

SEQUENTIAL EXTRACTION UNTUK PENENTUAN BIOAVAILABILITAS LOGAM Co DAN Ni DALAM SEDIMEN DI KAWASAN PERAIRAN PELABUHAN BENOA DENPASAR BALI

Yulius Leo Adeputra, Emmy Sahara, dan A. A. I. A. M. Laksmiwati

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Udayana, Bukit Jimbaran, Bali

Email : leoputra@gmail.com

ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan untuk menentukan konsentrasi logam Co dan Ni total dilanjutkan dengan penentuan fraksi berbagai bentuk spesies dan bioavailabilitas kedua logam tersebut dalam sedimen di kawasan perairan pelabuhan Benoa Denpasar Bali. Penentuan bioavailabilitas logam Co dan Ni dilakukan dengan menggunakan metode ekstraksi bertahap. Konsentrasi logam Co dan Ni total yang didapatkan dalam sedimen di Pelabuhan Benoa yaitu 27,2484 mg/Kg dan 41,9458 mg/Kg. Spesiasi logam Co dan Ni dalam sedimen adalah berturut-turut fraksi EFLE sebesar 29,83% dan 55,68%, fraksi Fe/Mn oksida sebesar 4,04% dan 6,40%, fraksi organik-sulfida sebesar 13,72% dan tak terdeteksi, serta fraksi *resistant* sebesar 46,15% dan 38,14%. Bioavailabilitas logam Co dan Ni dalam sedimen di pelabuhan Benoa berturut-turut sebesar 12,9653 mg/Kg dan 23,3565 mg/Kg.

Kata kunci : spesiasi, bioavailabilitas, logam Co, Ni, sedimen, Pelabuhan Benoa

ABSTRACT

This research was aimed to establish the total concentrations of Ni and Co and then to determine the fractions of various species of the two metals in the sediments. The bioavailability of Co and Ni was determined using sequential extraction technique. The total concentrations of Co and Ni obtained in the sediment were 27.2484 mg/Kg and 41.9458 mg/Kg, respectively. The speciation of Co and Ni found the sediment were 29.83% and 55.86 % in the EFLE fraction; 4.04% and 6.40% in the fraction of Fe / Mn oxides; 13.72 % Co and Ni not detectable in the organic-sulfide fractions; 46.15% and 38.14% in the resistant fraction. Therefore the bioavailability of Co and Ni obtained in the Benoa Port sediment were of 12.9653mg/Kg and 23.3565 mg/Kg respectively.

Keywords : speciation, bioavailability, metals Co, Ni, sediment, Port of Benoa

PENDAHULUAN

Sumber keberadaan logam berat di perairan laut dapat berasal dari kegiatan pertambangan, limbah rumah tangga, buangan industri dan aliran pertanian (Connel dan Miller, 1995). Logam-logam tersebut sebagiannya akan diendapkan sebagai sedimen sedangkan sebagiannya lagi akan terlarut dalam air (Donnel, *et al*, 1985).

Umumnya logam-logam berat yang terendapkan dalam sedimen tidak terlalu berbahaya bagi makhluk hidup perairan, tetapi adanya keadaan perairan yang dinamis seperti perubahan

pH akan menyebabkan logam-logam yang terendapkan dalam sedimen terionisasi ke perairan. Apabila logam berat ini berada dalam perairan dalam jumlah yang berlebih maka dapat menjadi bahan pencemar dan dapat memberi efek toksik bagi organisme (Connel and Miller, 1995).

Pencemaran logam berat Co di lingkungan merupakan masalah besar yang tengah di hadapi dunia saat ini. Perkembangan industri kaleng minuman dan industri magnet yang begitu pesat memberikan dampak terhadap pencemaran logam kobalt di lingkungan (Jayakumar, 2009). Pencemaran logam nikel di perairan dapat

bersumber dari limbah industri pelapisan nikel (*electroplating*), pencucian dinding kapal, industri kertas, industri pupuk dan industri baja serta limbah rumah tangga dan pupuk pertanian. Menurut Waldichuk (1974) batas kadar normal logam kobalt di perairan laut sebesar 0,05 ppb sedangkan untuk kadar normal logam nikel di perairan laut adalah 2 ppb.

Aktivitas pelabuhan dapat menjadi salah satu sumber pencemaran logam berat di perairan dan sekitarnya. Dari sebuah studi yang dilakukan di sekitar perairan Bali diketahui bahwa kawasan Pelabuhan Benoa merupakan kawasan dengan perairan yang paling tercemar dibandingkan dengan pantai-pantai di Bali lainnya. (Dharma Putra, 2010).

Melalui spesiasi dan bioavailabilitas, tingkat pencemaran logam serta efek toksik logam berat dapat ditentukan (Pascoli, 1999). Spesiasi dilakukan dengan menentukan konsentrasi suatu unsur serta fraksinasinya yang berfungsi sebagai indikator pencemaran di suatu wilayah (Pascoli, 1999) sedangkan bioavailabilitas berkaitan dengan jumlah logam yang dapat diserap oleh biota laut (Bernard and Neff, 2001).

Suatu penelitian mengenai penentuan konsentrasi logam melalui ekstraksi bertahap di kawasan perairan Benoa, ditemukan berbagai macam logam berat diantaranya logam Cu yang paling banyak terikat pada fase organik (Cahyadi, 2000).

Sampai sejauh ini belum ada laporan mengenai konsentrasi logam Co dan Ni total begitu pula mengenai spesiasinya dalam sedimen di Pelabuhan Benoa. Dengan demikian perlu dilakukan penelitian untuk menentukan konsentrasi Co dan Ni total, konsentrasi berbagai bentuk ikatannya dan bioavailabilitas kedua logam dalam sedimen di kawasan Pelabuhan Benoa.

MATERI DAN METODE

Bahan

Sampel sedimen di Pelabuhan Benoa, $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$, HNO_3 , CH_3COOH , HCl , H_2O_2 , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, dan aquades.

Peralatan

Ayakan 63 μm , *ultrasonic bath*, penggojog listrik, peralatan gelas, pipet volume, pipet ukur, pipet tetes, mortar, kertas saring, corong, neraca analitik, penangas air, pemanas listrik, kantong plastik, sentrifugasi, pH meter, Spektrofotometer Serapan Atom (AAS).

Cara Kerja

Lokasi Pengambilan Sampel

Pengambilan sampel dilakukan di lima titik di sekitar kawasan tempat berlabuh kapal di Pelabuhan Benoa, Denpasar, Bali dengan titik koordinat yaitu :

Titik I : $8^\circ44'41.0''\text{LS } 115^\circ12'41.1''\text{BT}$

Titik II : $8^\circ44'40.8''\text{LS } 115^\circ12'39.0''\text{BT}$

Titik III: $8^\circ44'41.7''\text{LS } 115^\circ12'38.0''\text{BT}$

Titik IV: $8^\circ44'43.5''\text{LS } 115^\circ12'38.7''\text{BT}$

Titik V : $8^\circ44'43.7''\text{LS } 115^\circ12'40.4''\text{BT}$

Pengambilan Sampel Sedimen

Sampel sedimen sebanyak 500 gram diambil dengan kedalaman ± 10 cm. Selanjutnya sampel yang telah diambil di simpan dalam kantong plastik dan dibawa ke laboratorium.

Preparasi Sampel

Sampel sedimen dikeringkan dahulu dalam oven dengan suhu 60°C hingga kering dan massanya konstan. Kemudian sampel yang telah dikeringkan digerus dan selanjutnya diayak dengan ayakan 63 μm hingga diperoleh sedimen kering halus dengan ukuran kurang dari 63 μm . Sampel ini selanjutnya disimpan dalam botol plastik untuk analisis selanjutnya.

Pembuatan Kurva Kalibrasi

Larutan standar Co dengan variasi konsentrasi 2; 4; 6; 8; dan 10 mg/L dan larutan standar Ni 4; 6; 8; 10; 12 mg/L dibuat dengan memipet masing-masing sebanyak 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; dan 10 mL Co 100 mg/L serta 4; 6; 8; 10; 12 mL Ni 100 mg/L yang diencerkan dengan HNO_3 0,01 M dalam labu ukur 100 mL sampai tanda batas. Selanjutnya larutan diukur absorbansinya pada panjang gelombang 240,7 nm untuk logam Co dan 232,0 nm untuk logam Ni sehingga dapat dibuat kurva kalibrasi untuk larutan Co dan Ni.

Penentuan Konsentrasi Logam Co dan Ni total

Ditimbang sebanyak 1 gram sedimen dan dimasukkan kedalam Erlenmeyer yang berisi asam asetat (HNO_3). Sampel ditambahkan larutan *aqua regia* 10 mL kemudian dimasukkan dalam *ultrasonic bath* pada suhu 100°C selama 45 menit untuk didigesti. Pemisahan campuran dan sisa padatan dilakukan dengan sentrifugasi selama 15 menit dan kecepatan 4000 rpm. Larutan kemudian disaring dan filtratnya diencerkan dalam labu ukur 25 mL dengan akuades. Larutan yang diperoleh diukur absorbansinya pada panjang gelombang 240,7 nm untuk Co dan 232,0 nm untuk Ni.

Spesiiasi logam Co dan Ni dalam sedimen

a. Ekstraksi Tahap I (Penentuan Fraksi EFLE)

Ditimbang 1 gram sedimen kering dan dimasukkan dalam tabung ekstraksi. Sebelum digojog selama 2 jam, dilakukan pemisahan antara cairan dan sisa padatan dengan sentrifugasi pada kecepatan 4000 rpm selama 10 menit. Selanjutnya dilakukan pemisahan antara cairan dan padatan. Filtrat yang diperoleh diencerkan dengan akuades dalam labu ukur 50 mL. Untuk mengetahui absorbansi dari Co dan Ni maka dilakukan pengukuran menggunakan alat AAS. Sisa padatan digunakan untuk ekstraksi tahap II (Davidson, et al, 1994).

b. Ekstraksi Tahap II (Fraksi Co-Fe/Mn-Oksida dan Ni-Fe/Mn-Oksida)

Sisa padatan dari tahap I ditambahkan 40 mL Hidroksilamin 0,1 M yang telah ditambahkan asam nitrat sampai pH 2. Campuran digojog selama 2 jam. Cairan dan sisa padatan dipisahkan dengan sentrifugasi selama 10 menit dan kecepatan 4000rpm. Larutan kemudian disaring dan filtratnya diencerkan dalam labu ukur 50 mL dan diukur absorbansinya dengan alat AAS. Sisa padatan digunakan untuk ekstraksi tahap III. (Davidson, et al, 1994).

c. Ekstraksi Tahap III (Fraksi Co-Organik, Ni-Organik dan sulfida)

Secara perlahan-lahan 10 mL H_2O_2 8,8 M ditambahkan dalam sisa padatan yang diperoleh dari tahap II. Campuran ini didiamkan selama 1 jam dalam suhu ruangan. Kemudian campuran dipanaskan dengan penangas air selama 1 jam dan suhu 85°C . Setelah pemanasan selesai, ditambahkan lagi 10 mL H_2O_2 8,8 M dan kembali dipanaskan pada waktu dan suhu yang sama. Selanjutnya campuran ditambahkan $\text{CH}_3\text{COONH}_4$

1 M yang telah ditambahkan asam nitrat hingga campuran berada pada pH 2. Campuran disaring, filtrat diencerkan dalam labu ukur 100mL dengan akuades dan sisa padatan digunakan untuk ekstraksi tahap IV. Larutan diukur absorbansinya dengan alat AAS (Davidson, et al, 1994).

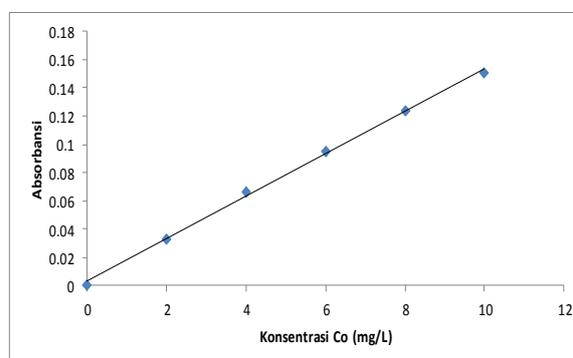
d. Ekstraksi Tahap IV (Penentuan Fraksi Co-resistant dan Ni-resistant)

Tahapan pada ekstraksi tahap IV menggunakan prosedur kerja yang sama dengan penentuan konsentrasi total. Sisa padatan tahap III digunakan untuk penentuan fraksi sisanya

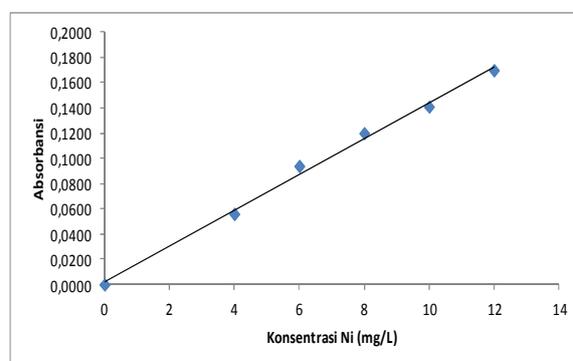
HASIL DAN PEMBAHASAN

Pembuatan Kurva Kalibrasi

Kedua kurva kalibrasi di atas memiliki persamaan garis regresi linear untuk masing-masing logam yaitu untuk Co persamaan regresi linearnya $y = 0,0151x + 0,0027$ dengan koefisien regresi sebesar 0,9984 dan untuk Ni persamaan regresi linearnya $y = 0,0142x + 0,0022$ dengan koefisien regresi sebesar 0,9951.



Gambar 1. Kurva Kalibrasi untuk Logam Co



Gambar 2. Kurva Kalibrasi untuk Logam Ni

Tabel 1. Konsentrasi Logam Co dan Ni Total

Ulangan	Absorbansi Co	Konsentrasi Co (mg/Kg)	Absorbansi Ni	Konsentrasi Ni (mg/kg)
1	0,0170	23,971	0,0240	38,2537
2	0,0207	29,6424	0,0267	42,9033
3	0,0200	28,5057	0,0277	44,6805
	Rata-rata	27,2484 ± 3,2128	Rata-rata	41,9458 ± 3,3187

Kedua kurva kalibrasi di atas memiliki persamaan garis regresi linear untuk masing-masing logam yaitu untuk Co persamaan regresi linearnya $y = 0,0151x + 0,0027$ dengan koefisien regresi sebesar 0,9984 dan untuk Ni persamaan regresi linearnya $y = 0,0142x + 0,0022$ dengan koefisien regresi sebesar 0,9951.

Konsentrasi Logam Co dan Ni Total dalam Sampel Sedimen

Konsentrasi Co dan Ni total dalam sedimen dapat diketahui dengan memasukan nilai absorbansi yang terukur kedalam persamaan regresi linear sehingga diperoleh konsentrasi logam dalam sedimen. Hasil perhitungan konsentrasi Co dan Ni total selengkapnya ditampilkan pada Tabel 1.

Berdasarkan Tabel 1 dapat dilihat bahwa kandungan logam kobalt dan nikel yang terdapat dalam sedimen di Pelabuhan Benoa berturut-turut sebesar 27,2484 mg/Kg dan 41,9458 mg/Kg.

Hingga saat ini belum dijumpai laporan mengenai konsentrasi logam Co dan Ni dalam sedimen di Pelabuhan Benoa. Namun demikian, sebuah penelitian oleh Rochyatun, et al, (2003) menemukan bahwa kadar Ni dalam sedimen di perairan Kalimantan Timur yaitu sebesar 25,608 mg/kg. Kadar ini jauh lebih tinggi dari kadar normal Ni dalam sedimen yaitu sebesar 0,001 mg/kg (Everaarts, et al, 1980). Konsentrasi logam dalam suatu sedimen bisa puluhan bahkan ratusan kali dari konsentrasinya di air. Dalam keadaan normal, kadar logam Co dalam air laut sebesar 0,05 ppb (Waldichuck, 1974) dan kadar logam Ni sebesar 2 ppb (Waldichuck, 1974). Berdasarkan Keputusan Menteri Negara Lingkungan Hidup No 51 Tahun 2004 tentang baku mutu air laut, diketahui bahwa nilai ambang batas logam nikel untuk perairan laut yaitu 0,05 mg/L.

Spesiasi dan Bioavailabilitas Logam Co dan Ni dalam Sedimen

Ekstraksi bertahap (*Sequential Extraction Technique*) memungkinkan penentuan fraksi logam dalam berbagai bentuk ikatan kimianya diantaranya fraksi EFLE (*easily, freely, leachable, and exchangeable*), *acid reducible* (Fe/Mn-Oksida), *oxidisable organic* (Organik dan Sulfida) dan *resistant* (sisa). Kemudian, dengan mengetahui fraksi-fraksi tersebut dapat ditentukan fraksi *bioavailable* dan fraksi *non-bioavailable* (*resistant*).

Untuk memperoleh persentase Co dan Ni terekstraksi maka konsentrasi Co dan Ni (mg/kg) yang didapatkan dari masing-masing ekstraksi bertahap dibagi dengan konsentrasi Co dan Ni total kemudian dikalikan 100 persen. Konsentrasi dan persentase logam Co dan Ni yang terekstraksi dengan ekstraksi bertahap dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2 menunjukkan bahwa kandungan logam Co dan Ni yang terikat pada fraksi EFLE berturut-turut sebesar 8,1277 mg/Kg dan 23,3565 mg/Kg. Hal ini mengindikasikan logam yang ada dalam fraksi ini berikatan dengan karbonat sehingga mudah lepas sebagai ion dan dapat dipertukarkan (Okoro, et al., 2012).

Kandungan logam Co dan Ni yang terdapat pada fraksi Fe/Mn-oksida berturut-turut sebesar 1,0995 mg/Kg dan 2,6849 mg/Kg. Hasil ini menunjukkan bahwa asam mampu mereduksi logam-logam yang ada dalam fase ini, sehingga Fe/Mn oksida ditemukan berikatan dengan logam tersebut. Fraksi ini tidak stabil apabila berada dipotensial redoks yang rendah (Gasparatos, et al, 2005).

Tabel 2. Konsentrasi dan Persentase (%) Logam Co dan Ni Terekstraksi dengan Ekstraksi Bertahap

Ekstraksi bertahap (Fraksi)	Logam Co		Logam Ni	
	Konsentrasi Co (mg/Kg)	% Co terekstraksi	Konsentrasi Ni (mg/Kg)	% Ni terekstraksi
EFLE	8,1277	29,83	23,3565	55,68
Fe/Mn oksida	1,0995	4,04	2,6849	6,40
Organik-sulfida	3,7381	13,72	-	-
Resistant	14,2831	52,41	15,9044	37,92
Jumlah	27,2484	100	41,9458	100

Logam Co dalam fraksi organik – sulfida yang ditemukan dalam penelitian ini adalah sebesar 3,7381 mg/Kg dimana pada fraksi ini logam mudah teroksidasi. Dalam fraksi ini logam ditemukan berikatan dengan senyawa organik dan sulfida (Gasparatos, *et al.*, 2005). Kandungan logam Ni yang terdapat di fraksi organik – sulfida sangat kecil konsentrasinya. Hal ini dapat terlihat dari pembacaan alat AAS yang tidak dapat mendeteksi keberadaan logam Ni pada fraksi ini. Pada fraksi organik, polutan logam yang terikat pada tahap ini diasumsikan berada dalam sedimen pada waktu yang lama dan dapat bergerak karena adanya proses dekomposisi. Dalam kondisi oksidasi, degradasi bahan organik dapat menyebabkan pelepasan logam-logam yang terikat pada komponen ini (Okoro, *et al.*, 2012).

Kandungan logam Co dan Ni pada fraksi sisa/ resistant berturut-turut adalah 14,2831 mg/Kg dan 15,9044 mg/Kg. Fase *resistant* berfungsi sebagai alat yang berguna dalam penilaian potensi jangka panjang risiko logam berat atau logam beracun yang masuk dalam lingkungan biosfer. Fase ini memberikan perkiraan dari jumlah maksimum elemen yang berpotensi *mobilisable* terhadap perubahan kondisi lingkungan (Okoro, *et al.*, 2012).

Hasil penjumlahan fraksi EFLE, Fe/Mn-oksida, organik-sulfida merupakan fraksi *bioavailable/ non-resistant*. Dari data di atas dapat diketahui besarnya fraksi *bioavailable* untuk logam Co dan Ni adalah berturut – turut sebesar 12,9653 mg/kg dan 26,0414 mg/kg. Fraksi ini berhubungan dengan logam yang berasal dari aktivitas manusia.

Kekuatan ikatan kimia pada fraksi EFLE < fraksi *acid reducible* (tereduksi asam) < *oxidisable organic* (organik teroksidasi) < *resistant* (sisa), yang mana ikatan kimia yang

terjadi di fraksi ini adalah ikatan kovalen. Kuat lemahnya ikatan kovalen pada setiap fraksi tergantung dari afinitas logam pada permukaan sedimen.

Dari data yang diperoleh di atas, dapat dikatakan bahwa logam Co dalam sedimen didominasi oleh fraksi sisa/*resistant* yaitu 14,2831 mg/kg sedangkan untuk logam Ni dalam sedimen didominasi oleh fraksi EFLE yaitu sebesar 23,3565 mg/kg.

SIMPULAN DAN SARAN

Simpulan

Konsentrasi logam Co dan Ni total yang didapatkan dalam penelitian ini adalah 27,2484 mg/Kg dan 41,9458 mg/Kg. Hasil spesiasi logam Co dalam sedimen di Pelabuhan Benoa menunjukkan hasil sebagai berikut: fraksi EFLE sebesar 29,83 %, fraksi Fe/Mn-oksida sebesar 4,04 %, fraksi organik – sulfida sebesar 13,72 % dan fraksi sisa/*resistant* sebesar 52,41 %. Hasil spesiasi logam Ni dalam sedimen di Pelabuhan Benoa menunjukkan hasil sebagai berikut: fraksi EFLE sebesar 55,68 %, fraksi Fe/Mn-oksida sebesar 6,40%, fraksi organik – sulfida tak terdeteksi dan fraksi sisa/*resistant* sebesar 37,92%. Bioavailabilitas logam Co dan Ni dalam sedimen di Pelabuhan Benoa berturut-turut sebesar 12,9653 mg/Kg dan 26,0414 mg/Kg.

Saran

Ukuran partikel sedimen sangat mempengaruhi distribusi logam. Oleh karena itu disarankan agar dilakukan penelitian lebih lanjut mengenai spesiasi dan bioavailabilitas terhadap logam Co dan Ni pada berbagai ukuran partikel sedimen di Pelabuhan Benoa.

UCAPAN TERIMA KASIH

Melalui kesempatan ini penulis menyampaikan terima kasih kepada semua pihak yang telah membantu dalam penyelesaian penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- Bernhard, T. and Neff, J., 2001, Metals Bioavailability in the Navy's Tiered Ecological Risk Assessment Process, *Issue Paper*, 1-15, Washington Navy Yard
- Connel, D.W. and Miller, G.J., 1995, *Kimia dan Ekotoksikologi Pencemaran*, UI Press, Jakarta
- Davidson, C.M., Thomas, R.P., McVey, S.E., Perala, R., Littlejohn, D., dan Ure, A.M., 1994, Evaluation of a sequential extraction procedure for the speciation of heavy metals in sediments. *Analytica Chimica Acta*, 291 : 277-286
- Dharma Putra, I K G., Feb. 25., 2010, *Upaya Mengatasi Pencemaran lingkungan*, <http://kgdharmaputra.blogspot.com>. 2 Okt. 2013
- Donnel, J. R., Kaplan, B.M., and Alen, H.E., 1985, Bioavailability of Trace metals in Natural Waters, Aquatic Toxicology and Hazard Assessment, in R.D Cardwell, R. Purdy, R.C Bahner, *American Society for testing and materials*, Philadelphia, 485-501
- Everaats, J.M., 1980, Heavy metals in sediment of the Java Sea. Estuarine and coastal areas of east Java and some deep areas. *Netherland Journal of sea Research* 23 (4) : 403-413
- Fardiaz, S., 1992, *Polusi Air dan Udara*, Penerbit Kanisius, Yogyakarta
- Forstner, U. and Prosi, F., 1979, *Heavy Metal Pollution in Freshwater Ecosystems dalam Biological Aspects of Freshwater Pollution*, Editor O. Ravera Pengamom Press, New York
- Gasparatos, D., C., Haidouti, Adrinopoulus, and Areta, O., 2005, Chemical Speciation and Bioavailability of Cu, Zn, and Pb in Soil from The National Garden of Athens, Greece, *Proceedings : Internasional Conference on Environmental Science and Technology*, Rhodes Island, Greece, 1-3 September 2005
- Jayakumar, 2009, Effect of Different Concentration of Cobalt on Pigment Content of Soybean, *Journal of Department of Botany*, Annamalai of University, India
- Okoro, K. H., Fatoki, O. S., Adekola, F. A., Ximba, B. J., Snyman, R. G., 2012, Review of Sequential Extraction Procedures for Heavy Metals Speciation in Soil and Sediments, *Scientific Reports*, 181
- Pascoli, C., 1999, *Nature Waters and Water Technology*, Italy
- Rochyatun, E., Edward., Rozak, A., 2003, Kandungan Logam Berat Pb, Cd, Zn, Ni, Cr, Mn dan Fe dalam air laut dan sedimen di Perairan Kalimantan Timur, *Jurnal Oseanologi dan Limnologi di Indonesia*, 35 : 51-57
- Waldichuk, M., 1974, *Some biological concern in metals pollution, Dalam "Pollution and physiology of marine organisms"* (VERNBERG & VERNBERG eds.), Acad Press, London, p. 1-45