



UNIVERSITAS INDONESIA

**STUDI BIOAVAILABILITAS LOGAM BERAT (Cd DAN Pb)
DALAM TANAH DAN PENYERAPANNYA PADA *Brassica
juncea* L. (SAWI HIJAU) DENGAN TEKNIK *DIFFUSIVE
GRADIENT IN THIN FILM* (DGT)**

SKRIPSI

**HELEN PRATIWI
0806319053**

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



UNIVERSITAS INDONESIA

**STUDI BIOAVAILABILITAS LOGAM BERAT (Cd DAN Pb)
DALAM TANAH DAN PENYERAPANNYA PADA *Brassica
juncea* L. (SAWI HIJAU) DENGAN TEKNIK *DIFFUSIVE
GRADIENT IN THIN FILM* (DGT)**

SKRIPSI

Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Sains

**HELEN PRATIWI
0806319053**

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

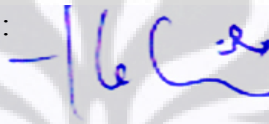
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

Skripsi ini merupakan hasil karya saya sendiri,
dan semua sumber baik yang dikutip maupun dirujuk
telah saya nyatakan dengan benar

Nama : Helen Pratiwi

NPM : 0806319053

Tanda Tangan :



Tanggal : 06 Juli 2012



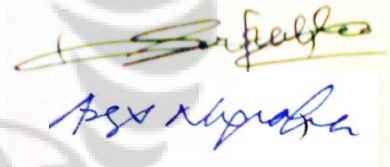
HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh :
Nama : Helen Pratiwi
NPM : 0806319053
Program Studi : Kimia
Judul Skripsi : Studi Bioavailabilitas Logam Berat (Cd dan Pb) dalam Tanah dan Penyerapannya pada *Brassica juncea* L. (Sawi Hijau) dengan Teknik *Diffusive Gradient In Thin Film* (DGT)

Telah berhasil dipertahankan dihadapan 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

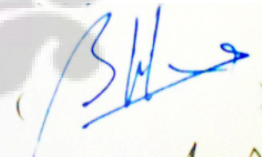
DEWAN PENGUJI

Pembimbing I : Asep Saefumillah, Ph.D.

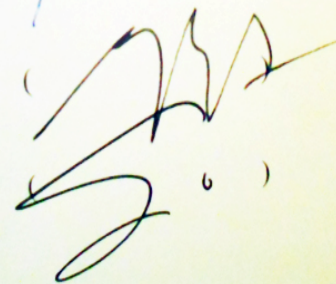


Pembimbing II : Dr. Asep Nugraha Ardiwinata, M.Si.

Penguji : Dr. rer. nat. Budiawan



Penguji : Dr. Emil Budianto



Penguji : Drs. Sunardi, M.Si

Ditetapkan di : Depok

Tanggal : 06 Juli 2012

KATA PENGANTAR

Alhamdulillah segala puji dan syukur penulis panjatkan kepada Allah SWT atas rahmat dan hidayah-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan tugas akhir, skripsi ini tepat pada waktunya. Skripsi yang berjudul “**Studi Bioavailabilitas Logam Berat (Cd dan Pb) dalam Tanah dan Penyerapannya pada *Brassica juncea* L. (Sawi Hijau) dengan Teknik Diffusive Gradient in Thin Film (DGT)**” ini disusun untuk memenuhi persyaratan akademis dalam meraih gelar Sarjana Sains di Program Studi Kimia, Departemen Kimia, Universitas Indonesia.

Secara garis besar, skripsi ini berisi pendahuluan, uraian mengenai penulis memilih tema tersebut, tinjauan pustaka, pengujian sampel, hasil dan pembahasan, kesimpulan dan saran. Dalam menyusun skripsi ini, penulis mendapat banyak bantuan, oleh sebab itu, penulis ingin mengucapkan banyak terima kasih kepada:

1. Bapak Asep Saefumillah, Ph.D. selaku dosen pembimbing saya dan Dr. Asep Nugraha Ardiwinata, M.Si. selaku pembimbing ke dua pada penelitian ini. Terima kasih atas waktu, bantuan materi, bimbingan pengetahuan, kesabaran, dan diskusinya.
2. Dr. Ridla Bakri selaku Ketua Departemen Kimia UI, Dr. rer. nat. Budiawan selaku pembimbing akademik, Dra. Tresye Utari selaku koordinator penelitian, dan seluruh staf pengajar Kimia UI yang telah memberikan ilmu-ilmu pengetahuan yang sangat bermanfaat selama ini.
3. Manajemen Sugar Group Companies yang telah memberikan beasiswa kuliah secara utuh dan terima kasih atas kesempatan besar ini.
4. Mba Cucu dan Mba Ina atas bantuan bahan kimianya, serta Pak Hedi, terima kasih atas peminjaman alat-alatnya. Pak Sutrisno terima kasih untuk buku-bukunya, *softcopy* skripsi-skripsi maupun tesis, dan semangat yang diberikan melalui canda tawa. Staff afiliasi terima kasih atas bimbingannya.
5. Bu Susi dan Bu Yayuk terima kasih atas ijin penggunaan rumah kaca. Bapak Tariana terima kasih atas bantuan-bantuannya selama di rumah kaca.

6. Kedua orang tua, kakak, adik-adik, paman, dan tante tercinta, terima kasih atas doa dan dukungannya. Kalian penyemangat sejatiku.
7. Agustina, Inna, dan Pandu, teman satu tim, terima kasih atas kerja samanya.
8. Paviliyanti Juwita, terima kasih atas waktunya untuk berbagi pengalaman dan pengetahuan.
9. Hadi Septian Gotama selaku ketua angkatan kimia 2008, terima kasih atas semangat dan leluconnya.
10. Teman-teman penelitian periode Januari-Juli 2012, lab penelitian lantai 3 dan 4, terima kasih banyak atas semangat-semangat kalian serta bantuan-bantuannya. Semoga kita semua sukses untuk ke depannya.
11. Teman-teman satu perjuangan dan satu tujuan, Sugar Group Scholars 2008, terima kasih atas semangat-semangat kalian.
12. Teman-teman keluarga besar Kimia UI khususnya angkatan 2007, 2008, 2009, 2010.

Penulis menyadari bahwa penulisan skripsi ini masih jauh dari kesempurnaan dan masih terdapat banyak kekurangan. Untuk itu, penulis sangat mengharapkan saran dan kritik yang membangun untuk memperbaiki penulisan-penulisan di masa mendatang. Semoga skripsi ini bermanfaat bagi pembaca.

Penulis

2012

HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI

TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS

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

Nama : Helen Pratiwi
NPM : 0806319053
Program Studi : Kimia
Departemen : Kimia
Fakultas : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Jenis karya : Skripsi

demi 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 Bioavailabilitas Logam Berat (Cd dan Pb) dalam Tanah dan Penyerapannya pada *Brassica juncea* L. (Sawi Hijau) dengan Teknik *Diffusive Gradient In Thin Film* (DGT).

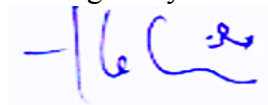
beserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Noneksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalihmedia/formatkan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (database), merawat, dan mempublikasikan tugas akhir saya selama tetap mencantumkan nama saya sebagai penulis/pencipta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

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di: Depok

Pada tanggal : 06 Juli 2012

Yang menyatakan



(Helen Pratiwi)

ABSTRAK

Nama : Helen Pratiwi
Program Studi : Kimia
Judul : Studi Bioavailabilitas Logam Berat (Cd dan Pb) dalam Tanah dan Penyerapannya pada *Brassica juncea* L. (Sawi Hijau) dengan Teknik *Diffusive Gradient In Thin Film* (DGT)

Logam berat yang mencemari badan tanah seperti Pb dan Cd tidak sedikit dihasilkan dari kegiatan manusia. Penelitian ini mencoba melakukan pengukuran bioavailabilitas logam berat Pb dan Cd dalam tanah terhadap sawi hijau (*Brassica juncea* L.) dengan teknik *Diffusive Gradient In Thin Film* (DGT), dimana ketersediaan Pb dan Cd dalam tanah juga dilihat dari fraksi-fraksi ekstraksi bertahap. DGT dapat mengukur keberadaan logam spesi labil. Spesi labil dapat mewakili jumlah logam yang mungkin terserap biota. DGT yang terdiri dari *diffusive layer* dan *binding layer* diuji kemampuannya dalam menyerap spesi logam labil Timbal (II). Pb terekstrak lebih banyak pada fraksi 3 (terikat dengan Mn-Oksida) dan 4 (terikat dengan Fe-Oksida), sedangkan untuk logam Cd terekstrak banyak pada fraksi 1 (fraksi tertukarkan) dan fraksi 2 (terikat dengan karbonat). Hasil destruksi tanaman sawi yang ditanam pada media tanah *spike* logam Pb maupun Cd memberikan peningkatan kadar Pb dan Cd seiring bertambahnya konsentrasi Pb dan Cd yang diberikan ke tanah, namun terdapat penurunan penyerapan logam oleh sawi saat konsentrasi logam Pb > 1000 mg/kg dan saat konsentrasi logam Cd > 100 mg/kg. Sedangkan untuk hasil penggelaran DGT terjadi peningkatan konsentrasi DGT (C_{DGT}) seiring bertambahnya konsentrasi logam pada tanah, juga untuk konsentrasi efektif logam yang terdapat pada tanah (C_E) mengalami peningkatan seiring bertambahnya konsentrasi logam pada tanah. C_E juga mempengaruhi berat kering sawi, konsentrasi logam yang diserap sawi, dan C_{DGT} .

Kata kunci:

DGT, C_{DGT} , C_E , ekstraksi bertahap, *Brassica juncea* L.

xiii + 87 : 29 gambar; 23 tabel; 10 lampiran
Daftar Pustaka : 47 (1972-2012)

ABSTRACT

Name : Helen Pratiwi
Study Program : Chemistry
Title : Study of Heavy Metal Bioavailability (Cd and Pb) in Soil and Its Absorption in *Brassica juncea* L. with *Diffusive Gradient In Thin Film* (DGT) Technique

Heavy metals that pollute the soil body such as Pb and Cd is not few resulting from human activities. This research tries to perform measurements of the heavy metals bioavailability (Pb and Cd) in soil to *Brassica juncea* L. with *Diffusive Gradient in Thin Film* (DGT) *Technique*, where the availability of Pb and Cd in soil also seen from the faction of sequential extraction. DGT can measure the presence of labile metal species. Labile species may represent the amount of metal which may be absorbed by biota. DGT that consisting of a binding layer and diffusive layer are tested for their capacity to absorb labile metal species in Plumbum (II). Pb was extracted more on the 3rd fraction (bound to Mn-Oxide) and 4th (bound to Fe-Oxides), while for Cd was extracted more on 1st fraction (exchangeable faction) and 2nd faction (bound to carbonate). The destruction results of green mustard that planted on soil Pb and Cd contaminaton media provides increased levels of Pb and Cd along with the increased of Pb and Cd concentration which was given to soil, but there is a decrease in metal uptake by green mustard while $[Pb] > 1000 \text{ mg/kg}$ and $[Cd] > 100 \text{ mg/kg}$. For the results of DGT deployment, there is an increase of DGT concentration (C_{DGT}) along with the increased metal concentration in soil, also for the effective metal concentration in soil (C_E). C_E also affects the weight of dry green mustard, metal concentrations of green mustard, and absorbed C_{DGT} .

Key words:

DGT, C_{DGT} , C_E , *sequential extraction*, *Brassica juncea* L.

xiii + 87 : 29 pictures; 23 tables; 10 attachments
Bibliography : 47 (1972-2012)

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS	ii
HALAMAN PENGESAHAN	iii
KATA PENGANTAR	iv
LEMBAR PERSETUJUAN PUBLIKASI KARYA ILMIAH	vi
ABSTRAK	vii
ABSTRACT	viii
DAFTAR ISI	ix
DAFTAR TABEL	xi
DAFTAR GAMBAR	xii
DAFTAR LAMPIRAN	xiii
BAB 1 PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Perumusan Masalah	3
1.3 Tujuan Penelitian	3
1.4 Hipotesis	4
BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA	5
2.1 Tanah	5
2.2 Air dan Udara Dalam Tanah	5
2.3 Pencemaran Tanah	7
2.4 pH Tanah	8
2.5 Kapasitas Tukar Kation (KTK)	8
2.6 Kapasitas Tahanan Air (<i>Water Holding Capacity</i>)	9
2.7 Logam Berat	9
2.8 Logam-logam dalam Tanah	11
2.9 Toksisitas Logam Berat Terhadap Tanaman	16
2.10 Ekstraksi Bertahap	16
2.11 Sawi Hijau (<i>Brassica juncea</i> L.)	18
2.12 Logam Labil dan Bioavailabilitas DGT	20
2.13 Difusi	21
2.14 <i>Diffusive Gradient In Thin Film</i> (DGT)	21
2.14.1 Prinsip DGT	23
2.14.2 Perhitungan Konsentrasi Menggunakan DGT	24
2.15 Pengukuran Logam Berat (Cd dan Pb) Dalam Tanah Dengan DGT	26
2.16 Cadmium (Cd)	26
2.17 Timbal (Pb)	27
2.18 AAS	27
2.19 Hubungan Antara Serapan Atom Dengan Konsentrasi	28
BAB 3 METODE PENELITIAN	29
3.1 Lokasi Sampel	30
3.2 Alat dan Bahan	30

3.2.1 Alat Percobaan	30
3.2.2 Bahan Percobaan	31
3.3 Prosedur Penelitian	32
3.3.1 Uji Karakteristik Tanah Sampel	32
3.3.2 <i>Pot Experiment</i>	37
3.3.3 Pembuatan Perangkat DGT	39
3.3.4 DGT <i>Experiment</i>	41
3.3.5 Ekstraksi Bertahap Tanah <i>Spike</i> Logam Pb dan Cd	42
3.3.6 Destruksi Tanaman Sawi Hijau	42
BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN	43
4.1 Hasil Uji Karakteristik Tanah	43
4.2 Hasil Destruksi Total Tanah Sampel Awal	45
4.3 Hasil Ekstraksi Bertahap	46
4.4 Hasil Penanaman Sawi Hijau di Tanah <i>Spike</i> Logam Pb dan Cd.....	54
4.5 Hasil Destruksi Tanaman Sawi Hijau.....	55
4.6 Pembuatan Perangkat DGT	58
4.6.1 Pembuatan Larutan Gel	58
4.6.2 Pembuatan Diffusive Gel	59
4.6.3 Pembuatan Resin Gel	60
4.6.4 Hasil FTIR Diffusive Gel dan Resin Gel	62
4.6.5 Penyusunan Perangkat DGT	62
4.6.6 Penggelaran DGT ke Tanah	63
4.7 Hasil Perhitungan DGT di Tanah <i>Spike</i> Pb dan Cd.....	64
BAB 5 PENUTUP	72
5.1 Kesimpulan.....	72
5.2 Saran.....	73
DAFTAR PUSTAKA	74
LAMPIRAN.....	.78

DAFTAR TABEL

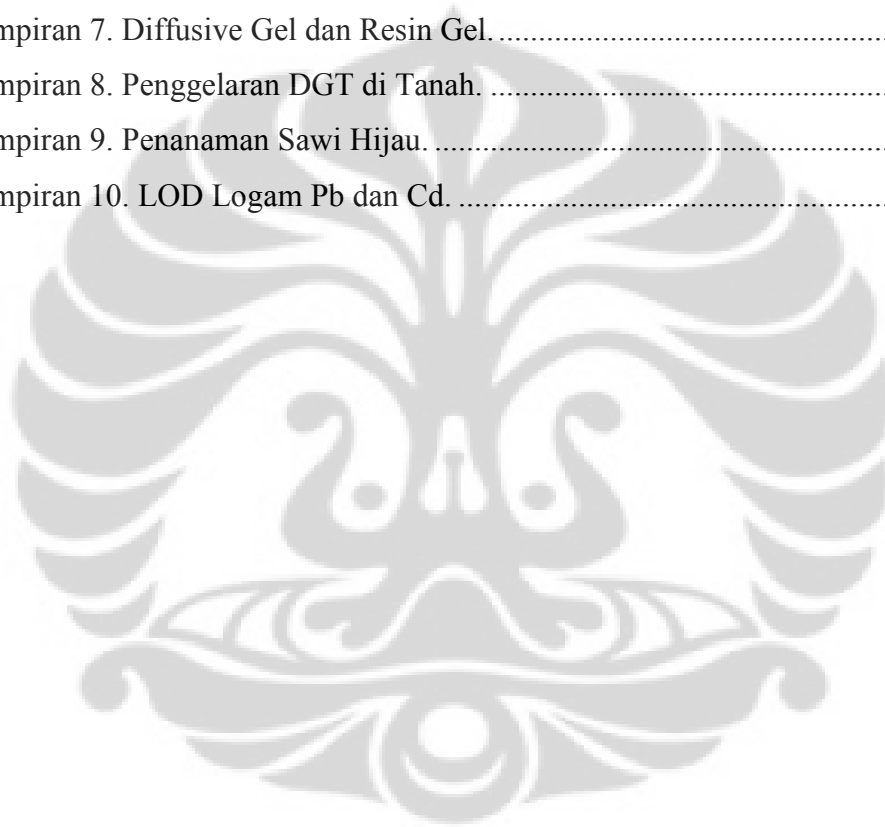
Tabel 2.1 Kisaran Logam Berat Sebagai Pencemar	7
Tabel 2.2 Batas Kritis Logam Berat dalam Tanah , Air, dan Tanaman.	7
Tabel 2.3 Nilai Ambang gawat Unsur Logam Berat Bagi Tanaman.	16
Tabel 2.4 Koefisien difusi ion logam dalam DGT pada berbagai temperatur..	25
Tabel 4.1 Hasil Uji Karakteristik Tanah	43
Tabel 4.2 Hasil Destruksi Total Logam Tanah Sampel Awal.....	45
Tabel 4.3 Data Kadar Logam Pb Dalam Tanah Sampel Awal.....	49
Tabel 4.4 Hasil Ekstraksi Bertahap Tanah Sampel Awal.	49
Tabel 4.5 Hasil Ekstraksi Bertahap Logam Pb Pada Tanah <i>Spike</i>	51
Tabel 4.6 Komposisi Logam Pb Pada Ekstraksi Bertahap Tanah <i>Spike</i>	51
Tabel 4.7 Hasil Ekstraksi Bertahap Logam Cd Pada Tanah <i>Spike</i>	53
Tabel 4.8 Komposisi Logam Cd Pada Ekstraksi Bertahap Tanah <i>Spike</i>	53
Tabel 4.9 Hasil Destruksi Logam Pb Pada Sawi Hijau	56
Tabel 4.10 Hasil Destruksi Logam Cd Pada Sawi Hijau.....	57
Tabel 4.11 Hasil Perhitungan C_{DGT} dan C_E Logam Berat Pb.....	64
Tabel 4.12 Hubungan Variasi Konsentrasi Pb dengan C_E	64
Tabel 4.13 Hasil Perhitungan C_{DGT} dan C_E Logam Berat Cd	66
Tabel 4.14 Hubungan Variasi Konsentrasi Pb dengan C_E	66
Tabel 4.15 Hubungan C_{DGT} dengan [Pb] di Sawi.....	68
Tabel 4.16 Hubungan C_E Logam Pb Terhadap Serapan Pb Oleh Sawi	69
Tabel 4.17 Hubungan C_E Logam Pb Terhadap Serapan Pb Oleh Sawi	70
Tabel 4.18 Hubungan C_E ($\mu\text{g/L}$) Pb dengan Berat Sawi Kering.....	70
Tabel 4.19 Hubungan C_E ($\mu\text{g/L}$) Cd dengan Berat Sawi Kering	71

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Struktur tanah	6
Gambar 2.2 Tahapan Tahanan (Holding) Air	9
Gambar 2.3 Hubungan antara mobilitas logam dengan perlakuan yang berbeda serta penentuan fasa dan kekuatan "leaching" dari berbagai reagen kimia pada ekstraksi bertahap.....	18
Gambar 2.4 Benih Sawi Hijau Tosakan.....	20
Gambar 2.5 Ilustrasi Proses Difusi.....	21
Gambar 2.6 Perangkat DGT (A) dalam 3D (B) penampang melintang.....	23
Gambar 2.7 Distribusi Analit Pada Komponen DGT.....	24
Gambar 2.8 Ilustrasi penggelaran DGT (<i>deployment</i> DGT) dalam sebuah pot berisi tanah.....	26
Gambar 3.1 Skema Desain Penelitian	29
Gambar 4.1 Diagram Komposisi Logam Berat Pb dalam Tanah Sampel Awal.....	50
Gambar 4.2 Diagram Komposisi Logam Pb di Tanah <i>Spike</i>	52
Gambar 4.3 Diagram Komposisi Logam Cd di Tanah <i>Spike</i>	54
Gambar 4.4 Tanaman Sawi Hijau di Media Tanah <i>Spike</i> Pb.....	55
Gambar 4.5 Tanaman Sawi Hijau di Media Tanah <i>Spike</i> Cd.....	55
Gambar 4.6 Kurva Hubungan [Tanah <i>Spike</i> Pb] dengan [Pb] di Sawi.....	56
Gambar 4.7 Lembaran Diffusive Gel (a) dan Diffusive Gel yang Telah Dicitak 2,5 cm (b).....	60
Gambar 4.8 Lembaran Resin Gel.....	61
Gambar 4.9 Spektrum FTIR Resin Gel (a) dan Diffusive Gel (b).....	62
Gambar 4.10 Susunan Perangkat DGT.....	63
Gambar 4.11 Penggelaran DGT di Tanah.....	64
Gambar 4.12 Kurva Hubungan C_{DGT} dengan Variasi Konsentrasi Pb.....	65
Gambar 4.13 Kurva Hubungan C_E dengan Variasi Konsentrasi Pb.....	65
Gambar 4.14 Kurva Hubungan C_{DGT} dengan C_E Logam Pb.....	65
Gambar 4.15 Kurva Hubungan C_{DGT} dengan Variasi Konsentrasi Cd.....	67
Gambar 4.16 Kurva Hubungan C_E dengan Variasi Konsentrasi Cd.....	67
Gambar 4.17 Kurva Hubungan C_{DGT} dengan C_E Logam Cd.....	67
Gambar 4.18 Diagram Hubungan C_{DGT} dengan [Pb] di Sawi.....	68
Gambar 4.19 Kurva Hubungan C_E dengan Serapan Pb pada Sawi Hijau.....	69
Gambar 4.20 Kurva Hubungan C_E Pb dengan Berat Kering Sawi Hijau.....	71

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1. Uji Karakteristik Tanah.....	78
Lampiran 2. Hasil Destruksi Total Logam Cd dan Pb Di Tanah Sampel Awal..	79
Lampiran 3. Hasil Ekstraksi Bertahap Tanah Sampel Awal.	80
Lampiran 4. Hasil Ekstraksi bertahap Pb dan Cd dalam Tanah <i>Spike</i>	81
Lampiran 5. Hasil Destruksi Tanaman Sawi Hijau.	82
Lampiran 6. Hasil FTIR Diffusive Gel dan Resin Gel.	82
Lampiran 7. Diffusive Gel dan Resin Gel.	83
Lampiran 8. Penggelaran DGT di Tanah.	84
Lampiran 9. Penanaman Sawi Hijau.	84
Lampiran 10. LOD Logam Pb dan Cd.	85



BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Seiring berjalannya waktu, kualitas kesuburan yang dimiliki oleh tanah Indonesia mulai berkurang akibat adanya peningkatan pembangunan kawasan industri yang dapat menyebabkan berkurangnya luas areal pertanian, pencemaran tanah dan badan air yang dapat menurunkan kualitas dan kuantitas hasil atau produk pertanian, terganggunya kenyamanan dan kesehatan manusia atau makhluk hidup lain.

Pencemaran tanah tidak jauh beda atau bisa dikatakan mempunyai hubungan erat dengan pencemaran udara dan pencemaran air. Oleh karena itu, sumber pencemar udara dan sumber pencemar air pada umumnya juga merupakan sumber pencemar tanah. Air permukaan tanah yang mengandung bahan pencemar misalnya tercemari zat radioaktif, logam berat dalam limbah industri, sampah rumah tangga, limbah rumah sakit, sisa-sisa pupuk dan pestisida dari daerah pertanian, limbah deterjen, akhirnya juga dapat menyebabkan terjadinya pencemaran pada tanah daerah tempat air permukaan ataupun tanah daerah yang dilalui air permukaan tanah yang tercemar tersebut.

Tanah merupakan bagian dari siklus logam berat. Pembuangan limbah ke tanah apabila melebihi kemampuan tanah dalam mencerna limbah akan mengakibatkan pencemaran tanah. Jenis limbah yang potensial merusak lingkungan hidup adalah limbah yang termasuk dalam Bahan Beracun Berbahaya (B3) yang di dalamnya terdapat logam-logam berat. Menurut Arnold (1990) dan Subowo *et al* (1995) dalam Charlena (2004), logam berat adalah unsur logam yang mempunyai massa jenis lebih besar dari 5 g/cm^3 , antara lain Cd, Hg, Pb, Zn, dan Ni.

Kadmium dan Timbal merupakan unsur kimia dalam tabel periodik yang memiliki lambing Cd untuk Kadmium dengan massa atom relatif (Ar) sebesar 112,41 g/mol dan Pb untuk Timbal dengan Ar sebesar 207,21 g/mol. Kedua

logam tersebut merupakan logam berat yang berbahaya karena elemen ini beresiko tinggi terhadap pembuluh darah dan berpengaruh terhadap manusia dalam jangka waktu panjang, serta mempunyai kemampuan berakumulasi dalam tubuh dan susah untuk dikeluarkannya, sehingga dapat mengganggu kinerja dari tubuh manusia itu sendiri. Tentunya keberadaan kedua logam tersebut di dalam tanah tidak dapat kita toleransi karena akibat yang ditimbulkannya bagi makhluk hidup, khususnya manusia.

Untuk itu sangatlah penting bagi penulis untuk melakukan studi bioavailabilitas logam berat pada tanaman yang nantinya dapat dijadikan sebagai pengukuran kadar logam berat dalam lingkungan khususnya tanah untuk mengurangi dampak buruk bagi makhluk hidup. Sudah banyak riset yang telah dilakukan untuk mengukur bioavailabilitas logam berat pada tanah, salah satunya yaitu metode DGT (*Diffusive Gradient in Thin Film*). Teknik ini memiliki keunggulan yaitu, ditetapkan sebagai teknik *in-situ* yang sesuai untuk mengukur spesi labil yang terakumulasi di perairan (e.g. Zhang dan Davison 1995), tanah (e.g. Zhang et al. 2001), maupun sedimen (Zhang et al. 1995, Widerlund dan Davison 2007). Spesi labil digambarkan sebagai spesi yang mudah terabsorb makhluk hidup sehingga berdampak negatif bagi tubuh organisme.

Penelitian ini juga ingin membandingkan kemampuan akumulasi logam berat khususnya Cd dan Pb oleh DGT dan tanaman sawi hijau. Sawi hijau merupakan salah satu sayuran yang banyak dikonsumsi oleh masyarakat Indonesia untuk memenuhi kebutuhan asupan sayuran hijau. Oleh karena itu perlu adanya suatu riset untuk mengetahui kemampuan sawi hijau dalam menyerap logam berat (Cd dan Pb). Sawi hijau juga dikatakan sebagai tanaman fitoakumulator (mampu mengakumulasi zat polutan), misalnya unsur Selenium (Se) hingga lebih dari 1000 ppm (Panda dan Choundhury, 2005). Fitoakumulasi yaitu proses tumbuhan menarik zat kontaminan dari media sehingga berakumulasi di sekitar akar tumbuhan, proses ini disebut juga hiperakumulasi.

Dalam pengujian, DGT ini mengakumulasi spesi logam labil pada tanah dengan cara berdifusi melalui lapisan poliakrilamida (lapisan difusi) yang

diketahui ketebalannya, kemudian diikat oleh suatu adsorben berupa resin gel, dan dielusi untuk diketahui konsentrasinya. Konsentrasi spesi logam labil yang diikat oleh DGT ini dianggap sama dengan konsentrasi yang mungkin terserap oleh makhluk hidup, khususnya tanaman sawi hijau.

Metode lain yang dapat digunakan untuk mengetahui bioavailabilitas logam berat pada tanaman yaitu dengan cara ekstraksi bertahap pada tanah yang setiap tahapan fraksi-fraksinya diekstraksi dengan reagen-reagen kimia yang berbeda-beda untuk mendapatkan spesi logam labil yang diinginkan. Sebagian karya ilmiah mendefinisikan *bioavailable* adalah fraksi yang paling mudah terekstraksi atau fraksi labil. Bentuk *exchangeable* dan karbonat dari logam pada prosedur ekstraksi bertahap merupakan fraksi yang *available* untuk dimungkinkan terserap oleh tanaman.

1.2 Perumusan Masalah

Logam berat (Pb dan Cd) terlepas dalam beberapa fraksi dalam ekstraksi bertahap. Peneliti ingin mengetahui seberapa besar pelepasan spesi logam berat tersebut di dalam tanah pada setiap fraksinya serta persentase kadarnya pada masing-masing fraksi atau tahapan. Dengan adanya kandungan logam berat yang terkonsentrasi di dalam tanah, peneliti ingin mengetahui bagaimana migrasi logam dalam tanah ke tanaman sawi hijau (*Brassica juncea* L.), sehingga akan diketahui pula apakah teknik DGT dapat mewakili bioavailabilitas logam berat (Pb dan Cd) pada tanah yang diserap oleh sawi hijau.

1.3 Tujuan Penelitian

Adapun tujuan yang diharapkan dari perumusan masalah yang ada, adalah:

- Melakukan uji karakteristik tanah.
- Mengukur konsentrasi logam berat (Cd dan Pb) di dalam tanah yang terlepas pada fraksionasi ekstraksi bertahap.
- Membuat perangkat DGT dari diffusive gel dan resin gel Chelex-100.
- Menguji DGT ke badan tanah (penggelaran DGT).

- Mengetahui kemampuan teknik DGT dalam mewakili bioavailabilitas logam berat (Pb dan Cd) dengan mengukur konsentrasi logam berat yang terserap dalam DGT (C_{DGT}) dan mengukur konsentrasi logam berat yang diserap oleh sawi hijau.

1.4 Hipotesis

Hipotesis yang diharapkan dapat menjawab perumusan masalah serta tujuan penelitian, yaitu :

- Kandungan logam berat (Pb dan Cd) di tanah terlepas dalam fraksionasi yang berbeda-beda dalam ekstraksi bertahap.
- Pb dan Cd dalam tanah banyak terlepas pada fraksi tertukarkan (*exchangeable*) dan fraksi terikat dengan karbonat dari proses ekstraksi bertahap.
- Tanaman sawi berpotensi dalam menyerap logam berat, baik Cd maupun Pb.
- Potensi Pb dan Cd (dari fraksi yang mudah lepas) dalam tanah untuk bermigrasi ke sawi dapat dilihat dengan metode DGT.
- Teknik DGT dapat mewakili bioavailabilitas logam berat (Pb dan Cd) dalam tanah yang diserap oleh sawi hijau.

BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Tanah

Tanah berasal dari pelapukan batuan dengan bantuan organisme, membentuk tubuh unik yang menutupi batuan. Proses pembentukan tanah dikenal sebagai "pedogenesis". Proses yang unik ini membentuk tanah sebagai tubuh alam yang terdiri atas lapisan-lapisan atau disebut sebagai horizon tanah. Setiap horizon menceritakan mengenai asal dan proses-proses fisika, kimia, dan biologi yang telah dilalui tubuh tanah tersebut. Hans Jenny (1899-1992), seorang pakar tanah asal Swiss yang bekerja di Amerika Serikat, menyebutkan bahwa tanah terbentuk dari bahan induk yang telah mengalami modifikasi/ pelapukan akibat dinamika faktor iklim, organisme (termasuk manusia), dan relief permukaan bumi (topografi) seiring dengan berjalannya waktu. Berdasarkan dinamika faktor tersebut terbentuklah berbagai jenis tanah dan dapat dilakukan klasifikasi tanah.

Jenis-jenis tanah tertentu mempunyai lapisan-lapisan yang berbeda bila tanah itu semakin ke dalam. Lapisan-lapisan ini disebut horizon. Lapisan atas, umumnya terdiri dari ketebalan sampai beberapa inci dan dikenal sebagai horizon A atau tanah atas (*top soil*). Lapisan ini merupakan lapisan dimana aktivitas biologis berjalan secara maksimum dan mengandung paling banyak bahan organik tanah. Ion-ion logam dan partikel-partikel tanah liat dalam horizon A paling mudah mengalami pencucian (*leaching*). Lapisan berikutnya adalah horizon B atau *sub soil*. Lapisan ini menerima material-material seperti bahan organik, garam-garam, dan partikel-partikel Clay yang merembes dari lapisan tanah atas. Horizon C tersusun dari pelapukan batuan induk dimana tanah berasal. (Rukaesih Achmad, 2004).

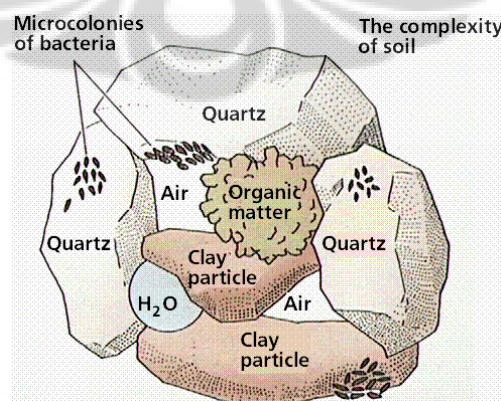
2.2 Air dan Udara Dalam Tanah

Sejumlah besar air diperlukan untuk memproduksi sebagian terbesar bahan-bahan makanan. Air ini berasal dari dalam tanah dan bergerak ke atas melalui struktur tanaman yang membawa zat-zat makanan bersama-sama bahan-

bahan lainnya. Air ini menguap ke atmosfer melalui daun-daun tanaman dan proses ini disebut transpirasi. Tidak semua air dalam tanah diikat dengan kekuatan yang sama. Air yang terdapat dalam rongga-rongga yang lebih besar, atau pori-pori di dalam struktur tanah lebih mudah terlepas. Air yang diikat dalam pori-pori yang lebih kecil atau di antara unit lapisan-lapisan dari pertikel-partikel Clay diikat lebih kuat. Ion-ion logam terlarut memberikan efek toksik terhadap beberapa tanaman pada konsentrasi tinggi. Secara umum 25 % volum suatu jenis tanah disusun oleh pori-pori yang diisi penuh udara atmosfer yang kering secara normal pada ketinggian yang sama dengan permukaan air laut mengandung 20,95 % O₂ dan 0,0314 % gas CO₂ (% volum). Hal ini tidak berlaku untuk tanah, karena terjadinya proses penguraian bahan-bahan organik seperti:



Oleh karena itu, udara dalam tanah mengandung lebih sedikit oksigen secara proporsional dibandingkan dengan udara atmosfer. Kalau udara dalam tanah mengandung sedikit oksigen, yaitu hanya kurang lebih 15 %, maka kandungan karbondioksida meningkat sampai beberapa ratus kali dari udara. Hal ini disebabkan oleh proses penguraian bahan organik seperti reaksi penguraian di atas. Gambar di bawah ini memperlihatkan struktur tanah halus yang menggambarkan adanya bahan padat, air, dan rongga-rongga udara. (Rukaesih Achmad, 2004).



[Sumber: <http://www2.estrellamountain.edu/faculty/farabee/biobk/soil.gif>]

Gambar 2.1 Struktur tanah

2.3 Pencemaran Tanah

Pencemaran tanah adalah keadaan dimana bahan kimia buatan manusia masuk dan merubah lingkungan tanah alami. Seperti kita ketahui rantai makanan bermula dari tumbuhan. Manusia dan hewan hidup dari tumbuhan. Memang, ada tumbuhan dan hewan yang hidup di laut, tetapi sebagian besar dari makanan kita berasal dari permukaan tanah. Pencemaran ini biasanya terjadi karena: kebocoran limbah cair atau bahan kimia industri atau fasilitas komersial, penggunaan pestisida, masuknya air permukaan tanah tercemar ke dalam lapisan sub-permukaan, zat kimia, atau limbah. Air limbah dari tempat penimbunan sampah serta limbah industri yang langsung dibuang ke tanah secara tidak memenuhi syarat. Berikut ini adalah tabel kisaran logam berat sebagai pencemar dalam tanah dan tanaman:

Tabel 2.1 Kisaran Logam Berat Sebagai Pencemar dalam Tanah dan Tanaman

Unsur	Kisaran Kadar Logam Berat	
	Tanah	Tanaman
	ppm	
As	0,1-40	0,1-5
B	2-100	30-75
F	30-300	2-20
Cd	0,1-7	0,2-0,8
Mn	100-4000	15-200
Ni	10-1000	1
Zn	10-300	15-200
Cu	2-100	4-15
Pb	2-200	0,1-10

Sumber : Soepardi (1983) dalam Brachia, 2009.

Tabel 2.2 Batas Kritis Logam Berat dalam Tanah , Air, dan Tanaman

Logam berat	Tanah	Air	Tanaman
		(ppm)	
Pb	100	0.03	50
Cd	0.50	0.05-0.10	5-30
Co	10	0,4-0.6	15-30
Cr	2,5	0.5-1.0	5-30
Ni	50	0.2-0.5	5-30
Cu	60-125	2-3	20-100
Mn	1500	-	-
Zn	70	5-10	100-400

Sumber : Ministry of State for Population and Enviromental of Indonesia, and Dalhousie, University Canada (1992)

2.4 pH Tanah

Nilai pH menunjukkan banyaknya konsentrasi ion hidrogen (H^+) di dalam tanah. Di dalam tanah selain ion H^+ dan ion-ion lain ditemukan pula ion OH^- yang jumlahnya berbanding terbalik dengan banyaknya ion H^+ . Pada tanah-tanah masam jumlah ion H^+ lebih tinggi daripada OH^- , sedang pada tanah alkali kandungan OH^- lebih banyak daripada H^+ . Bila kandungan H^+ sama dengan OH^- , maka tanah bereaksi netral yaitu mempunyai $pH = 7$. Pengelompokan kemasaman tanah berbeda dengan pengelompokan terhadap sifat kimia tanah lain, karena untuk kemasaman tanah (pH) dikelompokkan dalam enam kategori berikut (Madjid, Abdul, 2009):

- Sangat Masam untuk pH tanah lebih rendah dari 4,5
- Masam untuk pH tanah berkisar antara 4,5 s/d 5,5
- Agak Masam untuk pH tanah berkisar antara 5,6 s/d 6,5
- Netral untuk pH tanah berkisar antara 6,6 s/d 7,5
- Agak Alkalis untuk pH tanah berkisar antara 7,6 s/d 8,5
- Alkalis untuk pH tanah lebih besar dari 8,5.

Pentingnya pH tanah ditetapkan antara lain adalah:

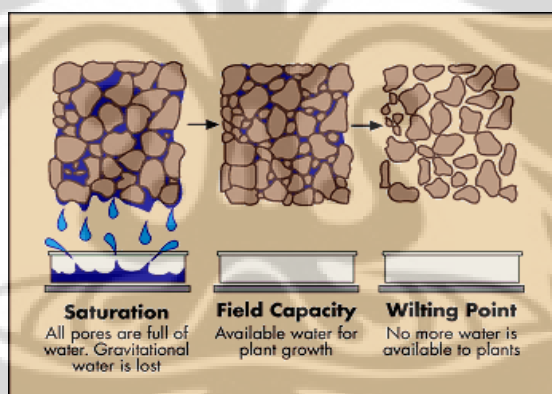
1. Berkaitan dengan mudah tidaknya unsur-unsur hara diserap tanaman.
2. Menunjukkan kemungkinan adanya unsur-unsur beracun.
3. Mempengaruhi perkembangan mikroorganisme.

2.5 Kapasitas Tukar Kation (KTK)

Kapasitas tukar kation (KTK) adalah salah satu sifat kimia tanah yang terkait erat dengan ketersediaan hara bagi tanaman dan menjadi indikator kesuburan tanah. KTK merupakan jumlah total kation yang dapat dipertukarkan (*cation exchangeable*) pada permukaan koloid yang bermuatan negative. Satuan hasil pengukuran KTK adalah miliequivalen kation dalam 100 gram tanah atau me kation per 100 g tanah (Madjid Abdul, 2009). Koloid tanah (mineral liat dan humus) bermuatan negatif, sehingga dapat menyerap kation-kation.

2.6 Kapasitas Tahanan Air (*Water Holding Capacity*)

Kapasitas tahanan air atau kapasitas lapang adalah keadaan tanah yang cukup lembab yang menunjukkan jumlah air terbanyak yang dapat ditahan oleh tanah terhadap gaya tarik gravitasi. Air yang dapat ditahan oleh tanah tersebut terus menerus diserap oleh akar-akar tanaman atau menguap sehingga tanah semakin lama semakin kering. Pada suatu saat akar tanaman tidak mampu lagi menyerap air tersebut sehingga tanaman menjadi layu (titik layu permanen). Banyaknya kandungan air di dalam tanah berhubungan erat dengan besarnya tegangan air (*moisture tension*) dalam tanah tersebut. Besarnya tegangan air menunjukkan besarnya tenaga yang diperlukan untuk menahan air tersebut di dalam tanah. Penetapan kadar air kapasitas lapang berguna dalam percobaan pot di rumah kaca untuk menentukan pemberian air/penyiraman (Panduan Praktikum Dasar Ilmu Tanah, 2010).



[Sumber: <http://bettersoils.soilwater.com.au/module2/images/16.gif>]

Gambar 2.2 Tahapan Tahanan (*Holding*) Air

2.7 Logam Berat

Unsur logam berat adalah unsur yang mempunyai densitas lebih dari 5 gr/cm³ (Fardiaz, 1992), terletak di sudut kanan bawah sistem periodik, mempunyai afinitas yang tinggi terhadap unsur S dan biasanya bernomor atom 22 sampai 92 dari perioda 4 sampai 7 (Miettinen, 1977). Dalam kadar rendah, logam berat umumnya sudah beracun bagi tumbuhan dan hewan, termasuk manusia. Logam berat yang sering mencemari habitat adalah Hg, Cr, Cd, As, dan Pb (Am.geol. Inst., 1976). Hg mempunyai densitas 13,55 gr/cm³. Diantara semua

Universitas Indonesia

unsur logam berat, Hg menduduki urutan pertama dalam hal sifat racunnya, dibandingkan dengan logam berat lainnya, kemudian diikuti oleh logam berat antara lain Cd, Ag, Ni, Pb, As, Cr, Sn, Zn (Fardiaz, 1992).

Logam berat menjadi berbahaya karena tidak dapat didegradasi oleh tubuh, memiliki sifat toksisitas (racun) pada makhluk hidup walaupun pada konsentrasi yang rendah dan dapat terakumulasi dalam jangka waktu tertentu. Logam berat Cd, Hg, dan Pb dinamakan sebagai logam non esensial, yaitu dan pada tingkat tertentu menjadi logam beracun bagi makhluk hidup (Charlena, 2004). Logam berat membahayakan bila masuk ke dalam sistem metabolisme makhluk dalam jumlah melebihi ambang batas. Ambang batas untuk setiap logam berat dan untuk setiap jenis makhluk hidup berbeda-beda.

Pemasukan logam berat ke dalam sistem metabolisme manusia dan hewan dapat secara langsung atau tidak langsung. Pemasukan secara langsung terjadi bersama dengan air yang diminum, udara yang dihirup, atau lewat singgungan dengan kulit. Pemasukan secara tidak langsung terjadi bersama dengan bahan yang dimakan. Dalam kejadian ini sumber logam berat adalah tanah, air, dan udara. Dengan perantara tumbuhan yang menyerap logam berat dari sumber-sumber tersebut, logam berat dapat masuk ke dalam tubuh manusia dan hewan (Tejoyuwono Notohadiprawiro, 2006).

Sebagian logam berat seperti timbal (Pb), kadmium (Cd), dan merkuri (Hg) merupakan zat pencemar yang berbahaya. Afinitas yang tinggi terhadap unsur S menyebabkan logam ini menyerang ikatan belerang dalam enzim, sehingga enzim bersangkutan menjadi tak aktif. Gugus karboksilat (-COOH) dan amina (-NH₂) juga bereaksi dengan logam berat. Kadmium, timbal, dan tembaga terikat pada sel-sel membran yang menghambat proses transporasi melalui dinding sel. Logam berat juga mengendapkan senyawa fosfat biologis atau mengkatalis penguraiannya (Manahan, 1977). Sedangkan menurut Kementerian Negara Kependudukan dan Lingkungan Hidup (1990) sifat toksisitas logam berat dapat dikelompokkan ke dalam 3 kelompok, yaitu :

a. Bersifat toksik tinggi yang terdiri dari atas unsur-unsur Hg, Cd, Pb, Cu, dan Zn.

b. Bersifat toksik sedang terdiri dari unsur-unsur Cr, Ni, dan Co.

c. Bersifat toksik rendah terdiri atas unsur Mn dan Fe.

2.8 Logam-Logam dalam Tanah

Logam-logam dari dalam bumi digolongkan sebagai sumber daya alam yang tidak dapat diperbaharui. Berdasarkan pada kelimpahannya di dalam bumi, logam-logam kemudian dapat digolongkan lagi atas kelompok logam yang berkelimpahan dan kelompok logam jarang. Kelompok logam berkelimpahan adalah logam-logam yang ditemukan dalam jumlah banyak pada lapisan tanah dan atau batuan bumi, contohnya: Fe, Al, Cr, Mn, Ti, dan Mg. Sedangkan kelompok logam jarang adalah logam-logam yang ditemukan dalam jumlah sedikit dalam lapisan tanah dan batuan bumi, contohnya: Cu, Pb, Zn, Sn, W, Au, Ag, Pt, U, Hg, Mo, dan lain-lain. Logam-logam jarang dalam lapisan bumi, lebih banyak ditemukan dalam batuan. Keberadaan kelompok logam-logam ini biasanya dalam bentuk persenyawaan dengan logam-logam mineral lain yang melimpah.

Dalam lapisan tanah terdapat dua fraksi besar yaitu fraksi organik dan fraksi mineral. Fraksi organik merupakan lapisan yang berasal dari penumpukan dan pelapukan dari bangkai-bangkai makhluk hidup yang telah mati. Fraksi mineral terutama sekali terdiri atas lapisan silikat dan hidroksida-hidroksida logam. Ion-ion negatif yang dihasilkan oleh residu lapisan silikat ini harus diimbangi oleh kation-kation yang bermuatan positif yang banyak terdapat di luar struktur lapisan. Permukaan tanah lempung dapat dianggap sebagai suatu media yang memiliki muatan negatif. Karena itu lapisan tanah lempung dapat juga berfungsi sebagai media untuk penukar ion. Sementara itu dalam lapisan tanah, kandungan bahan-bahan organik mengalami perubahan secara mendasar. Perubahan-perubahan tersebut disebabkan oleh bermacam-macam peristiwa atau proses yang melibatkan mikroorganismee tanah. Pada lapisan tanah, ada 3 macam bahan organik, yaitu:

1. Bahan atau fraksi yang tidak dapat diekstrak oleh alkali, disebut juga humin.
2. Fraksi yang dapat diekstrak oleh alkali dan dapat mengendap pada peristiwa pengasaman, disebut juga asam humat.

3. Fraksi yang tetap tinggal dalam larutan, disebut juga asam fulvat.

Semua bahan organik itu membentuk suatu kesatuan yang utuh pada lapisan tanah. Buangan organik yang tidak terkendali dapat mempengaruhi kondisi organik tanah dan kemudian mencemari lapisan tanah. Namun, tanah juga berfungsi dalam pengangkutan bahan pencemar (polutan) dengan proses pengaliran (*flow on*), peresapan (*absorption*), dan pelumeran (*leaching*). Peresapan dan pelumeran merupakan proses pengangkutan bahan-bahan pencemar yang paling dominan. Proses peresapan dari bahan-bahan pencemar yang terjadi pada lapisan tanah dipengaruhi oleh banyak hal, yaitu:

1. Karakteristik dari struktur bahan pencemar, karena bahan pencemar akan mengalami pertukaran ion ketika melewati lapisan lempung dan organik.
2. Kandungan bahan organik yang terdapat dalam lapisan tanah. Hal ini jadi penentu, apakah bahan pencemar yang ada akan ditahan atau diteruskan oleh lapisan tanah.
3. pH tanah, yang sangat dipengaruhi oleh seberapa besar kadar lapisan lempung pada tanah. Bila lapisan lempung ini sangat besar jumlahnya, maka proses peresapan akan menjadi sangat rendah atau tidak terjadi peresapan sama sekali. Hal itu disebabkan oleh pertikel tanah lempung sangat halus dan tersusun sangat rapat, sehingga sangat sulit untuk dilalui.
4. Ukuran partikel tanah. Besar kecilnya ukuran partikel tanah akan sangat menentukan besar kecilnya pori-pori tanah. Semakin besar pertikel tanah, akan semakin besar pula pori-pori tanah, dan keadaan itu semakin mempermudah peresapan oleh lapisan tanah. Sebaliknya, semakin kecil partikel tanah, maka pori-pori tanah akan semakin kecil pula sehingga proses peresapan akan semakin sulit terjadi.
5. Kemampuan pertukaran ion. Hal ini bergantung pada jumlah residu bermuatan dari bahan pencemar dan struktur lapisan lempung pada badan tanah.
6. Temperatur. Temperatur mempengaruhi laju peresapan, semakin tinggi suhu lapisan tanah, maka daya serap tanah terhadap polutan akan semakin

besar. Sebaliknya bila suhu lapisan tanah rendah, makan daya serap tanah akan semakin kecil.

Umumnya peresapan memerlukan waktu yang relatif singkat untuk mencapai titik keseimbangan. Sebaliknya, untuk peristiwa pelepasan (*desorption*) membutuhkan waktu yang lebih lama.

Pelumeran (*leaching*) polutan banyak dipengaruhi oleh faktor kandungan air dalam lapisan tanah dan dalam bahan pencemar itu sendiri. Hal ini disebabkan besar kecilnya kandungan air sangat menentukan tingkat kestabilan bahan pencemar yang sekaligus menjadi penentu dari proses pelumeran. Karenanya dalam bahan pencemar padat yang kadar airnya relatif rendah, sangat sulit terjadi pelumeran. Karena itu studi tentang pelumeran polutan cenderung mengarah pada bahan-bahan organik. Untuk polutan organik, proses pelumeran ini di samping pengaruh dari faktor air, juga ditentukan oleh kemampuan dari bahan-bahan tersebut berinteraksi dengan air tanah. Secara alami, dari interaksi yang terjadi itu akan terbentuk ion-ion. Ion-ion tersebut kemudian akan terangkut sesuai dengan aliran lumeran dalam badan tanah, dan sebagian akan berpindah mengikuti aliran permukaan (*flow on*).

Perpindahan lumeran pada umumnya akan memperkecil konsentrasi polutan di dalam badan tanah. Sebagai akibat dari perpindahan ini, akan terjadi gangguan berupa masuknya polutan ke dalam badan perairan dan akan mencemari air tanah (*ground water*). Contohnya, peristiwa pelumeran ion-ion dan bahan-bahan organik dari tempat pembuangan sampah. Secara umum bagian-bagian dari bahan kimia yang berikatan polar memiliki kecenderungan untuk lebih leluasa bergerak dalam tanah (Palar, 2008).

Berdasarkan tinjauan serba cakup (*comprehensive*) Brummer (Verloo, 1993), keseluruhan logam berat yang ada dalam tanah dapat dipisahkan menjadi berbagai fraksi atau bentuk:

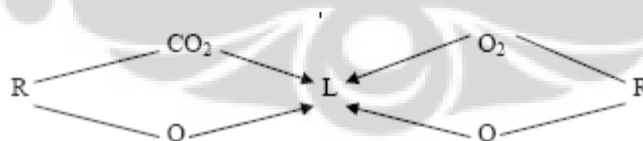
1. Larut air, berada dalam larutan tanah.
2. Tertukarkan, terikat pada tapak-tapak jerapan (adsorption sites) pada koloid tanah dan dapat dibebaskan oleh reaksi pertukaran ion.
3. Terikat secara organik, berasosiasi dengan senyawa humus yang tidak terlarutkan.

4. Terjerat (occluded) di dalam oksida besi dan mangan.
5. Senyawa-senyawa tertentu, seperti karbonat, fosfat, dan sulfida.
6. Terikat secara struktural di dalam mineral silikat atau mineral primer.

Bagian terbesar segala logam berat yang ada dalam tanah, yaitu 95-99 % jumlah total, berada dalam fraksi 2, 3, 4, 5, dan 6. Meskipun fraksi 1 jumlahnya hanya sedikit, namun dilihat dari segi ekologi, fraksi ini paling penting karena penyerapan tanaman dan pengangkutan dalam lingkungan bergantung padanya.

Unsur logam berat dalam larutan tanah dapat berbentuk kation L^{n+} atau senyawa kompleks elektrolit atau tanelektrolit (non-elektrolit). Ketersediaan hayati (bioavailabilitas) logam berat dalam tanah sangat dipengaruhi oleh (Duchsufour, 1982; Verloo, 1993):

1. Reaksi keseimbangan yang dipengaruhi oleh sifat-sifat tanah dan kadar logam dan anion dalam fase padat tanah dan dalam larutan tanah. Kadar logam dan anion dapat meningkat karena pencemaran atau karena penggunaan pupuk atau pembenah tanah mineral atau organik.
2. Kapasitas penukar kation (KPK) tanah yang menentukan daya serap kation.
3. Reaksi pengkompleksan. Seringkali ion logam berat terkoordinasi pada senyawa organik, terutama asam-asam humat dan fulvat, membentuk kelat.



Dimana L adalah kation logam yang terkelat, R adalah radikal hidrokarbon, dan CO₂ serta O adalah kelompok fungsional yang telah mendisosiasikan H⁺. Dalam keadaan ini mobilitas logam berat meningkat karena pengendapannya tidak lagi berdasarkan pada kenaikan pH. Logam berat menjadi lebih mudah terpindahkan ke bagian tubuh tanah yang lebih dalam (terkoluviasi) atau lebih mudah terlindi (*leached*). Kelasi juga menurunkan toksisitas larutan logam berat. Akan tetapi kelasi juga

memacu pelapukan mineral dan batuan, berarti melancarkan pelepasan unsur logam berat ke dalam larutan tanah.

4. pH larutan yang berpengaruh langsung atas kelarutan unsur logam berat. Kenaikan pH menyebabkan logam berat mengendap. Yang lebih penting adalah pengaruh tidak langsung terhadap KPK. Sebagian KPK berasal dari muatan tetap dan sebagian lagi berasal dari muatan terubahkan (*variable charge*). Muatan terubahkan bergantung pada pH yang meningkat sejalan dengan peningkatan pH. Maka peningkatan pH membawa peningkatan KPK. Logam berat meresap lebih banyak atau lebih kuat sehingga mobilitasnya menurun.
5. Anion dalam larutan tanah. Tergantung pada macam anion dan macam komponen tanah penyerap, anion yang meresap dapat membantu penyerapan kation logam berat karena meningkatkan kerapatan muatan negatif pada permukaan komponen penyerap. Dapat pula sebaliknya, komponen anion yang terserap menghalangi kation logam berat karena menutupi tapak penyerapan.
6. Potensial redoks tanah yang bersama dengan reaksi tanah menentukan spesies kimiawi logam berat. Misalnya, spesies utama Cd dalam keadaan toksik dan asam ialah Cd^{2+} , $CdSO_4$, dan $CdCl^+$. Dalam keadaan toksik dan basa juga terdapat $CdHCO_3^+$, dan dalam keadaan anoksik kompleks sulfat diganti dengan kompleks sulfida.

Ketersediaan hayati (bioavailabilitas) logam berat, berarti terserapnya logam berat oleh tumbuhan yang dikendalikan oleh berbagai faktor tanah dan biologi. Menurut Verloo (1993), ada kejadian penyerapan suatu logam berat oleh tumbuhan dari tanah yang tercemar berat lebih sedikit daripada penyerapannya dari tanah yang tercemar ringan. Hal ini berkenaan dengan kenaikan pH yang lebih tinggi oleh bahan pencemar yang lebih banyak dan sejalan dengan ini KPK juga meningkat lebih tinggi, sehingga penyerapan oleh tanah menjadi lebih kuat.

2.9 Toksisitas Logam Berat Terhadap Tanaman

Logam Fe, Cu, dan Zn merupakan unsur hara mikro yang dibutuhkan oleh tumbuhan, namun akan beracun dalam jumlah banyak. Begitu pula Ni dan Cd yang dalam jumlah sedikit berperan dalam fisiologi penting dalam tumbuhan, namun beracun dalam jumlah banyak. Pencemaran tanah oleh logam berat dapat meusak ekosistem tanah.

Kadar logam berat tinggi di dalam tanah belum tentu menandakan fitotoksisitas tinggi pula karena laju serapannya oleh tumbuhan tidak berhubungan langsung dengan laju peningkatan kadarnya dalam tanah. Dengan menggunakan besaran koefisien pengalihan (*transfer coefficient*). Nilai ambang gawat unsur logam berat bagi tanaman dan ternak secara umum disampaikan oleh Mengel dan Kirkby (1987), sebagai berikut:

Tabel 2.3 Nilai Ambang gawat Unsur Logam Berat Bagi Tanaman

Logam Berat	Kadar gawat ($\mu\text{g/g}$ bahan kering dalam tanaman)
Cr	1-2
Hg	2-5
Cd	5-10
Pb	10-20
Cu	15-20
Ni	20-30
Zn	150-200

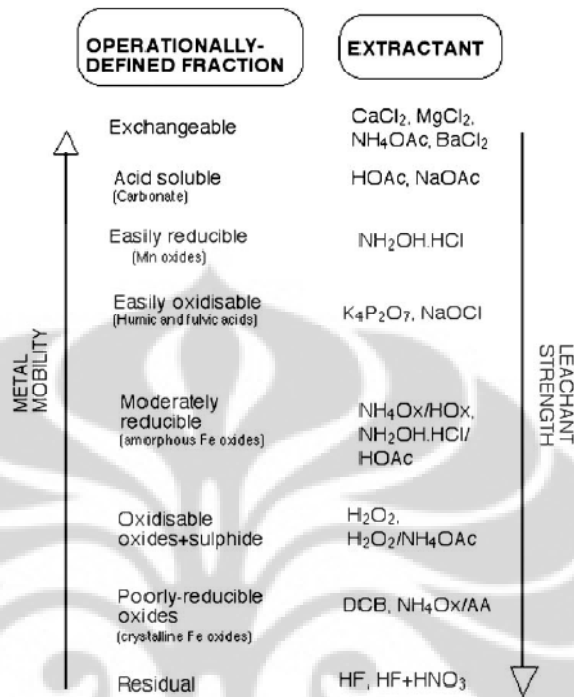
2.10 Ekstraksi Bertahap

Metode ekstraksi bertahap menggunakan reagen yang sesuai sebagai pengekstrak sampel, dimana jumlah tahapan dan pemilihan reagen yang spesifik pada masing-masing fraksi bergantung pada hasil yang ingin dicapai dan juga karakteristik fisik dari sampel. Perlakuan ekstraksi tanah harus lebih hati-hati karena mengandung senyawa yang rumit dan kompleks seperti halnya sampel lingkungan lainnya. Semua faktor di atas harus dipertimbangkan secara kritis ketika memilih sebuah pereaksi untuk melakukan pemeriksaan khusus. Fraksi-

fraksi dari prosedur ekstraksi bertahap dapat dibagi menjadi langkah-langkah berikut:

- Fraksi *Mobile* / tertukarkan: fraksi ini termasuk yang larut dalam air dan mudah ditukar (adsorpsi nonspesifik) logam dan kompleks Metallo-organik mudah larut. Bahan kimia yang digunakan untuk fraksi ini umumnya dalam salah satu dari kelompok berikut :
 1. Air atau larutan garam sangat encer (kekuatan < ionik 0,01 mol / l),
 2. Larutan garam netral tanpa kapasitas pH buffer (misalnya, CaCl₂, NaNO₃),
 3. Larutan garam dengan kapasitas pH buffer (misalnya, NH₄OAc),
 4. Senyawa agen kompleks organik (misalnya, DTPA, EDTA).
- Fraksi terikat karbonat: Untuk membubarkan elemen terikat pada karbonat, umumnya larutan buffer (misalnya, HOAc/NaOAc; pH = 4.75) digunakan.
- Fraksi terikat oksida Mn: fraksi ini sensitif terhadap prosedur pengeringan sebelum ekstraksi. Fraksi yang paling rentan terhadap perubahan pE dan pH. Obligasi runutan logam untuk Mn-oksida mungkin dengan mudah dimobilisasi pada perubahan kondisi lingkungan. fraksi ini harus dipisahkan sebelum oksida Fe atau Al.
- Fraksi terikat oksida Fe dan Al: Dalam fraksi ini, fraksi terikat Fe juga dapat dibedakan dalam bentuk amorf dan kristalin.
- Fraksi terikat organik: Berbagai pendekatan pembubaran terikat organik unsur-unsur yang dikenal: (i) rilis oleh oksidasi, (ii) rilis oleh disolusi, dan (iii) penambahan bersaing ligan. Berbagai metode ekstrak fraksi organik terikat sebelum fraksi oksida, sebelum fraksi yang terikat karbonat atau langsung setelah fraksi-terikat karbonat atau setelah oksida-terikat fraksi. Fraksi organik sendiri lagi terikat dapat dibagi menjadi sampai dengan tiga fraksi terpisah.
- Sisa fraksi: fraksi ini terutama berisi kristal-terikat jejak logam dan paling sering dilarutkan dengan asam terkonsentrasi tinggi dan prosedur pencernaan khusus.

Atas dasar prosedur ekstraksi akan diperoleh gambaran kadar, dan distribusi logam yang menjadi target dalam sampel. Di bawah ini merupakan bagan fraksi-fraksi dalam ekstraksi bertahap dengan masing-masing ekstraktannya:



[Sumber: Filgueiras A. V., Lavilla I. dan Bendicho C. (2002). *Chemical Sequential Extraction for Metal Partitioning in Environmental Solid Samples*. Journal of Environ. Monit. 4, 823-857]

Gambar 2.3 Hubungan antara mobilitas logam dengan perlakuan yang berbeda serta penentuan fasa dan kekuatan *leaching* dari berbagai reagen kimia pada ekstraksi bertahap.

2.11 Sawi Hijau (*Brassica juncea* L.)

Sistematika tanaman sawi adalah sebagai berikut:

Kingdom	: Plantae
Divisio	: Spermatophyta
Class	: Dicotyledonae
Ordo	: Rhoeadales
Family	: Cruciferae
Genus	: Brassica
Spesies	: <i>Brassica juncea</i> L. (Haryanto, dkk, 2003)

Tanaman sawi hijau (caisim) berakar serabut yang tumbuh dan berkembang secara menyebar ke semua arah di sekitar permukaan tanah, perakarannya sangat dangkal pada kedalaman sekitar 5 cm. tanaman sawi hijau tidak memiliki akar tunggang. Perakaran tanaman sawi hijau dapat tumbuh dan berkembang dengan baik pada tanah yang gembur, subur, tanah mudah menyerap air, dan kedalaman tanah cukup dalam (Cahyono, 2003).

Seperti tanaman lainnya caisim juga memiliki beberapa varietas, salah satunya adalah varietas Tosakan. Caisim varietas Tosakan dapat dipanen pada umur 22 hari setelah tanam, tinggi tanaman 40 cm, warna tangkai putih kehijauan, jumlah daun 12 helai, bentuk daun eliptik, memiliki potensi hasil rata-rata 400 gram per tanaman, ciri yang paling khas caisim varietas Tosakan dibanding dengan tanaman caisim varietas lain adalah memiliki warna daun hijau muda, biasanya tanaman caisim yang banyak di budidayakan adalah tanaman caisim warna daunnya hijau tua. Selain warna daun, ciri khas dari varietas Tosakan adalah memiliki rasa daun yang tidak pahit, sehingga varietas Tosakan ini banyak digemari oleh masyarakat (East West Seed Indonesia, 2006).

Caisim dapat ditanam sepanjang tahun di daerah subtropika dan tropika pada kisaran suhu optimum $25^{\circ}\text{C} - 36^{\circ}\text{C}$. Pemberian cahaya dan drainase yang baik serta jenis tanah lempung berpasir atau lempung berliat yang subur baik untuk pertumbuhan tanaman caisim, kemasaman tanah yang baik untuk tanaman caisim berkisar antara pH 5.5 – 6.5.

Kelembaban media pertumbuhan yang baik mendukung pertumbuhan dan perkembangan tanaman caisim yang cepat. Penyiraman air dua sampai tiga kali sehari diperlukan untuk mendukung pertumbuhan tanaman muda (Opena dan Tay, 1994). Biji sawi hijau berbentuk bulat, berukuran kecil, permukaannya licin dan mengkilap, agak keras, dan berwarna coklat kehitaman (Cahyono, 2003).



[Sumber: <http://saranaagri.files.wordpress.com/2012/03/tosakam.jpg>]

Gambar 2.4 Benih Sawi Hijau Tosakan

2.12 Logam Labil dan Bioavailabilitas DGT

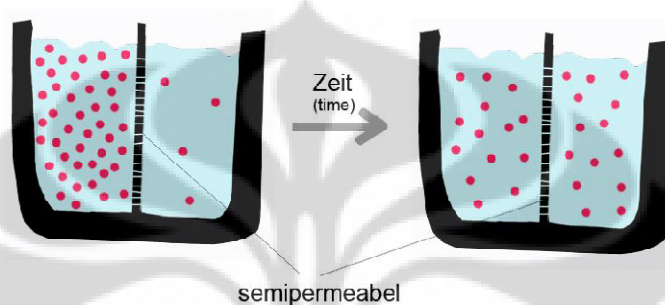
Logam labil meliputi ion logam bebas maupun logam terkompleks secara lemah (relatif cepat terdisosiasi), dan labil secara kinetik (INAP, 2002). Bentuk ion logam bebas $[M^{n+}]$ merupakan kompleks ion logam terhidrat. Kompleks anorganik labil secara kinetik $[ML]$ yang mempunyai kecepatan disosiasi.

DGT menurunkan konsentrasi ion-ion logam dalam badan air, maka respon tanah adalah memasok kembali ion-ion logam yang bersumber dari spesies labil dalam larutan dan tanah. Atas dasar konsep ini diasumsikan bahwa konsentrasi terukur dari DGT adalah konsentrasi efektif yaitu konsentrasi ion-ion logam yang dapat terlepas dari fraksi labil dalam tanah, juga dapat sebagai konsentrasi efektif yang dapat terserap oleh tanaman.

Perangkat DGT memungkinkan penentuan jenis biologam yang tersedia secara akurat, yang tidak dapat dideteksi atau diukur dalam tingkat konsentrasi yang lebih tinggi (*bioavailable*) oleh grab sampler konvensional. Total konsentrasi terukur dari sampel yang diambil tidak selalu mewakili jumlah logam berbahaya yang terdapat dalam tanaman.

2.13 Difusi

Difusi adalah peristiwa berpindahnya suatu zat dalam pelarut dari bagian berkonsentrasi tinggi ke bagian yang berkonsentrasi rendah. Perbedaan konsentrasi yang ada pada dua larutan disebut gradien konsentrasi. Difusi akan terus terjadi hingga seluruh partikel tersebar luas secara merata atau mencapai keadaan kesetimbangan dimana perpindahan molekul tetap terjadi walaupun tidak ada perbedaan konsentrasi (Konrad, 2009). Difusi ini terjadi jika terbentuk perpindahan dari sebuah lapisan (*layer*) molekul yang diam dari solid atau fluida.



[Sumber : <http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/a/ac/Diffusion.jpg>]

Gambar 2.5 Ilustrasi Proses Difusi

Ada beberapa faktor yang mempengaruhi kecepatan difusi, yaitu:

- Ukuran partikel. Semakin kecil ukuran partikel, semakin cepat partikel itu akan bergerak, sehingga kecepatan difusi semakin tinggi.
- Ketebalan membran. Semakin tebal membran, semakin lambat kecepatan difusi.
- Luas suatu area. Semakin besar luas area, semakin cepat kecepatan difusinya.
- Suhu. Semakin tinggi suhu, partikel mendapatkan energi untuk bergerak dengan lebih cepat. Maka, semakin cepat pula kecepatan difusinya.

2.14 *Diffusive Gradient In Thin Film (DGT)*

Di badan tanah, logam berada dalam berbagai bentuk fisik dan kimia yang akan menentukan mobilitas, *bioavailability*, dan toksisitas terhadap organisme. Oleh sebab itu, penentuan spesi limbah logam tertentu serta konsentrasi logam total sangat penting dalam mengetahui dampak lingkungan dan penentuan kualitas

tanah. Suatu kemajuan terbaru dalam teknik spesiasi yaitu teknik spesiasi berbeda yang mampu menentukan spesi logam tertentu yang dapat menentukan *biological availability*. DGT yang dapat melakukan spesiasi logam secara *in situ* memiliki kemampuan untuk mengakumulasi logam labil atau logam bebas.

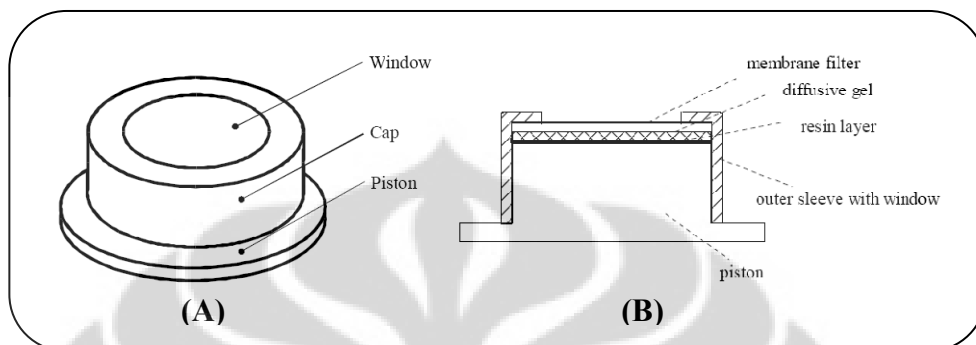
DGT merupakan perangkat yang terdiri dari membran filter, *diffusive gel* dan adsorben yang terkemas dalam suatu alat plastik dengan bagian atas yang terbuka sebagai wadah sampel (Zhang dan Davison 1995). Dengan adanya *diffusive gel* yang mempunyai ukuran pori tertentu menyebabkan DGT dapat melakukan spesiasi logam. Ion logam bebas maupun logam terkompleks dengan ukuran kecil dan yang dapat berdisosiasi memiliki kemampuan untuk berdifusi ke dalam DGT. Dengan ukuran yang kecil, logam tersebut memiliki mobilitas tinggi untuk dapat berdifusi. Spesi (anorganik) dengan ukuran kecil akan berdifusi secara bebas ke dalam gel, tetapi kompleks (organik) dengan asam fulfat dan asam humat sulit untuk berdifusi (Zhang dan Davison, 2000). Ion logam yang terkompleks dengan ukuran kurang dari pori-pori *diffusive gel* akan berdifusi secara lambat di mana ukuran pori-pori *diffusive gel* adalah kurang dari 5 nm (Zhang, 1995). Logam yang terkompleks memiliki ukuran yang lebih besar sehingga mobilitasnya lebih rendah dibandingkan ion bebasnya.

Pada DGT terdapat persamaan antara proses analisis dengan terserapnya logam oleh organisme karena adanya *diffusive gel* sehingga teknik analisis spesiasi DGT ini dapat digunakan untuk memprediksi keberadaan logam pada organisme. DGT mempunyai kemiripan dengan model penyerapan logam oleh biota. Dari pengukuran dengan DGT dapat diperkirakan *bioavailability* suatu logam.

Bioavailability logam dan toksisitasnya cenderung menurun dengan adanya ligan organik alami dan agen pengkelat (misalnya, EDTA). *Bioavailability* (dan toksisitas) suatu logam sebanding dengan aktifitas ion bebasnya (M^{z+}) bukan dengan konsentrasi total (Anderson et al, 1978; Campbell, 1995). Hal ini menunjukkan bahwa logam yang terukur DGT merupakan logam yang mempunyai peluang terabsorb oleh biota.

2.14.1 Prinsip DGT

Binding layer yang merupakan gel resin, mempunyai berbagai jenis bergantung spesi yang akan dikarakterisasi, misalnya: *Diffusive gel (open pore)*, *Restricted gel* (untuk anorganik), *Chelex gel* (untuk logam), *Fe-oxide gel* (untuk posfor), *AMP gel* (untuk Cs), dan *AgI gel* (untuk sulfida).

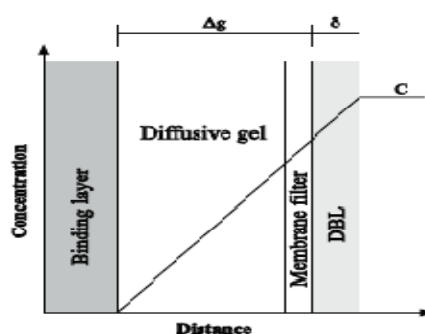


[Sumber : Hao Zhang, 1995]

Gambar 2.6 Perangkat DGT (A) dalam 3D (B) penampang melintang

Analit (logam) akan berdifusi melalui *diffusive layer* yang akhirnya akan terakumulasi pada *binding layer* (resin). Hanya spesi yang berukuran cukup kecil yang dapat melewati *hydrogel / diffusive gel* dan terakumulasi pada resin. Akumulasi berlangsung selama unit DGT disebarkan ditempatkan pada lokasi *sampling*. Analit yang terakumulasi dalam resin kemudian dielus dari *binding layer* dan diukur di laboratorium. Dengan mengetahui massa yang terakumulasi dan koefisien difusi dari analit, serta waktu *sampling* dan suhu dapat dihitung konsentrasi rata-rata selama waktu *sampling*.

Analit berdifusi melalui *diffusive layer* dan teradsorpsi ke *binding layer*. Oleh karena itu, gradien konsentrasi terjadi pada lapisan difusi, dimana konsentrasi sama dengan konsentrasi permukaan membran /air dan nol pada permukaan *binding layer*, seperti pada Gambar 2.7.



[Sumber : Hao Zhang, 1995]

Gambar 2.7 Distribusi analit pada komponen DGT

2.14.2 Perhitungan Konsentrasi Menggunakan DGT

Cara menghitung konsentrasi adalah sebagai berikut :

- a. Pertama menghitung massa logam. Massa logam dalam resin gel (M) dapat diperoleh dengan menggunakan persamaan ;

$$M = C_e (V_{\text{HNO}_3} + V_{\text{gel}}) / f_e \quad \dots\dots\dots(1)$$

dimana C_e adalah konsentrasi logam dalam larutan 1M HNO_3 elution (dalam $\mu\text{g} / \text{l}$), V_{HNO_3} adalah volume HNO_3 ditambahkan ke resin gel, V_{gel} adalah volume resin gel, biasanya 0,15 ml, f_e adalah faktor elution untuk setiap logam, biasanya 0,8.

- b. Konsentrasi logam diukur oleh DGT (C_{DGT}) dapat dihitung dengan menggunakan Persamaan ;

$$C_{\text{DGT}} = M \cdot \Delta g / (D \cdot t \cdot A) \quad \dots\dots\dots(2)$$

di mana Δg adalah ketebalan difusif gel (0,8 mm) ditambah ketebalan membran penyaring (0,13 mm), D adalah koefisien difusi logam pada gel (lihat lampiran 1 Tabel 2), t adalah waktu penyebaran dan A adalah luas penampang ($A = 3,14 \text{ cm}^2$).

Untuk menginterpretasikan pengukuran DGT lebih lanjut, konsentrasi DGT yang dihitung secara langsung (C_{DGT}) dapat dikonversi menjadi konsentrasi efektif (C_e) menggunakan persamaan 3:

$$C_e = C_{\text{DGT}} / R_{\text{diff}} \quad \dots\dots\dots(3)$$

C_e merepresentasikan konsentrasi dari logam (Cu dan Zn) yang efektif tersedia dari larutan tanah. R_{diff} adalah rasio teoritis konsentrasi logam pada

antarmasa DGT sampai pada konsentrasi bulk larutan tanah, dengan hanya kasus difusi yang dipertimbangkan (contoh tidak ada resupply). Parameter ini dihitung menggunakan komputer dengan model numerikal dari DGT-tanah, DIFS (DGT-induced fluxes in sediment) sistem. Untuk menghitung R_{diff} , penting untuk mengetahui konsentrasi partikel (P_c) dan porositas (ϕ).

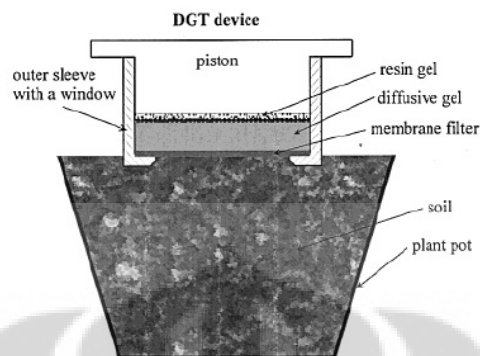
Hao Zhang (2003) memberikan berbagai koefisien difusi berbagai logam pada berbagai temperatur, seperti pada Tabel 2.4 berikut:

Tabel 2.4 Koefisien difusi ion logam dalam DGT gel pada berbagai temperatur

Temp °C	D (E-6 cm ² /sec)										
	Ag	Al	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
1	6.58	2.22	2.84	2.77	2.36	2.91	2.85	2.73	2.69	3.75	2.84
2	6.83	2.30	2.95	2.88	2.45	3.02	2.96	2.83	2.80	3.89	2.94
3	7.09	2.39	3.06	2.99	2.54	3.13	3.07	2.94	2.90	4.04	3.05
4	7.35	2.48	3.18	3.10	2.63	3.25	3.18	3.05	3.01	4.19	3.17
5	7.62	2.57	3.29	3.21	2.73	3.36	3.30	3.16	3.12	4.34	3.28
6	7.89	2.66	3.41	3.32	2.82	3.48	3.42	3.27	3.23	4.49	3.40
7	8.17	2.75	3.53	3.44	2.92	3.61	3.54	3.39	3.34	4.65	3.52
8	8.45	2.85	3.65	3.56	3.02	3.73	3.66	3.50	3.46	4.81	3.64
9	8.74	2.94	3.78	3.68	3.13	3.86	3.79	3.62	3.58	4.98	3.77
10	9.04	3.04	3.90	3.80	3.23	3.99	3.91	3.74	3.70	5.14	3.89
11	9.34	3.14	4.03	3.93	3.34	4.12	4.04	3.87	3.82	5.31	4.02
12	9.64	3.25	4.16	4.06	3.45	4.26	4.18	4.00	3.94	5.49	4.15
13	9.95	3.35	4.30	4.19	3.56	4.39	4.31	4.12	4.07	5.67	4.29
14	10.27	3.46	4.43	4.32	3.67	4.53	4.45	4.26	4.20	5.85	4.42
15	10.59	3.57	4.57	4.46	3.79	4.68	4.59	4.39	4.33	6.03	4.56
16	10.92	3.68	4.72	4.60	3.91	4.82	4.73	4.52	4.47	6.21	4.70
17	11.25	3.79	4.86	4.74	4.03	4.97	4.87	4.66	4.60	6.40	4.85
18	11.59	3.90	5.01	4.88	4.15	5.12	5.02	4.80	4.74	6.60	4.99
19	11.93	4.02	5.15	5.02	4.27	5.27	5.17	4.95	4.88	6.79	5.14
20	12.28	4.14	5.30	5.17	4.39	5.42	5.32	5.09	5.02	6.99	5.29
21	12.64	4.26	5.46	5.32	4.52	5.58	5.47	5.24	5.17	7.19	5.44
22	13.00	4.38	5.61	5.47	4.65	5.74	5.63	5.39	5.32	7.40	5.60
23	13.36	4.50	5.77	5.63	4.78	5.90	5.79	5.54	5.47	7.61	5.76
24	13.73	4.62	5.93	5.78	4.91	6.06	5.95	5.69	5.62	7.82	5.92
25	14.11	4.75	6.09	5.94	5.05	6.23	6.11	5.85	5.77	8.03	6.08
26	14.49	4.88	6.26	6.10	5.19	6.40	6.28	6.01	5.93	8.25	6.24
27	14.88	5.01	6.43	6.27	5.32	6.57	6.45	6.17	6.09	8.47	6.41
28	15.27	5.14	6.60	6.43	5.47	6.74	6.62	6.33	6.25	8.69	6.58
29	15.67	5.28	6.77	6.60	5.61	6.92	6.79	6.50	6.41	8.92	6.75
30	16.08	5.41	6.94	6.77	5.75	7.10	6.96	6.66	6.58	9.15	6.92
31	16.49	5.55	7.12	6.94	5.90	7.28	7.14	6.83	6.74	9.39	7.10
32	16.90	5.69	7.30	7.12	6.05	7.46	7.32	7.00	6.91	9.62	7.28
33	17.32	5.83	7.48	7.29	6.20	7.65	7.50	7.18	7.09	9.86	7.46
34	17.75	5.98	7.67	7.47	6.35	7.84	7.69	7.36	7.26	10.10	7.64
35	18.18	6.12	7.85	7.66	6.51	8.03	7.87	7.53	7.44	10.35	7.83

2.15 Pengukuran Logam Berat (Cd dan Pb) Dalam Tanah Dengan DGT

Sebuah perangkat DGT standar dengan diameter 2,5 cm ditempatkan (deploy) secara langsung pada permukaan tanah selama 24 jam. Penempatan DGT dilakukan sambil ditekan lembut dengan tangan untuk maksimum kontak.



[Sumber: Hao Zhang, 2001]

Gambar 2.8 Ilustrasi penggelaran DGT (*deployment DGT*) dalam sebuah pot berisi tanah

Perangkat DGT yang digunakan pada tanah telah ditunjukkan pada banyak penelitian akan mengikuti teori apabila digunakan pada kelembaban tanah sebesar atau lebih dari 80 % (Zhang dkk, 1999). Akumulasi Cd dan Pb pada lapisan resin gel ditentukan instrumen spektroskopi serapan atom (SSA), setelah mengelusi resin gel dengan larutan HNO_3 .

2.16 Cadmium (Cd)

(*Latin: cadmina, Yunani: kadmeia*, nama kuno untuk calamine, seng karbonat). Kadmium (Cd) merupakan salah satu jenis logam berat yang berbahaya karena unsur ini berisiko tinggi terhadap pembuluh darah. Logam ini memiliki tendensi untuk bioakumulasi. Jumlah normal kadmium di tanah berada di bawah 1 ppm, tetapi angka tertinggi (1700 ppm) dijumpai pada permukaan sampel tanah yang diambil di dekat pertambangan biji seng (Zn). Kadmium lebih mudah diakumulasi oleh tanaman dibandingkan dengan ion logam berat lainnya seperti timbal. Berdasarkan pada sifat-sifat kimianya, logam Cd di dalam persenyawaan yang dibentuknya pada umumnya mempunyai bilangan valensi 2^+ , sangat sedikit yang mempunyai bilangan valensi 1^+ .

2.17 Timbal (Pb)

Timbal adalah suatu unsur kimia dalam tabel periodik yang memiliki lambang Pb dan nomor atom 82. Lambangnya diambil dari bahasa Latin *Plumbum*. Timbal (Pb) sebagian besar diakumulasi oleh organ tanaman, yaitu daun, batang. Perpindahan timbal dari tanah ke tanaman tergantung komposisi dan pH tanah. Konsentrasi timbal yang tinggi (100-1000 mg/kg) akan mengakibatkan pengaruh toksik pada proses fotosintesis dan pertumbuhan. Tanaman dapat menyerap logam Pb pada saat kondisi kesuburan dan kandungan bahan organik tanah rendah. Pada keadaan ini logam berat Pb akan terlepas dari ikatan tanah dan berupa ion yang bergerak bebas pada larutan tanah. Jika logam lain tidak mampu menghambat keberadaannya, maka akan terjadi serapan Pb oleh akar tanaman.

2.18 *Atomic Absorption Spectrophotometer* (AAS)

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 absorbans unsur pada berbagai konsentrasi. Absorbans unsur pada AAS mengikuti hukum Lambert-Beer dimana absorbans berbanding lurus dengan konsentarsi. Setelah kurva kalibrasi didapat, barulah sampel yang akan dianalisis ditentukan kadar suatu unsur yang terkandung didalamnya.

2.19 Hubungan Antara Serapan Atom Dengan Konsentrasi

Jika seberkas cahaya tepat mengenai suatu medium yang mengandung atom-atom dalam keadaan dasar dari suatu unsur, maka sebagian cahaya ini akan diabsorbsi. Banyaknya cahaya yang diabsorbsi sebanding dengan banyaknya atom-atom dalam keadaan dasar.

$$\begin{aligned} \ln I_t / I_o &= -k b C \\ 2.303 \log I_t / I_o &= -k b C \\ \log I_t / I_o &= -k / 2.303 b C \\ &= -\epsilon b C \end{aligned}$$

ϵ adalah absortivitas molar, k merupakan konstanta, dan b adalah panjang nyala api. Jika konsentrasi (C) dalam satuan g/L maka ϵ dapat diganti dengan a yang disebut sebagai absorpsifitas spesifik. Transmittans adalah perbandingan intensitas cahaya yang ditransmisikan ketika melewati sample (I_t) dengan intensitas cahaya mula-mula sebelum melewati sample (I_o).

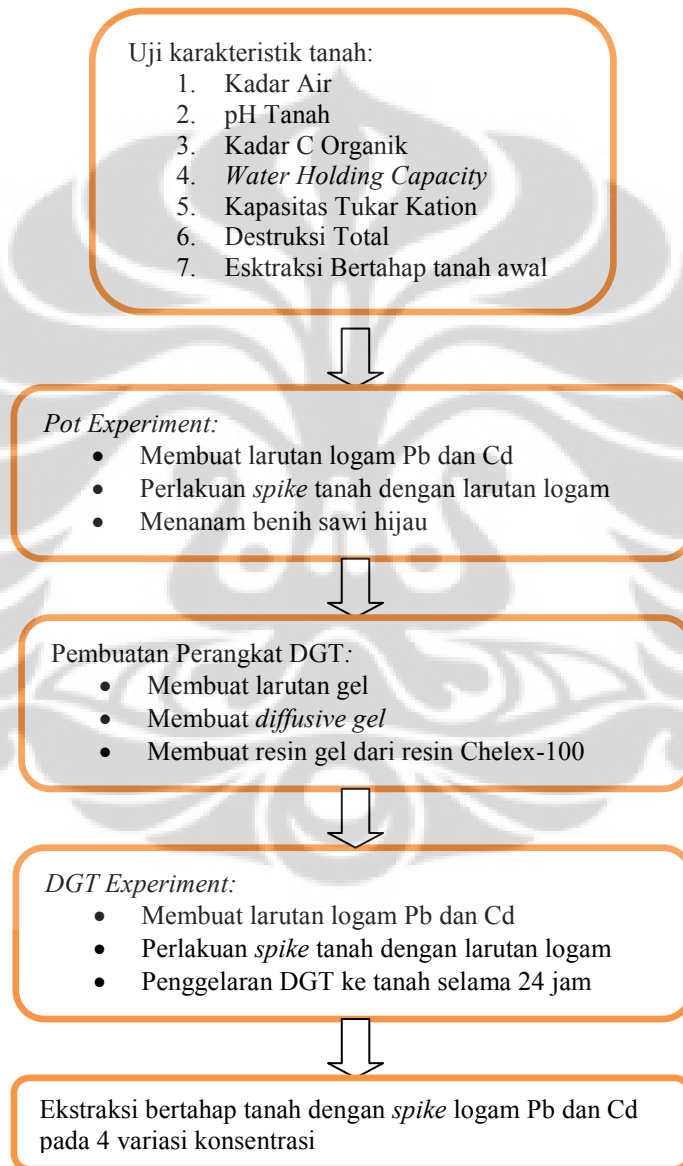
$$\begin{aligned} T &= I_t / I_o \\ \log T &= -\epsilon b C \end{aligned}$$

$-\log T$ disebut juga sebagai A = absorbansi, sehingga: $-\log T = A = \epsilon b C$
Persamaan ini disebut hukum Lambert-Beer.

BAB 3

METODE PENELITIAN

Penelitian bioavailabilitas logam berat (Cd dan Pb) pada tanaman sawi hijau dengan teknik *Diffusive Gradient In Thin Film* (DGT) ini memiliki berbagai tahapan dalam pengerjaannya. Berikut ini adalah alur penelitian atau desain penelitian dari percobaan tersebut (Gambar 3.1):



Gambar 3.1 Skema Desain Penelitian

3.1 Lokasi Sampel

Lokasi sampel tanah berada di lahan pertanian Kelurahan Grogol, Depok-Jawa Barat. Pengambilan sampel tanah dilakukan pada tanggal 5 Februari 2012 sekitar pukul 16.30 WIB. Kondisi sampel tanah yang diambil merupakan tanah yang sudah digemburkan dan siap ditanami, bebas kerikil, serta sisa akar atau batang-batang besar. Tanah sampel diambil pada kedalaman 0-20 cm.

3.2 Alat dan Bahan

3.2.1 Alat Percobaan

Alat-alat yang digunakan adalah:

- AAS 6300 SHIMADZU dan FTIR Prestige-21 SHIMADZU yang digunakan sebagai alat untuk menganalisa sampel logam.
- Termometer digunakan untuk memastikan suhu saat percobaan sedang dilakukan.
- *Magnetic stirrer* sebagai alat pengaduk larutan sampel yang diuji.
- Oven digunakan untuk memanaskan larutan gel dalam cetakan yang dibuat.
- Plat kaca sebagai cetakan gel.
- Labu erlenmeyer 100 mL sebagai tempat uji kemampuan resin.
- *Beaker glass* 100, 250, 500, dan 1000 mL sebagai tempat pembuatan larutan logam.
- Pot urin sebagai tempat elusi resin pada percobaan DGT dan tempat supernatan pada ekstraksi bertahap.
- Pipet volumetri untuk mengukur larutan yang digunakan.
- Pipet ukur untuk mengambil reagen-reagen kimia.
- Labu ukur 10, 25, 50, 100, dan 250 mL untuk pembuatan larutan uji maupun untuk larutan standar.
- pH meter digunakan untuk mengukur pH.
- Erlenmeyer 250 dan 500 ml untuk percobaan titrasi.
- *Ring stand* untuk penyangga saat memisahkan larutan dengan kertas saring.

3.2.2 Bahan Percobaan

Bahan-bahan yang digunakan adalah:

- Acrylamide 40% (Sigma)
- DGT gel cross-linker (2%) (DGT Research, Lancaster)
- Ammonium persulphate 99% (Sigma)
- N,N,N',N'-Tetramethylethylenediamine (TEMED) 99% (Sigma)
- Resin Chelex-100, 200-400 mesh (DGT Research, Lancaster)
- Membran selulosa nitrat (Whatman)
- Aquabides
- Asam akrilat
- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
- NaNO_3 (Merck)
- HNO_3 (p.a. Merck)
- $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- CH_3COONa
- CH_3COOH
- $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$
- HCl pekat (p.a. Merck)
- NH_4Oac
- H_2SO_4 (p.a. Merck)
- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
- NaF
- Indikator difenilamin (DPA)
- H_3PO_4 85%
- FeSO_4

3.3 Prosedur Penelitian

3.3.1 Uji Karakteristik Tanah Sampel

a. Kadar Air

Kadar air tanah sampel dapat diperoleh dengan cara tanah awal (tanah basah) ditimbang sebanyak $10 \pm 0,0004$ gram dan dikeringkan dengan oven pada suhu 105°C selama 3 jam. Kemudian sampel tanah diangkat dari oven lalu dimasukkan ke dalam desikator. Setelah dingin, sampel ditimbang kembali. Percobaan ini dilakukan sebanyak 3 kali replikasi.

$$\text{Kadar air (\%)} = \frac{\text{berat sampel basah} - \text{berat sampel kering}}{\text{berat sampel basah}} \times 100 \%$$

b. pH Tanah

Sebanyak 10 gram sampel tanah kering dan halus (2 mm) ditimbang sebanyak 2 kali. 10 gram pertama untuk penentuan pH H_2O dan 10 gram kedua untuk penentuan pH KCl. Kemudian masing-masing dimasukkan ke dalam labu Erlenmeyer lalu ditambahkan 50 ml air bebas ion ke labu Erlenmeyer yang pertama (pH H_2O) dan 50 ml KCl 1 M ke dalam labu Erlenmeyer kedua (pH KCl). Setelah itu dikocok dengan stirrer selama 30 menit. Suspensi tanah diukur dengan pH meter yang telah dikalibrasi menggunakan larutan *buffer* pH 7,0 dan pH 4,0.

c. Kadar Total C Organik

Percobaan ini menggunakan metode dari Walkley & Black. Sebanyak 1 g tanah kering dan halus (2 mm) ditimbang ke dalam labu Erlenmeyer 500 ml. Kemudian ditambahkan 10 ml $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dan 20 ml H_2SO_4 pekat lalu dikocok 2-3 menit. Setelah itu campuran didiamkan selama 30 menit. Setelah itu ditambahkan 200 ml aquabides dan 10 ml H_3PO_4 85%. Kemudian campuran ditambahkan NaF 0,2 g dan 20 tetes indikator difenilamin (DPA). Campuran tersebut dikocok hingga berwarna biru tua lalu dititrasi dengan FeSO_4 0.5 N sampai larutan

menjadi berwarna hijau. Percobaan ini dilakukan sebanyak 2 kali pengulangan dengan 1 blanko yang tidak mengandung tanah sampel.

d. Kapasitas Tahanan Air (*Water Holding Capacity*)

Sebanyak 50 gram tanah awal ditimbang beratnya sebanyak 2 kali untuk blanko dan sampel. Lalu diletakkan di corong yang telah disumbat kapas dan pada ujung lubang corong telah ditutup dengan balon. Kapas yang digunakan untuk menyumbat corong dipastikan beratnya sama untuk sampel dan blanko, yaitu 0,25-0,30 g. Masing-masing corong diletakkan di *ring stand*. Setelah itu ditambahkan 50 ml air pada tiap corong dan didiamkan selama 30 menit. Setelah 30 menit didiamkan, kemudian balon penutup lubang corong diberi lubang dengan cara digunting sedikit supaya air yang telah tertampung di atas corong dapat keluar, dan air tersebut ditampung ke dalam gelas ukur 50 ml selama 30 menit. Volume air yang tertampung di gelas ukur dicatat.

e. Kapasitas Tukar Kation

Menimbang 2,5 g sampel tanah ukuran >2mm, lalu dicampur dengan \pm 5 g pasir kuarsa. Kemudian dimasukkan ke dalam tabung perkolasi yang telah dilapisi berturut-turut dengan filter flock dan pasir terlebih dahulu (*filter pulp* digunakan seperlunya untuk menutup lubang pada dasar tabung, sedangkan pasir kuarsa sekitar 2,5 g) dan lapisan atas ditutup dengan penambahan 2,5 g pasir. Ketebalan setiap lapisan pada sekeliling tabung diupayakan supaya sama. Siapkan pula blanko dengan pengerjaan seperti contoh tapi tanpa contoh tanah.

Kemudian

diperkolasi dengan amonium acetat pH 7,0 sebanyak 2 x 25 ml dengan selang waktu 30 menit. Filtrat ditampung dalam labu ukur 50 ml, diimpitkan dengan amonium acetat pH 7,0 untuk pengukuran kationdd: Ca, Mg, K dan Na (S). Tabung perkolasi yang masih berisi contoh diperkolasi dengan 100 ml etanol 96 % untuk menghilangkan kelebihan amonium dan perkolat ini dibuang. Sisa etanol dalam tabung

perkolasi dibuang dengan pompa isap dari bawah tabung perkolasi atau pompa tekan dari atas tabung perkolasi. Selanjutnya diperkolasi dengan NaCl 10 % sebanyak 50 ml, filtrat ditampung dalam labu ukur 50 ml dan diimpitkan dengan larutan NaCl 10 %. Filtrat ini digunakan untuk pengukuran KTK dengan cara destilasi atau kolorimetri.

f. Destruksi Total

Sebanyak $4 \pm 0,0005$ g tanah kering dan halus (2 mm) ditimbang beratnya ke dalam beaker glass 100 ml. kemudian ditambahkan dengan 25 ml aqua regia ($\text{HNO}_3 : \text{HCl} = 1 : 3$) secara hati-hati dan beaker glass ditutup dengan kaca arloji. Setelah itu campuran dipanaskan selama 3 jam pada suhu 110°C sampai penguapan hampir kering. Setelah pemanasan selesai, sampel tersebut diencerkan dengan 20 ml HNO_3 2%. Lalu filtrat dari sampel disaring dengan kertas saring dan diencerkan ke dalam labu 50 ml. percobaan ini dilakukan sebanyak 3 kali pengulangan. Sampel kemudian diuji dengan AAS.

g. Ekstraksi Bertahap

Prosedur ekstraksi bertahap pada penelitian ini didasarkan atas metode yang diusulkan oleh Tessier.

Fraksi 1 – Fraksi Tertukarkan

Sebanyak 1 gr sampel tanah kering (oven 105°C) dimasukkan ke dalam tabung sentrifuge (PET) 50 ml. Menambahkan 10 ml CaCl_2 0.5M. Campuran di vortex selama 5-10 detik, kemudian didiamkan selama 90 menit pada temperatur ruang, setiap 30 menit larutan di vortex. Larutan dipisahkan menggunakan sentrifuge selama 10 menit dengan kecepatan 3000 rpm. Pindahkan supernatan dalam botol polietilen. Residu dibilas dengan menggunakan 10 ml Aquabides, vortex dan sentrifugasi kembali, supernatan bilasan dipindahkan kedalam botol polietilen. Pembilasan tersebut diulangi sekali lagi. Bila akan dilakukan analisis pindahkan supernatan tersebut dalam labu volumetri 50ml dan encerkan sampai tanda batas.

Fraksi 2- Terikat dengan Karbonat

Kepada residu dari fraksi 1 ditambahkan 10 ml CH_3COONa 1M/buffer pH 5. Campuran di vortex selama 5-10 detik, kemudian didiamkan selama 90 menit pada temperatur ruang, setiap 30 menit larutan di vortex. Larutan dipisahkan menggunakan sentrifuge selama 10 menit dengan kecepatan 3000 rpm. Pindahkan supernatan dalam botol polietilen. Residu dibilas dengan menggunakan 10 ml Aquabides, vortex dan sentrifugasi kembali, supernatan bilasan dipindahkan kedalam botol polietilen. Pembilasan tersebut diulangi sekali lagi. Bila akan dilakukan analisis pindahkan supernatan tersebut dalam labu volumetri 50ml dan encerkan sampai tanda batas.

Fraksi 3- Terikat dengan Oksida Mn

Kepada residu dari fraksi 2 ditambahkan 10 ml $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ 0.25M/HCl 0.05M. Perlakuan selanjutnya sama dengan fraksi sebelumnya. Campuran di vortex selama 5-10 detik, kemudian didiamkan selama 90 menit pada temperatur ruang, setiap 30 menit larutan di vortex. Larutan dipisahkan menggunakan sentrifuge selama 10 menit dengan kecepatan 3000 rpm. Pindahkan supernatan dalam botol polietilen. Residu dibilas dengan menggunakan 10 ml Aquabides, vortex dan sentrifugasi kembali, supernatan bilasan dipindahkan kedalam botol polietilen. Pembilasan tersebut diulangi sekali lagi. Bila akan dilakukan analisis pindahkan supernatan tersebut dalam labu volumetri 50ml dan encerkan sampai tanda batas.

Fraksi 4- Terikat dengan Oksida Fe

Kepada residu dari fraksi 2 ditambahkan 10 ml $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ 1M/ CH_3COOH 25%. Campuran di vortex selama 5-10 detik, kemudian campuran tersebut ditempatkan dalam waterbath pada suhu 95°C selama 5 jam. Campuran di vortex setiap 30 menit. Larutan dipisahkan menggunakan sentrifuge selama 10 menit dengan kecepatan 3000rpm. Pindahkan supernatan dalam botol polietilen. Residu dibilas dengan menggunakan 10 ml Aquabides, vortex dan

sentrifugasi kembali, supernatan bilasan dipindahkan kedalam botol polietilen. Pembilasan tersebut diulangi sekali lagi. Bila akan dilakukan analisis pindahkan supernatan tersebut dalam labu volumetri 50ml dan encerkan sampai tanda batas.

Fraksi 5- Terikat dengan Senyawa Organik

Kepada residu fraksi 4 tambahkan 3 mL 0,02 M HNO₃ dan 5 mL H₂O₂ 30 %, tabung sentrifugasi di-vortex sampai reaksi berhenti. Tabung ditutup, dipanaskan dalam waterbath 85 °C selama ± 2 jam, dibiarkan dingin, kemudian ditambahkan 3 mL H₂O₂ 30 % , vortex sampai reaksi berhenti. Dipanaskan lagi selama ± 3 jam. Didinginkan , lalu ditambah 5 mL 1,2 M NH₄Oac dalam 10 % HNO₃, vortex sampai homogen, larutan disentrifuge 10menit dengan kecepatan 3000 rpm, supernatan di masukkan dalam labu ukur 25 mL. Sampel disimpan dalam botol etilen dan siap untuk analisis. Residu dibilas dengan aquabides sebanyak 2 kali pengulangan.

Fraksi 6- Residu

Residu fraksi 5 dipindahkan lalu dikeringkan dengan oven 105°C. Sebanyak 0.5 g residu fraksi 5 dimasukkan dalam beaker gelas 100ml kemudian tambahkan 5 ml aquaregia dan panaskan dalam hotplate pada suhu 110°C selama 3 jam. Dekantasi filtratnya, dan masukkan dalam labu ukur 25 ml. Sampel disimpan dalam botol etilen dan siap untuk analisis.

Larutan blanko dibuat sama dengan prosedur tanpa sampel.

Percobaan dilakukan dengan 3 replikasi.

h. Larutan Standar

- Larutan Standar Pb

Dibuat dengan mengencerkan 10 mL larutan induk 1000 ppm dalam labu ukur hingga volume 100 mL, hasilnya adalah larutan standar 100 ppm. Kemudian dari larutan standar 100 ppm ini diencerkan sampai konsentrasi 0 ; 0,5 ; 0,8; 1 ; 3; 5 ppm.

- Larutan Standar Cd

Dibuat dengan mengencerkan 10 mL larutan induk 1000 ppm, dalam labu ukur 100 ml hingga tepat batas garis, sehingga diperoleh larutan standar dengan konsentrasi 100 ppm. Kemudian dari larutan standar 100 ppm dibuat larutan standar 10 ppm dan dari larutan standar 10 ppm tersebut, diencerkan sampai konsentrasi 0; 0,2 ; 0,4 ; 1 ; 1,2 ; 2 ppm.

3.3.2 Pot Experiment

a. Pembuatan larutan logam Pb dan Cd

Larutan logam Pb dibuat dari padatan $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Tanah yang akan dijadikan media untuk menanam benih sawi hijau, diberi larutan logam (*spiking*) Pb dengan 4 variasi konsentrasi, yaitu 500, 1000, 1500, dan 2000 mg/kg (ppm tanah) masing-masing dengan 3 kali pengulangan.

- Larutan Pb 500 mg/kg dibuat dengan menimbang padatan $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ sebanyak $0,1598 \pm 0,0001$ lalu dilarutkan dengan 80,6 ml aquademineralisasi (sesuai dengan 65% kapasitas tahanan air). Percobaan dilakukan dengan 3 kali pengulangan.
- Larutan Pb 1000 mg/kg dibuat dengan menimbang padatan $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ sebanyak $0,3197 \pm 0,0003$ lalu dilarutkan dengan 80,6 ml aquademineralisasi (sesuai dengan 65% kapasitas tahanan air). Percobaan dilakukan dengan 3 kali pengulangan.
- Larutan Pb 1500 mg/kg dibuat dengan menimbang padatan $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ sebanyak $0,4795 \pm 0,0001$ lalu dilarutkan dengan 80,6 ml aquademineralisasi (sesuai dengan 65% kapasitas tahanan air). Percobaan dilakukan dengan 3 kali pengulangan.
- Larutan Pb 2000 mg/kg dibuat dengan menimbang padatan $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ sebanyak $0,6394 \pm 0,0003$ lalu dilarutkan dengan 80,6 ml aquademineralisasi (sesuai dengan 65% kapasitas tahanan air). Percobaan dilakukan dengan 3 kali pengulangan.

Sedangkan larutan Cd dibuat dari padatan $\text{Cd}_3\text{S}_3\text{O}_{12} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Tanah yang akan dijadikan media untuk menanam benih sawi hijau, diberi

larutan logam (*spike*) Cd dengan 4 variasi konsentrasi, yaitu 100, 200, 300, dan 400 mg/kg (ppm tanah) masing-masing dengan 3 kali pengulangan.

- Larutan Cd 100 mg/kg dibuat dengan menimbang padatan $\text{Cd}_3\text{S}_3\text{O}_{12} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ sebanyak $0,0456 \pm 0,0003$ lalu dilarutkan dengan 80,6 ml aquademineralisasi (sesuai dengan 65% kapasitas tahanan air). Percobaan dilakukan dengan 3 kali pengulangan.
- Larutan Cd 200 mg/kg dibuat dengan menimbang padatan $\text{Cd}_3\text{S}_3\text{O}_{12} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ sebanyak $0,0913 \pm 0,0003$ lalu dilarutkan dengan 80,6 ml aquademineralisasi (sesuai dengan 65% kapasitas tahanan air). Percobaan dilakukan dengan 3 kali pengulangan.
- Larutan Cd 300 mg/kg dibuat dengan menimbang padatan $\text{Cd}_3\text{S}_3\text{O}_{12} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ sebanyak $0,1369 \pm 0,0003$ lalu dilarutkan dengan 80,6 ml aquademineralisasi (sesuai dengan 65% kapasitas tahanan air). Percobaan dilakukan dengan 3 kali pengulangan.
- Larutan Cd 400 mg/kg dibuat dengan menimbang padatan $\text{Cd}_3\text{S}_3\text{O}_{12} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ sebanyak $0,1825 \pm 0,0005$ lalu dilarutkan dengan 80,6 ml aquademineralisasi (sesuai dengan 65% kapasitas tahanan air). Percobaan dilakukan dengan 3 kali pengulangan.

b. Pemberian (*Spike*) Larutan Logam ke dalam Tanah

Larutan logam yang sudah dibuat dengan 4 variasi konsentrasi, selanjutnya di tuang ke dalam tanah sampel kering dan halus (2 mm) sebanyak 200 g di dalam pot plastik. Kemudian didiamkan selama 1 hari sampai semua bagian tanah menyerap larutan logam tersebut.

c. Pembenihan Sawi Hijau di Media Tanah

Pembenihan dilakukan pada setiap perlakuan *spiking* tanah dengan logam Pb dan Cd. Setiap perlakuan ditanam sebanyak 10 benih sawi hijau dengan kedalaman 0,7-1 cm.

3.3.3 Pembuatan Perangkat DGT

a. Pembuatan Larutan Gel

Pembuatan larutan gel berdasarkan pada prosedur Hao Zhang (2005). Larutan gel ini merupakan larutan 15% *acrylamide* dan 0,3% *cross-linker*. Untuk membuat 100 mL larutan gel, 15 mL *DGT cross-linker* dicampur dengan 47,5 mL aquademin pada *beaker glass*. Campuran diaduk dengan batang pengaduk sampai homogen dan kemudian ditambahkan 37,5 mL larutan *acrylamide* 40% dan diaduk sampai homogen (kurang lebih 1 menit). Pada percobaan ini pembuatan larutan gel dilakukan sebanyak 5 mL untuk langsung digunakan dalam pembuatan *diffusive gel* atau *binding gel*. Pembuatan larutan gel sebanyak 5 mL dilakukan dengan mencampurkan 0,75 mL *DGT cross-linker*, 1,9 mL *acrylamide* 40%, dan 2,35 mL aquademin (sesuai dengan urutan prosedur Hao Zhang).

b. Pembuatan *Diffusive Gel*

Larutan gel 5 mL ditambahkan dengan 35 μL *ammonium persulphate* dan diaduk sampai homogen, kemudian ditambahkan 12,5 μL larutan TEMED dalam wadah, diaduk sampai homogen (kurang lebih 15 – 20 detik). Dengan segera larutan dipipet ke dalam cetakan kaca yang telah dibersihkan dengan asam serta terjepit dengan rapat. Hal ini dikarenakan sangat cepat terjadi polimerisasi. Pemipetan dilakukan dengan hati-hati sehingga membentuk struktur yang halus, jika terjadi gelembung pemipetan dihentikan dan gelembung dihilangkan. Larutan yang telah dimasukkan dalam cetakan kemudian dipanaskan dalam oven pada suhu 42 – 46 °C sampai satu jam hingga terbentuk gel (tidak cair). Gel yang telah terbentuk dicuci dengan aquademin kemudian direndam selama 24 jam untuk hidrasi. Aquademin untuk merendam diganti 3 – 4 kali selama 24 jam. Gel kemudian disimpan dalam NaNO_3 0,1 M hingga akan digunakan. Gel yang terbentuk dicetak dengan DGT cutter yang berdiameter 2,5 cm.

c. Pembuatan Resin Gel

Resin sebanyak 2 gram direndam dengan aquademin dan didiamkan selama satu jam, kemudian didekantasi. Larutan gel sebanyak 5 mL ditambahkan resin Chelex yang telah didekantasi kemudian diaduk sampai homogen. Campuran ditambahkan 30 μ L ammonium persulphate dan 7,5 μ L TEMED. Pengadukan dilakukan sampai homogen dan memastikan resin tersuspensi. Campuran resin kemudian dipipet ke dalam cetakan yang telah dibersihkan dengan HNO_3 , dan dipanaskan dalam oven pada suhu 42 – 46 °C selama satu jam hingga terbentuk gel (tidak terdapat cairan). Gel Chelex direndam dalam aquademin selama 24 jam untuk hidrasi dengan diganti sebanyak 3-4 kali dalam 24 jam. Setelah hidrasi resin gel direndam dalam aquademin hingga akan digunakan. Resin gel yang terbentuk dicetak dengan DGT cutter yang berdiameter 2,5 cm.

d. Pemasangan Komponen DGT dan Aplikasi Komponen DGT

Pada preparasi perangkat DGT ini, lembaran gel (*diffusive* dan *resin gel*) terlebih dahulu dipotong dengan diameter 25 mm (menggunakan DGT *cutter*), dan membran filter direndam dalam aquabides terlebih dahulu. DGT moulding dicuci dan dibilas dengan aquabides. Potongan resin gel (*binding gel*) diletakkan terlebih dahulu pada *moulding* DGT dengan sisi resin menghadap ke atas, kemudian diikuti dengan meletakkan *diffusive gel* dan *membran filter*. DGT ditutup dengan benar (sampai kencang).

Saat komponen DGT diujikan pada tanah, terlebih dahulu suhu ruangan diukur sebelum dan setelah percobaan. Setelah DGT diuji selama waktu tertentu, perangkat DGT diangkat dari tanah dan dibilas dengan aquabides. *Moulding* DGT dibuka dengan hati-hati untuk diambil *diffusive* dan resin gelnya. Kedua gel tersebut kemudian dielusikan dengan 3 mL HNO_3 1M selama 24 jam. Eluent sebanyak 1 mL kemudian diencerkan sampai 10 mL untuk uji AAS.

3.3.4 DGT *Experiment*

a. Membuat Larutan Pb dan Cd

Pembuatan larutan logam Pb dan Cd untuk percobaan DGT ini sama dengan pembuatan larutan logam Pb dan Cd pada *pot experiment*. Variasi konsentrasi larutan logam juga sama, yaitu untuk logam Pb: 500, 1000, 1500, dan 2000 mg/kg, sedangkan untuk logam Cd: 100, 200, 300, dan 400 mg/kg. Hanya saja dalam percobaan DGT ini digunakan kapasitas tahanan air sebesar 100% atau 62 ml per 100 g tanah. Banyaknya tanah yang digunakan dalam percobaan DGT ini sama dengan *pot experiment* yaitu 200 g tanah. Sehingga padatan logam yang telah ditimbang dilarutkan dengan aquabides sebanyak 124 ml.

b. Pemberian Larutan Logam Pb dan Cd Ke Dalam Tanah

Larutan logam yang telah dibuat kemudian dituang ke dalam tanah lalu diaduk hingga rata. Setelah itu sampel tanah siap digunakan untuk penggelaran DGT (*deployment DGT*).

c. Penggelaran Perangkat DGT Ke Tanah

Setelah media tanah untuk penggelaran DGT dan larutan logam siap digunakan, tempatkan perangkat DGT di atas tanah dengan menekannya ke tanah secara lembut dan perlahan (jangan sampai merusak membran filter). Perlakuan ini dilakukan sebanyak 2 kali pengulangan dengan 2 perangkat DGT dalam 1 media tanah dalam setiap variasi konsentrasi. Setelah itu didiamkan selama 24 jam. Setelah 24 jam penggelaran DGT, perangkat DGT diambil/ diangkat dari tanah secara perlahan dan dibilas dengan aquabides. Lalu perangkat DGT dibuka untuk diambil resin gelnya. Kemudian resin gel dielusi dengan 2 ml HNO₃ 1 M selama 24 jam. Setelah itu larutan elusi (eluen) diambil 1 ml dan diencerkan ke dalam labu 10 ml untuk diuji kadar logamnya dengan AAS.

3.3.5 Ekstraksi Bertahap Tanah *Spike* Logam Pb dan Cd

Prosedur ekstraksi bertahap sama dengan prosedur ekstraksi bertahap tanah sampe awal.

3.3.6 Destruksi Tanaman Sawi Hijau

Tanaman sawi dipanen setelah kurang lebih sebulan penanaman. Sawi akan didestruksi basah untuk diketahui kadar serapan logam beratnya. Bagian sawi yang didestruksi adalah batang dan daun sawi. Batang sawi dipotong dari ketinggian 1 cm di atas tanah. Kemudian sawi dipotong-potong menjadi bagian-bagian terkecil dan dikeringkan dengan oven selama 3 jam dengan suhu 105°C. Setelah itu sawi yang telah kering digerus atau dihaluskan dengan mortar. Kemudian ditimbang 1 g dan dimasukkan ke dalam labu erlenmeyer 50 ml dengan ditambahkan 5 ml HNO₃ pekat dan dikocok dengan hati-hati. Setelah itu ditambahkan 1,5 ml HClO₄ 60 % dan dipanaskan pada hot plate pada suhu 100-120°C perlahan-lahan hingga busa berhenti dan uap kuning habis. Campuran dipanaskan lebih lanjut hingga HNO₃ hampir menguap semua dan terbentuk asap putih dari HClO₄. Destruksi selesai dengan terbentuknya endapan putih atau sisa larutan jernih sekitar 1 ml. Ekstrak didinginkan dan diencerkan secara kuantitatif ke dalam labu ukur 10 ml dengan aquabides untuk dianalisis dengan AAS.

BAB 4

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Hasil Uji Karakteristik Tanah

Hasil pengukuran sifat fisik sampel tanah secara in situ yang meliputi kadar air tanah, pH tanah, tekstur tanah, kadar C organik, kapasitas tahanan air (*water holding capacity*), dan kapasitas tukar kation (KTK), diperoleh sebagai berikut:

Tabel 4.1 Hasil Uji Karakteristik Tanah

Parameter (Satuan)	Hasil
Kadar air tanah (%)	29,13
pH H ₂ O	6,12
pH KCl	5,23
Tekstur tanah	2,5 % pasir; 56 % debu; 41,5 % liat
Kadar C Organik (%)	2,33
Kapasitas Tahanan Air (%)	62,00
Kapasitas Tukar Kation (C mol ⁺ /kg)	29,00

Percobaan karakteristik tanah ini dilakukan untuk mengetahui sifat kimia sampel awal tersebut. Dengan mengetahui kapasitas tahanan air yang dapat mencapai 62 % atau 62 ml/100 g tanah dan kadar air sebesar 29,13 %, dapat disimpulkan bahwa sampel tanah dapat menampung air sebanyak 62 ml dimana kondisi sampel tanah dapat 100 % menampung air dan berbentuk seperti bubur. Kapasitas tahanan air ini dapat digunakan sebagai dasar penyiraman di tahap penanaman sawi, yang tujuannya untuk mengetahui seberapa banyak air yang dapat digunakan untuk membasahi media tanam, sehingga dapat mencegah adanya kelebihan pemberian air. Sampel tanah awal memiliki kadar air yang dapat dikatakan cukup subur untuk dijadikan media penanaman sawi.

Komposisi sampel tanah terdiri dari 56 % bertekstur debu dan 41,5 % liat. Hal ini menunjukkan bahwa sampel tanah tergolong bertekstur halus. Tekstur tanah mempunyai hubungan dengan daya menahan air dan ketersediaan hara.

Tanah bertekstur halus, contohnya: tanah bertekstur liat, memiliki ruang pori halus yang lebih banyak, sehingga berkemampuan menahan air lebih banyak juga dapat menyediakan unsur hara tinggi. Sedangkan tanah bertekstur kasar, contohnya: tanah bertekstur pasir, memiliki ruang pori halus lebih sedikit, sehingga kemampuan menahan air dan unsure hara lebih sedikit pula. Menurut Hardjowigeno (1992) bahwa air terdapat dalam tanah karena ditahan (diserap) oleh massa tanah, tertahan oleh lapisan kedap air, atau karena keadaan drainase yang kurang baik. Tanah bertekstur halus lebih aktif dalam reaksi kimia daripada tanah bertekstur kasar.

Sampel tanah bersifat agak masam yang mengandung pH H₂O sebesar 6,12 dan pH KCl sebesar 5,23. pH KCl merupakan kemasaman potensial yang didapat dari interaksi KCl dengan senyawa-senyawa organik dalam tanah. Sampel tanah yang digunakan mempunyai kapasitas tukar kation (KTK) sebesar 29 Cmol⁺/kg. Nilai tersebut sudah cukup besar untuk tanah dapat melakukan pertukaran kation. Penyerapan logam berat ke tanaman dipengaruhi oleh pH tanah yang rendah. Logam Pb dan Cd tidak akan larut ke dalam tanah jika tanah tidak terlalu masam (Supardi, 1983 dalam Charlena 2004). Kenaikan pH menyebabkan logam berat mengendap. KTK yang berasal dari muatan yang terubahkan bergantung pada pH yang meningkat sejalan dengan peningkatan pH. Maka peningkatan pH membawa peningkatan KTK (Verloo, 1993). Menurut Madjid, 2009, kemasaman tanah dapat menyebabkan permasalahan, seperti penurunan ketersediaan unsur hara bagi tanaman, meningkatkan dampak unsur beracun, dan penurunan hasil tanaman.

Kadar C organik sampel tanah sebesar 2,33 %. Bahan organik dari tanah berkisar 5 % dari bobot total tanah (Madjid, 2009). Meskipun kandungan bahan organik tanah mineral sedikit, namun memegang peranan penting dalam menentukan kesuburan tanah. Bahan organik ialah kumpulan beragam senyawa-senyawa organik kompleks yang sedang atau telah mengalami proses dekomposisi, baik berupa humus hasil humifikasi maupun senyawa-senyawa anorganik hasil mineralisasi dan termasuk juga mikrobia heterotrofik dan ototrofik yang terlibat dan berada didalamnya. Sumber bahan organik tanah dapat berasal dari:

- Sumber primer, yaitu: jaringan organik tanaman (flora) yang dapat berupa: (a) daun, (b) ranting dan cabang, (c) batang, (d) buah, dan (e) akar.
- Sumber sekunder, yaitu: jaringan organik fauna, yang dapat berupa: kotorannya dan mikrofauna.
- Sumber lain dari luar, yaitu: pemberian pupuk organik berupa: (a) pupuk kandang, (b) pupuk hijau, (c) pupuk bokasi (kompos), dan (d) pupuk hayati.

Seringkali ion logam berat terkoordinasi pada senyawa organik dalam tanah, terutama asam-asam humat dan fulvat membentuk kelat. Mobilisasi logam berat meningkat karena pengendapannya tidak lagi berdasarkan pada kenaikan pH. Logam berat menjadi lebih mudah berpindah ke bagian tubuh tanah yang lebih dalam atau lebih mudah terlindi (*leached*). Kelasi ini juga menurunkan toksisitas larutan logam berat. Akan tetapi kelasi juga memacu pelapukan mineral dan batuan yang berarti melancarkan pelepasan unsur logam berat ke dalam larutan tanah. Bahan organik dalam tanah berperan dalam meningkatkan kapasitas tukar kation, meningkatkan daya tahan tanah menahan air sehingga drainase tidak berlebihan, serta kelembaban dan temperatur tanah menjadi stabil. Temperatur mempengaruhi laju peresapan logam ke dalam tanah. Semakin tinggi suhu lapisan tanah, maka daya serap tanah terhadap polutan akan semakin besar dan sebaliknya (Palar, 2008).

4.2 Hasil Destruksi Total Tanah Sampel Awal (Tanpa Penambahan Larutan Logam Pb dan Cd)

Tabel 4.2 Hasil Destruksi Total Logam Tanah Sampel Awal

Replikasi	Logam Pb (mg/kg)	Logam Cd (mg/kg)
1	26,87	di bawah batas deteksi /dbd
2	25,52	di bawah batas deteksi /dbd
Rata-rata	26,19	-

Berdasarkan hasil uji *Limit of Detection* (LOD) alat AAS terhadap logam Cd, diperoleh LOD sebesar 0,09 mg/L. Oleh karena konsentrasi logam Cd yang sangat kecil di tanah sampel awal, maka konsentrasinya berada di bawah deteksi

AAS. Sedangkan dari hasil destruksi tanah sampel awal, didapatkan kadar Pb sebesar 26,19 mg/kg. Ini menunjukkan bahwa sampel tanah sudah tercemar logam berat Pb karena kadarnya telah melebihi ambang batas yang terdapat dalam tanah alamiah yaitu 100 mg/kg untuk logam Pb dan 0,08 mg/kg untuk logam Cd (Alloway, B.J. 1995).

4.3 Hasil Ekstraksi Bertahap

1. Hasil Ekstraksi Bertahap Tanah Sampel Awal (Tanpa Penambahan Larutan Logam Pb dan Cd)

Berdasarkan jenis pereaksi yang digunakan setiap tahapan ekstraksi (fraksi) diperoleh kadar logam Pb dan Cd seperti penjelasan berikut ini:

a. Fraksi 1 (Fraksi yang Tertukarkan)

Pada fraksi ini digunakan pereaksi CaCl_2 sebagai reagen penukar kation. Logam Cd nantinya akan dapat membentuk kompleks dengan klorida (Cl) seperti CdCl^+ , CdCl_2 , atau CdCl_3 (Allen et al, 1998). Pada fraksi ini diharapkan logam Cd akan menggantikan kation Ca^{2+} membentuk kompleks klorida. Fraksi yang tertukarkan ini merupakan fraksi yang mobile yaitu fraksi yang larut dalam air dan mudah ditukarkan dengan logam. Berdasarkan perhitungan, didapatkan logam berat Pb yang terekstrak dalam fraksi 1 adalah sebesar 8,66 mg/kg dengan komposisi sebesar 18,23 %. Sedangkan untuk logam Cd berada di bawah batas deteksi instrument AAS, hal ini dimungkinkan karena tanah sampel belum tercemar oleh logam berat Cd, sehingga kadarnya sangat kecil.

b. Fraksi 2 (Terlarut dalam Asam Lemah / Terikat dengan Karbonat)

Tahap ini digunakan garam natrium asetat dalam asam asetat (CH_3COOH) glasial untuk mengekstraksi logam-logam karbonat. Penggunaan asam asetat glasial pada fraksi ini diharapkan logam berat Pb dan Cd yang terikat dalam bentuk karbonat dapat larut tanpa merusak spesi

lain yang terdapat dalam tanah. Reaksi yang terjadi pada fraksi ini secara umum adalah:



Dengan L^{2+} adalah logam target yang terikat kuat dengan senyawa karbonat. Logam berat Pb yang terekstrak dalam fraksi ini sebesar 4,53 mg/kg dengan komposisi sebesar 9,53 %. Sedangkan untuk logam berat Cd berada di bawah deteksi instrumen AAS karena jumlahnya sangat kecil di tanah sampel awal.

c. Fraksi 3 (Terikat dalam Oksida Mn)

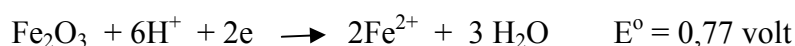
Fraksi ini menggunakan pereaksi hidroksilamin hidroklorida yang bertujuan untuk mengekstrak logam-logam yang secara potensial dapat direduksi atau dapat dikatakan terikat dengan lapisan oksida Mn. Penggunaan reagen $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 0,25 M / HCl 0,05 M adalah untuk membedakan fraksi logam yang mudah tereduksi tanpa harus adanya penambahan asam. Reaksi yang diharapkan dapat terjadi yaitu mereduksi lapisan oksida Mn:



Pada fraksi ini diperoleh kadar logam berat Pb sebesar 4,07 mg/kg dengan komposisi sebesar 8,56 %. Sedangkan untuk logam Cd berada di bawah batas deteksi instrumen AAS.

d. Fraksi 4 (Terikat dalam Oksida Fe)

Fraksi ini bertujuan untuk melarutkan Oksida Fe yang terdapat pada tanah. Pada tahap ini, sampel tanah diekstraksi dengan $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 1M/ CH_3COOH 25% dan dipanaskan pada suhu 95°C selama 5 jam. Pemanasan ini bertujuan untuk mempercepat reaksi dan diharapkan seluruh Fe-oksida yang ada pada sampel tanah dalam larut oleh ekstrak karena Fe-oksida sulit tereduksi. Fraksi ini secara potensial lebih sukar direduksi dibanding oksida Mn, sehingga dengan penambahan asam diharapkan dapat terjadi reduksi menurut reaksi:



Hasil ekstraksi pada fraksi ini diperoleh logam Pb sebesar 27,94 mg/kg atau 58,84 % terikat dalam senyawa oksida Fe, namun untuk logam Cd berada di bawah batas deteksi instrumen AAS.

e. Fraksi 5 (Terikat dalam Senyawa Organik)

Logam-logam yang terikat dengan materi organik atau dalam bentuk sulfida dapat dilepaskan dengan kondisi teroksidasi. Oksidator yang sering digunakan adalah hidrogen peroksida (H_2O_2), yang merupakan oksidator kuat yang mampu melarutkan ikatan-ikatan oksida dan sulfida. Ikatan logam dengan materi organik dan sulfida dapat dilepaskan dengan kondisi oksidasi, suatu proses oksidasi biasanya digunakan untuk leaching logam yang terikat dengan fasa organik. Pada umumnya hidrogen peroksida digunakan pada pemanasan medium, yaitu sekitar $85^{\circ}C$ selama beberapa jam yang bertujuan untuk melarutkan materi organik dimana reagen akan mengekstraksi penuh pada materi organik dan reaksi sekecil mungkin mungkin pada ikatan dengan silika. Penambahan 1,2 M NH_4Oac dalam 10 % HNO_3 adalah untuk mengadsorpsi logam yang sudah terlepas dari ikatan senyawa organik, sehingga dapat larut dalam reagen pengestrak ini. Diperoleh logam Pb sebesar 1,38 mg/kg dalam fraksi organik ini atau 2,90 % terikat dalam senyawa organik. Sedangkan untuk logam Cd berada di bawah batas deteksi instrumen AAS.

f. Fraksi 6 (Residu)

Fraksi residu ini menggunakan reagen aquaregia yang merupakan campuran dari $HNO_3 : HCl$ (1 : 3), bertujuan untuk mereduksi semua jejak logam yang terdapat dalam tanah (fraksi sisa). Senyawa dalam fraksi ini tergolong unavailable karena stabil dan terikat kuat dalam tanah. Dengan penambahan aquaregia diharapkan seluruh residu tanah yang ada akan larut, kecuali aminosilika. Hasil yang diperoleh dari fraksi residu ini yaitu 0,92 mg/kg untuk logam Pb dengan komposisi sebesar 1,93 %, sedangkan untuk logam Cd berada di bawah batas deteksi instrumen AAS.

Tabel 4.3 Data Kadar Logam Pb Dalam Tanah Sampel Awal

Ekstraksi	Konsentrasi Tanah Sampel Awal (mg/kg)			Rata-rata	SD
	P1	P2	P3		
F1	7,28	9,64	9,05	8,66	1,74
F2	dbd	dbd	4,53	4,53 (1 pengulangan)	-
F3	5,31	4,13	2,75	4,07	1,81
F4	27,16	28,53	28,14	27,94	1,00
F5	dbd	dbd	1,38	1,38 (1 pengulangan)	-
F6	1,38	0,69	0,69	0,92	0,56

Ket.: P= Pengulangan

Tabel 4.4 Hasil Ekstraksi Bertahap Tanah Sampel Awal

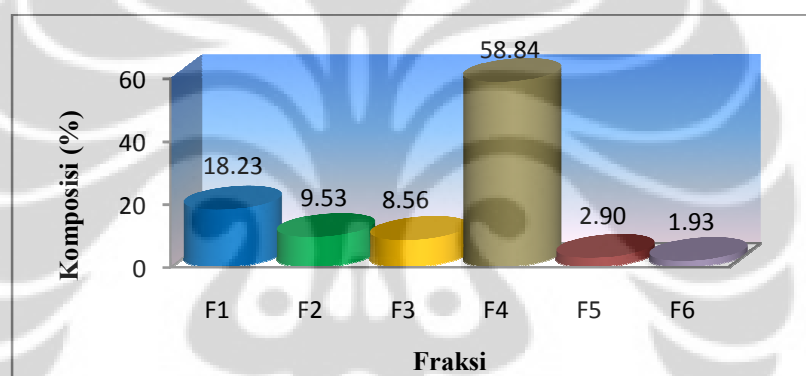
Fraksi	1	2	3	4	5	6	Total
Pb (mg/kg)	8,66	4,53	4,07	27,94	1,38	0,92	47,49
SD	1,74	-	1,81	1,00	-	0,56	-
Komposisi (%)	18,23	9,53	8,56	58,84	2,90	1,93	100
Cd (mg/kg)	dbd	dbd	dbd	dbd	dbd	dbd	-
SD	-	-	-	-	-	-	-

Keterangan: dbd= di bawah batas deteksi

Berdasarkan tabel hasil ekstraksi bertahap pada tanah sampel awal di atas, dapat disimpulkan bahwa logam Pb banyak terlepas pada fraksi 4 yaitu sebesar 27,94 mg/kg dengan persentase komposisi sebesar 58,84 %. Total konsentrasi logam Pb dari ke enam fraksi dalam ekstraksi bertahap tersebut adalah sebesar 47,49 mg/kg. Ini merupakan jumlah yang besar dimana tanah sampel awal sudah terkontaminasi logam berat Pb karena kadar Pb berada di kisaran logam berat Pb sebagai pencemar dalam tanah. Soepardi (1983) dalam Brachia, 2009 menyatakan kisaran logam berat timbal (Pb) sebagai pencemar dalam tanah adalah 2-200 ppm (mg/kg). Sedangkan untuk logam berat Cd berada di bawah batas deteksi AAS. Ini berdasarkan tes LOD untuk alat AAS terhadap logam Cd yaitu sebesar 0,06 mg/L dan 0,2 mg/L untuk logam Pb. Dapat disimpulkan tanah sampel awal yang merupakan tanah pertanian di daerah Kelurahan Grogol, Depok-Jawa Barat, belum terkontaminasi logam

berat Cd. Soepardi (1983) dalam Brachia, 2009 menyatakan kisaran logam berat kadmium (Cd) sebagai pencemar dalam tanah adalah 0,1-7 ppm (mg/kg).

Pelepasan logam berat Pb dan Cd dalam tanah berdasarkan jenis pereaksi yang digunakan untuk setiap tahapan ekstraksi (fraksi) ditunjukkan oleh diagram (gambar 4.1) adalah sebagai berikut: 18,23 % dalam fraksi tertukarkan (exchangeable fraction) dengan CaCl_2 (fraksi 1), 9,53 % dalam senyawa karbonat (fraksi 2), 8,56 % dalam senyawa oksida Mn (fraksi 3), 58,84 % dalam senyawa oksida Fe (fraksi 4), 2,90 % dalam senyawa organik atau sulfida (fraksi 5), dan 1,93 % dalam residu (fraksi 6). Standar deviasi untuk pengukuran logam Pb tidak begitu signifikan perbedaannya dari satu fraksi ke fraksi yang lainnya.



Gambar 4.1 Diagram Komposisi Logam Berat Pb Dalam Tanah Sampel Awal

2. Hasil Ekstraksi Bertahap Tanah yang Telah Ditambahkan Larutan Logam Pb dan Cd

Untuk memulai percobaan penanaman sawi hijau, perlakuan awal yaitu *spiking* atau membubuhi sampel tanah dengan larutan logam berat Cd dan Pb dengan 4 variasi konsentrasi. Variasi konsentrasi untuk logam Pb yaitu sebesar 500, 1000, 1500, dan 2000 mg/kg, sedangkan untuk logam Cd sebesar 100, 200, 300, dan 400 mg/kg. Sebanyak logam tersebut masing-masing dilarutkan dalam aquabides sebanyak 3,1 ml sesuai dengan kapasitas tahanan air yaitu 62 ml/ 100 g tanah. Sampel tanah yang akan *dispike* yaitu 5 g.

Larutan logam sebanyak 3,1 ml tersebut kemudian dituang ke dalam sampel tanah 5 g, lalu diaduk sampai rata dan didiamkan sehari untuk memastikan larutan logam terserap ke semua bagian tanah sampel. Setelah itu, tanah yang sudah *dispike*, dikeringkan dengan oven pada suhu 105°C selama 3 jam kemudian ditimbang $1 \pm 0,0005$ g tanah *spike* halus (2mm) untuk diekstraksi bertahap. Berikut ini adalah konsentrasi logam hasil fraksinasi ekstraksi bertahap tanah yang telah *dispike* dengan larutan logam Pb dan Cd:

Tabel 4.5 Hasil Ekstraksi Bertahap Logam Pb Pada Tanah *Spike*

Fraksi	Konsentrasi Logam Pb (mg/kg)			
	500	1000	1500	2000
1	16,97	27,27	33,93	26,82
2	32,72	63,01	108,76	252,85
3	196,92	284,17	413,83	829,46
4	223,28	342,94	409,90	153,75
5	17,57	16,66	15,75	11,76
6	3,64	7,39	12,00	114,24
Total	491,09	741,45	994,18	1388,87

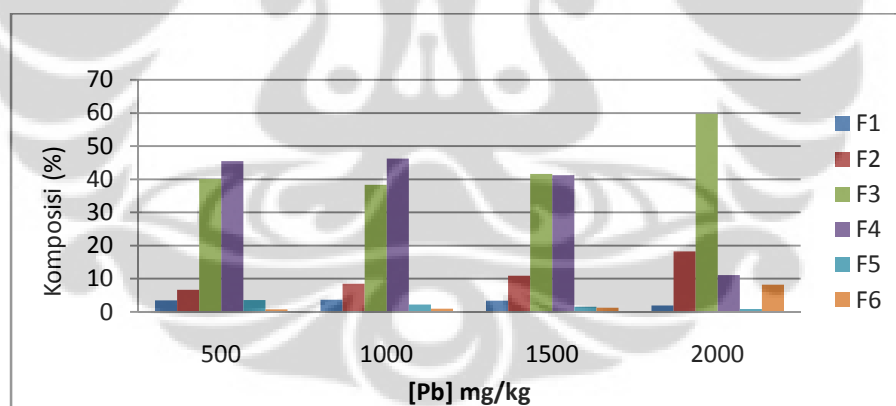
Tabel 4.6 Komposisi Logam Pb Pada Ekstraksi Bertahap Tanah *Spike*

[Pb] (mg/kg)	Komposisi (%)					
	F1	F2	F3	F4	F5	F6
500	3,46	6,66	40,10	45,47	3,58	0,74
1000	3,68	8,50	38,33	46,25	2,25	1,00
1500	3,41	10,94	41,63	41,23	1,58	1,21
2000	1,93	18,21	59,72	11,07	0,85	8,22

Dari hasil pengolahan data ekstraksi bertahap pada tanah *spike* logam Pb, dapat dilihat bahwa kadar logam Pb dari total ke-6 fraksi terlihat semakin meningkat seiring meningkatnya konsentrasi (Tabel 4.5). Total logam Pb yang diperoleh dari ke-6 fraksi ekstraksi bertahap pada variasi konsentrasi 500 dan 1000 mg/kg Pb adalah sebesar 491,09 mg/kg dan 741,45 mg/kg. Sedangkan pada variasi konsentrasi Pb 1500 dan 2000 mg/kg, diperoleh total logam Pb dari ke-6 fraksi ekstraksi bertahap sebesar 994,18 mg/kg dan 1388,87 mg/kg.

Pada konsentrasi Pb 500 dan 1000 mg/kg, diperoleh komposisi pelepasan logam Pb terbesar pada fraksi 4 yaitu fraksi terikat dengan oksida Fe. Hal ini dapat dikatakan bahwa logam Pb banyak tersedia pada fraksi 4 sehingga fraksi 4 menjadi fraksi yang tersedia untuk logam Pb dapat terlepas dari tanah. Sedangkan pada variasi konsentrasi 1500 dan 2000 mg/kg, logam Pb banyak terlepas di fraksi 3 yaitu fraksi terikat dengan oksida Mn.

Hal ini dapat disimpulkan bahwa fraksi 3 dan 4 merupakan fraksi yang mudah terekstraksi atau fraksi bebas dimana logam Pb dapat dengan mudah terlepas dari tanah. Data ini berkorelasi dengan hasil ekstraksi bertahap logam Pb pada tanah sampel awal, dimana logam Pb juga banyak terlepas pada fraksi 4 (terikat dengan oksida Fe). Bioavailabilitas logam berat dapat dilihat dari fraksi yang mudah terekstraksi atau fraksi labil, sehingga dapat diperkirakan logam berat dari fraksi inilah yang mudah bermigrasi ke badan tanaman, khususnya ke akar suatu tanaman. Dari diagram komposisi logam Pb di bawah ini, terlihat dengan jelas perbedaan komposisi dari setiap variasi konsentrasi.



Gambar 4.2 Diagram Komposisi Logam Pb di Tanah *spike*

Kadar logam Cd yang diperoleh dari hasil ekstraksi bertahap tanah *spike* adalah sebagai berikut:

Tabel 4.7 Hasil Ekstraksi Bertahap Logam Cd Pada Tanah *Spike*

Fraksi	Konsentrasi Logam Cd (mg/kg)			
	100	200	300	400
1	31,46	53,28	72,77	88,33
2	5,48	10,56	20,18	30,66
3	4,62	9,68	14,91	20,18
4	0,31	1,49	2,61	3,96
5	dbd	dbd	dbd	dbd
6	dbd	dbd	dbd	dbd
Total	40,17	73,44	109,00	141,80

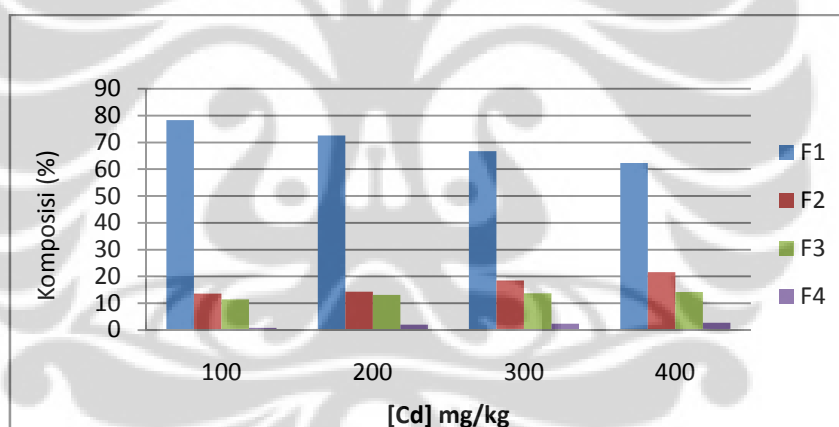
Tabel 4.8 Komposisi Logam Cd Pada Ekstraksi Bertahap Tanah *Spike*

Konsentrasi Cd (mg/kg)	Komposisi (%)					
	F1	F2	F3	F4	F5	F6
100	78,32	13,65	11,51	0,78	-	-
200	72,55	14,37	13,17	2,03	-	-
300	66,76	18,51	13,68	2,39	-	-
400	62,29	21,62	14,23	2,79	-	-

Dari hasil pengolahan data ekstraksi bertahap pada tanah *spike* logam Cd dapat terlihat kadarnya, dibandingkan dengan ekstraksi bertahap sampel tanah awal dimana logam Cd sangat kecil jumlahnya. Setelah sampel tanah ditambahkan larutan logam Cd dalam 4 variasi konsentrasi (100, 200, 300, dan 400 mg/kg), maka dapat dilihat bahwa kadar logam Cd dari total ke-6 fraksi terlihat semakin meningkat seiring meningkatnya konsentrasi (Tabel 4.7). Total logam Cd yang diperoleh dari ke-6 fraksi ekstraksi bertahap pada ke-4 variasi konsentrasi; 100, 200, 300, dan 400 mg/kg Cd adalah sebesar 40,17; 73,44; 109,00; dan 141,80 mg/kg. Pada ke-4 variasi konsentrasi tersebut, diperoleh komposisi pelepasan logam Cd terbesar pada fraksi 1 dan 2 yaitu fraksi yang bertukarkan dan fraksi terikat dengan karbonat. Hal ini dapat

dikatakan bahwa logam Cd banyak tersedia pada fraksi 1 dan 2, Sehingga fraksi ini menjadi fraksi yang mudah terlepas dari tanah. Sedangkan pada fraksi 5 dan 6 konsentrasi logam Cd berada di bawah deteksi AAS berdasarkan hasil tes LOD alat tersebut terhadap logam Cd yaitu sebesar 0,06 mg/L.

Hal ini dapat disimpulkan bahwa fraksi 1 dan 2 merupakan fraksi yang mudah terekstraksi atau fraksi labil dimana logam Cd dapat dengan mudah terlepas. Bioavailabilitas logam berat dapat dilihat dari fraksi yang mudah terekstraksi atau fraksi dalam bentuk ion logam bebasnya, sehingga dapat diperkirakan logam dari fraksi inilah yang mudah bermigrasi ke badan tanaman, khususnya ke akar suatu tanaman. Dari diagram komposisi logam Cd di bawah ini, terlihat dengan jelas perbedaan komposisi dari setiap variasi konsentrasi.

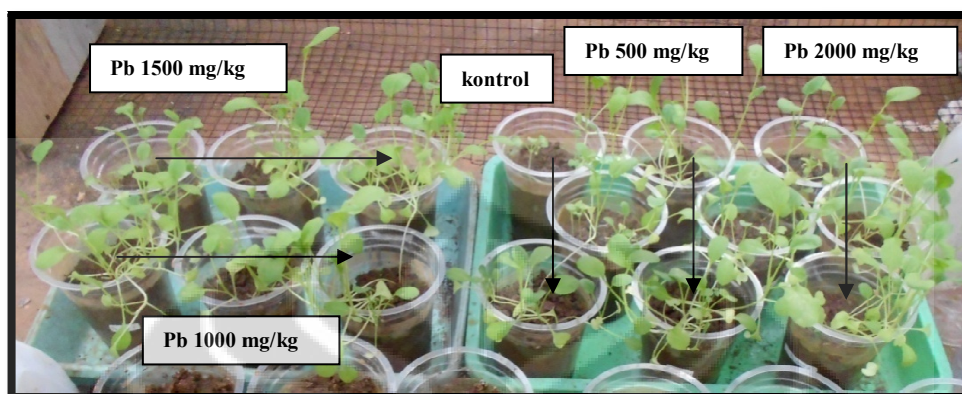


Gambar 4.3 Diagram Komposisi Logam Cd di Tanah *spike*

4.4 Hasil Penanaman Sawi Hijau di Tanah *Spike* Logam Pb dan Cd

Pembenihan sawi hijau di media tanah *spike* logam Pb dan Cd dilakukan di rumah kaca dengan suhu rumah kaca 28-30°C dan secara rutin disiram aquademin 2x sehari sebanyak 10 ml atau sampai tanah relatif basah. Media tanah *spike* dengan logam Pb terdapat 4 variasi konsentrasi yaitu 500, 1000, 1500, dan 2000 mg/kg sedangkan media tanah *spike* logam Cd juga terdapat 4 variasi konsentrasi yaitu 100, 200, 300, dan 400 mg/kg. Masing-masing perlakuan (penanaman) dilakukan sebanyak 3 kali replikasi atau pengulangan. Kontrol

tanaman di media tanah sampel dengan tidak *dispike* logam Pb maupun Cd juga dilakukan sebanyak 3 kali pengulangan. Tanaman sawi dipanen setelah 37 hari masa penanaman di media tanah *spike* Pb, dan dipanen setelah 29 hari masa penanaman di media tanah *spike* Cd. Pemanenan sawi dilakukan dengan memotong bagian batang sawi 1 cm dari permukaan tanah.



Gambar 4.4 Tanaman Sawi Hijau di Media Tanah *Spike* Pb Sehari Sebelum Dipanen



Gambar 4.5 Tanaman Sawi Hijau di Media Tanah *Spike* Cd Sehari Sebelum Dipanen

Terlihat dari gambar di atas, urutan variasi konsentrasi dari kiri ke kanan adalah 100, 200, 300, 400 mg/kg logam berat Cd. Selama 29 hari penanaman, tanaman sawi dengan *spike* logam Cd >100 mg/kg tidak dapat tumbuh, berbeda dengan Cd 100 mg/kg yang dapat tetap tumbuh sampai 29 hari siap panen.

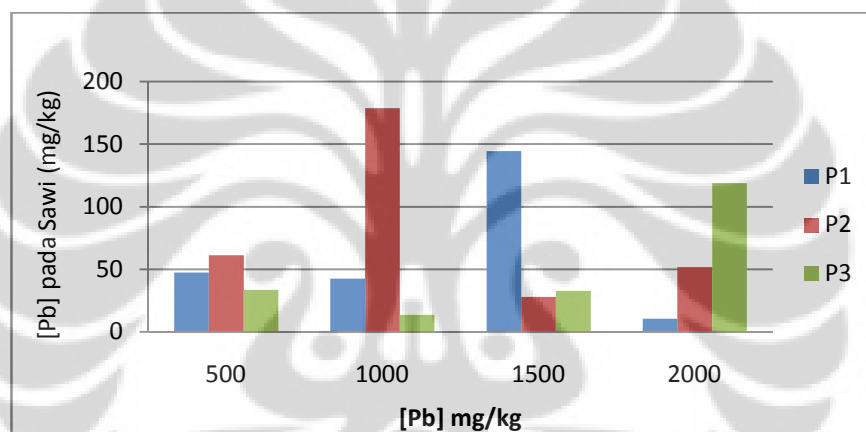
4.5 Hasil Destruksi Tanaman Sawi Hijau

Setelah masing-masing tanaman dipanen pada waktu tertentu, yaitu hari ke-37 untuk tanah *spike* Pb dan hari ke-29 untuk tanah *spike* Cd. Setelah dipanen, tanaman dikeringkan dengan oven pada suhu 105°C selama ± 3 jam kemudian

dihaluskan lalu ditimbang sebanyak yang diperoleh dari hasil pemanenan. Berikut adalah hasil destruksi tanaman sawi yang ditanam pada media *spike* logam Pb:

Tabel 4.9 Hasil Destruksi Logam Pb Pada Sawi Hijau

Variasi Konsentrasi	Kadar Pb (mg/kg)		
	P1	P2	P3
500	47,31	61,31	33,45
1000	42,60	178,78	13,45
1500	144,55	27,80	32,86
2000	10,44	51,64	118,78
Kontrol	dbd	dbd	dbd



Gambar 4.6 Kurva Hubungan [Tanah *Spike* Pb] dengan [Pb] Terserap di sawi

Dari data pada tabel di atas (Tabel 4.9) terlihat bahwa penyerapan logam ke tanaman sawi tidak begitu memberikan hasil yang baik, karena penyerapan logam di setiap pengulangan berbeda signifikan. [Pb] yang diserap oleh sawi merupakan [Pb] dalam tanah yang terlepas pada fraksi 3 dan 4 pada ekstraksi bertahap, sebagai fraksi *mobile*. Sedangkan pada Gambar 4.6 menunjukkan bahwa terjadi penurunan serapan Pb oleh sawi hijau pada konsentrasi tanah *spike* Pb > 1000 mg/kg. Hal ini dikarenakan batas kritis logam Pb di tanah sebesar 100 mg/kg dan di tanaman sebesar 50 mg/kg (Ministry of State for Population and Enviromental of Indonesia, and Dalhousie, University Canada (1992).

Jadi, penurunan serapan logam oleh sawi dimungkinkan karena konsentrasi logam Pb didalam tanah yang sangat tinggi sehingga sawi jenuh dan

tidak dapat menyerap logam Pb lebih banyak lagi. Sedangkan hasil destruksi logam Cd pada sawi hijau adalah:

Tabel 4.10 Hasil Destruksi Logam Cd Pada Sawi Hijau

Variasi Konsentrasi	Konsentrasi (mg/kg)		
	P1	P2	P3
100	25,97	26,21	18,22
Kontrol	dbd	dbd	dbd

Dari tabel di atas, dapat ditunjukkan bahwa penyerapan logam Cd oleh sawi hijau tidak memberikan hasil yang besar. Tanaman sawi yang ditanam pada media *spike* tanah Cd > 100 mg/kg atau 200, 300, dan 400 mg/kg Cd tidak dapat tumbuh (terlihat pada Gambar 4.5), sehingga tidak dapat diketahui kadar logam Cd yang terserap. Dalam hal ini, dimungkinkan benih sawi sudah teracuni oleh Cd dengan konsentrasi yang tinggi dilihat dari besarnya kadar Cd yang terlepas pada fraksi 1 dan 2 sebagai fraksi yang mudah terlepas, sehingga tidak dapat tumbuh dengan baik. Berdasarkan Ministry of State for Population and Enviromental of Indonesia, and Dalhousie, University Canada (1992), batas kritis logam Cd dalam tanah adalah sebesar 0,5 mg/kg dan untuk tanaman sebesar 5-30 mg/kg.

Selain dikenal sebagai tanaman sayuran daerah iklim sedang (sub-tropis), tanaman sawi saat ini juga berkembang pesat di daerah panas (tropis). Pertumbuhan yang kurang bagus pada sawi hijau yang ditanam di media tanah *spike* dimungkinkan karena tidak ada nutrisi berupa unsur hara makro ataupun mikro yang dibutuhkan oleh tanaman. Untuk media tanah *spike* Pb 500-2000 mg/kg, sawi hijau masih dapat tumbuh sampai hari dipanen, namun hasil penyerapan logam Pb oleh tanaman juga tidak begitu tinggi sesuai dengan kadar logam Pb yang diberikan ke tanah. Menurut Darmono (1995:16), naiknya ketersediaan logam dalam tanah dapat meningkatkan kandungan logam dalam tanaman. Akumulasi logam dalam tanaman tidak hanya tergantung pada kandungannya dalam tanah, tetapi juga tergantung pada unsur kimianya di dalam tanah, jenis logam, dan spesies tanaman. Logam berat yang terikat dengan asam kompleks dan garam kompleks dalam tanah, kurang dapat digunakan oleh akar

tanaman daripada ion logam yang bebas. Darmono (1995:16) juga menyebutkan bahwa ion logam yang terikat tersebut sifatnya kurang toksik terhadap tanaman.

Fitter dan Hay (1991) menyatakan bahwa tumbuhan memiliki kemampuan untuk menyerap ion-ion dari lingkungannya ke dalam tubuh melalui membrane sel. Dua sifat penyerapan ion oleh tumbuhan adalah faktor konsentrasi, yaitu kemampuan tumbuhan dalam mengakumulasi ion sampai tingkat konsentrasi tertentu, bahkan dapat mencapai beberapa tingkat lebih besar dari konsentrasi ion di dalam mediumnya, selanjutnya faktor kebutuhan hara yang berbeda pada tiap jenis tumbuhan. Fitter dan Hay (1991) juga menjelaskan bahwa terdapat dua jalan masuknya logam berat ke dalam tumbuhan yaitu melalui akar dan daun. Akar merupakan organ pada tumbuhan yang berfungsi sebagai organ penyerap dan penyalur unsur-unsur hara ke bagian lain. Sesuai dengan fungsinya, maka akar akan banyak menyerap unsur hara sehingga akumulasi logam akan lebih tinggi di akar dibandingkan dengan bagian batang dan daun.

Penyerapan logam oleh tanah dipengaruhi oleh beberapa faktor, antara lain: pH tanah, temperature, konsentrasi logam pada substrat, waktu kontak tumbuhan dengan logam, serta kadar logam dalam perairan. Selain itu, kandungan materi organik, potensial oksidasi-reduksi, komposisi dan tipe mineral, serta konsentrasi ion-ion terlarut di tanah lainnya juga turut mempengaruhi tingkat penyerapan logam dari tanah (Alloway, 1990:189). Terserapnya logam berat timbal (Pb) dan kadmium (Cd) ke tanaman juga dipengaruhi oleh pH tanah yang rendah dan KTK tanah yang rendah. Supardi (1983) dalam Charlena (2004) menjelaskan bahwa Pb dan Cd tidak akan larut ke dalam tanah jika tanah tidak terlalu masam.

4.6 Pembuatan Perangkat DGT

4.6.1 Pembuatan Larutan Gel

Untuk membuat diffusive gel dan resin gel, langkah pertaman yang dilakukan adalah membuat larutan gel. Larutan gel ini bahan dasar untuk membuat kedua gel tersebut. Pembuatan dilakukan dengan cara mencampurkan 0,75 mL DGT crosslinker dan 2,35 mL aquabides bersama-sama agar dapat

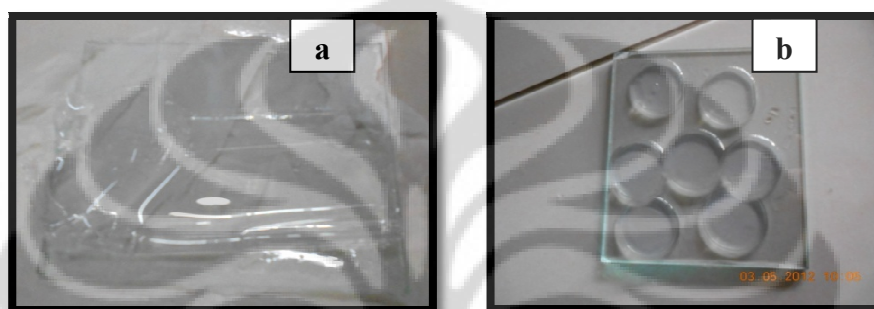
tercampur secara homogen. Penambahan aquabides ini bertujuan untuk menurunkan konsentrasi cross-linker dari 2% menjadi 0,3%. Setelah larutan menjadi homogen, ditambahkan 1,9 mL larutan akrilamida 40% sambil terus diaduk hingga homogen. Larutan ini dapat digunakan untuk pembuatan *diffusive gel* dan resin gel. Pembuatan larutan gel ini selalu dibuat segar pada saat akan dibuat binding gel, agar reaksi polimerisasinya berjalan baik.

4.6.2 Pembuatan Diffusive Gel

Pembuatan *diffusive gel* dilakukan dengan menambahkan 35 μL amonium persulfat ke dalam 5 ml larutan gel, sambil diaduk selama 25-30 detik kemudian ditambahkan 12,5 μL larutan TEMED serta diaduk kembali selama 5-10 detik hingga homogen. Pengadukan dilakukan selama selang waktu tersebut untuk mencegah timbulnya gel terlalu cepat. Pengadukan akan menyebabkan tumbukan antar partikel menjadi lebih besar sehingga menyebabkan laju reaksi (polimerisasi) menjadi lebih besar. Pengadukan dilakukan dengan batang pengaduk, bukan stirrer, karena jika dengan stirrer yang cukup lama dapat menyebabkan suhu lingkungan menjadi naik, sehingga dapat mempercepat polimerisasi. Setelah itu dengan sesegera mungkin campuran tersebut dimasukkan ke dalam cetakan (spacer) dengan ketebalan 0,8 mm yang telah dipersiapkan dan dibersihkan dengan HNO_3 0,1 M. Ammonium persulfat ini bertindak sebagai inisiator, sedangkan TEMED sebagai katalis (Nguyen Hong Lien, 2007).

Setelah ditambahkan amonium persulfat dan TEMED, larutan harus segera dimasukkan ke dalam cetakan yang telah dibersihkan dengan HNO_3 0,1 M dengan menggunakan pipet tetes. Hal tersebut harus dilakukan dengan cepat dan hati-hati untuk menghindari terbentuknya gel sebelum semua larutan masuk ke dalam cetakan. Saat larutan masuk ke dalam cetakan, harus diperhatikan bahwa tidak ada gelembung, karena dapat mengganggu polimerisasi dan tidak adanya keseragaman komponen yang terbentuknya. Setelah itu cetakan dipanaskan dalam oven pada suhu 42-46 $^{\circ}\text{C}$ selama satu jam hingga terbentuk gel. Dilakukan pada suhu demikian karena titik leleh dari akrilamida sebesar 84 $^{\circ}\text{C}$, sehingga harus dilakukan di bawah suhu 84 $^{\circ}\text{C}$.

Setelah 1 jam, gel yang telah terbentuk tersebut dicuci dengan aquabides dan direndam untuk hidrasi. Lembaran *diffusive gel* ini mempunyai sifat yang elastis, bening dan halus. Setelah 1 jam direndam, aquabides yang digunakan diganti secara total sebanyak 3-4 kali selama 24 jam. Perendaman gel ini bertujuan untuk menghilangkan sisa-sisa monomer yang tidak bereaksi. Setelah hidrasi, gel menjadi *swelling*, gel menjadi lebih besar dan lebar. Kemudian *diffusive gel* disimpan dalam larutan NaNO_3 0,01 M dan jika ingin digunakan dicetak dengan menggunakan cetakan yang berdiameter 2,5 cm. Ukuran pori *diffusive gel* sebesar 2-5 nm (INAP, 2002).



Gambar 4.7 Lembaran Diffusive Gel (a) dan Diffusive Gel yang Telah Dicetak 2,5 cm (b)

4.6.3 Pembuatan Resin Gel

Prosedur pembuatan resin gel tidak jauh berbeda dengan prosedur pembuatan *diffusive gel*. Pertama yaitu merendam resin Chelex-100 sebanyak 2 gram dalam aquademin selama 1 jam, lalu didekantasi. Tujuannya untuk mengurangi pengotor-pengotor dalam resin. Digunakan resin Chelex-100 karena terdiri dari kopolimer stiren divinilbenzena yang memiliki gugus asam iminodiasetat sehingga dapat bertindak sebagai ion pengkhelat dalam mengikat kation polivalen. Setelah itu, dipipet 5 mL larutan gel ke dalam *beacker glass* dan ditambahkan resin chelex yang telah didekantasi kemudian diaduk secara homogen selama 20-30 detik. Larutan yang terbentuk berupa larutan kental berwarna putih. Setelah itu, ditambahkan 30 μL amonium persulfat dan 7,5 μL TEMED sambil diaduk hingga homogen (5-10 detik).

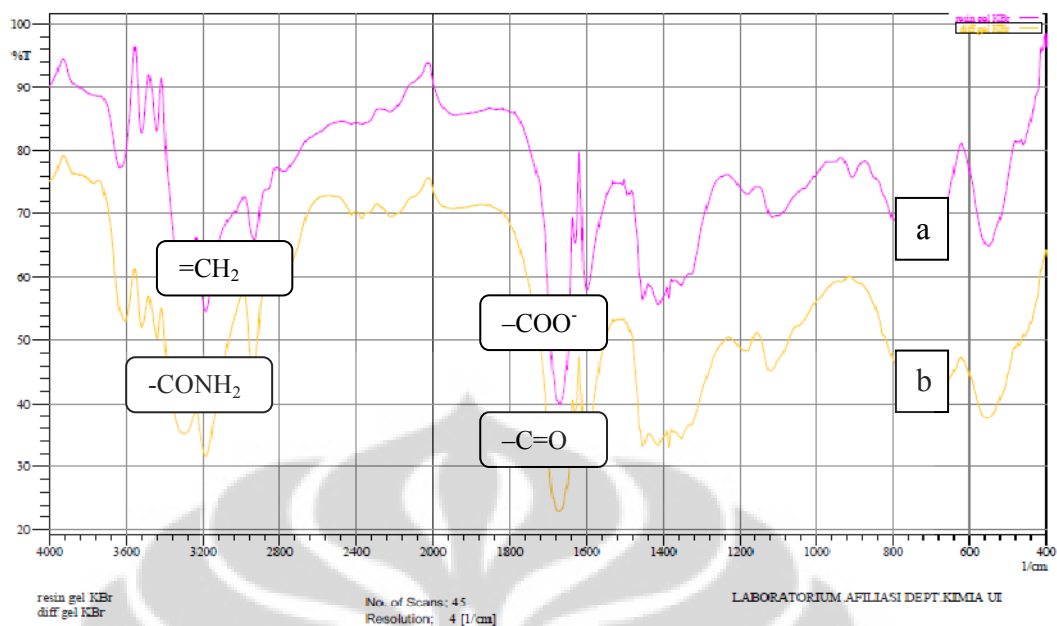
Setelah tersuspensi dengan baik, larutan resin gel ini dimasukkan ke dalam cetakan kaca yang memiliki spacer lebih tipis dibandingkan cetakan kaca untuk diffusive gel. Ini dikarenakan peneliti menginginkan ketebalan resin gel (0,55 mm) yang lebih tipis dari diffusive gel (0,8 mm). Setelah itu, cetakan kaca yang berisi larutan resin gel dimasukkan ke dalam oven pada suhu 42-46 °C selama 1 jam hingga terbentuk gel. Hasil pembuatan resin gel yang terbentuk dapat dilihat pada Gambar 4.8:



Gambar 4.8 Lembaran Resin Gel

Resin gel yang terbentuk berwarna putih keruh dan mempunyai sisi halus dan kasar. Sisi kasar ini merupakan sisi resin karena ketika dipanaskan, resin akan mengendap ke bagian bawah cetakan. Kemudian resin gel yang telah terbentuk direndam dengan aquabides untuk hidrasi. Setelah 1 jam direndam, aquabides yang digunakan diganti secara total sebanyak 3-4 kali selama 24 jam. Hal ini dikarenakan untuk menghilangkan sisa-sisa monomer dan pereaksi yang tidak bereaksi selama proses polimerisasi. Resin gel ini direndam dengan aquabides dan jika ingin menggunakan dicetak dengan DGT cutter yang berdiameter 2,5 cm. Ukuran pori untuk resin gel sebesar 0,2-0,5 nm (INAP,2002).

4.6.4 Hasil FTIR Diffusive Gel dan Resin Gel

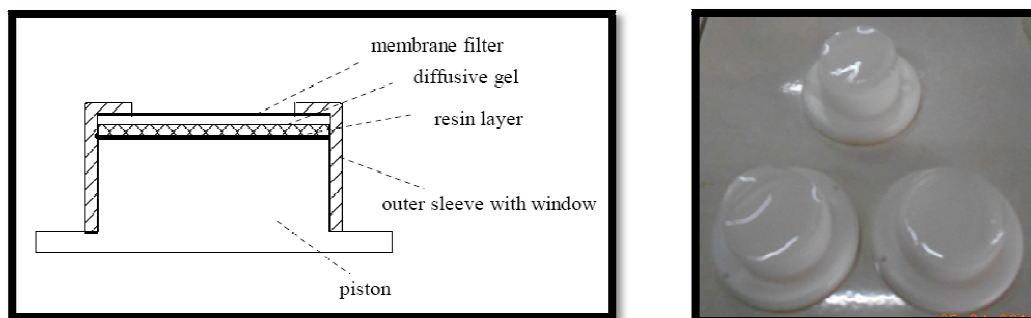


Gambar 4.9 Spektrum FTIR Resin Gel (a) dan Diffusive Gel (b) dalam KBr

Pada spektrum FTIR yang dihasilkan dari resin gel tidak jauh berbeda dengan spektrum diffusive gel. Hal ini dikarenakan baik diffusive gel maupun resin gel terbuat dari poliakrilamida. Namun pada spektrum resin terdapat serapan pada daerah 1606 cm^{-1} yang menunjukkan adanya gugus $-\text{COO}^-$ yang berasal dari gugus iminodiasetat pada resin Chelex. Pada spektrum FTIR diffusive gel terlihat bahwa ada serapan pada bilangan gelombang 3200 cm^{-1} yang menunjukkan adanya amida primer yang berasal dari akrilamida. Selain itu, terdapat pula serapan pada bilangan gelombang $2929,87\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya $=\text{CH}_2-$ yang berasal dari rantai polimer serta terdapat juga pada bilangan gelombang 1673 cm^{-1} menunjukkan adanya uluran $\text{C}=\text{O}$ yang berasal dari amida.

4.6.5 Penyusunan Perangkat DGT

Setelah diffusive gel dan resin gel dicetak $2,5\text{ cm}$, perangkat DGT disusun seperti gambar berikut:



Gambar 4.10 Susunan Perangkat DGT

Resin gel merupakan (*binding layer*) gel pertama yang diletakkan di atas perangkat DGT, dengan posisi permukaan resin gel yang kasar menghadap ke atas, lalu susunan kedua atau di atas resin gel adalah diffusive gel. Kemudian membran gel (membran selulosa nitrat) yang telah direndam dengan aquabides, berada di lapisan terluar atau di atas diffusive gel. Setelah ketiga bahan tersebut disusun, perangkat ditutup dengan penutup perangkat DGT.

4.6.6 Penggelaran DGT Ke Tanah

Sampel tanah yang akan dijadikan untuk penggelaran (*deployment*) DGT merupakan tanah dengan kadar air berlebih, yaitu dengan kapasitas tahanan air sebesar 120 % atau air relatif sampai terlihat tergenang di atas tanah. Hal ini ditujukan agar ion-ion logam dapat dengan mudah berdifusi ke dalam membran di perangkat DGT. Setelah sampel tanah diberi larutan logam Pb maupun Cd, tanah diaduk rata hingga homogen dengan larutan logam, kemudian didiamkan selama 24 jam agar terjadi homogenitas larutan logam yang rata pada seluruh permukaan tanah. Setelah itu, perangkat DGT diletakkan di atas tanah dan ditekan sedikit ke dalam tanah dengan lembut dan hati-hati, jangan sampai merusak membran selulosa nitrat. Berikut ini adalah gambar penggelaran DGT di tanah:



[Sumber: Hao Zhang, 2001]

Gambar 4.11 Penggelaran DGT di Tanah

4.7 Hasil Perhitungan DGT di Tanah *Spike* Pb dan Cd

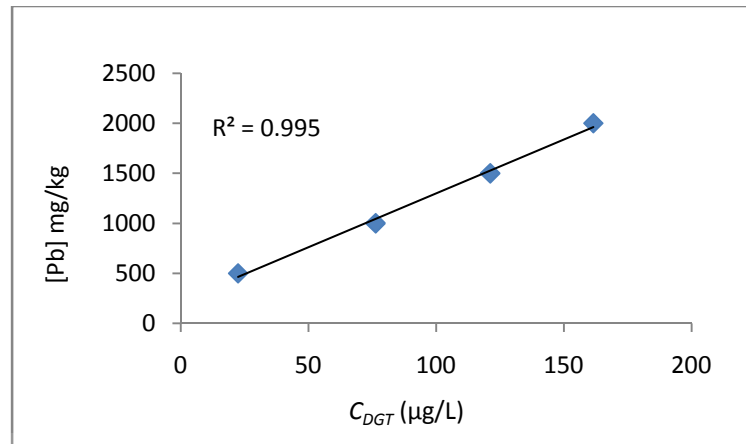
Tanah *Spike* Pb

Tabel 4.11 Hasil Perhitungan C_{DGT} dan C_E Logam Berat Pb

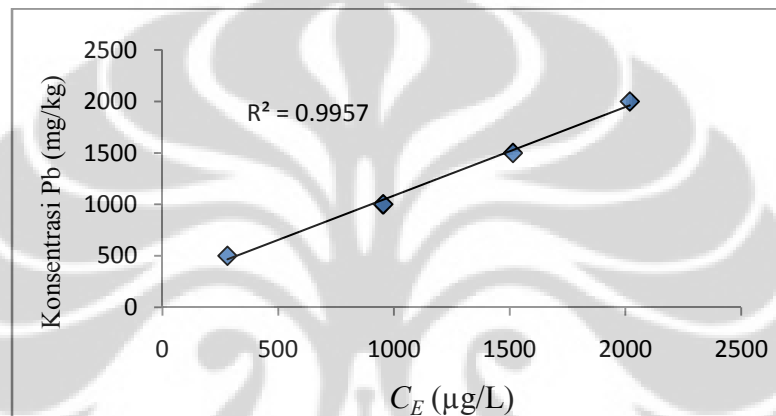
[Pb] (mg/kg)	C_{DGT} ($\mu\text{g/L}$)		C_E ($\mu\text{g/L}$)		Rata-rata C_{DGT} ($\mu\text{g/L}$)	Rata-rata C_E ($\mu\text{g/L}$)
	P1	P2	P1	P2		
500	17,94	26,92	224,30	336,45	22,43	280,38
1000	116,64	35,89	1457,96	448,60	76,26	953,28
1500	134,58	107,66	1682,27	1345,81	121,12	1514,04
2000	170,47	152,52	2130,87	1906,57	161,50	2018,72
Kontrol	-	-	-	-	-	-

Tabel 4.12 Hubungan Variasi Konsentrasi Pb dengan C_E

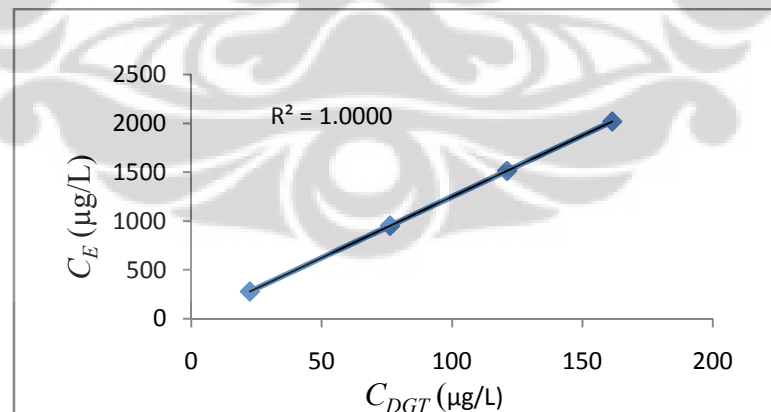
Konsentrasi Pb (mg/kg)	C_E ($\mu\text{g/L}$)
500	280,38
1000	953,28
1500	1514,04
2000	2018,72



Gambar 4.12 Kurva Hubungan C_{DGT} dengan Variasi Konsentrasi Pb



Gambar 4.13 Kurva Hubungan C_E dengan Variasi Konsentrasi Pb



Gambar 4.14 Kurva Hubungan C_{DGT} dengan C_E Logam Pb

Dari data di atas, dapat diperoleh bahwa C_{DGT} semakin meningkat seiring bertambahnya konsentrasi logam Pb (Gambar 4.12), sedangkan untuk kontrol, DGT memberikan serapan logam yang sangat kecil, sehingga AAS tidak dapat mendeteksi logam Pb pada sampel elusi resin gel oleh HNO_3 (LOD logam Pb =

0,2 mg/L). Hal ini menunjukkan bahwa konsentrasi efektif (C_E) logam Pb yang tersedia di dalam tanah semakin meningkat seiring meningkatnya konsentrasi tanah *spike* dengan logam Pb, sehingga memungkinkan untuk bertambahnya C_{DGT} seiring bertambahnya konsentrasi efektif logam Pb dalam tanah. Dari Gambar 4.14, kurva menunjukkan kelinearitas ($R^2 = 1,0000$) dari hubungan C_{DGT} dengan C_E pada logam Pb. Ini dapat disimpulkan bahwa semakin besar konsentrasi efektif (C_E) logam Pb yang tersedia di tanah, semakin besar pula kemungkinan logam yang terserap oleh DGT, yang akhirnya terkonsentrasi sebagai C_{DGT} .

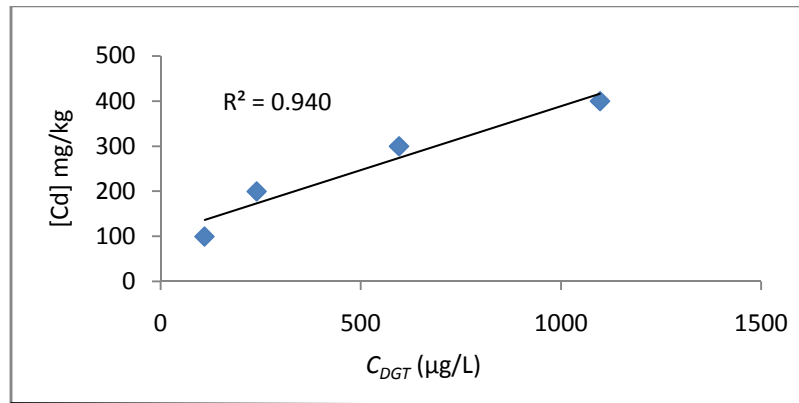
Tanah *Spike* Cd

Tabel 4.13 Hasil Perhitungan C_{DGT} dan C_E Logam Berat Cd

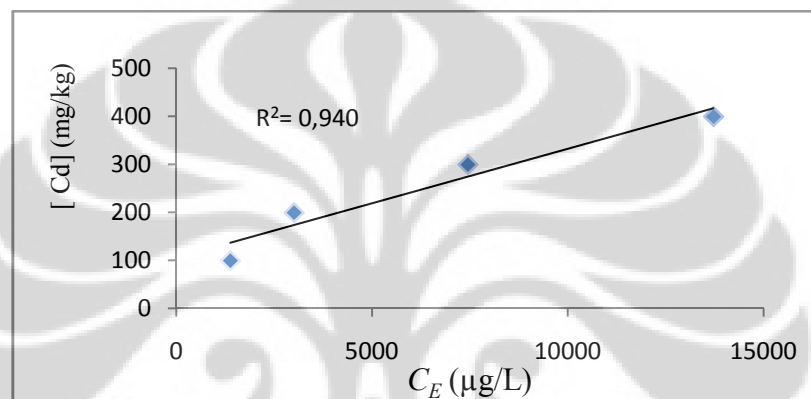
[Cd] (mg/kg)	C_{DGT} ($\mu\text{g/L}$)		C_E ($\mu\text{g/L}$)		Rata-rata C_{DGT} ($\mu\text{g/L}$)	Rata-rata C_E ($\mu\text{g/L}$)
	P1	P2	P1	P2		
100	111,72	108,85	1396,56	1360,59	110,29	1378,57
200	243,59	237,35	3044,86	2966,94	240,47	3005,90
300	596,98	594,59	7462,30	7432,33	595,78	7447,31
400	1102,86	1092,31	13785,77	13653,90	1097,59	13719,83
Kontrol	-	-	-	-	-	-

Tabel 4.14 Hubungan Variasi Konsentrasi Cd dengan C_E

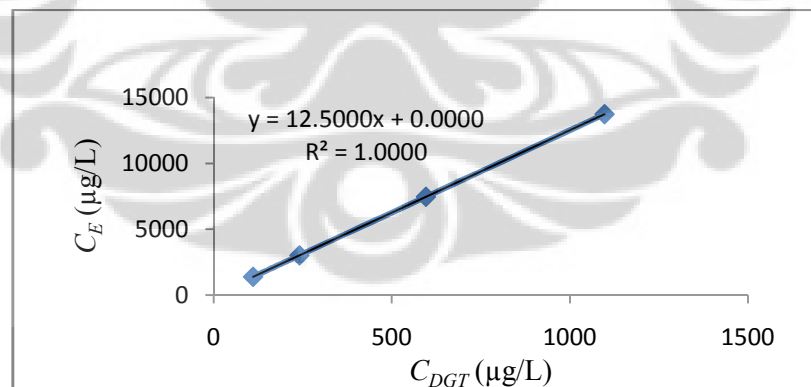
Konsentrasi Cd (mg/kg)	C_E ($\mu\text{g/ml}$)
100	1378,58
200	3005,90
300	7447,31
400	13719,83



Gambar 4.15 Kurva Hubungan C_{DGT} dengan Variasi Konsentrasi Cd



Gambar 4.16 Kurva Hubungan C_E dengan Variasi Konsentrasi Cd



Gambar 4.17 Kurva Hubungan C_{DGT} dengan C_E Logam Cd

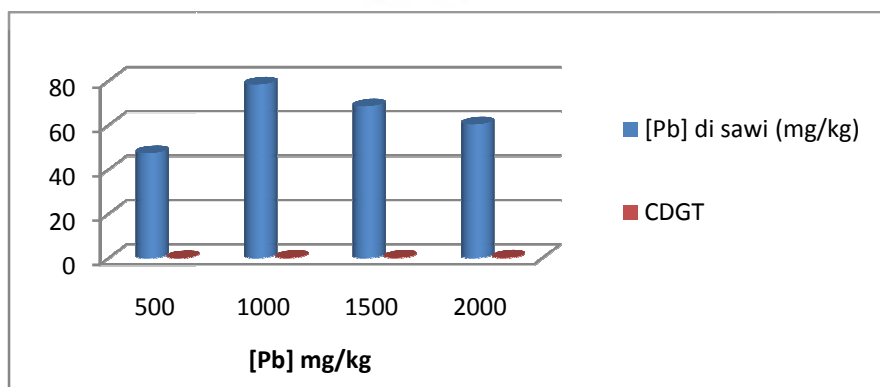
Dari data di atas, dapat diperoleh bahwa C_{DGT} semakin meningkat seiring bertambahnya konsentrasi logam Cd (Gambar 4.15), sedangkan untuk kontrol, DGT memberikan serapan logam yang sangat kecil, sehingga AAS tidak dapat mendeteksi logam Cd pada sampel elusi resin gel oleh HNO_3 (LOD logam Cd = 0,13 mg/L). Hal ini menunjukkan bahwa konsentrasi efektif (C_E) logam Cd yang

tersedia di dalam tanah semakin meningkat seiring meningkatnya konsentrasi tanah *spike* dengan logam Cd, sehingga memungkinkan untuk bertambahnya C_{DGT} seiring bertambahnya konsentrasi efektif logam Cd dalam tanah. Dari Gambar 4.17, kurva menunjukkan kelinearitas ($R^2 = 1,0000$) dari hubungan C_{DGT} dengan C_E pada logam Cd. Ini dapat disimpulkan bahwa semakin besar konsentrasi efektif (C_E) logam Cd yang tersedia di tanah, semakin besar pula kemungkinan logam yang terserap oleh DGT, yang akhirnya terkonsentrasi sebagai C_{DGT} .

DGT ini bekerja dengan prinsip pengosongan konsentrasi logam larutan tanah, dengan cara menstimulasi resupply logam pada fasa padat yang prinsipnya dengan difusi (Nolan dkk, 2005). Jika mekanisme resupply pada tanah sebagian besar dikontrol oleh difusi, bisa diperkirakan akumulasi logam pada DGT berkorelasi dengan penyerapan logam pada tanaman. DGT secara gradual menurunkan konsentrasi logam pada larutan tanah, sehingga dapat menyebabkan adanya resupply logam dengan cara difusi dari larutan bulk dan desorpsi dari fasa padat (Davison dkk, 2001). Dengan cara ini perangkat DGT didesain untuk meniru availabilitas logam pada *rhizosphere*. Berikut ini adalah diagram korelasi antara [Pb] pada C_{DGT} dan [Pb] pada sawi:

Tabel 4.15 Hubungan C_{DGT} dengan [Pb] di Sawi

[Pb] mg/kg	[Pb] di sawi (mg/kg)	C_{DGT} (mg/L)
500	47.35	0.02
1000	78.28	0.08
1500	68.4	0.12
2000	60.29	0.16

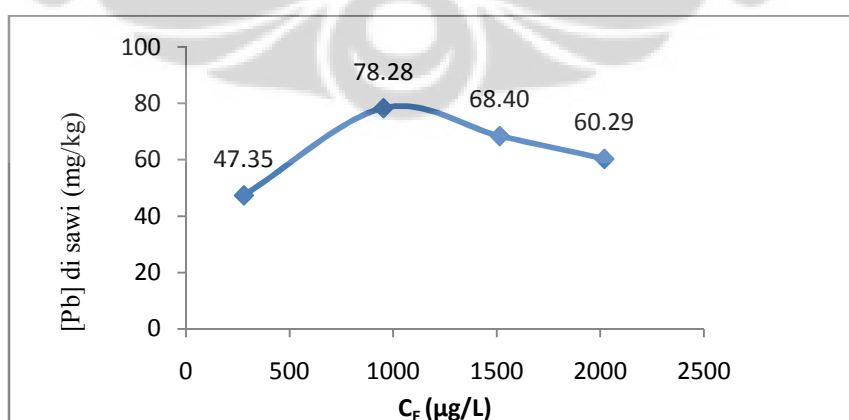


Gambar 4.18 Diagram Hubungan C_{DGT} dengan [Pb] di Sawi

Dari diagram di atas, menunjukkan bahwa konsentrasi Pb yang diserap oleh sawi jauh lebih besar (dalam satuan mg/kg berat kering sawi) dibanding dengan konsentrasi Pb yang diserap oleh DGT (dalam satuan mg/L). Dalam hal ini DGT hanya berperan sebagai model dalam melihat kemampuan bioavailabilitas logam berat dalam tanaman khususnya sawi hijau, namun tidak mewakili besarnya konsentrasi Pb di dalam tanah yang mungkin diserap oleh sawi. Dari diagram tersebut, DGT menggambarkan pula kenaikan konsentrasi logam Pb yang mungkin diserap oleh makhluk hidup (sawi) seiring bertambahnya konsentrasi Pb yang ditambahkan ke dalam tanah. Namun terlihat pada diagram tersebut bahwa penyerapan logam Pb oleh sawi mengalami penurunan saat [Pb] di tanah berada di atas 1000 mg/kg, sedangkan [Pb] yg diserap DGT terlihat semakin meningkat. Hal ini dikarenakan DGT merupakan sebatas perangkat alat (benda mati) yang berbeda komponen-komponennya dibanding sawi (mahluk hidup) yang memiliki organ-organ tubuh yang hidup, sehingga dapat memberikan efek kapan saja sebagai suatu respon terhadap gangguan lingkungan.

Tabel 4.16 Hubungan C_E Logam Pb Terhadap Serapan Pb Oleh Sawi

C_E ($\mu\text{g/L}$)	[Pb] di Sawi (mg/kg)
280,38	47,35
953,28	78,28
1514,04	68,40
2018,72	60,29



Gambar 4.19 Kurva Hubungan C_E dengan Serapan Pb pada Sawi Hijau

Dari gambar di atas (Gambar 4.19), terlihat bahwa penurunan serapan Pb oleh sawi hijau terjadi saat konsentrasi efektif (C_E) logam Pb dalam tanah > 1000

$\mu\text{g/L}$. Karena tanaman sawi sudah jenuh dengan adanya logam Pb dalam tanah yang terlalu tinggi, maka sawi tidak dapat menyerap lagi logam Pb. Sehingga terjadi penurunan serapan logam Pb oleh sawi. Sedangkan untuk penyerapan logam Cd adalah sebagai berikut:

Tabel 4.17 Hubungan C_E Logam Cd Terhadap Serapan Cd Oleh Sawi

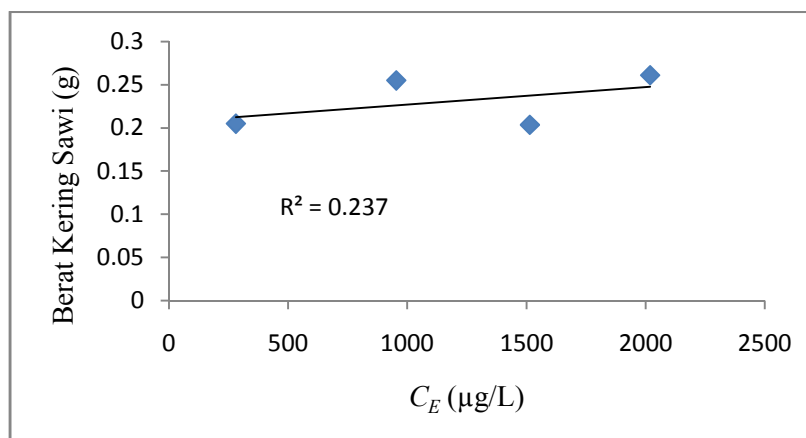
C_E ($\mu\text{g/L}$) Cd	Serapan Cd di Sawi (mg/kg)
1378,58	23,47
3005,90	-
7447,31	-
13719,83	-

Berdasarkan tabel di atas, konsentrasi efektif (C_E) logam Cd yang tersedia dalam tanah tidak begitu besar, sehingga yang terserap pada tanaman juga sedikit. Tanaman sawi tidak dapat tumbuh dengan C_E logam Cd yang tinggi, sehingga serapan logam Cd oleh sawi hijau tidak dapat diukur.

Jika dilihat hubungan antara konsentrasi efektif logam (C_E) logam Pb dengan berat kering sawi, menunjukkan kurva korelasi sebagai berikut (Gambar 4.20):

Tabel 4.18 Hubungan C_E ($\mu\text{g/L}$) Pb dengan Berat Sawi Kering

C_E ($\mu\text{g/L}$) Pb	Berat Sawi Kering (g)
280,38	0,21
953,28	0,25
1514,04	0,20
2018,72	0,26



Gambar 4.20 Kurva Hubungan C_E Pb dengan Berat Kering Sawi Hijau

Dari Gambar 4.20 di atas, dapat dikatakan bahwa konsentrasi efektif (C_E) logam Pb dalam tanah mempengaruhi pertumbuhan sawi hijau, dimana setelah dipanen didapatkan hasil berat sawi dengan berat kering tertera pada Tabel 4.18.

Sedangkan untuk hubungan konsentrasi efektif (C_E) logam Cd dengan berat kering sawi tidak menunjukkan korelasi yang baik, seperti terlihat pada tabel di bawah ini:

Tabel 4.19 Hubungan C_E ($\mu\text{g/L}$) Cd dengan Berat Kering Sawi

C_E ($\mu\text{g/L}$) Cd	Berat Kering Sawi (g)
1378,58	0,08
3005,90	-
7447,31	-
13719,83	-

Tabel 4.19 menunjukkan bahwa sawi yang tumbuh di media tanah *spike* Cd 100 mg/kg sangat sedikit sehingga didapatkan berat kering sawi yang sedikit pula, yaitu sebesar 0,08 gram. Dari data tersebut, tidak dapat dilihat korelasi antara C_E logam Cd dengan berat kering sawi, hal ini karena sawi tidak dapat tumbuh dengan baik di media tanah dengan kandungan logam Cd di atas 100 mg/kg.

BAB 5 PENUTUP

5.1 Kesimpulan

- Logam berat Pb dan Cd di dalam tanah terekstrak dalam fraksionasi yang berbeda-beda pada metode ekstraksi bertahap.
- Konsentrasi logam Cd dan Pb yang terekstrak semakin meningkat seiring meningkatnya konsentrasi logam tersebut di dalam tanah.
- Logam Pb di tanah terlepas paling banyak pada fraksi 3 (terikat dengan Mn-Oksida) dan fraksi 4 (terikat dengan Fe-oksida), sedangkan logam Cd paling banyak terlepas pada fraksi 1 (fraksi yang tertukarkan) dan fraksi 2 (terikat dengan karbonat), sehingga fraksi-fraksi tersebut merupakan fraksi yang *mobile* dan *available* untuk bermigrasi ke sawi.
- Migrasi logam berat Pb maupun Cd dari tanah ke sawi semakin meningkat seiring bertambahnya konsentrasi logam tersebut dalam tanah, namun menunjukkan penurunan penyerapan logam oleh sawi saat konsentrasi Pb > 1000 mg/kg dan Cd > 100 mg/kg.
- Penurunan serapan Pb dan Cd pada sawi dimungkinkan karena konsentrasi logam yang sangat besar dapat membuat sawi jenuh untuk menyerapnya dan bersifat racun bagi sawi, sehingga mempengaruhi pertumbuhannya.
- Teknik DGT dapat mewakili bioavailabilitas Pb dan Cd pada sawi, dilihat dari meningkatnya C_{DGT} seiring bertambahnya [Pb] dan [Cd] dalam tanah.
- Konsentrasi efektif (C_E) logam Pb dan Cd dalam tanah berpengaruh terhadap penyerapan logam oleh tanaman dan DGT. Semakin besar nilai C_E , maka semakin besar juga konsentrasi logam yang terserap oleh DGT (C_{DGT}).

5.2 Saran

- Variasi konsentrasi diturunkan pada penanaman sawi, agar dapat dilihat pengaruhnya terhadap penyerapan logam oleh sawi, serta agar dapat melihat kemampuan pertumbuhan sawi di media tanah *spike* Pb maupun Cd.
- Melakukan percobaan penggelaran DGT dengan variasi waktu kontak agar dapat dilihat peningkatan C_{DGT} -nya.



DAFTAR PUSTAKA

- Alloway, B.J. 1990. *Heavy Metal in Soil*. New York: John Wiley and Sons.
- Benitez, Noberto and Jean- Dubois, Pascal (1999). *Evaluation of The Selectivity of Sequential Extraction Procedures Applied to The Speciation of cadmium in Soil*. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 74:1-4, 289-303.
- Burt, R. (Ed.). 2004. *Soi Survey Laboratory Methods Manual, Soil Survey Investigations Report No.42, Vers.4,0*. Natural Resources Conservation Service, United States Department of Agriculture.
- Cahyono, B. 2003. *Teknik dan Strategi Budi Daya Sawi Hijau (Pai-Tsai)*. Yayasan Pustaka Nusatama, Yogyakarta. Hal: 12-62.
- Campbell P. G. C. 1995. *Interactions between trace metals and aquatic organisms: a critique of the free-ion activity model : In Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems*. 45-102.
- Charlena. 2004. *Pencemaran Logam Berat Timbal (Pb) dan Cadmium (Cd) pada Sayur-Sayuran*. <http://www.rudycr.com/PPS702ipb/09145/charlena.pdf> . Diakses tanggal 31 Mei 2012.
- Darmono. 1995. *Kandungan logam berat (Pb, Kadmium, Cu, Zn) pada rumput pakan ternak yang tumbuh di sekitar pabrik semen di Kabupaten Bogor*. Prosiding Seminar Nasional Teknologi Veteriner untuk Meningkatkan Kesehatan Ternak dan Pengamanan Bahan Asal Ternak. Cisarua 22-24 Maret 1994. Balai Penelitian Veteriner. Bogor. Hal. 391-395.
- Darmono. 2001. *Lingkungan Hidup dan Pencemaran. Hubungannya dengan Toksikologi Senyawa Logam*. Penerbit Universitas Indonesia (UI Press). hlm. 109–111.
- DGT Research Ltd. 1997. *Technical Info-DGT*. 6 Januari 2012. Lancaster University, UK. <http://www.dgtresearch.com/dgtresearch/dgtresearch.pdf>
- Fardiaz, Srikandi. 1992. *Mikrobiologi Pangan*. Departemen Pendidikan dan Kebudayaan. PAU Pangan dan Gizi. Institut Pertanian Bogor.
- Filgueiras A. V., Lavilla I. dan Bendicho C. (2002). *Chemical Sequential Extraction for Metal Partitioning in Environmental Solid Samples*. Journal of Environ. Monit. 4, 823-857.

- Fitter, A. H. dan Hay, R. K. M. 1991. *Fisiologi Lingkungan Tanaman*. Gadjah Mada University Press. Yogyakarta.
- G. E. M. Hall, G. Gauthier, J.-C. Pelchat, P. Pelchat, and J. E. Vaive (1996), “*Application of a sequential extraction scheme to ten geological certified reference materials for the determination of 20 elements,*” *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 11, no. 9, pp. 787–796.
- Hajek, B.F., F. Adams, and J.T. Cope. 1972. *Rapid determination of exchangeable bases, acidity and cation exchange capacity*. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 36: 436 - 438.
- Hardjowigeno, S. 1992. *Ilmu Tanah*. Edisi ketiga. PT. Mediatama Sarana Perkasa. Jakarta. 233 halaman.
- Haryanto, W.; T.Suhartini dan E. Rahayu. 2003. *Sawi dan Selada*. Edisi Revisi Penebar Swadaya, Jakarta. Hal: 5-26.
- Hong Yien, Nguyen, et.al. 2007. “*In Situ Metal Speciation Using A New Technique.*” Faculty of Chemical Technology, Hanoi University of Technology.
- Hooda, P. S., Zhang, H., Davison, W., & Edwards, A. C. (1999). *Measuring bioavailable trace metals by diffusive gradients in thin films (DGT): Soil moisture effects on its performance in soils*. *European Journal of Soil Science*, 50, 285–294.
- <http://www2.estrellamountain.edu/faculty/farabee/biobk/soil.gif>. *Struktur Tanah*. Diakses pada tanggal 21 Mei 2012.
- <http://bettersoils.soilwater.com.au/module2/images/16.gif>. *Tahapan Tahanan (Holding) Air*. Diakses pada tanggal 21 Mei 2012.
- <http://saranaagri.files.wordpress.com/2012/03/tosakam.jpg>. *Benih Sawi Hijau Tosakan*. Diakses pada tanggal 29 Mei 2012.
- <http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/a/ac/Diffusion.jpg>. *Proses Difusi*. Diakses pada tanggal 10 Januari 2012.
- International Network for Acid Prevention (INAP). 2002. *Diffusive Gradients in Thin-films (DGT) : A Technique for Determining Bioavailable Metal Concentrations*.

- Juwita, Paviliyanti. 2012. *Studi Pembuatan Perangkat DGT (Diffusive Gradient in Thin Film) dengan Chelex-100 dan Poli(asam)akrilat Binding Gel Untuk Pengukuran Logam Labil Timbal (II) dan Terkompleks*. Depok: Departemen Kimia UI.
- Konrad, M. 2009, July. "Diffusion". 10 Januari 2012.
http://www.scienceisart.com/A_Diffus/DiffusMain_1.html
- Madjid, A. 2009. *Dasar-Dasar Ilmu Tanah. Bahan Ajar Online Fakultas Pertanian Universitas Sriwijaya*. <http://dasar2ilmutanah.blogspot.com/>.
Diakses pada tanggal 20 juni 2012.
- Manahan, S.E. 1977. *Environmental Chemistry*. Second Ed. Williard Press. Boston.
- Mengel, K., and A. Kirby. 1987. Principles of plant nutrition. 4th ed. Int. Potash Inst., Worblaufen-Bern, Switzerland
- Miettinen, J.K. 1977. "Inorganic Trace Elements As Water Pollution to Health And Aquatic Biota" dalam F. Coulation and mark (eds). Water Quality Proceed of an Int. Forum, New York Academic Press.
- Notohadiprawiro, Tejoyuwono. "Logam Berat Dalam Pertanian", Ilmu Tanah Universitas Gadjah Mada, (1-10). 2006.
- Palar, Heryando. 2008. *Pencemaran dan Toksikologi Logam Berat*. Jakarta: PT RINEKA CIPTA.
- Panduan Praktikum Dasar Ilmu Tanah*. 2011. Laboratorium Sumber Daya Lahan Program Studi Agroteknologi, Fakultas Pertanian UPN "Veteran". Jawa Timur.
- Panjaitan, Doharman. 2010. *Spesiasi Logam Berat Pb dan Cr dengan Metode Ekstraksi Bertahap dan Migrasinya Dari Sedimen Perairan Teluk Jakarta Menggunakan Metode Diffusive Gradient In Thin Film (DGT)*. Depok: Departemen Kimia UI.
- Purwanti, Wiwit. 2011. *Studi Pembuatan Perangkat DGT (Diffusive Gradient In Thin Film) dan Modifikasi Resin Gel Menggunakan Kitosan Serta Aplikasinya pada Pengukuran Logam Labil Krom (III)*. Depok: Departemen Kimia UI.

- Rukaesih, Achmad. 2004. *Kimia Lingkungan*. Yogyakarta: Penerbit Andi.
- Saeful Bahri, Wahyu. 2010. *Spesiasi Logam Berat Pb dan Cr dengan Metode Ekstraksi dan Migrasinya Dengan Diffusive Gradient In Thin Film (DGT) Dari Sedimen Perairan Teluk Jakarta*. Depok : Departemen Kimia UI.
- Soepardi, G. 1983. Sifat dan ciri tanah. Jurusan Ilmu Tanah Faperta IPB, Bogor.
- Subagyono, Kasdi. *Pengelolaan Air Pada Tanah Sawah*. Balai Penelitian Tanah: Badan Penelitian dan Pengembangan Pertanian Departemen Pertanian.
- Sudarmaji, J. Mukono, Corie I.P., “*Toksikologi Logam Berat B3 dan Dampaknya Terhadap Lingkungan*”, Bagian Kesehatan Lingkungan FKM Universitas Airlangga, 1-15.
- Sulaeman, dkk. 2005. *Analisis Kimia Tanah, Tanaman, Air, dan Pupuk*. Balai Penelitian Tanah: Badan Penelitian dan Pengembangan Pertanian Departemen Pertanian.
- Tan, Kim. 2004. *Dasar-Dasar Kimia Tanah*. Yogyakarta: Gadjah Mada University Press.
- Tessier, A., Campbell, P. G. C. and Bisson M. (1979), “*Sequential extraction procedures for the speciation of trace metals.*” *Anal. Chem.* 51(7): 844-851.
- Zhang, H. 2003. *DGT –for measurements in waters, soils and sediments*. DGT Research Ltd, Skelmorlie, Quernmore, Lancaster LA2 0QJ, UK.
- Zhang, H. 2005. *Practical Guide for Making Diffusive Gel and Chelex Gel*. DGT Research Ltd, Skelmorlie, Quernmore, Lancaster LA2 0QJ, UK.
- Zhang, H. 2007. *Practical Guide to Test DGT in Standard Solutions*. DGT Research Ltd, Skelmorlie, Quernmore, Lancaster LA2 0QJ, UK.
- Zhang, H., & Davison, W. (1995). *Performance characteristics of diffusion in thin films for the in situ measurement of trace metals in aqueous solutions*. *Analytical Chemistry*, 67, 3391–3400
- Zhang, H., Zhao, F., Sun, B., Davison, W., & McGrath, S. P. (2001). *A new method to measure effective soil concentration predicts copper availability to plants*. *Environmental Science & Technology*, 35, 2602–2607

LAMPIRAN

Lampiran 1. Uji Karakteristik Tanah

- **Kadar Air Tanah**

- Berat wadah 0.444 g

Berat tanah basah 10.004

Berat wadah + tanah kering = 7.335

$$\text{Kadar air (\%)} = \frac{10.448 - 7.335}{10.448} \times 100 \% = 29.80\%$$

- Berat wadah 1.100 g

Berat tanah basah 10.003

Berat wadah + tanah kering = 7.946

$$\text{Kadar air (\%)} = \frac{11.103 - 7.946}{11.103} \times 100 \% = 28.43\%$$

- Berat wadah 0.662 g

Berat tanah basah 10.004

Berat wadah + tanah kering = 7.557

$$\text{Kadar air (\%)} = \frac{10.666 - 7.557}{10.666} \times 100 \% = 29.15\%$$

Kadar air rata2 : $(29.80 + 28.43 + 29.15) : 3 = 29.13\%$

- **pH Tanah**

- pH H₂O : 5.23
- pH KCl : 6.12

- **Kadar C Organik**

V FeSO₄ blanko = 12,6 ml

V FeSO₄ sampel = 2,8 ml

$$N_{FeSO_4} = \frac{ml\ K_2Cr_2O_7 \times N_{K_2Cr_2O_7}}{ml\ FeSO_4}$$

$$N_{FeSO_4} = (10 \times 1) / 12,6 = 0,7936\ N$$

$$\% C = \frac{\{ml K_2Cr_2O_7 - (ml FeSO_4 \times N FeSO_4)\} \times 0.3}{berat\ sampel\ kering}$$

$$\% C = \frac{\{10 - (2,8 \times 0,7936)\} \times 0,3}{1,0016\ g} = 2,33\ \%$$

- **Kapasitas Tahanan Air**

- Volume air yang tertahan di tanah:

50ml - (volume air yang tertahan di kapas + volume air didapat) ml = A

*Volume air yang tertahan di kapas = 50 ml - volume air yang didapat dari blanko (50 ml - 48 ml = 2 ml)

$$A = 50 - (2 + 17) = 31\ ml$$

- Untuk menghitung WHC (ml air yang tertahan (%) per 100 g tanah kering oven):

$$2A + \text{Kadar air } \% = \text{WHC (ml/100g tanah)} = B\ ml$$

$$B = 2 \times 31 + 0 = 62\ \%$$

Maka:

- (B ml / berat kering tanah %) x 100 = ml air yang tertahan pada 100g tanah kering oven.

$$62\ ml / 100\ g \times 100\% = \mathbf{62\ ml}$$

$$*berat\ kering\ tanah = 100 - kadar\ air\ \% = 100 - 0\% = 100\ g$$

- **Kapasitas Tukar Kation**

KTK sampel tanah adalah 29,0

Lampiran 2. Hasil Destruksi Total Logam Cd dan Pb Di Tanah Sampel Awal

Replikasi	Logam Pb (mg/kg)	Logam Cd (mg/kg)
1	26,8710	Di bawah batas deteksi
2	25,5170	Di bawah batas deteksi
Rata-rata	26,1940	-

Lampiran 3. Hasil Ekstraksi Bertahap Tanah Sampel Awal

Ekstraksi	Konsentrasi Tanah Sampel Awal (mg/kg)			Rata-rata	SD
	P1	P2	P3		
F1	7.2809	9.6423	9.0519	8,6584	1,7379
F2	dbd	dbd	4,5260	4,5260 (1 pengulangan)	-
F3	5,3131	4,1324	2,7549	4,0668	1,8107
F4	27,1558	28,5333	28,1398	27,9430	1,0034
F5	dbd	dbd	1,3775	1,3775 (1 pengulangan)	-
F6	1,3775	0,6887	0,6887	0,9183	0,5623

Fraksi	1	2	3	4	5	6	Total
Pb (mg/kg)	8,6584	4,5260	4,0668	27,9430	1,3775	0,9183	47,4900
SD	1,7379	-	1,8107	1,0034	-	0,5623	-
Komposisi (%)	18.2320	9.5304	8.5635	58.8398	2.9006	1.9337	100
Cd (mg/kg)	dbd	dbd	dbd	dbd	dbd	dbd	-
SD	-	-	-	-	-	-	-

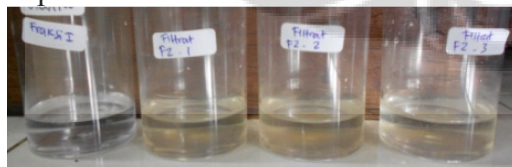
Supernatan Fraksi 1



Supernatan Fraksi 3



Supernatan Fraksi 2



Supernatan Fraksi 4



Supernatan Fraksi 5



Supernatan Fraksi 6



Lampiran 4. Hasil Ekstraksi Bertahap Logam Berat Pb dan Cd Dalam Tanah *Spike*

Fraksi	Konsentrasi Logam Pb (mg/kg)			
	500	1000	1500	2000
1	16,9655	27,2659	33,9309	26,8155
2	32,7191	63,0145	108,7607	252,8535
3	196,9205	284,1714	413,8359	829,4625
4	223,2775	342,9446	409,8975	153,7481
5	17,5714	16,6625	15,7536	11,7596
6	3,6364	7,3939	12,0000	114,2359
Total	491,0903	741,4528	994,1787	1388,8750

Konsentrasi Pb (mg/kg)	Komposisi (%)					
	F1	F2	F3	F4	F5	F6
500	3,4547	6,6625	40,0986	45,4657	3,5780	0,7405
1000	3,6774	8,4988	38,3263	46,2531	2,2473	0,9972
1500	3,4130	10,9398	41,6259	41,2298	1,5846	1,2070
2000	1,9307	18,2056	59,7219	11,0700	0,8467	8,2251

Fraksi	Konsentrasi Logam Cd (mg/kg)			
	100	200	300	400
1	31,4596	53,2834	72,7726	88,3307
2	5,4817	10,5571	20,1758	30,6585
3	4,6234	9,6759	14,9116	20,1758
4	0,3147	1,4877	2,6092	3,9596
5	dbd	dbd	dbd	dbd
6	dbd	dbd	dbd	dbd
Total	40,1696	73,4385	109,0054	141,7972

Konsentrasi Cd (mg/kg)	Komposisi (%)					
	F1	F2	F3	F4	F5	F6
100	78,3171	13,6464	11,5097	0,7835	dbd	dbd
200	72,5551	14,3754	13,1755	2,0258	dbd	dbd
300	66,7605	18,5090	13,6797	2,3937	dbd	dbd
400	62,2937	21,6214	14,2286	2,7925	dbd	dbd

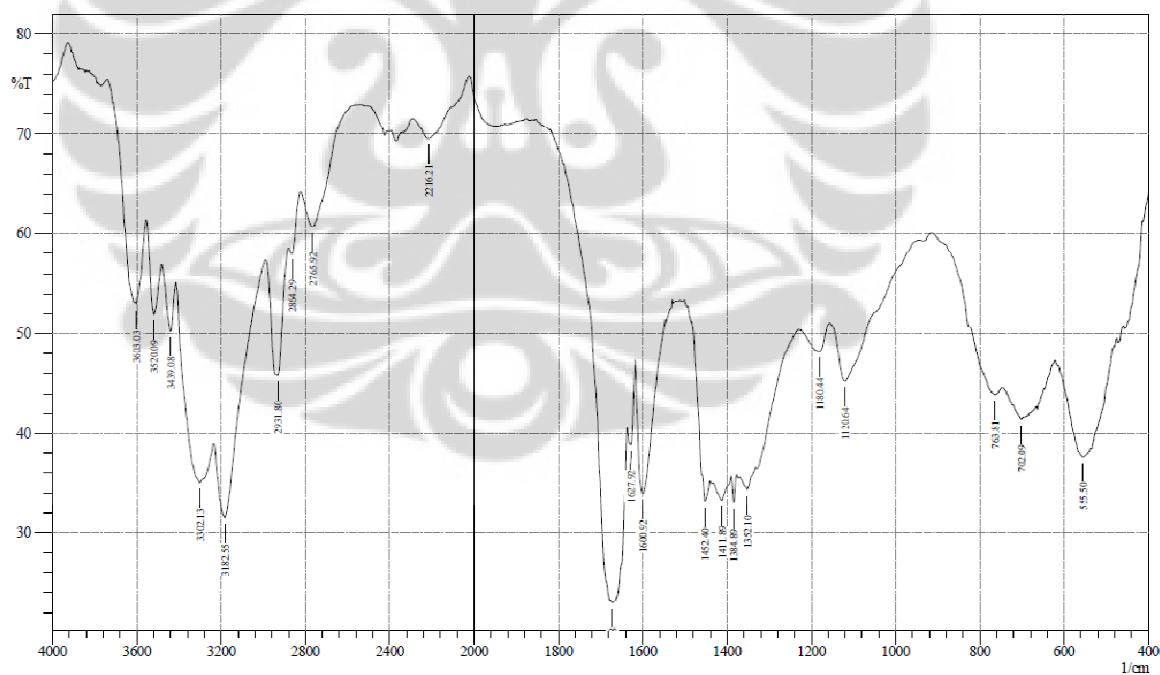
Lampiran 5. Hasil Destruksi Tanaman Sawi Hijau

Variasi Konsentrasi	Kadar Pb (mg/kg)			Rata-rata	SD
	P1	P2	P3		
500	47,3124	61,3067	33,4471	47,3554	13,9299
1000	42,5996	178,7789	13,4456	78,2747	88,2514
1500	144,5460	27,8009	32,8564	68,4011	65,9918
2000	10,4413	51,6446	118,7786	60,2882	54,6834
Kontrol	dbd	dbd	dbd	-	-

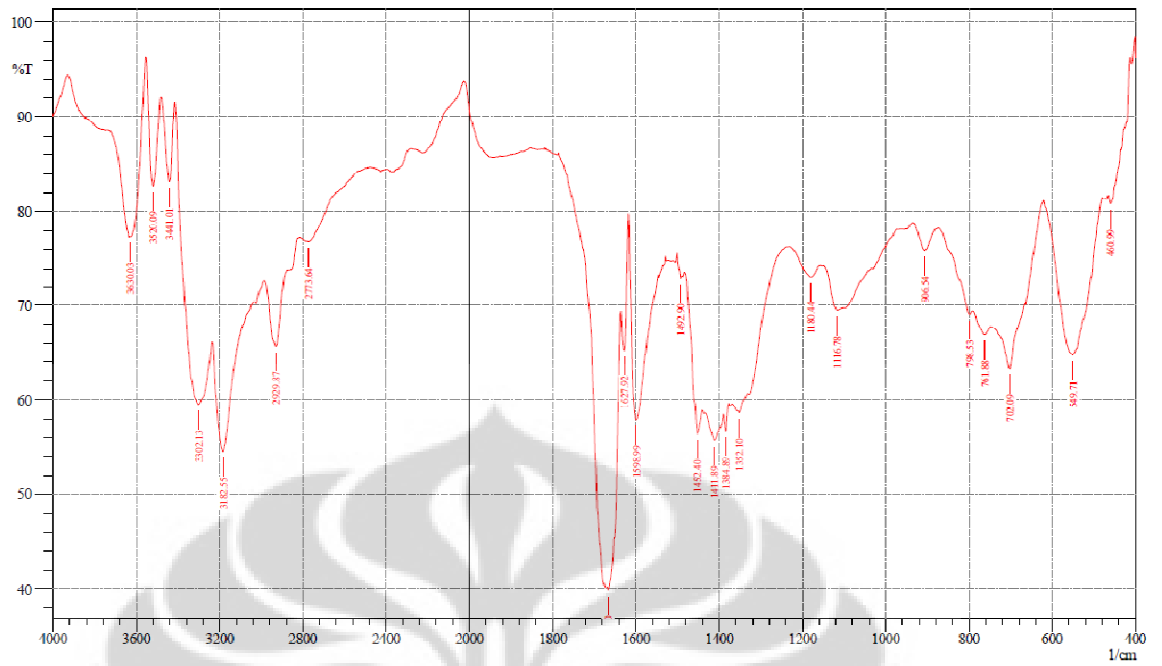
Variasi Konsentrasi	Konsentrasi (mg/kg)			rata-rata	SD
	P1	P2	P3		
100	25,9752	26,2115	18,2194	23,4687	4,5476
Kontrol	dbd	dbd	dbd	-	-

Lampiran 6. Hasil FTIR Diffusive Gel dan Resin Gel

Diffusive Gel

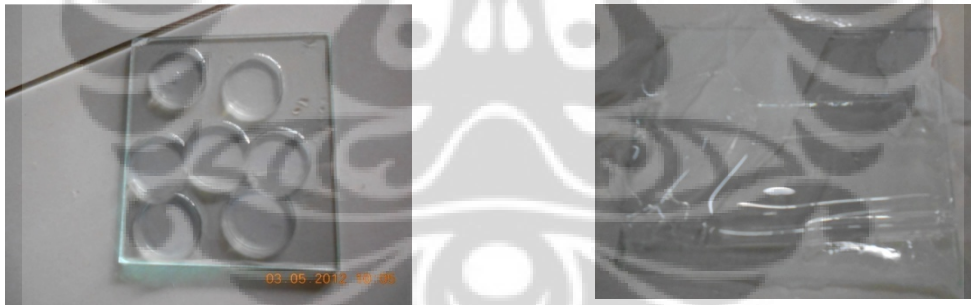


Resin Gel



Lampiran 7. Diffusive Gel dan Resin Gel

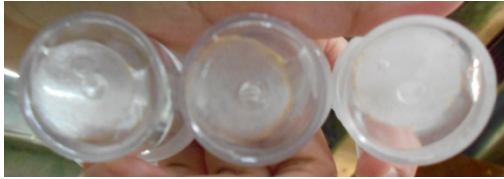
Diffusive Gel



Resin Gel



Elusi Resin Gel



Lampiran 8. Penggelaran DGT di Tanah



Lampiran 9. Penanaman Sawi Hijau

Tanah *Spike* Logam Pb



Tanah Spike Logam Cd

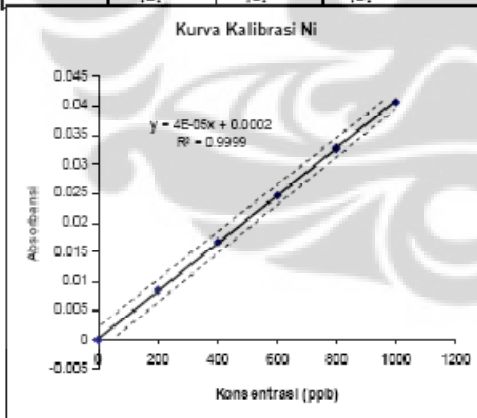


Lampiran 10. LOD Logam Pb dan Cd

PENENTUAN LOD DAN LOQ SECARA KURVA KALIBRASI

Determination of the correlation coefficient

n	x_i	y_i	x_i^2	$(x_i - \bar{x})^2$	y_i^2	$x_i y_i$	\hat{y}_i	$(y_i - \hat{y}_i)^2$
1	0	-0.00008	0	250000	6.4E-09	0	0.0001819	6.8594E-08
2	200	0.0085	40000	90000	7.225E-05	1.7	0.00833048	2.8738E-08
3	400	0.0167	160000	10000	0.0002789	6.68	0.01647905	4.882E-08
4	600	0.0246	360000	10000	0.0006052	14.76	0.02462762	7.6281E-10
5	800	0.0328	640000	90000	0.0010758	26.24	0.03277619	5.6689E-10
6	1000	0.0408	1000000	250000	0.0016646	40.8	0.04092476	1.5566E-08
Total	3000	0.12332	2200000	700000	0.0036968	90.18	0.12332	1.6305E-07
Formula	$\sum_{i=1}^n x_i$	$\sum_{i=1}^n y_i$	$\sum_{i=1}^n x_i^2$	$\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$	$\sum_{i=1}^n y_i^2$	$\sum_{i=1}^n x_i y_i$	$\hat{y}_i = a + bx_i$	$\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2$



$$sd = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - 2}} = 0.000202$$

$$s_b = \frac{sd}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} = 2E-07$$

$$s_a = sd \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n x_i^2}{n \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} = 0.0001$$

$$y_0 = a + 3sd = 0.000788$$

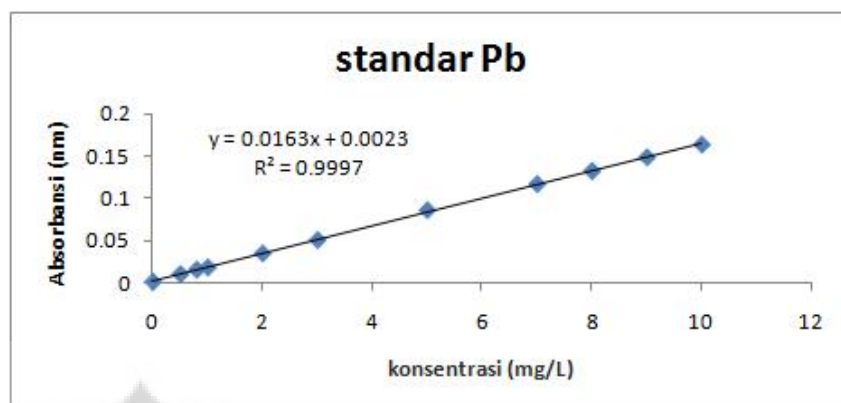
$$Lod = x_0 = \frac{y_0 - a}{b} = 14.9 \text{ ppb}$$

$$LoQ = x_0 = \frac{y_1 - a}{b} = 49.6 \text{ ppb}$$

Logam Pb

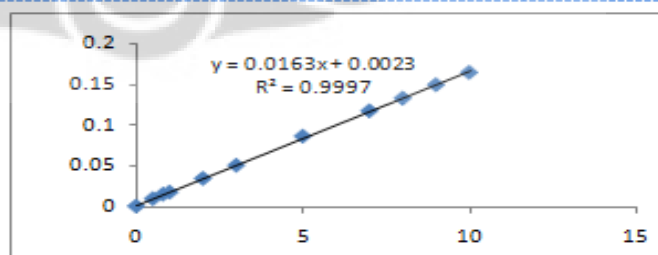
Standar Pb

Konsentrasi (mg/L)	Absorbansi (nm)
0	0.0012
0.5	0.0104
0.8	0.0157
1	0.0183
2	0.035
3	0.051
5	0.0865
7	0.1174
8	0.1329
9	0.1492
10	0.1643



LOD Pb= 0.2 mg/L

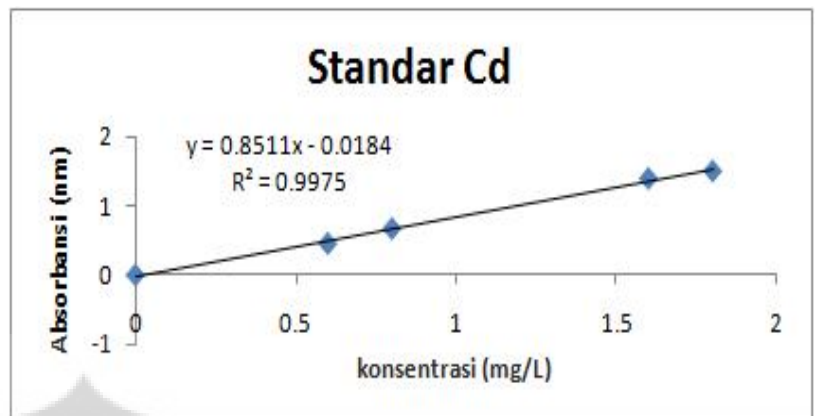
Penentuan Limit Deteksi (metode Regresi Linier)								
n	x_i	y_i	x_i^2	$(x_i - \bar{x})^2$	y_i^2	$x_i y_i$	\hat{y}_i	$(y_i - \hat{y}_i)^2$
1	0	0.0012	0	17.7164463	1.44E-06	0	0.0023094	1.231E-06
2	0.5	0.0104	0.25	13.7573554	0.000108	0.0052	0.0104789	6.229E-09
3	0.8	0.0157	0.64	11.6219008	0.000246	0.01256	0.0153806	1.02E-07
4	1	0.0183	1	10.2982645	0.000335	0.0183	0.0186484	1.214E-07
5	2	0.035	4	4.88008264	0.001225	0.07	0.0349874	1.576E-10
6	3	0.051	9	1.46190083	0.002601	0.153	0.0513265	1.066E-07
7	5	0.0865	25	0.62553719	0.007482	0.4325	0.0840045	6.228E-06
8	7	0.1174	49	7.78917355	0.013783	0.8218	0.1166825	5.148E-07
9	8	0.1329	64	14.3709917	0.017662	1.0632	0.1330215	1.477E-08
10	9	0.1492	81	22.9528099	0.022261	1.3428	0.1493606	2.578E-08
11	10	0.1643	100	33.5346281	0.026994	1.643	0.1656996	1.959E-06
Jmlh	46.3	0.7819	333.89	139.009091	0.0927	5.56236	0.7819	1.031E-05
rata2	4.2090909							
a	0.0023							
b	0.0163							
sd	0.0011							
y0	0.0055							
LOD	0.20							
y1								
LOQ								



Logam Cd

Standar Cd

Konsentrasi (mg/L)	Absorbansi (nm)
0	0.0012
0.6	0.4536
0.8	0.6656
1.6	1.3822
1.8	1.4903



LOD Cd= 0.13 mg/L

Penentuan Limit Deteksi (metode Regresi Linier)								
n	x_i	y_i	x_i^2	$(x_i - \bar{x})^2$	y_i^2	$x_i y_i$	\hat{y}_i	$(y_i - \hat{y}_i)^2$
1	0	0.0012	0	0.9216	1.44E-06	0	-0.0184343	0.0003855
2	0.6	0.4536	0.36	0.1296	0.205753	0.27216	0.4921996	0.0014899
3	0.8	0.6656	0.64	0.0256	0.443023	0.53248	0.6624109	1.017E-05
4	1.6	1.3822	2.56	0.4096	1.910477	2.21152	1.3432562	0.0015166
5	1.8	1.4903	3.24	0.7056	2.220994	2.68254	1.5134675	0.0005367
Jmlh	4.8	3.9929	6.8	2.192	4.780249	5.6987	3.9929	0.003939
rata2	0.96							
a	-0.0184							
b	0.8511							
<p style="text-align: center;">$y = 0.8511x - 0.0184$ $R^2 = 0.9975$</p>								
sd	0.0362							
y0	0.0903			y1	0.343917			
LOD	0.13			LOQ	0.4			