

KANDUNGAN LOGAM Fe DAN Pb TOTAL DALAM AIR DAN SEDIMEN DI KAWASAN PELABUHAN PADANG BAI SERTA BIOAVAILABILITASNYA

I. E. Suprihatin*, P. B. Limbong, dan N. K. Ariati

Program Studi Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Udayana, Kampus Bukit Jimbaran, Jimbaran, Bali, Indonesia

**Email: eka_suprihatin@unud.ac.id*

ABSTRAK

Pelabuhan Padang Bai yang melayani penyebrangan dari Bali menuju Lombok dan sebaliknya berpotensi mengalami pencemaran akibat aktivitas pelayaran. Salah satu pencemar yang biasa ditemukan adalah logam berat. Konsentrasi logam total yang biasa dilaporkan dalam berbagai artikel tidak memberikan informasi yang akurat mengenai tingkat pencemaran. Untuk itu diperlukan informasi mengenai bioavailabilitas logam agar dapat diketahui informasi mengenai toksisitas logam tersebut. Penelitian ini bertujuan untuk menentukan kandungan logam berat total Fe dan Pb dalam air laut dan sedimen serta bioavailabilitas mereka pada sedimen di perairan Pelabuhan Padang Bai. Preparasi sampel air dilakukan dengan pemanasan sampel pada 140°C selama 45 menit, sedangkan sedimen dengan memanaskan dalam campuran HNO₃ dan HCl (3:1) dalam *ultrasonic bath* pada 60°C selama 45 menit dilanjutkan pemanasan pada 140°C selama 45 menit. Spesiasi untuk menentukan bioavailabilitas dilakukan dengan metode ekstraksi bertahap. Konsentrasi Fe dan Pb dianalisis dengan metode kurva kalibrasi menggunakan Spektrofotometer Serapan Atom. Hasil penelitian menunjukkan bahwa konsentrasi logam total dalam air adalah 0,12-0,18 mg/L untuk logam Fe dan 0,02-0,21 mg/L untuk logam Pb. Sementara konsentrasi Fe dan Pb total dalam sedimen berturut-turut adalah 8314,68-27787,05 mg/kg dan 20,34-31,44 mg/kg. Hasil spesiasi yang diperoleh adalah Fe *bioavailable* tertinggi sebesar 0,03% dan Pb *bioavailable* tertinggi sebesar 8,82%. Logam yang berpotensi *bioavailable* tertinggi sebesar 49,11% untuk logam Fe dan 66,70% untuk logam Pb, sedangkan logam Fe dan Pb yang *non-bioavailable* tertinggi sebesar 67,47% dan 41,02%. Berdasarkan hasil penelitian ini dapat disimpulkan bahwa air dan sedimen perairan di kawasan Pelabuhan Padang Bai telah tercemar oleh logam Pb karena telah melewati ambang batas.

Kata kunci: bioavailabilitas, Fe, Pb, spesiasi

ABSTRACT

Padang Bai Harbour is a port that serves shipping from Bali to Lombok and vice versa. The port is potentially contaminated with heavy metals due to the shipping activities. Total metal concentrations in seawater and sediments do not provide accurate information about the level of pollution. Bioavailability of the metals is needed to indicate the toxicity. This study aims to determine the total heavy metal content of Fe and Pb in seawater and sediments and their bioavailability in sediments of Padang Bai Harbour. Water samples were prepared by heating at 140°C for 45 minutes, while sediment samples were wet-digested using a mixture of HNO₃ and HCl (3:1) in an ultrasonic bath at 60°C for 45 minutes followed by heating at 140°C for 45 minutes. Speciation was conducted by four stages sequential extraction method. The concentration of Fe and Pb were analyzed by calibration curve using Atomic Absorption Spectrophotometry. The results showed that the total metal concentrations of Fe and Pb in water were 0.12-0.18 mg/L and 0.02-0.21 mg/L, respectively, while in the sediments were 8314.68-27787.05 mg/kg and 20.34-31.44 mg/kg, respectively. The speciation obtained the highest bioavailable of Fe and Pb were 0.03% and 8.82%. The highest potentially bioavailable of Fe and Pb were 49.11% and 66.70%, while the highest non-bioavailable Fe and Pb were 67.47% and 41.02%. Based on these results, it can be concluded that the water and sediments in the Padang Bai Harbour area have been polluted by Pb metal because they have exceeded the maximum allowed concentrations.

Keywords: bioavailability, Fe, Pb, speciation

PENDAHULUAN

Pelabuhan Padang Bai merupakan pelabuhan yang melayani penyebrangan kapal dari Bali menuju ke Lombok dan sebaliknya.

Pelabuhan ini merupakan kawasan multifungsi berbagai aktivitas diantaranya pelayaran, kawasan pariwisata, permukiman dan sarana transportasi laut. Pelabuhan merupakan daerah yang sarat dengan aktivitas pelayaran dan

perbaikan kapal yang berpotensi memberikan pencemaran. Pencemaran laut dapat disebabkan oleh 2 faktor yaitu: kondisi alami pada lingkungan laut (keadaan pasang surut, pola arus, kondisi alam, curah hujan yang dapat berpengaruh pada salinitas air laut serta banjir dari sungai yang dapat menyebabkan sedimentasi) dan keadaan musim (kemarau, penghujan, utara, selatan dan dingin) (Sumardi, 1996).

Pada lingkungan perairan, sedimen adalah tempat akhir dari suatu senyawa logam terakumulasi. Sedimen yang mengandung suatu logam dapat berdampak buruk bagi biota pada rantai makanan, namun respon yang tampak pada biota belum tentu berkorelasi positif dengan konsentrasi logam total pada sedimen. Hal ini disebabkan oleh perbedaan spesies logam yang terkait pada fraksi sedimen tertentu yang tersedia (*bioavailable*) dan bisa menimbulkan dampak negatif bagi biota. (Nowierski *et al.*, 2002). Sedimen merupakan pecahan material yang umumnya terjadi karena pelapukan batu-batuan secara kimia dan fisis. Partikel seperti ini mempunyai ukuran besar (boulder) dan yang sangat halus (koloid) dengan bermacam bentuk seperti lonjong, bulat dan persegi (Anasiru, 2006). Di dalam perairan terdapat sedimen, yaitu muara pembuangan (*sink*) dari bahan pencemar yang berasal dari daratan sehingga sedimen dapat digunakan sebagai indikator pencemaran. Logam berat merupakan salah satu bahan pencemar pada perairan.

Logam berat didefinisikan sebagai unsur-unsur kimia yang mempunyai massa jenis $> 5 \text{ g/cm}^3$, diantaranya Besi (Fe) dan Timbal (Pb) (Charlena, 2004). Terdapatnya logam berat dapat mempengaruhi tingkat pencemaran dalam sedimen, yang mana logam berat dapat dengan mudah untuk mengikat bahan organik yang kemudian akan mengendap dalam dasar perairan dan bersatu dengan sedimen, sehingga dalam air kadar logam berat akan lebih rendah dibandingkan dalam sedimen (Harahap, 1991). Kualitas fisik kimia sedimen laut dapat menjadi indikator apakah kualitas perairan di sekitarnya telah tercemar atau belum, baik oleh unsur organik maupun inorganik.

Logam berat yang terlarut di badan perairan dengan konsentrasi tertentu dapat berubah fungsi menjadi sumber racun bagi perairan. Konsentrasi logam yang tinggi pada sedimen belum tentu berpengaruh pada biota laut karena hal ini bergantung dengan tingkat

bioavailabilitas logamnya. Konsentrasi logam total dalam air laut maupun sedimen tidak memberikan informasi yang akurat mengenai tingkat pencemaran. Untuk itu diperlukan informasi mengenai bioavailabilitas logam-logam tersebut bagi biota. Bioavailabilitas adalah ketersediaan sejumlah logam yang bisa diserap oleh biota. Logam berat yang dapat diakumulasi oleh organisme di suatu perairan adalah logam yang *bioavailable* karena merupakan fraksi logam yang bersifat labil (Batley, 1987). Logam berat yang sering ditemukan di perairan diantaranya adalah logam Fe dan Pb.

Keberadaan logam berat di perairan Bali telah dilaporkan oleh beberapa peneliti (Suprihatin *et al.*, 2014; Sumekar *et al.*, 2015; Aryawan *et al.*, 2017). Belum adanya data mengenai kandungan logam Fe dan Pb total dalam sedimen dan air laut di kawasan Pelabuhan Padang Bai dan tingkat bioavailabilitas dari kedua logam tersebut pada sedimen di kawasan Pelabuhan ini, membuat penulis ingin melakukan penelitian mengenai kadar logam Fe dan Pb total pada sedimen dan air laut serta bioavailabilitas kedua logam tersebut dalam sedimen di kawasan Pelabuhan Padang Bai. Artikel ini melaporkan kondisi perairan Pelabuhan Padang Bai ditinjau dari kandungan dan bioavailabilitas Fe dan Pb.

MATERI DAN METODE

Bahan

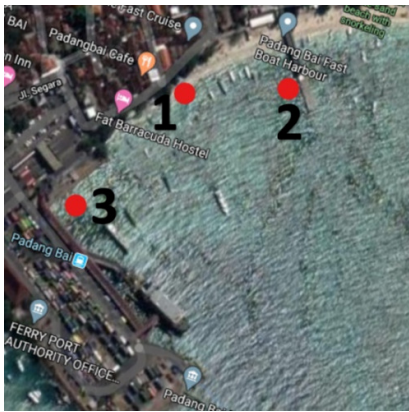
Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain: sampel air dan sedimen yang berasal dari Pelabuhan Padang Bai, aquades, asam nitrat (HNO_3) 65%, asam klorida (HCl) 37%, asam asetat (CH_3COOH), hidroksilamin hidroklorida ($\text{NH}_2\text{OH.HCl}$), hidrogen peroksida (H_2O_2), ammonium asetat ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$), $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ dan $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Peralatan

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain: ayakan $63 \mu\text{m}$, botol polietilen, botol semprot, cawan porselin, *coolbox*, desikator, gelas beaker, gelas ukur, *hot plate*, kantong plastik, kertas saring, labu Erlenmeyer, labu ukur, mortar, neraca analitik, oven, penggojog elektrik (*shaker*), pH meter, pipet tetes, pipet volume, sendok polietilen, *sentrifuge*, tabung ekstraksi, *ultrasonic bath*, dan Spektrofotometer Serapan Atom (SSA) Shimadzu Series AA-7000.

Waktu dan Lokasi Pengambilan Sampel

Pengambilan sampel dilakukan siang hari pada 1 Oktober 2019. Sampel air dan sedimen diambil di Kawasan Pelabuhan Padang Bai pada 3 titik dengan jarak ± 400 m pada setiap titik. Adapun titik koordinat (lihat Gambar 1) dari masing-masing lokasi pengambilan sampel adalah sebagai berikut, titik I (Pesisir): ($8^{\circ}31'54.9''S$ $115^{\circ}30'31.0''E$), titik II (Dermaga Speedboat): ($8^{\circ}31'52.5''S$ $115^{\circ}30'33.9''E$) dan titik III (Dermaga Ferry): ($8^{\circ}31'58.2''S$ $115^{\circ}30'29.9''E$).



Gambar 1. Lokasi Pengambilan Sampel Air dan Sedimen

Cara Kerja

Pengambilan Sampel Air

Sebelum diambil, pH dan temperature serta salinitas air laut diukur *in situ*. Sampel air diambil sebanyak 3 sampel dari masing-masing lokasi, sehingga total sampel adalah 9. Sampling dilakukan pada kedalaman ± 1 meter dari permukaan air dengan jarak sekitar 3-4 meter dari bibir pantai. Sampel air diambil dengan menggunakan botol polietilen sebanyak 500 mL dan diasamkan dengan asam nitrat 1 M sampai pH menjadi 2, kemudian disimpan dalam *coolbox*. Sampel yang diperoleh disimpan selama semalam di dalam *coolbox* dan dilakukan analisis di laboratorium keesokan harinya.

Pengambilan Sampel Sedimen

Sampel sedimen diambil sebanyak 3 sampel dari masing-masing lokasi, sehingga total sampel adalah 9. Sampel diambil dengan menggunakan sendok polietilen pada kedalaman 0-10 cm dari permukaan sedimen dengan jarak sekitar 3-4 meter dari bibir pantai. Sampel selanjutnya ditampung dalam

kantong plastik dan diikat erat, kemudian disimpan dalam *coolbox*. Sampel yang diperoleh disimpan selama semalam di dalam *coolbox* sebelum keesokan harinya dibawa ke laboratorium untuk proses lanjut.

Perlakuan Sampel Sedimen

Sejumlah sampel sedimen dikeringkan dengan oven padatemperatur $105^{\circ}C$ sampai diperoleh massa yang konstan. Selanjutnya sampel kering digerus dan diayak menggunakan ayakan $63 \mu m$. Sampel sedimen yang lolos dari ayakan kemudian disimpan ke dalam botol kering untuk analisis lebih lanjut.

Penentuan Konsentrasi Fe dan Pb Total dalam Sampel Air

Sampel air dipanaskan menggunakan *hotplate* selama 45 menit pada $140^{\circ}C$, kemudian disaring dengan kertas saring, lalu absorbansinya diukur dengan SSA. Logam Fe dengan panjang gelombang $248,3 \text{ nm}$ dan Pb dengan panjang gelombang 217 nm .

Penentuan Konsentrasi Fe dan Pb Total dalam Sampel Sedimen

Satu gram sampel sedimen dilarutkan dengan 10 mL *reverse aquaregia* (campuran HNO_3 dan HCl dengan perbandingan 3:1). Selanjutnya campuran dilakukan digesti menggunakan *ultrasonic bath* selama 45 menit pada $60^{\circ}C$, kemudian dilakukan pemanasan dengan *hotplates* selama 45 menit pada $140^{\circ}C$. Larutan yang diperoleh disaring dan diambil filtratnya, kemudian diencerkan sampai volume 50 mL dengan aquades (Siaka *et al.*, 2006). Selanjutnya, absorbansi kedua logam diukur menggunakan SSA. Logam Fe dengan panjang gelombang $248,3 \text{ nm}$ dan Pb dengan panjang gelombang 217 nm .

Ekstraksi Bertahap

Prosedur ekstraksi bertahap yang digunakan pada penelitian ini didasarkan pada metode yang telah digunakan oleh Davidson *et al* (1998).

Fraksi I (Fraksi *Easily, Freely, Leachable, Exchangeable*)

1 gram sampel sedimen ditambahkan dengan 40 mL CH_3COOH 0,1 M, kemudian selama 2 jam campuran tersebut digojog. Selanjutnya campuran sampel selama 10 menit disentrifugasi dengan kecepatan 4000 rpm.

Supernatan didekantir, kemudian disaring dan selanjutnya diencerkan menggunakan aquades hingga volume 50 mL. Absorbansi larutan tersebut kemudian diukur dengan SSA untuk Fe dan Pb pada panjang gelombang masing-masing 248,3 nm dan 217 nm. Residu yang diperoleh akan digunakan untuk ekstraksi tahap selanjutnya.

Fraksi II (Fraksi Mn dan Fe Oksida)

Kedalam residu fraksi I ditambahkan 40 mL $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 0,1 M dan keasaman campuran diatur sampai pH 2 dengan menambahkan HNO_3 . Selanjutnya selama 2 jam campuran digojog, kemudian disentrifugasi pada kecepatan 4000 rpm selama 10 menit. Supernatan didekantir, kemudian disaring dan selanjutnya diencerkan dengan aquades hingga volume 50 mL. Kemudian diukur absorbansinya seperti diatas. Residu yang diperoleh akan digunakan untuk ekstraksi tahap selanjutnya.

Fraksi III (Fraksi Organik dan Sulfida)

Kedalam residu fraksi II ditambahkan 10 mL H_2O_2 8,8 M, kemudian selama 1 jam campuran sampel didiamkan pada temperatur ruang dan dikocok sesekali. Selanjutnya campuran dipanaskan selama 1 jam pada 85°C dalam penangas air, kemudian didinginkan dan ditambah 20 mL $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 1 M. Campuran yang dihasilkan diatur keasamannya sampai pH 2 dengan menambahkan asam nitrat. Selanjutnya campuran sampel disentrifugasi selama 10 menit dengan kecepatan 4000 rpm. Supernatan didekantir, kemudian disaring dan selanjutnya diencerkan menggunakan aquades hingga volume 50 mL. Absorbansi larutan tersebut kemudian diukur seperti diatas. Residu yang diperoleh akan digunakan untuk ekstraksi tahap selanjutnya.

Fraksi IV (Fraksi Resistant)

Residu fraksi III dicuci dengan 10 mL aquades, ditambah 10 mL *reverse aquaregia*, kemudian didigesti dengan *ultrasonic bath* selama 45 menit pada 60°C dan dipanaskan dengan *hot plate* selama 45 menit pada 140°C . Selanjutnya campuran sampel disentrifugasi selama 10 menit dengan kecepatan 4000 rpm. Supernatan didekantir, kemudian disaring dan selanjutnya diencerkan menggunakan aquades hingga volume 50 mL.

Absorbansi larutan tersebut kemudian diukur seperti diatas.

Analisis Data

Data kandungan logam berat pada air dan sedimen di Kawasan Pelabuhan Padang Bai dianalisis secara deskriptif komperatif yaitu membandingkan data penelitian logam berat dan kualitas di perairan di Kawasan Perairan Pelabuhan Padang Bai dengan baku mutu air laut sesuai Peraturan Gubernur Bali No. 16 Tahun 2016.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Temperatur, pH dan Salinitas dalam Sampel Air

Hasil pengukuran temperatur, pH dan salinitas dapat dilihat dalam Tabel 1.

Tabel 1. Hasil Pengukuran Parameter Fisik Air di Kawasan Pelabuhan Padang Bai

Lokasi	Temperatur ($^\circ\text{C}$)	pH	Salinitas (‰)
Pesisir	30	7,9	30
Dermaga Speedboat	29	8,1	30
Dermaga Ferry	29	8,1	30

Pengukuran temperature, pH dan salinitas sampel air laut langsung dilakukan pada saat sampling (*insitu*). Data pada tabel diatas menunjukkan bahwa perairan di kawasan Pelabuhan Padang Bai dapat dikategorikan dalam keadaan yang normal karena tidak melampaui ambang batas yang ditetapkan oleh Peraturan Gubernur Bali No. 16 Tahun 2016 tentang Baku Mutu Lingkungan Hidup dan Kriteria Baku Kerusakan Lingkungan Hidup.

Temperatur yang normal berkisar antara $28-32^\circ\text{C}$. Kehidupan organisme yang hidup dalam perairan didukung oleh temperatur perairan di lokasi penelitian. Toksisitas logam berat dapat meningkat jika terjadi kenaikan temperatur. Proses kelarutan logam-logam berat yang masuk ke dalam perairan dipengaruhi oleh temperatur. Temperatur perairan yang semakin tinggi menyebabkan kelarutan logam berat yang semakin tinggi pula (Hutagalung, 1984).

Derajat keasaman (pH) untuk pelabuhan normalnya berkisar antara 6,5-8,5. Nilai derajat keasaman dalam perairan di kawasan Pelabuhan Padang Bai cenderung bersifat basa.

Hal ini dapat mengakibatkan logam-logam cenderung mengendap karena berada dalam bentuk oksida/ hidroksida sehingga mobilitasnya rendah. Kondisi pH yang rendah akan menyebabkan logam lebih mudah larut dan berada dalam bentuk ionnya, sehingga akan lebih mudah masuk ke dalam biota perairan (Manahan, 2002).

Salinitas yang diperoleh dalam penelitian ini masih dikategorikan normal. Keberadaan logam berat dalam perairan akan mempengaruhi salinitas. Peningkatan tingkat bioakumulasi dan toksisitas logam berat yang semakin besar akan terjadi jika salinitas menurun (Hutagalung, 1984).

Konsentrasi Fe dan Pb Total dalam Sampel Air

Hasil pengukuran konsentrasi Fe dan Pb total dalam sampel air (Tabel 2), menunjukkan bahwa konsentrasi Fe di ketiga lokasi masih dalam batas normal sesuai dengan peraturan yang ditetapkan oleh Pergub Bali No.16 Tahun 2016. Batas ambang keberadaan logam untuk perairan pelabuhan maksimum sebesar 0,3 mg/L untuk logam Fe.

Tabel 2. Konsentrasi Fe dan Pb Total dalam Sampel Air di Kawasan Pelabuhan Padang Bai

Lokasi	[Fe] mg/L	[Pb] mg/L
Pesisir	0,17 ± 0,03	0,02 ± 0,02
Dermaga Speedboat	0,12 ± 0,01	0,09 ± 0,02
Dermaga Ferry	0,18 ± 0,04	0,21 ± 0,04

Kadar rata-rata konsentasi logam Pb dari ketiga lokasi berkisar antara 0,02 sampai 0,21 mg/L. Dari data tersebut, konsentrasi Pb di lokasi pesisir masih dalam batas normal. Namun, pada lokasi dermaga speedboat dan ferry sudah melewati batas ambang yang ditetapkan oleh Gubernur Bali yaitu sebesar 0,05 mg/L. Hal ini dapat disebabkan oleh beberapa faktor, diantaranya pemakaian bahan bakar oleh kapal yang mengandung timbal (*leaded gasoline*) yang memberikan kontribusi bagi keberadaan timbal dalam perairan, aktivitas bongkar-muat kapal, bocoran dan tumpahan pembongkaran muatan yang masih bercampur minyak dan oli sisa air *ballast*. Logam timbal adalah salah satu bahan dalam pencampuran pada bahan bakar sebagai anti

pemecah minyak (seperti Pb tetraethyl dan tetramethyl) Selain itu, aktivitas manusia seperti membuang limbah rumah tangga yang mengandung logam timbal juga dapat menjadi faktor tingginya keberadaan logam Pb pada perairan (Effendi, 2003).

Konsentrasi Fe dan Pb Total dalam Sampel Sedimen

Dari hasil penentuan konsentrasi logam Fe dan Pb dalam sedimen (Tabel 3), dapat diketahui bahwa konsentrasi Fe di ketiga lokasi masih berada di bawah ambang batas. Sementara konsentrasi logam Pb yang diperbolehkan dalam sedimen yaitu 36 mg/kg.. *Guidelines for Identifying, Assessing and Managing Contaminated Sediments in Ontario Canada* menyebutkan batas aman kontaminasi logam Fe dalam sedimen yaitu 40.000 mg/kg. Kandungan yang melebihi ini dianggap telah terkontaminasi (Firmansyaf, 2013).

Tabel 3. Konsentrasi Fe dan Pb Total dalam Sampel Sedimen di Kawasan Pelabuhan Padang Bai

Lokasi	[Fe] mg/kg	[Pb] mg/kg
Pesisir	20919,30 ± 1867,32	20,34 ± 0,91
Dermaga Speedboat	8314,68 ± 475,43	27,10 ± 1,40
Dermaga Ferry	27787,05 ± 3407,51	31,44 ± 1,84

Pada Tabel 3. dapat dilihat pula bahwa konsentrasi logam Pb masih dalam batas normal. Logam berat yang masuk ke dalam lingkungan perairan akan mengalami dispersi, pengenceran dan pengendapan kemudian organisme yang hidup dalam perairan tersebut akan menyerapnya. Terdapatnya anion karbonat, klorida dan hidroksil akan menyebabkan pengendapan logam berat dalam suatu perairan. Kadar logam berat pada sedimen akan lebih tinggi dibandingkan pada air. Hal ini disebabkan oleh sifat logam berat yang mudah mengikat bahan organik dan mengendap di dasar perairan yang kemudian bersatu dengan sedimen (Hutagalung, 1991).

Spesiasi dan Bioavailabilitas Logam Fe dan Pb dalam Sampel Sedimen di Kawasan Pelabuhan Padang Bai

Penentuan spesiasi Logam Fe dan Pb pada penelitian ini dilakukan dengan

menggunakan metode ekstraksi bertahap sehingga dapat diketahui fraksi logam berat dalam berbagai bentuk perikatannya yaitu Fraksi EFLE (F_1), Fraksi Mn dan Fe Oksida (F_2), Fraksi Organik dan Sulfida (F_3) dan Fraksi Residu (F_4). Dengan diketahuinya berbagai fraksi ini, dapat ditentukan bioavailabilitas dari kedua logam tersebut. Konsentrasi dan persentase logam Fe dan Pb yang terekstraksi dengan ekstraksi bertahap dapat dilihat pada Tabel 4 dan 5.

Fraksi I (Fraksi Easily, Freely, Leachable and Exchangeable/EFLE)

Pada fraksi ini logam Fe yang terekstrak relatif rendah yaitu dari tidak terdeteksi hingga 0,03%, sementara logam Pb yang terekstrak 1,51-8,82%. Hal ini menunjukkan sebanyak 0,31-2,77 mg/kg logam Pb pada sedimen totalnya merupakan spesies paling labil. Spesies tersebut berada sebagai ion bebas, senyawa karbonat, senyawa mudah larut atau mudah bertukarkan. Pada tahap ini, logam-logam yang terekstraksi bersifat *bioavailable* (tersedia untuk hayati) karena memiliki ikatan yang sangat lemah dengan komponen yang ada di dalam sedimen, sehingga logam tersebut dapat dengan mudah lepas ke perairan dalam bentuk ionnya.

Pada fraksi ini digunakan CH_3COOH untuk mengekstrak logam-logam karbonat agar

logam Fe dan Pb yang terikat sebagai karbonat dapat larut tetapi tidak merusak spesi lain yang terdapat pada sedimen (Tessier *et al.*, 1979).

Fraksi II (Fraksi Fraksi Mn dan Fe Oksida)

Berdasarkan data pada Tabel 4. dapat dilihat bahwa logam Fe yang terekstrak paling tinggi pada fraksi ini terdapat pada lokasi dermaga speedboat yaitu sebesar 49,11%, sedangkan Pb yang paling tinggi terekstrak yaitu sebesar 24,48% terdapat pada lokasi dermaga ferry. Hal ini menunjukkan bahwa Mn/Fe oksida dalam sedimen cenderung mengikat Pb lebih banyak sementara Fe kurang berasosiasi dengan fraksi tersebut. Logam yang berada pada fraksi 2 sangat sensitif terhadap perubahan potensial redoks, sehingga pada kondisi teroksidasi logam akan berasosiasi dengan fraksi Fe dan Mn oksida, sedangkan pada kondisi tereduksi, logam akan cenderung tidak stabil, dan lebih banyak berasosiasi pada sulfid, bahan organik bermolekul besar (humus) dan karbonat (Sharmin *et al.*, 2010).

Pereaksi yang digunakan pada fraksi ini adalah $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ yang bertujuan untuk mengekstrak logam-logam yang dapat direduksi secara potensial atau berasosiasi dengan lapisan Mn/Fe oksida. Pereaksi ini mampu memutuskan ikatan antar logam dengan oksida Fe tanpa mempengaruhi material organik dan fraksi silikat.

Tabel 4. Konsentrasi dan Persentase Logam Fe yang Terekstraksi dengan Ekstraksi Bertahap

Fraksi	Konsentrasi Logam Fe yang Terekstrak (mg/kg)			% Terekstraksi		
	Pesisir	Dermaga Speedboat	Dermaga Ferry	Pesisir	Dermaga Speedboat	Dermaga Ferry
F_1	td	2,23	3,02	td	0,03	0,01
F_2	6748,19	4083,16	10626,84	32,26	49,11	38,24
F_3	103,16	60,73	283,07	0,27	0,73	1,02
F_4	14067,65	4168,56	16874,12	67,47	50,13	60,73

Tabel 5. Konsentrasi dan Persentase Logam Pb yang Terekstraksi dengan Ekstraksi Bertahap

Fraksi	Konsentrasi Logam Pb yang Terekstrak (mg/kg)			% Terekstraksi		
	Pesisir	Dermaga Speedboat	Dermaga Ferry	Pesisir	Dermaga Speedboat	Dermaga Ferry
F_1	0,31	0,62	2,77	1,51	2,27	8,82
F_2	2,46	2,46	7,70	12,09	9,08	24,48
F_3	9,23	17,54	20,97	45,38	64,73	66,70
F_4	8,34	6,48	td	41,02	23,92	6,86

Keterangan: td = tidak terdeteksi

Fraksi III (Fraksi Organik dan Sulfida)

Fraksi logam Fe dan Pb sebagai *oxidisable organic* (organik dapat teroksidasi) atau disebut sebagai fraksi organik dan sulfida diperoleh berkisar antara 0,27-1,02% untuk Fe dan 45,38-66,70% untuk Pb. Dari hasil tersebut dapat dilihat bahwa fraksi organik dan sulfida dalam sedimen cenderung lebih berasosiasi dengan logam Pb sehingga lebih banyak dibandingkan dengan logam Fe. Pada fraksi ini yang menjadi target adalah berbagai bentuk senyawa organik seperti bahan organik alam (asam humat) dan organisme hidup yang terikat dengan senyawa logam.

Pereaksi yang digunakan pada fraksi ini adalah hidrogen peroksida (H_2O_2). Dalam suatu perairan hidrogen peroksida mampu melepaskan ikatan logam berat dengan senyawa organik dan sulfida. Fraksi organik dan sulfida dapat bersifat *bioavailable* apabila terdapat oksidator kuat seperti H_2O_2 . Karena pelepasan kandungan logam terjadi bersamaan dengan senyawa organik, maka perlu dilakukan penambahan larutan alkali atau larutan oksidatif. Penambahan larutan $C_2H_7NO_2$ akan mencegah reabsorpsi logam oleh permukaan substrat yang teroksidasi (Sunardi, 2006).

Fraksi IV (Fraksi Resistant)

Fraksi *resistant* dikenal sebagai fraksi residu atau fraksi *non-bioavailable* (tidak tersedia bagi hayati). Fraksi ini bersifat sangat stabil karena logam yang terikat kuat dengan fase silikat dan atau mineral stabil. Logam yang berasosiasi dengan silikat atau mineral stabil merupakan cemaran yang berasal dari pelapukan batuan secara alami (Siaka *et al.*, 2017). Pereaksi yang digunakan adalah *reverse aquaregia* (HNO_3 dan HCl dengan perbandingan 3:1) yang dapat menghancurkan seluruh mineral atau silikat dalam residu kecuali anionsilika, sehingga semua logam yang terikat atau berasosiasi dengan mineral-mineral stabil tersebut terekstraksi keluar (Widari, 2018).

Berdasarkan data yang disajikan dalam Tabel 4. dan 5. logam Fe lebih banyak yang terekstrak yaitu sebanyak 50,13-67,47% dibandingkan Pb yaitu dari tak terdeteksi hingga 41,02%. Hal ini menunjukkan logam Fe yang diperoleh relatif besar, namun tidak perlu dikhawatirkan karena sifatnya yang stabil dan terikat kuat dengan mineral-mineral

dalam sedimen sehingga bersifat *non-bioavailable* (tidak tersedia bagi hayati).

Bioavailabilitas Logam Fe dan Pb Dalam Sampel Sedimen di Kawasan Pelabuhan Padang Bai

Data yang disajikan pada Tabel 4. dan 5. menunjukkan bahwa Fe *bioavailable* tertinggi sebesar 0,03% dan Pb *bioavailable* tertinggi sebesar 8,82%. Sementara yang berpotensi *bioavailable* tertinggi sebesar 49,11% untuk logam Fe dan 66,70% untuk logam Pb, sedangkan logam Fe yang *non-bioavailable* tertinggi sebesar 67,47% dan logam Pb yang *non-bioavailable* tertinggi sebesar 41,02%. Kecenderungan logam Fe bersifat *non-bioavailable*. Logam Fe yang *non-bioavailable* sebesar 67,47%. Jumlah ini mengindikasikan logam yang bersifat *non-bioavailable* atau keberadaannya di alam tidak akan terserap oleh biota laut karena memiliki ikatan yang kuat. Logam-logam ini berasal dari pelapukan batuan alami (*natural origin*). Bioavailabilitas logam Fe yang relatif rendah yaitu 0,03% dapat mengindikasikan bahwa kawasan Pelabuhan Padang Bai kemungkinan tidak tercemar atau terkontaminasi logam Fe. Kecenderungan logam Pb bersifat berpotensi *bioavailable*. Logam Pb yang berpotensi *bioavailable* (66,70%) memberikan gambaran bahwa sebagian besar Pb dalam sedimen di Kawasan Pelabuhan Padang Bai berasal dari aktivitas manusia (antropogenik). Berpotensi *bioavailable* artinya tidak akan bersifat *bioavailable* dalam keadaan normal, namun untuk logam yang terikat pada Mn dan Fe Oksida ikatannya akan berubah labil apabila ada perubahan potensial reduksi dan untuk logam Pb yang terikat pada Organik dan Sulfida akan terdegradasi dibawah proses oksidasi. Hal ini dapat menyebabkan ikatannya terlepas dan menjadi ikatan lemah yang ionnya mudah terserap biota laut (Gasparatos, 2005).

SIMPULAN

Dari hasil penelitian yang telah dilakukan, maka dapat diperoleh kesimpulan sebagai berikut: Konsentrasi rata-rata Fe dan Pb total dalam air laut di kawasan Pelabuhan Padang Bai secara berturut-turut adalah 0,1563 dan 0,1049 mg/L, sementara pada sedimen laut adalah 19007,01 dan 26,29 mg/kg. Logam Fe lebih banyak bersifat *non-bioavailable*

(50,13-67,47%), sedangkan yang bersifat serta merta *bioavailable* dan berpotensi *bioavailable* persentasenya sangat kecil yaitu berturut-turut tidak terdeteksi hingga 0,03% dan 0,27-49,11%. Sedangkan logam Pb sebanyak 1,51-8,82% bersifat serta merta *bioavailable* dan 9,08-66,70% berpotensi *bioavailable* dan sisanya (tidak terdeteksi hingga 41,02%) bersifat *non-bioavailable*.

DAFTAR PUSTAKA

- Anasiru, T. 2006. Angkutan Sedimen Pada Muara Sungai Palu. *SMARTek*. 4(1): 25-33.
- Aryawan, I G. N. R., Sahara, E., dan Suprihatin, I. E. 2017. Kandungan Logam Pb dan Cu Total dalam Air, Ikan dan Sedimen di Kawasan Pantai Serangan Serta Bioavailabilitasnya. *Jurnal Kimia (Journal of Chemistry)*. 11(1): 56-63.
- Batley, G. E. 1987. Heavy Metal Speciation in Water, Sediment and Biota from Lake Macquarie, New South Wales. *Aust. J. Mar. Ra*.
- Charlena. 2004. *Pencemaran Logam Berat Timbal (Pb) dan Cadmium (Cd) pada Sayur-sayuran*. Falsafah Sains (PSL 702). Program Pascasarjana. Bogor: Institut Pertanian Bogor.
- Davidson, C. M., Duncan, A. L., Littlejohn, D., Ure, A. M., Garden, L.M. 1998. A Critical Evaluation of The Tree-Stage BCR Sequential Extraction Procedure to Assess The Potential Mobility and Toxicity of Heavy Metals in Industrially-Contaminated Land. *Analytica Chimica Acta*. 393: 45-55.
- Effendi, H. 2003. *Telaah Kualitas Air Bagi Pengelolaan Sumber Daya dan Lingkungan Perairan*. Yogyakarta: Penerbit Kanisius.
- Firmansyaf, D., Yulianto, B., dan Sedjati, S. 2013. Studi Kandungan Logam Berat Besi (Fe) dalam Air, Sedimen dan Jaringan Lunak Kerang Darah di Sungai Morosari dan Sungai Gonjol Kecamatan Sayung Kabupaten Demak. *Journal of Marine Research*. 2(2): 45-54.
- Gasparatos, D., Haidouti, C., Adrinopoulus and Areta, O. 2005. Chemical Speciation and Bioavailability of Cu, Zn and Pb in Soil from the National Garden of Athens, Greece. *Proceedings: International Conference on Environmental Science and Technology*, Rhodes Island, Greece.
- Harahap, S. 1991. *Tingkat Pencemaran Air Kali Cakung Ditinjau dari Sifat Fisika-Kimia Khususnya Logam Berat dan Keanekaragaman Jenis Hewan*. Benthos Makro IPB. p. 167.
- Hutagalung, H.P. 1984. Logam Berat dalam Lingkungan Laut. *Pewarta Oceana*. IX (1)
- Hutagalung, H.P. 1991. *Pencemaran Laut oleh Logam Berat dalam Status Pencemaran Laut di Indonesia dan Teknik Pemantauannya*. p. 45-59. Jakarta: P30-LIPI.
- Manahan, S.E. 2002. *Environmental Chemistry*. Seventh Edition. New York: Lewis Publisher.
- Nowierski, M., Dixon, G., and Borgman, U. 2002. Effect of Water Source on Metal Bioavailability and Toxicity from Field Collected Sediments. *Proceeding: SETAC, Salt Lake City. 16-20 November 2002*.
- Sharmin, S., Zakir, H.M. dan Shikazono, N. 2010. Fractionation profile and mobility pattern of trace metals in sediments of Nomi River, Tokyo, Japan. *Journal of Soil Science and Environmental Management*. 1: 1-14.
- Siaka, M., Owens, C. M., and Birch, G. F. 2006. Evaluation of Some Digestion Methods for the Determination of Heavy Metals in Sediment Sample by Flame-AAS. *Analytical Letters*. 31(4): 703-718.
- Siaka, I. M., Safitri, D., dan Ratnayani, O. 2017. Spesiasi dan Bioavailabilitas Logam Berat Pb dan Cu pada Sedimen Laut di Kawasan Pantai Celukan Bawang Kabupaten Buleleng-Bali. *Jurnal Cakra Kimia*. 5(2): 86-93.
- Sumardi, J. 1996. *Hukum Pencemaran Laut Transnasional*. Bandung: Citra Aditya Bakti.
- Sumekar, H., Suprihatin, I. E., dan Irdhawati. 2015. Kandungan Logam Pb dan Hg dalam Sedimen di Muara Sungai Mati Kabupaten Badung Bali. *Jurnal Cakra Kimia*. 3(2): 45-49.
- Sunardi. 2006. *Cara-cara Pemisahan*. Depok: Departemen Kimia FMIPA UI.
- Suprihatin, I. E., Suwandewi, dan Manurung, M. 2014. *Akumulasi Logam Kromium (Cr) dalam Sedimen, Akar dan Daun Mangrove Avicennia marina di Muara Sungai Badung*. Bukit Jimbaran: Universitas Udayana.

Kandungan Logam Fe dan Pb Total dalam Air dan Sedimen di Kawasan Pelabuhan
Padang Bai serta Bioavailabilitasnya
(I. E. Suprihatin, P. B. Limbong dan N. K. Ariati)

Tessier, A., Campbell, P. G. C., and Bisson, M. 1979. Sequential Extraction procedure for The Speciation of Particulate Tracemetals. *Analytical Chemistry*. 51: 844 –851.

Widari, N. K. D. S., Siaka, I. M., dan Suprihatin, I. E. 2019. Kandungan Logam Berat Total Pb dan Cd Dalam Sedimen Dan Buah Pedada (*Sonneratia alba*) di Muara Sungai Badung. *Jurnal Kimia*. 13 (1): 40-43.