada Sedimen di Daerah Aliran Sungai Badung, *Skripsi*, Universitas Udayana, Bukit Jimbaran
- Tessier, A., Cambell, P.G.C.and Bission M, 1979, Sequential Extraction Procedure for The Speciation of Trace Metals, *Anal. Chem*, 51 (7) : 844-851
- Vojtekova, V., Mackovych, D., Krakovska, E., Remetoiva, D., and Tomko, J., 2003, Single and Sequential Extraction for Element Fraction of Sediment Samples, *Chem. PAP.*, 57 (3) : 179-184
- Werorilangi, S., Tahir, A., Noor, A, dan Samawi, M.F., 2011, *Distribusi dan Spesiasi Timbal (Pb) dan Cadmium (Cd) di Sedimen Pantai Kota Makassar*, Fakultas MIPA Universitas Hasanuddin, Makassar