



UNIVERSITAS INDONESIA

**STUDI PELEPASAN KADMIUM (Cd) DAN NIKEL (Ni) PADA
SEDIMEN SECARA METODE *TOXICITY CHARACTERISTIC
LEACHING PROCEDURE* (TCLP) DAN UJI SIFAT
BIOAKUMULASINYA MELALUI SIMULASI PADA *Cyprinus
carpio***

SKRIPSI

INTAN CAHAYA DANI

0806399672

**PROGRAM STUDI KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS INDONESIA
JULI 2012**



UNIVERSITAS INDONESIA

**STUDI PELEPASAN KADMIUM (Cd) DAN NIKEL (Ni) PADA
SEDIMEN SECARA METODE *TOXICITY CHARACTERISTIC
LEACHING PROCEDURE* (TCLP) DAN UJI SIFAT
BIOAKUMULASINYA MELALUI SIMULASI PADA *Cyprinus
carpio***

SKRIPSI

Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar sarjana sains

INTAN CAHAYA DANI

0806399672

**PROGRAM STUDI KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS INDONESIA
JULI 2012**

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

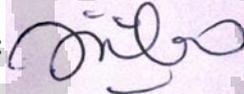
Skripsi ini adalah hasil karya saya sendiri, dan semua

sumber baik yang dikutip maupun dirujuk

telah saya nyatakan dengan benar

Nama : Intan Cahaya Dani

NPM : 0806399672

Tanda Tangan : 

Tanggal : 3 Juli 2012

HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh :

Nama : Intan Cahaya Dani

NPM : 0806399672

Prgram Studi : Kimia

Judul Skripsi : Studi Pelepasan Kadmium (Cd) dan Nikel (Ni) pada Sedimen secara *Metode Toxicity Characteristic Leaching Procedure* (TCLP) dan Uji Sifat Bioakumulasinya melalui Simulasi pada *Cyprinus carpio*

Telah berhasil dipertahankan di hadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Sarjana Sains pada Program Studi Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Indonesia

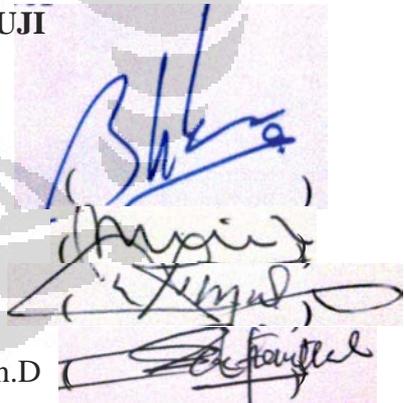
DEWAN PENGUJI

Pembimbing I : Dr. rer. nat Budiawan

Penguji : Dra. Susilowati Hadisusilo M.Sc

Penguji : Drs. Ismunaryo M.Phil

Penguji : Asep Saefumillah S.Si., M.Si., Ph.D



Ditetapkan di : Depok

Tanggal : 3 Juli 2012

KATA PENGANTAR

Puji dan syukur penulis panjatkan ke hadirat Allah SWT atas segala rahmat dan karunia yang telah dilimpahkan, sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi ini dengan baik. Skripsi ini berjudul Studi Pelepasan Kadmium (Cd) dan Nikel (Ni) pada Sedimen secara Metode *Toxicity Characteristic Leaching Procedure* (TCLP) dan Uji Sifat Bioakumulasinya melalui Simulasi pada *Cyprinus carpio*. Skripsi ini dibuat sebagai syarat menempuh tugas akhir dalam meraih gelar kesarjanaan di Departemen Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Indonesia.

Dalam kesempatan ini, penulis mengucapkan terima kasih sedalam-dalamnya kepada pihak-pihak yang telah memberikan dorongan dan motivasi hingga penulis dapat mempersembahkan hal terbaik untuk Universitas Indonesia. Terima kasih sebesar-besarnya pula penulis haturkan kepada:

1. Bapak Dr.rer.nat Budiawan sebagai pembimbing atas kesediaan waktu, kesabaran yang tidak pernah habis, motivasi, bimbingan, pengajaran, ilmu dan wawasan yang diberikan kepada penulis selama ini,
2. Bapak Dr. Ridla Bakri selaku ketua Departemen Kimia FMIPA UI dan Ibu Dra. Tresye Utari selaku koordinator penelitian atas segala bantuan yang dapat memperlancar proses penelitian,
3. Ibu Dra. Siswati Setiasih Apt., M.S selaku pembimbing akademik dan seluruh dosen Departemen Kimia FMIPA UI yang telah memberikan motivasi dan dukungan serta mengajarkan banyak ilmu yang berharga,
4. Mba Nira Khaerani yang selalu membagi waktu dan ilmunya kepada penulis untuk mendiskusikan segala hal. Terima kasih atas perhatian, saran dan kritiknya selama ini,
5. Orang tua tercinta Mama, Buenda, dan Papa yang telah mencurahkan kasih sayang dan bantuan dari segi material dan non material. Kakak

Diki, *my twins* Ivan dan adikku Annisa atas perhatian, kasih sayang dan motivasi nya pada penulis, serta Teh ikah yang selalu bersedia menjadi tempat berkeluh kesah, terima kasih untuk doa dan masukan-masukan positifnya,

6. Babeh yang telah banyak membantu dalam kelancaran penulisan laporan penelitian ini, Pak Min, Mba ema, Mba cucu, Mba ina, dan Mba sri yang banyak membantu masalah-masalah teknis di laboratorium,
7. Kakak-kakak Laboratorium Afiliasi yang banyak membantu dalam hal teknis maupun ilmu nya. Kak Daniel, Kak Dio, Kak Rispa, Kak Mila, Kak Zora, Kak Rasyid dan Kak Puji,
8. Sahabat-sahabat seperjuangan yang banyak memberikan motivasi semangat: Vidya, Lavy, Ria, Cyintia, Ayu, Ester, Ira, dan Gardina. Terima kasih untuk canda, tawa dan semangat kalian,
9. Keluarga ku di Departemen Kimia, Kimia NR 2008. Terima kasih untuk segala dukungan, kekompakan, dan rasa kekeluargaan yang kalian berikan. *Compass let us to the land we called home*,
10. Lidya, Putri, Vina, Rasti dan Daniel untuk segala kerjasama, kekompakan, dukungan, dan motivasinya selama ini,
11. Teman-teman tersayang yang sudah berada di luar sana, terima kasih untuk doa, energi positif serta menjadi inspirasi dan motivasi untuk bisa menjadi lebih baik,
12. Ikan-ikan kecil yang sudah ada di surga
13. Seluruh pihak yang tidak dapat penulis sebutkan satu persatu.

Penulis sadar akan banyaknya kekurangan yang masih terdapat dalam isi proposal penelitian ini. Untuk itu penulis mengharapkan kritik dan saran bagi penyempurnaan skripsi ini. Semoga penelitian yang akan dilakukan dapat bermanfaat bagi berbagai pihak.

Depok, Juli 2012

Penulis

**HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI
TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS**

Sebagai sivitas akademik Universitas Indonesia, saya yang bertanda tangan di bawah ini :

Nama : Intan Cahaya Dani

NPM : 0806399672

Departemen : Kimia

Fakultas : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

Jenis Karya : Skripsi

demikian pengembangan ilmu pengetahuan, menyetujui untuk memberikan kepada Universitas Indonesia **Hak Bebas Royalti Noneksklusif (Non-exclusive Royalty Free Right)** atas karya ilmiah saya yang berjudul :

Studi Pelepasan Kadmium (Cd) dan Nikel (Ni) pada Sedimen secara *Metode Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP)* dan Uji Sifat Bioakumulasinya melalui Simulasi pada *Cyprinus carpio*

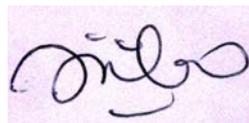
Beserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Noneksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalihmedia/format-kan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (database), merawat dan mempublikasikan tugas akhir saya selamata tetap mencantumkan nama saya sebagai penulis/ pencipta dan sebagai pemilik Hak Cipta.

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya

Dibuat di : Depok

Pada Tanggal : 3 Juli 2012

Yang Menyatakan



(Intan Cahaya Dani)

ABSTRAK

Nama : Intan Cahaya Dani

Program Studi : Kimia

Judul Skripsi : Studi Pelepasan Kadmium (Cd) dan Nikel (Ni) pada Sedimen secara Metode *Toxicity Characteristic Leaching Procedure* (TCLP) dan Uji Sifat Bioakumulasinya melalui Simulasi pada *Cyprinus carpio*

Logam berat seperti nikel dan kadmium yang berasal dari limbah-limbah hasil kegiatan manusia (industri, domestik) dapat mengakibatkan pencemaran dan mengendap pada sedimen dasar laut. Perubahan pH perairan, dapat menyebabkan terjadinya proses pelepasan (*leaching*) logam di sedimen ke badan perairan kemudian terbioakumulasi pada biota di lingkungan tersebut. Untuk melihat adanya pengaruh perubahan pH pada proses pelepasan (*leaching*) logam tersebut, dilakukan ekstraksi pada sedimen dengan berbagai variasi pH (*TCLP method*). Dari hasil studi pelepasan tersebut terdeteksi adanya logam kadmium (Cd) dan nikel (Ni), untuk melihat sifat bahaya dari logam kadmium dan nikel, dilakukan uji simulasi bioakumulasi logam pada biota perairan dengan menggunakan bioindikator *Cyprinus carpio* (*OECD Guideline 305*). Berdasarkan hasil data analisa didapatkan kadar nikel dalam sedimen pada ekstrak pH 3, 5 dan 7 mencapai 2,55 - 27,94 $\mu\text{g/g}$ sedangkan untuk kadmium mencapai 4,31- 4,68 $\mu\text{g/g}$. Pengamatan bioakumulasi logam nikel dan kadmium pada ikan dilakukan selama 28 hari dengan melihat kadar kadmium dan nikel pada daging dan insang ikan. Pada daging ikan, konsentrasi kadmium tertinggi yaitu sebesar 3,179 $\mu\text{g/g}$ sedangkan pada insang adalah 5,392 $\mu\text{g/g}$. Konsentrasi nikel tertinggi pada daging ikan adalah sebesar 4,557 $\mu\text{g/g}$ sedangkan untuk insang adalah sebesar 10,417 $\mu\text{g/g}$. Hasil studi menunjukkan adanya akumulasi logam kadmium dan nikel pada biota.

Kata Kunci : Sedimen, ekstraksi, pelepasan (*leaching*), bioakumulasi, *Cyprinus carpio*, kadmium, nikel.

ABSTRACT

Name : Intan Cahaya Dani
Program Study : Kimia
Thesis title : Study on Leaching of Cadmium (Cd) and Nickel (Ni) from Sediment Using Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) Methods and its Bioaccumulation Properties in *Cyprinus carpio* Through Simulation Test.

Heavy metals such as nickel and cadmium from the waste of human activities (industry, domestic,) can lead the pollution and sediments deposited on the seabed. Water pH changing, can lead to the release (leaching) metals in the sediment into the water body and then it will be bioaccumulated on biota around the environment. To see the effect of pH changing on the release (leaching) of these metals, extracting the sediment at pH variations has done (TCLP method). From the results of detection metals cadmium (Cd) and nickel (Ni) release studies, to see the hazards of cadmium and nickel metal, carried out a simulation of bioaccumulation test on biota using bioindikator *Cyprinus carpio* (OECD Guideline 305). Based on the analysis of data obtained in the nickel content in the sediment extract pH 3, 5 and 7 reached 2.55 to 27.94 $\mu\text{g/g}$, while for cadmium reaches 4.31 to 4.68 $\mu\text{g/g}$. Observation of metallic nickel and cadmium bioaccumulation in fish has done for 28 days by looking at levels of cadmium and nickel on the gills of fish and meat. In the flesh of fish, the highest cadmium concentration of 3.179 $\mu\text{g/g}$ while in the gills is 5.392 $\mu\text{g/g}$. The highest nickel concentrations in fish flesh is equal to 4.557 $\mu\text{g/g}$ while for gill is equal to 10.417 $\mu\text{g/g}$. The study results indicate the presence of cadmium and nickel metal accumulation on biota.

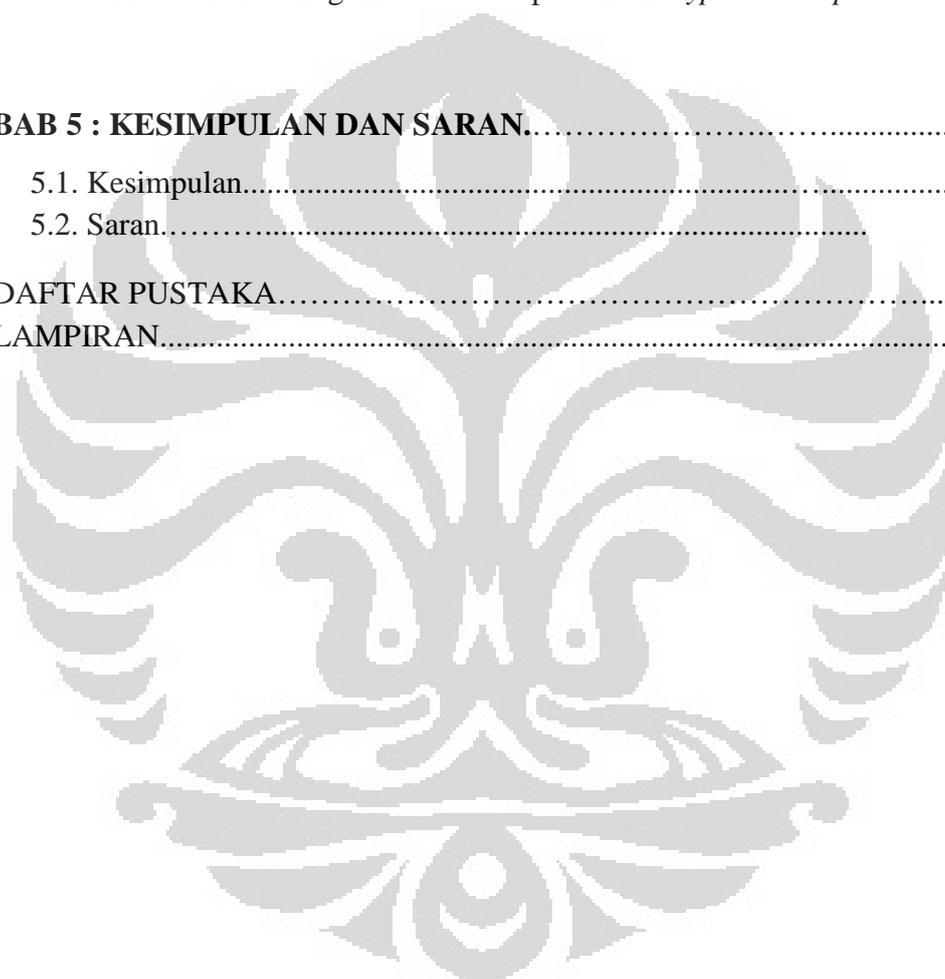
Key words: sediment, extraction, the release (leaching), bioaccumulation, *Cyprinus carpio*, cadmium, nickel.

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN JUDUL	ii
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS.....	iii
LEMBAR PENGESAHAN	iv
KATA PENGANTAR	v
LEMBAR PERSETUJUAN PUBLIKASI KARYA ILMIAH	vii
ABSTRAK	viii
ABSTRACT.....	ix
DAFTAR ISI	x
DAFTAR GAMBAR	xiii
DAFTAR TABEL	xiv
DAFTAR GRAFIK.....	xv
DAFTAR LAMPIRAN.....	xvi
BAB 1 : PENDAHULUAN.....	1
1.1. Latar Belakang.....	1
1.2. Perumusan Masalah.....	3
1.3. Tujuan Penelitian.....	5
1.4. Hipotesis.....	5
BAB 2 : TINJAUAN PUSTAKA.....	6
2.1. Logam Berat dan Pencemarannya di Perairan.....	6
2.1.1. Logam Kadmium.....	8
2.1.1.1 Sifat Fisik dan Sifat Kimia.....	8
2.1.1.2 Kadmium di Lingkungan dan Sumber Pencemaran.....	9
2.1.1.3 Toksisitas Kadmium dan Efek nya terhadap Biota.....	10
2.1.1.4 Efek toksisitas logam kadmium terhadap manusia.....	10
2.1.2. Logam Nikel.....	11
2.1.2.1 Sifat Fisik dan Sifat Kimia.....	11
2.1.2.2 Nikel di Lingkungan dan Sumber Pencemaran	11
2.1.2.3 Toksisitas Nikel dan Efek nya terhadap Biota.....	12
2.1.2.4 Efek toksisitas logam nikel terhadap manusia.....	13
2.2. Sedimen	14
2.3. <i>Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP)</i>	18
2.4. Bioakumulasi.....	19
2.4. <i>OECD Guideline</i>	22
2.5. Biota Uji.....	23
2.5.1. Ikan Mas (<i>Cyprinus Carpio Linnaeus</i>).....	26
2.6. AAS.....	27

BAB 3 : METODE PENELITIAN.....	30
3.1. Lokasi dan Waktu Pelaksanaan Penelitian.....	30
3.2. Alat dan Bahan	30
3.2.1. Alat.....	30
3.2.1.1. Alat untuk Pengambilan Sedimen.....	30
3.2.1.2. Alat untuk Percobaan di Laboratorium.....	30
3.2.2. Bahan.....	31
3.2.2.1. Biologi.....	31
3.2.2.2. Kimia.....	31
3.3. Prosedur Kerja.....	32
3.3.1. Proses Sampling.....	32
3.3.1.1. Pengambilan Sampel Sedimen.....	32
3.3.1.2. Pengawetan sampel Sedimen.....	32
3.3.2. Preparasi Bahan Kimia.....	33
3.3.2.1. Pembuatan asam nitrat (HNO ₃) 1,0 N.....	33
3.3.2.2. Pembuatan larutan baku logam Cd dan Ni 100 µg/ml...	33
3.3.2.3. Pembuatan larutan baku logam Cd dan Ni 10 µg /ml....	33
3.3.2.4. Pembuatan larutan kerja logam Ni dan Cd.....	33
3.3.2.5. Pembuatan larutan Fraksi I (pH 5).....	34
3.3.2.6. Pembuatan larutan Fraksi II (pH 3).....	34
3.3.2.7. Pembuatan Larutan Fraksi III (pH 7).....	34
3.3.3. Persiapan Pengujian.....	34
3.3.3.1. Verifikasi Metode Analisa.....	34
3.3.3.2. Kurva Kalibrasi.....	35
3.3.3.3. Penentuan LOD dan LOQ.....	35
3.3.4. Preparasi Sedimen.....	36
3.3.4.1. Sedimen.....	36
3.3.5. Preparasi Biota Uji.....	36
3.3.5.1. Aklimatisasi.....	36
3.3.5.2. Uji Validitas Ikan.....	37
3.4. Prosedur Pengamatan.....	38
3.4.1. Uji Bioakumulasi.....	38
3.5. Prosedur Pengukuran.....	38
3.5.1. Penentuan Kadar Logam dalam Sedimen.....	38
3.5.2. Penentuan Kadar Logam pada Ekstraksi Sedimen.....	39
3.5.3. Penentuan kadar Cd, Ni dalam tubuh ikan.....	39
3.6. Analisis Data.....	40
Skema 1. Sampel Sedimen.....	41
Skema 2. Uji Bioakumulasi.....	41
Skema 3. Penentuan Kadar Logam Cd, Ni dalam Sedimen.....	42

Skema 4. Penentuan Kadar Logam pada Ekstraksi Sedimen	42
Skema 5. Penentuan kadar Cd, Ni dalam tubuh ikan.....	43
BAB 4 : HASIL DAN PEMBAHASAN.....	44
4.1. Proses Sampling Sedimen di Perairan Teluk Jakarta.....	45
4.2. Kadar Logam Nikel (Ni) dan Kadmium (Cd) dalam Sedimen.....	48
4.3. Kadar Logam Ni dan Cd Hasil Ekstraksi Sedimen.....	52
4.4. Bioakumulasi	59
4.5. Bioakumulasi Logam Cd dan Ni pada Ikan <i>Cyprinus carpio</i>	63
BAB 5 : KESIMPULAN DAN SARAN.....	73
5.1. Kesimpulan.....	73
5.2. Saran.....	73
DAFTAR PUSTAKA.....	74
LAMPIRAN.....	78



DAFTAR GAMBAR

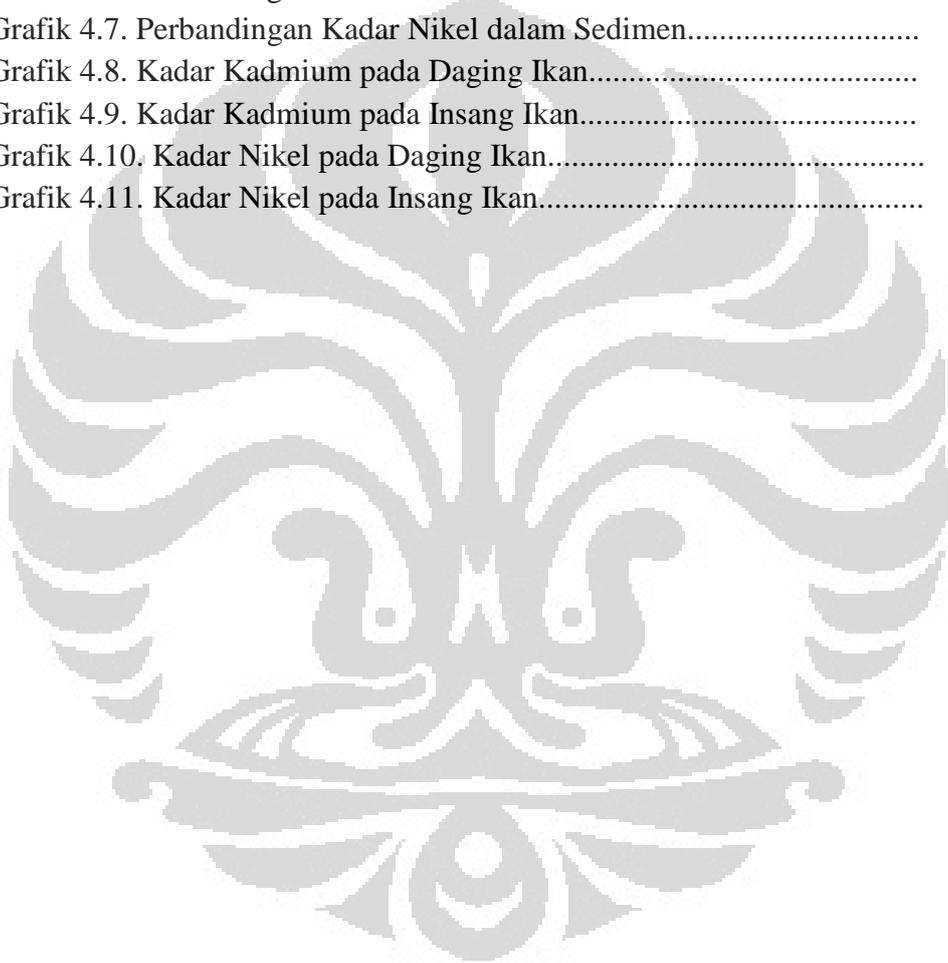
Gambar 1.1. Masuknya polutan ke dalam ekosistem akuatik.....	4
Gambar 2.1. Ekman Grab Sampler dan Ponar Grab Sampler	15
Gambar 2.2. Proses Pengangkutan dan Perubahan Bentuk Pencemar.....	15
Gambar 2.3. Model Pencemaran Logam Kadmium dan Nikel di Lingkungan.....	16
Gambar 2.4. Konsep Model Interaksi Logam dengan Organisme.....	21
Gambar 2.5. Model Interaksi Logam dengan Sistein.....	22
Gambar 4.1. <i>Petite Ponar Peterson Grab</i>	45
Gambar 4.2. Refraktometer.....	45
Gambar 4.3. GPS.....	45
Gambar 4.4. Pengambilan Sampel Sedimen.....	47
Gambar 4.5. Peta posisi pengambilan sampel sedimen Teluk Jakarta.....	47
Gambar 4.6. Kondisi perairan Teluk Jakarta.....	48
Gambar 4.7. Sampel Sedimen.....	49
Gambar 4.8. Sampel Sedimen Kering.....	49
Gambar 4.9. Destruksi Sedimen dengan Metode Aquaregia.....	50
Gambar 4.10. Akuarium Aklimatisasi Ikan.....	59
Gambar 4.11. Ikan <i>Cyprinus carpio</i> (Linnaeus).....	60
Gambar 4.12. Akuarium Kontrol.....	61
Gambar 4.13. Akuarium Uji.....	61
Gambar 4.14. Destruksi Ikan.....	64
Gambar 4.15. Model interaksi logam dengan sistein.....	72

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1. Klasifikasi Unsur Logam berdasarkan Toksisitas	7
Tabel 2.2. Konsentrasi Logam Cd dan Ni dalam Sedimen.....	17
Tabel 2.3. Dutch Quality Standards for Metals in Sediments.....	17
Tabel 2.4. Penggolongan Ion-ion logam Berdasarkan Toksisitas.....	22
Tabel 2.5. Konsentrasi Maksimum Parameter Bahan Kimia dalam Air...	24
Tabel 2.6. Species Biota Uji yang Dapat Digunakan (OECD 305).....	25
Tabel 2.7. Ikan <i>Cyprinus carpio</i>	26
Tabel 4.1. Kondisi Pengambilan Sampel Sedimen di Teluk Jakarta.....	46
Tabel 4.2. Kadar Kadmium Dan Nikel Dalam Sedimen di Tiga Wilayah	50
Tabel 4.3. Kadar Kadmium Hasil Ekstraksi Sedimen.....	53
Tabel 4.4. Kadar Nikel Hasil Ekstraksi Sedimen.....	56
Tabel 4.5. Kondisi Akuarium pada saat Aklimatisasi.....	62
Tabel 4.6. Nilai NOAEC Logam Berat.....	62
Tabel 4.7. Kondisi Akuarium kontrol.....	63
Tabel 4.8. Kondisi Akuarium Uji.....	63
Tabel 4.9. Kadar Kadmium dan Nikel dalam Ikan Sebelum Pengujian....	64
Tabel 4.10. Kadar Kadmium pada Daging dan Insang Ikan.....	65
Tabel 4.11. Kadar Nikel pada Daging dan Insang Ikan.....	67

DAFTAR GRAFIK

Grafik 4.1. Kadar Logam Kadmium dalam Sedimen	51
Grafik 4.2. Kadar Logam Nikel dalam Sedimen.....	51
Grafik 4.3. Kadar Logam Kadmium dan Nikel.....	52
Grafik 4.4. Perbandingan Kadar Kadmium dalam Ekstrak Sedimen.....	54
Grafik 4.5. Kadar Kadmium Hasil Destruksi dan Ekstraksi.....	55
Grafik 4.6. Perbandingan Kadar Nikel dalam Ekstrak Sedimen.....	56
Grafik 4.7. Perbandingan Kadar Nikel dalam Sedimen.....	57
Grafik 4.8. Kadar Kadmium pada Daging Ikan.....	66
Grafik 4.9. Kadar Kadmium pada Insang Ikan.....	67
Grafik 4.10. Kadar Nikel pada Daging Ikan.....	68
Grafik 4.11. Kadar Nikel pada Insang Ikan.....	69



DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1. Bagan Kerja Penelitian.....	79
Lampiran 2. Data analisa Kadar Kadmium dalam Sedimen.....	80
Lampiran 3. Data analisa Kadar Nikel dalam Sedimen.....	82
Lampiran 4. Kadar Kadmium dalam Ikan.....	84
Lampiran 5. Kadar Nikel pada Ikan.....	85
Lampiran 6. Grafik Kadar Kadmium pada Daging Ikan I.....	86
Lampiran 7. Grafik Kadar Kadmium pada Daging Ikan II.....	86
Lampiran 8. Grafik Kadar Kadmium pada Insang Ikan I.....	86
Lampiran 9 Grafik Kadar Kadmium pada Insang Ikan II.....	87
Lampiran 10. Grafik Kadar Nikel pada Daging Ikan I.....	87
Lampiran 11. Grafik Kadar Nikel pada Daging Ikan II.....	87
Lampiran 12. Grafik Kadar Nikel pada Insang Ikan I.....	88
Lampiran 13. Grafik Kadar Nikel pada Insang Ikan II.....	88
Lampiran 14. Limit Deteksi dan Limit Kuantifikasi Kadmium.....	89
Lampiran 15. Limit Deteksi dan Limit Kuantifikasi Nikel.....	90
Lampiran 16. Perhitungan Pembuatan Toksikan.....	91
Lampiran 17. Sampling Sedimen.....	93
Lampiran 18. Sampling Sedimen.....	93
Lampiran 19. Sedimen.....	93
Lampiran 20. Sedimen Kering.....	94
Lampiran 21. Destruksi Sedimen.....	94
Lampiran 22. Ekstraksi Sedimen.....	94
Lampiran 23. Akuarium Kontrol dan Uji.....	95
Lampiran 24. Ikan <i>Cyprinus carpio</i> (Linnaeus).....	95
Lampiran 25. Ikan Kering.....	95
Lampiran 26. Destruksi Ikan.....	96
Lampiran 27. Alat AAS.....	96
Lampiran 28. OECD Guideline 305.....	97

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Aktifitas yang ada dalam rangka memanfaatkan potensi yang terkandung di wilayah pesisir, seringkali saling tumpang tindih, sehingga tidak jarang pemanfaatan sumberdaya tersebut justru menurunkan atau merusak potensi yang ada. Hal ini dikarenakan aktifitas-aktifitas tersebut, baik secara langsung maupun tidak langsung, mempengaruhi kehidupan organisme di wilayah pesisir, melalui perubahan lingkungan di wilayah tersebut.

Teluk Jakarta merupakan salah satu wilayah perairan di Indonesia yang padat dengan berbagai jenis kegiatan manusia. Di perairan tersebut terdapat lokasi rekreasi, beberapa industri atau pabrik, tempat penangkapan ikan oleh nelayan Jakarta dan empat buah pelabuhan besar yaitu Pelabuhan Tanjung Priok, dua buah Pelabuhan Perikanan, dan juga Pelabuhan kayu. Disamping itu Perairan Teluk Jakarta juga merupakan badan air terakhir yang menampung limbah dari industri-industri dan pembuangan sampah melalui 13 sungai yang bermuara di dalamnya baik secara langsung maupun tidak langsung (Rochyatun, Endang 2007).

Pada limbah industri seringkali terdapat bahan pencemar yang sangat membahayakan seperti logam berat (Palar, 2004). Logam berat merupakan salah satu bahan kimia yang sering digunakan sebagai bahan baku maupun bahan tambahan pada proses industri. Berbeda dengan logam biasa, logam berat adalah istilah yang digunakan secara umum untuk kelompok logam dan metaloid yang densitasnya lebih besar dari 5 g/cm^3 (Hutagalung et al., 1997).

Selain mencemari air, logam berat juga akan mengendap di dasar perairan yang mempunyai waktu tinggal (residence time) sampai ribuan tahun dan logam berat akan terkonsentrasi ke dalam tubuh makhluk hidup

dengan proses bioakumulasi dan biomagnifikasi melalui beberapa jalan yaitu: melalui saluran pernapasan, saluran makanan dan melalui kulit (Darmono, 1995).

Diantara logam-logam berat yang masuk ke perairan adalah logam kadmium (Cd) dan nikel (Ni). Akumulasi logam Cd dalam air antara lain diakibatkan oleh kegiatan industri dalam elektroplating (pelapisan emas dan perak), pengerjaan bahan-bahan dengan menggunakan pigmen/zat warna lainnya, pembuatan aloi dan baterai alkali. Sedangkan logam Ni merupakan kelompok logam transisi II dimana pada umumnya digunakan untuk industri pembuatan baterai nikel-kadmium, katalis, dan elektroplating (Lu,1995).

Kelarutan logam berat dapat menjadi lebih tinggi atau lebih rendah tergantung pada kondisi lingkungan perairan, seperti salinitas, pH, dan suhu (Palar, 2004). Logam berat tersebut akan mengalami proses biotransformasi dan bioakumulasi dalam organisme hidup (tumbuhan, hewan dan manusia). Biota air yang hidup dalam perairan yang tercemar logam berat Cd dan Ni dapat mengakumulasi logam berat tersebut ke dalam jaringan tubuhnya, hal ini berdampak pada kerusakan atau menimbulkan perubahan bentuk maupun fungsi jaringan tersebut. Sifat logam yang bioakumulatif dan persisten membuat logam tersebut sangat berbahaya jika masuk ke dalam tubuh manusia, karena dapat menyebabkan keracunan logam berat yang dapat bersifat kronis bahkan akut jika logam berat yang terakumulasi cukup banyak.

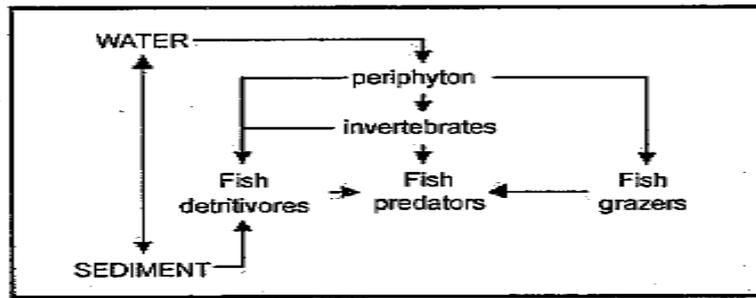
Keracunan logam Cd dapat menimbulkan rasa sakit, panas pada bagian dada, penyakit paru-paru akut dan menimbulkan kematian. Salah satu contoh kasus keracunan akibat pencemaran Cd adalah timbulnya penyakit itai-itai di Jepang (Palar, 2004). Pencemaran logam Ni juga dilaporkan terjadi pada mata air di Bedugul, Bali dengan kadar 0,036 mg/L. Tercemarnya mata air karena Ni ini karena pemakaian pupuk anorganik dan organik untuk pertanian yang mengandung logam berat Ni (Arthana, 2007 dalam Widiarso).

Selama ini data kadar logam berat pada perairan sebagai bagian dari parameter fisik dan kimia suatu perairan, ditentukan langsung dari perairannya. Namun sering data kadar logam berat tersebut tidak mencerminkan tingkat pencemaran dan bahaya yang sesungguhnya pada makhluk hidup. Karena itu saat ini pemantauan tingkat pencemaran logam berat perlu didukung dengan monitoring pada organisme hidup dan sedimen. Monitoring pada organisme hidup atau dikenal dengan bioindikator, yaitu penggunaan jenis organisme tertentu yang dapat mengakumulasi bahan-bahan pencemar yang ada sehingga mewakili keadaan di dalam lingkungan hidupnya (Rashed, 2007 dalam Rinawati 2008).

1.2 Perumusan Masalah

Logam berat Cd dan Ni termasuk salah satu bahan pencemar yang dihasilkan dari kegiatan industri. Bahan ini dikategorikan ke dalam limbah bahan beracun berbahaya (B3) karena efek samping yang ditimbulkannya apabila masuk ke dalam tubuh organisme juga kepada manusia.

Logam berat seperti Cd dan Ni mempunyai sifat yang mudah mengendap di dasar perairan dan bersatu dengan sedimen, selanjutnya melalui proses pengambilan (*uptake*) langsung dari lingkungan perairan oleh biota maupun melalui rantai makanan akan menyebabkan terjadinya bioakumulasi dalam tubuh biota perairan.



Gambar 1.1 Masuknya polutan ke dalam ekosistem akuatik

Sumber : Puspitasari, Rachma. 2007

Dengan adanya penelitian ini, diharapkan dapat dilakukan pemantauan kondisi perairan, khususnya di daerah Jakarta Utara dengan melihat seberapa besar pencemaran logam berat Cd dan Ni pada sedimen Teluk Jakarta dan melihat potensi logam berat Cd dan Ni yang berada pada sedimen tersebut terdistribusi ke badan perairan akibat adanya perubahan pH, serta mempelajari sifat bahaya dari logam berat Cd dan Ni pada ekosistem perairan dengan melakukan uji simulasi bioakumulasi pada bioindikator *Cyprinus carpio*.

Penelitian yang akan dilakukan ini merupakan modifikasi dari penelitian-penelitian sebelumnya. Salah satunya telah dilakukan oleh R. Vinodhini dan M. Narayanan mengenai bioakumulasi logam berat pada organisme ikan air tawar (*Cyprinus carpio*).

Pada penelitian ini untuk melihat adanya pengaruh perubahan pH pada proses pelepasan (*leaching*) logam Cd dan Ni, dilakukan ekstraksi pada sedimen dengan berbagai variasi pH (*TCLP method*). Dari hasil studi pelepasan tersebut, untuk melihat sifat bahaya dari logam Cd dan Ni, dilakukan uji simulasi bioakumulasi logam pada biota perairan dengan menggunakan bioindikator *Cyprinus carpio* (*OECD Guideline 305*).

1.3 Tujuan

- Mengidentifikasi logam berat Cd dan Ni sebagai pencemar yang terkandung dalam sedimen di perairan Teluk Jakarta,
- Mengetahui potensi terjadinya pelepasan logam berat dari sedimen ke badan perairan akibat adanya perubahan pH di perairan,
- Melakukan simulasi uji bioakumulasi logam berat Cd dan Ni pada organisme perairan dengan menggunakan bioindikator ikan *Cyprinus carpio*.

1.4 Hipotesis

1. Perairan Teluk Jakarta telah tercemar oleh logam berat Cd dan Ni yang berasal dari limbah-limbah industri di sekitar wilayah Jakarta Utara,
2. Perubahan pH dapat menyebabkan terjadinya pelepasan logam Cd dan Ni dari sedimen ke perairan,
3. Logam berat Cd dan Ni pada organisme uji bersifat akumulatif.

BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Logam Berat dan Pencemarannya di Perairan

Logam berat adalah istilah yang digunakan secara umum untuk kelompok logam berat dan metaloid yang densitasnya lebih besar dari 5 g/cm³, terutama pada unsur seperti Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb dan Zn (Hutagalung *et al.*, 1997).

Secara ilmiah logam berat telah ada dalam air laut yang dihasilkan dari erosi batuan dan aktivitas gunung. Dalam perairan, logam biasanya berikatan dengan senyawa kimia atau dalam bentuk ion, bergantung pada kompartemen tempat logam berada. Selain itu, tingkat kandungan logam pada setiap kompartemen sangat bervariasi bergantung pada lokasi dan tingkat pencemarannya (Lu, 1995).

Logam-logam di perairan ditemukan dalam bentuk terlarut, yakni ion logam bebas dalam air dan logam yang membentuk kompleks dengan senyawa organik dan anorganik; tidak terlarut, terdiri dari partikel yang berbentuk koloid dan senyawa kelompok metal yang terabsorpsi pada zat tersuspensi. Logam berat yang terdapat dalam perairan biasanya dalam bentuk ion seperti Hg²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, jarang sekali yang berbentuk molekul (Darmono 1995).

Menurut Darmono (1995) sifat logam berat sangat unik, tidak dapat dihancurkan secara alami dan cenderung terakumulasi dalam rantai makanan melalui proses biomagnifikasi. Pencemaran logam berat ini menimbulkan berbagai permasalahan diantaranya:

1. Berhubungan dengan estetika (perubahan bau, warna dan rasa air),
2. Berbahaya bagi kehidupan tanaman dan binatang,
3. Berbahaya bagi kesehatan manusia,
4. Menyebabkan kerusakan pada ekosistem.

Logam-logam berat umumnya memiliki daya racun yang mematikan terhadap organisme yang berbeda-beda. Mekanisme tersebut diawali dengan akumulasi logam berat dalam tubuh biota, lalu selanjutnya diikuti oleh akumulasi pada organ sasaran yang melebihi daya toleransi biota. Keadaan itulah yang menyebabkan kematian biota air.

Tabel 2.1 Klasifikasi Unsur Logam berdasarkan Toksisitas dan Avabilitas

Nonkritikal	Toksik dan relatif tidak larut dalam air	Sangat Toksik dan relatif banyak keberadaannya
Na K Li Mg Fe Rb Ca Sr Al Si	Ti Ga Hf La Zr Os W Rh Nb Ir Ta Ru Re Ba	Be Co As Au Se Hg Ni Te Tl Cu Pb Pd Zn Ag Sb Sn Cd Bi Pt

Sumber : Wood, J.M., *Science*, 183. 1049. 1974 dalam Kennish 2000

Menurut Bryan 1984, beberapa faktor yang dapat mempengaruhi toksisitas logam berat terhadap biota perairan adalah bentuk ikatan kimia dari logam yang terlarut dalam air, pengaruh interaksi antara logam, pengaruh lingkungan seperti temperatur, kadar garam, pH, dan kadar oksigen terlarut (Darmono, 1995).

Salinitas atau kadar garam memiliki hubungan berbanding terbalik dengan konsentrasi logam berat yang ada, semakin tinggi salinitas maka konsentrasi logam berat akan menurun. Derajat keasaman atau pH perairan juga mempengaruhi kelarutan logam. Pada umumnya muara sungai mengalami proses terjadinya sedimentasi, dimana logam yang sukar mengalami proses pengenceran yang berada di kolom air lama kelamaan akan turun ke dasar dan mengendap dalam sedimen, sehingga kadar logam tersebut cukup tinggi, dengan nilai pH yang bersifat basa ($pH = 7,37-8,22$ %) logam tersebut sukar larut dan akan mengendap ke dasar perairan. Selanjutnya dengan adanya pengaruh arus akan berdampak pula pada

proses pengendapan logam berat di sedimen. Jumlah logam berat, dalam bentuk partikel yang diendapkan ke dasar perairan pada daerah yang mempunyai arus yang tenang jauh lebih banyak daripada di perairan yang arusnya besar (Hutagalung 1994).

Sebagian dari logam berat bersifat *essensial* bagi organisme air untuk pertumbuhan dan perkembangan hidupnya, antara lain dalam pembentukan haemosianin dalam sistem darah dan enzimatik pada biota (Darmono, 1995). Akan tetapi bila jumlah dari logam berat masuk ke dalam tubuh dengan jumlah berlebih, maka akan berubah fungsi menjadi racun bagi tubuh (Palar, 2004). Sebagai contoh adalah raksa (Hg), kadmium (Cd), nikel (Ni), arsen (As), kromium (Cr) dan timbal (Pb).

Daya toksisitas logam berat dalam perairan terhadap makhluk hidup di dalamnya, dipengaruhi oleh kemampuan organisme beraklimatisasi terhadap bahan toksik logam (Lu, 1995). Selain itu, daya toksisitas logam berat terhadap makhluk hidup sangat bergantung pada spesies, lokasi, umur (fase siklus hidup), daya tahan (detoksikasi) dan kemampuan individu untuk menghindarkan diri dari pengaruh polusi (Palar, 2004).

2.1.1 Logam Kadmium

2.1.1.1. Sifat Fisik

Kadmium (Cd) adalah salah satu logam berat dengan penyebaran yang sangat luas di alam, kadmium merupakan logam lunak (ductile) berwarna putih perak.

Nomor atom : 48

Masa atom : 112,41

Melting Point : 320,9°C

Boiling Point : 765°C (IPCS EHC 135, 1992).

Sifat kadmium tahan panas dan tahan terhadap korosi sehingga logam kadmium banyak digunakan untuk elektrolisis, bahan pigmen untuk industri cat, enamel dan plastik. Logam kadmium biasanya selalu dalam

bentuk campuran dengan logam lain terutama dalam pertambangan timah hitam dan seng (Lu, 1995)

2.1.1.2. Kadmium di Lingkungan dan Sumber Pencemarannya

Sumber Cd dalam laut terutama berasal dari alam yaitu letusan gunung berapi, debu yang terbawa angin, kebakaran hutan, menyebabkan Cd yang terkandung didalam pohon terlepas, lahan pertanian yang menggunakan pupuk yang mengandung kadmium dan aliran sungai yang berasal dari lahan tersebut. Sumber lainnya merupakan hasil buangan manusia berasal dari pertambangan, ekstraksi dan pengolahan Zn (Laws 1993).

Deposisi logam Cd di lingkungan ke dalam permukaan air lebih mudah dibandingkan dengan logam berat yang lain. Di air, logam Cd ditemukan sebagai ion Cd^{2+} , $Cd(OH)_2$, $CdCO_3$ dan senyawa kompleks; berikatan dengan material organik (IPCS EHC 135, 1992). Perpindahan logam Cd ke dalam sedimen bergantung pada jumlah pengendapan serta terjadinya ikatan logam dengan mineral, logam hidroksida dan material organik yang meningkat jumlahnya ketika pH meningkat.

Menurut Keputusan Menteri Lingkungan Hidup No.51/Men KLH/I/2004, besarnya konsentrasi logam berat kadmium di perairan yang masih dapat ditolerir adalah sebesar 0.01 mg/L. Secara alami, konsentrasi Cd dalam air laut berkisar 0.1 $\mu\text{g/L}$ atau kurang. Air sungai mengandung kadmium pada konsentrasi antara < 1 sampai 13.5 ng/L. Di udara, konsentrasi kadmium biasanya kurang dari 1 ng/m^3 . (IPCS EHC 135, 1992).

Dengan meningkatnya industrialisasi, terjadilah kenaikan konsentrasi substansi logam berat Cd di badan perairan, sehingga memungkinkan dapat tercapainya tingkat konsentrasi toksik bagi kehidupan akuatik.

2.1.1.3. Toksisitas Kadmium dan Efek nya terhadap Biota Akuatik

Dibandingkan dengan jenis logam berat lainnya, kadmium merupakan salah satu jenis logam berat yang memiliki toksisitas yang tinggi, penyebaran yang luas serta memiliki waktu paruh (*biological life*) yang panjang dalam tubuh organisme hidup yaitu sekitar 10-30 tahun karena tidak dapat didegradasi (Lu, 1995).

Kadmium (Cd) dalam konsentrasi 0,5-0,75 mL dalam air dapat menyebabkan nekrosis insang dan nekrosis fokal serta hipertropi pada hepatopankreas dan mukosa usus pada udang putih (*Penaeus merguensis*). Tingginya kerusakan pada struktur insang dan hepatopankreas, akan berpengaruh pada proses metabolisme enzim dan osmoregulasi pada udang (Darmono, 1990).

Toksisitas akut kadmium pada ikan dapat menyebabkan hypocalcaemia (rendahnya kalsium dalam darah) (IPCS EHC 135, 1992)

Lethal Concentration atau LC₅₀ merupakan dosis tunggal suatu zat yang secara statistik dapat menyebabkan 50% kematian biota uji. Nilai LC₅₀ selama 96 jam pada tiap spesies berbeda-beda, pada ikan bandeng adalah sebesar 224,74 ppm sedangkan pada ikan tombro sekitar 8,72 ppm (Setiadi, 2000).

Pada kehidupan perairan, terdapat konsentrasi dimana suatu zat tidak memberikan efek yang teramati atau disebut sebagai NOAEC (*No Observable Adverse Effect Concentration*). Untuk logam kadmium, nilai NOAEC pada biota *Tilapia aurea* adalah sebesar 0,1 mg/L (IPCS EHC 135, 1992).

2.1.1.4. Efek Toksisitas Logam Kadmium terhadap Manusia

Berdasarkan sifatnya yang merupakan bahan karsinogenik, *International Agency for Research on Cancer of USA* (IARC) menempatkan kadmium pada Grup I bahan karsinogen yang sangat berbahaya (IARC, 1993).

Di Jepang pernah terjadi suatu peristiwa, pabrik-pabrik yang menghasilkan limbah Cd, membuang limbahnya ke sungai Jintsh dalam waktu yang lama. Akibatnya, ikan-ikan yang mengandung Cd dengan konsentrasi tinggi apabila dimakan dapat menyebabkan penyakit yang disebut Ouch-ouch, dan telah berdampak pada kematian (Dix, 1981). Selain itu di Jepang pernah terjadi penambahan konsentrasi Cd di dalam air irigasi dan makanan sehingga menyebabkan penyakit yang tidak dapat disembuhkan, Itai-itai, yaitu kontraksi otot karena kehilangan sejumlah kalsium (Uhlmann, 1979).

2.1.2 Logam Nikel (Ni)

2.1.2.1. Sifat Fisik

Nikel ditemukan oleh A. F. Cronstedt pada tahun 1751, merupakan logam berwarna putih keperak-perakan yang tidak berubah bila terkena udara, tahan terhadap oksidasi dan kemampuan mempertahankan sifat aslinya di bawah suhu yang ekstrim (Cotton dan Wilkinson, 1989)

Nomor atom : 28

Masa atom : 58.70 g/mol

Melting point : 1555°C

Boiling point : 2837°C (IPCS, EHC 108, 1991)

2.1.2.2. Nikel di Lingkungan dan Sumber Pencemaran

Nikel terdapat di tanah, air, udara dan biosfer. Rata-rata keberadaan nikel pada kerak bumi adalah 0,008%. Konsentrasi Nikel di air secara alami 2-10 µg/L (air tawar) dan 0,2-0,7 µg/L (air laut) (EHC 108, 1991).

Pada sistem perairan, nikel berada dalam bentuk garam terlarut yang dapat teradsorpsi dan berikatan dengan partikel liat, material organik dan senyawa lain. Ion Ni^{2+} terdapat di perairan dalam jumlah yang besar pada kondisi pH antara 5-9 dalam bentuk ion heksahidrat $(\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6)^{2+}$.

Keberadaan nikel pada perairan bergantung pada pH, kekuatan ion, tipe dan konsentrasi ligan (Eisler,1998).

Sumber pencemaran nikel di perairan berasal dari limbah industri. Nikel banyak digunakan sebagai katalis, pigmen dan pembuatan baterai. Walaupun jumlah limbah yang dihasilkan tidak sebanyak limbah dari industri lain, namun karena sifatnya yang sangat beracun maka limbah ini sangat berbahaya bagi manusia serta dapat mengancam kehidupan biota disekitarnya, maka sebelum dibuang ke luar pabrik harus diolah terlebih dahulu (EHC 108, 1991).

Studi laboratorium menunjukkan bahwa nikel memiliki sedikit kemampuan untuk terakumulasi di dalam tubuh ikan. Pada air yang tidak terkontaminasi, terdapat rentang konsentrasi yang didapat dari tubuh ikan (berat basah) yaitu dari 0,02- 2 mg/kg. Nilai ini dapat meningkat jika ikan tersebut berada pada air yang terkontaminasi oleh logam. Untuk melindungi kehidupan organisme akuatik, kadar Ni sebaiknya tidak melebihi 0.025 mg/L (Moore, 1991 dalam Effendi, 2003).

Agar tidak mencemari lingkungan, limbah yang akan dibuang kadar logamnya tidak boleh melewati batas kadar maksimum yang diperbolehkan oleh regulasi pemerintah (KEP-51/ MEN LH/10/1995 tentang Baku Mutu Limbah Cair bagi Kegiatan Industri), kadar maksimum Ni dalam limbah industri yang diperbolehkan adalah 2 mg/L.

2.1.2.3. Toksisitas Nikel dan Efeknya terhadap Biota Akuatik

Ketika konsentrasi nikel lebih tinggi dibandingkan logam yang lain, nikel dinyatakan sebagai logam beracun. Nikel termasuk unsur yang memiliki toksisitas rendah. Toksisitas nikel LC_{50} terhadap *Lemna minor* adalah 0,45 mg/Liter, nilai LC_{50} nikel terhadap *Daphnia magna* adalah 19,5 mg/Liter (Moore 1991, diacu dalam Effendi 2003).

Dampak limbah pertambangan nikel (Ni) yang mengandung Cu, nolin, dan garson dapat menyebabkan penurunan daya hidup dan depresi tingkat hormon testosteron ikan *Creek chub* dan *Pearl dace*. Kemampuan hidup berkurang dari 60% pada limbah yang mengandung Cu dan garson, juga terjadi penurunan bobot badan. *Effluent* pertambangan nikel juga banyak mengandung nikel, rubidium, strontium, lithium, selenium yang dapat berakumulasi dalam jaringan ikan (Dube *et al.* 2005, diacu dalam Jalius 2008). Nilai NOAEC pada ikan Rainbow trout *Oncorhynchus mykiss* untuk senyawa nikel terlarut adalah 0,056 mg/L (U.S Geological Survey, 1998)

2.1.2.4. Efek Toksisitas Logam Nikel terhadap Manusia

Pada konsentrasi toksik, nikel dapat meracuni darah, mengganggu sistem pernapasan, merusak jaringan, selaput lendir dan mengubah sistem sel dan kromosom. Oleh karena itu, sejak tahun 2006, masyarakat Uni Eropa telah mengusulkan ke WTO untuk menetapkan nikel sebagai *dangerous substances*. *International Agency for Research on Cancer of USA* menempatkan senyawaan nikel pada Grup I bahan karsinogen yang sangat berbahaya dan logam nikel tunggal pada Grup 2B (IARC,1990).

Penyakit yang paling sering ditimbulkan oleh nikel adalah dermatitis kontak alergi nikel, yang sering bersifat kronik dan residif karena sekali seseorang tersensitisasi oleh nikel, maka sepanjang hidupnya orang tersebut akan sensitif terhadap nikel dan tidak ada satupun area dari tubuh yang tidak rentan terhadap nikel. Dermatitis kontak nikel lebih sering dijumpai pada wanita dibandingkan pada pria, dapat dijumpai pada berbagai usia, tetapi lebih sering dijumpai pada beberapa kelompok pekerjaan, seperti penata rambut atau pekerja-pekerja industri dimana prevalensi dapat meningkat hingga 27-38% (Lu, 1995).

Resiko terjadinya kanker paru meningkat pada pekerja yang terpapar logam nikel. Beberapa peneliti menemukan bahwa terjadi

perubahan pada sistem pulmonari dan fibrosis pada pekerja yang menghirup debu nikel (IARC,1990).

2.2 Sedimen

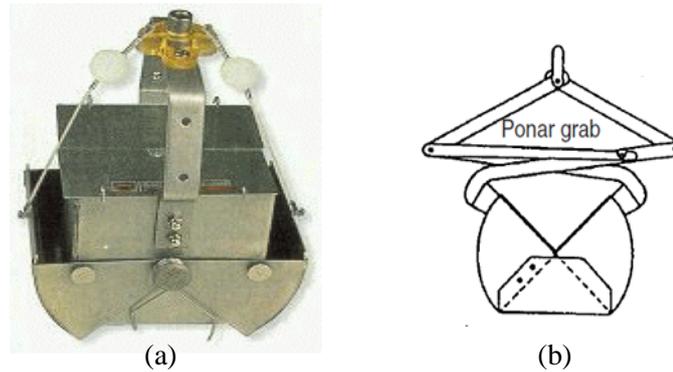
Sedimen adalah kumpulan fragmen tanah yang belum mengalami segmentasi atau proses diagenesa. Proses diagenesa adalah proses pembentukan batuan. Kemudian sedimentasi adalah proses pengendapan sedimen (Kusumadinata, 1979).

Pada prinsipnya, sedimen yang terbentuk melalui proses-proses sebagai berikut :

1. Proses-proses pelapukan batuan yang telah ada sebelumnya, baik oleh faktor-faktor fisik, kimia dan biologi
2. Proses-proses pengangkutan oleh media air, angin, es atau gletser dan gravitasi (longsoran)
3. Proses-proses pengendapan pada tempat-tempat yang lebih rendah (Bopp, F *et al*,1981).

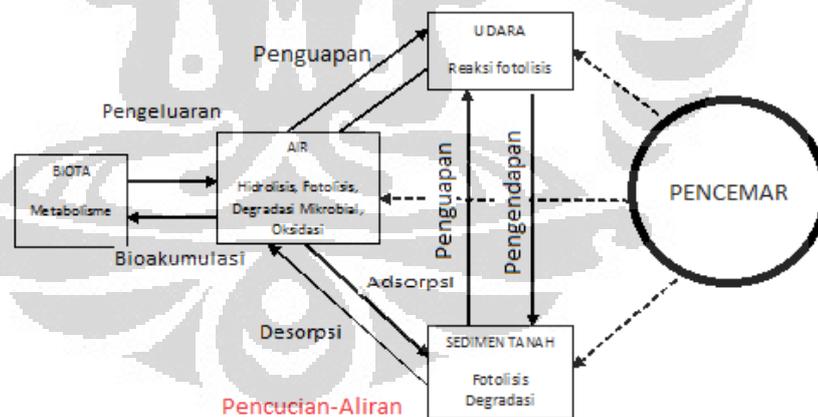
Sedimen berperan utama dalam pengangkutan bahan pencemar lingkungan dengan cara menyediakan permukaan penyerapan, bertindak sebagai penyangga dan sebagai pencuci zat pencemar. Dalam hal ini melibatkan air sebagai pembawa zat pencemar tersebut (Connell and Miller, 1995)

Dalam pengambilan sampel sedimen dapat digunakan alat seperti *Ekman grab sampler* atau *Petite Ponar grab* untuk mengambil sedimen hingga 15-20 cm. Diperkirakan bahwa material dalam sedimen tersebut mengandung zat pencemar yang dibawa oleh arus sungai. Telah dibuktikan bahwa partikel sedimen dan partikel liat yang ukurannya kurang dari 63 μ m dapat lebih banyak mengakumulasi zat-zat pencemar dibandingkan yang ukurannya lebih besar. Oleh karena itu, sedimen tersebut dapat dijadikan sebagai prioritas dalam melihat kualitas perairan (U.S.EPA, 2003).



Gambar 2.1. (a) dan (b) Ekman Grab Sampler dan Ponar Grab Sampler
Sumber : U.S.EPA Sediment Sampling, 2003

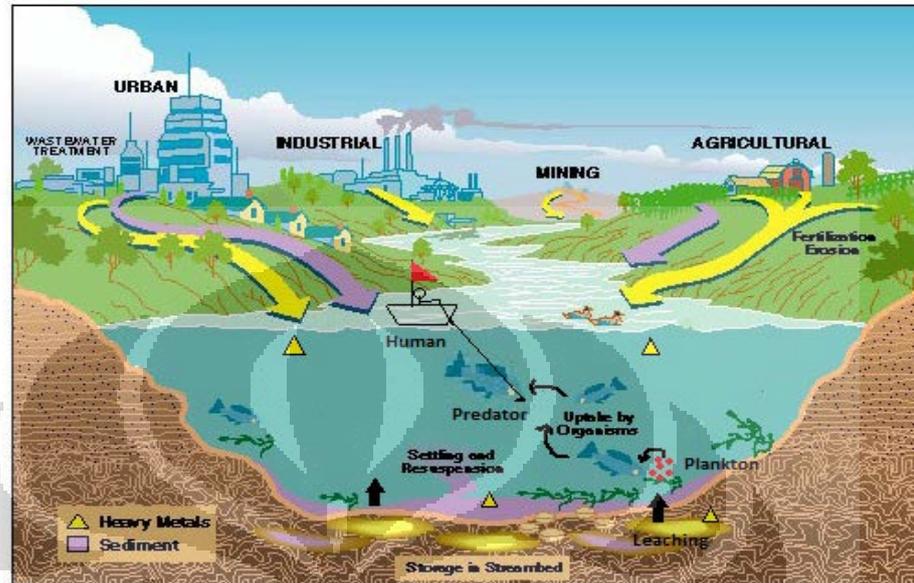
Material yang ada di udara maupun permukaan air akan mengalami proses evaporasi, radiasi ultra violet, teroksidasi, serta polimerisasi. Jika material ini tidak tersuspensi dalam perairan maka material tersebut akan saling berikatan satu sama lainnya sehingga akan mengendap ke sedimen. Besar kandungan logam berat yang mengendap di dasar perairan pada daerah yang memiliki arus tenang akan jauh lebih banyak jika dibandingkan perairan berarus kuat (Hutagalung 1994).



Gambar 2.2. Proses Pengangkutan dan Perubahan Bentuk untuk Pencemar
Sumber : Haque dkk 1980, dalam Connel dan Miller 1995

Pada saat buangan limbah industri yang mengandung logam berat masuk ke dalam suatu perairan maka akan terjadi proses pengendapan dalam sedimen, pengenceran dan dispersi, kemudian diserap oleh organisme yang hidup di perairan tersebut. Pengendapan logam berat di

suatu perairan terjadi karena adanya anion karbonat, hidroksil dan klorida (Hutagalung, 1984).



Gambar 2.3 Model Pencemaran Logam Kadmium dan Nikel di Lingkungan

Sumber : Garbarino, John.R., et.al (1995)

Konsentrasi logam berat kadmium dan nikel pada sedimen di muara secara alami dapat meningkat dengan meningkatnya limbah yang mengandung logam berat tersebut. Limbah lumpur di daerah timur dan barat *Hudson Shelf Valley*, misalnya, telah mengandung Pb, Cr, Cu, Ni dan Zn sebanyak sepuluh kali lipat dari nilai batas yang ditentukan. *The Chesapeake Bay* merupakan area terbesar kedua yang mengandung logam berat dalam sedimen (Kennish, 2000).

Konsentrasi logam berat kadmium dan nikel dalam sedimen yang tidak terkontaminasi dan terkontaminasi di beberapa negara ditunjukkan pada tabel 2.2 berikut :

Tabel 2.2. Konsentrasi Logam Kadmium dan Nikel Dalam Sedimen di Beberapa Negara

Sedimen	Kadmium (tidak terkontaminasi) ($\mu\text{g/g}$)	Kadmium (kontaminasi) ($\mu\text{g/g}$)	Nikel (tidak terkontaminasi) ($\mu\text{g/g}$)	Nikel (kontaminasi) ($\mu\text{g/g}$)
Firth of Clyde, Scotland	3.4	7	50	70
California Coast	0.33	66	9.7	130
Southwestern England	0.3	1.2	28	32

Sumber : Kennish, 2000

Berikut merupakan Nilai Baku Mutu logam yang terdapat di sedimen berdasarkan *Dutch Quality Standards for Metals in Sediments*

Tabel 2.3. Dutch Quality Standards for Metals in Sediments

Logam	Level Target	Level Limit	Level Tes	Level Interferensi	Level Bahaya
Nikel	35	35	45	210	200
Kadmium	0.8	2	7.5	12	30
Tembaga	35	35	90	190	400
Kromium	100	380	380	380	1000
Arsen	29	55	55	55	150

Sumber : IADC/CEDA 1997

Keterangan :

- a. Level target. Jika konsentrasi kontaminan yang ada pada sedimen memiliki nilai yang lebih kecil dari nilai level target, maka substansi yang ada pada sedimen tidak terlalu berbahaya bagi lingkungan.
- b. Level limit. Jika konsentrasi kontaminan yang ada di sedimen memiliki nilai maksimum yang dapat ditolerir bagi kesehatan manusia maupun ekosistem.

- c. Level tes. Jika konsentrasi kontaminan yang ada di sedimen berada pada kisaran nilai antara level limit dan test level, maka dikategorikan sebagai tercemar ringan.
- d. Level intervensi. Jika konsentrasi kontaminan yang ada di sedimen berada pada kisaran nilai antara level tes dan level intervensi, maka dikategorikan sebagai tercemar sedang.
- e. Level bahaya. Jika konsentrasi kontaminan (hanya untuk logam berat) berada pada nilai yang lebih besar dari baku mutu level bahaya maka dikategorikan sangat tercemar.

2.3 *Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP)*

Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) dibuat untuk menentukan mobilitas senyawa organik dan anorganik yang berada pada bentuk cair, limbah padat dan multifasa. TCLP adalah salah satu metode yang digunakan untuk menentukan konsentrasi kontaminasi pada tanah/sedimen. Uji TCLP digunakan sebagai uji resmi dalam PP 85/1999.

Prinsip TCLP adalah melarutkan kandungan logam dalam tanah atau padatan sedimen dengan cara ekstraksi. Dengan lamanya pemutaran sampel diharapkan partikel – partikel yang berada dalam sampel padat dapat larut dan bercampur secara homogen dengan pelarut yang telah dicampurkan. Cairan ekstraksi untuk prosedur pengujian yang dinyatakan dalam USEPA Metode 1311 adalah asam asetat glasial.

Komponen-komponen penting biogeokimia pada permukaan sedimen adalah Mn-oksida, Fe-oksida dan bahan-bahan organik. Tiap komponen akan berkumpul untuk mengikat logam. Sebagian besar logam dalam sedimen juga terikat dengan karbonat. Karbonat dapat menjadi adsorben penting untuk banyak logam saat benda organik dan Fe-Mn oksida sedikit terdapat pada sistem perairan. Pengasaman pada sedimen yang mengandung ikatan logam dengan karbonat diharapkan dapat melarutkan karbonat tersebut secara kuantitatif tanpa melarutkan senyawa organik, senyawa ferromangan oksihidrat maupun mineral aluminosilikat

secara signifikan. Secara umum digunakan sodium asetat atau buffer asam asetat pada pH 5 untuk ekstraksi pelepasan logam yang terikat pada karbonat.

Ion karbonat dapat berfungsi sebagai adsorben yang penting sebagai pengganti materi organik dan oksida Fe-Mn, ketika senyawa ini lebih sedikit berada di perairan. Perubahan pH dapat mempengaruhi kelarutan senyawa ini. Reaksi yang terjadi antara logam dengan karbonat adalah, sbb:



Sedangkan untuk pemisahan hasil ekstraksi dengan residu digunakan proses sentrifugasi. Cara pemisahan ini berdasarkan gaya sentrifugal yang diberikan pada partikel-partikel yang melayang sehingga partikel-partikel tersebut dapat dipaksa untuk bergerak ke dasar bejana dan mengendap, sehingga terjadi pemisahan antara partikel padat dan pelarutnya (Takarina, 1996).

2.4 Bioakumulasi

Bahan pencemar yang masuk ke dalam lingkungan perairan akan mengalami tiga macam proses akumulasi yaitu fisik, kimia dan biologis. Buangan limbah industri yang mengandung bahan berbahaya dengan toksisitas yang tinggi dan kemampuan biota untuk menimbun logam bahan pencemar mengakibatkan bahan pencemar langsung terakumulasi secara fisik dan kimia lalu mengendap di dasar laut. Melalui rantai makanan terjadi metabolisme bahan berbahaya secara biologis dan akhirnya akan mempengaruhi kesehatan manusia. Akumulasi melalui proses biologis inilah yang disebut dengan bioakumulasi (Hutagalung, 1984).

Lu (1995), logam berat masuk ke dalam jaringan tubuh makhluk hidup melalui beberapa jalan, yaitu: saluran pernafasan, pencernaan dan penetrasi melalui kulit. Di dalam tubuh hewan, logam berat akan diabsorpsi. Absorpsi merupakan proses perpindahan zat toksik dari tempat

pemejanaan atau tempat absorpsinya ke dalam sirkulasi darah. Di dalam darah zat toksik berikatan dengan protein darah yang kemudian didistribusikan ke seluruh jaringan tubuh. Absorpsi, distribusi dan ekskresi bahan pencemar tidak dapat terjadi tanpa transpor melintasi membran. Proses transportasi dapat berlangsung dengan 2 cara : transpor pasif (yaitu melalui proses difusi) dan transpor aktif (yaitu dengan sistem transpor khusus, dalam hal ini zat lazimnya terikat pada molekul pengemban).

a. Transpor pasif

Sebagian besar toksikan melewati membran sel secara difusi pasif sederhana. Laju difusi berhubungan dengan perbedaan kadar yang dibatasi oleh membran dan daya larut dalam lipid. Toksikan yang mudah mengion sulit menembus membran sel sebaliknya bentuk non ion mampu larut dalam lipid sehingga daya penetrasi membran sel nya tinggi.

b. Transpor aktif

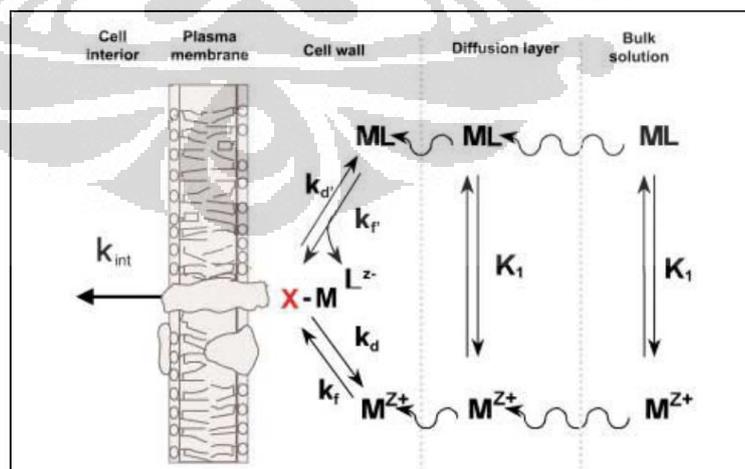
Peristiwa ini melibatkan pembentukan kompleks zat kimia dengan carrier makromolekul di satu sisi membran (Lu, 1995). Kompleks ini lalu berdifusi ke sisi lain, tempat zat kimia itu dilepaskan. Lalu, carrier akan kembali ke permukaan semula untuk melakukan transport selanjutnya. Struktur, konformasi, dan muatan mempengaruhi pengikatan dan afinitas zat kimia dengan situs carrier. Transpor aktif yang melibatkan carrier dapat memindahkan zat kimia melewati membran melawan perbedaan kadar atau jika molekul merupakan suatu ion maka melewati perbedaan muatan. Transpor aktif dengan carrier ini membutuhkan energi metabolisme.

Makromolekul dalam dinding sel bersifat porus dan mengandung gugus fungsional sederhana yang didominasi oleh grup oksigen sebagai donor elektron (-COH; -COOH; -P(O)(OH)₂). Pada pH netral gugus fungsional tersebut cenderung mengalami protonasi menghasilkan matriks hidrofilik bermuatan negatif sehingga ion logam dan bentuk kompleksnya dapat melewati membran plasma. Interaksi logam dengan sel mengikuti

beberapa langkah, yaitu : difusi logam dari larutan ke permukaan biologis, sorpsi (kompleksasi) logam pada sisi pengikat spesifik pada permukaan luar membran plasma dan pengambilan atau internalisasi logam yang diangkut sepanjang membran plasma.

Mekanisme interaksi logam dengan sel organisme pada proses bioakumulasi ditunjukkan pada Gambar 2.4. Interaksi ini dibuat dengan beberapa asumsi sederhana, yaitu :

1. Pengangkutan logam dalam larutan ke membran dan terjadi reaksi pengomplekan subsekuen pada permukaan. Dalam hal ini terjadi kesetimbangan antara logam dan larutan
2. Membran plasma adalah sisi utama bagi interaksi logam dengan organisme hidup dan interaksi ini terjadi melalui reaksi pertukaran ligan menghasilkan M-X-cell dengan konstanta kesetimbangan K_f atau K_f'
3. Respon biologis dalam bentuk pengambilan logam, nutrisi atau toksik tergantung pada konsentrasi M-X-cell
4. Variasi M-X-cell sebagai fungsi $[M^{2+}]$ dalam larutan mengikuti aturan *Langmuir-adsorption isotherm*
5. Selama paparan logam, sifat biologis permukaan tidak berubah. Dimana logam tidak menyebabkan perubahan sifat membran plasma.



Gambar 2.4. Konsep Model Interaksi Logam dengan Organisme

Sumber : Suseno, Heni (2007)

Niebor dan Richardson mengklasifikasikan logam Ni^{2+} dan Cd^{2+} ke dalam golongan logam kelas antara. Logam antara atau logam transisi yang memiliki sifat khusus sebagai logam pengganti untuk logam-logam atau ion-ion logam dari kelas A dan kelas B. Logam kelas B merupakan logam-logam yang dengan mudah mengalami reaksi kimia bila bertemu dengan unsur nitrogen atau belerang.

Tabel 2.4. Penggolongan Ion-Ion Logam Berdasarkan Toksisitas

Kelas A	Kelas Antara	Kelas B
Ca^{2+}	Cr^{2+}	Hg^{2+}
Mg^{2+}	Ni^{2+}	Pb^{4+}
Ba^{2+}	As^{3+}	Cu^{+}
Be^{2+}	Mn^{2+}	Tl^{+}
Al^{3+}	Cd^{2+}	Ag^{+}

Nikel dan kadmium merupakan ion logam kelas antara yang dapat berikatan dengan kelompok SH (misalnya sistein) dan kelompok yang mengandung nitrogen (misalnya lisin dan histidin imidazol) pada enzim. Ion-ion pada kelas ini umumnya dapat mengganti ion-ion esensial dalam tubuh misalnya Zn pada metaloenzim yang menyebabkan enzim tidak aktif. Selain itu, ion-ion ini dapat membentuk ion organometalik yang larut dalam lemak, yang mampu menembus membran biologis dan berakumulasi di dalam sel dan organel (Campbell,2002).



Gambar 2.5. Model Interaksi Logam dengan Sistein

Sumber : Modifikasi Hill 1984 dalam Darmono 1995

Setelah toksikan melewati membran sel, toksikan lalu didistribusi dengan cepat ke seluruh tubuh biota air. Distribusi toksikan bergantung pada bentuk konformasinya yang memiliki organ target tertentu. Toksikan logam dalam bentuk organik mampu berakumulasi dalam jaringan-jaringan lemak. Sedangkan logam dalam bentuk ion lebih dapat diekskresi keluar tubuh. Ion Cd^{2+} dan Ni^{2+} bersifat lipofilik dan cepat terabsorpsi dari air melalui insang dan masuk kedalam plasma darah selanjutnya diikat oleh sel darah merah (Campbell,2002).

2.5 OECD (*Organisation For Economic Co-Operation and Development*) Guideline 305

OECD Guideline adalah kumpulan metode internasional yang digunakan oleh pemerintah, industri dan laboratorium untuk menentukan keamanan suatu bahan kimia dan cara preparasinya termasuk pestisida dan industri kimia. Dilakukan tes secara fisik dan kimia pada suatu bahan kimia, efeknya pada manusia dan lingkungan serta degradasi dan akumulasinya di lingkungan.

OECD Guideline 305 menjelaskan prosedur untuk melihat potensi biokonsentrasi dari suatu substansi pada ikan dibawah pengaturan kondisi. Pengujian terdiri dari dua fasa : exposure (paparan) and post-exposure (depurasi). Selama masa paparan, beberapa kelompok ikan dalam satu spesies yang sama, secara terpisah diberi paparan suatu substansi. Kemudian mereka dipindahkan ke dalam satu medium yang terbebas dari substansi tersebut untuk masa depurasi.

Informasi lain yang dibutuhkan adalah data toksisitas untuk spesies ikan yang digunakan selama pengujian, terutama data LC_{50} . Metode analisa, akurasi, presisi dan sensitifitas untuk kuantifikasi substansi pada larutan uji dan material biologi harus tersedia, bersamaan dengan cara preparasi dan sumber nya. Analisis deteksi limit pada substansi yang akan diuji baik air dan jaringan pada ikan harus diketahui.

Untuk mengetahui kelayakan ikan uji yang akan digunakan, perlu dilakukan pengujian sebagai berikut :

- variasi temperatur harus kurang dari $\pm 2^{\circ}\text{C}$
- konsentrasi oksigen terlarut tidak boleh dibawah 60 %
- konsentrasi dari substansi logam yang diamati dijaga sekitar $\pm 20\%$ dari rata-rata pengukuran selama penyerapan
- kematian atau efek lain dari ikan kontrol dan ikan yang diberi perlakuan kurang dari 10% pada akhir pengujian; dimana pengujian dilakukan selama lebih dari satu minggu atau satu bulan, kematian atau efek lain dari kontrol dan ikan yang diberi perlakuan harus kurang dari 5 % per bulan dan tidak mencapai 30 %.

Penggunaan alat harus diperhatikan untuk menghindari kontaminasi pada ikan. Air yang digunakan untuk pengujian pun harus bebas dari kontaminasi dan berasal dari sumber yang sama. Selain itu, air tersebut harus dapat mendukung kehidupan spesies ikan yang digunakan selama aklimatisasi dan selama masa pengujian tanpa menunjukkan adanya ketidaknormalan.

Tabel 2.5. Konsentrasi Maksimum Parameter Bahan Kimia dalam Air Uji Ikan Air Tawar dan Ikan Laut

Substance	Limit concentration
Particulate matter	5 mg/l
Total organic carbon	2 mg/l
Un-ionised ammonia	1 $\mu\text{g/l}$
Residual chlorine	10 $\mu\text{g/l}$
Total organophosphorous pesticides	50 ng/l
Total organochlorine pesticides plus polychlorinated biphenyls	50 ng/l
Total organic chlorine	25 ng/l
Aluminium	1 $\mu\text{g/l}$
Arsenic	1 $\mu\text{g/l}$
Chromium	1 $\mu\text{g/l}$
Cobalt	1 $\mu\text{g/l}$
Copper	1 $\mu\text{g/l}$
Iron	1 $\mu\text{g/l}$
Lead	1 $\mu\text{g/l}$
Nickel	1 $\mu\text{g/l}$
Zinc	1 $\mu\text{g/l}$
Cadmium	1 $\mu\text{g/l}$
Mercury	100 ng/l
Silver	100 ng/l
	100 ng/l

Air yang digunakan di kontrol pH, DO dan suhu nya, untuk ikan laut, dikontrol salinitasnya. Parameter lain seperti hardness, TSS (*Total Suspended Solid*) , TOC (*Total Organic Carbon*), amonia, nitrit, serta alkalinitas perlu dianalisa juga. Parameter penting lainnya yang mendukung kehidupan ikan dapat dilihat pada Tabel 2.4.

Kualitas air yang digunakan harus konstan selama masa pengujian. Nilai pH harus berkisar antara 6,0 - 8,5, selama pengujian rentang perubahan berkisar $\pm 0,5$ unit pH.

Kriteria penting dalam pemilihan spesies adalah bahwa mereka sudah tersedia, dapat diperoleh dalam berbagai ukuran, mudah digunakan dan dapat dipelihara di laboratorium. Kriteria lain untuk memilih jenis ikan adalah komersial, kepentingan ekologi sama dengan perbandingan sensitifitasnya, penggunaannya dalam pengujian terdahulu telah berhasil dilakukan, dll. Spesies biota uji yang disarankan diberikan dalam Tabel 2.6. Spesies lain dapat digunakan tetapi prosedur tes mungkin harus disesuaikan untuk memberikan kondisi uji yang sesuai. Dasar pemikiran untuk pemilihan spesies dan metode eksperimen harus dilaporkan dalam kasus ini.

Tabel 2.6. Species biota uji yang dapat digunakan (*OECD Guideline 305*)

Recommended species	Recommended range of test temperature (°C)	Recommended total length of test animal (cm)
<u>Danio rerio</u> [®] (Teleostei, Cyprinidae) (Hamilton-Buchanan) Zebra-fish	20 - 25	3.0 \pm 0.5
<u>Pimephales promelas</u> (Teleostei, Cyprinidae) (Rafinesque) Fathead minnow	20 - 25	5.0 \pm 2.0
<u>Cyprinus carpio</u> (Teleostei, Cyprinidae) (Linnaeus) Common carp	20 - 25	5.0 \pm 3.0
<u>Oryzias latipes</u> (Teleostei, Poeciliidae) (Temminck and Schlegel) Ricefish	20 - 25	4.0 \pm 1.0
<u>Poecilia reticulata</u> (Teleostei, Poeciliidae) (Peters) Guppy	20 - 25	3.0 \pm 1.0
<u>Lepomis macrochirus</u> (Teleostei, Centrarchidae) (Rafinesque) Bluegill	20 - 25	5.0 \pm 2.0
<u>Oncorhynchus mykiss</u> (Teleostei, Salmonidae) (Walbaum) Rainbow trout	13 - 17	8.0 \pm 4.0
<u>Gasterosteus aculeatus</u> (Teleostei, Gasterosteidae) (Linnaeus) Three-spined stickleback	18 - 20	3.0 \pm 1.0

Pada saat pengujian, ikan yang digunakan harus seragam ukuran dan beratnya, serta harus berasal dari tempat yang sama dengan umur yang sama. Biota uji yang direkomendasikan oleh OECD *Guideline* 305 dapat dilihat pada tabel di atas.

2.6 Biota Uji

Untuk mengetahui tingkat pencemaran di suatu daerah dapat digunakan bioindikator berupa organisme tertentu yang khas, yang dapat mengakumulasi bahan-bahan pencemar yang ada, sehingga dapat mewakili keadaan di dalam lingkungan hidupnya. Di dalam air bioindikator yang dapat digunakan ikan, Crustacea (kepiting, udang dan hewan bemas lainnya) dan beberapa jenis biota lainnya (OECD 305).

Biota uji digunakan untuk melihat adanya respon, apakah menimbulkan suatu efek racun atau kerusakan biologis setelah penambahan zat toksik. Biota uji yang populer digunakan adalah ikan karena sebagian besar memiliki sensitifitas yang tinggi terhadap toksikan, serta memiliki nilai ekonomis. Invertebrata dan alga juga direkomendasikan sebagai biota uji karena sensitifitasnya terhadap toksikan dan posisinya dalam rantai makanan. Urutan sensitifitas biota uji adalah alga, mikrokrustasea, makrokrustasea, moluska, dan ikan.

2.5.1 Ikan *Cyprinus carpio* (Linnaeus)

Ikan mas merupakan salah satu dari ikan telestoi yang biasa dikonsumsi oleh manusia. Adapun aturan penamaan ikan mas menurut binomial nomenclatur adalah :

Tabel 2.7 Ikan *Cyprinus carpio* (Linnaeus)

Phylum	Chordata
Kelas	Pisces
Ordo	Cyprinoformes
Familia	Cyprinidae
Genus	Cyprinus
Spesies	<i>Cyprinus carpio</i> Linnaeus

Sumber : Menegristek Bidang Pendayagunaan dan Pemasyarakatan Ilmu Pengetahuan dan Teknologi

Ikan mas merupakan ikan yang hidup berkelompok, kadang-kadang ditemukan dalam kawanan kecil, tetapi ikan mas yang masih muda dan yang sudah sangat tua kadang-kadang ditemukan menyendiri. Pembudidayaan ikan mas di Indonesia dapat ditemui di Jawa dan Sumatera dalam bentuk empang, balong maupun keramba terapung yang diletakkan di danau atau waduk besar. Ikan mas dipilih sebagai hewan uji karena memiliki sensitifitas yang cukup tinggi terhadap toksikan, mudah diperoleh diberbagai tempat, memiliki nilai ekonomis.

2.7 Atomic Absorption Spectrometry (AAS)

Atomic Absorption Spectrometry dikenal pula dengan nama Spektrometri Serapan Atom (SSA). Spektrometri merupakan suatu metode analisis kuantitatif yang pengukurannya berdasarkan banyaknya radiasi yang dihasilkan atau yang diserap oleh spesi atom atau molekul analit. Salah satu bagian dari spektrometri ialah *Atomic Absorption Spectrometry* (AAS), merupakan metode analisis unsur secara kuantitatif yang pengukurannya berdasarkan penyerapan cahaya dengan panjang gelombang tertentu oleh atom logam dalam keadaan bebas (Skoog *et. al.*, 2000).

Suatu atom dalam keadaan bebas dan memiliki tingkat energi dasar (ground state) dapat mengabsorpsi energi cahaya untuk menaikkan

elektronnya ke keadaan tereksitasi (excited state). Besarnya energi yang diabsorb sebanding dengan bilangan gelombang atau frekuensi foton yang dipancarkan. Setiap atom memiliki bilangan gelombang spesifik, sifat inilah yang dijadikan dasar dalam analisa sampel dengan metode AAS.

Secara prinsip, peralatan pada AAS sama dengan peralatan spektrofotometer lain seperti UV-Vis, beberapa hal khusus yang membedakan AAS dengan spektrofotometer lain adalah sebagai berikut:

1. Sumber sinar pada AAS adalah sumber sinar spesifik dari tiap unsur yang dipancarkan melalui Hollow Cathode Lamp (HCL) dari unsur yang akan dianalisis.
2. AAS memiliki atomizer unit yang berfungsi untuk mengatomisasi sampel yang akan dianalisis, pada spektrofotometer jenis lain kedudukannya diisi oleh kuvet.
3. Monokromator pada AAS berfungsi untuk memilah panjang gelombang yang dari nyala pembakar, bukan memonokromatiskan sinar dari sumber cahaya seperti pada spektrofotometer jenis lain.

Analisis kuantitatif suatu unsur dengan AAS dapat dilakukan dengan terlebih dahulu membuat kurva kalibrasi absorbansi unsur pada berbagai konsentrasi. Absorbansi unsur pada AAS mengikuti hukum Lambert-Beer dimana absorbansi berbanding lurus dengan konsentrasi. Setelah kurva kalibrasi didapat, barulah sampel yang akan dianalisis ditentukan kadar suatu unsur yang terkandung didalamnya.

Apabila cahaya dengan panjang gelombang tertentu dilewatkan pada suatu sel yang mengandung atom-atom bebas yang bersangkutan maka sebagian cahaya tersebut akan diserap dan intensitas penyerapan akan berbanding lurus dengan banyaknya atom bebas logam yang berada dalam sel. Hubungan antara absorbansi dengan konsentrasi diturunkan dari:

1. Hukum Lambert : Bila suatu sumber sinar monokromatik melewati medium transparan, maka intensitas sinar yang

diteruskan berkurang dengan bertambahnya ketebalan medium yang mengabsorpsi.

2. Hukum Beer : Intensitas sinar yang diteruskan berkurang secara eksponensial dengan bertambahnya konsentrasi spesi yang menyerap sinar tersebut.

Dari kedua hukum tersebut diperoleh suatu persamaan:

$$I_t = I_0 \cdot e^{-(\epsilon bc)}, \text{ atau}$$

$$A = - \text{Log } I_t/I_0 = \epsilon bc$$

Dimana : I_0 = Intensitas sumber sinar

I_t = Intensitas sinar yang diteruskan

ϵ = Absorptivitas molar

b = Panjang medium

c = Konsentrasi atom-atom yang menyerap sinar

A = Absorbansi

Dari persamaan di atas, dapat disimpulkan bahwa absorbansi cahaya berbanding lurus dengan konsentrasi atom (Day & Underwood, 1989).

BAB 3

METODE PENELITIAN

3.1 Lokasi dan Waktu Pelaksanaan Penelitian

Sebelum melakukan penelitian di laboratorium, dilakukan terlebih dahulu pengambilan sampel sedimen di perairan Teluk Jakarta, Jakarta Utara pada tanggal 11 Februari 2012. Selanjutnya dilakukan preparasi sedimen serta pembiakan ikan *Cyprinus carpio* yang dilaksanakan di Laboratorium Biokimia Departemen Kimia FMIPA UI sedangkan analisis menggunakan *Atomic Absorption Spectrometry* (AAS) dilakukan di Laboratorium Instrumen Departemen Kimia FMIPA UI.

3.2 Alat dan Bahan

3.2.1 Alat

3.2.1.1 Alat untuk pengambilan sampel sedimen

Petite Ponar Peterson Grab, Cooler box + es, Refraktometer, Termometer, Alat *Global Positioning System* (GPS), ember kecil, tempat sampel (wadah plastik bebas kontaminan), indikator pH universal

3.2.1.2 Alat untuk percobaan di Laboratorium

Akuarium sebanyak 5 buah ukuran 60x35x30 cm untuk tempat pengkondisian ikan, aerator, selang kecil, serokan ikan. Alat uji yang digunakan untuk karakterisasi pada penelitian ini adalah *Atomic Absorption Spectrometry* (AAS) (shimadzu). Alat-alat lain yang dibutuhkan dalam percobaan ini adalah, sebagai berikut :

- Oven,
- Hot Plate,
- Timbangan analitik (ketelitian $\pm 0,0001$ g)

- Mortar + alu,
- Gelas ukur 50 mL; 100 mL,
- Pipet volumetri 1 mL; 2 mL; 3 mL; 4 mL; 5 mL; dan 10 mL
- Pipet ukur 5 mL; dan 10 mL.
- Erlenmeyer 250 mL
- Gelas piala 100 mL; 250 mL; dan 500 mL
- Labu ukur 50 mL; 100 mL; dan 1000 mL
- Corong
- Kaca arloji
- Batang pengaduk
- *Spatula*
- Botol gelas atau polietilen bertutup

3.2.2 Bahan

3.2.2.1 Biologi

Pada percobaan ini biota uji yang digunakan adalah Ikan *Cyprinus carpio* yang berumur sekitar 2 bulan dan berukuran 5,0 cm ± 1,0 cm sebanyak 100 ekor.

3.2.2.2 Kimia

Adapun bahan-bahan kimia yang digunakan dalam percobaan ini adalah, sebagai berikut :

- Larutan induk Cd, Ni, Pb, Cr dan As 1000,0 µg/mL
- Asam nitrat p.a, HNO₃ pekat (65%)
- Asam nitrat p.a, HNO₃ 1,0 N
- Asam nitrat, HNO₃ 10%
- Hidrogen Peroksida, H₂O₂ (30%)

- Asam klorida (HCl) pekat (65 %)
- Natrium Hidroksida (NaOH)
- Asam Asetat Glasial ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OOH}$)
- Air suling yang bebas bahan analit atau mengandung logam (Ni atau Cd) dengan kadar lebih rendah dari batas deteksi dan daya hantar listrik (DHL) $< 2,0 \mu\text{S/cm}$
- Kertas saring

3.3 Prosedur Kerja

3.3.1 Proses Sampling

3.3.1.1 Pengambilan Sampel Sedimen

Pengambilan sampel sedimen dilakukan berdasarkan prosedur USEPA-600, sbb :

- Pengambilan sampel dilakukan pada tiga titik di perairan Muara Angke, Jakarta Utara dimana antara titik yang satu dengan titik yang lain berjarak $\pm 1,0$ km.
- Sedimen sampel didinginkan dalam cooler box yang berisi "dry ice" bersuhu 4^0C dengan kontainer sampel sedimen menggunakan plastik bebas kontaminan.
- Dilakukan pengukuran terhadap temperatur, pH dan kadar garam.
- Dilakukan pengumpulan data mengenai koordinat lokasi, waktu pengambilan sampel, cuaca pada saat sampling, dan warna sedimen.

3.3.1.2 Pengawetan Sampel Sedimen

Sampel sedimen yang telah diambil sesuai metode sediment sampling USEPA-600 dipisahkan dari benda – benda asing, kemudian dikering pada

suhu ruang dan digerus sampai homogen. Setelah homogen sampel uji disimpan dalam plastik bebas kontaminan.

3.3.2 Preparasi Bahan Kimia

3.3.2.1 Pembuatan asam nitrat (HNO_3) 1,0 N

Berdasarkan SNI No. 06-6992.4-2004 dan No. 06-6992.6-2004, prosedur pembuatan HNO_3 1,0 N adalah 68,8 mL HNO_3 (65%) dipipet ke dalam labu ukur 1000 mL yang telah berisi 250,0 mL air suling, lalu ditepatkan menjadi 1000,0 mL.

3.3.2.2 Pembuatan larutan baku logam Cd dan Ni 100,0 $\mu\text{g}/\text{mL}$

Berdasarkan SNI No. 06-6992.4-2004 dan No. 06-6992.6-2004, prosedur pembuatan larutan baku logam Cd dan Ni dengan kadar 100,0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ini adalah 10,0 mL larutan induk logam (larutan dengan kadar 1000,0 $\mu\text{g}/\text{mL}$) diencerkan dengan asam nitrat, HNO_3 1,0 N di dalam labu ukur 100 mL

3.3.2.3 Pembuatan larutan baku logam Cd dan Ni 10,0 $\mu\text{g}/\text{mL}$

Berdasarkan SNI No. 06-6992.4-2004 dan No. 06-6992.6-2004, prosedur pembuatan larutan baku logam dengan kadar 10,0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ini adalah 10,0 mL larutan baku logam (larutan dengan kadar 100,0 $\mu\text{g}/\text{mL}$) diencerkan dengan asam nitrat, HNO_3 1,0 N di dalam labu ukur 100 mL

3.3.2.4 Pembuatan larutan kerja logam Ni dan Cd

Berdasarkan SNI No. 06-6992.4-2004 dan No. 06-6992.6-2004, larutan kerja merupakan pengenceran larutan baku logam (larutan dengan kadar 10,0 $\mu\text{g}/\text{mL}$) dengan menggunakan asam nitrat, HNO_3 1,0 N. Kadar larutan logam Ni dan Cd yang dibuat berturut-turut adalah 0,0 $\mu\text{g}/\text{mL}$; 0,2

$\mu\text{g/mL}$; 0,4 $\mu\text{g/mL}$; 0,6 $\mu\text{g/mL}$; 0,8 $\mu\text{g/mL}$; dan 1,0 $\mu\text{g/mL}$. Pembuatan larutan kerja adalah sebanyak 0,0 mL; 1,0 mL; 2,0 mL; 3,0 mL; 4,0 mL; 5,0 mL larutan baku logam 10,0 $\mu\text{g/mL}$ diencerkan dengan menggunakan asam nitrat, HNO_3 1,0 N di dalam labu ukur 50 mL.

3.3.2.5 Pembuatan larutan Fraksi I (pH 3)

Berdasarkan USEPA TCLP, prosedur pembuatan larutan ekstraksi untuk Fraksi I (pH 3) adalah sebanyak 5,7 mL asam asetat glasial dengan air demin diencerkan hingga volumenya mencapai 1000,0 mL. Jika prosedur dilakukan dengan baik, pH larutan akan berkisar pada $2,9 \pm 0,05$

3.3.2.6 Pembuatan larutan Fraksi II (pH 5)

Berdasarkan USEPA TCLP, pembuatan larutan ekstraksi untuk Fraksi II (pH 5) adalah sebanyak 5,7 mL asam asetat glasial di dalam 500,0 mL air demin ditambahkan 64,3 mL NaOH 1 N dan diencerkan hingga volumenya mencapai 1000,0 mL. Jika prosedur dilakukan dengan baik, pH larutan akan berkisar pada $4,9 \pm 0,05$

3.3.2.7 Pembuatan Larutan Fraksi III (pH 7)

Larutan yang digunakan adalah larutan Demin dengan pH 7.

3.3.3 Persiapan Pengujian

3.3.3.1 Verifikasi Metode Analisa pada *Atomic Absorption Spectrometry* (AAS)

Berdasarkan SNI No 06-6992.4-2004 dan 06-6992.6-2004, sebelum dilakukan pengujian kadar logam berat Cd dan Ni dengan *Atomic Absorption Spectrometry* (AAS), perlu dilakukan verifikasi metode analisa. Verifikasi metode bertujuan untuk menguji kelayakan metode agar dapat digunakan

dalam pengujian. Verifikasi metode meliputi pembuatan kurva kalibrasi, penentuan batas deteksi alat dan zat (LOD), dan batas kuantisasi (LOQ).

3.3.3.2 Kurva Kalibrasi

Kurva kalibrasi merupakan grafik yang menyatakan hubungan antara kadar larutan kerja dengan hasil pembacaan absorbansi yang merupakan garis lurus. Pada prinsipnya, kurva kalibrasi dicari dengan mengukur berbagai konsentrasi larutan standar logam – logam yang akan dianalisa, masing – masing larutan standar diukur dengan *Atomic Absorption Spectrometry* (AAS) pada panjang gelombang optimal sesuai dengan larutan standar yang diukur (λ_{\max} Cd: 228,8 nm; λ_{\max} Ni: 232,0 nm). Kurva kalibrasi dibuat dengan mengalurkan antara konsentrasi dengan absorbansi yang diperoleh dan ditentukan persamaan garisnya. Linearitas kurva kalibrasi diupayakan mendekati nilai (R) > 0,99.

3.3.3.3 Penentuan Limit Deteksi (LOD) dan Limit Kuantifikasi (LOQ)

Limit deteksi dilakukan dengan mengukur berbagai konsentrasi larutan standar masing – masing logam Cd dan Ni sampai konsentrasi terkecil. Perhitungan limit deteksi dan limit kuantifikasi dilakukan dengan rumus berikut :

$$S_y = \sqrt{\sum (y - y')^2 / n - 2}$$

$$\text{LOD} = 3 * S_y / b$$

$$\text{LOQ} = 10 * S_y / b$$

3.3.4 Preparasi Sedimen

3.3.4.1 Sedimen

Sampel sedimen kemudian dibagi menjadi empat bagian yang masing-masing mendapat perlakuan, sebagai berikut :

1. Destruksi total, sampel sedimen diekstraksi dengan menggunakan asam pekat HNO_3 dan HCl untuk menentukan kandungan total logam Ni dan Cd.
2. Fraksi Asam I, sampel sedimen diekstraksi dengan menggunakan asam asetat pH 5 yang berasal dari pengenceran asam asetat glasial
3. Fraksi Asam II, sampel sedimen diekstraksi dengan menggunakan asam asetat pH 3 yang berasal dari pengenceran asam asetat glasial
4. Fraksi III, sampel sedimen diekstraksi dengan larutan pH 7 menggunakan air demin.

Filtrat dari masing-masing sampel sedimen yang telah diberi perlakuan siap diukur ke dalam *Atomic Absorption Spectrometry* (AAS). Analisa dilakukan dengan mengukur absorbansi masing – masing logam (Cd, Ni) pada larutan untuk kemudian dicari konsentrasinya melalui perhitungan dengan menggunakan kurva kalibrasi. (Skema 1)

3.3.5 Preparasi Biota Uji

3.3.5.1 Aklimatisasi

Berdasarkan prosedur dari OECD *Guideline* 305, sebelum dilakukan suatu pengujian atau mengkarakterisasikan potensial biokonsentrasi dari suatu substansi pada biota uji seperti ikan, perlu dilakukan suatu pengkondisian (aklimatisasi) pada biota uji tersebut agar didapatkan hasil pengukuran yang valid. Untuk itu perlu diperhatikan hal-hal, sbb :

- Ikan *Cyprinus carpio*

Ikan yang digunakan = 12 ekor ikan
 Usia = ± 2 bulan
 Ukuran = $5,0 \text{ cm} \pm 1,0 \text{ cm}$
 Berat rata-rata ikan = $\pm 4,0$ gram

Ikan tersebut dimasukkan ke dalam akuarium persegi berukuran $60 \times 35 \times 30$ cm. Akuarium diisi dengan air yang telah diaerasi dan telah dicek nilai *Dissolve Oxygen* nya (DO) dengan menggunakan alat deometer.

- Kepadatan Ikan adalah $1,0$ gram ikan/ $0,5$ Liter larutan uji (Hutagalung, 1997), maka kepadatan ikan adalah :

$$12 \text{ ekor} \times 4,0 \text{ gram} \times 0,5 \text{ Liter} = 24,0 \text{ Liter}$$

- Pemberian makan
 Jumlah makanan adalah 1% dari biomass total ikan (Hutagalung, 1997), maka makanan ikan yang diberikan setiap harinya adalah :

$$1\% \text{ dari } 12 \times 4,0 \text{ gram} \text{ yaitu } 0,48 \text{ gram}$$

Pada proses pengkondisian ikan (aklimatisasi), ikan tersebut diberi makan selama satu hari sekali dan dilakukan pengamatan selama 4 hari. Bila ada ikan yang mati diambil dengan saringan ikan. Bila ikan yang mati selama 4 hari lebih dari 10% maka semua ikan harus diganti dan dilakukan pengkondisian ulang dengan ikan lain.

3.3.5.2 Uji Validitas Ikan

Untuk mengetahui valid tidaknya pengkondisian ikan, perlu dilakukan pengujian sebagai berikut :

- variasi temperatur harus kurang dari $\pm 2^\circ\text{C}$
- konsentrasi oksigen terlarut tidak boleh dibawah 60%

- konsentrasi dari substansi logam yang diamati dijaga sekitar \pm 20% dari rata-rata pengukuran selama penyerapan
- kematian atau efek lain dari ikan kontrol dan ikan yang diberi perlakuan kurang dari 10% pada akhir pengujian; dimana pengujian dilakukan selama lebih dari satu minggu atau satu bulan, kematian atau efek lain dari kontrol dan ikan yang diberi perlakuan harus kurang dari 5 % per bulan dan tidak mencapai 30 %.

3.4 Prosedur Pengamatan

3.4.1 Uji Bioakumulasi

Dalam uji bioakumulasi berdasarkan OECD *Guideline* 305, dilakukan variasi pengujian menggunakan kontrol, studi bioakumulasi dilakukan dengan cara membuat toksikan berdasarkan kadar NOAEC logam berat Ni, Cd, Pb, Cr dan As. Lama pengujian adalah 28 hari, dilakukan pengamatan bioakumulasi pada hari ke-7, 14, 21 dan 28. Pada hari tersebut, sampel ikan diambil dan dagingnya didestruksi menggunakan HNO_3 dan H_2O_2 berdasarkan USGS Method B-9001-95, *Preparation Procedure for Aquatic Biological Material Determined for Trace Metals* kemudian dilakukan pengukuran kadar logam Cd dan Ni menggunakan *Atomic Absorption Spectrometry* (AAS). (Skema 2)

3.5 Prosedur Pengukuran

3.5.1 Penentuan Kadar Logam Cd, Ni dalam Sedimen

Berdasarkan *Aqua regia Digestion Method* (ISO 11466), sampel sedimen yang sudah dihomogenkan ditimbang sebanyak \pm 1,0 g kemudian ditambahkan 1 : 3 asam nitrat, HNO_3 pekat dan asam klorida, HCl pekat sebanyak 24,0 mL kemudian didiamkan selama satu malam. Setelah itu, sedimen dalam larutan aqua regia dipanaskan pada suhu 105°C sampai

dengan 120°C hingga volumenya $\pm 15,0$ mL; setelah itu larutan didinginkan lalu disaring dengan kertas saring. Tempatkan filtrat contoh uji pada labu ukur 50 mL dan tambahkan larutan HNO_3 1 N sampai tanda tera. Dilakukan pengukuran kadar logam Cd dan Ni menggunakan *Atomic Absorption Spectrometry* (AAS). (Skema 3)

3.5.2 Penentuan Kadar Logam pada Ekstraksi Sedimen pH 3, pH 5 dan pH 7

Ekstraksi sedimen menggunakan asam lemah dilakukan berdasarkan USEPA TCLP yang dimodifikasi. Pada awalnya dibuat larutan ekstraksi pH 3, pH 5 dan pH 7, kemudian fasa padat dari sampel sedimen disaring hingga ukuran diameter partikelnya mendekati ± 1 mm atau kurang, selanjutnya 1,0 gram sedimen tersebut dipindahkan ke dalam tabung sentrifuge dan ditambahkan 5,0 mL larutan ekstraksi, didiamkan setengah jam lalu dikocok selama 30 detik. Kemudian, didiamkan semalam pada suhu kamar. Tabung disentrifuge selama 30 menit dengan kecepatan 3000 rpm. Larutan kemudian didekantasi dan diencerkan pada labu 25,0 mL dengan larutan HNO_3 1 N. Dilakukan pengukuran kadar logam Cd dan Ni menggunakan *Atomic Absorption Spectrometry* (AAS). (Skema 4)

3.5.3 Penentuan kadar Cd, Ni dalam tubuh ikan

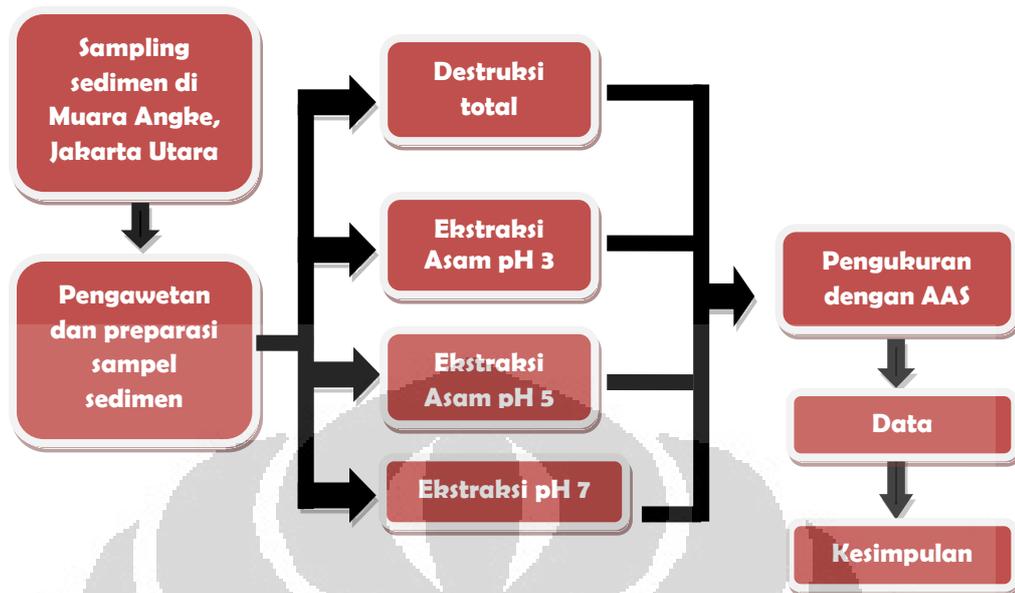
Berdasarkan USGS Method B-9001-95, *Preparation Procedure for Aquatic Biological Material Determined for Trace Metals*, sampel ikan diambil bagian dagingnya kemudian dioven pada suhu 80°C - 90°C hingga berat konstan. Daging ikan yang kering digerus sampai halus, ditimbang kemudian diletakkan dalam beaker 100 mL. Tambahkan 10,0 mL asam nitrat, HNO_3 pekat kemudian dipanaskan pada suhu 105°C sampai dengan 120°C hingga volumenya $\pm 10,0$ mL; setelah itu ditambahkan H_2O_2 sebanyak 2,0 mL sampai timbul asap putih dan larutan contoh uji menjadi jernih. Setelah timbul asap putih, pemanasan dilanjutkan selama ± 30 menit hingga larutan

< 10,0 mL. Dinginkan contoh uji lalu saring dengan kertas saring. Tempatkan filtrat contoh uji pada labu ukur 10 mL dan tambahkan HNO₃ 1,0 N sampai tanda tera. Dilakukan pengukuran kadar logam Cd dan Ni menggunakan *Atomic Absorption Spectrometry* (AAS). (Skema 5)

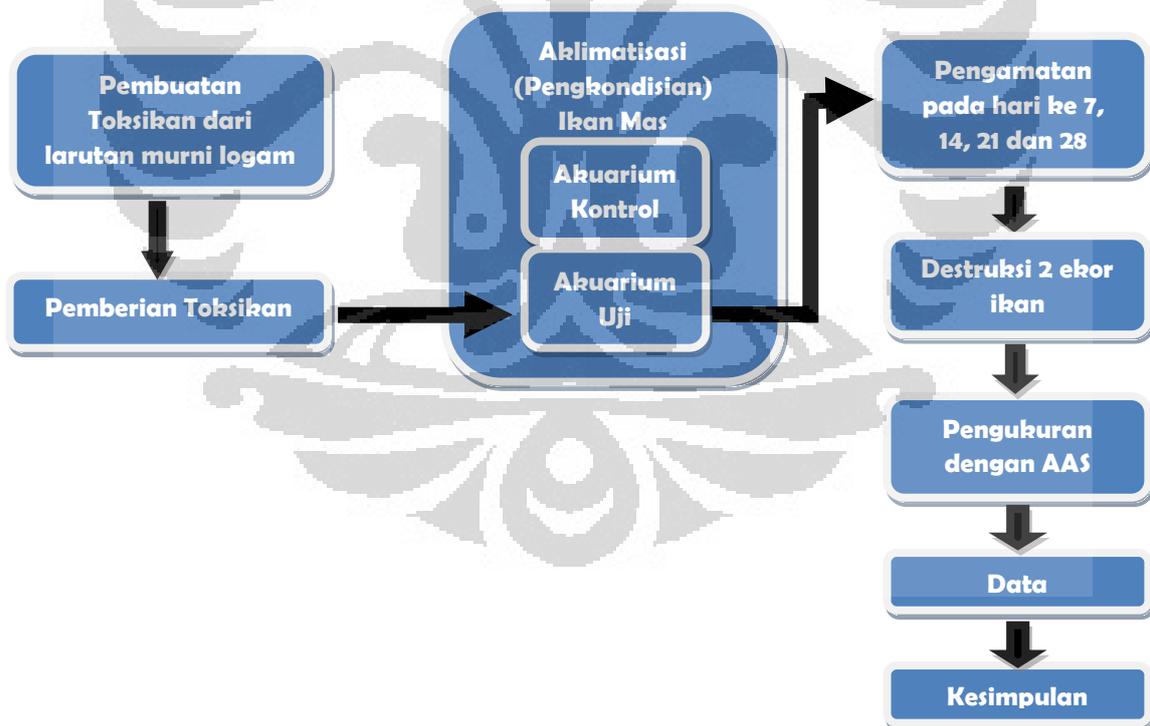
3.6 Analisis Data

Data yang diperoleh akan dianalisis dengan cara, sebagai berikut:

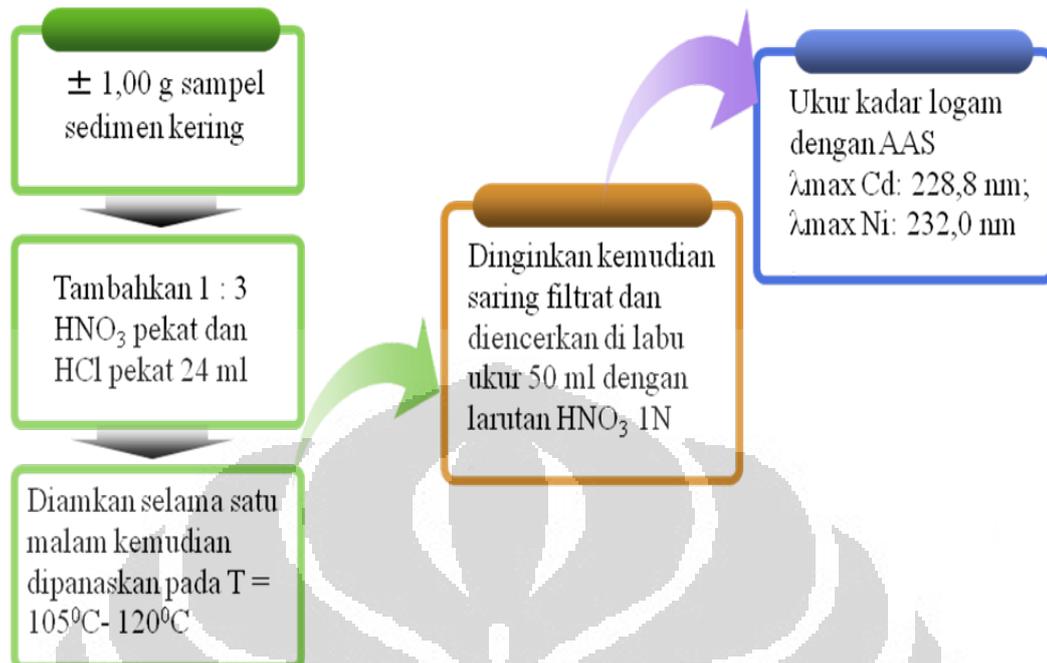
1. Kadar logam didapatkan dengan cara memplotkan konsentrasi logam Cd dan Ni yang diukur pada kurva kalibrasi yang telah dibuat dari masing-masing logam.
2. Melihat perbandingan kadar logam pada masing-masing fraksi pH 3, pH 5, dan pH 7
3. Melihat perbandingan kadar logam yang terdapat pada ikan terhadap waktu bioakumulasi



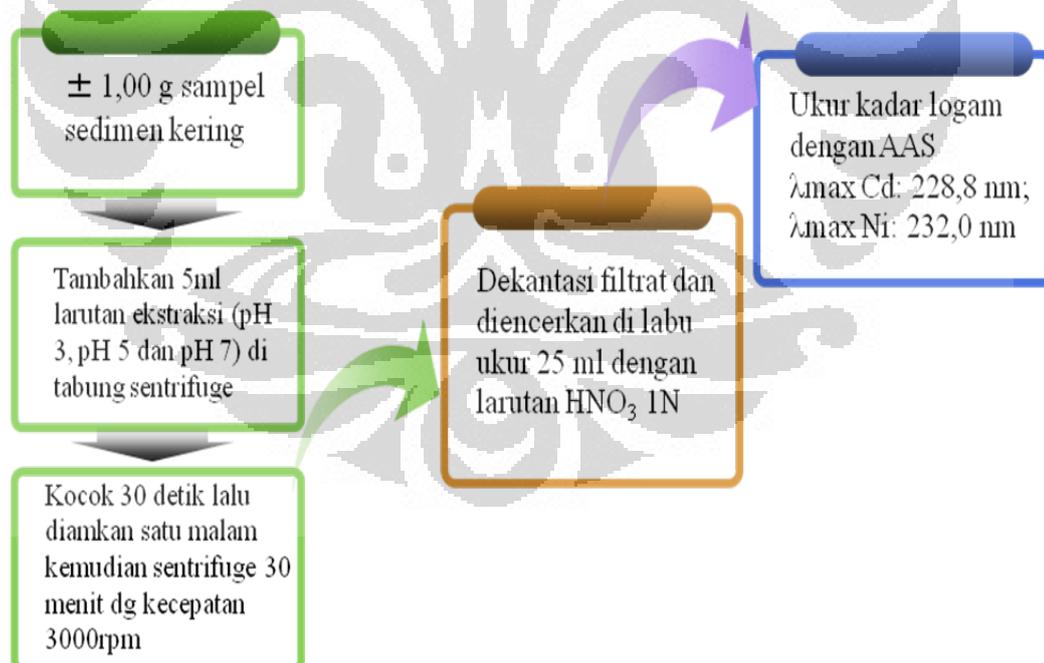
Skema 1. Sedimen



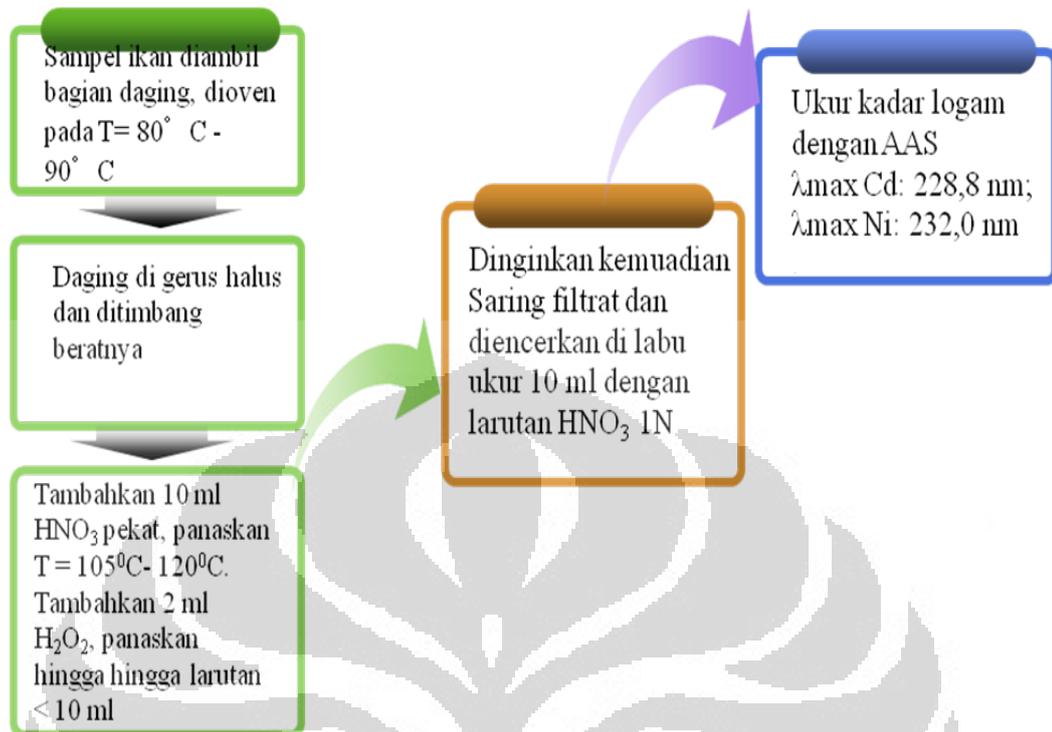
Skema 2. Uji Bioakumulasi



Skema 3. Penentuan Kadar Logam Cd, Ni dalam Sedimen



Skema 4. Penentuan Kadar Logam pada Ekstraksi Sedimen pH 3, pH 5 dan pH 7



Skema 5. Penentuan kadar Cd, Ni dalam tubuh ikan

BAB 4

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pemantauan tingkat pencemaran logam berat pada perairan selama ini ditentukan langsung dari perairannya. Namun, data tersebut tidak menggambarkan keseluruhan tingkat pencemaran dan bahaya yang terjadi pada wilayah perairan. Logam berat memiliki sifat yang mudah mengendap di dasar laut, bersatu dengan sedimen. Seiring dengan proses kimia dan fisika, akan terjadi proses pelepasan (leaching) dari logam berat yang berikatan dengan sedimen tersebut ke perairan. Oleh karena itu, tingkat pencemaran logam berat perlu didukung dengan memonitoring kadar logam berat di dalam sedimen.

Menurut Chongprasith 1999 dalam *Asean Marine Water Quality Criteria for Cadmium*, logam berat seperti kadmium di perairan merupakan parameter pencemaran kualitas air karena adanya produksi limbah industri seperti industri minyak, pelapisan logam, dsb. Seiring dengan meningkatnya perkembangan industri di sekitar wilayah laut, maka akan semakin besar pula potensial masuknya limbah yang mengandung logam kadmium tersebut ke perairan. Sama halnya dengan logam nikel, karena sifatnya yang sangat beracun limbah yang mengandung logam nikel akan sangat berbahaya bagi manusia serta dapat mengancam kehidupan biota disekitarnya (EHC 108, 1991).

Teluk Jakarta merupakan salah satu wilayah perairan di Indonesia yang dikenal sebagai tempat yang padat dengan berbagai jenis kegiatan manusia. Oleh karena itu, perairan Teluk Jakarta ini digunakan sebagai model untuk memonitoring terjadinya pencemaran logam kadmium dan nikel dalam sedimen.

4.1 Proses Sampling Sedimen di Perairan Teluk Jakarta

Sedimen diambil dari proses sampling berdasarkan Metode Sediment Sampling US-EPA pada tanggal 11 Februari 2012. Proses sampling dilakukan di 3 tempat, yaitu Muara Sungai Kali Adem, Muara Angke, Muara Pantai Indah Kapuk, dan Muara Kamal. Pada saat pengambilan sampel, dikumpulkan data pendukung seperti pengukuran terhadap temperatur air, pengukuran pH, keterangan warna sedimen dan kadar garam (salinitas). Hal ini dilakukan karena parameter – parameter tersebut dapat mempengaruhi konsentrasi logam dalam sedimen. Temperatur diukur dengan menggunakan termometer raksa, pH diukur dengan indikator pH Universal dan digunakan refraktometer untuk mengukur kadar garam berdasarkan indeks bias cahaya pada suatu medium (Gambar 4.2). Sebagai data pendukung, dilakukan pencatatan data mengenai koordinat lokasi, waktu pengambilan sampel, cuaca pada saat sampling, dan warna sedimen.



Gambar 4.1. *Petite Ponar Peterson Grab*



Gambar 4.2. Refraktometer



Gambar 4.3. GPS

Pengukuran koordinat lokasi dilakukan dengan menggunakan *Global Positioning System* (GPS) (Gambar 4.3). Alat yang digunakan untuk mengambil sampel sedimen adalah *Petite Ponar Peterson Sampler* (EPA-Ohio, 2001) (Gambar 4.1).

Adapun kondisi pada saat pengambilan sampel, ditunjukkan dalam tabel berikut :

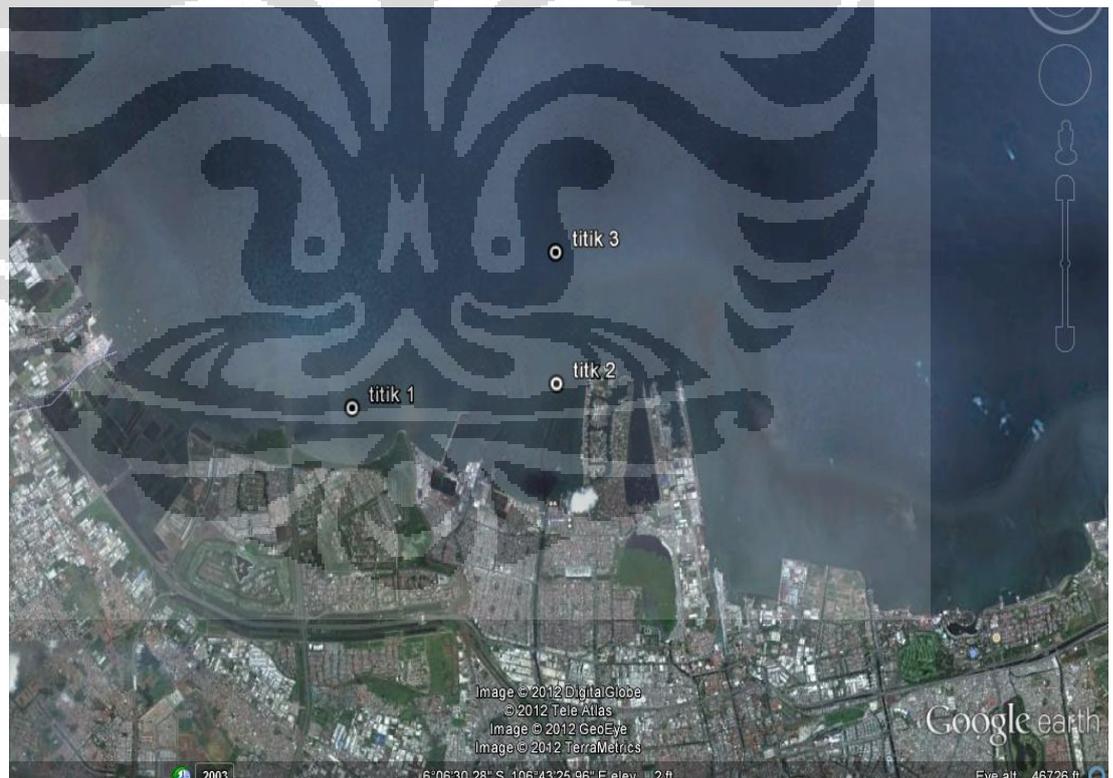
Tabel 4.1. Kondisi Pengambilan Sampel Sedimen di Teluk Jakarta

Titik	Waktu	Suhu	pH	Posisi	Salinitas	Keterangan
Muara Sungai Kali Adem, Muara Angke (I)	10 : 40	31°C	7,0	6°5'51"S, 106°45'34"E	1. 19,0 2. 16,0	Coklat kehitaman
Muara Pantai Indah Kapuk (II)	10 : 53	31,5°C	7,0	6°5'41"S, 106°45'59"E	1. 10,0 2. 14,0 3. 14,0	Hitam
Muara Kamal (III)	11 : 25	33°C	7,0	6°5'52"S, 106°97'20"E	1. 25,0 2. 26,0	Hitam



(a) (b)
Gambar 4.4 (a) dan (b) Pengambilan Sampel Sedimen

Jarak titik pengambilan sampel berdasarkan USEPA *Sediment Sampling Method* adalah $\pm 1,0$ km. Adapun peta lokasi pengambilan sampel sedimen di tiga titik wilayah perairan Teluk Jakarta adalah seperti Gambar 4.5 berikut:



Gambar 4.5. Peta Posisi Pengambilan Sampel Sedimen Teluk Jakarta

Adapun kondisi wilayah perairan Teluk Jakarta pada saat pengambilan sampel sedimen ditunjukkan pada Gambar 4.6 berikut :



Gambar 4.6. (a) dan (b) Kondisi Perairan Teluk Jakarta

Kondisi perairan Teluk Jakarta pada saat sampling menunjukkan adanya pencemaran antropogenik. Pencemaran antropogenik adalah istilah untuk pencemaran yang terjadi karena aktivitas manusia seperti kegiatan transportasi, industri, pembakaran sampah, dan rumah tangga.

4.2 Kadar Logam Nikel (Ni) dan Kadmium (Cd) dalam Sedimen

Berdasarkan *Sediment Sampling Method* USEPA-60, semua sampel yang telah diambil dipisahkan dari benda – benda asing, kemudian sampel disimpan pada suhu 4°C untuk meminimalisir pertumbuhan bakteri maupun mikroorganisme yang terdapat di dalam sedimen. Sampel sedimen disimpan menggunakan plastik bening (bebas kontaminan).



Gambar 4.7. Sampel Sedimen

Sebelum dilakukan pengujian, sampel sedimen dikeringkan pada suhu 60° - 90° dan digerus sampai homogen. Setelah sampel digerus hingga homogen, sampel uji disaring dan disimpan dalam plastik bebas kontaminan. Sampel uji tersebut siap untuk diberi perlakuan.



Gambar 4.8. Sampel Sedimen Kering

Untuk mengetahui kadar total logam kadmium dan nikel pada sedimen, sampel yang sudah diberi perlakuan tersebut didestruksi secara total dengan menggunakan *Aqua regia Digestion Method* (ISO 11466). Dengan menggunakan $\text{HNO}_{3(p)}$ dan $\text{HCl}_{(p)}$ ini diharapkan seluruh sedimen akan larut sehingga dapat melepaskan ikatan logam yang terdapat pada sedimen.



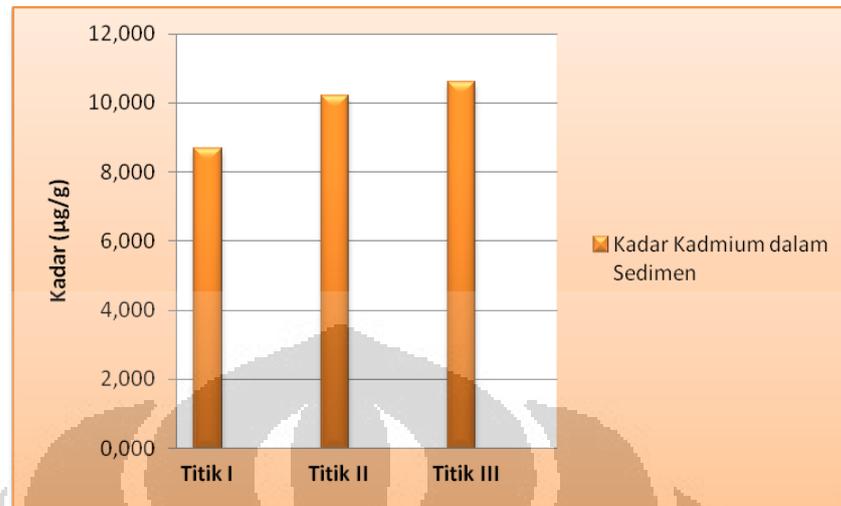
Gambar 4.9. Destruksi Sedimen dengan Metode Aquaregia

Filtrat hasil destruksi kemudian diukur kadar logam kadmium dan nikel dengan menggunakan *Atomic Absorption Spectrometry* (AAS). Kadar logam kadmium dan nikel pada tiga titik wilayah pengambilan sampel sedimen yang didapat ditunjukkan pada Tabel 4.2 :

Tabel 4.2 Kadar Kadmium Dan Nikel Dalam Sedimen di Tiga Wilayah

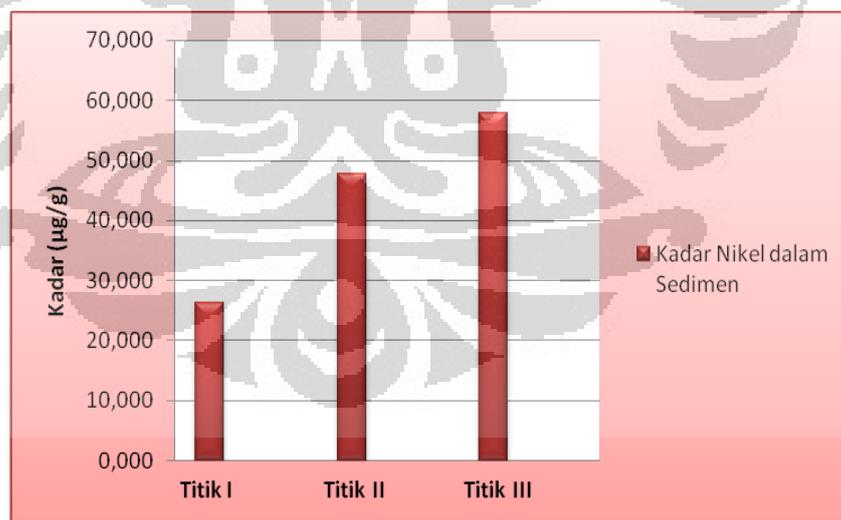
Logam	Titik I	Titik II	Titik III
Kadmium (Cd)	8,662 $\mu\text{g/g}$	10,168 $\mu\text{g/g}$	10,585 $\mu\text{g/g}$
Nikel (Ni)	26,316 $\mu\text{g/g}$	47,838 $\mu\text{g/g}$	57,834 $\mu\text{g/g}$

Kadar kadmium dalam sedimen di tiga wilayah mencapai 8,662 $\mu\text{g/g}$ - 10,585 $\mu\text{g/g}$ sampel sedimen. Wilayah yang mengandung kadar sedimen tertinggi adalah wilayah titik III, yaitu wilayah Muara Kamal yang mengandung logam kadmium sebanyak 10,585 $\mu\text{g/g}$. Adapun grafik yang menggambarkan kadar kadmium dalam sedimen di ketiga titik pengambilan sampel ditunjukkan pada Grafik 4.1.



Grafik 4.1 Kadar Logam Kadmium Dalam Sedimen

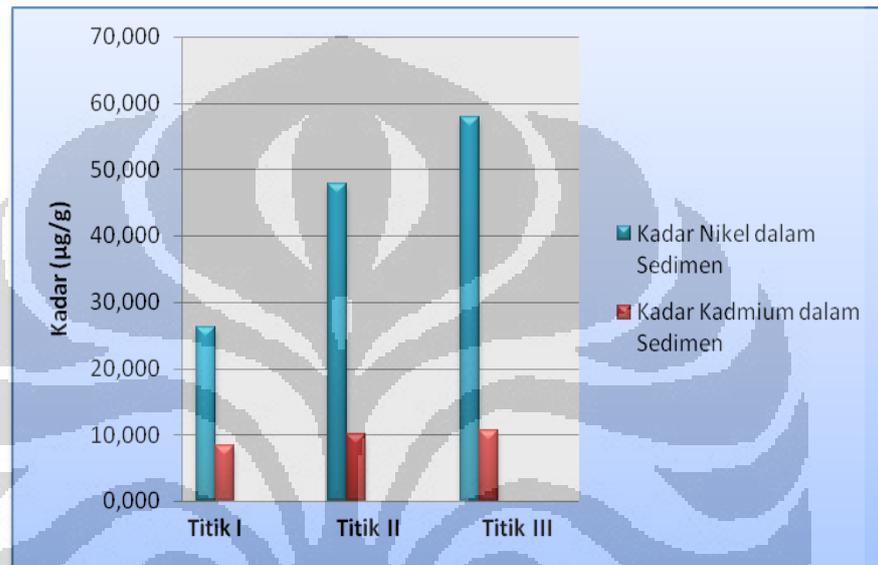
Sedangkan, untuk logam nikel kadar pada tiga wilayah tersebut mencapai 26,316 µg/g - 57,834 µg/g. Sama halnya dengan logam kadmium, nikel tertinggi terdapat pada wilayah titik III yaitu perairan Muara Kamal dengan kadar 57,834 µg/g, dapat dilihat dalam Grafik 4.2



Grafik 4.2 Kadar Logam Nikel Dalam Sedimen

Jika dilihat pada Tabel 4.2, kadar kadmium dan nikel pada sedimen memiliki perbedaan dimana kadar nikel lebih tinggi dibandingkan dengan kadar kadmium dalam sedimen. Pada titik I kadar nikel dalam sedimen

mencapai tiga kali lipat nilai kadmium dalam sedimen, yaitu sebesar 26,316 $\mu\text{g/g}$. Sedangkan pada titik II kadar nikel mencapai empat kali kadar kadmium, dimana kadar nikel dalam sedimen sebesar 47,838 $\mu\text{g/g}$ sedangkan kadmium sebesar 10,168 $\mu\text{g/g}$. Pada titik III kadar nikel mencapai lima kali kadar kadmium yaitu 57,834 $\mu\text{g/g}$ dengan kadar kadmium sebesar 10,585 $\mu\text{g/g}$, dapat dilihat pada Garfik 4.3.



Grafik 4.3 Kadar Kadmium Dan Nikel Dalam Sedimen

Konsentrasi nikel yang lebih banyak dibandingkan dengan konsentrasi kadmium pada sedimen, didukung oleh beberapa penelitian pada wilayah perairan di beberapa negara yang ditunjukkan pada Tabel 2.2. (Kennish, 2000)

4.3 Kadar Logam Nikel (Ni) dan Kadmium (Cd) Hasil Ekstraksi Sedimen pada pH 3, pH 5, dan pH 7

Untuk melihat adanya pengaruh pH dalam proses pelepasan (*leaching*) logam dari sedimen, dilakukan ekstraksi sedimen dengan variasi pH berdasarkan USEPA *Toxicity Characteristic Leaching Procedure* (TCLP) yang dimodifikasi.

Filtrat dari sampel yang telah diberi perlakuan destruksi dan ekstraksi selanjutnya dianalisa menggunakan instrumen *Atomic Absorption Spectrometry* (AAS) dan dihitung kadarnya berdasarkan metode SNI No 06-6992.4-2004.

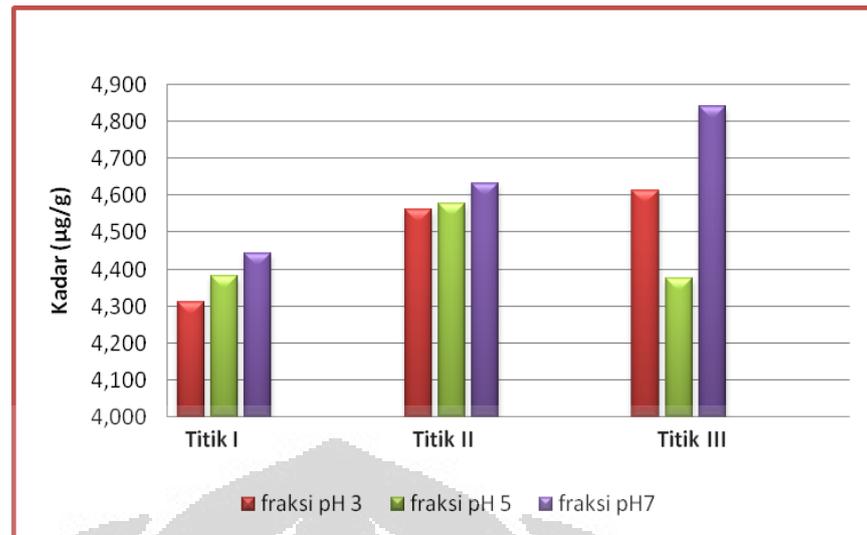
Adapun kadar kadmium dalam sedimen dari hasil ekstraksi asam pada ketiga titik wilayah di Teluk Jakarta adalah, ditunjukkan pada Tabel 4.3.

Tabel 4.3. Kadar Kadmium Hasil Ekstraksi Sedimen

	Titik I ($\mu\text{g/g}$)	Titik II ($\mu\text{g/g}$)	Titik III ($\mu\text{g/g}$)
Ekstraksi pH 3	4,366	4,561	4,615
Ekstraksi pH 5	4,382	4,577	4,376
Ekstraksi pH 7	4,444	4,633	4,841

Kadar kadmium hasil ekstraksi dengan berbagai variasi pH relatif menunjukkan nilai yang tidak jauh berbeda. Pada tiga wilayah pengambilan sampel, kadar kadmium hasil ekstrak pH 3 tertinggi berada pada wilayah titik III yaitu perairan Muara Kamal sebesar $4,615 \mu\text{g/g}$. Sedangkan dengan ekstrak pH 5 adalah titik II yaitu perairan Pantai Indah Kapuk sebesar $4,577 \mu\text{g/g}$. Pada pH 7 kadar kadmium tertinggi adalah pada titik III, perairan Muara Kamal sebesar $4,841 \mu\text{g/g}$

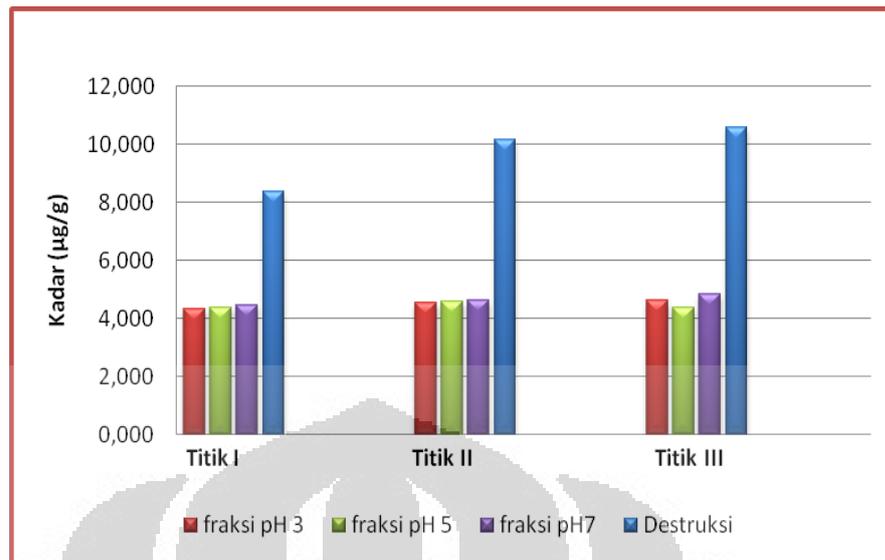
Pada wilayah titik I, kadar kadmium yang tertinggi didapatkan dari hasil ekstraksi dengan menggunakan pH 7 yaitu sebesar $4,444 \mu\text{g/g}$ dengan perbedaan kadar hasil ekstraksi yang tidak terlalu signifikan dengan ekstraksi pH 3 dan pH 5. Pada wilayah titik II dan III, kadar kadmium tertinggi juga didapatkan dari hasil ekstraksi dengan menggunakan pH 7, berturut-turut yaitu sebesar $4,633 \mu\text{g/g}$ dan $4,841 \mu\text{g/g}$.



Grafik 4.4. Perbandingan Kadar Kadmium Dalam Ekstrak Sedimen

Berdasarkan data yang didapatkan, ekstraksi sedimen untuk logam kadmium dengan berbagai variasi pH memiliki nilai yang tidak jauh berbeda. Hal ini menunjukkan bahwa perubahan pH yang semakin asam tidak banyak mempengaruhi pelepasan logam kadmium dari sedimen. Dapat dikarenakan ikatan kadmium dengan sedimen merupakan ikatan yang kuat, sehingga pH 3 - pH 5 tidak cukup kuat melepaskan ikatan kadmium dengan sedimen tersebut. Dapat juga terjadi karena adanya ikatan logam kadmium dengan kompleks yang hanya dapat terlepas pada kondisi yang netral. Terbukti dengan banyaknya kadar yang didapat pada ekstraksi sedimen pH 7

Namun, perbandingan kadar logam kadmium hasil destruksi dan ekstraksi sedimen dengan berbagai variasi pH, tetap menggambarkan bahwa kadar kadmium tertinggi berada pada sedimen yang diambil pada wilayah titik III yaitu perairan Muara Kamal. Adapun Grafik 4.5 menggambarkan perbandingan kadar kadmium hasil destruksi dan ekstraksi berbagai variasi pH.



Grafik 4.5. Kadar Kadmium Hasil Destruksi Dan Ekstraksi

Kadar kadmium di perairan Teluk Jakarta ini terbilang cukup tinggi dibandingkan dengan kadar kadmium normal pada sedimen yang ditetapkan di berbagai negara, seperti yang ditunjukkan pada Tabel 2.2. Kadar kadmium yang sering ditemukan pada daerah sungai dan danau dapat mencapai 5,000 mg/kg dan 0,030 – 1,000 mg/kg pada sedimen laut (Korte, 1983 dalam IPCS, EHC 1992)

Kadar kadmium dalam sedimen pada tiga wilayah pengambilan sampel di Teluk Jakarta berdasarkan standar internasional baku mutu menurut *Dutch Quality Standards for Metals in Sediments* sudah memasuki kategori tercemar sedang (IADC/CEDA 1997). Mengacu pada baku mutu yang ada, dijelaskan bahwa pada level target, konsentrasi maksimum logam dalam sedimen adalah 0,800 µg/g. *Standards for Metals in Sediments* menyatakan bahwa jika konsentrasi kontaminan yang ada pada sedimen memiliki nilai diantara *level tes* dan *level intervensi*, maka substansi yang ada pada sedimen cukup berbahaya bagi lingkungan perairan (IADC/CEDA 1997).

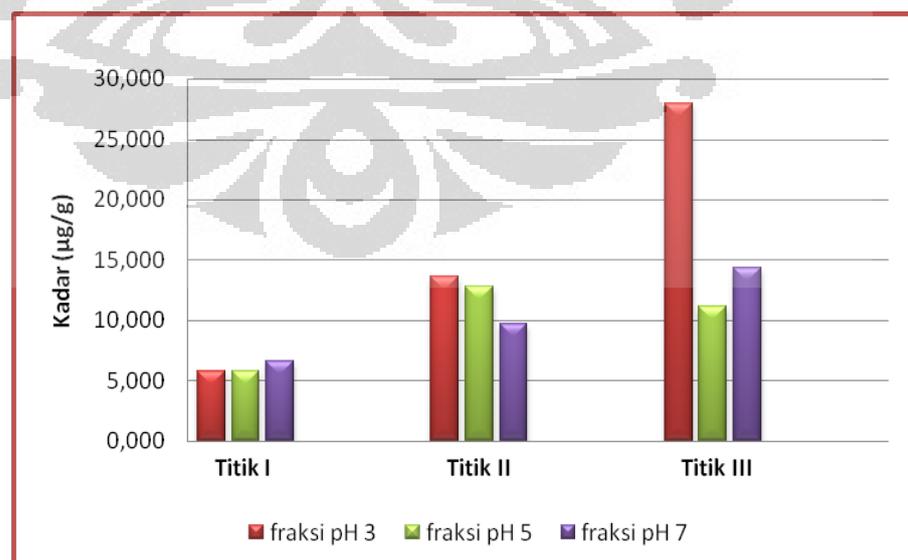
Adapun kadar logam nikel dalam sedimen dari hasil ekstraksi asam pada ketiga titik wilayah di Teluk Jakarta adalah, sbb :

Tabel 4.4. Kadar Nikel hasil ekstraksi sedimen

	Titik I ($\mu\text{g/g}$)	Titik II ($\mu\text{g/g}$)	Titik III ($\mu\text{g/g}$)
Ekstraksi pH 3	5,812	13,613	27,940
Ekstraksi pH 5	5,811	12,795	11,163
Ekstraksi pH 7	6,629	9,739	14,379

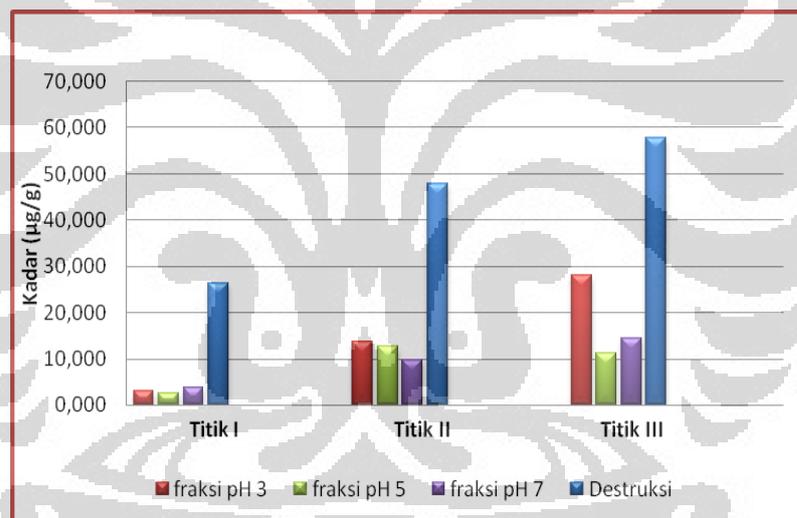
Kadar nikel hasil ekstraksi dengan berbagai variasi pH menunjukkan nilai yang berbeda-beda. Pada tiga wilayah pengambilan sampel, kadar nikel hasil ekstrak pH 3 tertinggi berada pada wilayah titik III yaitu perairan Muara Kamal sebesar 27,940 $\mu\text{g/g}$. Sedangkan dengan ekstrak pH 5 adalah titik II yaitu perairan Pantai Indah Kapuk sebesar 12,795 $\mu\text{g/g}$. Pada pH 7 kadar kadmium tertinggi adalah pada titik III, perairan Muara Kamal sebesar 14,379 $\mu\text{g/g}$.

Pada wilayah titik I, kadar nikel yang tertinggi didapatkan dari hasil ekstraksi dengan menggunakan pH 7 yaitu sebesar 6,629 $\mu\text{g/g}$ dengan perbedaan kadar hasil ekstraksi yang tidak terlalu signifikan dengan ekstraksi pH 3 dan pH 5. Pada wilayah titik II dan III, kadar nikel tertinggi didapatkan dari hasil ekstraksi dengan menggunakan pH 3, berturut-turut yaitu sebesar 13,613 $\mu\text{g/g}$ dan 27,940 $\mu\text{g/g}$.

**Grafik 4.6.** Grafik Perbandingan Kadar Nikel Dalam Ekstrak Sedimen

Berdasarkan data yang didapatkan, ekstraksi sedimen untuk logam nikel dengan berbagai variasi pH memiliki nilai yang berbeda-beda. Hal ini menunjukkan bahwa perubahan pH mempengaruhi pelepasan logam nikel dari sedimen. Dari data ditunjukkan bahwa ekstraksi sedimen dengan pH 3 cenderung mempunyai nilai yang lebih tinggi dibandingkan pH 5 dan pH 7. Hal ini menunjukkan bahwa perubahan pH yang semakin asam dapat melepaskan ikatan logam nikel dalam sedimen.

Perbandingan kadar nikel hasil destruksi dan ekstraksi sedimen dengan berbagai variasi pH, tetap menggambarkan bahwa kadar nikel tertinggi berada pada sedimen yang diambil pada wilayah titik III yaitu perairan Muara Kamal. Adapun grafik yang menggambarkan kadar nikel hasil destruksi dan ekstraksi berbagai variasi pH, sbb :



Grafik 4.7. Perbandingan Kadar Nikel Dalam Sedimen

Kadar nikel di perairan Teluk Jakarta ini terbilang cukup rendah dibandingkan dengan kadar nikel normal pada sedimen yang ditetapkan di berbagai negara, seperti yang ditunjukkan pada Tabel 2.2.

Kadar nikel di dalam sedimen Teluk Jakarta berdasarkan standar internasional baku mutu menurut *Dutch Quality Standards for Metals in Sediments*, pada wilayah Muara Angke masih tergolong aman karena masih berada di bawah nilai level target sedangkan untuk wilayah Muara Pantai Indah Kapuk dan Muara Kamal sudah masuk kategori tercemar sedang

(IADC/CEDA 1997). Mengacu pada baku mutu yang ada, dijelaskan bahwa pada level target, konsentrasi maksimum logam dalam sedimen adalah 35,000 $\mu\text{g/g}$.

Untuk melindungi kehidupan organisme akuatik, kadar Ni sebaiknya tidak melebihi 0,025 $\mu\text{g/g}$ (Moore, 1991 dalam Effendi, 2003).

Jika melihat konsentrasi kadmium dalam sedimen dan hasil ekstraksinya dengan berbagai variasi pH, logam kadmium ini dapat memberikan efek pada beberapa jenis biota di perairan. Efek yang dapat ditimbulkan dari konsentrasi logam kadmium dalam perairan, berbeda-beda untuk tiap species. Pada beberapa spesies seperti udang putih (*Panesus merguensis*), konsentrasi kadmium sebanyak 0,5-0,75 $\mu\text{g/g}$ dapat menyebabkan nekrosis insang dan nekrosis fokal serta hipertropi pada hepatopankreas dan mukosa usus (Darmono, 1990). Sedangkan untuk beberapa jenis ikan, berdasarkan LC_{50} 96 jam, kematian baru dapat terjadi pada konsentrasi kadmium 27,3 $\mu\text{g/g}$ untuk milkfish, *Chanos chanos* dan 9,6 $\mu\text{g/g}$ untuk *L. calcarifer* (AMWOC for Cadmium).

Untuk logam nikel, walaupun pada wilayah Muara Angke kadarnya di sedimen masih tergolong aman, nikel merupakan logam yang berbahaya jika (terakumulasi) pada biota dengan trofik level yang lebih tinggi. Logam berat seperti nikel jika terakumulasi dalam biota yang dikonsumsi oleh manusia seperti ikan dan kerang-kerangan akan sangat membahayakan.

Efek yang dapat ditimbulkan dari konsentrasi logam nikel dalam perairan, berbeda-beda untuk tiap species. Pada Daphnia dan jenis moluska, LC_{50} 96 jam nikel adalah 0,5 $\mu\text{g/g}$ serta 4,0-20,0 $\mu\text{g/g}$ untuk jenis ikan. Pada telur dan larva *Cyprinus carpio* LC_{50} 72 jam adalah 6,1 dan 8,4 $\mu\text{g/g}$ (Blaylock & Frank, 1979). Menurut Rehwold et al. (1971, 1972) dalam EHC 1991, temperatur, salinitas dan pH sangat mempengaruhi toksisitas nikel di perairan. Hal ini mengacu pada penelitian Rehwold et al. yang melakukan studi toksisitas pada 6 jenis spesies ikan, termasuk *Cyprinus carpio*. Dalam penelitiannya dinyatakan bahwa ikan *Cyprinus carpio* relatif sensitif dengan logam nikel pada perubahan suhu.

Menurut Isaac A (2009), LC_{50} untuk ikan air laut berkisar 1,0 – 100,0 mg/Liter. Jika dibandingkan dengan kadar nikel yang didapat dari hasil ekstraksi sedimen dengan asam, logam nikel yang terlepas dari sedimen sudah dapat mempengaruhi kehidupan biota laut.

4.4 Bioakumulasi

Untuk melihat potensi terjadinya bioakumulasi logam nikel dan kadmium dari sedimen laut ke biota di perairan, maka dilakukan suatu simulasi uji bioakumulasi menggunakan bioindikator ikan *Cyprinus carpio*. Toksikan dibuat dari standar 100,0 mg/L lima logam berat, yaitu Ni, Cd, Pb, Cr, As berdasarkan nilai NOAEC (*No Observable Adverse Effect Concentration*) masing-masing logam.

Sebelum dilakukan pengujian, dilakukan pengkondisian di laboratorium berdasarkan OECD *Guideline* 305, dimana peralatan dan ikan yang digunakan diharapkan sudah memenuhi standar untuk pengujian. Pada saat aklimatisasi (pengkondisian) ikan, air yang digunakan harus selalu dikontrol pH, DO dan suhu nya. Aklimatisasi ikan di akuarium dilakukan selama 4 hari dimulai tanggal 18 April 2012



Gambar 4.10. Akuarium Aklimatisasi Ikan

Pada masa aklimatisasi, disediakan dua akuarium untuk kontrol dan satu akuarium uji. Masing-masing akuarium diisi dengan 12 ekor ikan dengan

ketentuan kepadatan ikan sebaiknya dalam kisaran 1,0 gram ikan/ 0,5 Liter larutan uji (Hutagalung,1997), maka :

- Diketahui : Berat rata-rata ikan \pm 4,0 gram

Banyak ikan yang digunakan adalah 12 ekor,

$$\text{Kepadatan ikan : } 12 \text{ ekor} \times 4,0 \text{ gram} \times 0,5 \text{ Liter} = 24,0 \text{ Liter}$$

Selama proses aklimatisasi, ikan diberi makan dengan ketentuan jumlah makanan adalah 1% dari biomass total ikan (Hutagalung,1997).

$$1\% \text{ dari } 12 \text{ ekor} \times 4,0 \text{ gram} = 0,48 \text{ gram}$$

Ikan yang digunakan untuk pengujian berumur sekitar 2 bulan dan berukuran 5,0 cm \pm 1,0 cm. Akuarium persegi yang digunakan adalah akuarium berukuran 60,0x35,0x30,0 cm.



Gambar 4.11. Ikan *Cyprinus carpio*

Pada proses pengkondisian ikan (aklimatisasi), ikan tersebut diberi pakan selama satu hari sekali dan dilakukan pengamatan selama 4 hari. Bila

ikan yang mati selama 4 hari lebih dari 10 % maka semua ikan harus diganti dan dilakukan pengkondisian ulang dengan ikan lain.



Gambar 4.12. Akuarium Kontrol



Gambar 4.13. Akuarium Uji

Adapun kondisi akuarium selama aklimatisasi dan pada saat pengujian dapat dilihat pada Tabel 4.5 :

Aklimatisasi, 18 April 2012

Tabel 4.5. Kondisi Akuarium pada saat Aklimatisasi

	Akuarium Kontrol	Akuarium Uji
Suhu	29°C	28°C
pH	6,8	7,0
DO	8,3 mg/L	8,0 mg/L

Uji Bioakumulasi dimulai tanggal 23 April 2012, pemberian toksikan di akuarium uji berdasarkan nilai NOAEC (*No Observable Adverse Effect Concentration*) masing-masing logam berat. Adapun nilai NOAEC dari masing-masing logam ditunjukkan pada tabel berikut :

Tabel 4.6. Nilai NOAEC Logam Berat (www.inchem.org (IPCS))

Logam	Nilai NOAEC	Sumber
Kadmium	0,100 mg/L	<i>Cyprinus carpio</i> IPCS, EHC
Nikel	0,056 mg/L	Rainbow trout <i>Oncorhynchus mykiss</i> U.S Geological Survey
Kromium	0,005 mg/L	Rainbow trout <i>Oncorhynchus mykiss</i> , IPCS
Timbal	1,000 mg/L	Rainbow trout <i>Oncorhynchus mykiss</i> IPCS
Arsen	0,005 mg/L	Gold fish, IPCS

Adapun kondisi akuarium kontrol dan uji pada hari pertama, hari ke-7, 14, 21, dan 28 dapat dilihat pada Tabel 4.7 dan Tabel 4.8.

Tabel 4.7. Kondisi Akuarium kontrol

Hari	pH	Suhu	DO
Hari pertama	6,8	29°C	8,3 mg/L
Hari ke-7	6,7	29°C	10,9 mg/L
Hari ke-14	6,7	29°C	8,0 mg/L
Hari ke-21	6,3	29°C	9,0 mg/L
Hari ke-28	6,3	29°C	9,1 mg/L

Keterangan : Jumlah ikan yang mati pada akuarium kontrol selama 28 hari adalah 1 ekor.

Tabel 4.8. Kondisi Akuarium Uji

Hari	pH	Suhu	DO
Hari pertama	6,8	29°C	8,3 mg/L
Hari ke-7	6,7	29°C	10,9 mg/L
Hari ke-14	6,7	29°C	8,0 mg/L
Hari ke-21	6,3	29°C	9,0 mg/L
Hari ke-28	6,3	29°C	9,1 mg/L

Keterangan : Selama 28 hari masa pengujian, tidak ada ikan yang mati.

4.5 Bioakumulasi Logam Kadmium dan Nikel pada Ikan *Cyprinus carpio*

Selama pengamatan, 2 ekor ikan diambil setiap satu minggu nya. Yaitu di hari ke-7, 14, 21, dan 28. Selanjutnya daging ikan dan insangnya di destruksi berdasarkan USGS Method B-9001-95, *Preparation Procedure for Aquatic Biological Material Determined for Trace Metals* untuk dilihat besarnya kadar logam yang terbioakumulasi.



Gambar 4.14. Destruksi Ikan

Selanjutnya filtrat hasil destruksi dianalisa menggunakan instrumen *Atomic Absorption Spectrometry* (AAS) dan dihitung kadar logam kadmiumnya berdasarkan metode SNI No 06-6992.4-2004 dan SNI No 06-6992.4-2004. Sebelumnya dilakukan destruksi ikan yang belum mendapat perlakuan untuk memastikan bahwa ikan yang digunakan dalam pengujian tidak terkontaminasi oleh logam kadmium dan nikel.

Tabel 4.9. Kadar Kadmium dan Nikel Dalam Ikan Sebelum Pengujian

	Kadmium ($\mu\text{g/g}$)	Nikel ($\mu\text{g/g}$)
Daging ikan	0,521	0,532
Insang ikan	1,483	1,120

Pada air yang tidak terkontaminasi, terdapat rentang konsentrasi logam yang didapat dari tubuh ikan (berat basah) yaitu dari 0,02- 2 mg/kg. Logam kadmium dan nikel merupakan logam yang kurang proporsional diabsorpsi oleh organisme perairan. Namun, pada daerah yang terkontaminasi logam ini diabsorpsi lebih dari proporsional (Darmono, 1995).

Berdasarkan hasil pengamatan, kadar logam kadmium dalam daging dan insang ikan selama proses bioakumulasi 28 hari ditunjukkan pada tabel 4.10.

Tabel 4.10. Kadar Kadmium pada Daging dan Insang Ikan

	Daging I ($\mu\text{g/g}$)	Daging II ($\mu\text{g/g}$)	Insang I ($\mu\text{g/g}$)	Insang II ($\mu\text{g/g}$)
Hari ke-7	1,292	1,221	4,211	3,341
Hari ke-14	1,858	1,270	5,439	5,039
Hari ke-21	3,089	2,049	5,343	5,392
Hari ke-28	3,179	2,379	3,113	3,166

Sampel ikan yang diukur setiap minggunya berjumlah dua ekor. Hal ini dilakukan untuk melihat trend akumulasi logam yang terjadi di setiap minggu pengamatan.

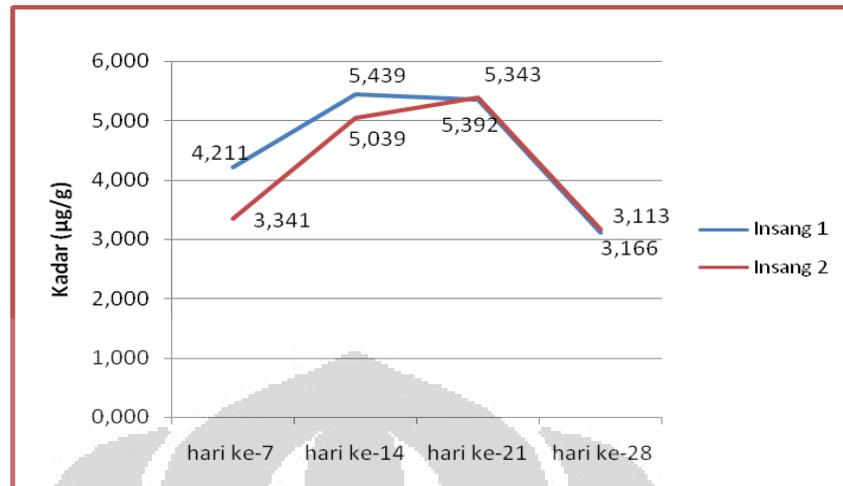
Berdasarkan Tabel 4.10. diatas, kadar kadmium dalam daging ikan selama 28 hari mengalami peningkatan setiap minggunya. Pada daging ikan I rentang hari ke-7 hingga hari ke-14 kadar kadmium dalam daging ikan meningkat hingga setengah kali nya, pada hari ke-14 dan 21 meningkat hingga dua kali sedangkan pada hari ke-21 hingga ke-28 kadar kadmium tidak terlalu banyak mengalami peningkatan. Begitu pula dengan daging ikan II, dimana pada hari ke-7 menuju hari ke-14, kadar ikan dalam daging meningkat walaupun tidak terlalu signifikan peningkatannya. Pada hari ke-14 hingga hari ke-21, peningkatan kadar logam mencapai hampir satu kali lipatnya. Begitu pula pada hari ke-21 menuju hari ke-28, kadar kadmium dalam daging masih terus meningkat.



Grafik 4.8. Kadar Kadmium pada Daging Ikan

Dapat dilihat pada Grafik 4.8, kadar logam kadmium dalam daging ikan menunjukkan peningkatan akumulasi. Hal ini didukung pula oleh pernyataan bahwa logam kadmium merupakan logam yang terus menerus terakumulasi oleh organisme. Sehingga kandungannya dalam jaringan akan naik sesuai dengan kenaikan konsentrasi logam dalam air. Logam ini sangat sedikit diekskresi (Darmono, 1995)

Sebaliknya, jika dilihat pada Tabel 4.10. kadar kadmium pada insang I dan insang II pada hari ke-7 hingga hari ke-21 mengalami peningkatan, namun pada hari ke-21 hingga ke-28 mengalami penurunan yang signifikan. Hal ini menunjukkan bahwa, logam kadmium tidak tertahan cukup lama pada insang. Jika dilihat pada Grafik 4.9. logam kadmium dalam insang ikan dapat dilepaskan kembali ke lingkungan perairan setelah hari ke- 21. Fenomena ini menunjukkan bahwa ikatan kadmium dalam insang ikan merupakan ikatan yang lemah. Sehingga insang ikan tidak mengakumulasi kuat logam kadmium seperti pada daging ikan.



Grafik 4.9. Kadar Kadmium pada Insang Ikan

Pada daging ikan, kadar kadmium tertinggi yaitu sebesar 3,179 µg/g dari daging ikan I yang diambil pada hari ke-28. Sedangkan pada insang kadar kadmium tertinggi adalah 5,392 µg/g dari ikan II yang diambil pada hari ke-21 dan menurun kadarnya pada hari ke-28 sebesar 3,113 µg/g.

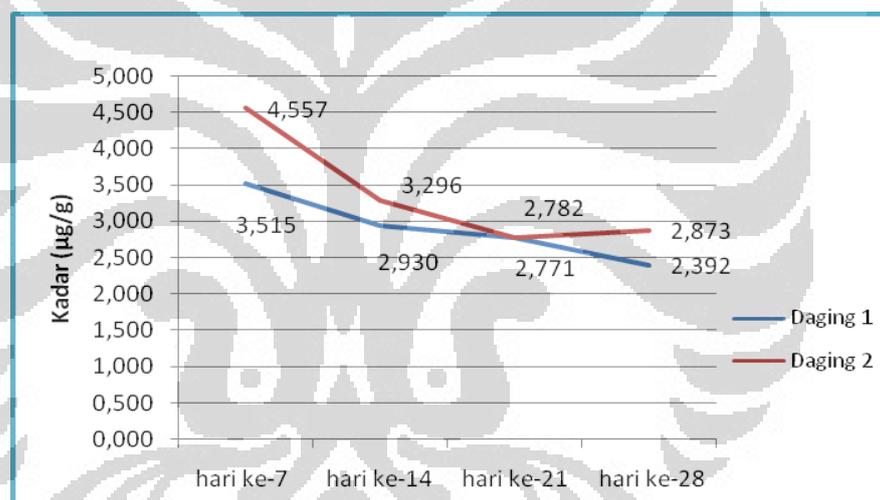
Data analisa kadar logam nikel pada daging dan insang ikan dapat dilihat pada tabel di bawah ini :

Tabel 4.11. Kadar Nikel pada Daging dan Insang Ikan

	Daging I (µg/g)	Daging II (µg/g)	Insang I (µg/g)	Insang II (µg/g)
Hari ke-7	3,515	4,557	3,110	3,228
Hari ke-14	2,930	3,296	5,892	7,244
Hari ke-21	2,771	2,782	9,533	10,417
Hari ke-28	2,392	2,873	3,957	8,565

Sama halnya dengan kadmium, berdasarkan tabel di atas trend kadar nikel dalam daging ikan I dan II lebih kecil dibandingkan kadar nikel di dalam insang. Namun, akumulasi logam nikel di dalam daging yang diamati mulai dari hari ke-7 semakin hari semakin menurun. Penurunan yang

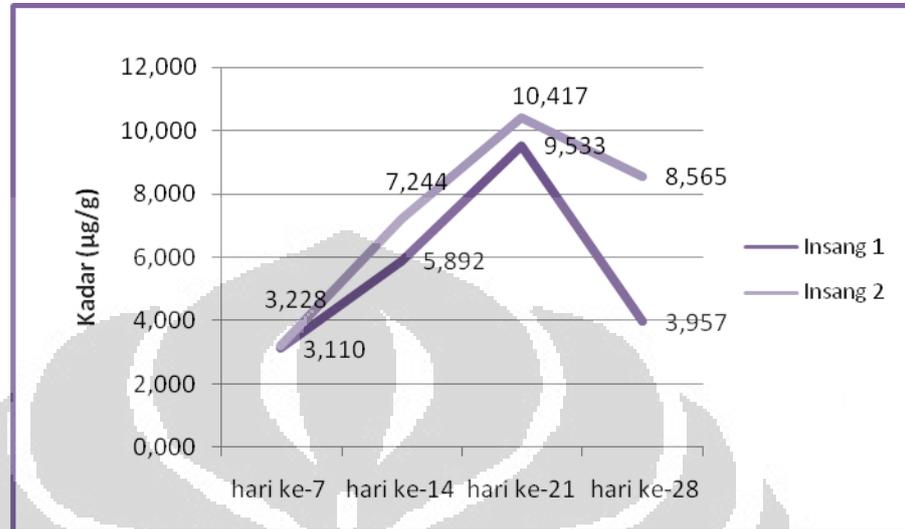
signifikan pada daging ini terjadi dari hari ke-7 hingga hari ke-28 pada daging I dimana kadar nikel dalam daging menurun. Begitu pula yang terjadi pada daging II, dimana kadar nikel pada hari ke-7 ditemukan cukup tinggi pada daging ikan dan dari hari ke hari masa pengamatan, kadar nikel mengalami penurunan dan sedikit mengalami peningkatan pada hari ke-21 hingga ke-28 pada daging II. Hal ini menggambarkan bahwa daging ikan mengakumulasi logam nikel dengan cepat, namun akumulasi logam nikel tersebut tidak dilakukan terus-menerus dan masih dapat dikeluarkan oleh tubuh ikan. Berdasarkan data kadar nikel pada daging II, selama pelepasan logam nikel dari daging ikan, akumulasi nikel tersebut pada daging masih dapat terjadi, terbukti dengan adanya peningkatan kadar nikel pada daging II di hari ke-28.



Grafik 4.10. Kadar Nikel pada Daging Ikan

Sebaliknya pada insang, kadar nikel yang diakumulasi mengalami peningkatan hingga hari ke-21. Kemudian terjadi penurunan kadar nikel pada insang dari hari ke-21 hingga hari ke-28. Tren kenaikan dan turunnya kadar nikel pada insang ikan ini ditunjukkan pada insang ikan I dan II. Fenomena ini terjadi pula pada logam kadmium dimana pada hari ke-21 kadar logam kadmium pun mengalami penurunan.

Oskarsson et al. 1981 dalam Eisler 1998 Fingerlings; menemukan bahwa pemberian nikel selama 30 hari pada organisme secara signifikan menurunkan kadarnya (IPCS, EHC 1991)



Grafik 4.11. Kadar Nikel pada Insang Ikan

Konsentrasi nikel tertinggi pada daging ikan adalah sebesar 4,557 µg/g yang berasal dari ikan I di hari ke-7, sedangkan untuk konsentrasi tertinggi di insang adalah sebesar 10,417 µg/g dari ikan II pada hari ke-21 dan menurun kadarnya hingga 8,565 µg/g pada hari ke-28.

Organ yang diuji pada penelitian ini adalah insang dan daging. Hal ini dikarenakan, jika suatu perairan terkontaminasi logam berat maka organ seperti kulit dan insang akan cenderung mengakumulasinya terlebih dahulu baru kemudian mengekskresikannya (Heath 1987).

Berdasarkan data, logam berat seperti nikel dan kadmium lebih banyak terakumulasi pada insang dibandingkan dengan daging. Insang sebagai sistem pernafasan merupakan jaringan penghubung langsung antara ikan dengan lingkungan akuatik, dimana permukaannya hanya terdiri dari selapis tipis sel epitelium yang menjadi terlihat jelas. pembatas antara sistem sirkulasi darah ikan dengan air (Eller 1975 yang diacu dalam Mallins dan Jensen 1992).

Proses pengambilan (*up-take*) logam berat dari perairan melalui insang sangat tergantung dari fungsi ventilation yaitu masuknya sejumlah air ke dalam insang sebagai akibat dari kontraksi otot filamen insang, dan juga kinerja mekanisme pompa operkulum yang akan menyedot air dari luar untuk masuk ke dalam rongga antara operkulum dan insang (Hughes et al., 1973). Insang sebagai alat pernafasan ikan, juga digunakan sebagai alat pengukur tekanan antara air dan dalam tubuh ikan (osmoregulasi). Oleh sebab itu, insang sangat peka terhadap pengaruh toksisitas logam.

Jika dilihat pada grafik 4.9 dan 4.11, akumulasi logam nikel dan kadmium pada insang ikan mengalami penurunan setelah hari ke-21. Hal ini dapat dikarenakan adanya pelepasan logam nikel dan kadmium pada insang. Insang akan terstimulasi untuk memproduksi sel-sel klorida yang akan mengeluarkan lendir (*mucus*) sebagai respon osmoregulasi yang juga akan mengeluarkan logam berat dari tubuh ikan (Hughes et al., 1973). Logam berat yang banyak menempel pada lendir akan dengan sendirinya ikut terlepas bersamaan lepasnya lendir dari kulit maupun insang ikan, dikarenakan ikan akan terus memproduksi lendir selama kondisi lingkungan masih terpapar logam berat (Heath 1987).

Hal ini menunjukkan bahwa insang ikan bukan merupakan target akhir dari suatu bioakumulasi dalam hal masuknya xenobiotika dalam tubuh ikan. Sedangkan pada daging, dilihat dari Grafik 4.8 dan 4.10, konsistensi kenaikan dan penurunan akumulasi masing-masing logam dapat dilihat dengan jelas.

Bila dibandingkan, logam kadmium pada daging ikan lebih bersifat akumulatif karena konsentrasinya meningkat hingga hari pengamatan ke-28 dibandingkan dengan akumulasi logam nikel pada daging yang cenderung menurun dari awal pengamatan di hari ke-7. Hal ini didukung oleh Flora (2008) yang menyatakan bahwa, dibandingkan dengan jenis logam berat lainnya, kadmium merupakan salah jenis logam berat yang memiliki toksisitas yang tinggi, penyebaran yang luas serta memiliki waktu paruh (*biological life*) yang panjang dalam tubuh organisme hidup yaitu sekitar 10-

30 tahun karena tidak dapat didegradasi. Selain itu, beberapa penelitian menunjukkan bahwa logam kadmium bukan merupakan logam yang mudah diregulasi oleh organisme air, dimana kandungannya dalam jaringan akan naik terus dan hanya diekskresikan sedikit seperti Hg (Merkuri). Sedangkan logam nikel merupakan logam yang dapat mengalami regulasi, dimana logam tersebut pada konsentrasi tertentu tidak diakumulasi terus-menerus dan dapat dikeluarkan dari tubuh (Darmono, 1995).

Logam kadmium dan nikel sangat reaktif terhadap ligan sulfur dan nitrogen, sehingga ikatan logam tersebut sangat penting bagi fungsi normal metaloenzim dan juga metabolisme terhadap sel. Bilamana metaloenzim disubsitusi oleh logam yang bukan semestinya, maka akan menyebabkan protein mengalami deformasi dan mengakibatkan menurunnya kemampuan katalitik enzim tersebut.

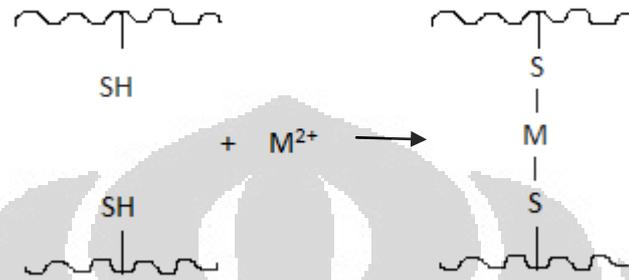
Struktur metaloenzim tersebut merupakan katalisis dari protein aktif yang ion logamnya terikat dalam protein dan sulit untuk dilepaskan. Reaksi katalitik dari enzim meliputi absorpsi logam tertentu yang diperlukan dan ekskresi logam lain yang tidak diperlukan, juga mengenai transportasi dan penyimpanannya. Kadmium merupakan logam yang terlibat dalam proses enzimatik. Reaksi kimiawi dari ion logam M (Cd^{2+} dan Ni^{2+}) yang masuk kedalam biota mengalami proses hidrolisis yang seimbang dengan reaksi, sbb:



Jenis protein yang diserap dalam hal ini adalah metalotionein. Protein tersebut adalah protein yang berat molekulnya rendah yang terdiri dari mata rantai polipeptida tunggal dari beberapa asam amino. Asam amino ini sepertiganya adalah sistein (-SH) yang terikat logam dan merupakan donor sulfur yang mampu menyediakan tempat untuk mengikat ion logam dan merupakan ikatan stabil dari sekitarnya terutama dari protein. Ion-ion logam kelas antara seperti nikel dan kadmium menurut Niebor dan Richardson merupakan logam yang paling toksik dan efektif untuk berikatan dengan

kelompok SH (misalnya sistein) dan kelompok yang mengandung nitrogen (misalnya lisin dan histidin imidazol) pada enzim (Campbell,2002).

Adapun model ikatan logam dengan sistein ditunjukkan pada gambar berikut :



Gambar 4.15. Model interaksi logam dengan sistein

Sumber : Modifikasi Hill 1984 dalam Darmono 1995

Menurut Riani dalam Okto Khaisar (2006), proses pengeluaran atau ekskresi logam dilihat dari keberadaannya di dalam tubuh. Jika logam sudah berikatan menjadi gugus sulfidril atau berikatan dengan enzim, maka proses detoksifikasi menjadi lebih sulit jika dibandingkan apabila logam tersebut masih dalam keadaan bebas. Laju pemurnian tersebut berbeda-beda pada masing-masing organ tubuh, hal ini terkait juga dengan besar ukuran tubuh ikan tersebut.

BAB 5

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

- Kadar nikel dalam sedimen pada ekstrak pH 3, 5 dan 7 mencapai 2,550 - 27,940 $\mu\text{g/g}$ sedangkan untuk kadmium mencapai 4,310 - 4,680 $\mu\text{g/g}$.
- Kadar kadmium di dalam sedimen di tiga wilayah Teluk Jakarta berdasarkan standar internasional baku mutu menurut *Dutch Quality Standards for Metals in Sediments* sudah memasuki kategori tercemar sedang (IADC/CEDA 1997). Sedangkan nikel di dalam sedimen, pada wilayah Muara Angke masih tergolong aman karena masih berada di bawah nilai level target sedangkan untuk wilayah Muara Pantai Indah Kapuk dan Muara Kamal sudah masuk kategori tercemar sedang (IADC/CEDA 1997).
- Kadar masing-masing logam, nikel dan kadmium dari hasil ekstraksi dengan larutan pH 7 sudah melewati nilai NOAEC.
- Logam kadmium dan nikel memiliki potensi untuk terakumulasi dalam tubuh biota perairan.
- Pada daging ikan, konsentrasi kadmium tertinggi yaitu sebesar 3,179 $\mu\text{g/g}$ sedangkan pada insang adalah 5,392 $\mu\text{g/g}$.
- Konsentrasi nikel tertinggi pada daging ikan adalah sebesar 4,557 $\mu\text{g/g}$ sedangkan untuk insang adalah sebesar 10,417 $\mu\text{g/g}$.
- Logam kadmium lebih akumulatif dan persisten dalam jaringan karena memiliki waktu paruh yang panjang dibandingkan dengan logam nikel.

5.2 Saran

Diperlukan studi lebih lanjut mengenai pengaruh faktor-faktor eksternal terhadap kemampuan bioakumulasi serta analisa di daerah perairan. Serta perlu dilakukan analisa bioakumulasi logam terhadap biota laut.

DAFTAR PUSTAKA

- Soeglanto,A., Primarastri, Nia Adiani., Winarni. (2004). *Pengaruh Pemberian Kadmium terhadap Tingkat Kelangsungan Hidup dan Kerusakan Struktur Insang dan Hepatopankreas pada Udang Regang [Macrobrachium sintangense (de Man)]*. Surabaya : Fakultas Matematika Dan ilmu Pengetahuan Alam Universitas Airlangga.
- Bopp, F. And Giggs, R.B. (1981). Metals in Estuarine Sediments : Factor Analysis and its Environmental Significance. *Science Vol.214 : 414-443*.
- Bryan, GW. 1976. Heavy Metal Contamination in the Sea , *Johnston (Ed). Marine pollution*, 185 – 302. London: Academic Press.
- Campbell, Petter. (2002). Predicting Metal Bioavability-Applicability of the Biotic Ligand Model. *INRS-Eau Journal of Metal and Radionuclides Bioaccumulation in Marine Organism-Ancona*. Sainte-Foy, Canada : Terre et Environment.
- Chongprasith, R.,Utoomprurkporn,W.,Rattikhansukha, C. (1999). *Marine Water Quality Criteria for Cadmium*. Canada.
- Cotton and Wilkinson. (1976). *Kimia Anorganik Dasar*. Universitas Indonesia: UI-Press
- Connell, Des.W.,Miller, Gregory.J. (1995). *Kimia dan Ekotoksikologi Pencemaran*. Universitas Indonesia: UI-Press.
- Darmono. (1995). *Logam dalam Sistem Mahluk Hidup*. Jakarta : Universitas Indonesia Press.
- Dix. H.M. (1981). Environmental Pollution. *John Wiley and Sons (P.3-180)*. New York.
- Dr. Dobson, S. (1992). International Programme On Chemical Safety Environmental Health Criteria 135 Cadmium - Environmental Aspects. United Kingdom: Institute of Terrestrial Ecology World Health Orgnization Geneva.
- Dr. Dobson,S. (1991). International Programme On Chemical Safety.Environmental Health Criteria 108 Nickel - Environmental Aspects. United Kingdom: Institute of Terrestrial Ecology World Health Orgnization Geneva.
- Dr. Budiawan., Takarina, Noverita Dian., Wardhana, Wisnu. (2007). Asosiasi Geokimiawi Logam Berat dan Pencemaran Lingkungan di Sedimen Perairan Teluk Jakarta. *DIKTI-Hibah Fundamental*.

- Effendi, H. (2003). Telaah Kualitas Air Bagi Pengelolaan Sumber Daya dan Lingkungan Perairan. Yogyakarta.
- Eisler, Ronald. (1998). Nickel Hazards to Fish, Wildlife, and Invertebrates: A Synoptic Review. U.S. Geological Survey.
- Flora, S.J.S., Mittal, M., and Mehta, A. (2008). Heavy Metal Induced Oxidative Stress & its Possible Reversal by Chelation Therapy. *Indian J. Med. Vol 128: 501-523.*
- Förstner, Ulrich. Sediment Sampling, Sample Preparation, Grain Size Corrections, And Chemical Criteria.
- Heath AG. (1987). Water pollution and fish physiology. USA: CRC Press, Inc. 245 Hlm
- Hughes GM, M Morgan. (1973). The structure of fish gills in relation to their respiratory function. *Biological reviews, vol. 48 (3)*. Bristol: The University, Woodland Road. Hlm: 419 – 468.
- Hutagalung HP. (1984). Logam Berat dalam Lingkungan Laut. *Pewartara Oceana IX No.1*. Hlm : 45-59.
- Kennish, Michael.J. (2000). Ecology of Estuaries : Anthropogenic Effect. Florida: CRC Press.
- Loring, D.H., Rantala, R.T.T. (1977). Geochemicals Analyses of Marine Sediments and Suspended Particulate Matter. *Fish. Mar. Servo Res. Dev. Tech. Rep.* 700, xii + 58 pp.
- Lu, Frank. (1995). Toksikologi Dasar. Jakarta: Penerbit Universitas Indonesia.
- Luschak, Volodymyr. (2010). Environmentally Induced Oxidative Stress in Aquatic Animals. *Journal of Aquatic Toxicology.*
- Moore, J.W. (1991). Inorganic Contaminants of Surface Water: Research and Monitoring Priorities. New York: Springer-Verlag.
- Oecd Guidelines For Testing Of Chemicals. Proposal For Updating Guideline 305 - Bioconcentration: Flow-through Fish Test. *Adopted : 14.06.96.*
- Palar H. (2004). Pencemaran dan Toksikologi Logam Berat. Jakarta: Penerbit Rineka Cipta. 152 Hlm.
- Peraturan Pemerintah Republik Indonesia Nomor 82 Tahun 2001. Pengelolaan Kualitas Air Dan Pengendalian Pencemaran Air Presiden Republik Indonesia.

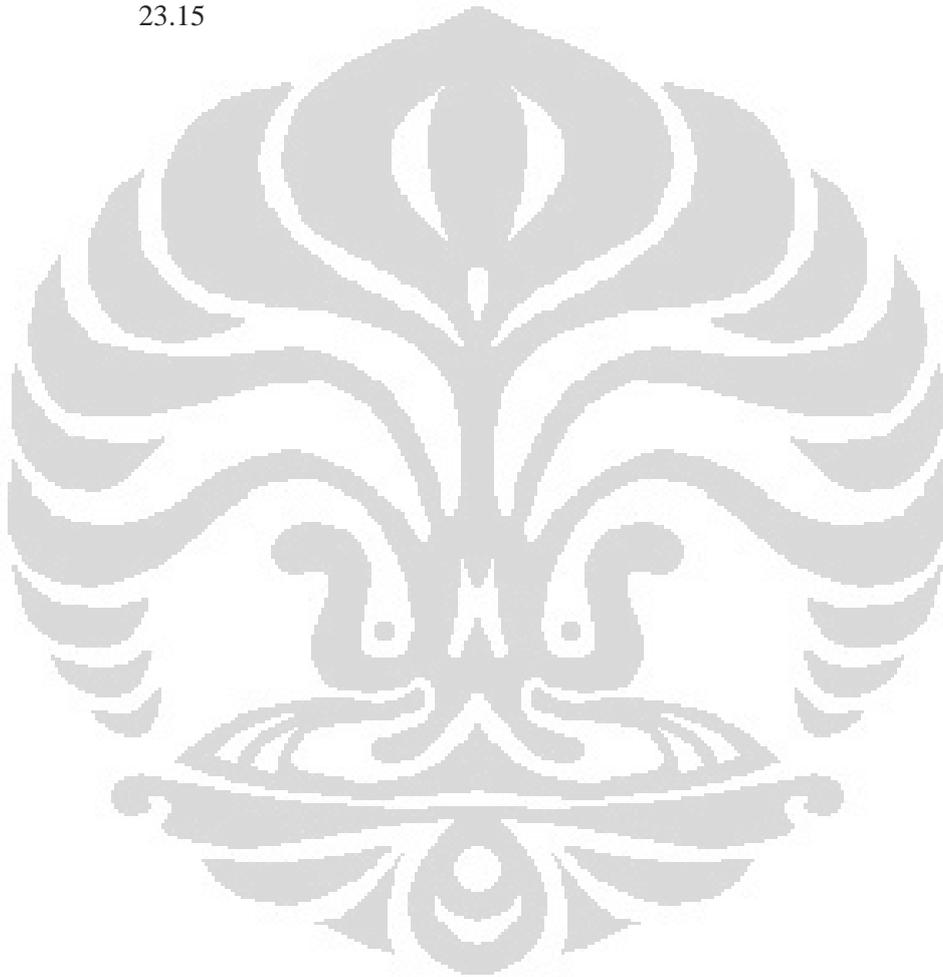
- R. Vinodhini dan M. Narayanan. Bioaccumulation of heavy metals in organs of fresh water fish *Cyprinus carpio* (Common carp). India : Department of Advanced Zoology and Biotechnology, St.Xavier's College
- Rashed M.N. (2007). Biomarker as Indicator for Water Pollution with Heavy Metals in Rivers, Sea and Oceans. Egypt : Fac. of Sciene South Valley University.
- Rinawati. (2000). Profil Logam Berat (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb Dan Zn) di Perairan Sungai Kuripan Menggunakan ICP-OES.
- Rochyatun, Endang dan Abdul Rozak.(2007). Pemantauan Kadar Logam Berat Dalam Sedimen Di Perairan Teluk Jakarta. *Makara Sains, Vol. 11, No. 1, April 2007: 28-36.*
- Puspitasari, Rachma. (2007). Laju Polutan Dalam Ekosistem Laut. *Oseana Volume 21-28.*
- Setiadi, Sukiswo. (2000). Toksisitas Logam Kadmium Klorida dan Pengaruh Patologi pada beberapa Organ Tubuh Ikan *Cyprinus carpio*.
- Skoog. D. A., Donald M. West, F. James Holler, Stanley R. Crouch. (2000). *Fundamentals of Analytical Chemistry* .Hardcover: 992 pages, Publisher: Brooks Cole.
- Standar Nasional Indonesia. (2003). Sedimen – Bagian 6: Cara uji nikel (Ni) secara destruksi asam dengan Spektrofotometer Serapan Atom (SSA) ICS 13.080.99. Jakarta.
- Standar Nasional Indonesia. (2003). Sedimen – Bagian 4: Cara uji kadmium (Cd) secara destruksi asam dengan Spektrofotometer Serapan Atom (SSA) ICS 13.080.99. Jakarta.
- Suseno, Heni dan Sahat M. Panggabean. (2007). Merkuri : Spesiasi dan Bioakumulasi pada Biota Laut. *Jurnal Teknologi Pengolahan Limbah Vol 10 No.1.*
- Takarina, N.D.B.Sc. (1996).Heavy Metal Contents in Surficial Sediments of Banjir Kanal Barat & Babon Rivers. Semarang: McMaster University.
- Uhlmann, D. (1979). Hydrology. *A tex for Engineer and Scientist. John Wiley and Sons, Toronto. p. 129.*
- U.S. Environmental Protection Agency Office of Solid Waste and Emergency Response 1200.(March 2005). *Ecological Soil Screening Levels for Cadmium*.Pennsylvania Avenue, N.W. Washington, DC 20460.
- U.S. Environmental Protection Agency. (July 1992).*Toxicity Characteristic Leaching Procedure Method 1311*. Washington, DC.

U.S. Environmental Protection Agency. (1986). *Ambient water quality criteria for nickel – 1986*. EPA-440/5-86-004. Office of Water Regulations and Standards. Washington, DC.

Widiarso, Teguh. Fitoremediasi Air Terkontaminasi Nikel dengan Menggunakan Tanaman Ki Ambang (*Salvinia molesta*).

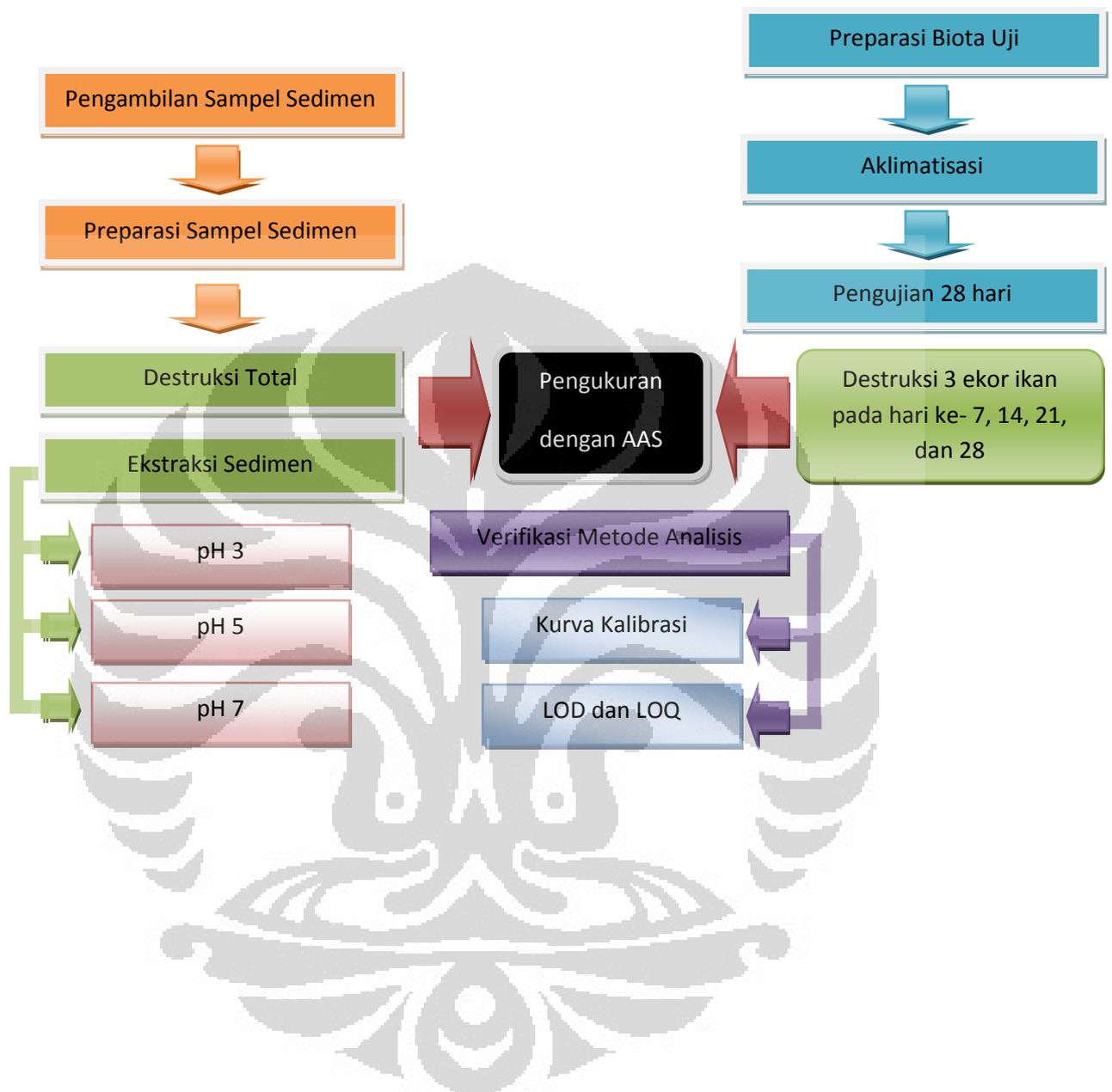
<http://www.azwestern.edu/chemnasa-AASprimerweb>, diunduh pada tanggal 1 Mei 2012

Geocities, Spesis. 14 April: 1 Hlm. <http://www.geocities.com>, 1 Januari 2012, pk. 23.15

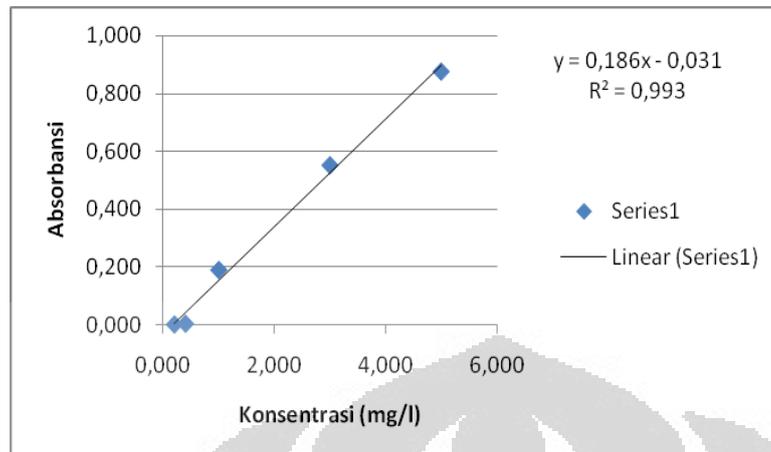




Lampiran 1. Bagan Kerja Penelitian



Lampiran 2. Data analisa Kadar Kadmium dalam Sedimen



Konsentrasi (mg/L)	Absorbansi
0,200	0,002
0,400	0,005
1,000	0,191
3,000	0,553
5,000	0,878

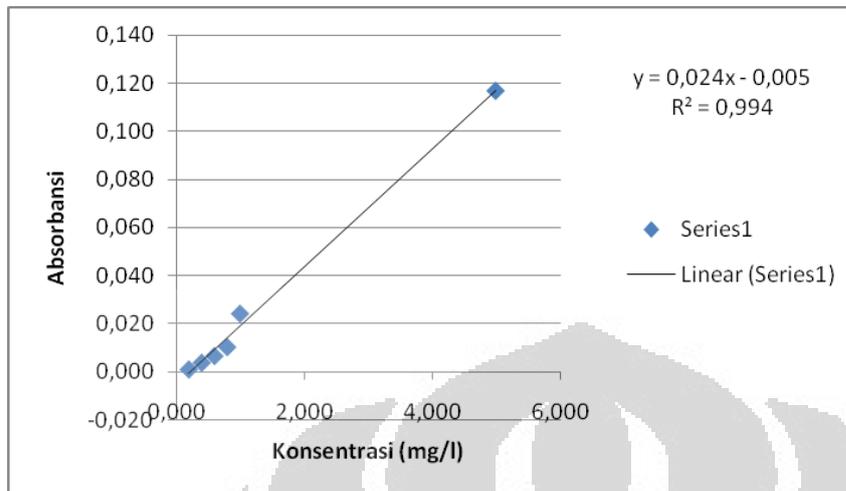
DESTRUKSI				
Sampel	Absorbansi	Konsentrasi (x) (mg/L)	Kadar (µg/g)	Kadar rata-rata (µg/g)
Muara Angke (I) A	0,001	0,173	8,662	8,662
Muara Angke (I) B	0,001	0,173	8,662	
Muara PIK (II) A	0,012	0,230	11,486	10,168
Muara PIK (II) B	0,002	0,177	8,850	
Muara Kamal (III) A	0,008	0,213	10,652	10,585
Muara Kamal (III) B	0,008	0,210	10,518	

FRAKSI pH 3				
Sampel	Absorbansi	Konsentrasi (x) (mg/L)	Kadar (µg/g)	Kadar rata-rata (µg/g)
Muara Angke (I) A	0,001	0,173	4,332	4,366
Muara Angke (I) B	0,002	0,176	4,399	
Muara PIK (II) A	0,003	0,185	4,628	4,561
Muara PIK (II) B	0,002	0,180	4,494	
Muara Kamal (III) A	0,003	0,185	4,628	4,615
Muara Kamal (III) B	0,003	0,184	4,601	

FRAKSI pH 5				
Sampel	Absorbansi	Konsentrasi (x) (mg/L)	Kadar (µg/g)	Kadar rata- rata (µg/g)
Muara Angke (I) A	0,002	0,176	4,396	4,382
Muara Angke (I) B	0,001	0,175	4,369	
Muara PIK (II) A	0,003	0,183	4,571	4,577
Muara PIK (II) B	0,003	0,184	4,584	
Muara Kamal (III) A	0,001	0,174	4,356	4,376
Muara Kamal (III) B	0,002	0,176	4,396	

FRAKSI pH 7				
Sampel	Absorbansi	Konsentrasi (x) (mg/L)	Kadar (µg/g)	Kadar rata- rata (µg/g)
Muara Angke (I) A	0,002	0,179	4,464	4,444
Muara Angke (I) B	0,002	0,177	4,424	
Muara PIK (II) A	0,003	0,185	4,626	4,633
Muara PIK (II) B	0,003	0,186	4,639	
Muara Kamal (III) A	0,005	0,195	4,881	4,841
Muara Kamal (III) B	0,005	0,192	4,801	

Lampiran 3. Data analisa Kadar Nikel dalam Sedimen



Konsentrasi (mg/L)	Absorbansi
0,200	0,001
0,400	0,004
0,600	0,007
0,800	0,010
1,000	0,024
5,000	0,117

DESTRUKSI				
Sampel	Absorbansi	Konsentrasi (x) (mg/L)	Kadar (µg/g)	Kadar rata-rata (µg/g)
Muara Angke (I) A	0,007	0,518	25,908	26,316
Muara Angke (I) B	0,007	0,535	26,724	
Muara PIK (II) A	0,018	0,967	48,348	47,838
Muara PIK (II) B	0,018	0,947	47,328	
Muara Kamal (III) A	0,021	1,086	54,264	57,834
Muara Kamal (III) B	0,024	1,229	61,404	

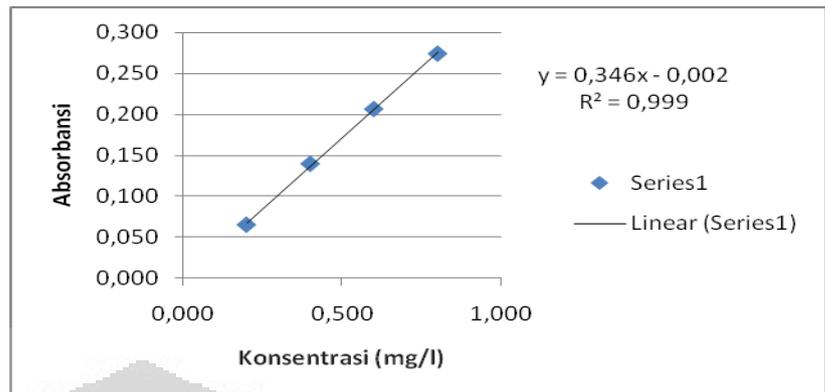
FRAKSI pH 3				
Sampel	Absorbansi	Konsentrasi (x) (mg/L)	Kadar (µg/g)	Kadar rata-rata (µg/g)
Muara Angke (I) A	0,001	0,273	6,832	6,832
Muara Angke (I) B	0,001	0,273	6,832	
Muara PIK (II) A	0,010	0,629	15,703	13,613
Muara PIK (II) B	0,006	0,461	11,523	
Muara Kamal (III) A	0,022	1,110	27,736	27,940
Muara Kamal (III) B	0,022	1,127	28,144	

FRAKSI pH 5				
Sampel	Absorbansi	Konsentrasi (x) (mg/L)	Kadar ($\mu\text{g/g}$)	Kadar rata-rata ($\mu\text{g/g}$)
Muara Angke (I) A	0,001	0,233	5,811	5,811
Muara Angke (I) B	0,001	0,233	5,811	
Muara PIK (II) A	0,007	0,527	13,151	12,795
Muara PIK (II) B	0,007	0,498	12,438	
Muara Kamal (III) A	0,004	0,392	9,787	11,163
Muara Kamal (III) B	0,007	0,502	12,540	

FRAKSI pH 7				
Sampel	Absorbansi	Konsentrasi (x) (mg/L)	Kadar ($\mu\text{g/g}$)	Kadar rata-rata ($\mu\text{g/g}$)
Muara Angke (I) A	0,001	0,265	6,629	6,629
Muara Angke (I) B	0,001	0,265	6,629	
Muara PIK (II) A	0,003	0,347	8,668	9,739
Muara PIK (II) B	0,005	0,433	10,810	
Muara Kamal (III) A	0,006	0,486	12,136	14,379
Muara Kamal (III) B	0,011	0,665	16,623	

Lampiran 4. Kadar Kadmium dalam Ikan

Konsentrasi (mg/L)	Absorbansi
0,800	0,274
0,600	0,207
0,400	0,140
0,200	0,065



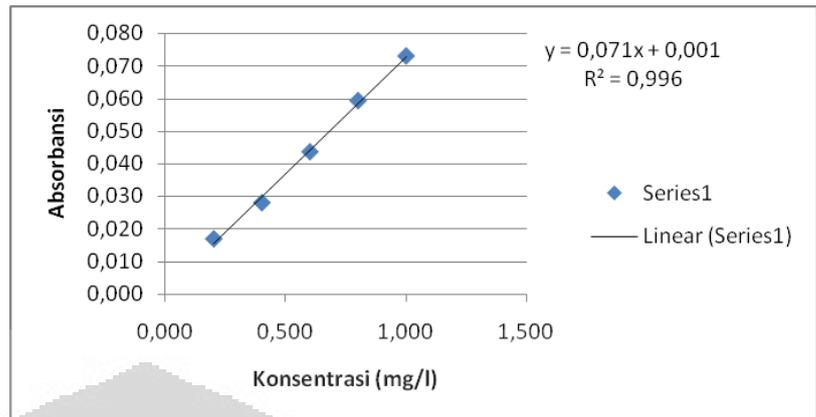
Sampel	Absorbansi	konsentrasi (x) (mg/L)	kadar (µg/g)
daging ikan kontrol	0,001	0,008	0,521
insang ikan kontrol	0,001	0,009	1,483

Ikan I			
Sampel	Absorbansi	Konsentrasi (x) (mg/L)	kadar (µg/g)
daging ikan hari ke-7	0,005	0,020	1,292
daging ikan hari ke-14	0,008	0,028	1,858
daging ikan hari ke-21	0,012	0,040	3,089
daging ikan hari ke-28	0,018	0,057	3,179
insang ikan hari ke-7	0,022	0,070	4,211
insang ikan hari ke-14	0,025	0,078	5,439
insang ikan hari ke-21	0,009	0,032	5,343
insang ikan hari ke-28	0,013	0,044	3,113

Ikan II			
Sampel	Absorbansi	Konsentrasi (x) (mg/L)	kadar (µg/g)
daging ikan hari ke-7	0,005	0,019	1,221
daging ikan hari ke-14	0,005	0,019	1,270
daging ikan hari ke-21	0,013	0,044	2,049
daging ikan hari ke-28	0,010	0,036	2,379
insang ikan hari ke-7	0,015	0,049	3,341
insang ikan hari ke-14	0,023	0,073	5,039
insang ikan hari ke-21	0,010	0,033	5,392
insang ikan hari ke-28	0,006	0,022	3,166

Lampiran 5. Kadar Nikel pada Ikan

Konsentrasi (mg/L)	Absorbansi
1,000	0,073
0,800	0,059
0,600	0,044
0,400	0,028
0,200	0,017

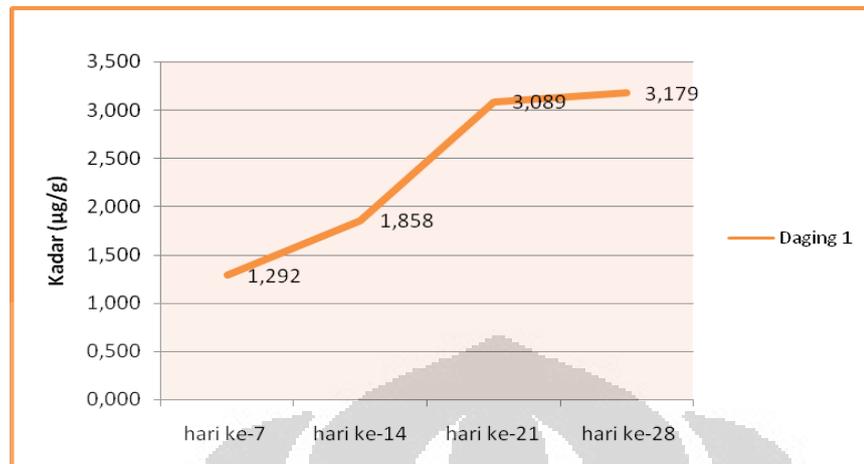


Sampel	Absorbansi	konsentrasi (x) (mg/L)	kadar ($\mu\text{g/g}$)
daging ikan kontrol	0,001	0,004	0,532
insang ikan kontrol	0,001	0,007	1,120

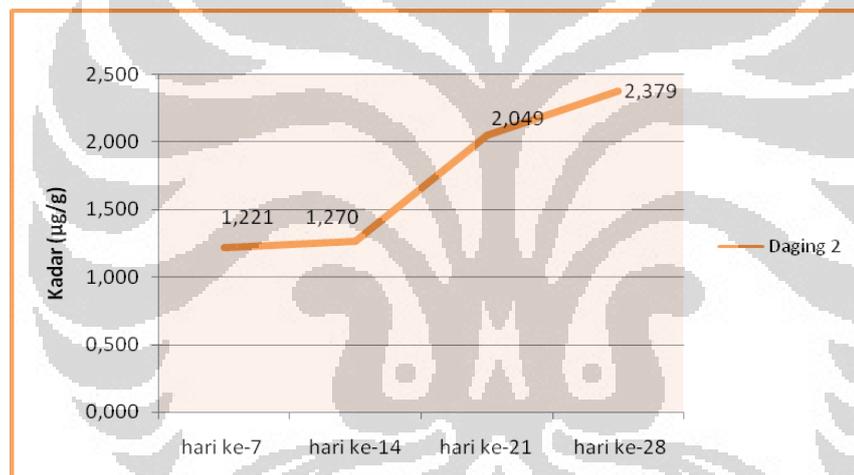
Ikan I			
Sampel	Absorbansi	Konsentrasi (x) (mg/L)	kadar ($\mu\text{g/g}$)
daging ikan hari ke-7	0,003	0,056	3,515
daging ikan hari ke-14	0,002	0,045	2,930
daging ikan hari ke-21	0,002	0,036	2,771
daging ikan hari ke-28	0,002	0,043	2,392
insang ikan hari ke-7	0,003	0,052	3,110
insang ikan hari ke-14	0,005	0,085	5,892
insang ikan hari ke-21	0,003	0,057	9,533
insang ikan hari ke-28	0,003	0,056	3,957

Ikan II			
Sampel	Absorbansi	Konsentrasi (x) (mg/L)	kadar ($\mu\text{g/g}$)
daging ikan hari ke-7	0,004	0,067	4,557
daging ikan hari ke-14	0,003	0,050	3,296
daging ikan hari ke-21	0,003	0,060	2,782
daging ikan hari ke-28	0,002	0,043	2,873
insang ikan hari ke-7	0,002	0,047	3,228
insang ikan hari ke-14	0,007	0,104	7,244
insang ikan hari ke-21	0,004	0,064	10,417
insang ikan hari ke-28	0,003	0,058	8,565

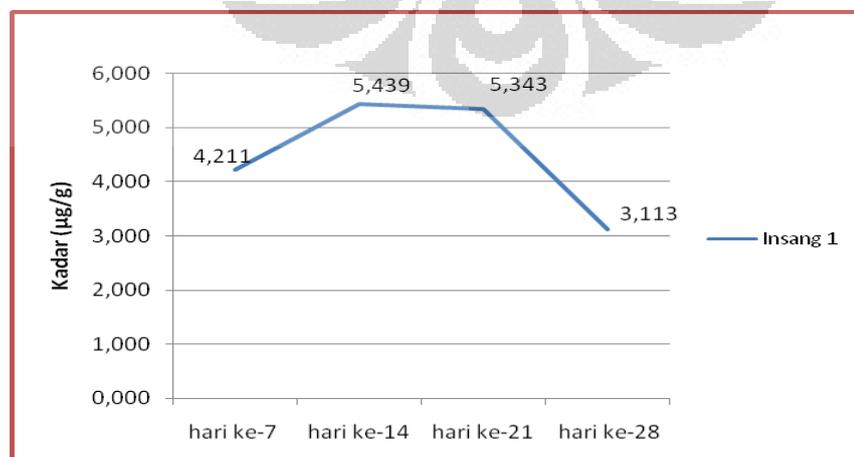
Lampiran 6. Grafik Kadar Kadmium pada Daging Ikan I



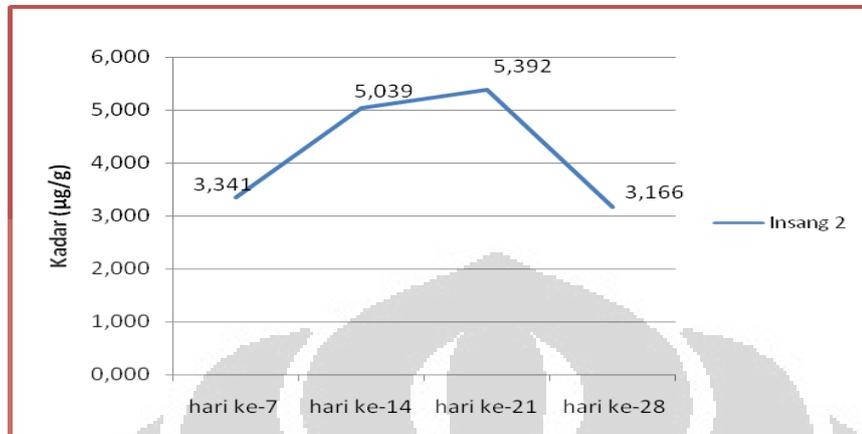
Lampiran 7. Grafik Kadar Kadmium pada Daging Ikan II



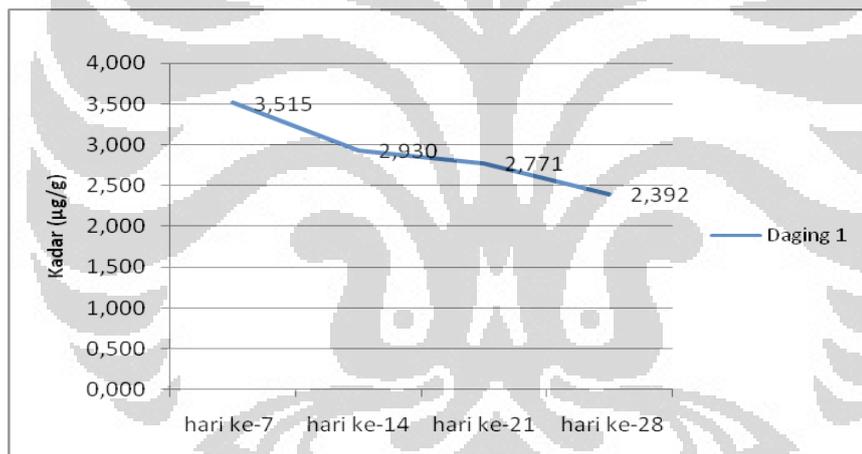
Lampiran 8. Grafik Kadar Kadmium pada Insang Ikan I



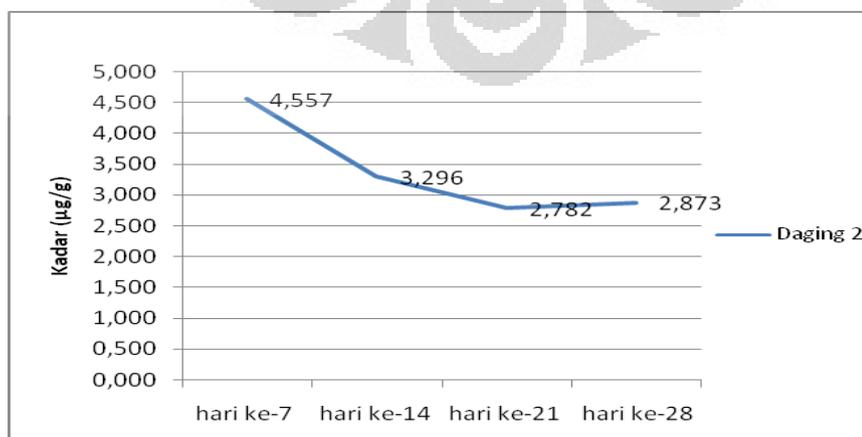
Lampiran 9. Grafik Kadar Kadmium pada Insang Ikan II



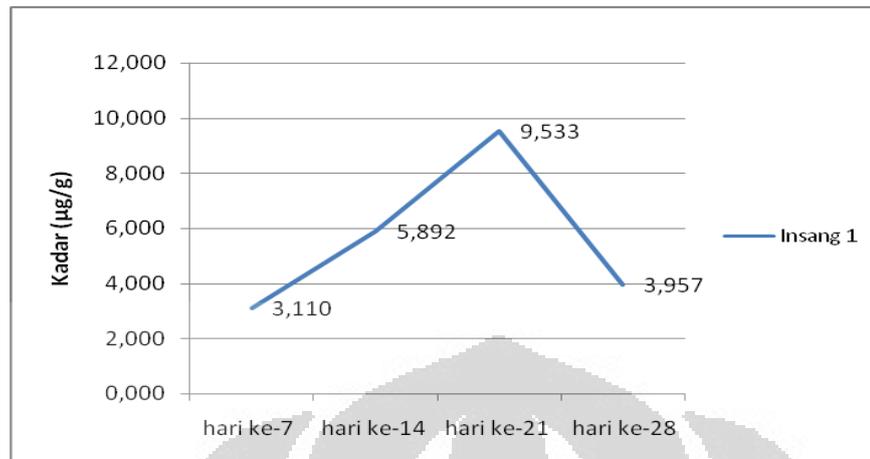
Lampiran 10. Grafik Kadar Nikel pada Daging Ikan I



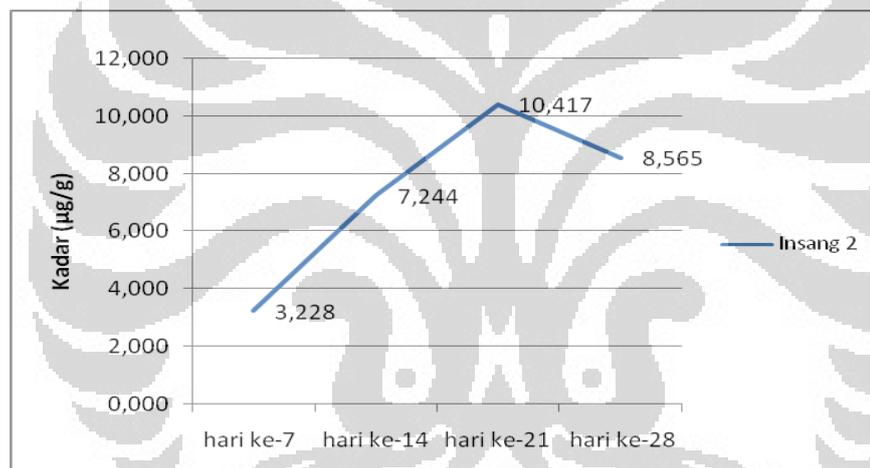
Lampiran 11. Grafik Kadar Nikel pada Daging Ikan II



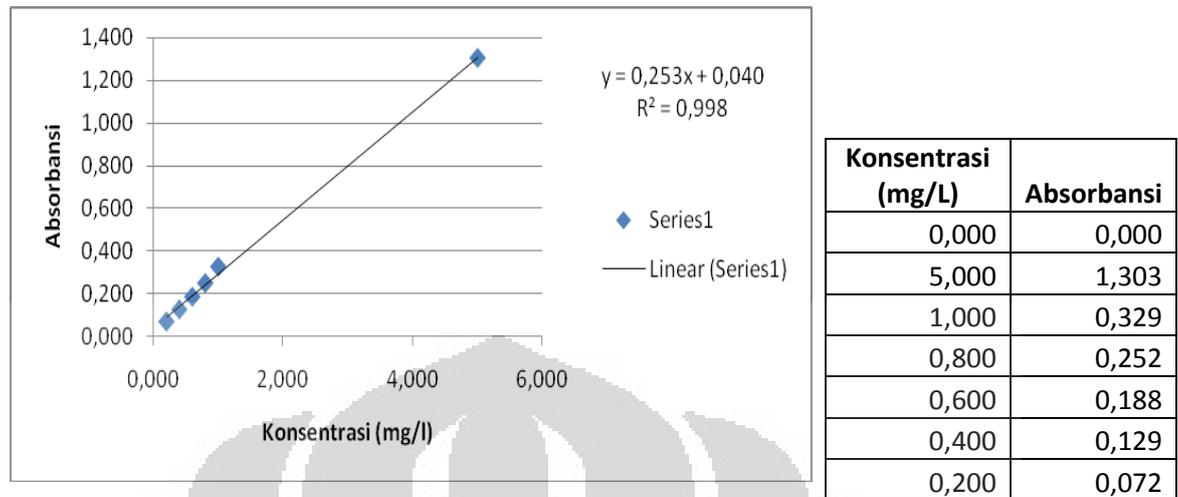
Lampiran 12. Grafik Kadar Nikel pada Insang Ikan I



Lampiran 13. Grafik Kadar Nikel pada Insang Ikan II



Lampiran 14. Limit Deteksi dan Limit Kuantifikasi Kadmium



No.	Konsentrasi (mg/L)(X)	Absorbansi (Y)	Yi	Y-Yi	(Y-Yi)2
1	5,000	1,303	1,313	-0,010	0,001
2	1,000	0,329	0,288	0,040	0,002
3	0,800	0,252	0,237	0,015	0,001
4	0,600	0,188	0,186	-0,003	7,399E-06
5	0,400	0,129	0,134	-0,006	3,272E-05
6	0,200	0,072	0,083	-0,011	0,001
7	0,000	0,000	0,032	-0,032	0,001
					0,003

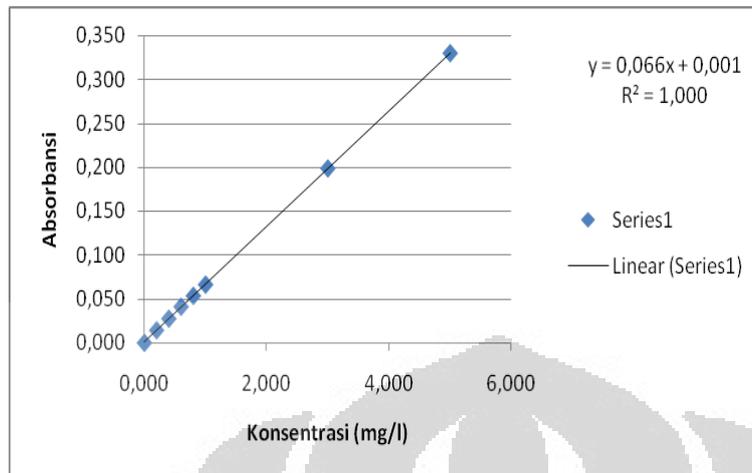
$$b = 0.256$$

$$S_y = \sqrt{\sum (y - y')^2 / n - 2} = 0.024$$

$$LOD = 3 * S_y / b = 0.377$$

$$LOQ = 10 * S_y / b = 0,955$$

Lampiran 15. Limit Deteksi dan Limit Kuantifikasi Nikel



Konsentrasi (mg/L)	Absorbansi
5,000	0,330
3,000	0,199
1,000	0,066
0,800	0,054
0,600	0,041
0,400	0,028
0,200	0,014
0,000	0,000

No.	Konsentrasi (mg/L)(X)	Absorbansi (Y)	Yi	Y-Yi	(Y-Yi)2
1	5,000	0,330	0,330	0,000	0,000
2	3,000	0,199	0,199	4,000E-04	1,600E-07
3	1,000	0,066	0,067	-4,000E-04	1,600E-07
4	0,800	0,054	0,054	-2,000E-05	4,000E-10
5	0,600	0,041	0,040	7,600E-04	5,776E-07
6	0,400	0,028	0,027	3,400E-04	1,156E-07
7	0,200	0,014	0,014	2,200E-04	4,840E-08
8	0,000	0,000	0,001	-9,000E-04	8,100E-07
					1,872E-06

$$b = 0.066$$

$$S_y = \sqrt{\sum (y - y')^2 / n - 2} = 0.001$$

$$\text{LOD} = 3 * S_y / b = 0.025$$

$$\text{LOQ} = 10 * S_y / b = 0,084$$

Lampiran 16. Perhitungan Pembuatan Toksikan

Logam	Nilai NOAEC
Kadmium	100,00 ppb
Nikel	56,00 ppb
Kromium	50,00 ppb
Timbal	1000,00 ppb
Arsen	50,00 ppb

Diketahui : Volume total air dalam akuarium 24 L= 24.000,00 mL

Toksikan dibuat dari larutan logam 100.000,00 ppb

$24.000,00 \text{ mL} \times \text{NOAEC} = \text{Larutan logam murni} \times \text{konsentrasi larutan baku}$

Larutan logam murni yang dibutuhkan = $\frac{24.000,00 \text{ mL} \times \text{NOAEC}}{\text{konsentrasi larutan baku}}$

- Kadmium

$24.000,00 \text{ mL} \times 100,00 \text{ ppb} = \text{larutan logam murni} \times 100.000,00 \text{ ppb}$

larutan logam murni yang dibutuhkan = $\frac{24.000,00 \text{ mL} \times 100,00 \text{ ppb}}{100.000,00 \text{ ppb}} = 23,99 \text{ mL}$

- Nikel

$24.000,00 \text{ mL} \times 56,00 \text{ ppb} = \text{larutan logam murni} \times 100.000,00 \text{ ppb}$

larutan logam murni yang dibutuhkan = $\frac{24.000,00 \text{ mL} \times 56,00 \text{ ppb}}{100.000,00 \text{ ppb}} = 13,44 \text{ mL}$

- Kromium

$24.000,00 \text{ mL} \times 50,00 \text{ ppb} = \text{larutan logam murni} \times 100.000,00 \text{ ppb}$

larutan logam murni yang dibutuhkan = $\frac{24.000,00 \text{ mL} \times 50,00 \text{ ppb}}{100.000,00 \text{ ppb}} = 12 \text{ mL}$

- Timbal

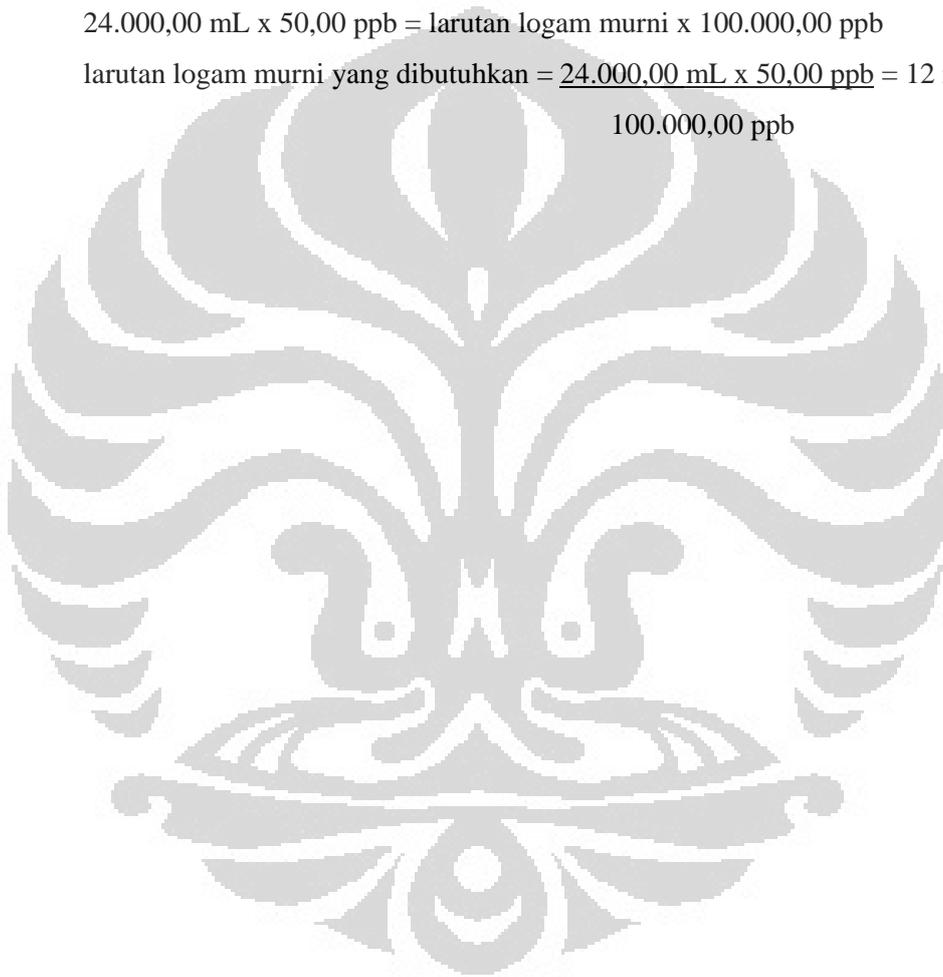
$$24.000,00 \text{ mL} \times 1000,00 \text{ ppb} = \text{larutan logam murni} \times 100.000,00 \text{ ppb}$$

$$\text{larutan logam murni yang dibutuhkan} = \frac{24.000,00 \text{ mL} \times 1000,00 \text{ ppb}}{100.000,00 \text{ ppb}} = 240 \text{ mL}$$

- Arsen

$$24.000,00 \text{ mL} \times 50,00 \text{ ppb} = \text{larutan logam murni} \times 100.000,00 \text{ ppb}$$

$$\text{larutan logam murni yang dibutuhkan} = \frac{24.000,00 \text{ mL} \times 50,00 \text{ ppb}}{100.000,00 \text{ ppb}} = 12 \text{ mL}$$



Lampiran 17. Sampling Sedimen



Lampiran 18. Sampling Sedimen



Lampiran 19. Sedimen



Lampiran 20. Sedimen Kering



Lampiran 21. Destruksi Sedimen



Lampiran 22. Ekstraksi Sedimen



Lampiran 23. Akuarium Kontrol dan Uji



Lampiran 24. Ikan *Cyprinus carpio* (Linnaeus)



Lampiran 25. Ikan Kering



Lampiran 26. Destruksi Ikan



Lampiran 27. Alat AAS



Lampiran 28. OECD Guideline 305

305Adopted:
14.06.96**OECD GUIDELINES FOR TESTING OF CHEMICALS****PROPOSAL FOR UPDATING GUIDELINE 305****Bioconcentration: Flow-through Fish Test****INTRODUCTION**

1. In the Detailed Review Paper on Bioaccumulation prepared by Japan (February 1990), it was recommended that the existing five Guidelines for bioaccumulation, 305A to E, be consolidated into a single method. At the same time, work was proceeding on the updating of Guideline 305 E, Flow-through Fish Test (1), modified as a result of an EEC "ring-test" (2), and it was agreed that this modified version of 305 E should form the basis of the consolidated Guideline.

2. This present Guideline 305 consolidates and replaces the previous Guidelines 305 A to E. It describes a procedure for characterising the bioconcentration⁽¹⁾ potential of substances in fish under flow-through conditions. Although flow-through test regimes are much to be preferred, semi-static regimes are permissible, provided that the validity criteria (see paragraph 12) are satisfied.

3. Before carrying out a test for bioconcentration, the following information about the test substance should be known :

- (a) solubility in water [Guideline 105];
- (b) octanol-water partition coefficient, P_{ow} ⁽²⁾ [Guidelines 107, 117];
- (c) hydrolysis [Guideline 111];
- (d) phototransformation in water determined under solar or simulated solar irradiation and under the irradiation conditions of the test for bioconcentration, [Guidance Document on Direct Phototransformation of Chemicals in Water](3);
- (e) surface tension (i.e. for substances where the $\log P_{ow}$ cannot be determined) [Guideline 115];
- (f) vapour pressure [Guideline 104];
- (g) ready biodegradability (where appropriate) [Guidelines 301 A to F].

4. The method gives sufficient details for performing the test while allowing adequate freedom for adapting the experimental design to the conditions in particular laboratories and for varying characteristics of test substances. It is most validly applied to stable organic chemicals with $\log P_{ow}$ values between 1.5 and 6.0 (4), but may still be applied to superlipophilic substances (having $\log P_{ow} > 6.0$). The pre-estimate of the bioconcentration factor (BCF), sometimes denoted as K_p , for such superlipophilic substances will presumably be higher than the steady-state bioconcentration factor (BCF_{ss}) value expected to be obtained from laboratory experiments. Preestimates of the bioconcentration factor for organic chemicals with $\log P_{ow}$ values up to about 9.0 can be obtained by using the equation of Bintein et al. (5). The parameters which characterise the bioconcentration potential include the uptake rate constant (k_1), the depuration rate constant (k_2) and the BCF_{ss} .

(1) See Annex 1 for definitions and units.

(2) Sometimes denoted by K_{ow} ; determined by an HPLC method in Guideline 117.

5. Radiolabelled test substances can facilitate the analysis of water and fish samples, and may be used to determine whether degradate identification and quantification should be made. If total radioactive residues are measured (e.g. by combustion or tissue solubilisation), the BCF is based on the parent compound, any retained metabolites and also assimilated carbon. BCFs based on total radioactive residues may not, therefore, be directly comparable to a BCF derived by specific chemical analysis of the parent compound only. Clean-up procedures may be employed in radiolabelled studies in order to determine BCF based on the parent compound, and the major metabolites may be characterised if deemed necessary. BCF determination for parent compound should be based upon the concentration of the parent compound in fish and not upon total radiolabelled residues. BCFs based on total radiolabelled residues can serve as one of the criteria for determining if degradates identification and quantification is necessary. It is also possible to combine a fish metabolism study with a bioconcentration study by analysis and identification of the residues in tissues.

PRINCIPLE OF THE TEST

6. The test consists of two phases: the exposure (uptake) and post-exposure (depuration) phases. During the uptake phase, separate groups of fish of one species are exposed to at least two concentrations of the test substance. They are then transferred to a medium free of the test substance for the depuration phase. A depuration phase is always necessary unless uptake of the substance during the uptake phase has been insignificant (e.g. the BCF is less than 10). The concentration of the test substance in/on the fish (or specified tissue thereof) is followed through both phases of the test. In addition to the two test concentrations, a control group of fish is held under identical conditions except for the absence of the test substance, to relate possible adverse effects observed in the bioconcentration test to a matching control group and to obtain background concentrations of test substance.

7. The uptake phase is run for 28 days unless it is demonstrated that equilibrium has been reached earlier (see Annex 1.4). A prediction of the length of the uptake phase and the time to steady-state can be made from equations in Annex 4. The depuration period is then begun by transferring the fish to the same medium but without the test substance in another clean vessel. Where possible the bioconcentration factor is calculated preferably both as the ratio (BCF_w) of concentration in the fish (C_f) and in the water (C_w) at apparent steady-state and as a kinetic bioconcentration factor, BCF_k (Annex 1.5) as the ratio of the rate constants of uptake (k_1) and depuration (k_2) assuming first-order kinetics⁽³⁾.

8. If a steady-state is not achieved within 28 days, the uptake phase should be extended until steady-state is reached, or 60 days, whichever comes first; the depuration phase is then begun.

9. The uptake rate constant, the depuration (loss) rate constant (or constants, where more complex models are involved), the bioconcentration factor, and where possible, the confidence limits of each of these parameters are calculated from the model that best describes the measured concentrations of test substance in fish and water.

10. The BCF is expressed as a function of the total wet weight of the fish. However, for special purposes, specified tissues or organs (e.g. muscle, liver), may be used if the fish are sufficiently large or the fish may be divided into edible (fillet) and non-edible (viscera) fractions. Since, for many organic substances, there is a clear relationship between the potential for bioconcentration and lipophilicity, there is also a corresponding relationship between the lipid content of the test fish and the observed bioconcentration of such substances. Thus, to reduce this source of variability in test results for those substances with high lipophilicity (i.e. with $\log P_{ow} > 3$), bioconcentration should be expressed in relation

(3) If first-order kinetics are obviously not obeyed, more complex models should be employed (see Annex 6).

to lipid content in addition to whole body weight. The lipid content should be determined on the same biological material as is used to determine the concentration of the test substance, when feasible.

INFORMATION ON THE TEST SUBSTANCE

11. In addition to the properties of the test substance given in the Introduction (paragraph 3) other information required is the toxicity to the fish species to be used in the test, preferably the asymptotic LC_{50} (i.e. time-independent). An appropriate analytical method, of known accuracy, precision, and sensitivity, for the quantification of the substance in the test solutions and in biological material must be available, together with details of sample preparation and storage. Analytical detection limit of test substance in both water and fish tissues should also be known. When ^{14}C labelled test substance is used, the percentage of radioactivity associated with impurities should be known.

VALIDITY OF THE TEST

12. For a test to be valid the following conditions apply:

- the temperature variation is less than $\pm 2^{\circ}C$;
- the concentration of dissolved oxygen does not fall below 60% saturation;
- the concentration of the test substance in the chambers is maintained within $\pm 20\%$ of the mean of the measured values during the uptake phase;
- the mortality or other adverse effects/disease in both control and treated fish is less than 10% at the end of the test; where the test is extended over several weeks or months, death or other adverse effects in both sets of fish should be less than 5% per month and not exceed 30% in all.

REFERENCE COMPOUNDS

13. The use of reference compounds of known bioconcentration potential would be useful in checking the experimental procedure, when required. However, specific substances cannot yet be recommended.

DESCRIPTION OF THE METHOD

Apparatus

14. Care should be taken to avoid the use of materials, for all parts of the equipment, that can dissolve, sorb or leach and have an adverse effect on the fish. Standard rectangular or cylindrical tanks, made of chemically inert material and of a suitable capacity in compliance with loading rate (see paragraph 31), can be used. The use of soft plastic tubing should be minimised. Use teflon (R), stainless steel and/or glass tubing. Experience has shown that for substances with high adsorption coefficient, such as the synthetic pyrethroids, silanized glass may be required. In these situations the equipment will have to be discarded after use.

Water

15. Natural water is generally used in the test and should be obtained from uncontaminated and uniform quality source. The dilution water must be of a quality that will allow the survival of the chosen fish species for the duration of the acclimation and test periods without them showing any abnormal appearance or behaviour. Ideally, it should be demonstrated that the test species can survive, grow and reproduce in the dilution water (e.g. in laboratory culture or a life-cycle toxicity test). The water should be characterised at least by pH, hardness, total solids, total organic carbon and, preferably also ammonium, nitrite and alkalinity and, for marine species, salinity. The parameters which are important for optimal fish well-being are not fully known, but Annex 2 gives recommended maximum concentrations of a number of parameters for fresh and marine test waters.

16. The water should be of constant quality during the period of a test. The pH value should be within the range 6.0 to 8.5, but during a given test it should be within a range of ± 0.5 pH units. In order to ensure that the dilution water will not unduly influence the test result (for example, by complexation of the test substance) or adversely affect the performance of the stock of fish, samples should be taken at intervals for analysis. Determination of heavy metals (e.g. Cu, Pb, Zn, Hg, Cd, Ni), major anions and cations (e.g. Ca, Mg, Na, K, Cl, SO₄), pesticides (e.g. total organophosphorous and total organochlorine pesticides), total organic carbon and suspended solids should be made, for example, every three months where a dilution water is known to be relatively constant in quality. If water quality has been demonstrated to be constant over at least one year, determinations can be less frequent and intervals extended (e.g. every six months).

17. The natural particle content as well as the total organic carbon (TOC) of the dilution water should be as low as possible to avoid adsorption of the test substance to organic matter which may reduce its bioavailability. The maximum acceptable value is 5 mg/l for particulate matter (dry matter, not passing a 0.45 μm filter) and 2 mg/l for total organic carbon (see Annex 2). If necessary, the water should be filtered before use. The contribution to the organic carbon content in water from the test fish (excreta) and from the food residues should be as low as possible. Throughout the test, the concentration of organic carbon in the test vessels should not exceed the concentration of organic carbon originating from the test substance and, if used, the solubilising agent by more than 10 mg/l ($\pm 20\%$).

Test Solutions

18. Prepare a stock solution of the test substance at a suitable concentration. The stock solution should preferably be prepared by simply mixing or agitating the test substance in the dilution water. The use of solvents or dispersants (solubilising agents) is not recommended (see paragraphs 38 and 39); however this may occur in some cases in order to produce a suitably concentrated stock solution. Solvents which may be used are, ethanol, methanol, ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol dimethyl ether, dimethylformamide and triethylene glycol. Dispersants which may be used are Cremophor RH40, Tween 80, methylcellulose 0.01% and HCO-40. Care should be taken when using readily biodegradable agents as these can cause problems with bacterial growth in flow-through tests. The test substance may be radiolabelled and should be of the highest purity (e.g. preferably $>98\%$).

19. For flow-through tests, a system which continuously dispenses and dilutes a stock solution of the test substance (e.g. metering pump, proportional diluter, saturator system) is required to deliver the test concentrations to the test chambers. Preferably allow at least five volume replacements through each test chamber per day. The flow-through mode is to be preferred, but where this is not possible (e.g. when the test organisms are adversely affected) a semi-static technique may be used provided that the validity criteria are satisfied (see paragraph 12). The flow rates of stock solutions and dilution water should be checked both 48 hours before and then at least daily during the test. Include in this check the determination of the flow-rate through each test chamber and ensure that it does not vary by more than 20% either within or between chambers.

Selection of species

20. Important criteria in the selection of species are that they are readily available, can be obtained in convenient sizes and can be satisfactorily maintained in the laboratory. Other criteria for selecting fish species include recreational, commercial, ecological importance as well as comparable sensitivity, past successful use etc. Recommended test species are given in Annex 3. Other species may be used but the test procedure may have to be adapted to provide suitable test conditions. The rationale for the selection of the species and the experimental method should be reported in this case.

Holding of fish

21. Acclimate the stock population of fish for at least two weeks in water (see paragraph 16) at the test temperature and feed throughout on a sufficient diet (see paragraph 33) and of the same type to be used during the test.

22. Following a 48-hour settling-in period, mortalities are recorded and the following criteria applied:

- mortalities of greater than 10% of population in seven days: reject the entire batch;
- mortalities of between 5 and 10% of population in seven days: acclimate for seven additional days;
- mortalities of less than 5% of population in seven days: accept the batch - if more than 5% mortality during second seven days reject the entire batch.

23. Ensure that fish used in tests are free from observable diseases and abnormalities. Discard any diseased fish. Fish should not receive treatment for disease in the two weeks preceding the test, or during the test.

PERFORMANCE OF THE TEST

Preliminary Test

24. It may be useful to conduct a preliminary experiment in order to optimise the test conditions of the definitive test, e.g. selection of test substance concentration(s), duration of the uptake and depuration phases.

Conditions of Exposure

Duration of uptake phase

25. A prediction of the duration of the uptake phase can be obtained from practical experience (e.g. from a previous study or an accumulation study on a structurally related chemical) or from certain empirical relationships utilising knowledge of either the aqueous solubility or the octanol/water partition coefficient of the test substance (see Annex 4).

26. The uptake phase should be run for 28 days unless it can be demonstrated that equilibrium has been reached earlier (see Annex 1.4). If the steady-state has not been reached by 28 days, the uptake

phase should be extended, taking further measurements, until steady-state is reached or 60 days, whichever is shorter.

Duration of the depuration phase

27. A period of half the duration of the uptake phase is usually sufficient for an appropriate (e.g. 95%) reduction in the body burden of the substance to occur (see Annex 4 for explanation of the estimation). If the time required to reach 95% loss is impractically long, exceeding for example twice the normal duration of the uptake phase (i.e. more than 56 days) a shorter period may be used (e.g. until the concentration of test substance is less than 10% of steady-state concentration). However, for substances having more complex patterns of uptake and depuration than are represented by a one-compartment fish model, yielding first order kinetics, allow longer depuration phases for determination of loss rate constants. The period may, however, be governed by the period over which the concentration of test substance in the fish remains above the analytical detection limit.

Numbers of test fish

28. Select the numbers of fish per test concentration such that a minimum of four fish per sample are available at each sampling. If greater statistical power is required, more fish per sample will be necessary.

29. If adult fish are used, report whether male or female, or both are used in the experiment. If both sexes are used, differences in lipid content between sexes should be documented to be non-significant before the start of the exposure; pooling all male and all female fish may be necessary.

30. In any one test, select fish of similar weight such that the smallest are no smaller than two-thirds of the weight of the largest. All should be of the same year-class and come from the same source. Since weight and age of a fish appear sometimes to have a significant effect on BCF values (4) record these details accurately. It is recommended that a sub-sample of the stock of fish is weighed before the test in order to estimate the mean weight (paragraph 46).

Loading

31. Use high water-to-fish ratios in order to minimise the reduction in C_w caused by the addition of the fish at the start of the test and also to avoid decreases in dissolved oxygen concentration. It is important that the loading rate is appropriate for the test species used. In any case, a loading rate of 0.1-1.0 g of fish (wet weight) per litre of water per day is normally recommended. High loading rates can be used if it is shown that the required concentration of test substance can be maintained within $\pm 20\%$ limits, and that the concentration of dissolved oxygen does not fall below 60% saturation.

32. In choosing appropriate loading regimes, take account of the normal habitat of the fish species. For example, bottom-living fish may demand a larger bottom area of the aquarium for the same volume of water than pelagic fish species.

Feeding

33. During the acclimation and test periods, feed an appropriate diet of known lipid and total protein content to the fish in an amount sufficient to keep them in a healthy condition and to maintain body weight. Feed daily throughout the acclimation and test periods at a level of approximately 1 to 2% of body weight per day; this keeps the lipid concentration in most species of fish at a relatively constant level during the test. The amount of feed should be re-calculated, for example, once per week, in order to maintain consistent body weight and lipid content. For this calculation, the weight of the fish in each

test chamber can be estimated from the weight of the fish sampled most recently in that chamber. Do not weigh the fish remaining in the chamber.

34. Siphon uneaten food and faeces daily from the test chambers shortly after feeding (30 minutes to 1 hour). Keep the chambers as clean as possible throughout the test so that the concentration of organic matter is kept as low as possible (see paragraph 17), since the presence of organic carbon may limit the bioavailability of the test substance (4).

35. Since many feeds are derived from fishmeal, the feed should be analysed for the test substance. It is also desirable to analyse the feed for pesticides and heavy metals.

Light and temperature

36. The photoperiod is usually 12 to 16 hours and the temperature ($\pm 2^\circ\text{C}$) should be appropriate for the test species (see Annex 3). The type and characteristics of illumination should be known. Caution should be given to the possible phototransformation of the test substance under the irradiation conditions of the study. Appropriate illumination should be used avoiding exposure of fish to unnatural photoproducts. In some cases it may be appropriate to use a filter to screen out UV irradiation below 290 nm.

Test concentrations

37. Expose fish under flow-through conditions to at least two concentrations of the test substance in water. Normally, select the higher (or highest) concentration of the test substance to be about 1% of its acute asymptotic LC_{50} , and to be at least ten-fold higher than its detection limit in water by the analytical method used. The highest test concentration can also be determined by dividing the acute 96h LC_{50} by an appropriate acute/chronic ratio (e.g. appropriate ratios for some chemicals are about 3, but a few are above 100). If possible, choose the other concentration(s) such that it differs from the one above by a factor of ten. If this is not possible because of the 1% of LC_{50} criterion and the analytical limit, a lower factor than ten can be used or the use of ^{14}C labelled test substance should be considered. No concentration used should be above the solubility of the test substance.

38. Where a solubilising agent is used its concentration should not be greater than 0.1 ml/l and should be the same in all test vessels (paragraph 18). Its contribution (together with the test substance) to the overall content of organic carbon in the test water should be known. However, every effort should be made to avoid the use of such materials.

Controls

39. One dilution water control or if relevant, one control containing the solubilising agent should be run in addition to the test series, provided that it has been established that the agent has no effects on the fish. If not, both controls should be set up.

Frequency of Water Quality Measurements

40. During the test, dissolved oxygen, TOC, pH and temperature should be measured in all vessels. Total hardness and salinity (if relevant) should be measured in the control(s) and one vessel at the higher (or highest) concentration. As a minimum, dissolved oxygen and salinity (if relevant) should be measured three times - at the beginning, around the middle and end of the uptake period - and once a week in the depuration period. TOC should be measured at the beginning of the test (24h and 48h prior to test initiation of uptake phase) before addition of the fish and, at least once a week, during both uptake and depuration phases. Temperature should be measured daily, pH at the beginning and end of

each period and hardness once each test. Temperature should preferably be monitored continuously in at least one vessel.

Sampling and Analysis of Fish and Water

Fish and water sampling schedule

41. Sample water from the test chambers for the determination of test substance concentration before addition of the fish and during both uptake and depuration phases. As a minimum, sample the water at the same time as the fish and before feeding. During the uptake phase, the concentrations of test substance are determined in order to check compliance with the validity criteria (paragraph 12).

42. Sample fish on at least five occasions during the uptake phase and at least on four occasions during the depuration phase. Since on some occasions it will be difficult to calculate a reasonably precise estimate of the BCF value based on this number of samples (especially when other than simple first-order depuration kinetics are indicated), it may be advisable to take samples at a higher frequency in both periods (see Annex 5). Store the extra samples as described in paragraph 48 and analyse them only if the results of the first round of analyses prove inadequate for the calculation of the BCF with the desired precision.

43. An example of an acceptable sampling schedule is given in Annex 5. Other schedules can readily be calculated using other assumed values of P_{ow} to calculate the exposure time for 95% uptake.

44. Continue sampling during the uptake phase until a steady-state has been established (see Annex 1.4) or for 28 days, whichever is the shorter. If the steady-state has not been reached within 28 days continue until a steady-state has been attained or 60 days, whichever is shorter (see paragraphs 25 and 26). Before beginning the depuration phase transfer the fish to clean tanks.

Sampling and sample preparation

45. Obtain water samples for analysis e.g. by siphoning through inert tubing from a central point in the test chamber. Since neither filtration nor centrifuging appears always to separate the non-bioavailable fraction of the test substance from that which is bioavailable (especially for super-lipophilic chemicals i.e. those chemicals with a $\log P_{ow} > 5$) (4) (7), samples may not be subjected to those treatments. Instead, measures should be taken to keep the tanks as clean as possible (see paragraph 34) and the content of total organic carbon should be monitored during both the uptake and depuration phases (see paragraph 40).

46. Remove an appropriate number of fish (normally a minimum of four) from the test chambers at each sampling time. Rinse the sampled fish quickly with water (paragraph 16), blot "dry", kill instantly, using the most appropriate and humane method, and then weigh.

47. It is preferable to analyse fish and water immediately after sampling in order to prevent degradation or other losses and to calculate approximate uptake and depuration rates as the test proceeds. Immediate analysis also avoids delay in determining when a plateau has been reached.

48. Failing immediate analysis, store the samples by an appropriate method. Obtain, before the beginning of the study, information on the proper method of storage for the particular test substance - for example, deep-freezing, holding at 4°C, duration of storage, extraction, etc.

Quality of analytical method

49. Since the whole procedure is governed essentially by the accuracy, precision and sensitivity of the analytical method used for the test substance, check experimentally that the precision and reproducibility of the chemical analysis, as well as recovery of the test substance from both water and fish are satisfactory for the particular method. Also, check that the test substance is not detectable in the dilution water used. If necessary, correct the values of C_w and C_f obtained from the test for the recoveries and background values of controls. Handle the fish and water samples throughout in such a manner as to minimise contamination and loss (e.g. resulting from adsorption by the sampling device).

Analysis of fish samples

50. If radiolabelled materials are used in the test, it is possible to analyse for total radio label (i.e. parent and metabolites) or, the samples may be cleaned up so that parent compound can be analysed separately. Also, the major metabolites may be characterised at steady-state or at the end of the uptake phase, whichever is the sooner (see paragraph 5). If the BCF in terms of total radiolabelled residues is ≥ 1000 , it may be advisable, and for certain categories of chemicals such as pesticides strongly recommended, to identify and quantify degradates representing $\geq 10\%$ of total residues in fish tissues at steady state. If degradates representing $\geq 10\%$ of total radiolabelled residues in the fish tissue are identified and quantified, then it is also recommended to identify and quantify degradates in the test water.

51. The concentration of the test substance should usually be determined for each weighed individual fish. If this is not possible, pooling of the samples on each sampling occasion may be done but pooling does restrict the statistical procedures which can be applied to the data. If a specific statistical procedure and power are important considerations, then an adequate number of fish to accommodate the desired pooling, procedure and power, should be included in the test. See references (8) and (9) for an introduction to relevant pooling procedures.

52. BCF should be expressed both as a function of total wet weight and, for high lipophilic substances, as a function of the lipid content (see paragraph 10). Determine the lipid content of the fish on each sampling occasion if possible. Suitable methods should be used for determination of lipid content (see reference 10 and Annex II : reference 2). Chloroform/methanol extraction technique may be recommended as standard method (11). The various methods do not give identical values (12), so it is important to give details of the method used. When possible, the analysis for lipid should be made on the same extract as that produced for analysis for the test substance, since the lipids often have to be removed from the extract before it can be analysed chromatographically. The lipid content of the fish (as mg/kg wet weight) at the end of the experiment should not differ from that at the start by more $\pm 25\%$. The tissue percent solids should also be reported to allow conversion of lipid concentration from a wet to a dry basis.

DATA AND REPORTING

Treatment of results

53. Obtain the uptake curve of the test substance by plotting its concentration in/on fish (or specified tissues) in the uptake phase against time on arithmetic scales. If the curve has reached a plateau, that is, become approximately asymptotic to the time axis, calculate the steady state BCF_{ss} from:

54. When no steady state is reached, it may be possible to calculate a BCF_{ss} of sufficient precision

$$\frac{C_f \text{ at steady-state (mean)}}{C_w \text{ at steady-state (mean)}}$$

for hazard assessment from a "steady-state" at 80% ($1.6/k_2$) or 95% ($3.0/k_2$) of equilibrium.

55. Also, determine the concentration factor (BCF_R) as the ratio k_1/k_2 , the two first-order kinetic constants. The depuration rate constant (k_2) is usually determined from the depuration curve (i.e. a plot of the decrease in test substance concentration in the fish with time). The uptake rate constant (k_1) is then calculated given k_2 and a value of C_f which is derived from the uptake curve. See Annex 6 for a description of these methods. The preferred method for obtaining BCF_R and the rate constants, k_1 and k_2 , is to use non-linear parameter estimation methods on a computer (2). Otherwise, graphical methods may be used to calculate k_1 and k_2 . If the depuration curve is obviously not first-order, then more complex models should be employed (see references in Annex 4) and advice from a biostatistician sought.

Interpretation of results

56. The results should be interpreted with caution where measured concentrations of test solutions occur at levels near the detection limit of the analytical method.

57. Clearly defined uptake and loss curves are an indication of good quality bioconcentration data. The variation in uptake/depuration constants between the two test concentrations should be less than 20%. Observed significant differences in uptake/depuration rates between the two applied test concentrations should be recorded and possible explanations given. Generally the confidence limit of BCFs from well-designed studies approach $\pm 20\%$.

Test Report

58. The test report must include the following information:

Test substance:

- physical nature and, where relevant, physicochemical properties;
- chemical identification data (including the organic carbon content, if appropriate);
- if radiolabelled, the precise position of the labelled atom(s) and the percentage of radioactivity associated with impurities.

Test species:

- scientific name, strain, source, any pretreatment, acclimation, age, size-range, etc.

Test conditions:

- test procedure used (e.g. flow-through or semi-static);
- type and characteristics of illumination used and photoperiod(s);
- test design (e.g. number and size of test chambers, water volume replacement rate, number of replicates, number of fish per replicate, number of test concentrations, length of uptake and depuration phases, sampling frequency for fish and water samples);

- method of preparation of stock solutions and frequency of renewal (the solubilising agent, its concentration and its contribution to the organic carbon content of test water must be given, when used);
- the nominal test concentrations, the means of the measured values and their standard deviations in the test vessels and the method by which these were attained;
- source of the dilution water, description of any pretreatment, results of any demonstration of the ability of test fish to live in the water, and water characteristics: pH, hardness, temperature, dissolved oxygen concentration, residual chlorine levels (if measured), total organic carbon, suspended solids, salinity of the test medium (if appropriate) and any other measurements made;
- water quality within test vessels, pH, hardness, TOC, temperature and dissolved oxygen concentration;
- detailed information on feeding (e.g. type of food(s), source, composition - at least lipid and protein content if possible, amount given and frequency);
- information on the treatment of fish and water samples, including details of preparation, storage, extraction and analytical procedures (and precision) for the test substance and lipid content (if measured).

Results:

- results from any preliminary study performed;
- mortality of the control fish and the fish in each exposure chamber and any observed abnormal behaviour;
- the lipid content of the fish (if determination on testing occasion);
- curves, (including all measured data,) showing the uptake and depuration of the test chemical in the fish, the time to steady-state;
- C_f and C_w (with standard deviation and range, if appropriate) for all sampling times (C_f expressed in mg/g wet weight (ppm) of whole body or specified tissues thereof e.g. lipid, and C_w in mg/ml (ppm). C_w values for the control series (background should also be reported);
- the steady-state bioconcentration factor, (BCF_w), and/or kinetic concentration factor (BCF_k) and if applicable, 95% confidence limits for the uptake and depuration (loss) rate constants (all expressed in relation to the whole body and the total lipid content, if measured, of the animal or specified tissues thereof), confidence limits and standard deviation (as available) and methods of computation/data analysis for each concentration of test substance used;
- where radiolabelled substances are used, and if it is required, the accumulation of any detected metabolites may be presented;
- anything unusual about the test, any deviation from these procedures, and any other relevant information.

59. Minimise results reported as "not detected at the limit of detection" by pre-test method development and experimental design, since such results cannot be used for rate constant calculations.

LITERATURE

- (1) OECD, Paris (1993). OECD Guidelines for testing of chemicals.
- (2) CEC, Bioaccumulation of chemical substances in fish: the flow-through method - Ring Test Programme, 1984-1985 Final report, March 1987. Authors: P. Kristensen and N. Nyholm.