

SPESIASI DAN BIOAVAILABILITAS LOGAM Cu DAN Zn DALAM SEDIMEN DI PELABUHAN BENOA YANG DIAYAK BASAH DAN KERING

Arik Agustina, Emmy Sahara, dan I G.A. Kunti Sri Panca Dewi

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Udayana, Bukit Jimbaran

ABSTRAK

Telah dilakukan penelitian tentang spesiasi dan bioavailabilitas logam Cu dan Zn dalam sedimen di Pelabuhan Benoa yang diayak basah dan kering. Tujuan penelitian ini adalah untuk menentukan konsentrasi Cu dan Zn dalam berbagai bentuk geokimianya sehingga bioavailabilitasnya dapat ditentukan. Dalam penelitian ini sampel diayak dalam keadaan basah dengan bantuan aquades dan kering. Penentuan konsentrasi Cu dan Zn total dalam sedimen dilakukan melalui ekstraksi dengan campuran HCl dan HNO₃ (3:1). Spesiasi dilakukan dengan teknik ekstraksi bertahap dengan beberapa pelarut. Pengukuran konsentrasi logam dilakukan dengan teknik Spektroskopi Serapan Atom dengan metode kurva kalibrasi.

Konsentrasi logam Cu total yang ditemukan dalam sedimen yang diayak basah dan kering berturut-turut sebesar 178,4144 mg/kg dan 179,9797 mg/kg. Hasil spesiasi untuk logam Cu dalam sedimen yang diayak basah dan kering berturut-turut adalah: fraksi *freely*, *leachable*, dan *exchangeable* (EFLE) 0,79% dan 0,49%; fraksi Fe/Mn-oksida 67,75% dan 58,71%; fraksi organik dan sulfida 24,34% dan 34,71%; serta fraksi *resistant* 2,89% dan 2,82%, sehingga fraksi *bioavailable* dan fraksi *resistant* untuk Cu dalam sedimen yang diayak basah berturut-turut adalah 92,88 % dan 2,89%., sedangkan yang diayak kering adalah 93,92 % dan 2,82%. Konsentrasi logam Zn total dalam sedimen yang diayak basah dan kering ditemukan berturut-turut sebesar 195,4015 mg/kg dan 196,9482 mg/kg. Hasil spesiasi untuk logam Zn dalam sampel yang diayak basah dan kering berturut-turut adalah: fraksi EFLE 18,83% dan 17,40%; fraksi Fe/Mn-oksida 35,86% dan 37,65%; fraksi organik dan sulfida 17,16% dan 31,09; serta fraksi *resistant* 5,76% dan 4,09% sehingga fraksi *bioavailable* dan fraksi *resistant* untuk Zn dalam sedimen yang diayak basah berturut-turut adalah 71,85% dan 5,70%. sedangkan yang diayak kering berturut-turut adalah 86,14% dan 4,09%.

Kata kunci: spesiasi, bioavailabilitas, logam Cu dan Zn, sedimen, Pelabuhan Benoa

ABSTRACT

This paper discusses the speciation and bioavailability of Cu and Zn in sediments of Benoa Bay during which the sediments were sieved in wet and dry conditions. The objective of the study was to determine the concentrations of Cu and Zn in various geochemical forms, therefore the bioavailabilities of the metals could be determined. The determination of the total concentrations of Cu and Zn in the sediments were carried out by the application of extraction with the mixture of HCl and HNO₃ (3:1). The speciations of the metals were accomplished with the sequential extraction procedure. The metals concentration measurements were performed by Atomic Absorption Spectroscopy technique with the calibration curve method.

It was found that the total Cu concentrations in sediment sieved in wet and dry conditions were 178.4144 mg/kg and 179.9797 mg/kg, respectively. The speciation results for Cu in sediment sieved in wet and dry conditions were as follow: freely, leachable and exchangeable (EFLE) fraction 0.79 and 0.49%, Fe / Mn-oxide fraction 67.75% and 58.71%; organic and sulfide fractions 24.34% and 34.71%, while resistant fraction 2.89% and 2.82%. Therefore, the bioavailable and resistant fractions of Cu in wet sieved sediment were 92,88 % and 2.89%, respectively, while those of dried sieved were 93,92 % and 2,82%, respectively. The total Zn concentrations in sediment sieved in wet and dry conditions were 195.4015 mg/kg and 196.9482 mg/kg, respectively. The speciation results for Zn in sediment sieved in wet and dry conditions were as follow: EFLE fraction 18.83% and 17.40%, Fe / Mn-oxide fraction 35.86 and 37.65%; organic and sulfide fractions 17.16% and 31.09%, while resistant fraction 5.76% and

4.09%. Therefore, the bioavailable and resistant fractions of Cu in wet sieved sediment were 71.85% and 5.70%, respectively, while those of dried sieved were 86.14% and 4.09%, respectively.

Keywords: speciation, bioavailability, Cu dan Zn, sediment, Benoa Bay

PENDAHULUAN

Salah satu bahan pencemar bagi perairan adalah logam berat. Logam berat tidak dapat dihancurkan (*non degradable*) oleh organisme hidup di lingkungan sehingga logam akan terakumulasi ke lingkungan terutama mengendap di dasar perairan (Djuangsih dkk, 1982).

Berdasarkan hasil penelitian Cahyadi, 2000 didapatkan bahwa kandungan logam Cu dalam sedimen di Pelabuhan Benoa adalah 69,299 – 133,229 mg/kg. Data tersebut mengindikasikan bahwa kondisi perairan di Pelabuhan Benoa telah tercemar logam Cu karena nilai ini melebihi ambang batas yang diperbolehkan. Menurut KEP.02/MENKLH/I/ 1988 tentang Pedoman Penetapan Baku Mutu Air Laut untuk Biota Laut kadar maksimum logam Cu dan Zn dalam sedimen adalah $\leq 0,06$ mg/L dan $\leq 0,1$ mg/L.

Clark (1989) menyatakan bahwa logam berat Cu banyak digunakan dalam bahan pengawet kayu dan cat anti karat pada lambung kapal. Adanya logam Cu dalam perairan dapat berasal dari cairan pembersih lantai yang mengandung CuO, dari cat pelapis kapal, aktivitas pelabuhan, pelayaran berada di sekitar pelabuhan ini. Selain Cu, logam Zn juga dapat mencemari perairan yang dimana logam ini dapat berasal dari buangan berbagai industri seperti produksi cat, bahan keramik, gelas, lampu dan pestisida (Darmono, 1995). Secara biologis logam Zn berasal dari ekskresi manusia dan binatang. Logam Zn mempunyai kemampuan melarut yang relatif tinggi, sehingga logam tersebut tersebar luas di perairan (Damaiyanti, 1997).

Siaka (2008) melaporkan bahwa kandungan logam Cu dalam sedimen permukaan di Pelabuhan Benoa adalah 35,85 mg/kg, dalam sedimen pada kedalaman 10 cm sebesar 33,69 mg/kg, dan dalam sedimen pada kedalaman 20 cm sebesar 32,22 mg/kg. Sampai sejauh ini belum ditemukan laporan mengenai konsentrasi logam Zn dalam sedimen dari pelabuhan ini. Arifin, Z dan Diani, F (2008) melaporkan bahwa kandungan

logam Zn dalam sedimen di perairan Teluk Jakarta 975,34 mg/kg, sedangkan airnya mengandung logam Zn sebanyak 795,24-1200,62 mg/kg.

Dewasa ini berbagai penelitian mengenai spesiasi dan bioavailabilitas suatu logam dalam sampel sedimen telah banyak dilakukan. Melalui studi ini dapat dilihat tingkat pencemaran maupun toksisitas suatu logam di suatu perairan. Spesiasi adalah suatu pendekatan analisis mulai dari penentuan konsentrasi total suatu unsur dilanjutkan dengan fraksinasi, klasifikasi kelompok yang bertujuan untuk mengukur tingkat pencemaran di dalam air dan sedimen (Pascoli, 1999). Melalui spesiasi dapat diketahui konsentrasi berbagai bentuk geokimia yang menyusun konsentrasi logam totalnya. Bioavailabilitas atau ketersediaan hayati suatu logam adalah fraksi suatu logam yang terlibat dalam proses bioakumulasi yang pada akhirnya dapat menyebabkan respon fisiologis atau toksikologi merugikan (Bernard dan Neff, 2001).

Suatu logam yang terkandung dalam sedimen dapat dikelompokkan menjadi fraksi labil atau non-resistant (*bioavailable* dan berpotensi *bioavailable*) dan fraksi *resistant*. Dalam salah satu penelitian mengenai spesiasi dan bioavailabilitas di Pelabuhan Benoa, didapatkan logam Cu paling banyak terikat pada fasa organik (Cahyadi, 2000). Beberapa peneliti telah melaporkan hasil spesiasi dan bioavailabilitas logam Cu dalam sedimen di Pantai Sanur (Wilantari, 2012) dan (Yanthi, 2012). Namun demikian, hasil spesiasi yang telah dilaporkan secara matematis tidak mencerminkan jumlah logam total dengan penjumlahan fraksi *bioavailable* dan fraksi *resistant*. Hal ini mungkin disebabkan karena prosedur atau metode yang digunakan kurang memadai dimana menurut Davidson, *et al.*, (1994) perlakuan terhadap sampel sangat mempengaruhi hasil spesiasi. Dalam laporannya Davidson, *et al.*, (1994) melakukan pengayakan terhadap sedimen kering dengan ukuran ≤ 63 μm sedangkan pada penelitian Wilantari (2012) dan Yanthy (2012) dilakukan pengayakan dalam keadaan basah dengan bantuan air laut.

Dari uraian di atas serta dari minimnya informasi mengenai keberadaan logam Zn dalam perairan di Bali, khususnya Pelabuhan Benoa, maka perlu dilakukan penelitian mengenai spesiasi dan bioavailabilitas logam Cu dan Zn dalam sedimen di Pelabuhan Benoa dengan suatu prosedur yang telah dilaporkan memberikan hasil yang memuaskan.

MATERI DAN METODE

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain : sampel sedimen, aquades, HNO_3 , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, CH_3COOH , HCl , H_2O_2 , $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$, $\text{CuSO}_4.5\text{H}_2\text{O}$, dan $\text{ZnSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$. Semua zat kimia yang digunakan memiliki derajat kemurnian pro analisis.

Peralatan

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini antara lain : labu ukur, pipet volume, gelas ukur, gelas Beaker, Erlenmeyer, pipet ukur, pipet tetes, mortar, kertas saring, corong, oven, cawan porselen, neraca analitik, desikator, oven, botol semprot, pemanas listrik, sendok plastik, kantong plastik polietilen, sentrifugasi, pH meter, *Atomic Absorption Spectrofotometer* (AAS).

Cara Kerja

Preparasi sampel

Pengayakan terhadap sampel basah

Sampel basah diayak dengan ayakan 63 μm dibantu dengan menggunakan aquades. Butiran sedimen yang bercampur dengan aquades diendapkan selama satu hari. Selanjutnya cairan yang jernih didekantasi dan endapannya dikeringkan dalam oven pada suhu 60°C hingga kering (berat konstan). Sedimen kering yang diperoleh digerus kemudian diayak kembali dengan ayakan 63 μm . Sampel sedimen disimpan dalam botol plastik untuk analisis lebih lanjut.

Pengayakan terhadap sampel kering (Davidson, et al., 1994)

Sampel sedimen basah dikeringkan terlebih dahulu dalam oven pada suhu 60°C hingga kering (massa konstan). Sampel kering diayak dengan ayakan 63 μm . Sedimen kering halus yang

diperoleh disimpan dalam botol plastik untuk analisis lebih lanjut.

Penentuan konsentrasi logam Cu dan Zn total

1 gram serbuk sedimen dimasukkan ke dalam labu Erlenmeyer tertutup. Kemudian ditambahkan 10 mL campuran HNO_3 dan HCl 1:3. Kemudian campuran didigesti menggunakan *ultrasonic bath* selama 45 menit pada suhu 60°C . Campuran selanjutnya dipanaskan pada suhu 100°C selama 45 menit. Setelah itu disentrifugasi dengan kecepatan 4000 rpm selama 15 menit. Larutan hasil sentrifugasi lalu didekantasi, disaring dan filtratnya dimasukkan ke dalam labu ukur 25 mL kemudian diencerkan dengan aquades sampai tanda batas. Larutan ini kemudian diukur menggunakan AAS pada panjang gelombang 324,7 nm untuk Cu dan 213,9 nm untuk Zn.

Spesiasi logam Cu dan Zn dalam sedimen (Davidson, et al., 1994)

Ekstraksi Tahap I (Penentuan Fraksi EFLE)

Sebanyak 1 gram sedimen kering dimasukkan ke dalam labu Erlenmeyer. Kemudian ditambah 40 mL asam asetat 0,1 mol/L. Campuran kemudian digojog selama 2 jam dengan alat penggojog listrik. Cairan dipisahkan dari sisa padatan dengan sentrifugasi pada kecepatan 4000 rpm selama 10 menit. Cairan didekantasi dimasukkan dalam labu ukur 50 mL lalu, residu dicuci dengan 5 mL aquades. Aquades bilasannya dimasukkan ke labu ukur dan diencerkan dengan aquades sampai tanda batas. Selanjutnya larutan yang diperoleh diukur absorbansinya dengan AAS panjang gelombang 324,7 nm untuk Cu dan 213,9 nm untuk Zn. Residunya digunakan untuk keperluan ekstraksi tahap dua.

Ekstraksi Tahap II (Fraksi Cu-Fe/Mn-Oksida dan Zn-Fe/Mn-Oksida)

Residu dari ekstraksi tahap I ditambahkan dengan 40 mL $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ 0,1 mol/L. Keasaman diatur pada pH 2 dengan menambahkan asam nitrat. Campuran kemudian digojog selama 2 jam dengan alat penggojog listrik. Cairan dipisahkan dari sisa padatan dengan sentrifugasi pada kecepatan 4000 rpm selama 10 menit. Cairan didekantasi dimasukkan dalam labu ukur 50 mL. Residu dicuci dengan 5 mL aquades, aquades bilasannya dimasukkan ke labu ukur dan

diencerkan dengan aquades sampai tanda batas. Selanjutnya larutan yang diperoleh diukur absorbansinya dengan AAS panjang gelombang 324,7 nm untuk Cu dan 213,9 nm untuk Zn. Residunya digunakan untuk keperluan ekstraksi tahap tiga.

Ekstraksi Tahap III (Fraksi Cu-Organik, Zn-Organik dan sulfida)

Residu dari hasil ekstraksi tahap II ditambahkan 10 mL H₂O₂ 8,8 mol/L dengan hati-hati lalu ditutup. Campuran dibiarkan dalam suhu ruangan selama 1 jam dengan kadang-kadang dikocok. Selanjutnya campuran dipanaskan selama 1 jam pada suhu 85⁰C dalam penangan air. Setelah itu ditambahkan kembali 10 ml H₂O₂ dan dipanaskan dalam penangas air pada suhu 85⁰C selama 1 jam. Ke dalam campuran kemudian ditambahkan 50 ml ammonium asetat 1 mol/L (diatur pada pH 2 dengan asam nitrat). Kemudian campuran digojog selama 2 jam dengan penggojog listrik dilanjutkan dengan sentrifugasi selama 10 menit dengan kecepatan 4000 rpm. Cairan didekantasi dan dimasukkan ke dalam labu ukur 100 mL. Residu dicuci dengan 5 mL aquades, aquades bilasannya dimasukkan ke labu ukur dan diencerkan dengan aquades sampai tanda batas. Selanjutnya larutan yang diperoleh diukur absorbansinya dengan AAS panjang gelombang

324,7 nm untuk Cu dan 213,9 nm untuk Zn. Residu dicuci dengan aquades untuk keperluan ekstraksi tahap empat.

Tahap IV (Penentuan Fraksi Cu-resistant dan Zn-resistant)

Untuk menentukan fraksi resistant digunakan residu dari tahap tiga dengan dilakukan prosedur sama seperti prosedur pada penentuan logam total.

Ekstraksi bertahap ini dilakukan untuk kedua sampel baik yang diayak basah maupun diayak kering.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Penentuan Logam Cu dan Zn Total dalam Sedimen yang Diayak Basah dan Kering

Logam berat Cu dan Zn yang masuk ke perairan seperti Pelabuhan Benoa akan terakumulasi ke dalam sedimen. Untuk mengetahui konsentrasi logam berat Cu dan Zn dalam sedimen, maka absorbansi yang terukur dimasukkan ke dalam persamaan $y = bx+a$ sehingga diperoleh konsentrasi logam dalam sedimen.

Konsentrasi logam Cu dan Zn total dalam sedimen yang diayak basah dan kering dapat dilihat pada Tabel 1 dan Tabel 2.

Tabel 1. Konsentrasi Logam Cu Total

Ulangan	Pengayakan Basah		Pengayakan Kering	
	[Cu] mg/L	[Cu] mg/kg	[Cu] mg/L	[Cu] mg/kg
1	7,1288	178,2020	7,2175	180,4372
2	7,1717	179,2926	7,1649	179,0863
3	7,1114	177,7485	7,2181	180,4156
	Rata-rata 178,4144 mg/kg ± 0,7936		Rata-rata 179,9797 mg/kg ± 0,7738	

Tabel 2. Konsentrasi Logam Zn Total

Ulangan	Pengayakan Basah		Pengayakan Kering	
	[Zn] mg/L	[Zn] mg/kg	[Zn] mg/L	[Zn] mg/kg
1	7,8362	195,8651	7,8803	197,0474
2	7,7957	194,9131	7,8750	196,8553
3	7,8186	195,4263	7,8793	196,9420
	Rata-rata 195,4015 mg/kg ± 0,4765		Rata-rata 196,9482 ± 0,0962	

Dari tabel di atas dapat dilihat konsentrasi logam Cu total dalam sedimen di Pelabuhan Benoa yang diayak basah sebesar 178,4144 mg/kg dan yang diayak kering sebesar 179,9797 mg/kg. Konsentrasi logam Zn total di Pelabuhan Benoa yang diayak basah sebesar 195,4015 mg/kg dan yang diayak kering sebesar 196,9482 mg/kg.

Konsentrasi logam Cu total pada penelitian ini lebih besar dari yang ditemukan oleh Siaka (2008) dimana kandungan logam Cu dalam sedimen permukaan di Pelabuhan Benoa pada kedalaman 10 cm sebesar 33,69 mg/kg. Peningkatan konsentrasi logam Cu ini mengindikasikan adanya kegiatan manusia yang semakin meningkat dan menyebabkan peningkatan pencemaran dalam sedimen di Pelabuhan Benoa.

Laporan tentang konsentrasi logam Zn di Pelabuhan Benoa belum ditemukan, tetapi pada penelitian Arifin, Z dan Diani F (2008) didapatkan bahwa konsentrasi logam Zn dalam sedimen dengan pengayakan basah di Teluk Jakarta sebesar 975,34 mg/kg. Sedangkan pada penelitian ini didapatkan konsentrasi logam Zn yang diayak basah dan kering sebesar 195,4015 mg/kg dan 196,9482 mg/kg. Berdasarkan baku mutu, hal ini menunjukkan bahwa Pelabuhan Benoa sudah tercemar walaupun lebih kecil jika dibandingkan dengan Teluk Jakarta.

Hasil Spesiasi dan Penentuan Bioavailabilitas Logam Cu dan Zn dalam Sedimen yang Diayak Basah dan Kering

Penentuan konsentrasi berbagai bentuk geokimia suatu logam dan bioavailabilitasnya dapat dilakukan melalui serangkaian ekstraksi secara bertahap. Melalui ekstraksi bertahap dapat diketahui fraksi logam berat yang terikat dalam fraksi EFLE (*easily, freely, leachable* dan *exchangeable*), fraksi *acid reducible* atau Fe/Mn oksida, fraksi *oxidisable organic* atau organik dan fraksi *resistant* (Arifin dkk, 2008). Ekstraksi bertahap ini dapat memberikan informasi lebih rinci tentang asal, ketersediaan biologis dan fisikokimia logam (Vojteknova, *et al.*, 2003).

Konsentrasi dan bioavailabilitas yang dinyatakan sebagai % logam yang terekstraksi

dapat diketahui dengan membandingkan antara hasil yang diperoleh dari masing-masing tahap ekstraksi dengan konsentrasi logam total dan dikalikan 100%. Dengan demikian akan didapatkan persentase logam Cu atau Zn yang terekstraksi. Hasil perhitungan konsentrasi logam Cu dan Zn yang terekstraksi dalam sedimen yang diayak basah dan kering dapat dilihat pada Tabel 3 dan Tabel 4.

Dengan mengetahui fraksi *bioavailable* dan fraksi *resistant* maka sumber suatu pencemaran dapat diketahui. Fraksi geokimia logam Cu (Tabel 4) yang diayak basah maupun kering pada fraksi EFLE berturut-turut sebesar 0,79% dan 0,49%. Fraksi geokimia logam Zn (Tabel 4.4) yang diayak basah maupun kering pada fraksi EFLE berturut-turut sebesar 18,83% dan 17,40%. Hal ini menunjukkan logam tersebut banyak berikatan dengan karbonat dikarenakan logam tersebut mudah terionisasi, mudah bebas dalam bentuk ion atau logam, mudah lepas dan mudah dipertukarkan (Gasparatos, *et al.*, 2005).

Fraksi logam Cu (Tabel 4) yang diayak basah maupun kering didominasi oleh fraksi Fe/Mn oksida yaitu berturut-turut sebesar 67,75% dan 58,71%. Fraksi logam Zn (Tabel 4.5) yang diayak basah maupun kering juga didominasi oleh fraksi Fe/Mn oksida yaitu berturut-turut sebesar 35,86% dan 37,65%. Fraksi *acid reducible* (tereduksi asam) menunjukkan logam Cu dan Zn tersebut mudah direduksi oleh asam sehingga logam tersebut banyak ditemukan berikatan dengan Fe-Mn oksida (Gasparatos, *et al.*, 2005).

Fraksi logam Cu yang diayak basah dan kering sebagai fraksi *oxidisable organic* (organik teroksidasi) atau fraksi organik sulfida berturut-turut sebesar 24,34% dan 34,71%. Fraksi logam Zn yang diayak basah dan kering pada fraksi organik sulfida berturut-turut sebesar 17,16% dan 31,09%. Logam Cu dan Zn yang terikat di fraksi organik sulfida menunjukkan bahwa logam itu mudah teroksidasi sehingga ditemukan banyak berikatan dengan senyawa organik dan *sulfide* (Gasparatos, *et al.*, 2005).

Tabel 3. Konsentrasi dan % Logam Cu Terekstraksi dengan Ekstraksi Bertahap

Fraksi	Basah		Kering	
	Konsentrasi (mg/kg)	% Terekstraksi (%)	Konsentrasi (mg/kg)	% Terekstraksi (%)
I (EFLE)	1,4101	0,79	0,8815	0,49
II (Fe/Mn Oksida)	120,8671	67,75	105,6698	58,71
III (Organik sulfida)	43,4324	24,34	62,4778	34,71
IV (Resistant)	5,1610	2,89	5,0819	2,82
Jumlah	170.8706	95,77	174,1111	96,74
Beda Relatif	4,23 %		3,26 %	

Tabel 4. Konsentrasi dan % Logam Zn Terekstraksi dengan Ekstraksi Bertahap

Fraksi	Basah		Kering	
	Konsentrasi (mg/kg)	% Terekstraksi (%)	Konsentrasi (mg/kg)	% Terekstraksi (%)
I (EFLE)	36,7946	18,83	34,2611	17,40
II (Fe/Mn Oksida)	70,0707	35,86	74,1557	37,65
III (Organik sulfida)	33,5240	17,16	61,2322	31,09
IV (Resistant)	11,2540	5,76	8,0503	4,09
Jumlah	151,6458	77,61	177,6993	90,23
Beda Relatif	22,39 %		9,77 %	

Logam Cu terekstraksi (Gambar 4.5) yang diayak basah maupun kering pada fraksi *resistant* memiliki fraksi paling rendah yaitu sebesar 2,89% dan 2,82%. Logam Zn terekstraksi (Gambar 4.6) yang diayak basah maupun kering pada fraksi *resistant* memiliki fraksi paling rendah yaitu sebesar 5,76% dan 4,09%. Fraksi *resistant* ini berhubungan dengan sumber yang berasal dari proses alam seperti penguraian berupa kristal silikat pada batuan (Yap, *et al.*, 2003).

Fraksi EFLE (*easily, freely, leachable* dan *exchangeable*), fraksi Fe/Mn oksida, dan *oxidisable organic* (organik teroksidasi) sebagai fraksi *non-resistant* atau fraksi *bioavailable*. Fraksi *bioavailable* logam Cu yang diayak basah dan kering berturut-turut sebesar 92,88% dan 93,92%. Fraksi *bioavailable* logam Zn yang diayak basah dan kering berturut-turut sebesar 71,85% dan 86,14%. Sebagian besar komponen logam Cu maupun Zn terdapat dalam fraksi *bioavailable* dimana pada fraksi ini memiliki hubungan yang erat dengan sumber antropogenik atau berasal dari

kegiatan manusia. Logam Cu dan Zn yang berikatan pada fraksi *bioavailable* memiliki ikatan yang lemah sehingga menyebabkan potensi ketersediaannya dengan hayati yang mampu diserap oleh biota lebih besar. Logam berat dalam sedimen dipengaruhi oleh konsentrasi logam. Konsentrasi logam berat dalam fraksi sedimen memberikan gambaran tentang ketersediaan logam berat bagi biota di perairan (Yap, *et al.*, 2003).

Berdasarkan hasil analisis pada fraksi geokimia logam Cu maupun logam Zn diketahui bahwa dalam sedimen di Pelabuhan Benoa yang diayak basah dan kering didominasi oleh fraksi Fe/Mn oksida. Fase Fe/Mn oksida atau *acid reducible* (tereduksi asam) ini memiliki hubungan erat dengan logam yang mudah direduksi oleh asam sehingga logam tersebut banyak ditemukan berikatan dengan Fe-Mn oksida. Pada fraksi ini logam yang berikatan dengan organik seperti organisme hidup dan partikel mineral. Pada kondisi oksidasi dalam perairan alami, bahan

organik dapat terdegradasi dan terjadi pelepasan logam terlarut (Tessier, *et al.*, 1979).

Hasil analisis pada fraksi geokimia logam Cu maupun Zn menunjukkan bahwa dalam sedimen di Pelabuhan Benoa yang diayak basah dan kering fraksi geokimia pada fasa *resistant* paling rendah. Fraksi Cu *resistant* yang diayak basah dan kering berturut-turut sebesar 2,89% dan 2,82%. Sedangkan fraksi *resistant* logam Zn yang diayak basah dan kering berturut-turut sebesar 5,76% dan 4,09%. Jadi logam Cu maupun Zn di Pelabuhan Benoa memiliki ikatan kuat yang sangat sedikit dalam sedimen sehingga potensi ketersediaan hayati yang mampu diserap oleh biota kecil.

Secara matematis hasil penjumlahan fraksi *bioavailable* dan fraksi *resistant* sebanding dengan jumlah logam totalnya. Dalam penelitian ini diperoleh beda relatif antara logam Cu total dengan penjumlahan fraksi *bioavailable* dan fraksi *resistant* yang diayak basah dan kering berturut-turut sebesar 4,23% dan 3,26%. Beda relatif antara logam Zn total dengan penjumlahan fraksi *bioavailable* dan fraksi *resistant* yang diayak basah dan kering berturut-turut sebesar 22,39% dan 9,77%.

Pada penelitian Wilantari dan Yanthy (2012) secara matematis hasil penjumlahan fraksi *bioavailable* dan fraksi *resistant* dalam penelitian tersebut tidak sesuai dengan jumlah logam total. Hasil penelitian Yanthy (2012) tentang spesiasi dan bioavailabilitas logam Cu pada berbagai ukuran partikel sedimen di kawasan Pantai Sanur. Konsentrasi logam Cu total untuk ukuran partikel <63 μ m di kawasan Pantai Sanur sebesar 41,3427 mg/kg sedangkan penjumlahan fraksi *resistant* dan *bioavailable* logam Cu untuk ukuran partikel <63 μ m di kawasan Pantai Sanur sebesar 8,5349 mg/kg.

Dalam penelitian yang dilakukan oleh Yanthy (2012) dimana sampel sedimen diayak dalam keadaan basah dengan bantuan air laut didapatkan hasil spesiasi fraksi *bioavailable* dan fraksi *resistant* tidak sebanding dengan jumlah logam totalnya. Dalam penelitian tersebut diperoleh beda relatif antara hasil spesiasi dan logam totalnya sebesar 79,31%. Penelitian yang dilakukan oleh Wilantari (2012) tentang spesiasi dan bioavailabilitas logam Cu dalam sedimen di Pantai Sanur diperoleh konsentrasi logam Cu total

untuk ukuran partikel 106 μ m sebesar sebesar 36,2103 mg/kg sedangkan hasil penjumlahan fraksi *resistant* dan fraksi *bioavailable* logam Cu di Pantai Sanur sebesar 12,5706 mg/kg. Dengan demikian beda relatif antara hasil spesiasi dan logam totalnya sebesar 65,28%.

Dengan membandingkan beda relatif yang diperoleh dalam penelitian ini dengan penelitian terdahulu maka dapat diketahui bahwa preparasi sampel dengan pengayakan kering dan pengayakan basah dengan bantuan aquades memberikan hasil yang lebih baik dibandingkan dengan preparasi sampel dengan pengayakan basah dengan bantuan air laut. Hal ini disebabkan karena pengayakan basah menggunakan bantuan air laut menyebabkan adanya penambahan mineral-mineral maupun logam berat yang ikut bercampur dengan sampel sedimen saat pencucian.

SIMPULAN DAN SARAN

Simpulan

Spesiasi logam Cu pada fraksi *bioavailable* (fraksi EFLE, fraksi Fe/Mn oksida dan fraksi organik dan sulfida) yang diayak basah dan kering berturut-turut sebesar 92,88% dan 93,92%. Fraksi *resistant* logam Cu yang diayak basah dan kering berturut-turut sebesar 2,89% dan 2,82%. Spesiasi logam Zn pada fraksi *bioavailable* (fraksi EFLE, fraksi Fe/Mn oksida dan fraksi organik dan sulfida) yang diayak basah dan kering berturut-turut sebesar 71,85% dan 86,14%. Fraksi *resistant* logam Zn yang diayak basah dan kering berturut-turut sebesar 5,70% dan 4,09%.

Saran

Perlu adanya penelitian lebih lanjut tentang spesiasi dan bioavailabilitas menggunakan ekstrak bertahap dengan pengayakan basah dan kering untuk memaksimalkan hasil pada masing-masing fraksi logam dalam sedimen.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada orang tua dan laboran laboratorium FTP Universitas Udayana yang ikut membantu dalam

penelitian ini sehingga tulisan ini dapat terselesaikan.

DAFTAR PUSTAKA

- Arifin, Z. dan D. Fadhlina, 2008, Geokimia Logam Berat Pb, Cd, Cu dan Zn dalam Sedimen di Perairan Teluk Jakarta, *Seminar Sehari : Kontribusi Ilmu Pengetahuan dan Teknologi Kelautan dalam Memenuhi Kebutuhan Energi Terbaharukan, Pangan dan Obat-obatan di Indonesia, Pertemuan Ilmiah Tahunan V Ikatan Sarjana Oseanologi Indonesia (PIT-ISOI)*, 11 November 2008, Bandung
- Bernhard, T. and J. Neff, 2001, Metals Bioavailability in the Navy's Tiered Ecological Risk Assessment Process, *Issue Paper*, 1-15., Washington Navy Yard
- Cahyadi, A., 2000, "Bioavailability" dan Spesiasi Logam Pb dan Cu pada Sedimen di Pelabuhan Benoa, *Skripsi*, Fakultas MIPA Jurusan Kimia, Universitas Udayana, Bukit Jimbaran
- Clark, R.B., 1989, *Marine Pollution*, Oxford, Clarendon Press
- Damaiyanti, Y., 1997, Kandungan Logam Berat dalam Sedimen di Perairan Estuaria Kuala tungkal Dati I Provinsi Jambi, *Laporan Praktek Kerja Lapangan*, Program Studi Ilmu Kelautan FPIK, Bogor
- Darmono, 1995, *Logam dalam Sistem Biologi Makhluk Hidup*, UI-Press, Jakarta
- Davidson, C., Rhodri P. Thomas, Sharon E. McVey, Reijo Perala, David Littlejohn, Allan M. Ure, 1994, *Evaluation of a Sequential Extraction Procedure for The Speciation of Heavy Metals in Sediments*, University of Strathclyde, UK
- Djuangsih, N., A.K. Benito, dan H. Salim, 1982, *Aspek Toksikologi Lingkungan*, Laporan Analisis Dampak Lingkungan, Lembaga Ekologi Universitas Padjadjaran, Bandung
- Gasparatos, D., C. Haidouti, Adrinopoulus, and O. Areta, 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
- Siaka, I M., 2008, Korelasi antara kedalaman Sedimen di Pelabuhan Benoa dan Konsentrasi Logam Berat Pb dan Cu, *Jurnal*, Jurusan Kimia FMIPA Universitas Udayana, Bukit Jimbaran
- Tessier, A., Campbell, P.G.C. and Bisson, M., 1979, Squential Extraction Procedures for The Speciation of Particulate Trace Metal, *Anal. Chem.*, 51:844-851
- Pascoli, C., 1999, *Nature Waters and Water Technology*, Italy
- Wilantari, Ni Made, 2012, Spesiasi dan Bioavailabilitas Logam Cu dalam Sedimen di Pantai Sanur, *Skripsi*, Universitas Udayana, Bukit Jimbaran
- Yanthy, Kristina, 2012, Spesiasi dan Bioavailabilitas Logam Tembaga (Cu) pada Berbagai Ukuran Partikel Sedimen di Kawasan Pantai Sanur, *Skripsi*, Universitas Udayana, Bukit Jimbaran
- Yap, C.K., A. Ismail, and S.G. Tan., 2003, Concentration, Distribution and Geochemical Speciation of Cooper in Surface Sediment of the Strait of Malacca, *Pakistan Journal of Biological Sciences*, 6(12):1021-1026