

**Fraksi Geokimia Logam Cu dan Zn pada Sedimen Perairan  
sebagai Indikator Ketersediaan Logam Berat di Badan Air**

**TESIS**

**Untuk Memenuhi Persyaratan Memperoleh Gelar Magister**



Oleh:

**ANIS KHOIRUN NISA'**

**166090200011007**

**PROGRAM STUDI ILMU KIMIA**

**MINAT KIMIA LINGKUNGAN**

**PASCASARJANA ILMU KIMIA**

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM**

**UNIVERSITAS BRAWIJAYA**

**MALANG**

**2019**



**Fraksi Geokimia Logam Cu dan Zn pada Sedimen Perairan  
sebagai Indikator Ketersediaan Logam Berat di Badan Air**

**TESIS**

**Untuk Memenuhi Persyaratan Memperoleh Gelar Magister**



Oleh:

**ANIS KHOIRUN NISA'**

**166090200011007**

**PROGRAM STUDI ILMU KIMIA  
MINAT KIMIA LINGKUNGAN**

**PASCASARJANA ILMU KIMIA**

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
UNIVERSITAS BRAWIJAYA**

**MALANG**

**2019**

# LEMBAR PENGESAHAN TESIS

**Fraksi Geokimia Logam Cu dan Zn pada Sedimen Perairan sebagai Indikator Ketersediaan Logam Berat di Badan Air**

Oleh :

Anis Khoirun Nisa<sup>1</sup>

166090200011007

Telah dipertahankan di depan Majelis Penguji pada tanggal 03 Januari 2019

dan dinyatakan memenuhi syarat untuk memperoleh gelar Magister Sains dalam bidang Kimia

## KOMISI PEMBIMBING

Ketua

Anggota

**Barlah Rumhayati, S.Si., M.Si., Ph.D**

**Andi Kurniawan, S.Pi., M.Eng., Dr.Sc**

NIP 197404292000032001

NIP 197903312005011003

Mengetahui,

Program Pascasarjana Fakultas MIPA

Ketua Program Studi S2 Kimia

**Siti Mariah Ulfa, S.Si, M.Sc, Dr.Sc**

NIP. 198104062005022009

**Fraksi Geokimia Logam Cu dan Zn pada Sedimen Perairan sebagai Indikator  
Ketersediaan Logam Berat di Badan Air**

Nama Mahasiswa : Anis Khoirun Nisa

NIM : 166090200011007

Program Studi : S2 Ilmu Kimia

Minat : Kimia Lingkungan

**KOMISI PEMBIMBING**

Ketua : Barlah Rumhayati, S.Si., M.Si., Ph.D

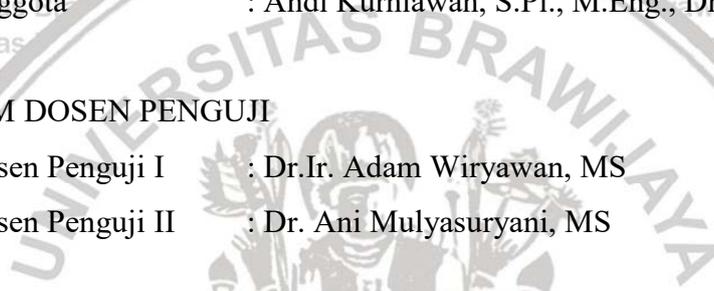
Anggota : Andi Kurniawan, S.Pi., M.Eng., Dr.Sc

**TIM DOSEN PENGUJI**

Dosen Penguji I : Dr.Ir. Adam Wiryawan, MS

Dosen Penguji II : Dr. Ani Mulyasuryani, MS

Tanggal Ujian : 03 Januari 2019



**PERNYATAAN ORISINALITAS TESIS**

Saya yang bertandatangan dibawah ini :

Nama : Anis Khoirun Nisa

NIM : 166090200011007

Jurusan : Kimia

Penulis Tesis yang berjudul : Fraksi Geokimia Logam Cu dan Zn pada Sedimen

Perairan sebagai Indikator Ketersediaan Logam

Berat di Badan Air

Dengan ini menyatakan sebenar-benarnya bahwa sepanjang pengetahuan saya di dalam naskah Tesis ini tidak terdapat karya ilmiah yang pernah diajukan oleh orang lain untuk memperoleh gelar akademik di suatu Perguruan Tinggi. Di dalam naskah Tesis ini juga tidak terdapat karya atau pendapat yang pernah ditulis atau diterbitkan oleh orang lain kecuali yang secara tertulis dikutip dalam naskah ini dan disebutkan dalam sumber kutipan dan daftar pustaka.

Apabila ternyata di dalam naskah Tesis ini dapat dibuktikan terdapat unsur-unsur jiplakan (plagiat) tesis, saya bersedia Tesis (MAGISTER) dibatalkan, serta diproses sesuai dengan peraturan perundangan yang berlaku.

Demikian pernyataan ini dibuat dengan segala kesadaran.

Malang, Desember 2018

Yang menyatakan,



Anis Khoirun Nisa

## RIWAYAT HIDUP

Anis Khoirun Nisa' lahir di Desa Summersuko, Kecamatan Purwosari, Kabupaten Pasuruan pada tanggal 23 Oktober 1994. Anis merupakan anak ketiga dari tiga bersaudara dari bapak Karsahud dan ibu Setya Dayatun. Pendidikan dimulai di SDN Summersuko II hingga tahun 2006, kemudian melanjutkan pendidikan menengah pertama di SMP Negeri 1 Sukorejo hingga tahun 2009. Pendidikan menengah atas dilanjutkan di SMA Negeri 1 Pandaan hingga tahun 2012. Selanjutnya, Anis diterima diterima kuliah sarjana di Universitas Negeri Malang Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Jurusan Kimia hingga tahun 2016. Anis kemudian melanjutkan pendidikan pada jenjang pascasarjana di Universitas Brawijaya Jurusan Kimia dengan kekhususan Kimia Lingkungan.

Malang, Desember 2019

Anis Khoirun Nisa'

## RINGKASAN

Anis Khoirun Nisa', Program Pascasarjana Universitas Brawijaya, Desember 2018.  
Fraksi Geokimia Logam Cu dan Zn pada Sedimen Perairan sebagai Indikator Ketersediaan Logam Berat di Badan Air.

Komisi Pembimbing, Ketua : Barlah Rumhayati, S.Si., M.Si., Ph.D, Anggota :  
Andi Kurniawan, S.Pi., M.Eng., Dr.Sc

Sedimen perairan dapat berperan sebagai tempat penyimpanan bagi logam berat, karena kapasitasnya yang besar dalam memasukkan dan mengakumulasi logam berat pada sistem perairan. Logam Cu dan Zn merupakan logam berat esensial dan termasuk dalam nutrisi mikro yang dibutuhkan pada proses metabolisme dalam takaran konsentrasi yang rendah. Konsentrasi Cu dan Zn yang melebihi batas baku mutu dapat berpotensi tinggi sebagai racun bagi tumbuhan pada tingkat toksisitas sedang hingga tinggi. Logam Cu dan Zn dapat masuk ke dalam sedimen perairan melalui proses alami atau antropogenik, seperti pelapukan tanah dan batuan, atau kegiatan domestik di sekitar badan air. Remobilisasi logam berat dari sedimen ke badan air berperan dalam meningkatkan konsentrasi logam berat di badan air. Evaluasi kontaminasi logam berat di badan air yang hanya didasarkan pada pengukuran sesaat konsentrasi logam berat di badan air bersifat fluktuatif. Oleh karena itu, untuk mengevaluasi kontaminasi logam berat di badan air dalam jangka panjang perlu menentukan peran sedimen perairan dalam remobilisasi logam berat. Distribusi fraksi geokimia logam berat dalam sedimen serta remobilisasinya dari sedimen ke badan air dipengaruhi oleh sifat fisika kimia sedimen, seperti pH, potensial redoks, kapasitas tukar kation (KTK), kandungan bahan organik, dan ukuran partikel sedimen.

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengevaluasi potensi sedimen perairan sebagai indikator ketersediaan logam berat Cu dan Zn di badan air. Masalah yang dipelajari dalam penelitian ini adalah sifat fisika kimia sedimen perairan, distribusi fraksi geokimia Cu dan Zn dalam sedimen, korelasi sifat fisika kimia yang berpotensi besar dalam remobilisasi Cu dan Zn dari sedimen ke badan air, dan nilai RAC sedimen.

Sampel sedimen diambil dari lima lokasi sampling yang terletak di Sumber Nyolo, Karangploso. Penentuan sifat fisika kimia sedimen, seperti pH, potensial redoks, ukuran partikel, kapasitas tukar kation (KTK), dan bahan organik menggunakan prosedur analisa dari Balai Penelitian Tanah. Proses ekstraksi fraksi geokimia Zn dan Cu dilakukan menggunakan metode ekstraksi BCR termodifikasi (Bureau Community of Reference plus residual fraction). Konsentrasi logam dalam setiap fraksi ekstraksi dianalisis menggunakan AAS. Korelasi sifat fisika kimia sedimen terhadap konsentrasi fraksi Cu dan Zn dalam sedimen dianalisis dengan metode korelasi Pearson dengan SPSS 16.0. Potensi sedimen sebagai sumber logam berat di badan air dapat ditentukan melalui nilai Risk Assessment Code (RAC).

Hasil penelitian menunjukkan bahwa sedimen Sumber Nyolo berada dalam kondisi netral dengan nilai pH berkisar 6,8 – 7,1. Dengan nilai potensial redoks antara 312 – 327 mV menunjukkan bahwa sedimen berada dalam kondisi teroksidasi. Dalam kondisi teroksidasi dan pH netral maka Fe/Mn oksidasi/hidroksida dalam sedimen cenderung bermuatan negatif sehingga dapat berperan sebagai adsorben bagi logam berat. Nilai KTK sedimen berkisar 11,32 – 37,56 meq/100 g. Nilai KTK sedimen Sumber Nyolo menunjukkan sedimen termasuk ke dalam jenis mineral illit. Konsentrasi bahan organik sedimen berkisar 4.62 – 5.71 mg/kg. Pada sedimen dengan pH netral, gugus-gugus aktif pada bahan organik (asam humat maupun asam fulvat) seperti gugus karboksilat dan hidroksil mengalami hidrolisis sehingga bermuatan negatif dan berinteraksi elektrostatis dengan ion logam.

Distribusi logam Cu dan Zn pada fraksi geokimia sedimen perairan Sumber Nyolo menunjukkan >40% konsentrasi Cu dan Zn berada pada fraksi residual (non-bioavailable), sedangkan <60% logam Cu dan Zn berada pada fraksi non resistan (bioavailable). Distribusi fraksi geokimia Cu dalam sedimen Sumber Nyolo adalah F4 (fraksi residual) > F3 (fraksi teroksidasi) > F2 (fraksi tereduksi) > F1 (fraksi terlarut asam). Pada logam Zn urutan spesiasi konsentrasi logam dari yang terbesar adalah F4 > F3 > F2 > F1.

Konsentrasi Cu (F1) memiliki korelasi negatif yang signifikan ( $p < 0.05$ ) dengan harga potensial redoks sedimen, dan potensial redoks sedimen memiliki korelasi negatif dengan pH sedimen. Hal ini menunjukkan bahwa jika kondisi teroksidasi pada sedimen semakin meningkat dapat menurunkan pH sedimen perairan, sehingga ion  $\text{Cu}^{2+}$  dapat larut kembali dan termobilisasi menuju air pori. Zn (F2) memiliki korelasi positif terhadap potensial redoks sedimen, sedangkan Cu (F2) memiliki korelasi negatif terhadap harga potensial redoks sedimen. Hal ini menunjukkan bahwa harga potensial redoks sedimen berpengaruh lemah terhadap pelepasan logam Zn (F2) ke badan air, dan memiliki kontribusi terhadap pelepasan Cu (F2) ke badan air. Konsentrasi Cu (F3) memiliki korelasi positif terhadap bahan organik, KTK, dan ukuran partikel sedimen. Konsentrasi Cu (F3) dan Zn (F3) memiliki korelasi positif dengan konsentrasi Zn terlarut di badan air. Hal ini menunjukkan bahwa ikatan kompleks Cu-organik lebih stabil dibandingkan kompleks Zn-organik, sehingga Zn berpotensi terremobilisasi ke air pori. Berdasarkan uji Korelasi Pearson, Cu (F3) memiliki korelasi positif terhadap konsentrasi bahan organik, KTK, dan ukuran partikel sedimen.

Potensi sedimen sebagai sumber Cu dan Zn bagi perairan Sumber Nyolo ditentukan melalui nilai RAC. Nilai RAC menunjukkan persentase fraksi logam berat yang bioavailable dan mudah mengalami remobilisasi dari sedimen ke badan air jika terdapat perubahan kondisi sedimen. Nilai RAC sedimen Sumber Nyolo untuk Cu dan Zn adalah 2 – 10% dan 7 – 17%. Hal ini menunjukkan bahwa sedimen perairan Sumber Nyolo memberikan potensi rendah sebagai sumber Cu dan sebagian besar Zn di badan air, kecuali sedimen pada lokasi 3 yang menunjukkan resiko sedang sebagai sumber Zn bagi badan air.

Berdasarkan hasil analisa sifat fisika kimia sedimen, distribusi fraksi logam Cu dan Zn di sedimen perairan, korelasi antara sifat fisika kimia sedimen dengan fraksi Cu dan Zn sedimen, dan nilai RAC Cu dan Zn dalam sedimen maka dapat

disimpulkan bahwa sedimen perairan Sumber Nyolo memiliki potensi yang rendah menyediakan (sebagai sumber) Cu dan Zn bagi badan air Sumber Nyolo. Perubahan kondisi sedimen yang dominan dalam remobilisasi Cu dan Zn adalah konsentrasi bahan organik, KTK, dan ukuran partikel sedimen. Dengan demikian dapat disimpulkan bahwa dengan memperhatikan sifat fisika kimia sedimen dan distribusi fraksi geokimia logam berat dalam sedimen maka dapat digunakan sebagai indikator untuk menentukan kemampuan sedimen perairan dalam remobilisasi logam berat dari sedimen ke badan air sehingga menyediakan logam berat di perairan pada periode jangka panjang.



## SUMMARY

Anis Khoirun Nisa', Postgraduate Program Brawijaya University, Desember 2018.

Geochemical fraction of copper and zinc in the aquatic sediments as indicator of heavy metals availability in water bodies.

Supervisor, Chief : Barlah Rumhayati, S.Si., M.Si., Ph.D, Member : Andi Kurniawan, S.Pi., M.Eng., Dr.Sc

Aquatic sediments can act as a sink and source for heavy metals, because of their large capacity in entering and accumulating heavy metals in aquatic systems. Cu and Zn are essential metals and are included in micronutrients that are needed for plant growth and development in low concentrations. The exceeds of concentration of Cu and Zn can have high potential as poison for plants at moderate to high levels of toxicity. Cu and Zn metals can enter into water sediments through natural or anthropogenic processes, such as soil and rock weathering, or domestic activities around water bodies. The interaction of metal ions with sediment components influences the availability of heavy metals in the sediment and the ability to remobilize the metal to water bodies. The presence and speciation of heavy metals in sediments are influenced by the physical-chemical properties of sediments, such as pH, redox potential, cation exchange capacity (CEC), organic matter content, and the size of sediment particles. Water sediments have the potential as a source of Cu and Zn metal contamination in water bodies. The potential of sediments as a source of heavy metal contamination in water bodies can be determined through the Risk Assessment Code (RAC) value.

Determination of the quality of water bodies based on information on the physical-chemical properties of water bodies is fluctuative, thus the level of contamination cannot be predicted in the long-term. By determining of the physical chemistry of aquatic sediments, the distribution of heavy metal fractions in sediments, the correlation of chemical and physical properties that have great potential in the remobilization of heavy metal geochemical fractions, and potential sediment risk, aquatic sediments can be used as indicators of the availability of heavy metals in water bodies in long-term period. The purpose of this study is to evaluate the potential of water sediments in Nyolo Source as an indicator of the availability of heavy metals in water bodies.

Sediment samples were taken from five sampling locations located in Sumber Nyolo, Karangploso. Determination of the physical-chemical properties of sediments, such as pH, redox potential, particle size, cation exchange capacity (CEC), and organic materials using the analytical procedure of the Soil Research Center. The zinc and copper metal extraction process uses the modified BCR extraction method (Bureau Community of Reference plus residual fraction).

Determination of metal concentration in each extraction fraction was analyzed using AAS. Determination of the relationship between the physical and chemical

properties of sediments with zinc and copper metal concentrations in each fraction was analyzed by the Pearson correlation method with SPSS 16.0.

The results showed that the sediments of Nyolo spring water sediments were in neutral conditions with pH values ranging from 6.8 to 7.1. With the redox potential values between 312 - 327 mV, it shows that the sediments are in an oxidized state. In oxidized conditions and neutral pH, Fe/Mn oxy/hydroxide in sediments tends to be negatively charged, thus it can act as an adsorbent for heavy metals. Sediment CEC values ranged from 11.32 - 37.56 meq / 100 g. The CEC value of the Nyolo spring water sediments showed sediments belonging to the type of mineral illite. The concentration of organic matter content ranges from 4.62 - 5.71 mg / kg. In neutral pH sediments, active groups in organic matter (humic acid and fulvic acid) such as carboxylic and hydroxyl groups undergo hydrolysis, thus they are negatively charged and interact electrostatically with metal ions.

The distribution of Cu and Zn in the geochemical fraction of the Nyolo spring waters shows >40% of Cu and Zn concentrations are in the residual (non-bioavailable) fraction, while <60% of Cu and Zn metals are in the bioavailable fraction. Speciation of Cu in the sediment geochemical fraction from the largest concentration were F4 (residual fraction) > F3 (oxidizable fraction) > F2 (reducible fraction) > F1 (acid soluble fraction). For Zn metal the speciation sequence of the metal concentration of the largest is F4 > F3 > F2 > F1.

The concentration of Cu (F1) had significant negative correlation ( $p < 0.05$ ) with the sediment redox potential, and sediment redox potential had negative correlation with sediment pH. This shows that the increasing of oxidized condition in the sediment can reducing the pH of sediment, thus Cu can dissolved and mobilized towards the pore water. Zn (F2) had positive correlation with sediment redox potential, whereas Cu (F2) had negative correlation with the sediment redox potential. This shows the sediment redox potential had weak effect on the releasing of Zn (F2) metal into water bodies, but had the contribution to the releasing of Cu (F2) to water bodies. Cu (F3) concentration had positive correlation with organic matter, CEC, and size sediment particles. Cu (F3) and Zn (F3) concentrations had positive correlation with Zn concentrations dissolved in water bodies. This shows that Cu-organic complex bonds are more stable than Zn-organic complexes, thus Zn has the potential to be remobilized into pore water.

The sediment potential as a source of Cu and Zn for Nyolo Source waters is determined by the RAC value. The RAC value shows the percentage of heavy metal fraction that is bioavailable and easily remobilized from sediment to water bodies if there are changes in sediment conditions. The RAC values for Cu and Zn are 2-10% and 7-17%. This shows that Nyolo spring water sediments provide a low potential as a source of Cu and most Zn in water bodies, except for sediments in location 3, which indicate a moderate risk as a source of Zn for water bodies.

Based on the analysis of the physical and chemical properties of sediments, the distribution of Cu and Zn metal fractions in aquatic sediments, the correlation between the physical chemical properties of sediments and sediment Cu and Zn fractions, and Cu and Zn RAC values in sediments, it can be concluded that the Nyolo spring water sediments have potential low provides (as a source of) Cu and

Zn to Nyolo spring water bodies. The changes in the dominant conditions of sediment in the remobilization of Cu and Zn are organic matter content, CEC, and the particle size of sediment. Thus, it can be concluded that by considering the physical chemical properties of sediments and the distribution of heavy metal geochemical fractions in sediments, it can be used as an indicator to determine the ability of aquatic sediments to remobilize heavy metals to water bodies, as to provide heavy metals in the waters over the long-term period.



## KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan kehadirat Allah SWT, karena atas limpahan rahmat, taufiq, hidayah serta karunia-Nya, tesis yang berjudul “Fraksi Geokimia

Logam Cu dan Zn pada Sedimen Perairan sebagai Indikator Ketersediaan Logam Berat di Badan Air” dapat diselesaikan dengan baik oleh penulis. Tesis ini ditulis

sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Magister Sains dalam bidang Kimia di Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Brawijaya.

Penulis berharap dengan adanya tesis ini dapat memberikan wawasan khususnya mengenai fraksi geokimia logam berat di sedimen. Untuk mendapatkan tesis yang

baik, penulis telah melakukan banyak perbaikan. Namun, tidak menutup kemungkinan pada tesis ini masih terdapat kesalahan dalam penulisan. Oleh karena itu, penulis mohon maaf apabila dalam penyusunan tesis ini masih terdapat kekurangan.

Akhir kata, penulis berharap semoga tesis yang telah dibuat dapat bermanfaat serta memberikan wawasan kepada pembaca.

Malang, Desember 2018

Penulis

## DAFTAR ISI

<b>HALAMAN JUDUL .....</b>	<b>i</b>
<b>LEMBAR PENGESAHAN TESIS .....</b>	<b>ii</b>
<b>IDENTITAS PENGUJI TESIS .....</b>	<b>iii</b>
<b>PERNYATAAN ORISINALITAS TESIS .....</b>	<b>iv</b>
<b>RIWAYAT HIDUP .....</b>	<b>v</b>
<b>UCAPAN TERIMA KASIH .....</b>	<b>vi</b>
<b>RINGKASAN .....</b>	<b>vii</b>
<b>SUMMARY .....</b>	<b>x</b>
<b>DAFTAR ISI .....</b>	<b>xiii</b>
<b>DAFTAR GAMBAR .....</b>	<b>xv</b>
<b>DAFTAR TABEL .....</b>	<b>xvi</b>
<b>DAFTAR LAMPIRAN .....</b>	<b>xvii</b>
<b>BAB I PENDAHULUAN .....</b>	<b>1</b>
1.1 Latar Belakang .....	1
1.2 Rumusan Masalah .....	5
1.3 Tujuan Penelitian .....	6
1.4 Batasan Masalah .....	6
1.5 Manfaat Penelitian .....	6
<b>BAB II TINJAUAN PUSTAKA .....</b>	<b>7</b>
2.1 Mata Air Sumber Nyolo .....	7
2.2 Logam Berat .....	9
2.3 Sedimen .....	11
2.4 Metode Sequential Extraction Bertingkat BCR ( <i>Three-steps of Sequential Extraction</i> ) .....	27
2.7 Analisis Logam Berat dengan AAS menggunakan Metode Adisi Standar .....	33
<b>BAB III KERANGKA KONSEP PENELITIAN .....</b>	<b>37</b>
3.1 Kerangka Konsep .....	37
3.2 Kerangka Operasional .....	39
3.3 Hipotesis .....	39
<b>BAB IV METODE PENELITIAN .....</b>	<b>42</b>



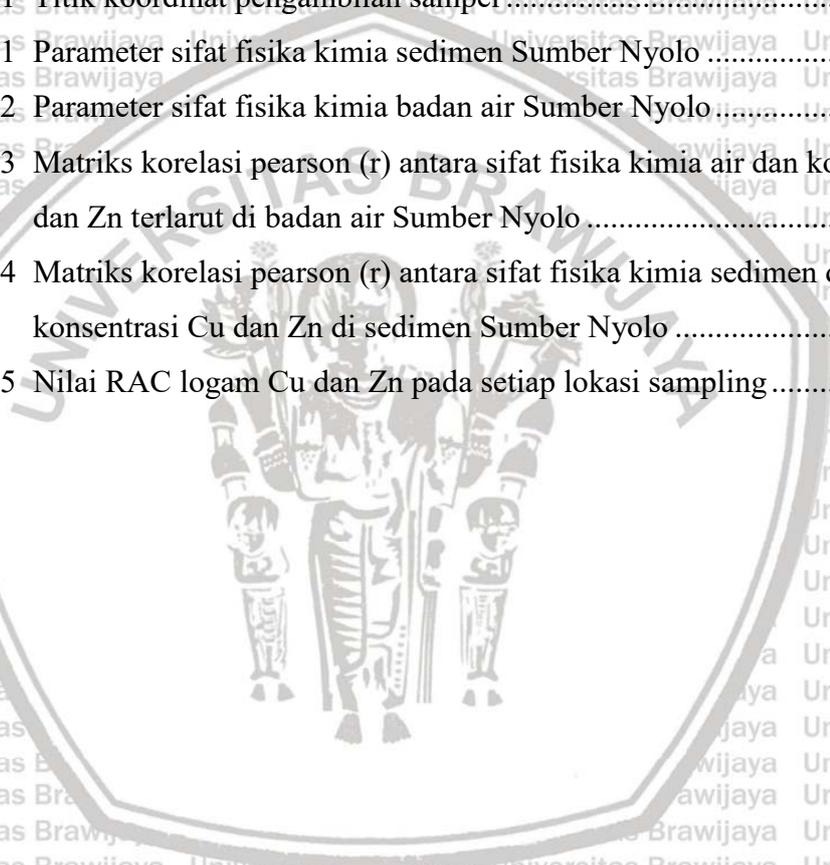
4.1 Waktu dan Tempat Penelitian.....	42
4.3 Sampling.....	43
4.4 Pre-treatment Sampel.....	44
4.5 Analisa Parameter.....	44
4.6 Analisis Konsentrasi Logam Berat menggunakan Spektroskopi Serapan Atom (AAS) dengan Metode Adisi Standar.....	51
4.8 Uji Statistik.....	52
<b>BAB V HASIL DAN PEMBAHASAN.....</b>	<b>53</b>
5.1 Sifat Fisika dan Kimia Sedimen Sumber Nyolo.....	53
5.2 Distribusi Fraksi Logam Cu dan Zn pada Sedimen Sumber Nyolo.....	58
5.3 Korelasi Parameter Fisika-Kimia Sedimen terhadap Konsentrasi Logam Cu dan Zn di Sedimen Sumber Nyolo.....	67
5.4 Evaluasi Potensi Sedimen sebagai Sumber Kontaminasi Logam Berat terhadap Badan Air.....	75
<b>BAB VI KESIMPULAN DAN SARAN.....</b>	<b>78</b>
6.1 Kesimpulan.....	78
6.2 Saran.....	79
<b>DAFTAR PUSTAKA.....</b>	<b>80</b>
<b>LAMPIRAN.....</b>	<b>87</b>

## DAFTAR GAMBAR

Gambar	Halaman
2.1 Mata air Sumber Nyolo.....	7
2.2 Pengembangan alih fungsi lahan hutan menjadi lahan pertanian.....	8
2.3 Struktur asam humat.....	13
2.4 Struktur asam fulvat.....	14
2.5 Struktur mineral silikat.....	19
2.6 Diagram skema fluks sedimen – badan air.....	20
2.7 Urutan reaksi redoks pada komponen sedimen perairan.....	23
2.8 Pengikatan ion logam oleh senyawa humat.....	26
2.9 Hubungan korelasi antara dua variabel.....	31
2.10 Prinsip kerja Spektroskopi Serapan Atom (AAS).....	34
2.11 Metode adisi standar.....	35
2.12 Grafik adisi standar.....	35
3.1 Diagram alir kerangka operasional penelitian.....	41
4.1 Lokasi pengambilan sampel.....	43
5.1 Distribusi logam Cu dan Zn pada Fraksi 1 sedimen.....	59
5.2 Distribusi logam Cu dan Zn pada Fraksi 2 sedimen.....	60
5.3 Konsentrasi Fe dan Mn pada sedimen setiap lokasi.....	61
5.4 Distribusi logam Cu dan Zn pada Fraksi 3 sedimen.....	63
5.5 Distribusi logam Cu dan Zn pada Fraksi 4 sedimen.....	65
5.6 Persentase distribusi logam Cu dan Zn.....	65
5.7 Total persentase fraksi <i>bioavailable</i> dan non-available logam Cu dan Zn.....	66
5.8 Korelasi antara Konsentrasi Cu dan Zn pada Fraksi 1 dengan Cu (a) dan Zn (b) terlarut di Badan Air Sumber Nyolo.....	73
5.9 Gambar 5.9 Korelasi antara Konsentrasi Cu dan Zn pada Fraksi 2 dengan Cu (a) dan Zn (b) terlarut di Badan Air Sumber Nyolo.....	74
5.10 Korelasi antara Konsentrasi Cu dan Zn pada Fraksi 3 dengan Cu (a) dan Zn (b) terlarut di Badan Air Sumber Nyolo.....	75

## DAFTAR TABEL

Tabel	Halaman
2.1 Komposisi unsur dalam asam humat dan asam fulvat .....	14
2.2 Bentuk oksida, oksihidroksida, dan hidroksida besi dan mangan .....	16
2.3 Bentuk dan komposisi mineral liat di sedimen perairan alami .....	18
2.4 Kapasitas tukar kation (KTK) beberapa mineral liat .....	24
2.5 Jenis dan ukuran partikel berdasarkan klasifikasi Wentworth .....	27
4.1 Titik koordinat pengambilan sampel .....	43
5.1 Parameter sifat fisika kimia sedimen Sumber Nyolo .....	54
5.2 Parameter sifat fisika kimia badan air Sumber Nyolo .....	68
5.3 Matriks korelasi pearson (r) antara sifat fisika kimia air dan konsentrasi Cu dan Zn terlarut di badan air Sumber Nyolo .....	69
5.4 Matriks korelasi pearson (r) antara sifat fisika kimia sedimen dan konsentrasi Cu dan Zn di sedimen Sumber Nyolo .....	70
5.5 Nilai RAC logam Cu dan Zn pada setiap lokasi sampling .....	76



DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran

Halaman

L.1 PP No. 82 Tahun 2001..... 87

L.2 Spesiasi logam Cu dan Zn di perairan air tawar ..... 88

L.3 Segitiga tekstur ..... 89

L.4 Perhitungan pembuatan larutan ..... 90

L.5 Data perhitungan AAS logam tembaga (Cu)..... 94

L.6 Data perhitungan AAS logam seng (Zn)..... 99

L.7 Sertifikat bebas plagiasi ..... 100



# BAB I

## PENDAHULUAN

### 1.1 Latar Belakang

Logam berat merupakan salah satu dari polutan lingkungan yang sangat berbahaya karena tingkat toksisitasnya yang tinggi, kelimpahan, dan kemudahan terakumulasi oleh tumbuhan dan hewan (Okoro & Fatoki, 2012), sehingga dapat menyebabkan ancaman serius jika masuk ke dalam lingkungan perairan (Gopinath *et al.*, 2010). Logam Zn dan Cu merupakan logam berat esensial yang dibutuhkan sebagai fungsi fisiologis dan reproduktif bagi tumbuhan, hewan dan manusia (Kabata-Pendias *et al.*, 1995), selain itu logam Zn dan Cu merupakan bagian dari nutrisi mikro yang dibutuhkan pada pertumbuhan dan perkembangan tanaman dalam takaran konsentrasi yang rendah (Shahid *et al.*, 2016), dengan konsentrasi maksimum yang diperbolehkan pada perairan  $\leq 1$  mg/L untuk Cu dan  $\leq 5$  mg/L untuk Zn (PP No.82, 2001). Kekurangan nutrisi mikro ini dapat berdampak pada terhambatnya pertumbuhan tanaman dan menurunnya kualitas lingkungan, tetapi jika kadar nutrisi mikro ini meningkat maka akan berdampak negatif bagi pertumbuhan tanaman dan lingkungan sekitarnya. Konsentrasi Cu dan Zn yang melebihi batas baku mutu dapat berpotensi tinggi sebagai racun bagi tumbuhan dengan tingkat toksisitas yang sedang hingga tinggi (Sparks, 2002).

Logam Zn dan Cu dapat masuk ke dalam lingkungan perairan melalui pupuk kimia, pupuk organik, limbah domestik atau deposisi atmosfer (Li *et al.*, 2010). Perubahan kondisi fisika dan kimia badan air, seperti suhu, pH, potensial redoks, salinitas, konsentrasi oksigen terlarut, jumlah bahan organik sebagai ligan pengompleks untuk logam berat, dan jumlah partikulat menentukan keberadaan logam berat di badan air sebagai ion terlarut, senyawa kompleks, atau senyawa yang terendapkan. Logam berat yang tidak larut dalam air akan teradsorpsi oleh partikulat tersuspensi dan terakumulasi dalam sedimen perairan (Pradhanang Kayastha, 2016; Song & Müller (auth.), 1999).

Menurut Amin (2009), logam berat yang masuk ke dalam lingkungan perairan sebagian besar berhubungan dengan partikulat tersuspensi dan sedimen (>90%), sedangkan sebagian kecil (<10%) berada dalam bentuk ion logam bebas

yang terlarut di badan air (Hou *et al.*, 2013). Sedimen telah banyak digunakan sebagai indikator lingkungan karena memiliki kapasitas yang besar dalam memasukkan dan mengakumulasi kontaminan (Filho *et al.*, 2013). Kontaminasi logam berat dalam sedimen berhubungan dengan kontaminasi di badan air yang berasal dari sumber alami maupun dari kegiatan antropogenik. Sumber alami dapat berasal dari pelapukan batuan dan tanah, sedangkan dari sumber antropogenik dapat berasal dari pembuangan limbah domestik, limbah pertanian, atau limbah industri (Yan *et al.*, 2015). Ketersediaan logam berat pada sedimen perairan dan mobilitasnya pada lingkungan perairan tergantung pada bentuk kimia dan jenis ikatan logam tersebut (Pradhanang Kayastha, 2016), sehingga dengan mengetahui bentuk kimia logam dalam sedimen perairan dapat menentukan potensi remobilisasi logam berat dari sedimen ke badan air atau sebaliknya.

Interaksi antara ion logam dengan komponen sedimen juga mempengaruhi ketersediaan logam berat di sedimen dan kemampuan remobilisasi logam tersebut ke badan air (Morillo *et al.*, 2004). Logam berat dalam bentuk ionnya di sedimen terikat pada beberapa fraksi, seperti karbonat, besi dan mangan oksihidroksida, senyawa organik, dan mineral silikat (Nemati *et al.*, 2011), dengan mekanisme ikatan yang berbeda (pertukaran ion, adsorpsi, pembentukan kompleks, atau presipitasi) (Ure & Davidson, 2001). Pada umumnya logam berat pada sedimen yang tidak terkontaminasi akan terikat pada kisi mineral silikat pada fraksi residual sedimen dan mengendap di dasar sedimen (Du Laing *et al.*, 2009). Pada keadaan sedimen terkontaminasi, bentuk dan distribusi logam berat berubah dan lebih banyak berada dalam bentuk ion bebas, terikat dengan ion karbonat, terikat pada mineral Fe-Mn oksida sedimen, atau terikat dengan bahan organik dalam sedimen (Hou *et al.*, 2013).

Penggunaan metode ekstraksi bertingkat BCR (*Bureau Community of Reference*) telah banyak digunakan untuk menentukan fraksi logam berat di sedimen (Fathollahzadeh *et al.*, 2014; Nemati *et al.*, 2011). Pada metode ini konsentrasi logam berat ditentukan berdasarkan pembagian empat fraksi geokimia di sedimen, meliputi Fraksi 1 (*acid soluble fraction*), Fraksi 2 (*reducible fraction*), Fraksi 3 (*oxidizable fraction*), dan Fraksi 4 (*residual fraction*).

Keberadaan logam berat pada Fraksi 1, 2, dan 3 pada metode BCR berasal dari sumber antropogenik, sehingga logam yang berada pada fraksi ini berpotensi mengalami proses remobilisasi ke badan air. Logam berada pada Fraksi 1 dalam bentuk ion bebas dan terikat pada senyawa karbonat. Logam pada fraksi ini cenderung mudah terlepas ke badan air sehingga dapat digunakan sebagai indikator lingkungan (El-Badry & El-Kammar, 2018). Logam pada Fraksi 2 dan Fraksi 3 berpotensi remobilisasi ke badan air. Pada Fraksi 2, logam terikat pada mineral Fe-Mn oksida, sedangkan pada Fraksi 3 logam terikat pada bahan organik. Pada Fraksi 4, logam terikat pada kisi mineral silikat sehingga akan sulit terlepas ke perairan. Logam yang berada pada fraksi ini berasal dari pelapukan tanah dan batuan.

Proses remobilisasi dan ketersediaan logam berat pada komponen sedimen dipengaruhi oleh sifat fisika kimia sedimen, seperti pH, potensial redoks, kapasitas tukar kation (KTK), kandungan bahan organik, dan ukuran partikel (Gu *et al.*, 2015; Kang *et al.*, 2017; C. Zhang *et al.*, 2014). pH sedimen sangat berpengaruh terhadap remobilisasi logam berat karena logam berat yang terserap pada komponen sedimen akan terlepas kembali sehubungan dengan perubahan pH sedimen (Kang *et al.*, 2017). Harga potensial redoks sedimen juga berperan terhadap keberadaan logam berat di sedimen perairan. Pada kondisi sedimen teroksidasi, Fe-Mn oksida berperan sebagai tempat penyimpanan logam berat, sedangkan pada kondisi tereduksi bahan organik berperan sebagai tempat penyimpanan logam berat. Ukuran partikel memiliki peran penting dalam proses distribusi logam berat di sedimen (Maslukah, 2013). Sedimen dengan ukuran partikel lebih halus (debu dan liat) dapat mengakumulasi bahan organik lebih tinggi dibandingkan dengan sedimen kasar (pasir). Sedimen halus dapat mengikat kation logam lebih besar dibandingkan dengan sedimen kasar, karena luas permukaannya yang besar dan nilai KTK yang tinggi (C. Zhang *et al.*, 2014).

Logam yang terikat pada komponen sedimen memiliki kekuatan ikatan yang berbeda yang dipengaruhi oleh jenis ikatannya dengan komponen-komponen sedimen. Fraksi 1 logam berada dalam bentuk ion bebas dan berikatan dengan karbonat dengan gaya elektrostatis yang lemah, sehingga dapat dengan mudah terlepas ke badan air jika terjadi perubahan kondisi lingkungan (El-Badry & El-Kammar, 2018). Oleh karena itu, Fraksi 1 dapat digunakan untuk menentukan

potensi ketersediaan logam terhadap biota perairan serta remobilisasinya terhadap badan air (Nemati *et al.*, 2011). Potensi sedimen sebagai sumber kontaminasi logam berat di badan air dapat ditentukan melalui nilai *Risk Assessment Code* (RAC). Nilai RAC dapat ditentukan melalui persentase konsentrasi logam berat pada Fraksi 1 sedimen (%F1). Logam berat yang berada dalam bentuk ion bebas dan terikat pada ion karbonat (Fraksi 1, *acid soluble*) merupakan logam yang labil sehingga mudah terlepas ke badan air. Logam yang terlepas ke badan air berpotensi dalam memberikan kontaminasi ke badan air. Oleh karena itu, dengan mengetahui remobilisasi logam berat pada Fraksi 1 dapat ditentukan peran sedimen perairan dalam ketersediaan hayati logam berat pada sistem perairan. Jika persentase nilai RAC <1% maka sedimen tidak berpotensi memberikan kontaminasi logam berat ke lingkungan perairan, 1-10% berpotensi rendah, 11-30% berpotensi sedang, 31-50% berpotensi tinggi. Jika persentase nilai RAC >50% menunjukkan sedimen memiliki resiko tinggi dan dipertimbangkan sebagai berbahaya karena logam yang terlepas ke sistem perairan dapat masuk ke dalam rantai makanan (Jain, 2004).

Mata air Sumber Nyolo terletak di daerah Karangploso Malang, merupakan sumber air alami yang digunakan warga sekitar untuk memenuhi kegiatan domestik seperti air minum, MCK dan salurannya dimanfaatkan sebagai irigasi lahan pertanian dan perkebunan. Pemanfaatan mata air Sumber Nyolo bertambah dengan dibukanya kawasan wisata Pemandian Sumber Nyolo di sekitar mata air. Daerah sekitar aliran Sumber Nyolo merupakan kawasan hutan yang telah beralih fungsi menjadi lahan pertanian dan perkebunan bagi warga sekitar. Lahan hutan memiliki kandungan bahan organik tinggi karena adanya suplai bahan organik yang berkelanjutan dari vegetasi hutan sehingga terjadi pemupukan, kondisi stabil ini memungkinkan dekomposisi bahan organik berlangsung secara alami (Monde, 2012). Proses dekomposisi bahan organik tersebut berpengaruh terhadap peningkatan konsentrasi logam berat di badan air Sumber Nyolo. Alih guna lahan hutan menjadi lahan pertanian dan perkebunan terikat kuat dengan kegiatan antropogenik yang dapat menyebabkan polutan logam berat mudah terlepas ke badan air (Liu *et al.*, 2017). Pada lahan pertanian proses dekomposisi bahan organik berlangsung dengan cepat dan dengan kondisi permukaan tanah yang relatif terbuka

memungkinkan sebagian besar bahan organik tanah terbawa oleh erosi menuju ke sedimen perairan.

Berdasarkan penelitian sebelumnya terkait dengan kualitas air di Sumber Nyolo, Millah (2015) menyatakan bahwa kualitas air di mata air Sumber Nyolo dan salurannya berdasarkan sifat fisiko-kimia air seperti pH, oksigen terlarut (DO), *biochemical oxygen demand* (BOD), alkalinitas, nitrat, dan turbiditas tidak layak digunakan sebagai bahan baku air minum. Berdasarkan parameter tersebut kualitas air Sumber Nyolo menurut NSF-*WQI* (*National Sanitation Foundation-Water Quality Index*) termasuk dalam kategori sedang. Hasil penelitian ini diperkuat dengan penelitian yang telah dilakukan oleh Rahmawati (2015) yang melakukan penelitian kualitas air Sumber Nyolo berdasarkan indeks diversitas *Shannon-Wiener* menyatakan bahwa ditemukan adanya peningkatan bahan pencemar (polutan) yang bersifat toksik pada lokasi yang semakin jauh dengan mata air.

Penentuan kualitas badan air yang didasarkan pada informasi sifat fisika kimia badan air bersifat fluktuatif sehingga tidak dapat diprediksi tingkat kontaminasinya dalam jangka panjang. Dengan menentukan sifat fisika kimia sedimen perairan, distribusi fraksi geokimia logam berat dalam sedimen, korelasi sifat fisika kimia yang berpotensi besar dalam remobilisasi fraksi geokimia logam berat, dan potensi resiko sedimen maka sedimen perairan dapat digunakan sebagai indikator ketersediaan logam berat di badan air yang dalam jangka panjang dapat menyebabkan kontaminasi logam berat di perairan. Berdasarkan latar belakang yang telah dikemukakan maka pada penelitian ini dilakukan evaluasi potensi sedimen perairan di Sumber Nyolo sebagai indikator ketersediaan logam berat di badan air. Logam berat yang diamati adalah Cu dan Zn yang merupakan logam berat esensial yang dibutuhkan dalam proses metabolisme organisme dalam takaran konsentrasi yang rendah.

## 1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang yang telah dikemukakan maka permasalahan yang diungkapkan adalah apakah sedimen perairan dapat digunakan sebagai indikator bagi ketersediaan logam berat di badan air?

### 1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian yang akan dilakukan adalah:

- 1) Menentukan sifat fisika kimia sedimen perairan.
- 2) Menentukan distribusi fraksi geokimia logam berat di sedimen perairan.
- 3) Menentukan korelasi sifat fisika kimia sedimen terhadap fraksi geokimia logam berat.
- 4) Menentukan potensi resiko sedimen sebagai sumber kontaminasi logam berat berdasarkan nilai RAC

### 1.4 Batasan Masalah

Batasan masalah dalam penelitian adalah sebagai berikut:

- 1) Lokasi pengambilan sampel air dan sedimen dilakukan di mata air Sumber Nyolo dan salurannya, yaitu Curang Glogo dan Curah Lang-lang.
- 2) Metode ekstraksi logam pada sampel sedimen menggunakan metode *BCR three-stages modified procedure plus the residual fraction*.
- 3) Logam yang diamati adalah tembaga (Cu) dan zinc (Zn).
- 4) Sifat fisika kimia sedimen perairan yang diamati adalah pH, potensial redoks, kandungan bahan organik, kapasitas tukar kation (KTK), dan ukuran partikel.

### 1.5 Manfaat Penelitian

Manfaat penelitian adalah sebagai berikut:

- 1) Bagi ilmu pengetahuan dapat digunakan sebagai referensi bagi riset berikutnya terkait sedimen sebagai indikator keberadaan logam berat di badan air.
- 2) Bagi masyarakat dan pemerintah setempat dapat digunakan sebagai bentuk peringatan dan pengawasan terhadap keberadaan logam berat di sedimen perairan dan meningkatkan kepedulian terhadap lingkungan perairan.

## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

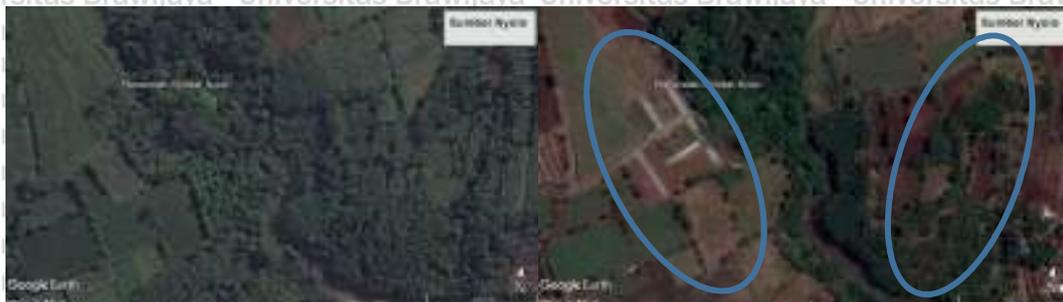
#### 2.1 Mata Air Sumber Nyolo

Sumber Nyolo merupakan salah satu mata air yang terdapat di Kabupaten Malang, tepatnya terletak di Desa Ngenep, Kecamatan Karangploso, Kabupaten Malang seperti yang disajikan pada Gambar 2.1. Aliran air dari Sumber Nyolo terbagi menjadi dua saluran, yaitu Curah Glogo dan Curah Lang-lang. Air yang mengalir dari mata air ini digunakan oleh masyarakat setempat untuk kegiatan domestik seperti MCK, irigasi persawahan maupun perkebunan.



**Gambar 2.1** Mata Air Sumber Nyolo  
(Sumber: *Dokumentasi Pribadi*)

Alih fungsi lahan hutan di area Sumber Nyolo menjadi lahan pertanian dan perkebunan serta pembuangan limbah domestik di sekitar saluran aliran mata air Sumber Nyolo menyebabkan penurunan kualitas lingkungan perairan. Perubahan lahan hutan menjadi lahan pertanian dan perkebunan menurut data *Google Earth* dapat dilihat pada Gambar 2.2. Pengembangan area mata air Sumber Nyolo sebagai kawasan wisata Pemandian Sumber Nyolo juga berdampak buruk bagi kualitas lingkungan perairan.



(i)

(ii)

(Skala 1 : 100 cm)

**Gambar 2.2** Pengembangan alih fungsi lahan hutan menjadi lahan pertanian dan perkebunan, (i) Sumber Nyolo (6 Mei 2015), (ii) Sumber Nyolo (25 Agustus 2017)  
(Sumber: *Google Earth*)

Penelitian tentang kualitas mata air Sumber Nyolo telah dilakukan oleh Millah (2015) dan Rahmawati (2015). Hasil penelitian Millah (2015) tentang kualitas air di mata air Sumber Nyolo dan salurannya berdasarkan sifat fisiko kimia air menunjukkan penurunan kualitas air. Hal ini diperkuat dengan hasil penelitian Rahmawati (2015) tentang aktivitas biologis organisme perairan di mata air Sumber Nyolo dan salurannya yang menunjukkan penurunan jumlah spesies makroinvertebrata bentos yang diduga terkait dengan peningkatan kadar pencemar akibat aktivitas manusia, limbah hasil pemupukan atau pestisida di lahan pertanian di sekitar saluran mata air.

Perubahan alih fungsi lahan hutan menjadi lahan pertanian dan perkebunan serta kawasan wisata pemandian dapat meningkatkan kontaminasi logam berat dari kegiatan antropogenik. Hal ini dikarenakan lahan hutan memiliki kandungan bahan organik tinggi karena adanya suplai bahan organik yang berkelanjutan dari vegetasi hutan sehingga terjadi pemupukan, kondisi stabil ini memungkinkan dekomposisi bahan organik berlangsung secara alami (Monde, 2012). Pada lahan pertanian proses dekomposisi bahan organik berlangsung dengan cepat dan dengan kondisi permukaan tanah yang relatif terbuka memungkinkan sebagian besar bahan organik tanah terbawa oleh erosi menuju ke sedimen perairan. Akumulasi logam berat yang

terbawa ke badan air akan berpotensi terendap di sedimen perairan sehingga dapat menimbulkan perubahan kandungan kimiawi di sedimen badan air.

## 2.2 Logam Berat

Logam berat menurut Connel (2006), didefinisikan berdasarkan (1) gaya berat spesifik logam (lebih besar dari 4 atau 5), (2) tempatnya pada tabel periodik memiliki nomor atom 22-34 dan 40-52, serta golongan lantanida dan aktinida, dan (3) tanggapan spesifik biokimiawi di dalam hewan dan tumbuhan. Logam berat pada konsentrasi yang diperkenankan merupakan logam esensial bagi makhluk hidup, tetapi pada konsentrasi tinggi dapat menyebabkan racun (Förstner & Müller, 1973). Logam berat merupakan komponen alami di tanah dan sedimen. Beberapa jenis logam berat diperlukan pada pertumbuhan tanaman karena bertindak sebagai nutrisi mikro bagi tumbuhan (Paul et al., 2015).

Logam Cu dan Zn merupakan logam berat esensial dan termasuk bagian dari nutrisi mikro yang dibutuhkan oleh setiap makhluk hidup (Li et al., 2010). Logam Cu dan Zn diperlukan dalam jumlah kecil untuk pembentukan hormon, aktivitas enzim, dan mengatur sistem imun dan reproduksi, serta pertumbuhan dan perkembangan bagi tanaman. Kekurangan logam ini dapat menghambat pertumbuhan tanaman sehingga dapat menurunkan kualitas tanaman, sebaliknya pada konsentrasi yang melebihi kadar baku mutu yang dibutuhkan dapat berdampak buruk bagi pertumbuhan tanaman dan menurunkan kualitas lingkungan (Shahid et al., 2016). Sumber logam Zn dan Cu di lingkungan perairan dapat berasal dari sumber alami dan kegiatan antropogenik. Sumber alami logam berat tersebut berasal dari proses pelapukan batuan dan tanah, sedangkan dari kegiatan antropogenik dapat berasal dari limbah domestik, limbah pertanian (pupuk kimia, pupuk organik), maupun hasil dari dekomposisi atmosferik (Li et al., 2010).

### 2.2.1 Seng (Zn)

Logam seng merupakan padatan berwarna putih kebiruan dengan berat atom 65,38 dan memiliki titik didih serta titik leleh berturut-turut 906°C dan 110-150°C (Svehla, 1979). Seng merupakan logam esensial bagi makhluk hidup dan dibutuhkan untuk pertumbuhan tanaman. Konsentrasi logam Zn yang melebihi batas kemampuan tubuh dapat menyebabkan muntah, sakit perut, mual, dan

kelesuan. Pada tanaman yang kelebihan logam seng dapat menyebabkan gangguan pertumbuhan dan klorosis. Spesiasi logam Zn pada perairan air tawar dapat dilihat pada Lampiran 3.

### 2.2.3 Tembaga (Cu)

Tembaga merupakan logam berwarna merah muda dengan berat molekul 63,54 dan memiliki titik leleh 1083°C. Pada bentuk metalik, logam tembaga mudah ditempa dan lunak sehingga mudah dibentuk dan merupakan konduktor panas dan listrik yang baik. Logam tembaga memiliki dua valensi, yaitu  $\text{Cu}^+$  (kupro) dan  $\text{Cu}^{2+}$  (kupri) (Wright & Welbourn, 2002). Tembaga merupakan logam esensial yang dibutuhkan tubuh pada proses metabolisme tubuh, jika konsentrasi logam tembaga melebihi batas yang dapat dikonsumsi tubuh maka akan menyebabkan anemia, liver, dan kerusakan ginjal (Okoro & Fatoki, 2012). Pada tumbuhan kelebihan logam tembaga dapat menyebabkan tanaman kerdil dan pertumbuhan akar terhambat. Spesiasi logam Cu pada perairan air tawar dapat dilihat pada Lampiran

3.

Penilaian kualitas air ditentukan berdasarkan Peraturan Pemerintah No. 82 Tahun 2001 tentang Pengelolaan Kualitas Air dan Pengendalian Pencemaran Air yang diuraikan pada Lampiran 1. Klasifikasi mutu air ditetapkan menjadi empat kelas, dengan penggolongan sebagai berikut:

- a. Kelas 1, air yang peruntukannya dapat digunakan untuk air baku air minum.
- b. Kelas 2, air yang peruntukannya dapat digunakan sebagai sarana/prasarana rekreasi air, pembudidayaan ikan air tawar, peternakan, air untuk mengairi pertanaman.
- c. Kelas 3, air yang peruntukannya dapat digunakan untuk pembudidayaan ikan air tawar, peternakan, air untuk mengairi pertanaman.
- d. Kelas 4, air yang peruntukannya dapat digunakan untuk mengairi tanaman.

Apabila kualitas air memenuhi baku mutu yang telah ditetapkan maka status mutu air tersebut dalam kondisi baik, sebaliknya jika kualitas air tidak memenuhi baku mutu air maka status mutu air ditetapkan dalam kondisi tercemar dan tidak layak untuk dimanfaatkan.

### 2.3 Sedimen

Komposisi kimia pada lingkungan perairan dipengaruhi oleh tiga faktor, yaitu jenis batuan (mineral dan ukuran partikel), iklim (air hujan, laju alir, suhu), dan kondisi aliran (waktu kontak antara batuan dan air). Pada umumnya sedimen terbentuk dari proses pelapukan dan erosi, yaitu kondisi fisika yang menyebabkan fragmentasi partikel batuan dan kemudian terhidrasi oleh air, yang mengubah partikel batuan menjadi lumpur. Proses pelapukan menghasilkan dua macam materi, yaitu terlarut dan partikulat. Pada setiap perairan alami mengandung berbagai macam partikel tersuspensi yang kemudian mengendap menjadi sedimen terkonsolidasi (Goltermen, 2004).

Sedimen perairan tersusun dari senyawa organik dan anorganik. Senyawa organik pada sedimen terdiri dari mikroorganisme (bakteri, fitoplankton, zooplankton), makrofita, dan organisme berukuran besar yang telah membusuk. Senyawa anorganik terdiri dari produk erosi dari batuan di badan air (partikel batuan dan lempung/liat), dan senyawa seperti  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (hematit),  $\text{FeOOH}$  (geotit, turunan dari  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ),  $\text{SiO}_2$  (pasir, kuart), dan  $\text{CaCO}_3$  (kalsium karbonat atau batuan kapur). Pembentukan sedimen dibagi menjadi 2 macam, yaitu *autochthonous* dan *allochthonous*. Sedimen *autochthonous* adalah semua partikulat yang terbentuk dengan sendirinya dalam badan air, sedangkan sedimen *allochthonous* merupakan semua partikulat yang terbawa dan masuk ke dalam perairan melalui proses pelapukan batuan dan partikel yang berada pada udara terbuka akibat air hujan yang masuk ke dalam sistem perairan (Goltermen, 2004).

#### 2.3.1 Komponen Penyusun Sedimen

Sedimen merupakan bagian penting pada lingkungan perairan dan dapat berperan sebagai tempat penyimpanan bagi kontaminan (Pradhanang Kayastha, 2016). Pada sedimen perairan alami terdapat empat komponen penyusun sedimen yang berperan penting dalam mengikat kontaminan. Komponen dalam sedimen dapat mengakumulasi dan mengikat logam berat melalui proses adsorpsi, presipitasi-kopresipitasi, atau pembentukan kompleks dan khelat (Abdel-Ghani & Elchaghaby, 2007; Sager, 1992). Sedimen perairan tawar banyak mengandung bahan organik, liat silikat, liat hidroksida (besi dan mangan oksida), dan senyawa

karbonat, yang merupakan adsorben yang sangat kuat yang disebabkan oleh adanya gugus  $H^+$  dan  $OH^-$  (Goltermen, 2004).

#### a) Bahan Organik

Bahan organik sedimen merupakan kumpulan jaringan hewan dan tumbuhan yang tidak membusuk, hasil dekomposisi residu organik, dan biomassa tanah (jaringan mikroba hidup) (Firda *et al*, 2017). Bahan organik terbagi menjadi dua kelompok, yaitu bahan yang telah terhumifikasi yang disebut humus dan bahan yang tidak terhumifikasi. Humus merupakan bahan organik yang telah terdekomposisi sempurna yang bersifat stabil dan tahan terhadap proses biodegradasi. Humus menyusun 90% bagian dari bahan organik yang terdapat di sedimen (Ariyanto, 2006). Humus terdiri dari dua senyawa utama yaitu substansi nonhumus dan substansi humus. Substansi nonhumus merupakan bagian terkecil dari humus yang terdiri dari asam amino dan karbohidrat yang larut dalam air, sedangkan substansi humus merupakan bagian terbesar yang tidak larut dalam air, bagian ini dinamakan dengan senyawa humat.

Senyawa humat merupakan hasil pembentukan kedua dari proses dekomposisi senyawa-senyawa fenol, lignin, dan protein dari tanaman serta metabolisme dari biota tanah (Aiken, 1985). Proses dekomposisi tersebut melibatkan proses

- 1) demetilasi gugus  $-OCH_3$  menghasilkan gugus  $-OH$  fenolat;
- 2) oksidasi gugus  $-CH_2OH$  pada cincin terminal lignin membentuk  $-COOH$ ;
- 3) pemecahan cincin aromatik lignin menghasilkan  $-CH_2OH$ ,  $-COH$ , dan  $-COOH$ .

Demetilasi dan oksidasi ini mengakibatkan tingginya kandungan gugus  $-COOH$  dan  $-OH$  fenolat. Proses dekomposisi lignin selalu disertai dengan pelepasan  $CO_2$  yang menyebabkan penurunan kadar oksigen dan karbon pada senyawa humat (A.

Rahmawati & Santosa, 2013). Berdasarkan kelarutannya senyawa humat diklasifikasikan menjadi tiga fraksi utama, yaitu:

- 1) Asam humat

Berwarna gelap, amorf; dapat larut dalam kondisi basa kuat; tidak larut dalam asam; mengandung gugus fungsional asam seperti  $-OH$  fenolat dan  $-COOH$ ;

aktif dalam reaksi kimia; dan memiliki berat molekul (BM) 20.000 – 1.360.000.

2) Asam fulvat

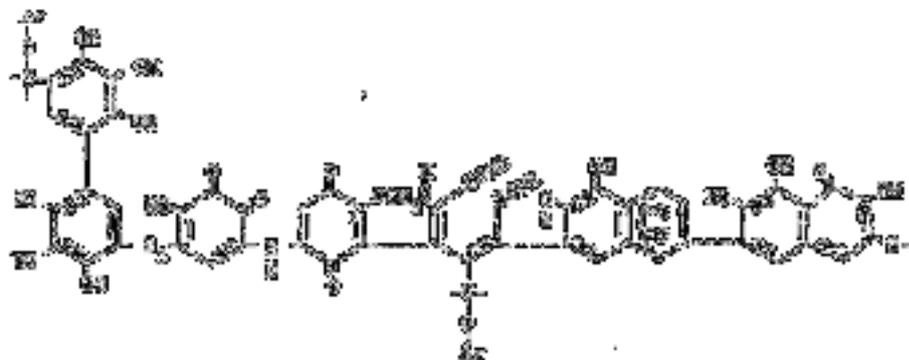
Dapat larut dalam kondisi asam dan basa; mengandung gugus fungsional asam OH fenolat dan  $-COOH$ ; aktif dalam reaksi kimia; dan memiliki berat molekul (BM) 275 – 2.110.

3) Humin

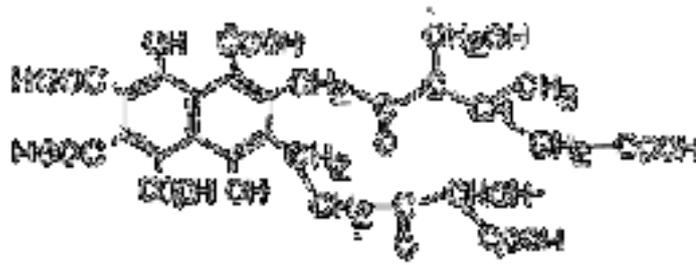
Memiliki warna paling gelap; tidak dapat larut dalam kondisi asam dan basa; tidak aktif dalam reaksi kimia; dan memiliki berat molekul (BM)  $> 1.360.000$  (Tan, 1998).

Komposisi bahan organik sedimen didominasi oleh fraksi humin yang memiliki berat molekul lebih besar dibandingkan asam humat dan asam fulvat. Bahan organik dengan berat molekul rendah dan sedang (asam fulvat dan asam humat) dapat menjadi ligan terlarut bagi logam berat dan dapat membentuk kompleks logam-organik yang dapat larut, sedangkan fraksi dengan berat molekul yang lebih besar (humin) dapat menurunkan ketersediaan logam di sedimen (Du Laing *et al*, 2009). Asam fulvat (terdiri dari hidrofilik dan polihidroksida alifatik dan asam aromatik) merupakan materi yang mudah larut dan memberikan mekanisme transport yang penting terhadap ion logam di larutan. Sedangkan ion logam yang terikat pada asam humat sebagian besar tidak larut dan mengendap di sedimen.

Struktur asam humat dan asam fulvat dan komposisinya ditunjukkan pada Gambar 2.3, Gambar 2.4, dan Tabel 2.1.



**Gambar 2.3** Struktur Asam Humat  
(Sumber: Stevensen (1982) dalam Aiken *et al.*, 1985)



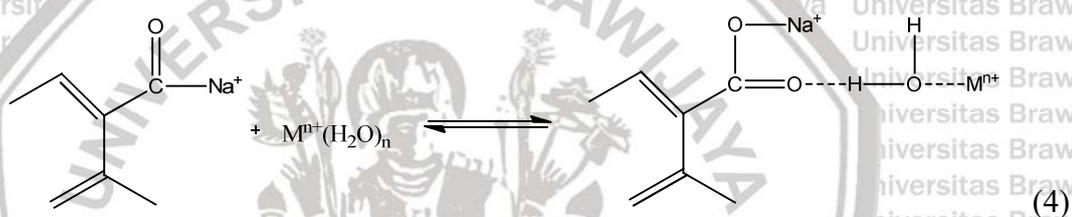
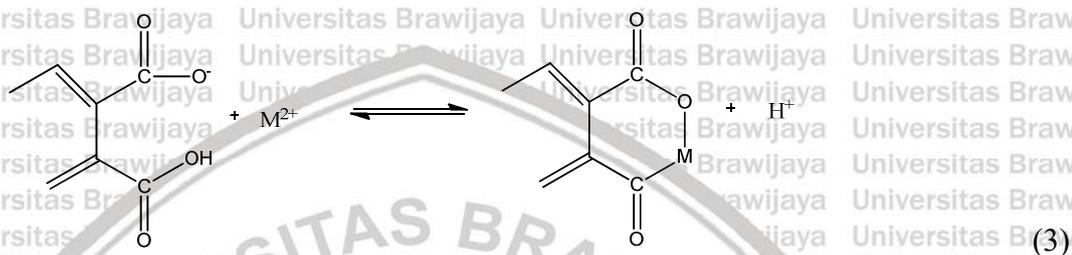
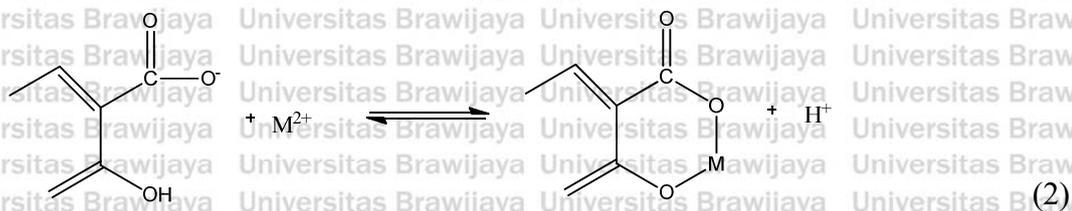
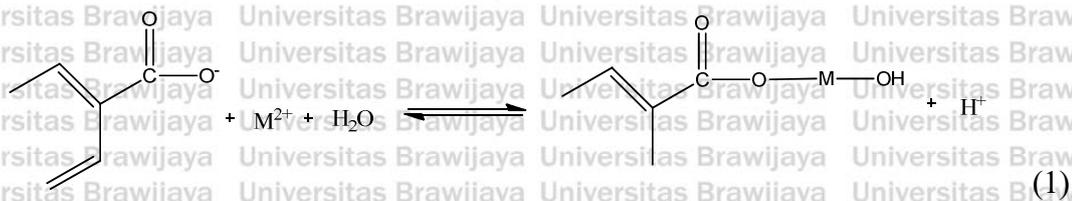
**Gambar 2.4** Struktur Asam Fulvat  
(Sumber: Buffle (1977) dalam Aiken et al., 1985)

**Tabel 2.1** Komposisi unsur dalam asam humat dan asam fulvat

Unsur	Asam Humat (%)	Asam fulvat (%)
Karbon (C)	50 – 60	40 – 50
Oksigen (O)	30 – 35	44 – 50
Hidrogen (H)	4 – 6	4 – 6
Nitrogen (N)	2 – 6	< 2 – 6
Sulfur (S)	0 – 2	0 – 2

(Sumber: Stevenson, 1994)

Asam humat dalam sedimen mampu berinteraksi dengan ion logam, oksida dan hidroksida mineral, dan liat mineral karena memiliki gugus fungsi aktif seperti karboksil ( $-\text{COOH}$ ), hidroksil ( $-\text{OH}$ ) fenolat, karbonil, hidroksida, alkohol, amino, kuinon, dan metoksil, serta bentuknya yang berpori sehingga memiliki luas permukaan yang besar dan berpengaruh terhadap pertukaran kation dalam sedimen (Aiken, 1985). Asam humat dan asam fulvat merupakan koloid hidrofilik sehingga mempunyai afinitas yang tinggi terhadap air dan mempunyai muatan negatif karena adanya disosiasi gugus fungsi karboksil dan fenolat. Muatan negatif pada asam humat akan dinetralisir oleh kation seperti  $\text{Ca}^{2+}$  dan  $\text{Mg}^{2+}$  (Ariyanto, 2006). Menurut Tan (1998), muatan negatif pada gugus-gugus yang terkandung dalam asam humat berinteraksi dengan kation logam melalui adsorpsi ikatan kompleks dan khelat. Model interaksi antara asam humat dan asam fulvat dengan ion logam disajikan pada Persamaan 1-4.



Pada persamaan (1) gugus  $\text{-COOH}$  berinteraksi dengan ion logam ( $\text{M}^{2+}$ ) membentuk suatu gugus anorganik/kompleks monodentat.

Pada persamaan (2) satu gugus  $\text{-COOH}$  dan satu gugus  $\text{-OH}$  berinteraksi secara simultan dengan ion logam ( $\text{M}^{2+}$ ) membentuk kompleks bidentate atau khelat.

Pada persamaan (3) dua gugus  $\text{-COOH}$  terdekat berinteraksi secara simultan dengan ion logam ( $\text{M}^{2+}$ ) membentuk khelat bidentate.

Pada persamaan (4) ion logam terikat dengan asam fulvat dengan ikatan elektrostatik dan melewati molekul air dalam hidrasi primer dengan ikatan hidrogen ke gugus  $\text{C=O}$ .

#### b) Liat Hidroksida (Fe-Mn oksida)

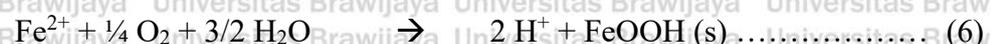
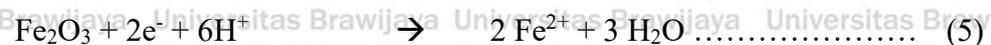
Besi dan mangan oksida berperan penting dalam keterkaitan komponen pada sedimen. Meskipun liat oksida ini tidak ditemukan dalam jumlah yang besar tetapi memiliki dampak yang signifikan terhadap proses kimia sedimen seperti penyerapan dan reaksi redoks karena luas permukaan spesifik yang tinggi dan

kereaktifannya (Sparks, 2002). Istilah oksida merujuk pada logam hidroksida, oksihidroksida, dan hidro(oksida). Beberapa oksida yang ditemukan pada tanah atau sedimen ditunjukkan pada Tabel 2.2. Liat oksida ini banyak ditemukan pada sedimen dan berada sebagai kristal diskrit, mantel dari mineral silikat dan senyawa humat.

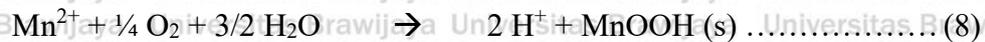
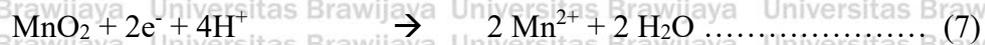
**Tabel 2.2** Bentuk oksida, oksihidroksida, dan hidroksida dari besi dan mangan yang ditemukan di tanah atau sedimen

Besi oksida	Mangan oksida
<i>Akaganeite</i> $\beta$ -FeOOH	<i>Birnessite</i> $\delta$ -MnO <sub>2</sub>
<i>Ferrihydrite</i> Fe <sub>5</sub> HO <sub>8</sub> · 4H <sub>2</sub> O	<i>Manganite</i> $\gamma$ -MnOOH
<i>Feroxyhyte</i> $\delta$ -FeOOH	<i>Pyrolusite</i> $\beta$ -MnO <sub>2</sub>
<i>Goethite</i> $\alpha$ -FeOOH	
<i>Hematite</i> $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
<i>Lepidocrocite</i> $\gamma$ -FeOOH	
<i>Maghemite</i> $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
<i>Magnetite</i> Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	

Besi dan mangan oksida pada sedimen memiliki kemampuan dalam mengoksidasi dan mengkopresipitasi logam berat dalam sedimen dan menyerap logam dengan menyediakan permukaan adsorpsi bagi logam berat. Besi dan mangan oksida dapat terbentuk dari berbagai macam sumber, tetapi sumber utama berasal dari pelapukan berbagai mineral. Besi (Fe) dan mangan (Mn) masuk ke dalam badan air melalui air permukaan dan air tanah dan berada dalam bentuk terlarut atau partikulat, serta dalam bentuk tereduksi (Fe<sup>2+</sup> dan Mn<sup>2+</sup>) (Goltermen, 2004). Kontak antara besi dan mangan dengan air kaya O<sub>2</sub> dan pada rentang pH basa atau sedikit asam, ion Fe<sup>2+</sup> dapat teroksidasi menjadi Fe<sup>3+</sup> yang kemudian terhidrolisis menjadi endapan FeOOH yang tidak larut (Persamaan 6). Sedangkan oksidasi ion Mn<sup>2+</sup> menjadi Mn<sup>4+</sup> membutuhkan pH yang relatif tinggi sehingga pembentukan hidroksida mangan, MnO<sub>2</sub> jarang ditemukan. Reaksi pembentukan besi oksid(hidroksida) adalah:



Reaksi pembentukan mangan oksida(hidroksida):



Geotit ( $\alpha$ -FeOOH), bentuk dari besi oksida, merupakan adsorben yang sangat kuat dan berada pada konsentrasi yang tinggi yang dapat menguap menjadi hematit ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) dan menurunkan kapasitas adsorpsinya (Goltermen, 2004).

Partikel FeOOH juga dapat mengadsorpsi senyawa humat melalui adsorpsi pertukaran ion. Geotit merupakan besi oksida yang stabil dan paling banyak ditemukan di sedimen diikuti oleh hematit.

Mangan oksida merupakan salah satu sumber mangan di sedimen, yang dapat mengadsorpsi logam berat dan merupakan oksidan alami terhadap logam tertentu, seperti As (III) dan Cr (III) (Sparks, 2002). Sebagian besar dari mangan oksida merupakan padatan amorf. Bentuk mangan oksida yang stabil adalah pirolusit ( $\beta$ -MnO<sub>2</sub>) tetapi jarang ditemukan, sedangkan birnesit ( $\delta$ -MnO<sub>2</sub>) merupakan bentuk mangan oksida yang paling umum ditemukan di sedimen.

### c) Mineral liat

Mineral liat utamanya adalah Al-silikat dengan berbagai bentuk mineral yang spesifik. Mineral liat berada pada hampir setiap jenis sedimen dan batuan sedimen dan merupakan mineral dengan kelimpahan terbanyak (> 40%) dibandingkan komponen sedimen yang lain (Goltermen, 2004). Berdasarkan kelimpahannya lebih dari 50% mineral liat yang berada pada kulit bumi adalah mineral illit, yang diikuti oleh montmorillonite dan gabungan lapisan illit-montmorillonit, klorit dan gabungan lapisan klorit-montmorillonit, dan kaolinit.

Bentuk dan komposisi mineral liat ditunjukkan pada Tabel 2.3.

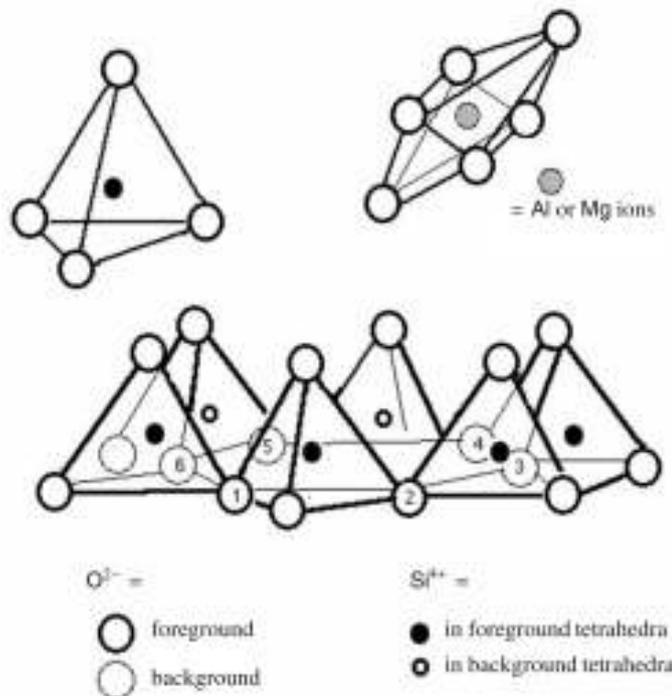
Mineral liat memiliki kapasitas adsorpsi yang signifikan dalam mengikat atau transport beberapa senyawa termasuk kontaminan logam berat. Struktur unit dasar lapisan silikat (SiO<sub>2</sub>) yang dikombinasi dengan brusit (Mg(OH)<sub>2</sub>) atau gibsit (Al(OH)<sub>3</sub>). Semua jenis mineral liat memiliki bentuk dasar SiO<sub>4</sub><sup>2-</sup> tetrahedral yang terhubung dengan tiga pusat pada satu *plane* yang terkondensasi menjadi jaringan heksagonal (Gambar 2.5). Brusit atau gibsit mengandung dua plan dari ion OH<sup>-</sup>

yang diantaranya terdapat ion  $Mg^{2+}$  dan  $Al^{3+}$ . Unit ini biasa disebut sebagai bentuk oktahedral. Lapisan oktahedral dan tetrahedral dikombinasikan sehingga oksigen pada ujung proyeksi tetrahedral masuk ke dalam plan ion  $OH^-$  pada lapisan oktahedral dan menggantikan ion  $OH^-$  kedua dan ketiga. *H-bridges* juga ditemukan diantara dua lapisan tersebut.

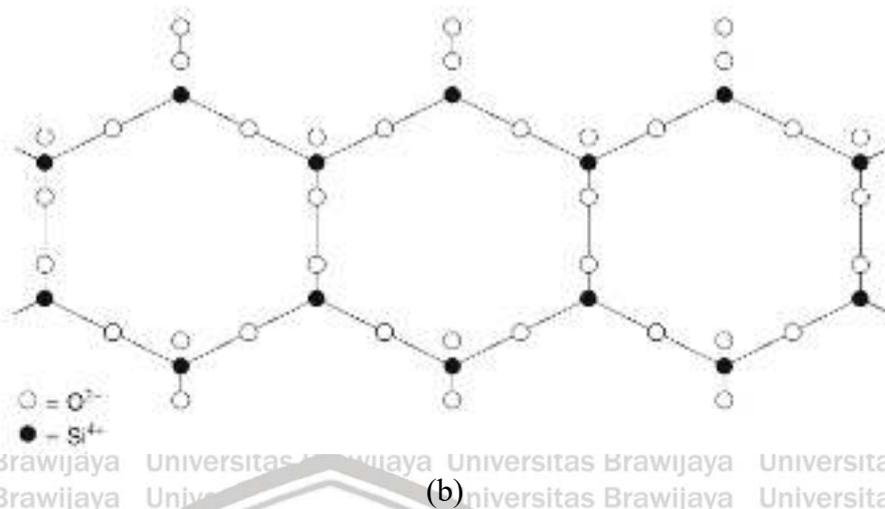
**Tabel 2.3** Bentuk dan komposisi mineral liat di sedimen perairan alami

Mineral Liat	Rumus Kimia
Illit	$K_{0.8} Mg_{0.35} Al_{2.26} Si_{3.43} O_{10} (OH)_2$
Smektit	$X_{0.3} Mg_{0.2} Al_{1.9} Si_{3.9} O_{10} (OH)_2$
Klorit	$Mg_5 Al_2 Si_3 O_{10} (OH)_8$
Kaolinit	$Al_2 Si_2 O_5 (OH)_4$
Campuran lapisan liat, 'vermiculite'	-
Paligorskit	$(Ca, Mg, Al)_{2.5} Si_4 O_{10} (OH)_4 H_2O$
Nontronit	$X_{0.5} Fe_2 Al_{0.5} Si_{3.5} O_{10} (OH)_2$

(Sumber: Goltermen, 2004)



(a)



**Gambar 2.5:** (a) Struktur silikat tetrahedral, (b) Rantai heksagonal terorientasi  $\text{SiO}_2$  tetrahedral, yang diproyeksikan pada plan dasar

(Sumber: Goltermen, 2004)

Substitusi kation dengan muatan yang lebih rendah untuk kation dengan muatan yang lebih tinggi pada lapisan tetrahedral dan oktahedral dapat membuat mineral liat memiliki muatan negatif bersih (*net negative charge*) yang dipenuhi oleh kation interlayer (umumnya  $\text{K}^+$ , tetapi biasanya juga ditemukan  $\text{Na}^+$  dan  $\text{Ca}^{2+}$ ). Mineral liat yang diperluas (*expandable*) memiliki kation dan lapisan air yang terikat lemah diantara lapisan tetrahedral dan oktahedral. Kation  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , dan  $\text{Al}^{3+}$  merupakan kation interlayer yang umum ditemukan.

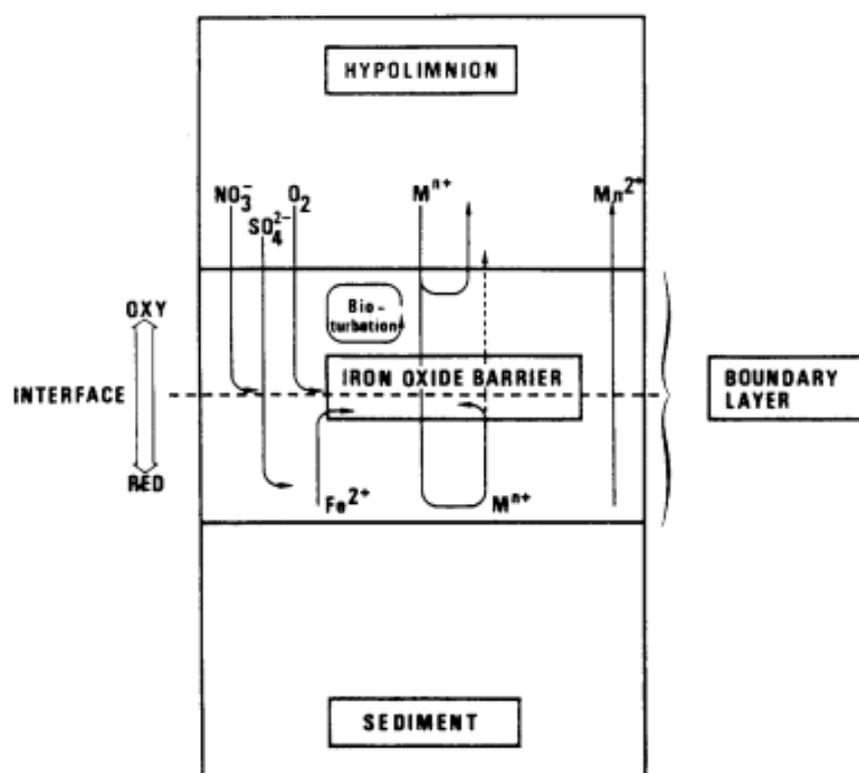
Setiap mineral liat memiliki kapasitas tukar kation (KTK), tetapi adanya liat hidroksida (Fe-Mn oksida) yang terdapat pada permukaan mineral liat (sebagai mantel) dapat berpengaruh terhadap pengukuran KTK dari mineral liat karena gugus  $\text{OH}^-$  pada liat hidroksida dapat mengadsorpsi kation.

#### d) Karbonat

Bentuk karbonat yang paling banyak ditemukan di sedimen adalah kalsit ( $\text{CaCO}_3$ ) dan dolomit ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) yang dibentuk oleh reaksi gas  $\text{CO}_2$  dengan kation  $\text{Ca}^{2+}$  dan  $\text{Mg}^{2+}$  (Goltermen, 2004). Proses pengendapan dolomit pada sistem perairan alami tidak berpengaruh terhadap kontrol karbonat di perairan yang berada pada kesetimbangan  $\text{CaCO}_3$ .

Pada sistem perairan, interaksi sedimen dengan badan air dapat dibagi menjadi 3 (tiga) lapisan, yaitu lapisan oksik, permukaan oksik-anoksik, dan lapisan anoksik (Salomons et al, 1987) yang ditunjukkan pada Gambar 2.6. Lapisan oksik sedimen berada di bagian atas sedimen. Pada lapisan oksik, partikel-partikel sedimen merupakan subjek yang dapat mengalami degradasi yang menyebabkan kontaminan mengalami remobilisasi ke badan air. Permukaan lapisan oksik sedimen memiliki kandungan bahan organik yang tinggi dan menopang populasi bakteri tertinggi. Proses degradasi ini dapat menyebabkan perbedaan konsentrasi pada logam di air pori dengan air permukaan yang merupakan hasil dari laju remobilisasi fluks logam dari lapisan oksik sedimen menuju badan air.

Pada lapisan anoksik sedimen, logam berat yang terikat pada oksida dapat terlepas ke badan air yang diikuti oleh reduksi Fe/Mn oksida. Di sisi lain, ion  $\text{Fe}^{2+}$  dan  $\text{Mn}^{2+}$  terdifusi menuju lapisan oksik sedimen dan teroksidasi menjadi Fe/Mn oksida yang terimobilisasi di sedimen.



Gambar 2.6 Diagram skema fluks sedimen – badan air  
(Sumber: Salomons et al, 1987)

Pada lapisan anoksik, reduksi sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) atau metanogenesis merupakan proses reduksi-oksidasi yang utama. Pada kondisi anoksik, kontaminan dapat berubah menjadi senyawa baru. Konsentrasi kontaminan yang berbeda dengan badan air menghasilkan difusi ke atas (atau ke bawah), dimana pelepasan ini terjadi di dalam sistem sedimen.

Komposisi yang berbeda antara lapisan oksik dengan anoksik pada sedimen menyebabkan transport dari berbagai komponen berbeda. Komposisi senyawa pada lapisan oksik dapat berubah seiring dengan fluks dari lapisan anoksik. Pada lapisan oksik terjadi pengkayaan besi (Fe), mangan (Mn), dan fosfor ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) (Salomons et al., 1987). Reaksi oksidasi dan reduksi menentukan transportasi komponen dari lapisan anoksik menuju badan air. Lapisan anoksik memainkan peran utama di sedimen dalam menentukan fase stabil dari kontaminan dan konsentrasi logam di sedimen.

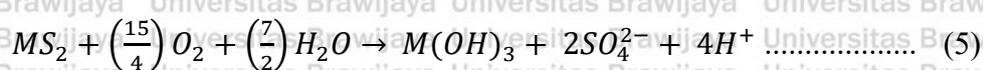
### 2.3.1 Sifat Fisika Kimia Sedimen

Keberadaan logam berat pada komponen-komponen sedimen dipengaruhi oleh sifat fisika dan kimia sedimen perairan (Gu *et al.*, 2015). Sifat fisika kimia sedimen perairan meliputi pH, potensial redoks, bahan organik, kapasitas tukar kation, salinitas dan ukuran partikel.

#### i) pH

Nilai pH pada lingkungan perairan berpengaruh terhadap keseimbangan asam dan basa dalam sistem perairan. Nilai pH sedimen berpengaruh terhadap keberadaan logam berat di sedimen perairan. Pada pH 6,5 sampai 7, mobilitas logam relatif rendah sehingga logam berat cenderung mengendap di sedimen perairan. Pada  $\text{pH} < 6.5$ , logam berat yang terserap/terikat pada komponen sedimen perairan akan mengalami remobilisasi ke badan air (Kashem & Singh, 2001).

Penurunan pH sedimen disebabkan oleh pelepasan  $\text{H}^+$  pada air pori sedimen yang mengakibatkan pelepasan logam berat seperti yang ditunjukkan pada Persamaan 5 (C. Zhang et al., 2014).



Penurunan pH sedimen berhubungan dengan pelepasan kation logam di sedimen perairan, karena ketika sedimen berada dalam kondisi asam kekuatan ikatan logam dengan komponen pada sedimen perairan menjadi lemah sehingga dapat menghambat laju retensi logam oleh sedimen (C. Zhang et al., 2014).

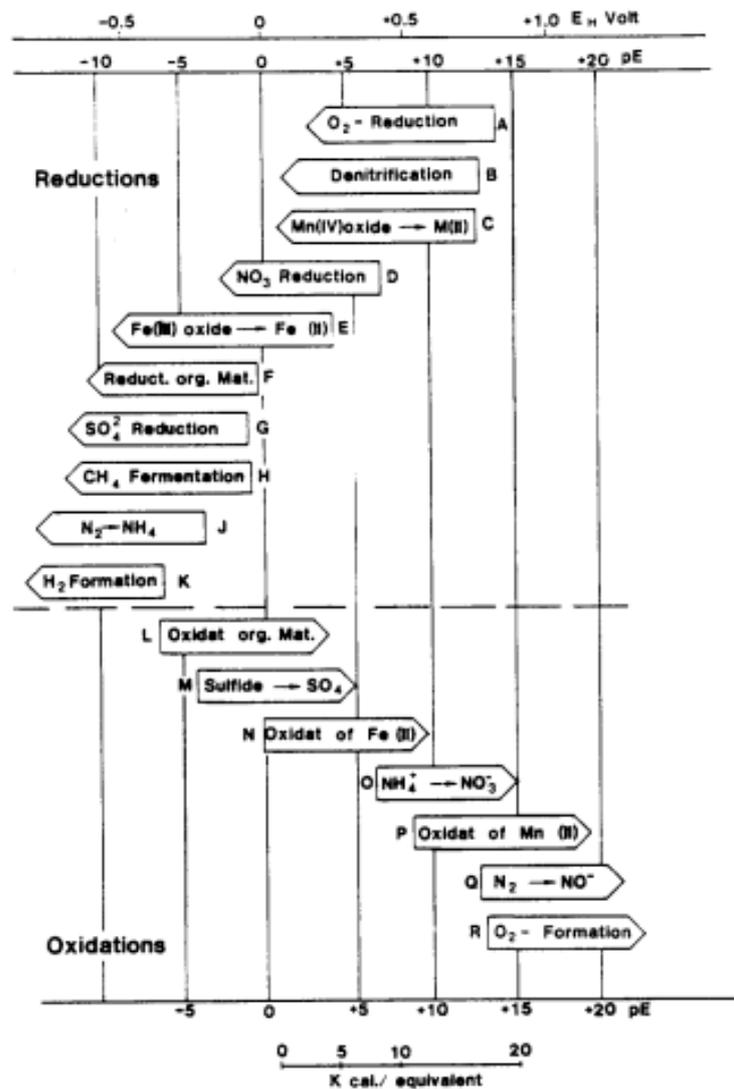
Penurunan pH sedimen akan meningkatkan aktifitas kation  $H^+$ ,  $Fe^{3+}$ , dan  $Al^{3+}$ , dimana kation ini berkompetisi dengan kation logam berat dalam mengikat sisi negatif pada komponen dalam sedimen perairan. Di samping itu, ketika pH menurun, sisi negatif pada permukaan komponen sedimen (senyawa organik, partikel liat, dan Fe-Mn oksida) akan menurun (Du Laing et al, 2009), sehingga kompetisi antara kation logam berat dan kation ini semakin tinggi dan karena ikatannya yang lemah kation logam berat dapat terlepas ke badan air.

Ketika sedimen dalam kondisi basa (pH sedimen  $> 7$ ), sedimen berperan terhadap terjadinya proses adsorpsi dan presipitasi logam berat. Kapasitas penyerapan logam berat oleh partikel liat akan meningkat seiring dengan meningkatnya nilai pH sedimen yang disebabkan oleh pembentukan kompleks hidroksida yang stabil yang membentuk endapan dengan logam (Hou et al., 2013).

#### ii) Potensial Redoks

Potensial redoks merupakan pengukuran terhadap ketersediaan elektron dan menjadi dasar dalam memprediksi stabilitas dan ketersediaan logam berat di sedimen (C. Zhang et al., 2014). Berdasarkan kadar oksigennya, zona reduksi-oksidasi pada lapisan sedimen dibagi menjadi tiga kelas, yaitu lapisan oksik (reduksi oksigen), lapisan suboksik (reduksi nitrat, mangan dan besi hidroksida), dan lapisan anoksik (reduksi sulfat dan metanogenesis) (Strom et al., 2011).

Perbedaan antara ketiga kelas tersebut berhubungan dengan ketersediaan logam berat di sedimen. Urutan reaksi redoks pada beberapa komponen di sedimen ditunjukkan pada Gambar 2.7. Peningkatan harga potensial redoks di sedimen dapat meningkatkan laju degradasi senyawa organik sehingga dapat membebaskan logam berat dari ikatan kompleks dengan ligan organik, sehingga logam berat dapat terlepas ke badan air.



Gambar 2.7 Urutan reaksi redoks pada komponen sedimen perairan

(Sumber: Salomons *et al.*, 1987)

### iii) Bahan Organik

Bahan organik tanah merupakan kumpulan jaringan hewan dan tumbuhan yang telah membusuk, hasil dekomposisi residu organik, dan biomassa tanah (jaringan mikroba hidup) (Orlov, 1985). Peningkatan kadar bahan organik di lingkungan perairan berhubungan dengan penggunaan pupuk kimia yang berkelanjutan dan pertumbuhan penduduk yang semakin tinggi sehingga meningkatkan jumlah limbah domestik yang masuk ke dalam lingkungan perairan (C. Zhang *et al.*, 2014). Banyaknya kandungan bahan organik berhubungan dengan ukuran partikel sedimen, pada sedimen dengan ukuran partikel lebih halus

persentase bahan organik lebih tinggi dibandingkan pada sedimen dengan ukuran partikel lebih kasar. Semakin banyak kandungan bahan organik sedimen, maka kandungan logam berat semakin bertambah. Logam berat dapat membentuk ikatan kompleks dengan ligan organik seperti asam humat, sehingga mobilitas logam berat mengalami penurunan.

iv) Kapasitas Tukar Kation

Kapasitas tukar kation adalah kemampuan sedimen untuk menukarkan kation yang ada padanya dengan kation logam berat. Bahan organik tanah mempunyai muatan negatif karena memiliki gugus karboksil dan gugus fenol yang dapat menarik logam berat, mineral liat juga bermuatan negatif yang mampu menyerap logam berat. Mineral liat umumnya memiliki KTK tinggi yaitu  $>4$  me/100gr, sedangkan Fe dan Mn oksida memiliki KTK rendah yaitu  $<4$  me/100 gr. Nilai kapasitas tukar kation (KTK) pada beberapa mineral liat dapat dilihat pada Tabel 2.1.

**Tabel 2.4** Kapasitas Tukar Kation (KTK) beberapa mineral liat

Mineral	CEC (meq/100 gram)
Kaolinit	3 - 15
Halloysite 2H <sub>2</sub> O	5 - 10
Halloysite 2H <sub>2</sub> O	40 - 50
Illit	10 - 40
Klorit	10 - 40
Smektit	80 - 150
Vermikulit	100 - 150

(Sumber: Gupta & O'Toole, 1986)

v) Ukuran Partikel

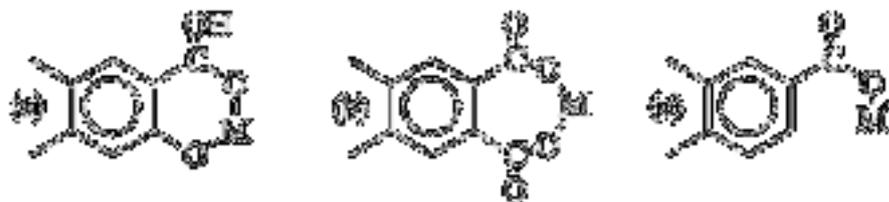
Ukuran partikel memiliki peran penting dalam distribusi logam berat di sedimen perairan (Maslukah, 2013). Konsentrasi logam berat cenderung meningkat seiring dengan penurunan ukuran partikel (Kang et al., 2017). Sedimen dengan ukuran partikel lebih kecil ( $<63 \mu\text{m}$ ) memiliki kandungan bahan organik yang lebih tinggi dan dapat membentuk ikatan kompleks dengan logam berat. Karena logam

berat dominan berada pada fraksi sedimen dengan ukuran partikel lebih kecil, hal ini disebabkan oleh area permukaan yang lebih luas serta didukung oleh kapasitas adsorpsi yang tinggi (Yao et al., 2016).

### **2.3.2 Pengaruh Sifat Fisika Kimia Sedimen terhadap Konsentrasi Logam Berat di Sedimen**

Logam berat yang terlepas dari sistem perairan sebagian besar teradsorpsi pada partikel tersuspensi dan terakumulasi di sedimen (Song & Müller (auth.), 1999). Logam berat yang terikat di sedimen dapat terlepas kembali ke badan air melalui remobilisasi dan difusi dari sedimen ke badan air (Connell, 2006), sehingga sedimen merupakan sumber pencemar potensial dalam skala waktu tertentu. Bioavailabilitas dan toksisitas logam berat pada lingkungan perairan tergantung pada bentuk fisika dan kimia logam tersebut yang dipengaruhi oleh parameter sifat fisika kimia sedimen (Okoro & Fatoki, 2012). Menurut Song and Muller (1999) sedimen mengalami proses adsorpsi/desorpsi besi dan mangan oksida, presipitasi atau pelarutan mineral, dan pengompleksan dengan senyawa organik dan anorganik, reaksi ini dapat mengontrol siklus logam berat pada sistem perairan.

Senyawa organik, dalam bentuk terlarut atau partikulat, akan membentuk khelat dengan kation, dengan ion bivalen atau muatan yang lebih tinggi, seperti  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , dan  $\text{Fe}^{2+}$ , serta logam berat. Senyawa organik dapat mengikat ion logam berlebih dalam sedimen dan membentuk khelat logam organik (organo-logam) yang tidak larut dalam air (Orlov, 1985). Pembentukan khelat logam organik dapat mengontrol konsentrasi logam berat pada sedimen, sehingga kadar logam berat dapat diturunkan dari taraf toksik menjadi tidak berbahaya bagi lingkungan perairan (Stevenson, 1994 dalam Aiken, 1985). Pengikatan ion logam oleh senyawa humat dapat terjadi adalah pengkhelatan antara gugus karboksil ( $-\text{COOH}$ ) dan gugus hidroksil fenolik ( $-\text{OH}$ ), pengkhelatan antara dua gugus karboksil, atau kompleksasi dengan gugus karboksil, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.8. Gugus fenol dan karboksilat merupakan sisi adsorpsi yang paling aktif, sehingga efisiensi adsorpsi logam berat pada bahan organik sangat dipengaruhi oleh perubahan pH (Firda et al., 2017). Penurunan pH dapat meningkatkan aktifitas ion  $\text{H}^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , dan hidroksida dimana setiap kation ini akan berkompetisi dengan logam berat dalam mengikat sisi negatif fraksi di sedimen (Shafie et al., 2014).



**Gambar 2.8** Pengikatan ion logam oleh senyawa humat (a) pengkhelatan antara karboksil dan fenol hidroksil, (b) pengkhelatan antara dua gugus karboksil, (c) pengkompleks dengan gugus karboksil.

(Sumber: Manahan, 2000)

Kandungan bahan organik sedimen berpengaruh terhadap kapasitas tukar kation dan juga dipengaruhi oleh perubahan pH. Kapasitas tukar kation menunjukkan kemampuan sedimen dalam menjerap dan mempertukarkan sejumlah kation logam berat. Jika kandungan senyawa humat pada sedimen tinggi, maka kapasitas tukar kationnya semakin tinggi. Muatan pada senyawa humat bergantung pada pH, pada pH kurang dari 7 ion  $H^+$  akan terikat kuat dengan gugus karboksil ( $-COOH$ ) dan hidroksil ( $-OH$ ), sedangkan pada pH lebih dari 7 permukaan ligan cenderung mengalami deprotonasi seiring dengan banyaknya ion  $OH^-$  (Zulfikar et al., 2014), sehingga terjadi kompetisi antara permukaan ligan senyawa humat dengan ion  $OH^-$  dalam mengikat logam. Oleh karena itu, jika pH naik maka ion  $H^+$  akan mengalami disosiasi dan muatan negatif pada senyawa organik juga semakin banyak. Jika pH sedimen rendah, maka nilai KTKnya akan relatif rendah karena bahan organik banyak yang menjerap ion  $H^+$  atau  $Al^{3+}$ , karena kedua ion ini sangat terikat kuat pada senyawa humat. Nilai KTK sedimen perairan air tawar berkisar antara 20-30 miliekuivalen/100 gram (Manahan, 2000).

Harga potensial redoks juga berpengaruh terhadap ketersediaan logam berat di sedimen. Harga potensial redoks berhubungan dengan kandungan bahan organik. Peningkatan harga potensial redoks di sedimen dapat meningkatkan laju degradasi senyawa organik sehingga logam berat yang terikat pada ligan organik dapat terlepas ke badan air.

Banyaknya kandungan bahan organik dalam sedimen juga berhubungan dengan ukuran partikel sedimen, dimana semakin liat ukuran partikelnya maka semakin banyak kandungan bahan organiknya karena luas permukaannya semakin

besar sehingga adsorpsinya semakin banyak (Yao et al., 2016). Jika ukuran partikelnya semakin kecil maka kemampuan untuk mempertukarkan logam berat semakin banyak. Sedimen tersusun dari partikel-partikel sedimen yang beragam, seperti yang ditunjukkan pada Tabel. 2.5.

**Tabel 2.5** Jenis dan ukuran partikel berdasarkan klasifikasi Wentworth

Jenis	Ukuran partikel
Pasir	$> 63 \mu\text{m}$
Lumpur	$4 - 63 \mu\text{m}$
Liat	$< 4 \mu\text{m}$

(Sumber: Goltermen, 2004)

## 2.4 Metode Sequential Extraction Bertingkat BCR (*Three-steps of Sequential Extraction*)

Perilaku logam berat pada sedimen perairan dipengaruhi oleh hubungan antara logam dengan fraksi geokimia yang berada di sedimen (Morillo et al., 2004), dengan mengetahui distribusi logam dari beberapa fraksi yang berbeda maka mobilitas, bioavailabilitas dan toksisitas dari logam tersebut dapat ditentukan (Pradhanang Kayastha, 2016). Meskipun pemisahan dalam beberapa bentuk kimia logam berat cukup sulit, tetapi penggunaan metode ekstraksi bertingkat terbukti merupakan pendekatan yang penting dan efektif (Nemati, et al., 2011). Fraksi sedimen dalam metode BCR termodifikasi (*Three-steps sequential extraction plus residual fraction*) dibagi menjadi empat fraksi, yaitu fraksi 1 (*acid soluble fraction*), fraksi 2 (*reducible fraction*), fraksi 3 (*oxidizable fraction*), dan fraksi 4 (*residual fraction*).

### 2.4.1 Fraksi terlarut asam (Fraksi 1)

Fraksi terlarut asam mengandung logam terpresipitasi atau terkopresipitasi dengan karbonat. Karbonat dapat berperan sebagai adsorben yang penting pada logam berat ketika kandungan bahan organik dan Fe-Mn oksida pada sistem perairan rendah (Filgueiras *et al*, 2002). Bentuk karbonat merupakan fase yang terikat lemah dan cenderung mudah berubah sesuai dengan kondisi lingkungan. Oleh karena itu, logam berat pada fraksi 1 mudah terlepas ke badan air dan tersedia dengan mudah bagi biota di lingkungan perairan (Gu et al., 2015). Fase ini rentan

terhadap perubahan pH, sehingga logam berat pada fraksi ini dapat diekstraksi dengan asam ringan (Filgueiras *et al*, 2002). Pada umumnya pada fraksi terlarut asam mengandung konsentrasi logam total yang paling lemah dibandingkan ketiga fraksi lainnya. Karbonat akan terlarut pada kondisi asam sehingga terjadi pelepasan logam yang terikat pada karbonat, seperti Zn, Cd, Ni, Mn, dan Ca pada sedimen teraerasi (Filgueiras *et al*, 2002).

Reagen yang umum dipakai pada ekstraksi logam fraksi terlarut asam adalah buffer asam asetat ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) 0.11 M (Nemati *et al*, 2011). Ekstraksi logam dapat tercapai melalui pelarutan fraksi karbonat pada pH mendekati 5,0 (Okoro & Fatoki, 2012). Reagen ini tepat digunakan sebagai pelarutan karbonat dan dolomit tanpa menyerang bahan organik, Fe dan Mn oksida, dan aluminosilikat secara signifikan.

#### 2.4.2 Fraksi tereduksi (Fraksi 2)

Fraksi tereduksi mengandung logam yang terikat pada Fe dan Mn oksida (Nemati *et al*, 2011). Fraksi ini disebut sebagai tempat masuknya logam berat (pembatas antara lapisan oksik dan anoksik sedimen) (Okoro & Fatoki, 2012). Besi dan mangan oksida dapat berperan sebagai mantel (pelapisan) dari permukaan mineral atau sebagai partikel diskrit yang halus. Hal ini dapat terjadi dengan kombinasi presipitasi, adsorpsi, pembentukan kompleks permukaan, dan pertukaran ion (Filgueiras *et al*, 2002). Oksida ini berada dalam proporsi yang besar di dalam tanah dan sedimen, tetapi kelimpahannya rendah pada lumpur limbah.

Logam yang berada pada fraksi ini dapat mengalami proses remobilisasi ke badan air pada kondisi lingkungan yang tereduksi (Y. Zhang & Gao, 2015).

Hidroksilamin hidroklorida dengan medium asam nitrat digunakan sebagai reagen pada pencucian pada fraksi tereduksi. Reagen ini dapat memutuskan ikatan antara logam dengan mangan oksida, besi oksida amorf dan besi oksida terkristalisasi lemah tanpa menyerang fraksi aluminosilikat atau bahan organik (Filgueiras *et al*, 2002). Ekstraksi logam pada Fe dan Mn oksida dengan reagen hidroksilamin 0.1 M dibandingkan dengan hidroksilamin 0.5 M dapat menyerang fase spesifik yang berbeda (Okoro & Fatoki, 2012). Logam yang terekstraksi dengan hidroksilamin 0.1 M berasal dari mangan oksida amorf dengan sedikit serangan dari fase besi oksida. Sedangkan logam yang diekstraksi dengan

hidroksilamin 0.5 M dapat memberikan serangan efektif pada fase besi oksida seiring dengan pelepasan logam yang terikat pada fase mangan oksida.

#### 2.4.3 Fraksi teroksidasi (Fraksi 3)

Proses bioakumulasi dan pembentukan kompleks merupakan sumber utama dimana logam dapat berikatan dengan bahan organik seperti organisme hidup dan detritus yang berada pada sistem perairan (Okoro & Fatoki, 2012). Pada fase organik, logam yang terikat pada fraksi ini dianggap dapat bertahan lama di dalam sedimen pada jangka waktu yang lama, dan dapat terimobilisasi oleh proses dekomposisi. Pada kondisi teroksidasi, degradasi bahan organik berperan dalam pelepasan logam berat terlarut yang terikat (Y. Zhang & Gao, 2015).

Pelepasan fraksi organik pada fraksi teroksidasi dipertimbangkan tidak dapat tersedia bagi biota karena ikatan yang stabil dengan senyawa humat dengan berat molekul yang tinggi, sehingga pelepasan logam berada pada jumlah kecil dan dengan cara lambat (Okoro & Fatoki, 2012). Fraksi ini merupakan salah satu yang terendah pada lapisan permukaan sedimen dan tanah, tetapi fraksi ini merupakan fraksi terpenting yang dapat mendominasi distribusi logam berat di sedimen (Filgueiras *et al*, 2002).

Reagen yang umum digunakan dalam proses ekstraksi logam pada fraksi organik adalah hidrogen peroksida pada kondisi asam yang digunakan sebagai oksidator, dengan ammonium asetat sebagai agen presipitasi logam berat. Pada umumnya hidrogen peroksida digunakan dalam medium pemanas (suhu 85°C) dalam beberapa jam merupakan reagen yang dapat melarutkan bahan organik sebagai kompromi antara pencucian yang sempurna pada bahan organik dengan perubahan silikat yang minimum.

#### 2.4.4 Fraksi residual (Fraksi 4)

Fraksi 4 berhubungan dengan fraksi yang sangat stabil dan sulit tersedia bagi organisme jika dibandingkan dengan setiap fraksi kimia di sedimen. Logam berat pada fraksi 4 terikat pada kisi kristal silikat dan mineral oksida yang dikristalisasi dengan baik (El-Badry & El-Kammar, 2018). Logam berat yang berada pada Fraksi 4 berasal dari sumber alami yang berhubungan dengan pelapukan tanah dan batuan (Ladigbolu, 2014) sehingga fraksi residual ini merupakan alat yang sangat berguna dalam menentukan potensi resiko jangka panjang dari logam berat yang masuk ke

dalam biosfer (Okoro & Fatoki, 2012). Pencucian dengan asam kuat, seperti asam nitrat, asam klorida, atau campuran seperti aqua regia umumnya digunakan sebagai pengekstrak logam yang terikat di dalam sedimen pada fraksi residual.

## 2.5 Uji Korelasi Sifat Fisika Kimia Sedimen dengan Konsentrasi Cu dan Zn menggunakan Korelasi Pearson

Metode statistik yang digunakan dalam analisa data adalah korelasi Pearson.

Korelasi Pearson dapat digunakan untuk mengkaji korelasi antara konsentrasi logam Cu dan Zn terhadap sifat fisika-kimia sedimen. Koefisien korelasi ( $r$ ) digunakan untuk mengetahui kekuatan hubungan antara variabel bebas dan variabel tidak bebas. Variabel bebas dalam penelitian ini adalah sifat fisika kimia sedimen perairan, sedangkan variabel tidak bebas adalah konsentrasi Cu dan Zn. Nilai dari koefisien korelasi antara 1 dan -1 ( $-1 \leq r \leq 1$ ). Variabel memiliki korelasi yang kuat jika nilai koefisien relasinya lebih besar dari 0,5 atau lebih kecil dari -0,5. Apabila nilai korelasi positif, maka kenaikan nilai variabel bebas umumnya diikuti dengan kenaikan nilai variabel tidak bebas. Sebaliknya jika nilai korelasi negatif, maka kenaikan nilai variabel bebas umumnya diikuti oleh penurunan variabel tidak bebas (Budiwati et al, 2010). Rumus perhitungan yang digunakan untuk menentukan koefisien korelasi ( $r$ ) antara variabel tidak bebas ( $Y$ ) terhadap variabel bebas ( $X$ ) ditunjukkan pada persamaan 3 dengan  $n$  adalah jumlah data (Gaspersz, 1992). Rumus ini disebut juga dengan koefisien korelasi Pearson yang ditunjukkan pada Persamaan 6.

$$r = \frac{n \sum_{i=1}^n X_i Y_i - \sum_{i=1}^n X_i \sum_{i=1}^n Y_i}{\sqrt{n \sum_{i=1}^n X_i^2 - (\sum_{i=1}^n X_i)^2} \sqrt{n \sum_{i=1}^n Y_i^2 - (\sum_{i=1}^n Y_i)^2}} \quad (6)$$

dimana:

$r$  = korelasi antara x dan y

$x_i$  = nilai x ke-i

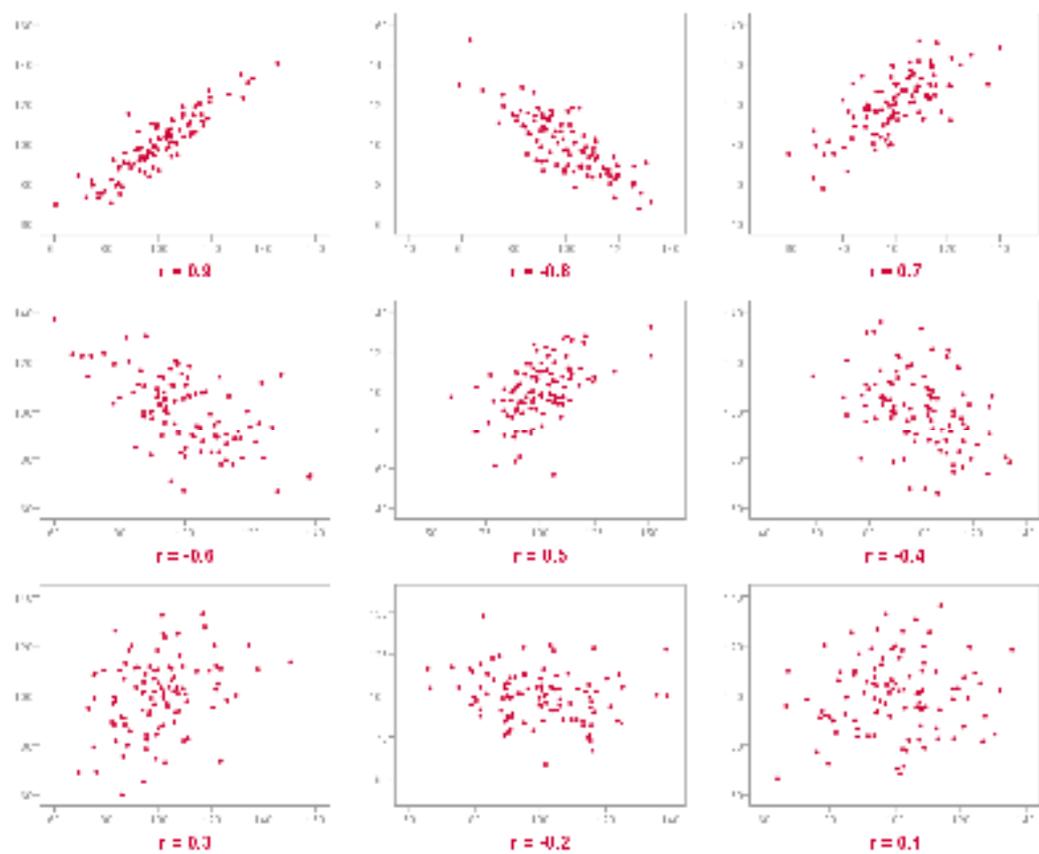
$y_i$  = nilai y ke-i

$n$  = banyaknya nilai

(Sumber : Sugiyono, 2011)

Uji hubungan antara variabel-variabel digunakan nilai probabilitas (*p-value*) atau nilai SIG (*significance*) dilakukan dengan aplikasi SPSS 16.0. Jika nilai *p-value* lebih rendah dari  $\alpha$  maka pengaruh antar variabel dikatakan signifikan, sebaliknya jika nilai *p-value* lebih tinggi maka pengaruh antar variabel tidak signifikan. Nilai  $\alpha$  adalah nilai koefisien kepercayaan, pada analisa data penelitian ini tingkat kepercayaan 95% ( $\alpha=0,05$ ) dan 99% ( $\alpha=0,01$ ) (Budiwati et al., 2010).

Grafik analisa korelasi Pearson ditunjukkan pada Gambar 2.9,



**Gambar 2.9** Hubungan korelasi antara dua variabel

Jika hasil korelasi  $r = -1$ , menunjukkan adanya penurunan linier yang sempurna pada hubungan antar 2 variabel, artinya nilai tertinggi pada satu variabel berhubungan dengan nilai terendah dari variabel lain. Jika hasil korelasi  $r = 0$ , menunjukkan tidak ada hubungan linier antar dua variabel. Tetapi jika hasil korelasi  $r = 1$ , menunjukkan adanya kenaikan linier yang sempurna pada hubungan antara 2

variabel, artinya nilai yang sempurna pada satu variabel berhubungan dengan variabel lain dengan nilai sempurna.

## 2.6 Evaluasi Potensi Sedimen sebagai Sumber Kontaminan Logam Berat

Logam berat terikat pada komponen-komponen sedimen yang berbeda dimana kekuatan ikatan antara logam berat dengan tiap komponen di sedimen menentukan bioavailabilitas dan resiko yang berhubungan dengan keberadaannya di lingkungan perairan (Nemati et al., 2011). Beberapa penelitian mengenai logam berat di sedimen perairan menemukan bahwa kemampuan translokasi/remobilisasi logam berat dapat ditentukan berdasarkan kandungan logam berat pada fraksi terlarut asam (F1) pada metode BCR (Nemati, et al, 2011; Varol, 2011). Menurut Tessier (1979), logam berat yang berada pada fraksi terlarut asam (F1), fraksi tereduksi (F2), dan fraksi teroksidasi (F3) berpotensi terlepas ke badan air dan tersedia bagi biota perairan sehingga dapat dipertimbangkan sebagai fraksi *bioavailable*, sedangkan logam yang berada pada fraksi residual dipertimbangkan sebagai fraksi *non-bioavailable*. Selain itu, logam yang berada pada fraksi *bioavailable* merupakan logam yang masuk ke dalam sistem perairan melalui kegiatan antropogenik, sedangkan pada fraksi *non-bioavailable* logam berasal dari kegiatan alami seperti pelapukan tanah dan batuan.

Bioavailabilitas logam berat di sedimen perairan dapat ditentukan melalui jumlah kandungan logam berat pada fraksi terlarut asam (F1), fraksi tereduksi (F2), dan fraksi teroksidasi (F3) pada metode BCR (Ladigbolu, 2014; Varol, 2011), sedangkan logam yang berada pada fraksi residual (F4) tidak tersedia bagi biota.

Hal ini dikarenakan logam yang berada pada fraksi residual terikat kuat pada kisi kristal silikat sedimen sehingga sulit terlepas ke badan air (Ladigbolu, 2014).

Berdasarkan sifat logam berat yang mudah terlepas dari fraksi sedimen ke badan air, maka dapat ditentukan indikator pencemaran logam berat dengan nilai *Risk Assessment Code* (RAC).

RAC ditentukan berdasarkan ketersediaan logam berat di sedimen (H. Liu, Li, Yin, & Shan, 2008). Nilai RAC ditentukan berdasarkan presentase konsentrasi logam total yang ditemukan pada sedimen fraksi I (*exchangeable*) pada metode BCR (% F1) seperti pada persamaan 3. Pada Fraksi 1 logam terikat lemah di

sedimen dan mudah terlepas ke badan air, sehingga semakin tinggi potensi logam berat terlepas ke badan air maka semakin besar potensi sedimen dalam melepaskan logam berat ke lingkungan perairan. Perhitungan nilai RAC sedimen dapat dilihat pada Persamaan 7.

$$RAC = \frac{\text{Fraksi 1}}{\text{Fraksi 1} + \text{Fraksi 2} + \text{Fraksi 3} + \text{Fraksi 4}} \dots\dots\dots (7)$$

Dimana menurut Liu et al. (2008) dan Nemati (2011) nilai RAC diklasifikasikan sebagai berikut:

RAC < 1%	tidak beresiko
RAC 1-10%	resiko rendah
RAC 11-30%	resiko sedang
RAC 31-50%	resiko tinggi
RAC >50%	resiko sangat tinggi dan berbahaya

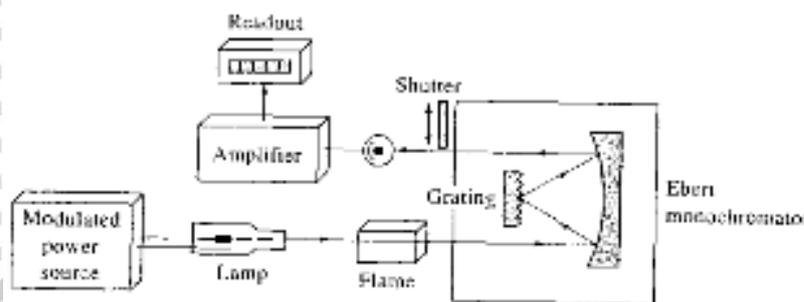
Jika nilai RAC >50% maka sedimen memiliki resiko yang sangat tinggi dalam melepaskan logam berat ke lingkungan perairan dan logam dapat dengan mudah masuk ke dalam rantai makanan (Jain, 2004).

## 2.7 Analisis Logam Berat dengan AAS menggunakan Metode Adisi Standar

Analisis logam berat dapat ditentukan dengan menggunakan metode spektroskopi serapan atom (AAS) berdasarkan prinsip Lambert-Beer. *Atomic absorption spectroscopy* (AAS) merupakan metode pengukuran analitik yang ditentukan oleh proses spektroskopi (Rouessac & Rouessac, 2007). Metode absorpsi atom bergantung pada absorpsi cahaya oleh atom. Atom menyerap cahaya pada panjang gelombang tertentu berdasarkan karakteristik elemennya (Khopkar, 1998). Logam Cu dan Zn menyerap cahaya pada panjang gelombang yang berbeda, panjang gelombang 324,7 nm untuk logam Cu (SNI 6989.6-2009) dan 213,9 nm untuk logam Zn (SNI 6989.7-2009).

Proses pengukuran spektroskopi serapan atom (AAS) adalah larutan sampel (sel sampel) yang mengandung ion logam dilewatkan pada nyala asetilen-udara

( $C_2H_2-O_2$ ) dengan pemanasan  $1200^\circ C$  sehingga terjadi penguapan, dan sebagian ion logam tereduksi menjadi atom. Jika cahaya dengan panjang gelombang tertentu dilewatkan pada sel sampel yang mengandung atom bebas maka sebagian cahaya akan diserap dan intensitas penyerapan berbanding lurus dengan banyaknya atom logam bebas hasil reduksi dari penguapan pada saat dilewatkan nyala asetilenu-udara, seperti yang disajikan pada Gambar 2.10.



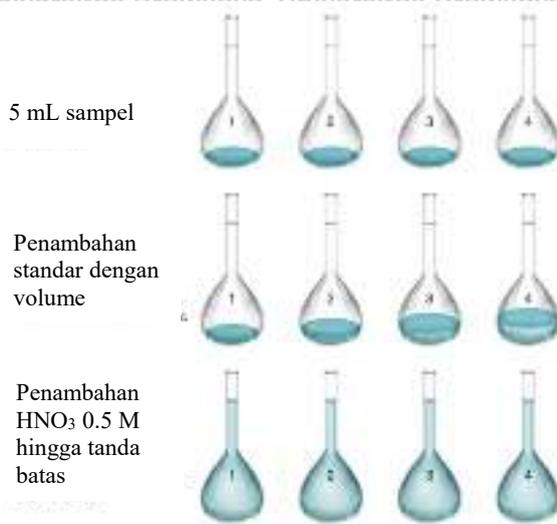
Gambar 2.10 Prinsip Kerja Spektroskopi Serapan Atom (AAS)

(Sumber: Rouessac & Rouessac, 2007)

Metode adisi standar atau yang sering disebut dengan “spiking” adalah metode yang digunakan untuk menentukan konsentrasi suatu analit pada matriks yang kompleks seperti cairan biologis, sampel tanah, dll (Harris, 2007)..

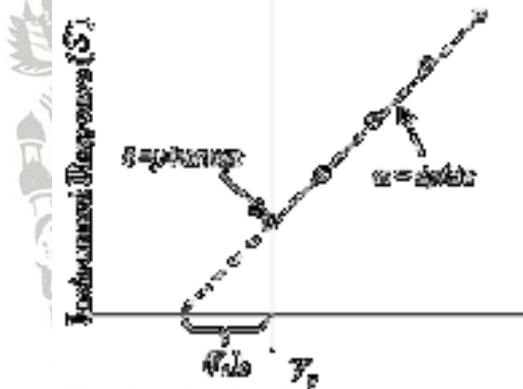
Penggunaan metode adisi standar dapat dikarenakan oleh matriks sampel mengandung komponen lain yang dapat mengganggu sinyal analit sehingga menyebabkan penentuan konsentrasi logam yang diuji tidak akurat. Prosedur metode adisi standar adalah dengan membagi sampel menjadi beberapa alikuot yang dimasukkan dalam labu ukur dengan volume yang sama. Pada setiap alikuot ditambahkan variasi volume dari larutan standar yang konsentrasinya diketahui, misalnya 0 mL, 2 mL, 3 mL, dan 4 mL, kemudian ditambahkan larutan  $HNO_3$  hingga tanda batas labu ukur. Selanjutnya analit siap diuji absorbansinya dengan AAS. Prosedur adisi standar ditunjukkan pada Gambar 2.11.

Respon instrumen atau hasil absorbansi pada analit yang dihasilkan diplot sebagai sumbu-y (absis) dan variasi volume standar yang ditambahkan diplot sebagai sumbu-x (ordinat) Gambar 2.12. Regresi linier dihasilkan, *slope* (m) dan *y*-intersep (b) pada kurva kalibrasi digunakan untuk menghitung konsentrasi analit pada sampel.



Gambar 2.11 Metode adisi standar

(Sumber: Steehler, 2005)



Gambar 2.12 Grafik adisi standar

(Sumber: Bader, 1980)

Berdasarkan regresi linier dihasilkan Persamaan 7.

$$S = mV_s + b \quad (7)$$

dimana:

$S$  = respon instrumen (sinyal)

$V_s$  = volume standar

Secara konsep, jika kurva dimulai dimana respon instrumen adalah nol, volume standar  $[(V_s)_0]$  pada titik yang ditunjukkan pada Gambar 2.12 menuju titik pada analit pertama pada kurva ( $x = 0$ ) mengandung jumlah analit yang sama pada sampel, sehingga dihasilkan Persamaan 8.

$$V_x \times C_x = |(V_s)_0| \times C_s \quad \dots\dots\dots (8)$$

dimana:

$V_x$  = volume sampel alikuot

$C_x$  = konsentrasi sampel

$C_s$  = konsentrasi standar

Dengan menggabungkan Persamaan 7 dan 8 maka konsentrasi sampel dapat dihitung melalui Persamaan 9 sebagai berikut.

$$C_x = \frac{b \times C_s}{m \times V_s} \quad \dots\dots\dots (9)$$

dimana:

$C_x$  = konsentrasi sampel (mg/L)

$b$  = intersep

$C_s$  = konsentrasi standar (mg/L)

$m$  = slope

$V_x$  = volume sampel alikuot (L)

## BAB III

### KERANGKA KONSEP PENELITIAN

#### 3.1 Kerangka Konsep

Sumber Nyolo merupakan mata air yang digunakan oleh penduduk sekitar untuk kegiatan domestik, irigasi lahan pertanian dan perkebunan. Pembuangan limbah rumah tangga, penggunaan pupuk anorganik pada kegiatan pertanian dan perkebunan dapat meningkatkan konsentrasi logam berat pada sedimen perairan di sekitar aliran Sumber Nyolo. Pengembangan area mata air Sumber Nyolo sebagai daerah kawasan wisata menjadikan pemanfaatan air menjadi lebih luas. Pemanfaatan mata air Sumber Nyolo yang semakin luas dapat menyebabkan penurunan kualitas air dan sedimen. Salah satu kontaminan yang paling berbahaya adalah logam berat.

Logam berat yang tidak larut dalam air dapat teradsorpsi dan terakumulasi sehingga cenderung mengendap di sedimen. Sedimen merupakan tempat kumpulan berbagai macam fase sorben (penyerap) seperti senyawa organik, oksida, karbonat, dan mineral liat dan silikat, sehingga logam berat dapat terikat pada beberapa fase berbeda sesuai dengan fraksi geokimianya. Konsentrasi logam berat pada tiap fraksi dipengaruhi oleh sifat fisika kimia sedimen seperti pH, potensial redoks, kapasitas tukar kation, ukuran partikel sedimen, dan bahan organik.

Fraksi logam berat di sedimen ditentukan melalui metode ekstraksi bertingkat BCR (*Three-step procedures*) yang telah dimodifikasi. Metode ekstraksi BCR bertingkat dapat menentukan distribusi logam berat berdasarkan ikatan logam dengan tiap fraksi kimia yang berbeda dalam sedimen. Fraksi kimia sedimen menurut metode BCR dibagi menjadi empat fraksi, yaitu fraksi 1 (*acid soluble fraction*), fraksi 2 (*reducible fraction*), fraksi 3 (*oxidisable fraction*), dan fraksi 4 (*residual fraction*). Fraksi 1-3 merupakan fraksi *non-resistan* yang menunjukkan bahwa logam berat yang terikat pada fraksi dapat berasal dari kegiatan antropogenik, sedangkan fraksi 4 merupakan fraksi *resistan* menunjukkan bahwa logam berat dalam sedimen berasal dari sumber alami dan sulit terlepas ke badan air.

Remobilisasi fraksi logam berat dari sedimen ke badan air dipengaruhi oleh perubahan sifat fisika-kimia sedimen seperti yang ditunjukkan pada Gambar 3.1.

Potensi sedimen sebagai sumber kontaminan logam berat dapat ditentukan berdasarkan nilai RAC (*Risk Assessment Code*). RAC ditentukan berdasarkan presentase konsentrasi Fraksi 1 pada metode BCR (%F1). Pada fraksi 1, logam terikat lemah pada sedimen sehingga mudah terlepas dan tersedia bagi biota air. Oleh karena itu, logam yang terikat pada fraksi 1 memberikan potensi terbesar terhadap resiko kontaminasi terhadap lingkungan perairan. Jika nilai RAC < 1% maka sedimen tidak berpotensi menjadi sumber kontaminasi logam berat, tetapi jika nilai RAC semakin tinggi maka sedimen sangat berpotensi menjadi sumber kontamina logam berat dan dianggap berbahaya karena dapat dengan mudah masuk ke rantai makanan.

Proses remobilisasi dan ketersediaan logam berat pada komponen sedimen dipengaruhi oleh sifat fisika kimia sedimen, seperti pH, potensial redoks, kapasitas tukar kation (KTK), kandungan bahan organik, dan ukuran partikel (Gu et al., 2015; Kang et al., 2017; C. Zhang et al., 2014). pH sedimen sangat berpengaruh terhadap remobilisasi logam berat karena logam berat yang terserap pada komponen sedimen akan terlepas kembali sehubungan dengan perubahan pH sedimen (Kang et al., 2017). Harga potensial redoks sedimen juga berperan terhadap keberadaan logam berat di sedimen perairan. Pada kondisi sedimen teroksidasi, Fe-Mn oksida berperan sebagai tempat penyimpanan logam berat, sedangkan pada kondisi tereduksi bahan organik berperan sebagai tempat penyimpanan logam berat. Ukuran partikel memiliki peran penting dalam proses distribusi logam berat di sedimen (Maslukah, 2013). Sedimen dengan ukuran partikel lebih halus (debu dan liat) dapat mengakumulasi bahan organik lebih tinggi dibandingkan dengan sedimen kasar (pasir). Sedimen halus dapat mengikat kation logam lebih besar dibandingkan dengan sedimen kasar, karena luas permukaannya yang besar dan nilai KTK yang tinggi (C. Zhang et al., 2014). Hubungan antara konsentrasi logam dengan sifat fisika kimia sedimen dapat ditentukan berdasarkan uji statistik, yaitu uji korelasi Pearson menggunakan SPSS 16.0. Uji korelasi Pearson digunakan untuk menentukan korelasi antara konsentrasi logam dalam fraksi yang berpotensi untuk remobilisasi dengan sifat fisika-kimia sedimen.

Dengan mengetahui informasi sedimen perairan yang meliputi sifat fisika kimia sedimen, distribusi fraksi geokimia logam berat dalam sedimen perairan, korelasi sifat fisika kimia sedimen terhadap ketersediaan fraksi yang mudah remobilisasi, dan nilai potensi resiko sedimen sebagai sumber kontaminan maka sedimen dapat digunakan sebagai indikator untuk menentukan kontaminasi logam berat di badan air dalam jangka panjang.

### 3.2 Kerangka Operasional

Tahapan penelitian yang dilakukan adalah pengambilan sampel sedimen pada lima lokasi berbeda, analisa parameter sifat fisika-kimia sedimen dan analisa fraksi logam dilakukan di laboratorium, dan dilanjutkan dengan analisa data seperti yang ditunjukkan pada Gambar 3.1.

Analisa fraksi logam berat pada sampel sedimen dilakukan dengan menggunakan metode *sequential extraction* modifikasi BCR (*three-step of sequential extraction*) oleh Nemati (2011). Konsentrasi logam Zn dan Cu didapat dari nilai absorbansi ketiga logam tersebut pada tiap fraksi yang dihasilkan dari analisa menggunakan alat *Atomic Absorption Spectroscopy (AAS)*. Konsentrasi logam Zn dan Cu pada tiap fraksi digunakan untuk menentukan distribusi logam dari sedimen ke badan air dan menentukan potensi sedimen sebagai sumber kontaminasi logam (RAC). Analisa logam berat pada tiap fraksi di sedimen dilakukan pengulangan sebanyak dua kali sehingga dapat dilakukan uji beda dan uji korelasi Pearson antara sifat fisika kimia sedimen dengan konsentrasi logam berat. Nilai RAC juga ditentukan uji beda untuk mengetahui ada tidaknya perbedaan signifikan antara konsentrasi logam Zn dan Cu pada setiap lokasi.

Kerangka operasional dari penelitian ini dijelaskan pada Gambar 3.1.

### 3.3 Hipotesis

Hipotesis dari penelitian ini adalah sebagai berikut:

- 1) Sifat fisika kimia sedimen badan air Sumber Nyolo dan pengaruhnya terhadap distribusi logam Zn, dan Cu, yaitu:

Pada pH sedikit asam hingga netral, logam Zn dan Cu mobilitas logam Cu dan Zn rendah, sehingga dapat mengendap di sedimen perairan.

Berdasarkan harga potensial redoks sedimen, pada kondisi sedimen teroksidasi, logam Cu dan Zn banyak terikat pada Fraksi 2, sedangkan pada kondisi tereduksi, logam Cu dan Zn banyak terikat pada Fraksi 3. Pada kandungan bahan organik dan nilai KTK yang tinggi serta ukuran partikel yang lebih halus logam akan lebih banyak terdapat pada Fraksi 3. Kelimpahan konsentrasi Cu dan Zn pada Fraksi 4 karena logam terikat kuat dengan mineral silikat sedimen dan sulit ter-remobilisasi pada perubahan kondisi lingkungan.

- 2) Distribusi logam Zn pada komponen sedimen dari kelimpahan terbanyak adalah Fraksi 4 > Fraksi 3 > Fraksi 2 > Fraksi 1. Sedangkan distribusi logam Cu adalah Fraksi 4 > Fraksi 2 > Fraksi 1 > Fraksi 1.
- 3) Pada Fraksi 1, konsentrasi Cu (F1) dan Zn (F1) dipengaruhi oleh nilai pH sedimen. Pada sedimen dengan pH cenderung netral Cu (F1) dan Zn (F1) berada dalam bentuk ion bebas atau berikatan dengan ion hidroksida dan karbonat membentuk senyawa terlarut. Pada Fraksi 2, konsentrasi Cu (F2) dan Zn (F2) dipengaruhi oleh pH sedimen dan harga potensial redoks sedimen. Pada keadaan sedimen teroksidasi, Fe dan Mn oksida dapat menjadi adsorben yang ideal bagi logam Cu dan Zn. Pada Fraksi 3, konsentrasi Cu (F3) dan Zn (F3) dipengaruhi oleh kandungan bahan organik, ukuran partikel sedimen, dan kapasitas tukar kation. Semakin tinggi kandungan bahan organik berkaitan dengan ukuran partikel sedimen yang semakin halus dengan luas permukaan lebih besar sehingga dapat mempertukarkan kation semakin banyak.
- 4) Tingginya nilai konsentrasi logam pada Fraksi 1 akan meningkatkan potensi sedimen sebagai sumber kontaminasi logam Zn dan Cu di sedimen perairan Sumber Nyolo karena nilai *Risk Assessment Code* (RAC) semakin besar. Nilai RAC Zn lebih besar dibandingkan RAC Cu karena pada penggunaan pupuk kimia oleh masyarakat sekitar menunjukkan kandungan Zn yang lebih tinggi dibandingkan Cu.



## BAB IV METODE PENELITIAN

### 4.1 Waktu dan Tempat Penelitian

Penelitian dilakukan dalam rentang waktu bulan Maret– September 2018.

Analisa sifat fisika kimia sedimen dilakukan di Laboratorium Kimia Analitik

Jurusan Kimia Fakultas MIPA dan Laboratorium Fisika Tanah dan Kimia Tanah

Jurusan Tanah Fakultas Pertanian Universitas Brawijaya. Analisa fraksi logam Zn,

Mn, dan Cu dalam sedimen dilakukan di Laboratorium Kimia Analitik,

Laboratorium Kimia Anorganik, dan Laboratorium Instrumen Jurusan Kimia

Fakultas MIPA Universitas Brawijaya.

### 4.2 Alat dan Bahan Penelitian

#### 4.2.1 Alat Penelitian

Alat yang digunakan adalah alat *core sampling*, GPS (*Garmin 76S*), termometer (*E-1 Portable*), pH meter digital (*ATC PH-009(I)*), ORP meter (*Kedida CT-8022*), TDS meter (*E-1 Portable*), botol polietilen, dan kantong *polybag*, neraca analitik (*AND/GR-200*), *shaker* (*Edmund Buhler*), botol plastik 100 mL, labu ukur 50 mL (*Duran*), labu ukur 100 mL (*Duran*), botol plastik 50 mL, erlenmeyer 50 mL (*Duran*), seperangkat alat titrasi, gelas *beaker* 100 mL (*Approx*), ayakan 150 dan 200 mesh, gelas ukur 100 mL (*Herma*), gelas ukur 10 mL (*Brand*), pipet tetes, cawan penguap- $\varnothing = 10,5\text{ cm}$ , *water bath*, *stopwatch*, oven, *hot plate*, sentrifugator (*Hettich*), pipet volume 10 mL (*Normschliff*), pipet volume 25 mL (*Normschliff*), pipet volume 5 mL (*Normschliff*), dan *Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS)* (*Shimadzu AA-6200*).

#### 4.2.2 Bahan Penelitian

Bahan yang digunakan adalah air demineralisasi, akuades, buffer pH 4 dan pH 7, asam asetat ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) (*Merck*), asam nitrat ( $\text{HNO}_3$ ) 65% (v/v) (*JT Baker*), ammonium asetat ( $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ ) (*Merck*), etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) 96% (*Merck*), asam klorida ( $\text{HCl}$ ) (*PT. Smart Lab*), hidroksilamin hidroklorida ( $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ ) (*Merck*), hidrogen peroksida ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) (*PT. Smart Lab*), tembaga(II) nitrat ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ) (*Merck*), seng(II) sulfat ( $\text{ZnSO}_4$ ) (*Merck*), dan akuades.

### 4.3 Sampling

#### 4.3.1 Waktu dan Tempat Pengambilan Sampel

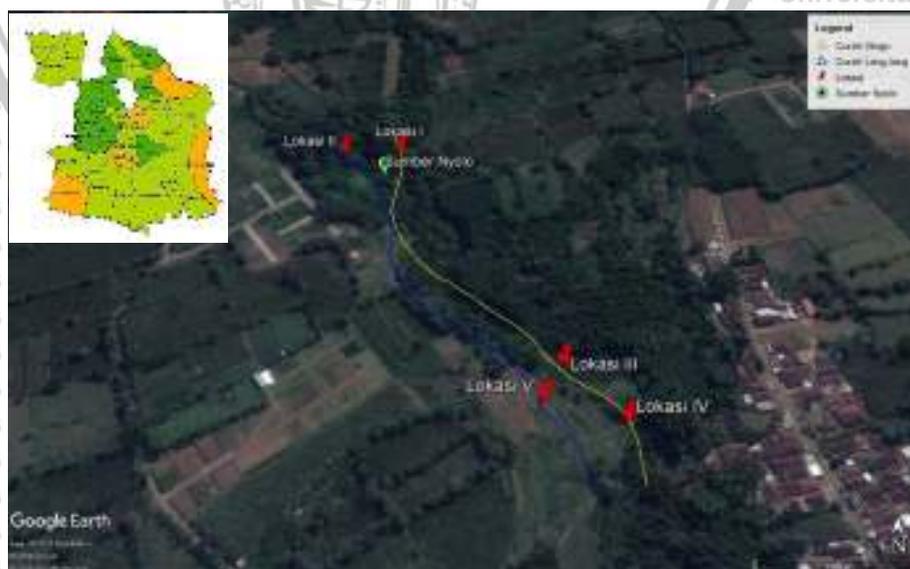
Pengambilan sampel sedimen dilakukan pada tanggal 28 Maret 2018.

Pengambilan sampel sedimen dilakukan di saluran mata air Sumber Nyolo yang berlokasi di Desa Ngenep, Kecamatan Karangploso, Kabupaten Malang, Jawa

Timur. Penentuan lokasi pengambilan sampel dilakukan dengan teknik *purposive sampling*. Sampel sedimen diambil dari lima lokasi berbeda dan kelima lokasi tersebut berada di mata air Sumber Nyolo dan salurannya. Lokasi pertama berada di area mata air Sumber Nyolo, lokasi kedua berada di sekitar mata air, lokasi ketiga dan keempat berada di saluran Curah Glogo, dan lokasi kelima berada di saluran Curah Lang-lang. Lokasi dan titik pengambilan sampel dapat dilihat pada Tabel 4.1 dan Gambar 4.1.

**Tabel 4.1** Titik koordinat pengambilan sampel

Lokasi	Lintang	Bujur	Keterangan
I	7°52'44.84"S	112°37'20.22"E	Bagian atas Sumber Nyolo
II	7°52'44.92"S	112°37'18.63"E	Bagian atas Sumber Nyolo
III	7°52'51.78"S	112°37'24.39"E	Curah Glogo
IV	7°52'53.29"S	112°37'25.73"E	Curah Glogo
V	7°52'52.75"S	112°37'23.86"E	Curah Lang-lang



**Gambar 4.1** Lokasi pengambilan sampel  
(Sumber: Google Earth)

### 4.3.2 Pengambilan Sampel

Sampel air diambil sebanyak 250 mL dan dimasukkan dalam botol polietilen. Pengambilan sampel dilakukan pada tiga titik pada setiap lokasi kemudian sampel dari ketiga titik tersebut dicampurkan dalam penampung sementara dan dihomogenkan. Sampel air yang telah dikomposit pada setiap lokasi diukur parameter suhu, kekeruhan dan daya hantar listrik, pH dan oksigen terlarut (SNI 6989.57:2008).

Sampel sedimen diambil sebanyak 1 kg dengan alat *core sampler* kemudian dimasukkan dalam kantong *polybag*. Pengambilan sampel sedimen dilakukan pada tiga titik pada setiap lokasi kemudian sampel dari ketiga titik tersebut dicampur dalam penampung sementara dan dihomogenkan, selanjutnya sampel hasil komposit dimasukkan kedalam kantong *polybag* hitam (EPA, 2014). Kemudian sampel disimpan kedalam *icebox* yang telah dikondisikan suhunya  $\pm 4^{\circ}\text{C}$ .

### 4.4 Pre-treatment Sampel

Sampel sedimen dikeringkan dalam oven dengan suhu  $105^{\circ}\text{C}$  selama  $\pm 1$  jam kemudian dipindahkan ke dalam desikator hingga dingin, selanjutnya sampel ditimbang. Pemanasan diulangi hingga diperoleh berat konstan. Sampel sedimen yang telah kering kemudian ditumbuk dengan mortar hingga halus, selanjutnya sampel yang telah ditumbuk diayak dengan ayakan ukuran 150-200 mesh. Sampel sedimen yang digunakan untuk analisis adalah yang berada di antara ayakan 150-200 mesh.

### 4.5 Analisa Parameter

#### 4.5.1 Analisa Air

##### 4.5.1.1 Karakterisasi Sifat Fisika Kimia Air

Penentuan sifat fisika kimia air meliputi suhu, pH, potensial redoks, total padatan terlarut (TDS), dan kadar bahan organik.

##### a) Penetapan suhu air

Termometer dicelupkan ke dalam sampel air dan dibiarkan selama 2 menit hingga 5 menit sampai termometer menunjukkan nilai yang stabil. Hasil pembacaan pada skala termometer dicatat (SNI 06-6989.23-2005).

**b) Penetapan pH air**

Sampel air yang telah dikomposit diambil sebanyak 50 mL dan dimasukkan dalam gelas beaker 100 mL, pH meter yang telah dikalibrasi dicelupkan ke dalam sampel air sampai pH meter menunjukkan pembacaan yang tetap. Selanjutnya, hasil pembacaan angka pada tampilan pH meter dicatat (SNI 06-6989.11-2004).

**c) Penentuan Potensial Redoks**

Sampel air yang telah dikomposit diambil sebanyak 50 mL dan dimasukkan dalam gelas beaker 100 mL, ORP meter yang telah dikalibrasi dicelupkan ke dalam sampel air sampai ORP meter menunjukkan pembacaan yang tetap. Selanjutnya, hasil pembacaan angka pada tampilan ORP meter dicatat.

**d) Penentuan Total Padatan Terlarut (TDS)**

Sampel air yang telah dikomposit diambil sebanyak 50 mL dan dimasukkan dalam gelas beaker 100 mL, TDS meter yang telah dikalibrasi dicelupkan ke dalam sampel air sampai TDS meter menunjukkan pembacaan yang tetap. Selanjutnya, hasil pembacaan angka pada tampilan TDS meter dicatat.

**e) Penentuan Kadar Bahan Organik**

Sampel air dipipet sebanyak 25 mL dan dimasukkan ke dalam Erlenmeyer, kemudian ditambahkan 0,5 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  6 M dan beberapa tetes larutan  $\text{KMnO}_4$  0,01 M hingga berwarna merah muda. Selanjutnya ditambahkan 10 mL larutan  $\text{KMnO}_4$  0,01 M larutan akan menjadi berwarna merah kemudian dipanaskan selama 10 menit, warna larutan menjadi lebih muda. Suhu diturunkan menjadi  $80^\circ\text{C}$  dan ditambahkan 10 mL asam oksalat 0,01 M, selanjutnya dititrisi dengan  $\text{KMnO}_4$  0,01 M hingga larutan berwarna merah muda.

**4.5.1.2 Penentuan Konsentrasi Logam Terlarut di Perairan****a) Penentuan Konsentrasi Logam Zinc (Zn)**

Sampel air diambil dan disaring dengan saringan membran berpori ukuran  $0,45 \mu\text{m}$  hingga mencapai volume 100 mL kemudian dimasukkan dalam botol plastik 100 mL. Selanjutnya ditambahkan 1 mL larutan  $\text{HNO}_3$  pekat untuk pengawetan dan siap dianalisis dengan AAS (SNI 6989.7:2009).

**b) Penentuan Konsentrasi Logam Tembaga (Cu)**

Sampel air diambil dan disaring dengan saringan membran berpori ukuran  $0,45 \mu\text{m}$  hingga mencapai volume 100 mL kemudian dimasukkan dalam botol

plastik 100 mL. Selanjutnya ditambahkan 1 mL larutan  $\text{HNO}_3$  pekat untuk pengawetan dan siap dianalisis dengan AAS (SNI 6989.6:2009).

#### 4.5.2 Analisa Sedimen

##### 4.5.2.1 Karakterisasi Sifat Fisika Kimia Sedimen

Penentuan sifat fisika kimia sedimen meliputi pH, kapasitas tukar kation (KTK), potensial redoks, bahan organik, dan tekstur sedimen. Metode analisis sifat fisika kimia sedimen ditinjau berdasarkan pada Petunjuk Teknis Analisis Parameter Sedimen (Tanah, 2005).

###### a) Penetapan pH sedimen

Sampel sedimen basah ditimbang 5 gram kemudian dimasukkan masing-masing ke dalam botol plastik ukuran 60 mL. Selanjutnya, ditambahkan air demineralisasi (pH sesuai  $\text{H}_2\text{O}$ ) sebanyak 25 mL kemudian dikocok dengan shaker selama 60 menit dan dibiarkan partikel yang melayang mengendap. Filtrat yang diperoleh diukur dengan pH meter yang telah dikalibrasi dengan larutan buffer pH 4 dan pH 7 (Tanah, 2005).

###### b) Penetapan Kapasitas Tukar Kation dengan Metode Kolorimetri

Sampel sedimen kering udara lolos ayakan 0,5 mm ditimbang sebanyak 1 gram, kemudian ditambahkan 10 mL akuades. Selanjutnya, larutan sampel dikocok dengan *shaker* selama 30 menit dan disentrifugasi selama 10 menit dengan kecepatan 3000 rpm. Filtrat hasil sentrifugasi kemudian didekantasi, sedangkan residu yang terendap digunakan dalam langkah selanjutnya. Residu yang telah dipindahkan ke dalam gelas *beaker* 50 mL kemudian ditambahkan 10 mL larutan  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$  pH 7, selanjutnya dikocok dengan *shaker* selama 60 menit dan disentrifugasi selama 10 menit. Filtrat hasil sentrifugasi kemudian didekantasi, sedangkan residunya digunakan pada tahap selanjutnya.

Residu hasil dekantasi dipindahkan ke dalam gelas *beaker* 50 mL kemudian ditambahkan 10 mL larutan  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$  1 M (pH 7) yang mengandung 1%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  1 M. Residu yang terlarut kemudian disentrifugasi selama 10 menit. Filtrat hasil sentrifugasi selanjutnya dipisahkan, sedangkan residunya digunakan pada langkah tahap selanjutnya.

Residu dicuci dengan penambahan 10 mL etanol kemudian disentrifugasi selama 10 menit. Filtrat hasil sentrifugasi dibuang, selanjutnya residu dicuci

kembali dengan penambahan 10 mL etanol. Pencucian diulang minimal 3 kali. Residu hasil pencucian kemudian ditambahkan 10 mL akuades dan dipindahkan kedalam tabung Kjedahl. Kemudian kedalam tabung ditambahkan 50 mL akuades dan 20 mL larutan NaOH 40%, selanjutnya didestilasi. Hasil destilasi ditampung pada Erlenmeyer 100 mL yang telah ditambahkan 15 mL larutan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M dan 3 tetes indikator Conway. Proses destilasi dihentikan jika volume larutan hasil destilasi pada Erlenmeyer telah mencapai 50 mL.

Filtrat hasil destilasi selanjutnya dititrasi dengan larutan NaOH 1 M. Titrasi dihentikan jika terjadi perubahan warna dari merah ke hijau. Larutan blanko dibuat dengan penambahan 15 mL larutan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M dan 3 tetes indikator Conway, kemudian dititrasi dengan larutan NaOH 1 M hingga terjadi perubahan warna dari merah ke hijau (Tanah, 2005).

#### c) **Penentuan Potensial Redoks**

Sampel sedimen basah ditimbang sebanyak 5 gram, kemudian dimasukkan kedalam botol plastik 60 mL dan ditambahkan 25 mL akuades. Larutan sampel kemudian dikocok dengan shaker selama 60 menit. Larutan sampel kemudian diukur dengan ORP meter untuk menentukan harga potensial redoks (Tanah, 2005).

#### d) **Penentuan Bahan Organik Sedimen dengan Metode Walkley-Black**

Sampel sedimen kering yang lolos ayakan 0,5 mm ditimbang sebanyak 0,5 gram dan dimasukkan kedalam Erlenmeyer 50 mL. Kedalam Erlenmeyer berisi larutan sampel kemudian ditambahkan 10 mL larutan K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 1 M dan 20 mL larutan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pekat sambil digoyang, selanjutnya didiamkan selama 30 menit.

Setelah didiamkan, ditambahkan 200 mL akuades dan 10 mL larutan H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85% dengan 30 tetes indikator difenilamina. Selanjutnya, larutan sampel dititrasi dengan larutan FeSO<sub>4</sub>·7 H<sub>2</sub>O 1 M hingga larutan berubah dari warna gelap menjadi hijau terang. Larutan blanko dibuat dengan penambahan 10 mL larutan K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 1M dan 20 mL larutan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pekat, kemudian ditambahkan 200 mL akuades dan 10 mL larutan H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85% dengan 30 tetes indikator difenilamina, selanjutnya dilakukan titrasi (Tanah, 2005).

#### e) **Penentuan Ukuran Partikel Sedimen dengan Metode Pipet**

Sampel sedimen kering yang telah lolos ayakan 2 mm ditimbang seberat 10 gram, kemudian dimasukkan kedalam gelas *beaker* 1000 mL dan ditambahkan 50

mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10%, selanjutnya didiamkan selama semalam. Sampel sedimen yang didiamkan kemudian ditambah dengan 25 mL larutan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% dengan dipanaskan hingga tidak berbusa, selanjutnya ditambahkan 180 mL akuades dan 20 mL larutan HCl 2N dengan dididihkan diatas pemanas listrik selama  $\pm$  10 menit. Sampel diangkat dan didiamkan hingga dingin, selanjutnya diencerkan dengan akuades menjadi 700 mL.

Suspensi sedimen yang telah ditambah peptisator diayak dengan ayakan 50 mikron dengan ditambahkan akuades. Filtrat ditampung dalam silinder 500 mL untuk memisahkan debu dan liat. Butiran yang tertahan diayakan dipindahkan dalam piring aluminium yang telah ditimbang beratnya. Kemudian sampel dikeringkan dalam oven dengan suhu 105°C, dipindahkan dalam desikator, selanjutnya ditimbang. Pengeringan dilakukan hingga mendapatkan berat konstan (berat pasir = A g).

Filtrat dalam silinder diencerkan hingga 500 mL dengan akuades dan diaduk selama 1 menit, kemudian dipipet dengan cepat sebanyak 20 mL dan dimasukkan dalam piring aluminium. Filtrat dikeringkan pada suhu 105°C selama semalam, didinginkan dalam desikator dan ditimbang. Pengeringan dilakukan hingga mendapatkan berat konstan (berat debu + liat + peptisator = B gram).

Pada pemisahan liat, filtrat dalam silinder diencerkan kembali hingga 500 mL dan diaduk selama 1 menit, kemudian didiamkan selama 3 jam 30 menit pada suhu kamar. Endapan yang dihasilkan dipipet sebanyak 20 mL pada kedalaman 5,2 cm dari permukaan cairan, kemudian dimasukkan ke dalam piring aluminium. Suspensi liat dikeringkan dalam oven dengan suhu 105°C dan didinginkan dalam desikator, kemudian ditimbang. Pengeringan dilakukan hingga mendapatkan berat konstan (berat liat + peptisator = C gram) (Tanah, 2005).

#### 4.5.2.2 Penentuan Logam Total di Sedimen

##### a) Penentuan Konsentrasi Logam Besi (Fe)

Sampel sedimen kering ditimbang sebanyak 3 gram dan dimasukkan ke dalam erlenmeyer 250 mL, ditambahkan 25 mL akuades kemudian diaduk menggunakan batang pengaduk. Selanjutnya ditambahkan 5 mL larutan HNO<sub>3</sub> 65% (penambahan dilakukan di dalam lemari asam), kemudian diaduk hingga bercampur rata. Erlenmeyer ditempatkan diatas *hot plate* suhunya diatur pada 105°-

120°C, dipanaskan hingga volume larutan  $\pm 10$  mL kemudian diangkat dan didinginkan. Kemudian disaring dengan kertas saring ukuran pori  $8,0 \mu\text{m}$  dan ditempatkan filtrat hasil penyaringan pada labu ukur 100 mL dan ditambahkan akuades hingga tanda batas. Sampel siap dianalisis dengan AAS (SNI 06-6992.8-2004).

#### b) Penentuan Konsentrasi Logam Mangan (Mn)

Sampel sedimen kering ditimbang sebanyak 3 gram dan dimasukkan ke dalam erlenmeyer 250 mL, ditambahkan 25 mL akuades kemudian diaduk menggunakan batang pengaduk. Selanjutnya ditambahkan 5 mL larutan  $\text{HNO}_3$  65% (penambahan dilakukan di dalam lemari asam), kemudian diaduk hingga bercampur rata. Erlenmeyer ditempatkan di atas *hot plate* suhunya diatur pada  $105^\circ\text{--}120^\circ\text{C}$ , dipanaskan hingga volume larutan  $\pm 10$  mL kemudian diangkat dan didinginkan. Kemudian disaring dengan kertas saring ukuran pori  $8,0 \mu\text{m}$  dan ditempatkan filtrat hasil penyaringan pada labu ukur 100 mL dan ditambahkan akuades hingga tanda batas. Sampel siap dianalisis dengan AAS (SNI 06-6992.7-2004).

#### 4.5.2.3 Penentuan Fraksi Logam di Sedimen dengan Metode Ekstraksi Bertingkat BCR

Ekstraksi logam pada sedimen menggunakan metode ekstraksi bertingkat BCR (*Bureau Community of Reference*) yang telah dimodifikasi (*Three-steps procedure plus the residual fraction*) (Fathollahzadeh et al., 2014; Nemati et al., 2011; Setiadi, Rumhayati, & Retnaningdyah, 2017) dengan langkah-langkah ekstraksi sebagai berikut:

##### a) Fraksi 1

Sampel sedimen kering ditimbang sebanyak 1 gram, ditambahkan 40 mL asam asetat ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) 0,11M. Sampel dikocok dengan *shaker* dengan kecepatan 270 rpm selama 16 jam pada suhu kamar, selanjutnya sampel disentrifugasi dengan kecepatan 3000 rpm selama 20 menit untuk memisahkan ekstrak dari residu. Ekstrak didekantasi dan dianalisis dengan AAS, sedangkan residu yang diperoleh dicuci dengan 20 mL akuades dan dikocok dengan *shaker* selama 15 menit kemudian disentrifugasi dengan kecepatan 3000 rpm. Residu yang diperoleh digunakan untuk analisis pada langkah berikutnya.

**b) Fraksi 2**

Residu dari fraksi 1 dikeringkan didalam oven pada suhu 105°C selama 2 jam kemudian didinginkan dalam desikator, ditimbang dan dicatat beratnya.

Selanjutnya ditambahkan 40 mL hidroksilamin hidroklorida ( $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ) 0,5M yang kondisi pH telah diatur menjadi 1,5 dengan penambahan larutan  $\text{HNO}_3$  65%, kemudian dikocok dengan *shaker* dengan kecepatan 270 rpm selama 16 jam pada suhu kamar, selanjutnya sampel disentrifugasi dengan kecepatan 3000 rpm selama 20 menit. Filtrat didekantasi dan dianalisis dengan AAS, sedangkan residu yang diperoleh dicuci dengan 20 mL akuades dan dikocok dengan *shaker* selama 15 menit kemudian disentrifugasi dengan kecepatan 3000 rpm. Residu yang diperoleh digunakan untuk analisis pada langkah berikutnya.

**c) Fraksi 3**

Residu dari fraksi 2 dikeringkan dalam oven pada suhu 105°C selama 2 jam kemudian didinginkan dalam desikator, ditimbang dan dicatat beratnya. Selanjutnya, ditambahkan 10 mL hidrogen peroksida ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) yang kondisi pH telah diatur menjadi 2-3 kemudian diikuti dengan dua tahap destruksi. Destruksi tahap pertama dilakukan dengan *stirrer* selama 1 jam pada suhu kamar. Pada tahap kedua, sampel didestruksi dengan pemanasan pada suhu 85°C didalam *water bath* hingga volume sampel berkurang 2-3 mL. Kemudian ditambahkan kembali 10 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  dengan dipanaskan pada suhu 85°C selama 1 jam berikutnya, hingga volume sampel berkurang 2-3 mL. Sampel diangkat dari *water bath* dan didinginkan, kemudian ditambahkan 50 mL ammonium asetat ( $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ ) 1M (dengan kondisi pH yang diatur menjadi 2 dengan penambahan  $\text{HNO}_3$ ). Sampel kemudian dikocok dengan *shaker* selama 16 jam dengan kecepatan 270 rpm, selanjutnya disentrifugasi dengan kecepatan 3000 rpm selama 20 menit. Filtrat didekantasi dan dianalisis dengan AAS, sedangkan residu yang diperoleh dicuci dengan 20 mL akuades dan dikocok dengan *shaker* selama 15 menit kemudian disentrifugasi dengan kecepatan 3000 rpm. Residu yang diperoleh digunakan untuk analisis pada langkah berikutnya.

**d) Fraksi 4**

Residu dari fraksi 3 dikeringkan dalam oven dengan suhu 105°C selama 2 jam kemudian didinginkan dalam desikator, ditimbang dan dicatat beratnya. Residu

hasil pengeringan didestruksi dengan 10 mL campuran aqua regia (asam nitrat pekat: asam klorida pekat = 1: 3) didalam *water bath* pada suhu kamar hingga volume sampel berkurang 1/3 volume awal, selanjutnya filtrat dipindahkan dalam labu ukur 50 mL dan ditambahkan HNO<sub>3</sub> 0,5M hingga tanda batas. Selanjutnya, filtrat dianalisis dengan AAS.

#### 4.6 Analisis Konsentrasi Logam Berat menggunakan Spektroskopi Serapan Atom (AAS) dengan Metode Adisi Standar

Absorbansi larutan uji diukur dengan menggunakan AAS pada panjang gelombang 213,9 nm untuk logam Zn (SNI 6989.7-2009) dan 324,7 nm untuk logam Cu (SNI 6989.6-2009). Konsentrasi logam berat pada tiap fraksi ditentukan dengan metode adisi standar. Larutan sampel uji dibuat pada labu ukur 10 mL dengan menambahkan 5 mL larutan sampel dengan standar Cu atau Zn konsentrasi 6 ppm yang dibuat dengan variasi masing-masing volume standar 0 mL; 2 mL; dan 4 mL kemudian ditambahkan dengan HNO<sub>3</sub> 0,5 M hingga tanda batas. Analit kemudian dianalisis dengan AAS.

#### 4.7 Evaluasi Potensi Sedimen Perairan sebagai Sumber Kontaminan Logam Berat

Potensi sedimen sebagai sumber kontaminan logam berat ditentukan dengan kode penilaian resiko lingkungan (RAC) yang ditetapkan berdasarkan konsentrasi fraksi logam yang tertukar atau berikatan dengan karbonat (% F1 dari metode BCR) dan penilaiannya ditentukan berdasarkan persamaan 1.

$$RAC = \frac{\text{Fraksi 1}}{\text{Fraksi 1} + \text{Fraksi 2} + \text{Fraksi 3} + \text{Fraksi 4}} \dots \dots \dots (1)$$

Menurut (Nemati et al., 2011) nilai RAC diinterpretasikan sebagai berikut: Jika RAC < 1%, sedimen tidak menimbulkan resiko kontaminasi terhadap lingkungan perairan. Jika persentase RAC 1-10% beresiko rendah, RAC 11-30% beresiko sedang, RAC 31-50% beresiko tinggi. Jika RAC > 50%, maka sedimen akan menimbulkan resiko tinggi dan berbahaya bagi lingkungan perairan.

#### 4.8 Uji Statistik

Uji statistik yang dilakukan dengan menggunakan uji korelasi Pearson dengan menggunakan rumus korelasi Pearson seperti yang ditunjukkan pada

Persamaan 2.

$$r = \frac{n \sum_{i=1}^n X_i Y_i - \sum_{i=1}^n X_i \sum_{i=1}^n Y_i}{\sqrt{n \sum_{i=1}^n X_i^2 - (\sum_{i=1}^n X_i)^2} \sqrt{n \sum_{i=1}^n Y_i^2 - (\sum_{i=1}^n Y_i)^2}} \dots \dots \dots (2)$$

Program yang digunakan dalam melakukan analisis korelasi Pearson adalah program SPSS 16.0.



## BAB V

### HASIL DAN PEMBAHASAN

#### 5.1 Sifat Fisika dan Kimia Sedimen Sumber Nyolo

Sedimen perairan terdiri dari senyawa organik dan anorganik yang berasal dari partikulat yang terbawa menuju perairan (*allochthonous*) atau terbentuk dari badan air (*autochthonous*). Senyawa organik yang masuk ke dalam sedimen terdiri dari mikroorganisme seperti bakteri, detritus yang berguna dalam pembusukan materi, dan organisme lain yang berukuran lebih besar. Senyawa anorganik sedimen terdiri hasil erosi dari batuan pada batas air bersama dengan senyawa yang terbawa menuju perairan dan mengendap (Goltermen, 2004). Pada sedimen perairan alami, logam berat dalam bentuk ionnya dapat terakumulasi dan mengendap pada fase padat sedimen, seperti mineral liat, bahan organik, liat hidroksida (Fe-Mn oksida), dan karbonat dengan kekuatan ikatan yang berbeda (C. Zhang et al., 2014). Ion logam tersebut tertahan pada komponen sedimen melalui mekanisme ikatan yang berbeda, seperti pertukaran ion, adsorpsi, pengendapan, atau pembentukan kompleks (Filgueiras *et al*, 2002).

Perubahan kondisi lingkungan dapat berpengaruh terhadap kekuatan ikatan antara ion logam dengan komponen fase padat sedimen sehingga dapat mempengaruhi keberadaan dan mobilisasi logam berat di sedimen perairan (Förstner & Müller, 1973). Fraksinasi logam pada fase padat sedimen sangat dipengaruhi oleh sifat fisika kimia sedimen seperti pH, potensial redoks, ukuran partikel sedimen, dan kandungan bahan organik sedimen. Hasil dari pengukuran parameter sifat fisika dan kimia Sumber Nyolo dapat dilihat pada Tabel 5.1.

Mineral liat (*clay*) tersusun dari Al-silikat ( $\text{SiO}_2$ ) dengan berbagai bentuk mineral yang spesifik. Mineral liat berada pada hampir setiap jenis sedimen dan batuan sedimen dan merupakan mineral dengan kelimpahan terbanyak (>40%) dibandingkan komponen sedimen yang lain (Goltermen, 2004). Oleh karena itu, mineral liat memainkan peran yang signifikan terhadap kualitas air dan sedimen, khususnya proses adsorpsi pada logam (C. Zhang et al., 2014). Sedimen dengan komposisi liat lebih tinggi dibandingkan pasir, dapat mengandung logam dengan konsentrasi yang lebih tinggi karena luas permukaannya yang besar dan

kemampuan dalam menukarkan kation logam tinggi. Setiap mineral liat memiliki nilai kapasitas tukar kation (KTK) (Goltermen, 2004). Nilai KTK sedimen perairan Sumber Nyolo pada setiap lokasi sampling berada pada rentang 10-40 meq/100 gram. Berdasarkan nilai KTK tersebut komposisi sedimen perairan Sumber Nyolo tersusun dari liat tipe 2:1 dengan jenis mineral illit (Gupta & O'Toole, 1986). Pada ruang interlayer mineral illit ( $K_yAl_4(Si_{8-y},Al_y)O_{20}(OH)_4$ ) terdapat ion  $K^+$  sebagai kation utama bersama dengan ion  $Ca^{2+}$  dan  $Mg^{2+}$ , dimana kation ini dapat dipertukarkan dengan kation logam berat (Sparks, 2002).

Bahan organik sedimen merupakan total komponen organik yang terdiri dari biomassa (jaringan mikroorganisme hidup), jaringan hewan dan tumbuhan yang tidak membusuk, dan hasil dekomposisi (residu organik) (Firda *et al*, 2017; Goltermen, 2004). Bahan organik yang telah terdekomposisi sempurna merupakan *sink* atau tempat penyimpanan yang ideal untuk akumulasi logam berat di sedimen.

Hal ini dapat disebabkan karena senyawa humat (bagian terbesar dari bahan organik) yang merupakan bahan yang tidak terlarut dalam air, memiliki sisi negatif yang dapat berperan sebagai donor elektron ( $\hat{e}$ ) bagi logam berat (Firda *et al*, 2017).

Asam fulvat dan asam humat merupakan bagian dari senyawa humat yang dapat membentuk kompleks dengan logam berat (Langmuir *et al*, 2005).

**Tabel 5.1** Parameter sifat fisika kimia sedimen Sumber Nyolo pada setiap lokasi sampling

Lokasi	Parameter								
	Potensial Redoks (mV)	Bahan Organik (%)	Fe total (mg/kg)	Mn total (mg/kg)	Ukuran partikel (%)			KTK (NH <sub>4</sub> OAc 1 M pH 7) (meq/100g)	
	pH				Pasir	Debu	Liat		
I	7,1	312	5,34	250,607	765,591	44	28	28	22,41
II	6,9	325	4,74	268,838	1005,983	44	28	28	11,32
III	6,8	326	5,71	237,643	570,968	50	17	33	34,05
IV	6,9	323	4,95	240,393	1145,161	31	32	37	37,56
V	7,0	327	4,62	276,045	1544,692	61	32	7	17,12

Asam humat merupakan bagian dari senyawa humat yang dapat berinteraksi dengan logam berat karena mengandung gugus fungsional, seperti karboksil (-COOH), hidroksil (-OH) fenolat, dan hidroksil (-OH) alkoholat yang bertindak sebagai ligan yang mampu mengikat ion logam melalui adsorpsi ikatan kompleks dan pembentukan khelat pada pH tinggi (Firda et al, 2017). Interaksi antara ion logam dengan asam humat membentuk kompleks logam-organik yang tidak larut dan mengendap di sedimen (Goltermen, 2004). Oleh karena itu, bahan organik dapat digunakan sebagai tempat penyimpanan bagi logam berat di sedimen perairan.

Kandungan bahan organik berhubungan dengan ukuran partikel sedimen. Pada sedimen halus (liat) persentase kandungan bahan organiknya lebih tinggi dibandingkan sedimen kasar (pasir), karena semakin halus sedimen maka kemampuannya dalam mengakumulasi bahan organik semakin besar. Kandungan bahan organik pada umumnya tinggi pada sedimen lumpur (campuran debu (*silt*) dan liat (*clay*)) (Maslukah, 2013). Bahan organik berikatan dengan mineral liat pada sedimen dan membentuk kompleks mineral-organik. Mineral liat ini dapat mengadsorpsi logam pada fase larutan dan mengendapkannya pada dasar sedimen perairan (C. Zhang et al., 2014). Berdasarkan hasil pengukuran komposisi ukuran partikel sedimen perairan Sumber Nyolo pada sebagian besar lokasi merupakan lumpur (campuran debu dan liat), kecuali pada lokasi III (50%) dan V (61%).

Konsentrasi logam berat yang lebih tinggi ditemukan pada sedimen halus (liat), karena partikel sedimen halus memiliki luas permukaan yang besar dengan kerapatan ion yang lebih stabil untuk mengikat logam jika dibandingkan dengan sedimen kasar (pasir). Ukuran partikel dan kandungan bahan organik pada sedimen berkaitan dengan banyaknya nilai kapasitas tukar kation (KTK) pada sedimen perairan yang bersangkutan. Nilai KTK menunjukkan kemampuan sedimen dalam menjerap dan mempertukarkan kation logam berat. Jika nilai KTK sedimen perairan tinggi, maka kemampuan dalam menjerap dan mempertukarkan kation logam berat semakin tinggi.

Besi dan mangan oksida merupakan salah satu bagian utama dari penyusun mineral tanah dan berperan sebagai pelapis (*scavenger*) logam yang banyak

terdapat pada lapisan oksik sedimen perairan (C. Zhang et al., 2014). Karena luas permukaannya yang besar, besi dan mangan oksida dapat berperan sebagai alat penyerapan yang dominan dan ditemukan memiliki muatan positif signifikan yang tinggi terhadap logam (Filgueiras *et al.*, 2002), sehingga kemampuan dalam menukarkan kation (KTK) semakin tinggi. Fe dan Mn oksida dapat terbentuk dari berbagai macam sumber tetapi utamanya berasal dari pelapukan berbagai mineral. Fe dan Mn masuk ke dalam sistem perairan melalui air tanah atau air permukaan dalam keadaan terlarut atau sebagai partikulat dalam bentuk tereduksi ( $\text{Fe}^{2+}$  dan  $\text{Mn}^{2+}$ ). Kontak langsung dengan air yang kaya oksigen dan pada pH sedimen Sumber Nyolo yang bersifat basa atau sedikit asam dapat menyebabkan ion  $\text{Fe}^{2+}$  teroksidasi menjadi ion  $\text{Fe}^{3+}$ , yang kemudian terhidrolisis menjadi endapan geotit ( $\text{FeOOH}$ ) yang tidak larut. Sedangkan  $\text{Mn}^{2+}$  akan teroksidasi menjadi  $\text{Mn}^{4+}$  dan membentuk  $\text{MnO}_2$  (birnessite), yaitu jenis mangan oksida yang umum berada di sedimen (Goltermen, 2004). Proses pengendapan geotit ( $\text{FeOOH}$ ) dan birnessite ( $\text{MnO}_2$ ) meningkatkan kapasitas adsorpsi pada permukaan lapisan oksik sedimen dan dapat berperan sebagai penghalang kimia (*chemical barrier*) terhadap remobilisasi logam ke badan air (Salomons et al, 1987).

Mineral liat (*clay*), kecuali kaolinit, memiliki muatan permukaan yang sangat tidak tergantung pada pH, sedangkan muatan permukaan pada ligan organik dan liat hidroksida sangat tergantung pada perubahan pH sedimen perairan (Langmuir et al, 2005). Densitas sisi permukaan (muatan positif dan negatif) yang besar pada Fe dan Mn oksida dan kapasitas pertukaran kation (muatan negatif) pada bahan organik merupakan sisi yang berperan dalam proses adsorpsi logam berat.

Kondisi dimana densitas muatan pada permukaan padatan (ligan organik atau liat hidroksida) adalah nol disebut dengan *zero point of charge* (ZPC).

Nilai ZPC dari senyawa organik berada di bawah rentang pH alami (pH 6,5–7,5), dimana muatan negatif pada permukaan senyawa organik akan menurun dengan menurunnya nilai pH, sehingga kompetisi antara ion  $\text{H}^+$  dengan kation logam akan semakin kuat karena muatan negatif pada gugus karboksil dan hidroksil ( $-\text{COOH}$  dan  $-\text{OH}$ ) cenderung terprotonasi. Jika nilai pH sedimen diatas nilai ZPC bahan organik, maka muatan negatif pada ligan organik cenderung terdeprotonasi (Langmuir et al., 2005), sehingga dapat menurunkan pembentukan ikatan hidrogen

dan meningkatkan jumlah muatan negatif gugus karboksil dan hidroksil sehingga dapat menarik kation logam. Nilai ZPC liat hidroksida berada pada rentang pH alami. Jika pH sedimen di atas nilai ZPC maka permukaan Fe dan Mn oksida mempunyai muatan negatif lebih banyak dibandingkan muatan positifnya sehingga kemampuan dalam menukarkan kation logam lebih banyak. Sebaliknya jika nilai pH sedimen di bawah nilai ZPC, permukaan Fe dan Mn oksida mempunyai muatan positif lebih banyak dibandingkan muatan negatifnya, sehingga kemampuan dalam mengikat kation logam lebih rendah (Appel et al, 2003).

Nilai ZPC asam humat di sedimen perairan air tawar adalah 4.0 (Paul et al., 2015). pH sedimen perairan Sumber Nyolo pada setiap lokasi berada pada rentang 6,8 – 7,1 (Tabel 5.1). Nilai pH sedimen berada di atas nilai ZPC asam humat, maka ligan permukaan pada asam humat cenderung terdeprotonasi sehingga kation logam berat dapat dengan mudah berikatan dengan ligan permukaan, karena muatan negatif  $-COOH$  dan  $-OH$  pada bahan organik semakin banyak. Oleh karena itu, dapat dinyatakan bahwa bahan organik dapat mengakumulasi logam Cu dan Zn pada konsentrasi tinggi.

Nilai ZPC untuk besi oksida berada pada rentang pH 7,0 – 8,5, sedangkan nilai ZPC mangan oksida lebih rendah dari Fe oksida, yaitu berada pada rentang pH 1,5 – 4,6 (Alloway, 2013). Nilai pH sedimen berada di atas nilai ZPC mangan oksida maka mangan oksida memiliki muatan negatif lebih banyak dibandingkan muatan positif sehingga kekuatan menjerap logam Cu dan Zn besar. Sedangkan nilai ZPC besi oksida sebagian besar lebih tinggi dibandingkan nilai pH sedimen, menunjukkan bahwa besi oksida memiliki muatan positif lebih banyak dibandingkan muatan negatif sehingga kekuatan untuk menjerap logam Cu dan Zn kecil. Oleh karena itu, pada liat hidroksida kemampuan mangan oksida dalam mengadsorpsi logam berat lebih tinggi dibandingkan besi oksida.

Berdasarkan harga potensial redoks sedimen, hasil pengukuran potensial redoks pada setiap lokasi sampling sedimen Sumber Nyolo menunjukkan harga  $>300$  mV. Harga potensial redoks tersebut menunjukkan bahwa sedimen berada dalam kondisi teroksidasi (Salomons *et al.*, 1987) atau berada pada lapisan oksik sedimen. Pada lapisan oksik, kandungan bahan organik tinggi dan menopang populasi bakteri yang tinggi. Dalam kondisi sedimen teroksidasi, bahan organik

dengan berat molekul tinggi dapat terdekomposisi menjadi asam humat atau asam fulvat yang memiliki berat molekul yang lebih rendah (C. Zhang et al., 2014). Asam humat dan asam fulvat dapat menjadi ligan organik yang dapat berikatan dengan logam membentuk kompleks logam-organik terlarut, dimana fraksi makromolekulnya dapat menurunkan mobilitas logam berat (Du Laing *et al.*, 2009).

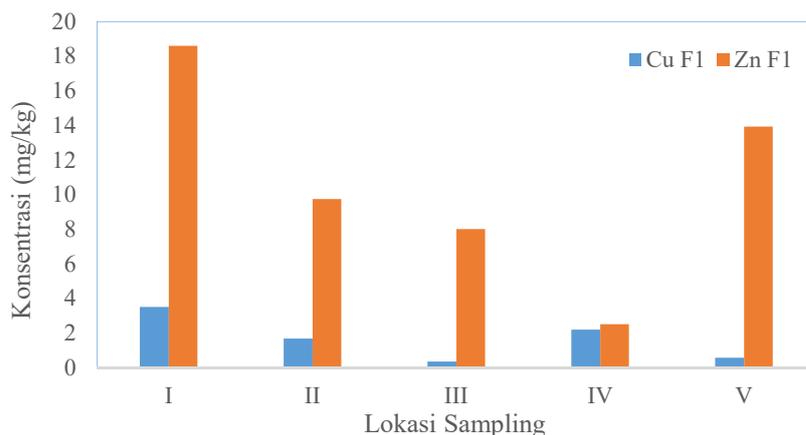
Sedangkan besi dan mangan oksida pada lapisan oksik sedimen dapat berperan sebagai *sink* bagi logam berat dengan mengadsorpsi logam pada permukaan sedimen perairan.

## 5.2 Distribusi Fraksi Logam Cu dan Zn pada Sedimen Sumber Nyolo

Interaksi antara ion logam dan fraksi geokimia sedimen terbagi menjadi empat fraksi, yaitu Fraksi 1 (*acid-soluble*) yaitu logam yang berada dalam bentuk ion bebas dan terikat pada ion karbonat, Fraksi 2 (*acid-reducible*) yaitu logam yang terikat pada Fe-Mn oksida, Fraksi 3 (*oxidizable*) yaitu logam yang terikat pada bahan organik, dan Fraksi 4 (*residual*) yaitu logam yang terikat kuat dengan mineral silikat.

### 5.1.1 Fraksi 1 (*Acid Soluble Fraction*)

Logam yang diekstrak pada fraksi ini berada dalam bentuk ion bebas, mudah tertukar, dan terikat dengan ion karbonat. Logam yang diekstrak pada Fraksi 1 juga berasal dari gaya adsorpsi elektrostatis yang lemah antara kation logam dengan gugus karboksil (-COOH) dan hidroksil (-OH) pada bahan organik sehingga mudah dipertukarkan (Ladigbolu, 2014). Fraksi 1 logam di sedimen merupakan logam yang memiliki mobilitas tinggi dan mudah tersedia bagi biota perairan (Gu et al., 2015). Distribusi logam tembaga (Cu) dan seng (Zn) pada Fraksi 1 dapat dilihat pada Gambar 5.1.



**Gambar 5.1** Distribusi Logam Cu dan Zn pada Fraksi 1 Sedimen

Berdasarkan hasil analisa fraksi 1 pada sedimen lokasi I hingga lokasi V menunjukkan konsentrasi logam Zn lebih tinggi dibandingkan logam Cu pada setiap lokasi. Konsentrasi logam Cu pada lokasi I sebesar 3,520 mg/kg, lokasi II sebesar 1,694 mg/kg, lokasi III sebesar 0,360 mg/kg, lokasi IV sebesar 2,215 mg/kg, dan lokasi V sebesar 0,588 mg/kg. Konsentrasi logam Zn pada lokasi I sebesar 18.589 mg/kg, lokasi II sebesar 9,740 mg/kg, lokasi III sebesar 8.014 mg/kg, lokasi IV sebesar 2,526 mg/kg, dan lokasi V sebesar 13,929 mg/kg.

Konsentrasi Zn dan Cu pada Fraksi 1 sedimen dipengaruhi oleh sumber antropogenik yang masuk ke dalam sedimen perairan (Kang et al., 2017). Kawasan Sumber Nyolo biasa digunakan sebagai kegiatan domestik dari masyarakat sekitar sedangkan salurannya digunakan sebagai irigasi lahan pertanian dan perkebunan. Peningkatan konsentrasi Zn dan Cu pada Fraksi 1 dapat dipengaruhi oleh penggunaan pupuk kimia yang mengandung nutrisi mikro Zn dan Cu yang masuk ke dalam perairan melalui saluran irigasi.

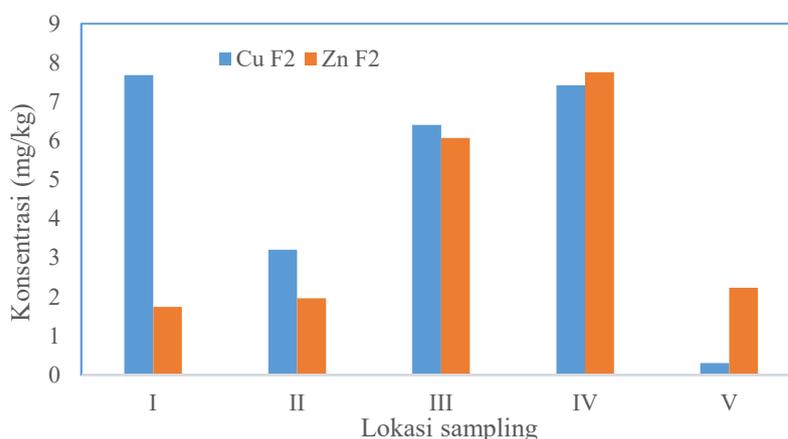
Proses remobilisasi logam Zn dan Cu dari fraksi 1 sedimen menuju badan air terjadi dengan adanya proses adsorpsi-desorpsi yang dipengaruhi oleh perubahan pH sedimen (Okoro & Fatoki, 2012). Berdasarkan pengukuran nilai pH (Tabel 3.1), pH sampel sedimen Sumber Nyolo berkisar antara 6,8 – 7,1. Pada rentang pH tersebut menunjukkan bahwa sedimen bersifat sedikit asam hingga netral. Keberadaan logam Cu dan Zn pada rentang pH ini di perairan air tawar cenderung berada dalam bentuk ion bebas ( $\text{Cu}^{2+}$  dan  $\text{Zn}^{2+}$ ) dan kompleks anorganik ( $\text{Cu}(\text{HCO}_3)^+$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})^+$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CuCO}_3$ ,  $\text{CuSO}_4$  dan  $\text{Zn}(\text{OH})^+$ ,  $\text{ZnCO}_3$

$\text{Zn}(\text{HCO}_3)^+$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{Zn}(\text{SO}_4)_2^{2-}$ ) (Lampiran 2) yang memiliki konsentrasi dan kelarutan tinggi sebagai logam atau kompleks logam terlarut di air pori sedimen (Brezonik & Arnold, 2011).

Konsentrasi logam Zn (F1) yang lebih tinggi dibandingkan Cu (F1) dapat disebabkan oleh spesiasi logam Zn dalam bentuk ion bebasnya atau dalam bentuk senyawa kompleks yang terlarut lebih tinggi kuantitasnya jika dibandingkan dengan logam Cu. Senyawa pengkompleks yang larut tersebut berada dalam bentuk  $\text{Zn}(\text{OH})^+$ ,  $\text{ZnCO}_3$ ,  $\text{Zn}(\text{HCO}_3)^+$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{Zn}(\text{SO}_4)_2^{2-}$  dan didominasi dalam bentuk ion  $\text{Zn}^{2+}$  (Lampiran 2). Hasil penelitian ini sesuai dengan hasil penelitian dari Kayastha (2016) terhadap sedimen sungai Bagmati, Nepal, yang menyatakan bahwa urutan kelimpahan Fraksi 1 logam adalah  $\text{Cd} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cu}$ .

### 5.1.2 Fraksi 2 (*Acid-Reducible Fraction*)

Logam pada Fraksi 2 terikat pada besi (Fe) dan mangan (Mn) oksida. Fe dan Mn oksida memiliki luas permukaan yang besar sehingga dapat dipertimbangkan sebagai *sink* bagi logam berat. Proses pengikatan logam berat oleh mineral Fe-Mn oksida dapat terjadi dengan kombinasi mekanisme proses adsorpsi, presipitasi, pembentukan kompleks permukaan dan pertukaran ion (Filgueiras *et al.*, 2002). Potensi remobilisasi logam berat pada fraksi 2 dipengaruhi oleh perubahan pH dan harga potensial redoks sedimen perairan (Jain, 2004).



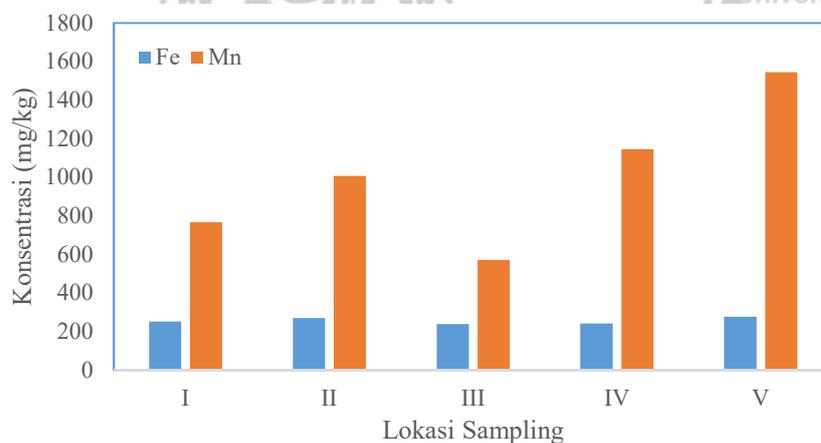
**Gambar 5.2** Distribusi Logam Cu dan Zn pada Fraksi 2 Sedimen

Pada kondisi teroksidasi, Fe-Mn oksida dapat berperan sebagai *sink* yang ideal bagi logam berat. Sebaliknya, ketika sedimen dalam kondisi tereduksi logam cenderung tidak stabil dan terikat dengan sulfida, senyawa organik, dan karbonat

sehingga logam dapat termobilisasi kembali ke badan air ketika kondisi sedimen perairan mengalami penurunan harga potensial redoks (kondisi tereduksi) (Y. Zhang & Gao, 2015). Distribusi logam Cu dan Zn pada Fraksi 2 dapat dilihat pada Gambar 5.2.

Hasil analisa fraksi 2 pada sedimen lokasi I hingga lokasi III menunjukkan konsentrasi logam Cu > Zn, sedangkan pada lokasi IV dan V konsentrasi Cu < Zn. Konsentrasi logam Cu pada lokasi I sebesar 7,68 mg/kg, lokasi II sebesar 3,20 mg/kg, lokasi III sebesar 6,40 mg/kg, lokasi IV sebesar 7,42 mg/kg, dan lokasi V sebesar 0,30 mg/kg. Konsentrasi logam Zn pada lokasi I sebesar 1,74 mg/kg, lokasi II sebesar 1,96 mg/kg, lokasi III sebesar 6,06 mg/kg, lokasi IV sebesar 7,75 mg/kg, dan lokasi V sebesar 2,23 mg/kg.

Potensi adsorpsi logam Cu dan Zn pada Fe dan Mn oksida dipengaruhi oleh total Fe dan Mn yang berada di sedimen. Konsentrasi Fe dan Mn pada setiap titik pengambilan sampel sedimen Sumber Nyolo dapat dilihat pada Gambar 5.3. Sedimen perairan Sumber Nyolo berada dalam kondisi teroksidasi (harga potensial redoks >300 mV), sehingga Fe dan Mn cenderung membentuk Fe oksida dan Mn oksida dalam bentuk FeOOH (geotit) dan MnO<sub>2</sub> (birnesit) yang dapat menjerap logam Cu dan Zn dalam sedimen perairan.



**Gambar 5.3** Konsentrasi Fe dan Mn pada sedimen setiap lokasi

Proses remobilisasi logam Cu (F2) dan Zn (F2) selain berhubungan dengan harga potensial redoks sedimen juga dipengaruhi oleh perubahan pH sedimen perairan. Jika nilai pH sedimen semakin menurun (asam) maka kemampuan besi dan mangan oksida dalam mengadsorpsi logam berat semakin menurun. Sebaliknya,

jika nilai pH sedimen semakin naik (basa) maka kemampuan besi dan mangan oksida dalam mengadsorpsi logam semakin besar karena muatan negatif pada sisi permukaannya kedua oksida tersebut semakin banyak dibandingkan muatan positifnya.

Berdasarkan kelimpahan konsentrasi Fe dan Mn di sedimen Sumber Nyolo dapat diperkirakan bahwa Mn oksida merupakan adsorben yang dominan terhadap Cu dan Zn pada setiap lokasi. Hal ini sesuai dengan perbandingan pH sedimen dengan nilai ZPC besi dan mangan oksida, dimana pH sedimen berada di atas nilai ZPC dari mangan oksida sehingga muatan negatif pada sisi permukaan mangan oksida lebih banyak dibandingkan dengan muatan positifnya (Alloway, 2013). Oleh karena itu, Mn oksida dapat menjadi adsorben utama bagi logam Cu dan Zn dibandingkan dengan Fe oksida. Konsentrasi logam Cu (F2) lebih tinggi dibandingkan logam Zn (F2) pada sebagian besar lokasi. Hal ini dapat disebabkan oleh afinitas adsorpsi logam Cu (F2) dengan besi dan mangan oksida lebih tinggi dibandingkan dengan Zn (F2) (Alloway, 2013).

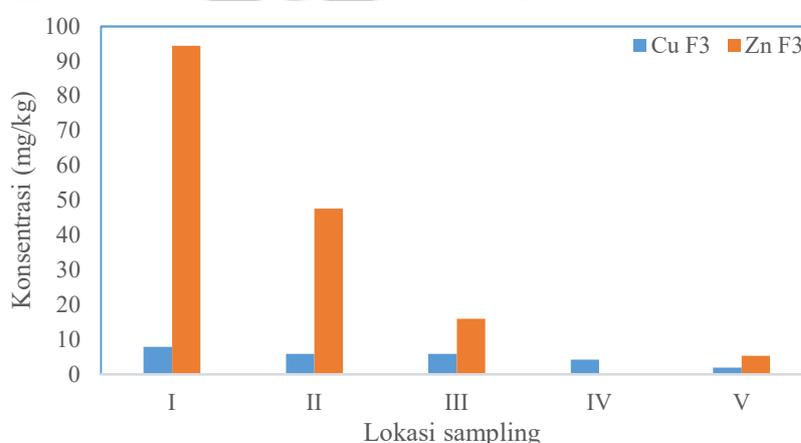
### 5.1.3 Fraksi 3 (*Oxidizable Fraction*)

Logam pada Fraksi 3 terikat pada bahan organik dengan mekanisme ikatan kompleks dan terakumulasi dengan berbagai bentuk bahan organik yang terdapat dalam sedimen (Filgueiras et al., 2002). Logam yang terikat pada bahan organik cenderung mengendap di sedimen dan stabil sehingga sulit untuk terlepas ke badan air. Logam pada fraksi ini dapat terlepas kembali ke badan air jika bahan organik mengalami proses dekomposisi pada kondisi tertentu. Konsentrasi logam yang terikat pada bahan organik dipengaruhi oleh kandungan bahan organik, harga potensial redoks, ukuran partikel sedimen, dan harga kapasitas tukar kation (KTK) dari sedimen perairan.

Ketika sedimen berada dalam kondisi teroksidasi, bahan organik dengan berat molekul yang tinggi dapat mengalami proses dekomposisi menjadi asam humat dan asam fulvat yang memiliki berat molekul lebih rendah. Asam humat dan asam fulvat dapat menjadi ligan terlarut pada logam dan membentuk kompleks logam-organik terlarut. Sebaliknya, ketika sedimen berada dalam kondisi tereduksi bahan organik dapat menjadi tempat penyimpanan bagi akumulasi logam berat di

sedimen. Distribusi logam Cu dan Zn pada fraksi 3 pada sedimen perairan Sumber Nyolo dapat dilihat pada Gambar 5.4.

Hasil analisa fraksi 3 pada sedimen lokasi I hingga lokasi III menunjukkan konsentrasi logam Zn > Cu, pada lokasi IV dan V konsentrasi Zn < Cu. Konsentrasi logam Cu pada lokasi I sebesar 7,83 mg/kg, lokasi II sebesar 5,77 mg/kg, lokasi III sebesar 5,77 mg/kg, lokasi IV sebesar 4,20 mg/kg, dan lokasi V sebesar 1,88 mg/kg. Konsentrasi logam Zn pada lokasi I sebesar 94,38 mg/kg, lokasi II sebesar 47,57 mg/kg, lokasi III sebesar 15,90 mg/kg, lokasi IV sebesar 0,19 mg/kg, dan lokasi V sebesar 5,27 mg/kg.



**Gambar 5.4.** Distribusi Logam Cu dan Zn pada Fraksi 3 Sedimen

Bahan organik pada sedimen umumnya terdiri dari asam humat dan asam fulvat. Asam humat merupakan bahan makromolekul polielektrolit yang memiliki gugus fungsional  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$  fenolat,  $-\text{OH}$  alkoholat, sehingga asam humat dapat membentuk kompleks dengan ion logam karena gugus ini dapat mengalami deprotonasi pada pH yang relatif tinggi (Firda *et al*, 2017).

Senyawa organik di sedimen memiliki tingkat selektivitas yang tinggi pada ion divalen dibandingkan dengan ion monovalen. Logam Cu terikat kuat dengan bahan organik di sedimen karena memiliki afinitas dan stabilitas konstan yang tinggi dalam membentuk kompleks Cu-organik. Urutan kekuatan ikatan ion logam dengan senyawa organik menurut Filgueiras (2002) adalah  $\text{Hg} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Co}$ . Menurut Tan (1998), toksisitas Cu sangat tergantung pada sifat fisika kimia sedimen, dimana sifat ini dapat mengontrol bioavailabilitas Cu pada sedimen melalui pengaruhnya pada proses presipitasi, penyerapan (*sorption*), dan

pembentukan kompleks. Pembagian fase larutan atau padatan pada Cu di sedimen dikendalikan oleh pH sedimen dan kandungan bahan organik, dimana kelarutannya tinggi pada pH asam dan kandungan bahan organik yang rendah.

Konsentrasi Cu (F3) dan Zn (F3) meningkat seiring dengan meningkatnya kandungan bahan organik sedimen. Bahan organik sedimen berkaitan dengan ukuran partikel sedimen, semakin halus komposisi ukuran partikel sedimen maka kandungan bahan organiknya semakin tinggi sehingga kemampuan mengakumulasi logam berat semakin banyak. Dengan potensi akumulasi logam berat yang semakin tinggi oleh bahan organik maka dapat meningkatkan nilai kapasitas tukar kation (KTK) sedimen perairan.

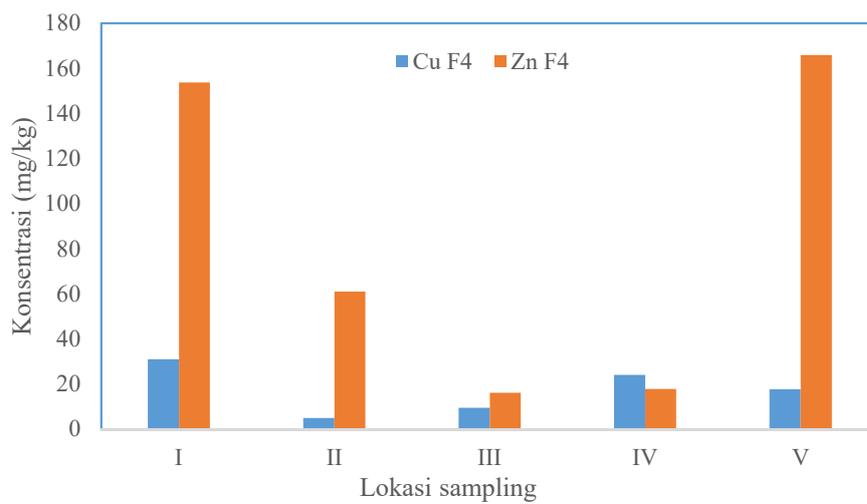
Konsentrasi Zn (F3) lebih besar daripada Cu (F3) pada sebagian besar lokasi tetapi ketersediaan logam Zn (F3) lebih rendah dibandingkan Cu (F3). Hal ini disebabkan karena kekuatan ikatan Zn lebih lemah dibandingkan Cu dalam membentuk senyawa kompleks dengan organik (Popenda, 2014). Berdasarkan data stabilitas konstan ( $\log K$ ) pada kompleks logam-asam humat menunjukkan  $\text{Cu}^{2+}$  (2.09) >  $\text{Zn}^{2+}$  (1.92) (Paul et al., 2015), sehingga potensi remobilisasi Zn (F3) ke badan air lebih besar dibandingkan Cu (F3).

#### 5.1.4 Fraksi 4 (*Residual Fraction*)

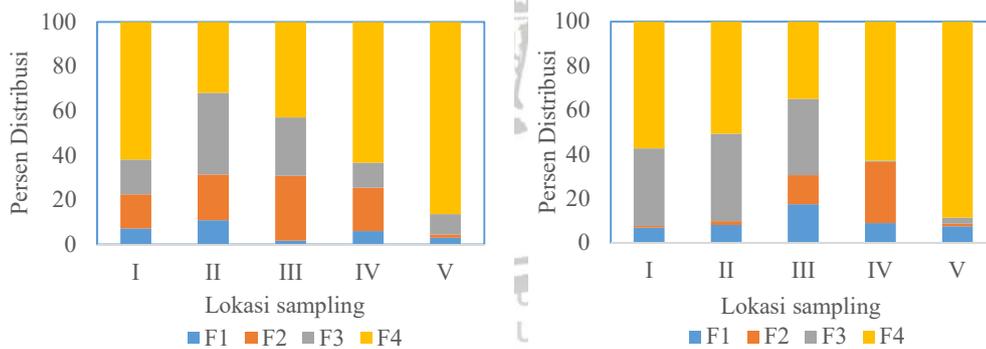
Logam pada Fraksi 4 terikat pada mineral silikat, sehingga logam memiliki mobilitas yang rendah dan probabilitas dalam menyebabkan toksisitas terhadap lingkungan perairan lemah (Fathollahzadeh *et al*, 2014). Logam pada fraksi ini terlindungi oleh kisi kristal silikat dan kristal mineral oksida (El-Badry & El-Kammar, 2018), sehingga tidak akan terlarut pada jangka waktu tertentu dan tidak tersedia bagi biota perairan. Logam yang berada pada fraksi residual berasal dari sumber alami seperti pelapukan tanah dan batuan (Ladigbolu, 2014). Distribusi logam Cu dan Zn pada fraksi 4 dapat dilihat pada Gambar 5.5.

Hasil analisa logam Cu dan Zn pada Fraksi 4 sedimen menunjukkan bahwa konsentrasi logam Zn (F4) lebih tinggi dibandingkan Cu (F4) pada sebagian besar lokasi. Konsentrasi logam Cu pada lokasi I sebesar 31,00 mg/kg, lokasi II sebesar 5,00 mg/kg, lokasi III sebesar 9,47 mg/kg, lokasi IV sebesar 24,00 mg/kg, dan lokasi V sebesar 17,28 mg/kg. Konsentrasi logam Zn pada lokasi I sebesar 153,68 mg/kg, lokasi II sebesar 60,97 mg/kg, lokasi III sebesar 16,13 mg/kg, lokasi IV

sebesar 17,76 mg/kg, dan lokasi V sebesar 165,91 mg/kg. Konsentrasi Zn (F4) yang lebih tinggi dibandingkan Cu (F4) pada sebagian besar lokasi dapat disebabkan oleh kandungan logam Zn pada sedimen berasosiasi dengan fraksi residual lebih tinggi dibandingkan Cu. Logam Zn merupakan logam yang berasal dari sumber geologi dan sebagai besar terikat kuat pada silika sedimen. Ketersediaan logam Zn yang terikat kuat pada fraksi silikat di alam sebesar 80 mg/kg (Alloway (auth.), 2013).



Gambar 5.5. Distribusi Logam Cu dan Zn pada Fraksi 4 Sedimen



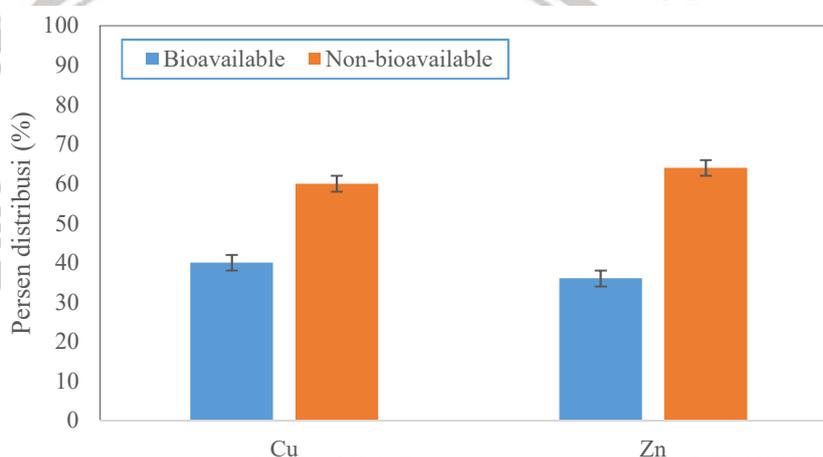
(a) (b)

Gambar 5.6. Persen distribusi fraksi logam Cu (a) dan Zn (b) pada setiap lokasi sampling

Berdasarkan harga analisa persen distribusi (Gambar 5.6 (a) dan (b)), total konsentrasi logam Cu dan Zn yang terbanyak terdapat pada fraksi residual (F4), dengan rentang persen distribusi logam Cu sebesar 32 – 87% dan logam Zn sebesar 35 – 89%. Konsentrasi yang berlimpah pada fraksi residual ini dikarenakan logam

Cu dan Zn yang terlindungi oleh kisi kristal silikat sehingga sulit terlepas ke badan air (Ladigbolu, 2014). Logam pada Fraksi 4 sedimen berasal dari pelapukan tanah dan batuan, sehingga pada fraksi ini logam yang tidak tersedia bagi biota perairan atau disebut sebagai fraksi *non-bioavailable*.

Logam yang terikat pada fraksi 1, fraksi 2, dan fraksi 3 sedimen merupakan logam yang berasal dari sumber antropogenik dan dipertimbangkan sebagai logam yang dapat terlepas ke badan air dan berpotensi tersedia bagi biota perairan yang disebut sebagai fraksi *bioavailable*. Pada fraksi *bioavailable*, Cu dan Zn lebih banyak ditemukan pada Fraksi 3 (terikat pada bahan organik). Sedangkan, berdasarkan total persentase fraksi *bioavailable* (Gambar 5.7), logam Cu merupakan logam yang paling tersedia secara biologis bagi biota perairan.



**Gambar 5.7.** Total persentase fraksi bioavailable dan non-bioavailable logam Cu dan Zn

Logam yang terikat pada fraksi 1 sedimen memiliki mobilitas yang tinggi sehingga mudah terlepas ke badan air dan mudah tersedia bagi biota perairan.

Berdasarkan nilai persen distribusi (Gambar 5.6) pada fraksi 1, persen distribusi logam Zn lebih tinggi dibandingkan logam Cu, sehingga Zn memiliki mobilitas yang lebih tinggi dibandingkan Cu. Hasil penelitian ini sesuai dengan penelitian Kayastha (2016), dimana urutan mobilitas logam berat pada fraksi 1 sedimen Bagmati adalah  $Cd > Pb > Zn > Cu$ .

Berdasarkan Gambar 5.7, persentase fraksi *bioavailable* logam Cu dan Zn lebih rendah dibandingkan dengan persentase fraksi *non-bioavailable*-nya, dengan persentase kurang dari 50%. Sedangkan persentase fraksi *bioavailable* logam Cu lebih besar dibandingkan logam Zn, dengan persentase logam Cu sebesar 40% dan

Zn sebesar 36%. Hal ini menunjukkan bahwa logam Cu berpotensi memberikan pencemaran bagi lingkungan perairan Sumber Nyolo. Hasil penelitian ini sesuai dengan penelitian dari Remor (2018), dimana urutan ketersediaan hayati (*bioavailable*) logam pada sedimen Paulo Gorski adalah  $Pb > Cu > Mn > Zn > Ni > Cr > P$ .

### **5.3 Korelasi Parameter Fisika-Kimia Sedimen terhadap Konsentrasi Logam**

#### **Cu dan Zn di Sedimen Sumber Nyolo**

Ketersediaan logam berat pada sedimen dan perairan Sumber Nyolo sangat dipengaruhi oleh kondisi lingkungan sekitar. Parameter sifat fisika kimia air dan sedimen berperan penting terhadap keberadaan logam berat di perairan. Korelasi antara sifat fisika kimia air dan sedimen terhadap konsentrasi logam Cu dan Zn sebagai berikut.

#### **5.3.1 Korelasi sifat fisika kimia air dengan konsentrasi Cu dan Zn terlarut di perairan**

Konsentrasi Cu dan Zn terlarut di perairan Sumber Nyolo beragam, untuk logam Cu berkisar antara 0,030 – 0,290 mg/L sedangkan logam Zn berkisar antara 0,097 – 0,111 mg/L. Menurut PP No. 82 Tahun 2001, pada rentang konsentrasi tersebut logam Cu dan Zn masuk ke dalam kategori 4, dimana dalam peruntukannya air dapat digunakan untuk mengairi tanaman (Lampiran 1). Keberadaan Cu dan Zn terlarut di perairan berada dalam bentuk ion bebas atau berikatan dengan senyawa anorganik membentuk kompleks anorganik atau berikatan dengan senyawa organik membentuk kompleks organik (Langmuir et al, 2005).

Konsentrasi Cu dan Zn di perairan sangat fluktuatif dan dipengaruhi oleh kondisi lingkungan badan air, seperti pH, total padatan terlarut (TDS), harga potensial redoks, dan kandungan C-organik. Hasil pengukuran sifat fisika kimia badan air Sumber Nyolo ditunjukkan pada Tabel 5.2.

Tabel 5.2 Parameter sifat fisika kimia badan air Sumber Nyolo

Lokasi	Parameter					Cu terlarut (mg/L)	Zn terlarut (mg/L)
	pH	TDS (mg/L)	Potensial Redoks (mV)	C-Organik (mg/L)			
I	6,7	104	307	15,00	0,290	0,100	
II	6,8	109	306	22,64	0,150	0,098	
III	7,4	116	278	21,12	0,225	0,111	
IV	7,5	107	271	30,48	0,030	0,107	
V	6,5	112	312	32,58	0,280	0,097	

Hasil pengukuran pH perairan Sumber Nyolo berada pada rentang 6,5–7,5. Kondisi perairan Sumber Nyolo termasuk dalam kondisi normal, karena rentang pH normal pada sistem air permukaan berkisar antara 6,5-8,5 (Islam et al., 2017; WHO, 2007). Pada perairan dengan kondisi pH normal, mobilitas logam Cu dan Zn cukup lemah, sehingga logam dapat berada dalam bentuk partikulat (Förstner & Müller, 1973). Berdasarkan harga potensial redoks perairan pada setiap lokasi sampling menunjukkan bahwa perairan Sumber Nyolo berada pada kondisi oksik (Tabel 5.2). Pada perairan oksik dan rentang pH tersebut, logam Cu dan Zn berada dalam bentuk ionnya ( $\text{Cu}^{2+}$  dan  $\text{Zn}^{2+}$ ) dan membentuk kompleks anorganik ( $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  dan  $\text{ZnCO}_3$ ), selengkapnya dapat dilihat pada Lampiran 2. Pembentukan kompleks anorganik dari Cu dan Zn memiliki kelarutan yang rendah dan cenderung berada dalam bentuk partikulat. Perbandingan  $\text{Cu}^{2+}$  di badan air dapat menurun seiring dengan meningkatnya pH sedimen. Hal ini dapat disebabkan pada pH yang tinggi ( $\text{pH} > 7$ ), ion  $\text{Cu}^{2+}$  dapat terikat pada ligan organik atau anorganik yang dapat menurunkan kelarutan Cu di badan air (Tan, 1998). Jika pH perairan Sumber Nyolo menurun, maka konsentrasi  $\text{Cu}^{2+}$  dan  $\text{Zn}^{2+}$  meningkat, sehingga ion logam tersebut dapat dengan mudah dimanfaatkan oleh biota perairan. Hal ini sesuai dengan hasil uji korelasi Pearson yang menunjukkan korelasi negatif antara pH dengan konsentrasi Cu terlarut di perairan (Tabel 5.3).

Berdasarkan hasil korelasi Pearson (Tabel 5.3), terdapat korelasi negatif yang signifikan ( $p < 0.01$ ) antara pH air dengan harga potensial redoks perairan. Hal ini menunjukkan bahwa semakin tinggi harga potensial redoks perairan, maka kondisi perairan tersebut semakin oksik sehingga dapat menurunkan pH perairan. Penurunan pH perairan dapat disebabkan oleh proses dekomposisi bahan organik perairan seiring dengan meningkatnya kondisi teroksidasi pada perairan tersebut.

**Tabel 5.3** Matriks korelasi pearson ( $r$ ) antara sifat fisika kimia air dan konsentrasi Cu dan Zn terlarut di badan air Sumber Nyolo

	pH	TDS	ORP	C-Org	Cu	Zn
pH	1					
TDS	0.278	1				
ORP	<b>-0.986**</b>	-0.254	1			
C-Org	0.041	<b>0.244</b>	-0.153	1		
Cu	<b>-0.133</b>	<b>-0.453</b>	0.197	<b>-0.937*</b>	1	
Zn	-0.016	-0.716	0.005	0.233	-0.175	1

\*nilai korelasi signifikan pada tingkat kepercayaan 95% ( $p < 0.05$ )

\*\*nilai korelasi signifikan pada tingkat kepercayaan 99% ( $p < 0.01$ )

Konsentrasi Cu terlarut memiliki korelasi negatif yang signifikan ( $p < 0.05$ ) dengan kandungan C-organik air. Hal ini menunjukkan bahwa semakin tinggi kandungan C-organik air maka konsentrasi Cu terlarut di perairan semakin sedikit. Logam Cu di badan air memiliki afinitas yang tinggi terhadap ligan organik terlarut seperti asam fulvat dan asam humat sehingga dapat membentuk kompleks Cu-organik yang stabil (Förstner & Müller, 1973). Peningkatan kadar C-organik akan menurunkan konsentrasi Cu terlarut ( $\text{Cu}^{2+}$ ) di perairan dengan pembentukan kompleks Cu dengan asam fulvat dan asam humat terlarut yang dapat menurunkan potensi keracunan pada biota perairan (Langmuir et al, 2005). Pembentukan kompleks Cu-organik menghasilkan bentuk partikulat yang dapat meningkatkan kandungan padatan terlarut (TDS) di perairan. Hal ini sesuai dengan hasil korelasi Pearson yang menunjukkan korelasi negatif antara konsentrasi Cu terlarut dengan TDS dan C-Organik di perairan (Tabel 5.3).

**Tabel 5.4.** Matriks korelasi pearson (*r*) antara sifat fisika kimia sedimen dan konsentrasi Cu dan Zn di sedimen Sumber Nyolo

	pH	ORP	Ukuran partikel			KTK	Bahan Org	Total Fe	Total Mn	Fraksi Geokimia Sedimen							
			Pasir	Debu	Liat					F1 Cu	F1 Zn	F2 Cu	F2 Zn	F3 Cu	F3 Zn		
pH	1																
ORP	-0.725	1															
Pasir	0.141	0.338	1														
Debu	0.578	-0.121	-0.164	1													
Liat	-0.439	-0.254	-0.852	-0.376	1												
KTK	-0.416	-0.016	-0.491	-0.301	0.621	1											
Bahan Org	-0.270	-0.319	-0.116	-0.843	0.556	0.583	1										
Fe Total	0.388	0.258	0.600	0.514	-0.836	-0.902*	-0.800	1									
Mn Total	0.289	0.384	0.291	0.817	-0.707	-0.350	-0.898*	0.703	1								
F1 Cu	<b>0.668</b>	<b>-0.909*</b>	-0.597	0.388	0.354	-0.028	0.032	-0.180	-0.199	1							
F1 Zn	0.793	-0.567	0.554	0.063	-0.553	-0.593	0.024	0.448	-0.014	0.325	1						
F2 Cu	-0.051	<b>-0.615</b>	-0.745	-0.314	0.866	0.692	0.707	<b>-0.900*</b>	-0.728	0.581	-0.205	1					
F2 Zn	-0.653	0.292	-0.546	-0.219	0.629	<b>0.920*</b>	0.347	-0.772	-0.189	-0.209	-0.859	0.508	1				
F3 Cu	0.157	-0.733	-0.405	-0.440	<b>0.614</b>	<b>0.040</b>	<b>0.630</b>	-0.457	-0.852	0.632	0.298	0.713	-0.156	1			
F3 Zn	0.632	-0.847	-0.085	-0.057	0.110	-0.407	0.245	0.047	-0.460	0.738	0.731	0.333	-0.641	0.823	1		

\*nilai korelasi signifikan pada tingkat kepercayaan 95% ( $p < 0.05$ )

### 5.3.2 Korelasi sifat fisika kimia sedimen dengan konsentrasi Cu dan Zn di sedimen perairan

Parameter sifat fisika dan kimia sedimen memegang peranan penting terhadap keberadaan logam berat di sedimen perairan. Korelasi antara parameter sifat fisika dan kimia sedimen dengan fraksi logam Cu dan Zn di sedimen dapat menentukan keberadaan logam tersebut di sedimen perairan. Kondisi lingkungan yang mudah berubah juga memegang peranan penting dalam kaitannya dengan perilaku logam di sedimen perairan.

Pada kondisi pH sedimen yang bersifat netral, Cu (F1) dapat berikatan dengan senyawa karbonat membentuk  $\text{Cu}(\text{HCO}_3)_2$  dan  $\text{CuCO}_3$  yang dapat menurunkan mobilitas ion  $\text{Cu}^{2+}$  di sedimen. Semakin tinggi pH sedimen, maka dapat menurunkan mobilitas Cu (F1) karena pembentukan partikulat yang dapat mengendap (Tan, 1998), sehingga konsentrasi Cu (F1) semakin tinggi. Berdasarkan hasil korelasi Pearson (Tabel 5.3), terdapat korelasi positif antara Cu (F1) dengan pH sedimen. Berdasarkan hasil korelasi Pearson, pada Fraksi 1 terdapat korelasi negatif yang signifikan ( $p < 0.05$ ) antara Cu (F1) dengan harga potensial redoks sedimen, dan potensial redoks sedimen memiliki korelasi negatif dengan pH sedimen. Hal ini menunjukkan bahwa jika kondisi teroksidasi pada sedimen semakin meningkat dapat menurunkan pH sedimen perairan, sehingga ion  $\text{Cu}^{2+}$  dapat larut kembali dan termobilisasi menuju air pori.

Konsentrasi logam Zn dan Cu yang terikat pada mineral Fe-Mn oksida dipengaruhi oleh harga potensial redoks sedimen. Hasil pengukuran potensial redoks (Tabel 5.1), sedimen Sumber Nyolo cenderung teroksidasi ( $> 300$  mV). Pada keadaan teroksidasi, logam yang terikat pada mineral Fe-Mn oksida cenderung terendapkan pada permukaan mineral Fe-Mn oksida. Konsentrasi Zn (F2) lebih rendah dibandingkan Cu (F2). Hasil dari korelasi Pearson (Tabel 5.2) menunjukkan bahwa Zn (F2) memiliki korelasi positif terhadap potensial redoks sedimen, sedangkan Cu (F2) memiliki korelasi negatif terhadap harga potensial redoks sedimen. Hal ini menunjukkan bahwa harga potensial redoks sedimen berpengaruh lemah terhadap pelepasan logam Zn (F2) ke badan air, dan memiliki kontribusi terhadap pelepasan Cu (F2) ke badan air.

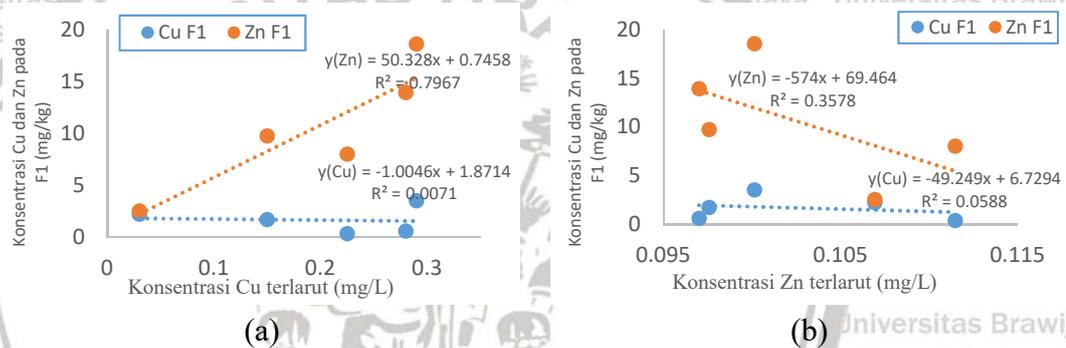
Hasil korelasi pada Fraksi 3 menunjukkan korelasi positif antara konsentrasi Cu (F3) dengan kandungan bahan organik, ukuran partikel (liat), dan kapasitas tukar kation (KTK). Ikatan antara Cu dengan senyawa organik dapat membentuk kompleks Cu-Organik yang stabil dan kuat (C. Zhang et al., 2014). Kandungan bahan organik dalam sedimen perairan berpengaruh terhadap keberadaan dan kelarutan logam di sistem perairan. Keberadaan logam yang signifikan tergantung pada ukuran partikel sedimen yang mengangkut senyawa organik. Pada sedimen halus (liat) persentase bahan organik lebih tinggi dibandingkan sedimen kasar (pasir), karena semakin halus sedimen kemampuan dalam mengakumulasi bahan organik semakin besar (Maslukah, 2013). Efisiensi pelarutan meningkat seiring dengan penurunan ukuran partikel dibandingkan dengan partikel kasar (pasir) dari sampel sedimen, karena luas permukaan yang besar pada partikel dengan diameter yang lebih kecil pada partikel halus. Partikel liat berasal dari senyawa organik, biofilm, atau dekomposisi residu organik (Wood & Armitage, 1997).

Ukuran partikel sedimen dapat mempengaruhi kapasitas sedimen dalam menjerap dan mempertukarkan kation, sedimen dengan kandungan liat dan bahan organik tinggi memiliki kapasitas tukar kation yang lebih tinggi dibandingkan dengan sedimen dengan kandungan bahan organik rendah atau partikel kasar (pasir). Hal ini dikarenakan sedimen dengan kandungan liat atau bahan organik tinggi memiliki luas permukaan yang besar dan kapasitas adsorpsi yang besar sehingga konsentrasi logam juga meningkat (Yao et al, 2016).

### **5.3.3 Korelasi konsentrasi Cu dan Zn pada sedimen perairan dengan konsentrasi Cu dan Zn di badan air**

Logam yang berada pada Fraksi 1 (*acid-soluble*), Fraksi 2 (*acid-reducible*), dan Fraksi 3 (*oxidizable*) berpotensi mengalami proses remobilisasi kembali ke badan air pada kondisi lingkungan tertentu (Ladigbolu, 2014). Logam yang berada pada ketiga fraksi ini merupakan logam yang berasal dari sumber antropogenik yang berpotensi tersedia bagi biota perairan, sehingga ketiga fraksi pertama dalam metode BCR ini disebut fraksi bioavailable. Sedangkan logam yang berada pada Fraksi 4 (*residual*) berasal dari pelapukan tanah dan batuan dan sulit terlepas mengalami remobilisasi kembali ke badan air. Oleh karena itu, Fraksi 4 juga dinamakan dengan fraksi *non-bioavailable*.

Potensi remobilisasi logam pada fraksi *bioavailable* dapat diketahui melalui diagram korelasi antara konsentrasi Cu dan Zn pada fraksi *bioavailable* dengan konsentrasi Cu dan Zn terlarut di badan air. Hasil analisa uji korelasi pada Gambar 5.8 (a) dan (b) menunjukkan bahwa konsentrasi Zn pada Fraksi 1 memiliki korelasi positif terhadap konsentrasi Cu terlarut di badan air, sebaliknya memiliki korelasi negatif terhadap konsentrasi Zn terlarut di badan air. Hal ini menunjukkan bahwa peningkatan konsentrasi Zn pada Fraksi 1 berpengaruh terhadap peningkatan konsentrasi Cu terlarut di badan air, tetapi menurunkan konsentrasi Zn di badan air. Konsentrasi Cu (F1) memiliki korelasi yang lemah terhadap konsentrasi Cu dan Zn terlarut di badan air. Hal ini menunjukkan bahwa konsentrasi Cu (F1) berpengaruh lemah terhadap pelepasan Cu dan Zn ke badan air.



**Gambar 5.8** Korelasi antara Konsentrasi Cu dan Zn pada Fraksi 1 dengan Cu (a) dan Zn (b) terlarut di Badan Air Sumber Nyolo

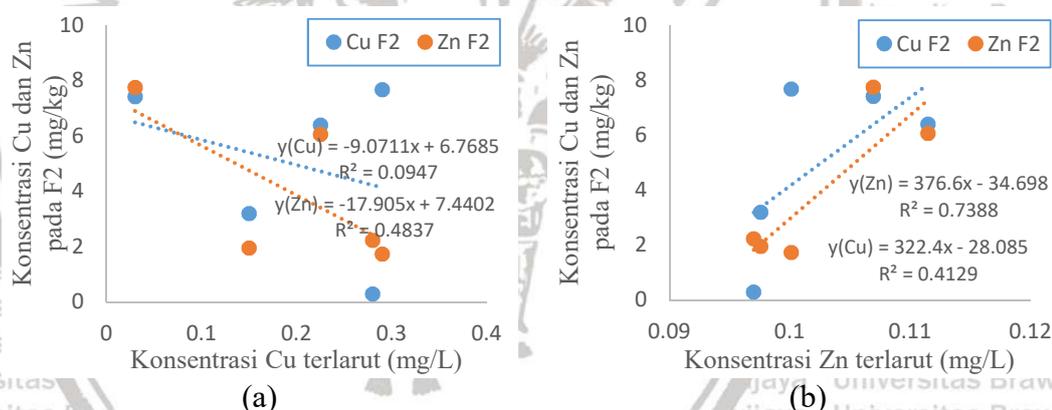
Perbedaan pH di sedimen dengan pH di badan air dapat berpengaruh terhadap fluks perpindahan logam Cu dan Zn di sistem perairan. Jika pH sedimen lebih tinggi dibandingkan pH air maka laju perpindahan logam berasal dari badan air menuju sedimen, sebaliknya jika pH sedimen lebih rendah dibandingkan pH air maka terjadi remobilisasi logam berat dari sedimen ke badan air.

pH sedimen Sumber Nyolo berkisar antara 6.8-7.1 (Tabel 5.1) sedangkan pH perairan Sumber Nyolo berkisar antara 6.5-7.5 (Tabel 5.4), yang menunjukkan bahwa nilai pH sedimen dan perairan Sumber Nyolo cenderung pada kondisi netral. Hal ini menunjukkan bahwa hubungan pH sedimen-badan air tidak mempengaruhi laju perpindahan logam Cu dan Zn dari sedimen ke badan air atau sebaliknya. Hal

ini sesuai dengan hasil korelasi antara konsentrasi Cu dan Zn Fraksi 1 dengan konsentrasi Cu atau Zn terlarut di badan air (Gambar 5.8 (a) dan (b)).

Hasil korelasi antara konsentrasi Cu (F2) dan Zn (F2) terhadap konsentrasi Cu dan Zn terlarut ditunjukkan pada Gambar 5.9 (a) dan (b). Konsentrasi Cu terlarut di badan air memiliki korelasi negatif terhadap konsentrasi Zn (F2), sedangkan konsentrasi Zn terlarut di badan air memiliki korelasi positif dengan konsentrasi Cu (F2) dan Zn (F2).

Potensi remobilisasi logam Cu dan Zn pada Fraksi 2 dipengaruhi oleh perubahan pH dan harga potensial redoks. Sedimen cenderung mengalami proses oksidasi pada lapisan oksik, dimana bagian dari komponen sedimen, yaitu Fe dan Mn oksida dapat berperan sebagai tempat penyimpanan logam berat di sedimen. Ikatan Cu (F2) dengan Fe dan Mn oksida memiliki afinitas yang lebih besar dibandingkan dengan Zn (F2), sehingga potensi remobilisasi Zn (F2) ke badan air lebih tinggi dibandingkan Cu (F2).



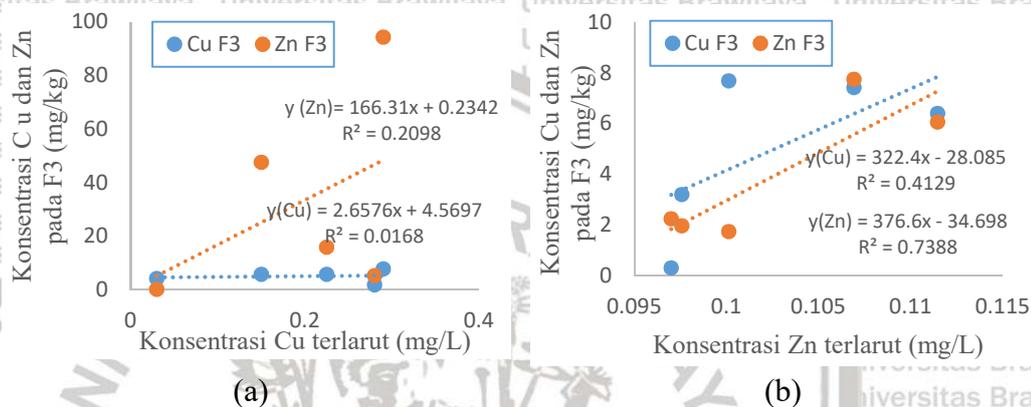
**Gambar 5.9.** Korelasi antara Konsentrasi Cu dan Zn pada Fraksi 2 dengan Cu (a) dan Zn (b) terlarut di Badan Air Sumber Nyolo

Hasil korelasi antara konsentrasi Cu (F3) dan Zn (F3) dengan konsentrasi Cu dan Zn terlarut di badan air ditunjukkan pada Gambar 5.10 (a) dan (b).

Konsentrasi Cu terlarut di badan air memiliki korelasi positif dengan konsentrasi Zn (F3), sedangkan konsentrasi Zn terlarut di badan air memiliki korelasi positif dengan konsentrasi Cu (F3) dan Zn (F3).

Pada sistem perairan, senyawa organik memiliki selektivitas yang tinggi terhadap ion divalen, dalam hal ini ion  $\text{Cu}^{2+}$  dan  $\text{Zn}^{2+}$  (Filgueiras et al, 2002).

Kekuatan ikatan senyawa organik terhadap logam berat dapat menurunkan kelarutan dan toksisitas logam di sistem perairan (C. Zhang et al., 2014). Urutan kekuatan ikatan antara ion logam dan senyawa organik berdasarkan afinitas senyawa organik terhadap logam berat adalah  $Hg > Cu > Pb > Zn > Ni > Co$  (Filgueiras et al, 2002). Kekuatan ikatan kompleks Cu-Organik lebih besar jika dibandingkan dengan kompleks Zn-Organik, sehingga Zn berpotensi mengalami proses remobilisasi lebih dahulu dibandingkan Cu pada kondisi tertentu.



**Gambar 5.10.** Korelasi antara Konsentrasi Cu dan Zn pada Fraksi 3 dengan Cu (a) dan Zn (b) terlarut di Badan Air Sumber Nyolo

#### 5.4 Evaluasi Potensi Sedimen sebagai Sumber Kontaminasi Logam Berat terhadap Badan Air

Logam berat yang terikat pada komponen sedimen dengan kekuatan ikatan yang berbeda dapat ditentukan bioavailabilitas dan resikonya terkait dengan keberadaannya dalam sistem perairan (Nemati *et al*, 2011), sehingga sedimen dapat berpotensi sebagai sumber kontaminasi logam berat terhadap lingkungan perairan.

Penilaian potensi resiko kontaminasi dapat ditentukan melalui nilai RAC (*Risk Assessment Code*) logam berat di sedimen.

Penilaian resiko lingkungan (RAC) ditentukan berdasarkan persentase kandungan logam total yang ditemukan pada fraksi 1 geokimia sedimen pada metode BCR (%F1). Karena mobilitas dan bioavailabilitasnya yang tinggi terhadap lingkungan perairan, fraksi 1 sedimen dapat dipertimbangkan sebagai indikator pencemaran air (El-Badry & El-Kammar, 2018). Logam yang berada pada fraksi terlarut asam (F1) merupakan logam yang mudah tertukar dan terikat pada ion

karbonat dimana logam ini mudah terlepas dan tersedia bagi organisme perairan. Oleh karena itu, logam yang berada pada Fraksi 1 dapat memberikan resiko kontaminasi yang besar terhadap lingkungan perairan. Nilai RAC logam Cu dan Zn pada sedimen Sumber Nyolo ditunjukkan pada Tabel 5.5.

**Tabel 5.5.** Nilai RAC logam Cu dan Zn pada setiap lokasi sampling

Lokasi	Cu		Zn	
	RAC (%)	Kategori	RAC (%)	Kategori
I	7	Resiko rendah	7	Resiko rendah
II	10	Resiko rendah	8	Resiko rendah
III	2	Resiko rendah	17	Resiko sedang
IV	6	Resiko rendah	9	Resiko rendah
V	3	Resiko rendah	7	Resiko rendah

Nilai RAC Cu berada pada rentang 3 – 10% yang masuk dalam kategori memiliki resiko rendah dalam memberikan potensi kontaminasi logam Cu di badan air. Pada logam Zn, nilai RAC sedimen menunjukkan resiko rendah dengan rentang 7-9% pada setiap lokasi, kecuali pada lokasi 3 yang menunjukkan resiko sedang (17%). Potensi sedimen pada lokasi 3 yang memberikan resiko sedang terhadap remobilisasi logam Zn ke badan air dapat disebabkan oleh limbah penggunaan pupuk kimia yang memiliki kandungan logam Zn tinggi pada daerah pertanian di sekitar aliran Curah Glogo. Sedimen dapat memberikan potensi resiko kontaminasi yang tinggi terhadap badan air jika terjadi perubahan pH pada sedimen perairan.

Hasil penentuan sifat fisika kimia sedimen Sumber Nyolo menunjukkan bahwa perubahan pH sedimen dan potensial redoks sedimen dapat berpengaruh terhadap jumlah fraksi logam yang dapat mengalami proses remobilisasi ke badan air. Hasil distribusi fraksi logam Cu dan Zn menunjukkan konsentrasi Cu dan Zn pada setiap komponen sedimen, dimana ketersediaan dan potensi remobilisasinya dipengaruhi oleh sifat fisika kimia sedimen perairan tersebut.

Perubahan sifat fisika dan kimia sedimen seperti perubahan pH dapat mempengaruhi ketersediaan logam Cu dan Zn di sedimen perairan, demikian juga dapat berpengaruh terhadap jumlah fraksi logam yang *mobile* ke badan air sehingga dapat mempengaruhi ketersediaan logam di badan air. Berdasarkan hasil analisa

tersebut maka dapat ditentukan peran sedimen perairan sebagai indikator ketersediaan logam berat di badan air.



## BAB VI

### KESIMPULAN DAN SARAN

#### 6.1 Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian distribusi fraksi geokimia logam Cu dan Zn di sedimen perairan Sumber Nyolo Karangploso, diperoleh kesimpulan antara lain:

1. Hasil penelitian menunjukkan bahwa sedimen Sumber Nyolo berada dalam kondisi netral dengan nilai pH berkisar 6,8 – 7,1. Dengan nilai potensial redoks antara 312 – 327 mV menunjukkan bahwa sedimen berada dalam kondisi teroksidasi. Dalam kondisi teroksidasi dan pH netral maka Fe/Mn oksida/hidroksida dalam sedimen cenderung bermuatan negatif sehingga dapat berperan sebagai adsorben bagi logam berat. Nilai KTK sedimen berkisar 11,32 – 37,56 meq/100 g. Nilai KTK sedimen Sumber Nyolo menunjukkan sedimen termasuk ke dalam jenis mineral illit. Konsentrasi bahan organik sedimen berkisar 4.62 – 5.71 mg/kg. Pada sedimen dengan pH netral, gugus aktif pada bahan organik (asam humat maupun asam fulvat) seperti gugus karboksilat dan hidroksil mengalami hidrolisis sehingga bermuatan negatif dan berinteraksi elektrostatik dengan ion logam.
2. Distribusi logam Cu dan Zn pada fraksi geokimia sedimen perairan Sumber Nyolo menunjukkan >40% konsentrasi Cu dan Zn berada pada fraksi residual (non-bioavailable), sedangkan <60% logam Cu dan Zn berada pada fraksi resistan (bioavailable). Spesiasi logam Cu pada fraksi geokimia sedimen dari konsentrasi terbesar adalah  $F_4 > F_3 > F_2 > F_1$ . Pada logam Cu urutan spesiasi konsentrasi logam dari yang terbesar adalah  $F_4 > F_3 > F_2 > F_1$ .
3. Konsentrasi Cu (F1) memiliki korelasi negatif yang signifikan ( $p < 0.05$ ) dengan harga potensial redoks sedimen, dan potensial redoks sedimen memiliki korelasi negatif dengan pH sedimen. Hal ini menunjukkan bahwa jika kondisi teroksidasi pada sedimen semakin meningkat dapat menurunkan pH sedimen perairan, sehingga ion  $Cu^{2+}$  dapat larut kembali dan termobilisasi menuju air pori. Zn (F2) memiliki korelasi positif terhadap potensial redoks sedimen, sedangkan Cu (F2) memiliki korelasi negatif terhadap harga potensial redoks sedimen. Hal ini menunjukkan bahwa harga potensial redoks sedimen

berpengaruh lemah terhadap pelepasan logam Zn (F2) ke badan air, dan memiliki kontribusi terhadap pelepasan Cu (F2) ke badan air. Konsentrasi Cu (F3) memiliki korelasi positif terhadap bahan organik, KTK, dan ukuran partikel sedimen. Konsentrasi Cu (F3) dan Zn (F3) memiliki korelasi positif dengan konsentrasi Zn terlarut di badan air. Hal ini menunjukkan bahwa ikatan kompleks Cu-organik lebih stabil dibandingkan kompleks Zn-organik, sehingga Zn berpotensi ter-remobilisasi ke air pori.

4. Potensi sedimen sebagai sumber kontaminan logam Cu dan Zn pada sedimen perairan Sumber Nyolo ditentukan melalui nilai RAC. Sampel sedimen sumber Nyolo memberikan potensi rendah terhadap kontaminasi logam Cu dan Zn pada sebagian besar lokasi sampling, kecuali Zn pada lokasi 3 yang menunjukkan resiko sedang.

Berdasarkan hasil analisa sifat fisika kimia sedimen, distribusi fraksi logam Cu dan Zn di sedimen perairan, korelasi antara sifat fisika kimia sedimen dengan konsentrasi Cu dan Zn pada fraksi sedimen, serta penilaian terhadap potensi sedimen sebagai sumber kontaminasi logam berat maka dapat disimpulkan bahwa sedimen perairan dapat digunakan sebagai indikator ketersediaan logam berat di perairan pada periode jangka panjang.

## 6.2 Saran

Hasil analisa fraksi geokimia logam Cu dan Zn pada sedimen perairan Sumber Nyolo menunjukkan bahwa sedimen perairan dapat digunakan sebagai indikator ketersediaan logam berat di sedimen. Oleh karena itu, pada penelitian lebih lanjut dapat dilakukan proses monitoring keberadaan logam berat dan rehabilitasi oleh pemerintahan yang terkait dalam mengatasi pencemaran lingkungan.

## DAFTAR PUSTAKA

- Abdel-Ghani, N. T., & Elchaghaby, G. A. (2007). Influence of operating conditions on the removal of Cu, Zn, Cd and Pb ions from wastewater by adsorption. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 4(4), 451–456. <https://doi.org/10.1007/BF03325980>
- Aiken, G. R. (1985). *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water: Geochemistry, Isolation, and Characterization*. Retrieved from <http://gen.lib.rus.ec/book/index.php?md5=626FE6BCD44D58946D03BE60BFE3432E>
- Alloway (auth.), B. J., & Alloway (eds.), B. J. (2013). *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability* (3rd ed.). Springer Netherlands. Retrieved from <http://gen.lib.rus.ec/book/index.php?md5=22602ccc0b2674c4d104d86adb68cbba>
- Amin, B., Ismail, A., Arshad, A., Yap, C. K., & Kamarudin, M. S. (2009). Anthropogenic impacts on heavy metal concentrations in the coastal sediments of Dumai, Indonesia. *Environmental Monitoring and Assessment*, 148(1–4), 291–305. <https://doi.org/10.1007/s10661-008-0159-z>
- Appel, C., Ma, L. Q., Dean Rhue, R., & Kennelley, E. (2003). Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. *Geoderma*, 113(1–2), 77–93. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(02\)00316-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(02)00316-6)
- Ariyanto, D. P. (2006). Ikatan Antara Asam Organik Tanah dengan Logami, 13.
- Bader, M. (1980). A systematic approach to standard addition methods in instrumental analysis. *Journal of Chemical Education*, 57(10), 703. <https://doi.org/10.1021/ed057p703>
- Brezonik, P., & Arnold, W. (2011). *Water Chemistry: An Introduction to the Chemistry of Natural and Engineered Aquatic Systems* (1st ed.). Oxford University Press, USA. Retrieved from <http://gen.lib.rus.ec/book/index.php?md5=0606272007E1F228949F5D334BB31316>
- Budiwati, T., Budiyo, A., Setyawati, W., & Indrawati, A. (2010). ANALISIS KORELASI PEARSON UNTUK UNSUR-UNSUR KIMIA AIR HUJAN DI BANDUNG. *Jurnal Sains Dirgantara*, 7(2). Retrieved from [http://jurnal.lapan.go.id/index.php/jurnal\\_sains/article/view/1118](http://jurnal.lapan.go.id/index.php/jurnal_sains/article/view/1118)
- Connell, D. a. (2006). *Kimia dan Ekotoksikologi Pencemaran*. Jakarta: UI-Press.
- Du Laing, G., Rinklebe, J., Vandecasteele, B., Meers, E., & Tack, F. M. G. (2009). Trace metal behaviour in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: A review. *Science of The Total Environment*, 407(13), 3972–3985. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.07.025>

- El-Badry, A. E.-M. A., & El-Kammar, A. M. (2018). Spatial distribution and environmental geochemistry of zinc metal in water and surficial bottom sediments of Lagoon Burullus, Egypt. *Marine Pollution Bulletin*, *127*, 811–816. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.10.002>
- Fathollahzadeh, H., Kaczala, F., Bhatnagar, A., & Hogland, W. (2014). Speciation of metals in contaminated sediments from Oskarshamn Harbor, Oskarshamn, Sweden. *Environmental Science and Pollution Research*, *21*(4), 2455–2464. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2173-0>
- Filgueiras, A. V., Lavilla, I., & Bendicho, C. (2002). Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *Journal of Environmental Monitoring: JEM*, *4*(6), 823–857.
- Filho, P. J. S., Betemps, G. R., Mesenburg, A. P., & Alfonso, P. (2013). Determination of trace metals in sediment samples of the Santa Brbara Channel / Pelotas / RS / Brazil. *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, *5*(7), 190–195. <https://doi.org/10.5897/JECE2013.0281>
- Firda, F., Mulyani, O., & Yuniarti, A. (2017). Pembentukan, Karakterisasi Serta Manfaat Asam Humat Terhadap Adsorpsi Logam Berat. *SoilREns*, *14*(2). <https://doi.org/10.24198/soilrens.v14i2.11032>
- Förstner, U., & Müller, G. (1973). Heavy metal accumulation in river sediments: A response to environmental pollution. *Geoforum*, *4*(2), 53–61. [https://doi.org/10.1016/0016-7185\(73\)90006-7](https://doi.org/10.1016/0016-7185(73)90006-7)
- Gaspersz, V. (1992). *Teknik Analisis dalam Penelitian Percobaan*. Bandung: Tarsito Bandung.
- Goltermen, A. (2004). *The Chemistry of Phosphate and Nitrogen Compounds in Sediments*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers. <https://doi.org/10.1007/1-4020-2516-5>
- Gopinath, A., Nair, S. M., Kumar, N. C., Jayalakshmi, K. V., & Pamalal, D. (2010). A baseline study of trace metals in a coral reef sedimentary environment, Lakshadweep Archipelago. *Environmental Earth Sciences*, *59*(6), 1245–1266. <https://doi.org/10.1007/s12665-009-0113-6>
- Gu, Y.-G., Lin, Q., Yu, Z.-L., Wang, X.-N., Ke, C., & Ning, J.-J. (2015). Speciation and risk of heavy metals in sediments and human health implications of heavy metals in edible nekton in Beibu Gulf, China: A case study of Qinzhou Bay. *Marine Pollution Bulletin*. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.11.019>
- Gupta, P. C., & O'Toole, J. C. (1986). *Upland Rice: A Global Perspective*. Int. Rice Res. Inst.
- Harris, D. C. (2007). *Quantitative chemical analysis* (7th ed, 3rd printing). New York: W. H. Freeman.
- Hou, D., He, J., Lü, C., Ren, L., Fan, Q., Wang, J., & Xie, Z. (2013). Distribution characteristics and potential ecological risk assessment of heavy metals (Cu, Pb, Zn, Cd) in water and sediments from Lake Dalinouer, China.

- Ecotoxicology and Environmental Safety*, 93, 135–144.  
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2013.03.012>
- Islam, R., Faysal, S., Amin, R., Juliana, F. M., Islam, M. J., Alam, J., ... Asaduzzaman, M. (2017). Assessment of pH and Total Dissolved Substances (TDS) in the Commercially Available Bottled Drinking Water. *IOSR Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology*, 6(5 Ver. IX), 6.
- Jain, C. K. (2004). Metal fractionation study on bed sediments of River Yamuna, India. *Water Research*, 38(3), 569–578.  
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2003.10.042>
- Kabata-Pendias (auth.), A., Förstner, P. D. U., Salomons, P. D. W., & Mader (eds.), D. P. (1995). *Heavy Metals: Problems and Solutions* (1st ed.). Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Retrieved from <http://gen.lib.rus.ec/book/index.php?md5=04ee2398c20706b5a971063f001a12af>
- Kang, X., Song, J., Yuan, H., Duan, L., Li, X., Li, N., ... Qu, B. (2017). Speciation of heavy metals in different grain sizes of Jiaozhou Bay sediments: Bioavailability, ecological risk assessment and source analysis on a centennial timescale. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 143, 296–306. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.05.036>
- Kashem, M. A., & Singh, B. R. (2001). Metal availability in contaminated soils: I. Effects of flooding and organic matter on changes in Eh, pH and solubility of Cd, Ni and Zn. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 61(3), 247–255.  
<https://doi.org/10.1023/A:1013762204510>
- Khopkar, S. M. (1998). *Basic concepts of analytical chemistry*. New Age International.
- Ladigbolu, I. A. (2014). Geochemical fractionation of Heavy metals in the sediment at the point of discharge of Iyalaro stream into Lagos Lagoon. *IOSR Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology*, 8(8), 13–16.  
<https://doi.org/10.9790/2402-08811316>
- Langmuir, D., Chrostowski, P., Vigneault, B., & Chaney, R. (2005). ISSUE PAPER ON THE ENVIRONMENTAL CHEMISTRY OF METALS, 114.
- Li, B.-Y., Huang, S.-M., Wei, M.-B., Zhang, H. L., Shen, A.-L., Xu, J.-M., & Ruan, X.-L. (2010). Dynamics of Soil and Grain Micronutrients as Affected by Long-Term Fertilization in an Aquic Inceptisol. *Pedosphere*, 20(6), 725–735. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(10\)60063-X](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(10)60063-X)
- Liu, A., Duodu, G. O., Goonetilleke, A., & Ayoko, G. A. (2017). Influence of land use configurations on river sediment pollution. *Environmental Pollution (Barking, Essex: 1987)*, 229, 639–646.  
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.06.076>

- Liu, H., Li, L., Yin, C., & Shan, B. (2008). Fraction distribution and risk assessment of heavy metals in sediments of Moshui Lake. *Journal of Environmental Sciences*, 20(4), 390–397. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(08\)62069-0](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(08)62069-0)
- Manahan, S. E. (2000). *Fundamentals of Environmental and Toxicological Chemistry*, 603.
- Maslukah, L. (2013). Hubungan antara Konsentrasi Logam Berat Pb, Cd, Cu, Zn dengan Bahan Organik dan Ukuran Butir dalam Sedimen di Estuari Banjir Kanal Barat, Semarang. *BULETIN OSEANOGRAFI MARINA*, 2(3), 55–62.
- Millah, A. H., & Retnaningdyah, C. (2015). PEMANTAUAN KUALITAS FISIKO-KIMIA AIR DI MATA AIR NYOLO, CURAH GLOGO DAN CURAH LANG-LANG DESA NGENEP KECAMATAN KARANGPLOSO KABUPATEN MALANG. *Biotropika: Journal of Tropical Biology*, 3(2), 60–64.
- Monde, A., Sinukaban, N., Murtilaksono, K., & Pandjaitan, N. (2012). DINAMIKA KARBON (C) AKIBAT ALIH GUNA LAHAN HUTAN MENJADI LAHAN PERTANIAN. *Agroland*, 15(1). <https://doi.org/10.22487/J.24077607.2008.v15.i1.154>
- Morillo, J., Usero, J., & Gracia, I. (2004). Heavy metal distribution in marine sediments from the southwest coast of Spain. *Chemosphere*, 55(3), 431–442. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.10.047>
- Nemati, K., Bakar, N. K. A., Abas, M. R., & Sobhanzadeh, E. (2011). Speciation of heavy metals by modified BCR sequential extraction procedure in different depths of sediments from Sungai Buloh, Selangor, Malaysia. *Journal of Hazardous Materials*, 192(1), 402–410. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.05.039>
- Okoro, D. H. K., & Fatoki, O. (2012). A Review of Sequential Extraction Procedures for Heavy Metals Speciation in Soil and Sediments. *Journal of Environmental & Analytical Toxicology*, 01. <https://doi.org/10.4172/scientificreports.181>
- Paul, S., Sharma, T., Saikia, D., Saikia, P., Borah, D., & Baruah, M. (2015). Evaluation of pKa Values of Soil Humic Acids and their Complexation Properties. *International Journal of Plant & Soil Science*, 6(4), 218–228. <https://doi.org/10.9734/IJPSS/2015/16033>
- Popenda, A. (2014). Effect of redox potential on heavy metals and As behavior in dredged sediments. *Desalination and Water Treatment*, 52(19–21), 3918–3927. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.887449>
- Pradhanang Kayastha, S. (2016). Heavy metals Fractionation in Bagmati River Sediments, Nepal. *Journal of Hydrology and Meteorology*, 9, 119. <https://doi.org/10.3126/jhm.v9i1.15587>
- Rahmawati, A., & Santosa, S. (2013). STUDI ADSORPSI LOGAM Pb(II) DAN Cd(II) PADA ASAM HUMAT DALAM MEDIUM AIR. *ALCHEMY*. <https://doi.org/10.18860/al.v0i0.2296>

Rahmawati, N. N., & Retnaningdyah, C. (2015). STRUKTUR KOMUNITAS MAKROINVERTEBRATA BENTOS DI SALURAN MATA AIR NYOLO DESA NGENEP KECAMATAN KARANGPLOSO KABUPATEN MALANG. *Biotropika: Journal of Tropical Biology*, 3(1), 21–26.

Remor, M. B., Sampaio, S. C., de Rijk, S., Vilas Boas, M. A., Gotardo, J. T., Pinto, E. T., & Schardong, F. A. (2018). Sediment geochemistry of the urban Lake Paulo Gorski. *International Journal of Sediment Research*, 33(4), 406–414. <https://doi.org/10.1016/j.ijsrc.2018.04.009>

Rouessac, F., & Rouessac, A. (2007). *Chemical analysis: modern instrumentation methods and techniques* (2nd ed). Chichester, England ; Hoboken, NJ: John Wiley.

Sager, M. (1992). Chapter 7 - Chemical speciation and environmental mobility of heavy metals in sediments and soils. In M. Stoeppler (Ed.), *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry* (Vol. 12, pp. 133–175). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0167-9244\(08\)70106-9](https://doi.org/10.1016/S0167-9244(08)70106-9)

Salomons, W., Rooij, N. M. de, Kerdijk, H., & Bril, J. (1987). Sediments as a source for contaminants? *Hydrobiologia*, 149(1), 13–30. <https://doi.org/10.1007/BF00048643>

Setiadi, A. D., Rumhayati, B., & Retnaningdyah, C. (2017). Geochemical Fraction Profile of Metal Cd, Pb and Zn on Sediments of Sidoarjo Mud Reclamation Area at Porong Sidoarjo Estuary. *Natural B*, 4(1), 11–22. <https://doi.org/10.21776/ub.natural-b.2017.004.01.2>

Shahid, M., Shukla, A. K., Bhattacharyya, P., Tripathi, R., Mohanty, S., Kumar, A., ... Nayak, A. K. (2016). Micronutrients (Fe, Mn, Zn and Cu) balance under long-term application of fertilizer and manure in a tropical rice-rice system. *Journal of Soils and Sediments*, 16(3), 737–747. <https://doi.org/10.1007/s11368-015-1272-6>

SNI. (2004). *Air dan air limbah – Bagian 1: Cara uji daya hantar listrik (DHL) SNI 06-6989.1-2004*. Jakarta: Badan Standardisasi Nasional.

SNI. (2004). *Air dan air limbah – Bagian 11: Cara uji derajat keasaman (pH) dengan menggunakan pH meter SNI 06-6989.11-2004*. Jakarta: Badan Standardisasi Nasional.

SNI. (2004). *Air dan air limbah – Bagian 14: Cara uji oksigen terlarut secara yodometri (modifikasi azida) SNI 06-6989.14-2004*. Jakarta: Badan Standardisasi Nasional.

SNI. (2004). *Air dan air limbah- Bagian 3: Cara uji padatan tersuspensi total (Total Suspended Solid, TSS) secara gravimetri SNI 06-6989.3-2004*. Jakarta: Badan Standardisasi Nasional.

SNI. (2004). *Sedimen – Bagian 5: Cara uji tembaga (Cu) secara destruksi asam dengan Spektrofotometer Serapan Atom (SSA) SNI 06-6992.5-2004*. Jakarta: Badan Standardisasi Nasional.

SNI. (2004). *Sedimen – Bagian 8: Cara uji seng (Zn) secara destruksi asam dengan Spektrofotometer Serapan Atom (SSA) SNI 06-6992.8-2004*. Jakarta: Badan Standardisasi Nasional.

SNI. (2004). *SNI 06-6992.8-2004 Sedimen – Bagian 7: Cara uji mangan (Mn) secara destruksi asam dengan Spektrofotometer Serapan Atom (SSA) SNI 06-6992.7-2004*. Jakarta: Badan Standardisasi Nasional.

SNI. (2005). *Air dan air limbah – Bagian 23: Cara uji suhu dengan termometer SNI 06-6989.23-2005*. Jakarta: Badan Standardisasi Nasional.

SNI. (2008). *Air dan Air limbah – Bagian 57: Metoda Pengambilan Contoh Air Permukaan SNI 6989.57:2008*. Jakarta : Badan Standardisasi Nasional.

SNI. (2009). *Air dan air limbah – Bagian 5: Cara uji mangan (Mn) secara Spektrofotometri Serapan Atom (SSA) – nyala SNI 6989.5.2009*. Jakarta: Badan Standardisasi Nasional.

SNI. (2009). *Air dan air limbah – Bagian 6: Cara uji tembaga (Cu) secara Spektrofotometri Serapan Atom (SSA) – nyala SNI 6989.7:2009*. Jakarta: Badan Standardisasi Nasional.

SNI. (2009). *Air dan air limbah – Bagian 7: Cara uji seng (Zn) secara Spektrofotometri Serapan Atom (SSA) – nyala SNI 6989.7.2009*. Jakarta: Badan Standardisasi Nasional.

Song, Y., & Müller (auth.), G. (1999). *Sediment-Water Interactions in Anoxic Freshwater Sediments: Mobility of Heavy Metals and Nutrients* (1st ed.). Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Retrieved from <http://gen.lib.rus.ec/book/index.php?md5=f6a88c0162cf821da6236e4a1a0139ce>

Sparks, D. L. (2002). *Environmental Soil Chemistry* (2nd edition). Academic Press. Retrieved from <http://gen.lib.rus.ec/book/index.php?md5=9C37F47F0756C318EB73453B6F4D4612>

Steehler, J. K. (2005). Exploring Chemical Analysis, 3rd Edition (Daniel C. Harris). *Journal of Chemical Education*, 82(5), 685. <https://doi.org/10.1021/ed082p685.1>

Stevenson, F. J. (1994). *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. John Wiley & Sons.

Strom, D., Simpson, S. L., Batley, G. E., & Jolley, D. F. (2011). The influence of sediment particle size and organic carbon on toxicity of copper to benthic invertebrates in oxic/suboxic surface sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 30(7), 1599–1610. <https://doi.org/10.1002/etc.531>

Svehla, G. (1979). *Vogel Buku Teks Analisis Anorganik Kualitatif Makro dan Semi Mikro Jilid 1 Edisi Kelima*. Jakarta: PT. Kalman Media Pustaka.

Tan, K. H. (1998). *Principles of soil chemistry* (3rd ed.). CRC Press. Retrieved from <http://gen.lib.rus.ec/book/index.php?md5=F71994975C63A3CCDFEA6ACE267D5A47>

Tanah, B. P. (2005). Petunjuk Teknis Analisis Kimia Tanah, Tanaman, Air, dan Pupuk. Bada Penelitian dan Pengembangan Pertanian, Departemen Pertanian.

Tessier, A., Campbell, P., & X. Bisson, M. (1979). Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Trace Metals. *Analytical Chemistry - ANAL CHEM*, 51. <https://doi.org/10.1021/ac50043a017>

Ure, A., & Davidson, C. (2001). *Chemical Speciation in the Environment* (2nd ed.). Wiley-Blackwell. Retrieved from <http://gen.lib.rus.ec/book/index.php?md5=A7F3E9710A2959BC82D1444E865A2B4C>

Varol, M. (2011). Assessment of heavy metal contamination in sediments of the Tigris River (Turkey) using pollution indices and multivariate statistical techniques. *Journal of Hazardous Materials*, 195, 355–364. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.08.051>

WHO. (2007). International Standards for Drinking-Water. World Health Organization.

Wood, P. J., & Armitage, P. D. (1997). Biological Effects of Fine Sediment in the Lotic Environment. *Environmental Management*, 21(2), 203–217. <https://doi.org/10.1007/s002679900019>

Wright, D. A., & Welbourn, P. (2002). *Environmental Toxicology* (1st ed.). Cambridge University Press. Retrieved from <http://gen.lib.rus.ec/book/index.php?md5=A95316E7017DE24E0C987AA0DE3F7D22>

Yan, N., Liu, W., Xie, H., Gao, L., Han, Y., Wang, M., & Li, H. (2015). Distribution and assessment of heavy metals in the surface sediment of Yellow River, China. *Journal of Environmental Sciences*, 39. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.10.017>

Yao, Q., Wang, X., Jian, H., Chen, H., & Yu, Z. (2016). Behavior of suspended particles in the Changjiang Estuary: Size distribution and trace metal contamination. *Marine Pollution Bulletin*, 103(1), 159–167. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.12.026>

Zhang, C., Yu, Z., Zeng, G., Jiang, M., Yang, Z., Cui, F., ... Hu, L. (2014). Effects of sediment geochemical properties on heavy metal bioavailability. *Environment International*, 73, 270–281. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.08.010>

Zhang, Y., & Gao, X. (2015). Rare earth elements in surface sediments of a marine coast under heavy anthropogenic influence: The Bohai Bay, China. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 164, 86–93. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2015.07.017>

## LAMPIRAN

### Lampiran 1

#### PERATURAN PEMERINTAH

#### NOMOR 82 TAHUN 2001

TANGGAL 14 DESEMBER 2001

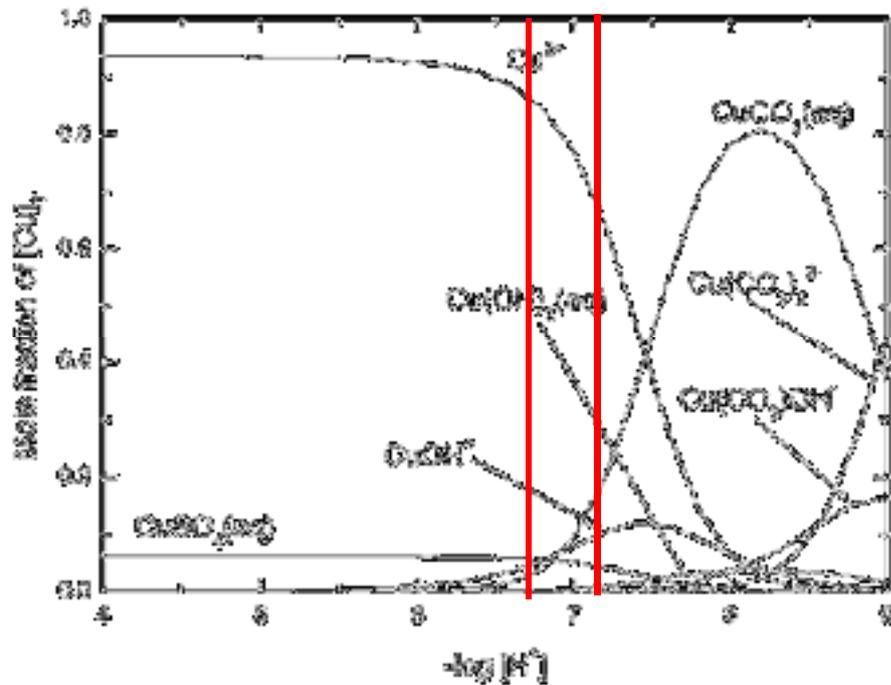
#### TENTANG

### PENGELOLAAN KUALITAS AIR DAN PENGENDALIAN PENCEMARAN AIR

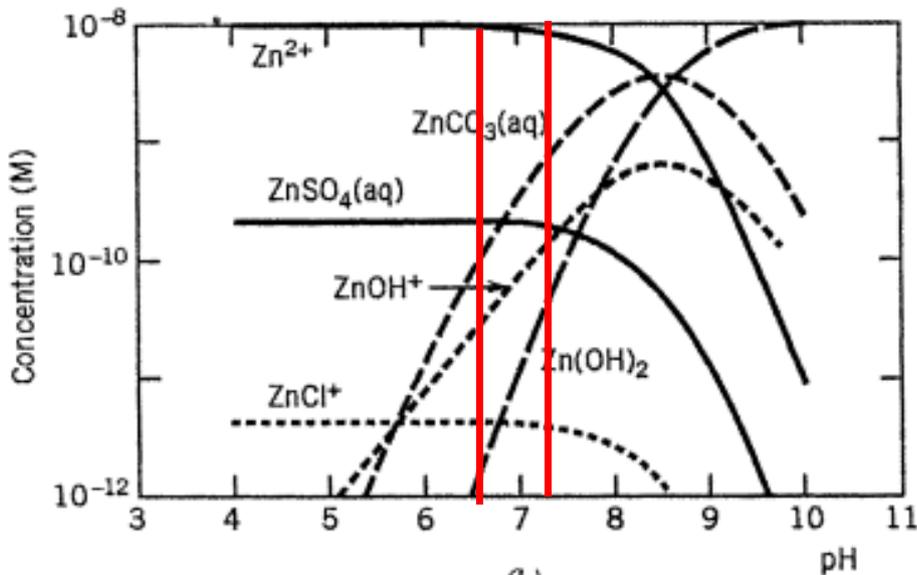
#### Kriteria Mutu Air Berdasarkan Kelas

Parameter	Satuan	Kelas				Keterangan
		I	II	III	IV	
<b>FISIKA</b>						
Temperatur	°C	deviasi 3	deviasi 3	deviasi 3	deviasi 5	Deviasi temperature dari keadaan alamiahnya
Residu Terlarut	mg/L	1000	1000	1000	1000	
<b>KIMIA ANORGANIK</b>						
pH		6-9	6-9	6-9	5-9	Apabila secara alamiah di laur rentang tersebut, maka ditentukan berdasarkan kondisi alamiah
Tembaga (Cu)	mg/L	0,02	0,02	0,02	0,2	Bagi pengolahan air minum secara konvensional, Cu $\leq$ 1 mg/L
Seng (Zn)	mg/L	0,05	0,05	0,05	2	Bagi pengolahan air minum secara konvensional, Zn $\leq$ 5 mg/L

## Lampiran 2 Spesiasi Logam Cu dan Zn di Perairan Air Tawar



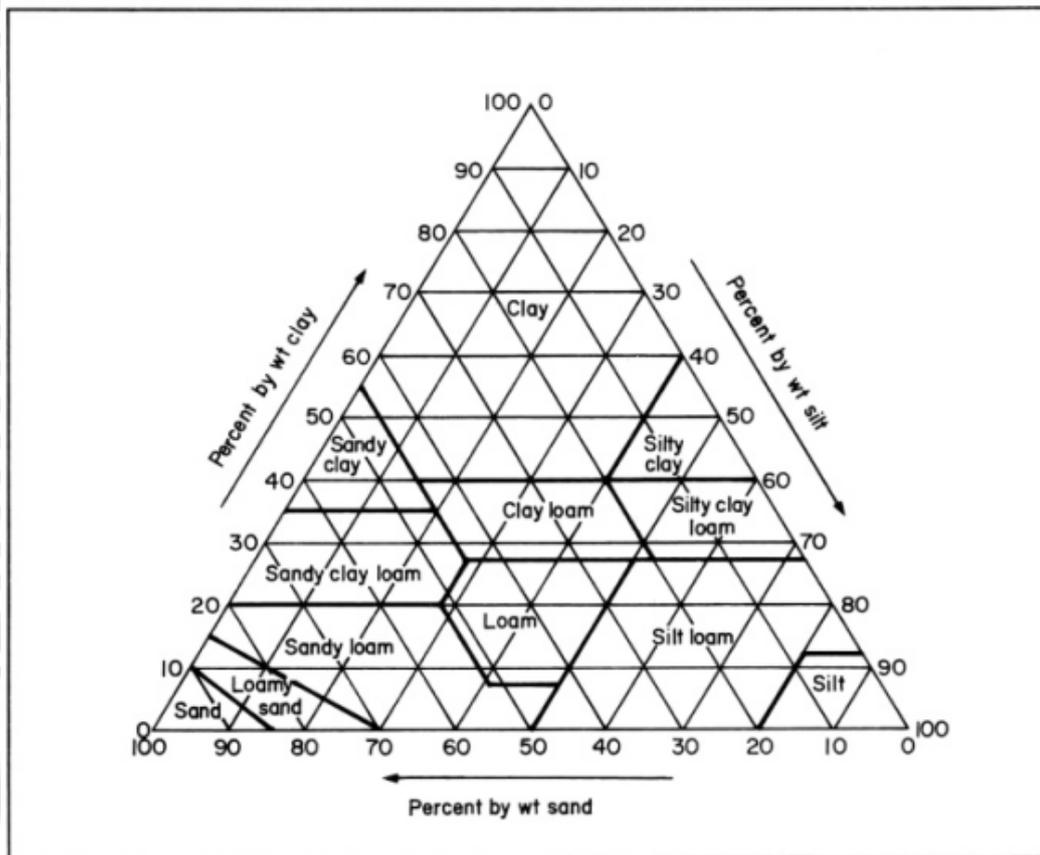
(a)



(b)

Gambar L.2 Spesiasi Logam Cu dan Zn di Perairan

### Lampiran 3 Segitiga Tekstur



**Gambar L.3 Segitiga Tekstur Sedimen**

(Sumber: Gupta & O'Toole, 1986; Tanah, 2005)

## Lampiran 4 Perhitungan Pembuatan Larutan

### 2.1 Pembuatan larutan asam nitrat ( $\text{HNO}_3$ ) 2,0 M

Pembuatan larutan asam nitrat 2,0 M sebanyak 50 mL digunakan untuk menurunkan pH larutan hidrosilamin hidroklorida 0,5 M sehingga pH-nya menjadi 1,5.

$$M = \frac{\rho \times \% \times 1000}{M_r}$$

$$M = \frac{1,51 \text{ g/cm}^3 \times 65\% \times 1000}{63,01 \text{ g/mol}}$$

$$M = 15,58 \text{ mol/cm}^3$$

Pengenceran dilakukan untuk mendapatkan asam nitrat 2,0 M.

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$15,58 \text{ M} \times V_1 = 2 \text{ M} \times 50 \text{ mL}$$

$$V_1 = 6,4 \text{ mL}$$

Diambil sebanyak 6,4 mL larutan asam nitrat pekat kemudian dimasukkan ke dalam labu ukur 50 mL ditambahkan akuades hingga tanda batas dan dihomogenkan.

### 2.2 Pembuatan larutan asam nitrat ( $\text{HNO}_3$ ) 1,0 M

Pembuatan larutan asam nitrat 1,0 M sebanyak 500 mL digunakan untuk pengencer dalam pembuatan larutan induk dan larutan standar logam Zn, Mn, dan Cu yang digunakan pada pengujian AAS.

$$M = \frac{\rho \times \% \times 1000}{M_r}$$

$$M = \frac{1,51 \text{ g/cm}^3 \times 65\% \times 1000}{63,01 \text{ g/mol}}$$

$$M = 15,58 \text{ mol/cm}^3$$

Pengenceran dilakukan untuk mendapatkan asam nitrat 1,0 M.

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$15,58 \text{ M} \times V_1 = 1,0 \text{ M} \times 500 \text{ mL}$$

$$V_1 = 32,1 \text{ mL}$$

Diambil sebanyak 32,1 mL larutan asam nitrat pekat kemudian dimasukkan ke dalam labu ukur 500 mL ditambahkan akuades hingga tanda batas dan dihomogenkan.

### 2.3 Pembuatan larutan asam nitrat (HNO<sub>3</sub>) 0,5 M

Pembuatan larutan asam nitrat 0,5 M sebanyak 500 mL yang digunakan sebagai pengencer filtrat pada fraksi 4.

$$M = \frac{\rho \times \% \times 1000}{M_r}$$

$$M = \frac{1,51 \text{ g/cm}^3 \times 65\% \times 1000}{63,01 \text{ g/mol}}$$

$$M = 15,58 \text{ mol/cm}^3$$

Pengenceran dilakukan untuk mendapatkan asam nitrat 0,5 M.

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$15,58 \text{ M} \times V_1 = 0,5 \text{ M} \times 500 \text{ mL}$$

$$V_1 = 16,1 \text{ mL}$$

Diambil sebanyak 16,1 mL larutan asam nitrat pekat kemudian dimasukkan ke dalam labu ukur 500 mL ditambahkan akuades hingga tanda batas dan dihomogenkan.

### 2.4 Pembuatan larutan asam asetat (CH<sub>3</sub>COOH) 0,11 M

Pembuatan larutan asam asetat 0,11 M sebanyak 500 mL digunakan sebagai pengekstrak pada fraksi 1.

$$M = \frac{\rho \times \% \times 1000}{M_r}$$

$$M = \frac{1,05 \text{ g/cm}^3 \times 100\% \times 1000}{60,05 \text{ g/mol}}$$

$$M = 17,40 \text{ mol/cm}^3$$

Pengenceran dilakukan untuk mendapatkan asam nitrat 2 M.

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$17,40 \text{ M} \times V_1 = 0,11 \text{ M} \times 500 \text{ mL}$$

$$V_1 = 3,2 \text{ mL}$$

Diambil sebanyak 3,2 mL larutan asam asetat kemudian dimasukkan ke dalam labu ukur 500 mL ditambahkan akuades hingga tanda batas dan dihomogenkan.

### 2.5 Pembuatan larutan hidrosilamin hidroklorida (NH<sub>2</sub>OH. HCl) 0,5 M

Pembuatan larutan hidrosilamin hidroklorida 0,5 M dengan pH 1,5 sebanyak 500 mL digunakan sebagai pengekstrak sedimen pada fraksi 2.

$$M = \frac{a}{Mr} \times \frac{1000}{p}$$

$$0,5 = \frac{a}{69,49 \text{ g/mol}} \times \frac{1000}{500 \text{ mL}}$$

$$a = 17,373 \text{ gram}$$

Padatan hidrosilamin hidroklorida ditimbang sebanyak 17,373 gram kemudian dilarutkan dengan akuades dan ditambahkan HNO<sub>3</sub> 2 M dimasukkan ke dalam labu ukur 500 mL dan ditambahkan akuades hingga tanda batas.

### 2.6 Pembuatan larutan ammonium asetat 1,0 M

Pembuatan larutan ammonium asetat 1 M sebanyak 500 mL yang digunakan sebagai pengekstrak sedimen pada fraksi 3.

$$M = \frac{a}{Mr} \times \frac{1000}{p}$$

$$1 = \frac{a}{77,08 \text{ g/mol}} \times \frac{1000}{500 \text{ mL}}$$

$$a = 38,54 \text{ gram}$$

Padatan ammonium asetat ditimbang sebanyak 38,54 gram dilarutkan dengan akuades

### 2.7 Pembuatan larutan aqua regia

Pembuatan larutan aqua regia sebanyak 10 mL yang digunakan sebagai pengekstrak sedimen pada fraksi 4. Aqua regia dibuat dari campuran HCl pekat dan HNO<sub>3</sub> pekat dengan perbandingan 3:1, yaitu 7,5 mL HCl pekat dan 2,5 mL HNO<sub>3</sub> kemudian dimasukkan ke dalam labu ukur 10 mL dan dihomogenkan.

### 2.8 Pembuatan larutan induk Zn 100 ppm

Seng(II) sulfat ditimbang sebanyak 0.0498 gram kemudian diencerkan dengan larutan HNO<sub>3</sub> 1,0 N dan dimasukkan ke dalam labu ukur 100 mL hingga tanda batas dan dihomogenkan.

### 2.12 Pembuatan larutan induk Cu 100 ppm

Tembaga(II) nitrat ditimbang sebanyak 0.038 gram kemudian diencerkan dengan larutan  $\text{HNO}_3$  1,0 N dan dimasukkan ke dalam labu ukur 100 mL hingga tanda batas dan dihomogenkan.



### Lampiran 5. Data Perhitungan AAS Logam Tembaga (Cu)

Tabel L.5.1 Perhitungan Konsentrasi Fraksi 1 Logam Cu pada setiap lokasi sampling

Lokasi	Volume sampel (L)	Volume standar (L)	Volume total (L)	Absorbansi	Konsentrasi (mg/kg)
I	0.005	0.000	0.01	0.0012	3.520
	0.005	0.002	0.01	0.0052	
	0.005	0.004	0.01	0.0110	
II	0.005	0.000	0.01	0.0004	1.694
	0.005	0.002	0.01	0.0060	
	0.005	0.004	0.01	0.0135	
III	0.005	0.000	0.01	0.0000	0.360
	0.005	0.002	0.01	0.0050	
	0.005	0.004	0.01	0.0095	
IV	0.005	0.000	0.01	0.0007	2.215
	0.005	0.002	0.01	0.0054	
	0.005	0.004	0.01	0.0109	
V	0.005	0.000	0.01	0.0003	0.588
	0.005	0.002	0.01	0.0082	
	0.005	0.004	0.01	0.0199	

Tabel L.5.2 Perhitungan Konsentrasi Fraksi 2 Logam Cu pada setiap lokasi sampling

Lokasi	Volume sampel (L)	Volume standar (L)	Volume total (L)	Absorbansi	Konsentrasi (mg/kg)
I	0.005	0.000	0.01	0.0012	7.680
	0.005	0.002	0.01	0.0052	
	0.005	0.004	0.01	0.0110	
II	0.005	0.000	0.01	0.0004	3.200
	0.005	0.002	0.01	0.0060	
	0.005	0.004	0.01	0.0135	
III	0.005	0.000	0.01	0.0000	6.400
	0.005	0.002	0.01	0.0050	
	0.005	0.004	0.01	0.0095	
IV	0.005	0.000	0.01	0.0007	7.418
	0.005	0.002	0.01	0.0054	
	0.005	0.004	0.01	0.0109	
V	0.005	0.000	0.01	0.0003	0.300
	0.005	0.002	0.01	0.0082	
	0.005	0.004	0.01	0.0199	

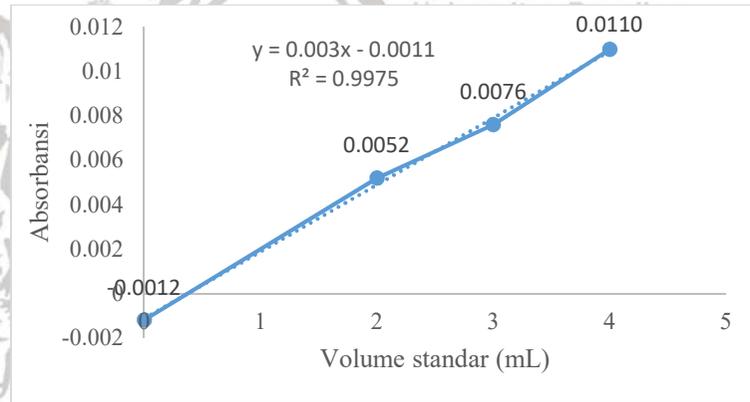
Tabel L.5.3 Perhitungan Konsentrasi Fraksi 3 Logam Cu pada setiap lokasi sampling

Lokasi	Volume sampel (L)	Volume standar (L)	Volume total (L)	Absorbansi	Konsentrasi (mg/kg)
I	0.005	0.000	0.01	0.0008	7.826
	0.005	0.002	0.01	0.0064	
	0.005	0.004	0.01	0.0098	
II	0.005	0.000	0.01	0.0011	5.769
	0.005	0.002	0.01	0.0060	
	0.005	0.004	0.01	0.0116	
III	0.005	0.000	0.01	0.0005	5.769
	0.005	0.002	0.01	0.0069	
	0.005	0.004	0.01	0.0106	
IV	0.005	0.000	0.01	0.0011	4.200
	0.005	0.002	0.01	0.0052	
	0.005	0.004	0.01	0.0112	
V	0.005	0.000	0.01	0.0001	1.875
	0.005	0.002	0.01	0.0049	
	0.005	0.004	0.01	0.0128	

Tabel L.5.4 Perhitungan Konsentrasi Fraksi 4 Logam Cu pada setiap lokasi sampling

Lokasi	Volume sampel (L)	Volume standar (L)	Volume total (L)	Absorbansi	Konsentrasi (mg/kg)
I	0.005	0.000	0.01	0.0026	31.000
	0.005	0.002	0.01	0.0069	
	0.005	0.004	0.01	0.0082	
II	0.005	0.000	0.01	0.0011	5.000
	0.005	0.002	0.01	0.0043	
	0.005	0.004	0.01	0.0096	
III	0.005	0.000	0.01	0.0009	9.474
	0.005	0.002	0.01	0.0058	
	0.005	0.004	0.01	0.0086	
IV	0.005	0.000	0.01	0.0035	24.000
	0.005	0.002	0.01	0.0067	
	0.005	0.004	0.01	0.0116	
V	0.005	0.000	0.01	0.0026	17.727
	0.005	0.002	0.01	0.0065	
	0.005	0.004	0.01	0.0109	

Berdasarkan Tabel L 5.1, perhitungan konsentrasi Fraksi 1 Logam Cu pada lokasi 1 sebagai berikut.



Gambar L.5 Grafik hubungan absorbansi vs volume standar 6 ppm

Perhitungan:

$$C_x = \frac{b \times C_s}{m \times V_x} \times fp$$

$$C_x = \frac{0,0011 \times 6 \text{ mg/L}}{0,003 \times 0,005 \text{ L}} \times \frac{0,01}{0,005}$$

$$C_x = 0,088 \text{ mg/L}$$

$$C_x \text{ mg/kg} = \frac{C_x \times C_t}{a}$$

$$C_x \text{ mg/kg} = \frac{0,088 \text{ mg/L} \times 0,04 \text{ L}}{0,001 \text{ kg}}$$

$$C_x \text{ mg/kg} = 3,520 \text{ mg/kg}$$

### Lampiran 6. Data Perhitungan AAS Logam Seng (Zn)

Tabel L 6.1 Perhitungan Konsentrasi Fraksi I Logam Zn pada setiap lokasi sampling

Lokasi	Volume sampel (L)	Volume standar (L)	Volume total (L)	Absorbansi	Konsentrasi (mg/kg)
I	0.005	0.000	0.01	0.0221	18.589
	0.005	0.002	0.01	0.0417	
	0.005	0.004	0.01	0.0659	
II	0.005	0.000	0.01	0.0144	9.740
	0.005	0.002	0.01	0.0404	
	0.005	0.004	0.01	0.0692	
III	0.005	0.000	0.01	0.0110	8.014
	0.005	0.002	0.01	0.0298	
	0.005	0.004	0.01	0.0571	
IV	0.005	0.000	0.01	0.0051	2.526
	0.005	0.002	0.01	0.0374	
	0.005	0.004	0.01	0.0735	
V	0.005	0.000	0.01	0.0154	13.929
	0.005	0.002	0.01	0.0341	
	0.005	0.004	0.01	0.0563	

Tabel L 6.2 Perhitungan Konsentrasi Fraksi 2 Logam Zn pada setiap lokasi sampling

Lokasi	Volume sampel (L)	Volume standar (L)	Volume total (L)	Absorbansi	Konsentrasi (mg/kg)
I	0.005	0.000	0.01	0.0027	1.738
	0.005	0.002	0.01	0.0240	
	0.005	0.004	0.01	0.0489	
II	0.005	0.000	0.01	0.0028	1.957
	0.005	0.002	0.01	0.0213	
	0.005	0.004	0.01	0.0439	
III	0.005	0.000	0.01	0.0062	6.063
	0.005	0.002	0.01	0.0245	
	0.005	0.004	0.01	0.0441	
IV	0.005	0.000	0.01	0.0095	7.754
	0.005	0.002	0.01	0.0270	
	0.005	0.004	0.01	0.0510	
V	0.005	0.000	0.01	0.0058	2.231
	0.005	0.002	0.01	0.0383	
	0.005	0.004	0.01	0.0796	

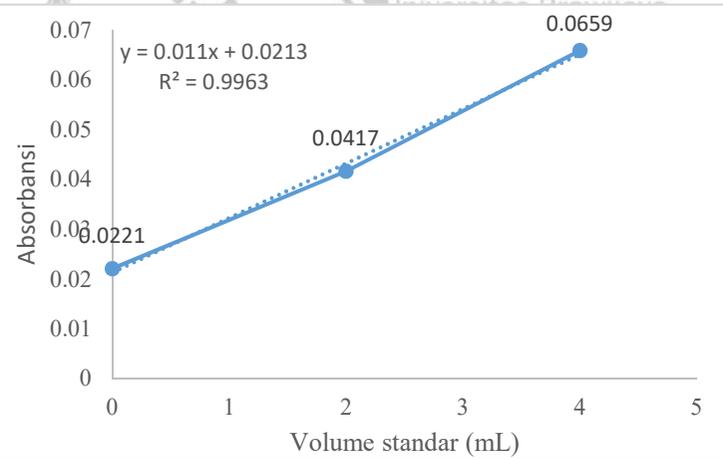
Tabel L 6.3 Perhitungan Konsentrasi Fraksi 3 Logam Zn pada setiap lokasi sampling

Lokasi	Volume sampel (L)	Volume standar (L)	Volume total (L)	Absorbansi	Konsentrasi (mg/kg)
I	0.005	0.000	0.01	0.0443	94.375
	0.005	0.002	0.01	0.0615	
	0.005	0.004	0.01	0.073	
II	0.005	0.000	0.01	0.0321	47.596
	0.005	0.002	0.01	0.0555	
	0.005	0.004	0.01	0.0738	
III	0.005	0.000	0.01	0.0151	15.896
	0.005	0.002	0.01	0.0391	
	0.005	0.004	0.01	0.0686	
IV	0.005	0.000	0.01	0.0004	0.191
	0.005	0.002	0.01	0.0312	
	0.005	0.004	0.01	0.0630	
V	0.005	0.000	0.01	0.0094	5.268
	0.005	0.002	0.01	0.0323	
	0.005	0.004	0.01	0.0764	

Tabel L 6.4 Perhitungan Konsentrasi Fraksi 4 Logam Zn pada setiap lokasi sampling

Lokasi	Volume sampel (L)	Volume standar (L)	Volume total (L)	Absorbansi	Konsentrasi (mg/kg)
I	0.005	0.000	0.01	0.0582	153.684
	0.005	0.002	0.01	0.0703	
	0.005	0.004	0.01	0.0811	
II	0.005	0.000	0.01	0.0447	60.972
	0.005	0.002	0.01	0.0638	
	0.005	0.004	0.01	0.0880	
III	0.005	0.000	0.01	0.0159	16.128
	0.005	0.002	0.01	0.0377	
	0.005	0.004	0.01	0.0692	
IV	0.005	0.000	0.01	0.0208	17.759
	0.005	0.002	0.01	0.0549	
	0.005	0.004	0.01	0.0905	
V	0.005	0.000	0.01	0.0742	165.909
	0.005	0.002	0.01	0.0837	
	0.005	0.004	0.01	0.1004	

Berdasarkan Tabel L 6.1, perhitungan konsentrasi Fraksi 1 Logam Cu pada lokasi 1 sebagai berikut.



Gambar L.6 Grafik hubungan absorbansi vs volume standar 6 ppm

Perhitungan:

$$C_x = \frac{b \times C_s}{m \times V_x} \times fp$$

$$C_x = \frac{0.0213 \times 6 \text{ mg/L}}{0.011 \times 0.005 \text{ L}} \times \frac{0.01}{0.005}$$

$$C_x = 0.465 \text{ mg/L}$$

$$C_x \text{ mg/kg} = \frac{C_x \times C_t}{a}$$

$$C_x \text{ mg/kg} = \frac{0,465 \text{ mg/L} \times 0.04 \text{ L}}{0.001 \text{ kg}}$$

$$C_x \text{ mg/kg} = 18.589 \text{ mg/kg}$$

Lampiran 7. Sertifikat Bebas Plagiasi

19 0536 T

KEMENTERIAN RISEL, TEKNOLOGI, DAN PENDIDIKAN TINGGI  
UNIVERSITAS BRAWIJAYA  
PASCASARJANA

**SERTIFIKAT BEBAS PLAGIASI**  
Nomor 3016/UN10.F40/PN/2018  
Sertifikat ini diberikan kepada:

Nama : Anis Khairun Nisa'  
NIM : 1660902000114007  
Program Studi : Program Magister Kimia  
Fakultas : Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam  
Universitas : Universitas Brawijaya

Dengan Judul Tesis  
**Fraksi Geokimia Logam Cu dan Zn pada Sedimen Perairan sebagai Indikator Ketersediaan Logam Berat di Badan Air**

Telah dideteksi tingkat plagiasinya secara online pada tanggal 19 Desember 2018 dan dinyatakan bebas plagiasi dengan kriteria toleransi  $\leq$  5%

Malang, 26 Desember 2018  
Ketua Badan Pembelian Jurnal

Dr. Abdul Hakim, M.Si  
NIP. 19820412 200312 1 000 31

Lukman Hakim, SSt, M.Sc, Dr.Sc  
NIP. 19820412 200312 1 000 31

plagiarism detector