

II. TINJAUAN PUSTAKA

A. Muara Sungai Way Kuala

Way Kuala merupakan anak sungai Way Garuntang yang berhulu di Gunung Betung yaitu sebuah gunung di sebelah barat Bandar Lampung dan bermuara di Teluk Lampung. Sungai ini mempunyai panjang 2,3 km dan daerah aliran 330 ha serta debit yang kecil. Karena itu, pada musim kemarau badan sungai cenderung kering, sementara saat musim hujan air mengalir dengan debit kecil (Udo, 2009).

Muara sungai (*estuaria*) adalah perairan yang semi tertutup yang berhubungan bebas dengan laut, sehingga air laut dengan salinitas tinggi dapat bercampur dengan air tawar (Knox, 1986). Kombinasi pengaruh air laut dan air tawar tersebut akan menghasilkan suatu komunitas yang khas dengan kondisi lingkungan yang bervariasi antara lain :

1. Tempat bertemunya arus sungai dengan arus pasang surut yang berlawanan menyebabkan suatu pengaruh yang kuat pada sedimentasi, pencampuran air dan sifat-sifat fisika lainnya, serta membawa pengaruh besar pada biotanya.
2. Pencampuran kedua macam air tersebut menghasilkan suatu sifat fisika lingkungan khusus yang tidak sama dengan sifat air sungai maupun sifat air laut.

3. Perubahan yang terjadi akibat adanya pasang surut mengharuskan komunitas mengadakan penyesuaian secara fisiologis dengan lingkungan sekelilingnya.
4. Tingkat kadar garam di daerah muara sungai tergantung pada pasang surut air laut, banyaknya aliran air tawar dan arus-arus lain serta topografi daerah muara tersebut.

Secara umum muara sungai mempunyai peran ekologis penting antara lain: sebagai sumber zat hara dan bahan organik yang diangkut lewat sirkulasi pasang surut (*tidal circulation*), penyedia habitat bagi sejumlah spesies hewan yang bergantung pada muara, sebagai tempat berlindung dan tempat mencari makanan (*feeding ground*) dan sebagai tempat untuk bereproduksi dan atau tempat pertumbuhan (*nursery ground*) terutama bagi sejumlah spesies ikan dan udang. (Perkins, 1974).

B. Pencemaran

Kegiatan manusia merupakan suatu sumber utama pemasukan logam ke dalam lingkungan perairan. Masukan utama dirangkum sebagai berikut (Connel and Miller, 1995):

1. *Kegiatan Pertambangan*

Eksploitasi timbunan bijih membongkar permukaan batuan baru dan sejumlah besar sisa-sisa batu atau tanah untuk mempercepat kondisi pelapukan.

2. *Cairan Limbah Rumah Tangga dan Aliran Air Perkotaan*

Jumlah logam runtuhan yang cukup besar disumbangkan ke dalam cairan limbah rumah tangga oleh sampah-sampah metabolik, korosi pipa-pipa air (Cu, Pb, Zn dan Cd) dan produk-produk konsumen (misalnya, formula deterjen yang mengandung Fe, Mn, Cr, Ni, Co, B dan As). Perlakuan air limbah dengan proses lumpur yang diaktifkan pada umumnya menghilangkan kurang dari 50% cairan buangan logam-logam yang menghasilkan cairan limbah dengan kandungan logam yang nyata. Pembuangan sampah lumpur dapat juga menyumbangkan pengkayaan logam (Cu, Pb, Zn, Cd dan Ag) ke dalam air penerima (Connel and Miller, 1995).

3. *Limbah Industri dan Buangan*

Beberapa logam runtuhan dibuang ke dalam lingkungan perairan melalui cairan limbah industri demikian juga dengan penimbunan dan pencucian lumpur industri. Kepekatan logam dalam air limbah industri sering sekali dalam ranah milligram per liter. Pada umumnya, terdapat penggunaan untuk tujuan ganda logam-logam dalam sebagian besar industri, walaupun terdapat beberapa contoh pencemaran logam khusus yang berhubungan dengan industri tertentu.

4. *Aliran Pertanian*

Sifat yang berbeda-beda mengenai kegiatan dan praktik pertanian di seluruh dunia mempersulit pengujian sumber-sumber logam ini secara keseluruhan. Namun demikian, sangat banyak endapan yang mengandung logam hilang dari daerah pertanian sebagai akibat dari erosi tanah (Connel

and Miller, 1995). Tanah-tanah pertanian dapat menjadi kaya akan logam runtuhan dari sisa-sisa hewan dan tumbuhan, pupuk fosfat, herbisida dan fungisida tertentu, serta melalui pemakaian cairan limbah atau lumpur sebagai sumber makanan tanaman. Sebaliknya, logam runtuhan di dalam tanah distabilkan melalui oksidasi, pembentukan garam yang tidak larut, dan reaksi penyerapan, tergantung pada ciri tanah.

Pencemaran logam berat terhadap lingkungan merupakan suatu proses yang erat hubungannya dengan penggunaan logam tersebut oleh manusia. Suatu proses produksi dalam industri yang memerlukan suhu tinggi, seperti pertambangan batu bara, pemurnian minyak, pembangkit listrik dengan energi minyak dan pengecoran logam, banyak mengeluarkan limbah pencemaran, terutama pada logam-logam yang relatif mudah menguap dan larut dalam air (bentuk ion), seperti arsen (As), kadmium (Cd), timah hitam (Pb) dan merkuri (Hg) (Darmono, 1995).

Pencemaran logam berat dapat terjadi pada daerah lingkungan yang bermacam-macam dan ini dapat dibagi menjadi tiga golongan, yaitu udara, tanah atau daratan dan air atau lautan (Darmono, 1995)

1. Pencemaran Udara

Udara yang bersih adalah udara yang tidak mengandung uap atau gas dari bahan-bahan kimia yang tidak beracun. Disamping itu, udara yang bersih adalah udara yang terhisap segar dan nyaman bagi mahluk hidup, cukup kandungan oksigennya, tidak berwarna dan berbau. Kandungan logam di udara dan yang terbawa oleh air hujan sangat tergantung pada asalnya.

Kandungan logam yang tinggi dalam udara ditemukan di daerah polusi, yaitu daerah Atlantik Utara dan Amerika Utara. Kandungan logam-logam dalam batas medium ditemukan di daerah Pasifik Utara dan Bagian Utara lautan India. Yang paling rendah ditemukan di daerah Pasifik Selatan dan Atlantik Selatan (Darmono, 1995).

2. Pencemaran Tanah

Pencemaran logam berat pada tanah daratan sangat erat hubungannya dengan pencemaran udara dan air. Partikel logam berat yang beterbangan di udara akan terbawa oleh air hujan yang membasahi tanah sehingga timbul pencemaran tanah. Pada umumnya kandungan logam berat secara alamiah sangat rendah di dalam tanah, kecuali tanah tersebut merupakan daerah pertambangan atau tanah tersebut sudah tercemar (Darmono, 1995).

3. Pencemaran Air

Pada air tawar yang mengalir di sungai, logam berat yang terkandung di dalamnya biasanya berasal dari buangan air limbah. Pada air danau yang besar biasanya logam berat yang di peroleh dari polusi udara. Pada air tawar biasanya mengandung material anorganik dan organik yang lebih banyak dari pada air laut. Material tersebut mempunyai kemampuan untuk mengabsorpsi logam, sehingga pencemaran logam pada air tawar lebih mudah terjadi. Hal ini bukan hanya karena terdapat di daratan, tetapi karena pengaruhnya terhadap manusia yang mempergunakannya setiap hari (Darmono, 1995).

C. Logam Berat

1. Sumber pencemaran logam Pb dan Cd

Menurut Raskin *et al.* (1994), logam berat dideskripsikan sebagai logam yang mempunyai ciri khas (konduktivitas, kerapatan, stabilitas sebagai kation, dan spesifikasi ligan) tersendiri dan nomor atom di atas 20. Palar (1994) melengkapi, bahwa selain massa jenis dan nomor atom, logam berat dan senyawanya juga mempunyai karakteristik respon biokimia yang spesifik pada organisme.

Pencemaran logam berat di perairan dapat berasal dari kegiatan alam maupun industri. Secara alamiah pencemaran logam berat dapat diakibatkan adanya pelapukan batuan pada cekungan perairan atau adanya kegiatan gunung berapi (Connel and Miller, 1995). Proses industri yang menghasilkan limbah berupa logam berat seperti Pb dan Cd merupakan sumber utama pencemaran di perairan. Timbal banyak digunakan dalam pembuatan baterai, aki, bahan peledak, pestisida, cat anti karat dan pelapisan logam yang diproduksi secara rutin dalam skala besar. Logam Cd biasanya merupakan produksi sampingan dari peristiwa peleburan dan refining bijih-bijih seng (Zn). Cd banyak digunakan sebagai stabilizer dalam pembuatan polivinil klorida, zat warna dalam industri baterai, pembuatan sel waston dalam dunia fotografi. Selain itu Cd juga banyak digunakan dalam industri-industri ringan, seperti pada proses pengolahan roti, pengolahan ikan, pengolahan air minum dan industri tekstil meskipun dalam konsentrasi rendah (Pallar, 1994).

Selain limbah industri, pencemaran logam Pb dan Cd juga berasal dari limbah rumah tangga seperti sampah-sampah metabolik, korosi pipa-pipa air yang

mengandung Pb dan Cd (Connel and Miller, 1995). Kandungan logam Cd dapat dijumpai di daerah-daerah penimbunan sampah dan aliran air hujan. Menurut *National Research Council* dalam Yuliasari (2003), sampah dari kota mengandung Cd yang cukup besar sehingga penggunaan sampah yang mengandung Cd tinggi untuk pemupukan tanaman, baik tanaman untuk manusia atau hewan memperlihatkan peningkatan kandungan Cd secara substansial ke dalam makanan hewan dan manusia.

Selain dari aktivitas manusia, organisme yang hidup di perairan juga dapat meningkatkan konsentrasi logam Pb dan Cd melalui biomagnifikasi.

Biomagnifikasi adalah kemampuan yang dimiliki oleh organisme perairan untuk meningkatkan konsentrasi bahan pencemar baik dalam bentuk logam berat atau persenyawaan kimia beracun lainnya, yang melebihi keseimbangan penyerapan dalam tubuh organisme tersebut (Gobas *et al.*, 1999).

2. Toksisitas Logam Pb dan Cd

Pada umumnya logam berat yang terakumulasi pada air dan sedimen tidak terlalu berbahaya bagi makhluk hidup di perairan, tetapi oleh adanya pengaruh kondisi akuatik yang bersifat dinamis seperti perubahan pH akan menyebabkan logam-logam yang terendapkan dalam sedimen terionisasi ke perairan. Hal inilah yang merupakan bahan pencemar dan akan memberikan sifat toksik terhadap organisme yang hidup bila ada dalam jumlah berlebih dan akan membahayakan kesehatan manusia yang mengkonsumsi organisme tersebut. Sifat toksik logam berat dapat dikelompokkan menjadi 3 yaitu; toksik tinggi yang terdiri dari unsur-unsur Hg,

Cd, Pb, Cu dan Zn; toksik sedang terdiri dari unsur-unsur Cr, Ni dan Co; toksik rendah terdiri dari unsur Mn dan Fe (Connel and Miller, 1995; Siaka, 1998).

Akumulasi logam berat Pb pada tubuh manusia yang terus menerus dapat mengakibatkan anemia, kemandulan, penyakit ginjal, kerusakan syaraf dan kematian (Pallar, 1994). Timbal biasanya berpengaruh pada pembuluh darah yang mengalir ke otak. Percobaan pada hewan yang diberi dosis tinggi Pb, memberikan respon kapiler darah dalam otak terlihat membesar atau mengecil dan juga terjadi *nekrosis* dan *thrombosis*. Berdasarkan hasil penelitian dapat disimpulkan bahwa keracunan kronis Pb tidak menunjukkan gejala keracunan tetapi pengaruhnya sangat mengkhawatirkan, yaitu berupa penurunan daya intelektualitasnya (Darmono, 1995).

Logam Cd merupakan logam penyebab toksisitas kronis yang biasanya terakumulasi di dalam tubuh terutama dalam ginjal. Logam ini tidak menunjukkan gejala pada penderita selama bertahun-tahun. Keracunan Cd dalam jangka waktu lama bersifat toksik terhadap beberapa macam organ, yaitu paru-paru, tulang, hati dan ginjal. Keracunan Cd dapat menyebabkan tekanan darah tinggi, kerusakan jaringan testikular, kerusakan ginjal dan kerusakan sel darah merah. Kemungkinan besar pengaruh toksisitas Cd disebabkan oleh interaksi antara Cd dan protein (metalotionin), sehingga menghambat aktivitas kerja enzim dalam tubuh. Peristiwa yang dipublikasikan secara luas akibat pencemaran logam Cd di Jepang yaitu *itai-itai disease* di sepanjang sungai Jinzo di pulau Honsyu (Darmono, 1995).

3. Karakteristik logam Pb dan Cd

3.1 Sifat Fisik dan Kimia Timbal (Pb)

Timbal (Pb) merupakan salah satu logam yang termasuk dalam unsur golongan utama, yaitu termasuk golongan IV A. Timbal yang murni adalah logam yang berwarna abu-abu, mudah ditempa dan berat (BA = 207,2). Ada tiga buah isotop dari timbal yaitu unsur radioaktif Uranium (BA = 206), Tromium (BA = 208) dan Actinium (BA = 207) (Pallar, 2004). Beberapa sifat dari timbal dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Sifat Fisik Logam Pb

Nomor atom	82
Densitas (g/cm ³)	11,34
Titik lebur (°C)	327,46
Titik didih (°C)	1,749
Kalor fusi (kJ/mol)	4,77
Kalor penguapan (kJ/mol)	179,5
Kapasitas panas pada 25 ⁰ C (J/mol.K)	26,650
Konduktivitas termal pada 300 K (W/m K)	35,5
Ekspansi termal pada 25 ⁰ C (µm/m K)	28,9
Kekerasan (skala Brinell = Mpa)	38,3

Timbal (Pb) dapat larut dalam asam nitrat encer, tidak dapat larut dalam air, namun dapat melarut secara perlahan dalam air dengan penambahan asam lemah Pb merupakan salah satu unsur yang tahan terhadap korosi, relatif tidak dapat ditembus oleh cahaya radiasi serta tidak mudah menyala (Svehla, 1985).

3.2 Sifat Fisik dan Kimia Kadmium (Cd)

Kadmium (Cd) adalah salah satu logam berat dengan penyebaran yang luas di alam; logam ini bernomor atom 48; berat atom 112,40 dengan titik lebur 321°C dan titik didih 765°C. keberadaan Cd di alam bersenyawa dengan belerang (S) sebagai *Greenocckite* (CdS) yang ditemui bersamaan dengan senyawa *Spalerite* (ZnS). Kadmium merupakan logam lunak (*Ductile*) berwarna putih perak dan mudah teroksidasi oleh udara bebas dan gas amoniak. Cd akan mengendap di perairan karena senyawa sulfitnya sukar larut (Pallar, 2004). Beberapa sifat fisik dari Cd dapat dilihat pada Tabel 2. Kadmium adalah logam putih keperakan, yang dapat ditempa dan liat. Kadmium melebur pada 321°C dan melarut dalam asam encer (Svehla, 1985).

Tabel 2. Sifat Fisik Logam Cd

Nomor atom	48
Titik lebur (°C)	321,07
Kalor peleburan (kJ/mol)	6,21
Kalor penguapan (kJ/mol)	99,87
Kapasitas panas pada 25°C (J/mol.K)	26,020
Konduktivitas termal pada 300 K (W/m K)	96,6
Ekspansi termal pada 25°C (µm/m K)	30,8
Kekerasan (skala Brinell = Mpa)	203

D. Absorpsi Logam Oleh Organisme Air

Menurut Bryan (1984), beberapa faktor yang mempengaruhi kekuatan racun logam berat terhadap ikan dan organisme air lainnya, yaitu:

- a. Bentuk ikatan kimia dari logam dan jenis racun lainnya
- b. Pengaruh interaksi antara logam dan jenis racun lainnya

- c. Pengaruh lingkungan seperti temperatur, kadar garam, pengaruh pH atau kadar oksigen dalam air
- d. Kondisi hewan, fase siklus hidup (telur, larva, dewasa), besarnya organisme, jenis kelamin dan kecukupan kebutuhan nutrisi
- e. Kemampuan hewan untuk menghindari dari kondisi buruk (polusi), misalnya lari untuk pindah tempat
- f. Kemampuan hewan untuk beradaptasi terhadap racun, misalnya detoksikasi

Absorpsi ion-ion logam dari air laut oleh organisme air, seperti ikan dan udang adalah melalui insang. Simkiss (1984) melaporkan bahwa logam-logam ringan, seperti Na, K, Ca, dan Mg merupakan logam dalam kelompok kelas A yang keterlibatan ion logamnya dalam makhluk hidup menyangkut proses fisiologis. Logam berat yang dimasukkan dalam kelas B, merupakan logam-logam yang terlibat proses enzimatik misalnya, Cu, Zn, Cd, Hg dan Pb. Aktivitas dari logam kelas A masuk ke dalam tubuh hewan biasanya dengan cara difusi membrane sel (*membrane phenomena*), sedangkan kelas B, terikat dengan protein (*ligand binding*).

Absorpsi logam, selain masuk melalui insang dapat juga masuk melalui kulit (kutikula) dan lapisan mukosa. Logam menempel melalui permukaan sel, cairan tubuh dan jaringan internal. Hubungan antara jumlah absorpsi logam dan kandungan logam dalam air biasanya proposional, dimana kenaikan kandungan logam dalam jaringan sesuai dengan kenaikan kandungan logam dalam air (Darmono, 1995).

Logam baik esensial maupun nonessensial yang diserap ke dalam tubuh hewan air akan didistribusikan ke dalam jaringan dan ditimbun dalam jaringan tertentu. Dalam keadaan normal, jumlah logam seng (Zn) yang diperlukan untuk proses enzimatik biasanya sangat sedikit. Dalam keadaan lingkungan yang tercemar keperluan logam yang esensial ini (Fe, Cu, Zn, Co, Mn, Mo, Se dan Ni) akan menjadi berlebih walaupun semua logam berat tersebut bersifat menghambat sistem enzim (*enzim inhibitor*). Hal yang mengherankan adalah kandungan logam yang tinggi ditemukan pada jaringan beberapa spesies hewan air yang mempunyai regulasi sangat buruk terhadap logam (Fujiki, 1973).

1. Ikan

Ikan yang termasuk kelas *teleostei* adalah hewan air yang selalu bergerak. Kemampuan gerak yang cepat inilah yang menyebabkan ikan tidak banyak terpengaruh pada kondisi pencemaran logam seperti mahluk lainnya (kepiting, udang dan kerang). Ikan-ikan yang hidup di laut lepas jarang dipakai sebagai indikator pencemaran logam berat, tetapi pada lokasi tertentu yang daerah hidupnya terbatas seperti di sungai, danau (ikan air tawar), dan di teluk (air laut), ikan-ikan itu akan menderita pada kondisi tercemar. Ikan yang hidup di laut lepas mempunyai kebiasaan bermigrasi dari satu tempat ke tempat lain untuk menghindari diri dari pengaruh pencemaran ini (Darmono, 1995).

Bahan pencemar (racun) masuk ke tubuh organisme atau ikan melalui proses absorpsi. Absorpsi merupakan proses perpindahan racun dari tempat pemijahan atau tempat absorpsinya ke dalam sirkulasi darah. Absorpsi, distribusi dan ekskresi bahan pencemar tidak dapat terjadi tanpa transport melintasi membran.

Proses transport dapat berlangsung dengan dua cara: transport pasif (yaitu melalui proses difusi) dan transport aktif (yaitu dengan sistem transport khusus, dalam hal ini terikat pada molekul pengemban). Bahan pencemar dapat masuk ke dalam tubuh ikan melalui tiga cara yaitu melalui rantai makanan, insang, dan difusi permukaan kulit (Hutagalung, 1994).

Ikan digunakan untuk menilai apakah perairan habitatnya bersih atau tercemar hal ini dikarenakan:

1. Ikan hidup dalam jangka waktu beberapa tahun (keperluan *biomonitoring*),
 2. Ikan mempunyai daya respon yang berbeda terhadap jumlah dan jenis pencemaran.
 3. Ikan mudah didapat dan mudah pula untuk diteliti.
 4. Ikan mampu mengakumulasikan logam pencemar (terutama pada hati)
- (Connell and Miller, 1995).

Ikan dapat menunjukkan reaksi terhadap perubahan fisik air maupun terhadap adanya senyawa pencemar yang terlarut dalam batas konsentrasi tertentu. Reaksi ini dapat ditunjukkan dalam percobaan di laboratorium, di mana terjadi perubahan aktivitas pernapasan yang besarnya perubahan diukur atas dasar irama membuka dan menutupnya rongga “Buccal” dan operkulum (Mark, 1981).

Insang merupakan jalan masuknya logam berat yang penting, sehingga dengan masuknya logam berat ke dalam insang dapat menyebabkan keracunan, karena bereaksinya kation tersebut dengan fraksi tertentu dari lendir insang. Kondisi ini menyebabkan proses metabolisme dari insang terganggu. Lendir yang berfungsi sebagai pelindung diproduksi lebih banyak sehingga terjadi penumpukan lendir.

Hal ini akan memperlambat ekskresi pada insang dan akhirnya menyebabkan kematian (Sudarmadi, 1993).

Pada penelitian ini ikan yang digunakan adalah ikan baronang atau yang lebih dikenal dengan ikan kiper oleh masyarakat di sekitar muara sungai Way Kuala, ikan ini mempunyai nama latin *Scatophagus argus*. Secara morfologi ikan kiper mempunyai panjang tubuh rata-rata antara 9-16 cm dengan volume lambung antara 1,6-3,5 ml, ikan ini berbentuk pipih dan sedikit lonjong dapat dilihat (Gambar 5) dan memiliki totol-totol hitam pada tubuhnya.



Gambar 1. Ikan Kiper (*Scatophagus argus*).
(Kuncoro, 2009)

Sistem klasifikasi ikan kiper

Kerajaan	: Animalia
Filum	: Chordata
Kelas	: Actinopterygii
Ordo	: Perciformes
Keluarga	: Scatophagidae
Genus	: <i>Scatophagus</i>
Spesies	: <i>Scatophagus argus</i>

Ikan kiper dapat hidup dengan baik di daerah tropis pada suhu antara 20-28°C, ikan ini juga dapat hidup pada perairan berkadar garam tinggi seperti muara sungai dan diantara mangrove. Pada saat muda ikan kiper hidup di muara sungai, dan ketika dewasa ikan ini akan bermigrasi ke laut terbuka dan pada saat bertelur ikan ini akan berada diterumbu karang. Ikan kiper ini memakan alga biru, serasah, phytoplankton, zooplankton, mikroalga, cacing, crustacean, serangga dan tumbuhan air (Kuncoro, 2009).

2. Krustasea

Hewan air yang termasuk dalam kelas krustasea baik yang hidup di air tawar maupun air laut selalu mencari makan di dasar air. Sifatnya yang detritivorus (pemakan sisa-sisa) inilah yang menyebabkan hewan ini cukup baik untuk indikator polusi logam berat. Kandungan logam dalam sedimen juga sangat berpengaruh terhadap bioakumulasi logam ini, karena krustasea selalu bergerak di dasar laut. Akumulasi juga sangat tergantung pada jenis logam dan spesies hewan. Pada lobster *Homarus americanus*, logam Cd terutama diakumulasi dalam kelenjar usus dan insang, tetapi pada *Callinectes sapidus*, Cd diakumulasi dalam insang. Pada udang *penaeus merguensis* laju akumulasi Cd dan Ni dalam daging, insang dan hepatopankreas terus naik sesuai konsentrasi Cd dan Ni dalam air. Proses mekanisme absorpsi, ekskresi, detoksikasi dan akumulasi menunjukkan bahwa hewan tingkat tinggi mempunyai kemampuan meregulasi logam dalam tubuhnya walaupun ada perubahan konsentrasi logam dalam air sekitarnya (Darmono, 1995).

3. Kerang

Jenis kerang baik jenis kecil yang disebut oyster maupun jenis besar yang disebut klam merupakan indikator yang baik dalam memonitor suatu pencemar lingkungan oleh logam. Hal tersebut disebabkan oleh sifatnya yang menetap dalam suatu habitat tertentu. Jenis kerang juga dapat dipakai memonitor konsentrasi logam terhadap kualitas air, faktor musim, temperatur, kadar garam, diet dan reproduksi. Kerang kecil (*Oyster Saccostraea*) mengabsorpsi Hg lebih besar daripada Cd, dan Cd lebih besar daripada Pb pada temperatur 20°C. Insang dari hewan tersebut mengakumulasi paling besar dibandingkan dengan jaringan lainnya (Denton *et al.*, 1981).

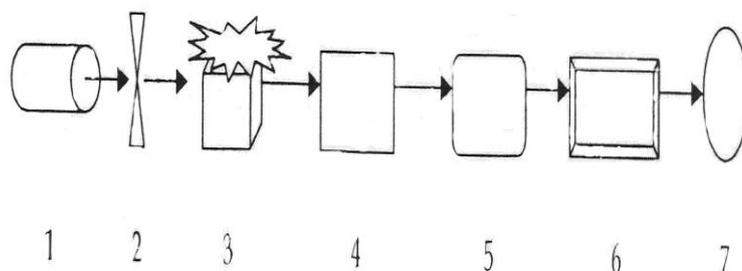
E. Spektrofotometri Serapan Atom (SSA)

1. Prinsip Dasar

Metode analisis dengan spektrofotometri serapan atom (Ellwel and Gidley, 1996) didasarkan pada penyerapan energi cahaya oleh atom-atom netral suatu unsur yang berada dalam keadaan gas. Penyerapan cahaya oleh atom bersifat karakteristik karena tiap atom hanya menyerap cahaya pada panjang gelombang tertentu yang energinya sesuai dengan energi yang diperlukan untuk transisi elektron-elektron dari atom yang bersangkutan ke tingkat yang lebih tinggi, sedangkan energi transisi untuk masing-masing unsur adalah khas.

Spektrum atom yang karakteristik untuk setiap unsur biasanya terdiri dari sejumlah garis-garis tertentu, diantaranya terdapat garis-garis. Panjang gelombang pada garis-garis resonansi inilah yang digunakan dalam pengukuran,

hal ini disebabkan karena kebanyakan atom-atom netral dihasilkan oleh alat atomisasi berada dalam keadaan dasar.



Gambar 2. Skema Instrumentasi Spektrofotometer Serapan Atom (Syahputra, 2004; Azis, 2007)

2. Analisis Kuantitatif

Pada dasarnya hubungan antara absorpsi atom dengan konsentrasi di dalam metode SSA dapat dinyatakan dengan hukum Lambert-Beer, yaitu secara matematika, persamaannya adalah sebagai berikut:

$$I = I_0 e^{-abc}$$

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = a \cdot b \cdot c$$

$$A = a \cdot b \cdot c$$

Keterangan:

I_0 : Interaksi Cahaya yang datang (mula-mula)

I : Interaksi cahaya yang ditransmisikan

a : Absorptivitas, yang besarnya sama untuk sistem atau larutan yang sama (g/L)

b : Panjang jalan cahaya atau tebalnya medium penyerap yang besarnya tetap untuk alat yang sama (cm)

c : Konsentrasi atom yang mengabsorpsi

A : absorbansi = $\log I_0/I$

Dari persamaan di atas, nilai absorbansi sebanding dengan konsentrasi untuk panjang jalan penyerapan pada panjang gelombang tertentu. Ada dua cara untuk mengetahui konsentrasi cuplikan yang telah diketahui nilai absorbansinya, yaitu (1) cara deret waktu dengan membandingkan nilai absorbansi terhadap kurva kalibrasi dari standar-standar yang diketahui, (2) cara penambahan standar dengan membandingkan konsentrasi dengan perpotongan grafik terhadap sumbu dengan konsentrasi dari data absorbansi.

3. Instrumentasi Spektrofotometer Serapan Atom (SSA)

Spektrofotometer Serapan atom memiliki komponen-komponen sebagai berikut (Slavin, 1987):

a. Sumber Sinar

Sumber radiasi Spektrofotometer Serapan Atom (SSA) adalah *Hollow Cathode Lamp* (HCL). Setiap pengukuran dengan SSA harus menggunakan *Hollow Cathode Lamp* khusus misalnya untuk menentukan konsentrasi tembaga dari suatu cuplikan, maka digunakan *Hollow Cathode* khusus untuk tembaga. *Hollow Cathode Lamp* akan memancarkan energi radiasi yang sesuai dengan energi yang diperlukan untuk transisi elektron atom.

Hollow Cathode Lamp terdiri dari katoda cekung yang silindris yang terbuat dari unsur yang sama dengan yang akan dianalisis dan anoda yang terbuat dari tungsten. Pemberian tegangan pada arus tertentu, logam mulai memijar

dan atom-atom logam katodanya akan teruapkan dengan pemercikan. Atom akan tereksitasi kemudian mengemisikan radiasi pada panjang gelombang tertentu. Sumber radiasi lain yang sering dipakai adalah "*Electrodless Discharge Lamp*" lampu ini mempunyai prinsip kerja hampir sama dengan *Hollow Cathode Lamp* (lampu katoda cekung), tetapi mempunyai *output* radiasi lebih tinggi dan biasanya digunakan untuk analisis unsur-unsur As dan Se.

b. Sumber atomisasi

Sumber atomisasi dibagi menjadi dua yaitu sistem nyala dan sistem tanpa nyala. Kebanyakan instrumen sumber atomisasinya adalah nyala dan sampel diintroduksi dalam bentuk larutan. Sampel masuk ke nyala dalam bentuk aerosol. Aerosol biasa dihasilkan oleh nebulizer (pengabut) yang dihubungkan ke nyala oleh ruang penyemprot (*Chamber spray*). Jenis nyala yang digunakan secara luas untuk pengukuran analitik adalah udara-asetilen dan nitrous oksida-asetilen. Dengan kedua jenis nyala ini, kondisi analisis yang sesuai untuk kebanyakan analit dapat ditentukan dengan menggunakan metode emisi, absorpsi dan juga fluoresensi.

- Nyala udara asetilen.

Biasanya menjadi pilihan untuk analisis menggunakan Spektrofotometer Serapan Atom (SSA). Temperatur nyalanya yang lebih rendah mendorong terbentuknya atom netral dan dengan nyala yang kaya bahan bakar pembentukan oksida dari banyak unsur dapat diminimalkan.

- Nitrous oksida-asetilen.

Biasanya digunakan untuk penentuan unsur-unsur yang mudah membentuk oksida dan sulit terurai. Hal ini disebabkan karena temperatur nyala yang dihasilkan relatif tinggi. Unsur-unsur tersebut adalah: Al, B, Mo, Si, So, Ti, V, dan W.

c. Monokromator

Monokromator merupakan alat yang berfungsi untuk memisahkan radiasi yang tidak diperlukan dari spektrum radiasi lain yang dihasilkan oleh *Hallow Cathode Lamp*.

d. Detektor

Detektor merupakan alat yang mengubah energi cahaya menjadi energi listrik, yang memberikan suatu isyarat listrik berhubungan dengan daya radiasi yang diserap oleh permukaan yang peka.

e. Sistem pengolah

Sistem pengolah berfungsi untuk mengolah kuat arus dari detektor menjadi besaran daya serap atom transmisi yang selanjutnya diubah menjadi data dalam sistem pembacaan.

f. Sistem pembacaan

Sistem pembacaan merupakan bagian yang menampilkan suatu angka atau gambar yang dapat dibaca oleh mata.

4. Gangguan-gangguan pada Spektrofotometer Serapan Atom (SSA)

Beberapa gangguan yang sering terjadi pada SSA adalah sebagai berikut

(Ismono, 1984):

a. Gangguan yang berasal dari matriks cuplikan

Gangguan ini mengakibatkan mengendapnya unsur-unsur yang dianalisis sehingga jumlah atom yang mencapai nyala lebih sedikit dari pada konsentrasi unsur yang bersangkutan dalam cuplikan. Jumlah atom yang mencapai nyala dipengaruhi oleh berbagai sifat fisik larutan, antara lain adalah; tegangan permukaan, berat jenis, tekanan uap pelarut. Untuk mengatasi gangguan ini maka perlu diusahakan agar sifat fisik larutan cuplikan sama dengan larutan standar.

b. Gangguan kimia

Gangguan ion disebabkan karena terhambatnya pembentukan atom-atom netral dari unsur yang dianalisa pada tingkat energi dasar, hal ini terjadi karena:

- 1) Pembentukan senyawa-senyawa yang bersifat refraktori seperti Ca-fosfat, fosfat, silikat dan oksida dari logam alkali tanah dan Mg.

Untuk mengatasi gangguan ini dapat dilakukan dengan berbagai cara, antara lain:

- Menggunakan nyala yang lebih tinggi suhunya, karena senyawa-senyawa refraktori dapat terurai pada suhu yang tinggi.
- Penambahan unsur penyangga kepada cuplikan yang akan dianalisis. Unsur penyangga ini misalnya Sr atau La yang akan mengikat gugus yang mengganggu (aluminat, fosfat, silikat dan sebagainya).

Sehingga unsur-unsur yang dianalisa dapat teratomisasi dengan sempurna meskipun di dalam nyala yang suhunya lebih rendah.

- Mengekstraksi unsur yang akan dianalisis, terutama cuplikan yang sangat kompleks.

2) Ionisasi atom-atom pada tingkat dasar

Ionisasi yang terjadi di dalam nyala ini akan mengganggu pengukuran absorbans atom-atom netral unsur yang akan dianalisis, karena ion suatu unsur mempunyai suatu spektrum serapan atom netral. Untuk mengurangi gangguan ini, suhu nyala yang digunakan harus serendah mungkin dimana atomisasi masih dapat berlangsung secara sempurna. Penambahan unsur lain yang mempunyai potensial lebih rendah daripada unsur yang dianalisis.

c. Gangguan oleh serapan bukan atom

Gangguan ini berarti bahwa penyerapan cahaya dari lampu katoda berongga dan berukuran oleh atom-atom netral melainkan oleh molekul-molekul, hal ini terutama akan terjadi apabila konsentrasi cuplikan tinggi dan juga bila suhu nyala kurang tinggi. Cara mengatasi gangguan ini yaitu dengan menggunakan nyala api yang suhunya lebih tinggi dan mempercepat konsentrasi molekuler dari larutan cuplikan.

F. Validasi Metode

Validasi metoda analisis adalah suatu tindakan penilaian terhadap parameter tertentu, berdasarkan percobaan laboratorium, untuk membuktikan bahwa

parameter tersebut memenuhi persyaratan untuk penggunaannya (Harmita, 2004).

Parameter validasi metode antara lain:

1. Limit Deteksi

Batas deteksi atau limit deteksi adalah jumlah terkecil analit dalam sampel yang dapat dideteksi yang masih memberikan respon signifikan. Batas deteksi dapat ditentukan dengan persamaan berikut:

$$Q = \frac{k \times S_b}{SI}$$

Keterangan :

Q : LOD (limit deteksi)

K : 3 (ketapan limit deteksi)

S_b : simpangan baku respon analitik dari blanko

SI : arah garis linier (kepekaan arah) dari kurva antar respon terhadap konsentrasi = *slope* (b pada persamaan garis $y = a + bx$) (Harmita, 2004).

2. Presisi (ketelitian)

Presisi merupakan ukuran derajat keterulangan dari metode analisis yang memberikan hasil yang sama pada beberapa perulangan, dinyatakan dengan simpangan baku relatif (RSD) dan simpangan baku (SD). Metode dengan presisi yang baik ditunjukkan dengan simpangan baku relatif (RSD) < 5 % (Christian, 1994). Simpangan baku (SD) dan simpangan baku relatif (RSD) dapat ditentukan dengan persamaan berikut:

$$SD = \sqrt{\frac{\sum(M - \bar{M})^2}{n - 1}}$$

Keterangan :

SD : Standar Deviasi (simpangan baku)

M : Konsentrasi hasil analisis

n : Jumlah pengulangan analisis

\bar{M} : konsentrasi rata-rata hasil analisis (Harmita, 2004).

3. Kecermatan (Akurasi)

Akurasi adalah suatu kedekatan kesesuaian antara hasil suatu pengukuran dan nilai benar dari kuantitas yang diukur atau suatu pengukuran posisi yaitu seberapa dekat hasil pengukuran dengan nilai benar yang diperkirakan. Kecermatan dinyatakan sebagai persen perolehan kembali (*Recovery*) analit yang ditambahkan. Persen perolehan kembali dapat ditentukan dengan persamaan berikut (AOAC, 1993):

$$\text{Persen perolehan kembali} = \frac{(C_F - C_A)}{C^*A} \times 100 \%$$

Keterangan :

C_F : konsentrasi total sampel yang diperoleh dari pengukuran

C_A : konsentrasi sampel sebenarnya

C^*A : konsentrasi analit yang ditambahkan