II. TINJAUAN PUSTAKA

A. Profil Kota Bandar Lampung

Kota Bandar Lampung terletak di Teluk Lampung bagian selatan dan ujung selatan pulau Sumatra. Kota ini memiliki posisi geografis yang sangat menguntungkan yaitu terletak pada posisi 20’ LS -5º 0’ LS dan 105º 28’ BT - 105º 37’ BT. Berdasarkan data Badan Pusat Statistik (BPS) tahun 2013, kota Bandar Lampung memiliki luas 169,21 km^2, terdiri dari 20 kecamatan dan 126 kelurahan/desa, dengan populasi penduduk 1.211.468 jiwa dan tingkat pertumbuhan mencapai 1,82% pertahunnya. Mata pencaharian sebagian besar penduduk kota ini di bidang jasa dan perdagangan. Dari seluruh desa tersebut, terdapat 12 desa pantai yang berada dalam 4 kecamatan yaitu : kecamatan Teluk Betung Selatan, kecamatan Teluk Betung Barat, kecamatan Teluk Betung Timur dan kecamatan Panjang.

Bandar Lampung merupakan ibukota Provinsi Lampung yang memiliki 3 pelabuhan besar yaitu : Pelabuhan Batubara Bukit Asam, pelelangan Ikan Lempasing dan Pelabuhan Panjang. Karena tempatnya yang cukup strategis yakni di wilayah Teluk Lampung hal tersebut membuat kota Bandar Lampung menjadi salah satu potensi kota yang menarik berbagai pihak untuk melakukan banyak

kegiatan seperti perekonomian, wisata, sosial politik dan industri. Tingginya kegiatan industri tersebut dapat menimbulkan banyak pencemaran yang akan merusak lingkungan apabila terdapat kesalahan dalam pengelolahan dan pengawasannya dan wilayah pesisir kota Bandar Lampung merupakan daerah yang rentan terhadap pencemaran yang berasal dari limbah domestik maupun limbah industri yang mengalir melalui sungai-sungai yang bermuara ke wilayah perairan Teluk Lampung.

B. Pelabuhan Panjang

Pelabuhan Panjang sebagai pelabuhan utama di Lampung berada di Jalan Yos Sudarso di kecamatan Panjang kota Bandar Lampung, pelabuhan ini mempunyai peran yang penting bagi perekonomian sehingga tuntutan akan jasa pelabuhan terus semakin meningkat. Berdasarkan data Badan Pusat Statistik (BPS) tahun 2012, dari aktivitas kepelabuhan, jumlah kunjungan kapal laut baik dari maupun ke Pelabuhan Panjang mengalami peningkatan, pada tahun 2010 berjumlah 2051 kunjungan kapal, dan pada tahun 2011 meningkat menjadi 2061 kunjungan kapal. Seiring dengan meningkatnya volume kunjungan kapal laut tersebut, volume eksport dari Lampung juga meningkat sebesar 2,05% naik menjadi 5.105.922 ton. Pesatnya pusat aktivitas yang ada di pelabuhan jika tidak dikontrol dengan penanganan yang serius akan menimbulkan dampak yang negatif bagi lingkungan. Salah satu dampak yang serius adalah terjadinya pencemaran lingkungan di wilayah perairan sekitar pelabuhan. Pelabuhan Panjang merupakan pelabuhan ekspor-impor bagi Lampung, Pelabuhan Panjang di kelolah oleh PT. Pelabuhan

Indonesia II (Persero). Selain itu juga pelabuhan ini dekat dengan wilayah perindustrian seperti industri kayu lapis, batu bara, semen, pertamina dan beberapa industri di sekitar sungai disekitar Pelabuhan Panjang seperti industri konstruksi (PT Darma Putra Konstruksi, PT Jaya Persada Konstruksi, PT Husada Baja), industri kimia (PT Golden Sari, PT Garuntang), industri pergudangan dan Petikemas (PT Inti Sentosa Alam Bahtera) yang banyak menyumbangkan limbah pencemaran pada perairan Pelabuhan Panjang yang mengakibatkan rusaknya lingkungan. Foto Pelabuhan Panjang yang merupakan suatu pelabuhan bongkar muat yang ada di Provinsi Lampung dapat dilihat pada Gambar 1.

Gambar 1. Pelabuhan Panjang (Anonim 1, 2013).

C. Pencemaran Pelabuhan Panjang

Aktivitas kegiatan kepelabuhan di Pelabuhan Panjang ternyata menimbulkan limbah yang sebagian besar belum optimal dikelola oleh pihak akan jasa kepelabuhan, saat ini tidak ada unit pengelolahan limbah di wilayah Pelabuhan Panjang. Hal ini menyebabkan sebagian limbah yang dihasilkan oleh aktivitas kepelabuhan dibuang ke perairan Teluk Lampung. Pencemaran perairan di wilayah pesisir telah menjadi isu utama yang dihadapi oleh pemerintah dan masyarakat di kota Bandar Lampung. Selain dari limbah buangan aktivitas Pelabuhan Panjang, terdapat sumber lain sebagai sumber pencemaran yang berasal dari limbah industri dan domestik yang mengalir melalui sungai-sungai yang bermuara ke laut di sepanjang pantai kota Bandar Lampung. Selain itu, sampah-sampah domestik diperkirakan juga berasal dari wilayah lain yang dibawa oleh arus laut dan terdampar di sepanjang pantai (Yudha, 2007). Berbagai macam pencemaran yang terjadi di sekitar pesisir pantai dan pelabuhan salah satunya adalah pencemaran logam berat. Pencemaran logam berat ini ditimbulkan oleh aktivitas yang ada di pelabuhan maupun lingkungan yang ada di sekitarnya seperti aktivitas kapal yang bersandar maupun aktivitas masyarakat (industri maupun rumah tangga) yang membuang limbahnya ke wilayah pesisir pantai di sekitar pelabuhan (Wiryawan dkk, 2002).

Mengingat sampai saat ini Bandar Lampung belum memiliki Instalasi Pengolahan Air Limbah (IPAL) terpadu, dimungkinkan bahwa limbah industri yang merupakan limbah B3 (Bahan Beracun Berbahaya) yang dihasilkan dari proses produksi dialirkan langsung ke pesisir pantai (Wiryawan dkk, 1999). Dapat

dipastikan bahan logam-logam berat ini bila masuk ke dalam ekosistem di sekitar perairan Pelabuhan Panjang akan dapat menimbulkan dampak yang sangat fatal, yakni baik pada manusia di sekitar wilayah tersebut maupun bagi biota yang ada.

D. Sedimen

Batuan sedimen adalah suatu batuan yang terbentuk dari hasil proses sedimentasi, baik secara mekanik maupun secara kimia dan organik. Proses sedimentasi sendiri adalah suatu proses pengendapan material yang di transport oleh media air, angin, es, atau gletser di suatu cekungan delta yang terdapat di mulut-mulut sungai.

Sedimen merupakan bahan atau partikel yang terdapat di permukaan bumi (di daratan ataupun lautan) yang telah mengalami proses pengangkutan dari satu tempat ke tempat lainnya. Air dan angin merupakan agen pengangkut yang utama. Sedimen akan mengeras (membatu) menjadi batuan sedimen. Faktor-faktor yang mengontrol terbentuknya sedimen adalah iklim, topografi, vegetasi dan juga susunan yang ada dari batuan. Sedangkan faktor yang mengontrol pengangkutan sedimen adalah air, angin, dan juga gaya gravitasi.

Logam berat dapat terakumulasi dalam lingkungan terutama ke dalam sedimen hal ini di pengaruhi oleh jenis sedimen, dimana kandungan logam berat pada lumpur, lumpur berpasir, berpasir (Korzeniewski dan Neugabieuer, 1991).

Sedimen di dasar laut berasal dari berbagai sumber materi yaitu (Ward dan Stanley, 2004) yaitu:

1. Sedimen *Lithogenous*, sedimen yang berasal dari erosi pantai dan material hasil erosi daerah *up land* dan berasal dari pelapukan (*weathering*) batuan dari daratan yang terbawa oleh aliran sungai (*fluvial transport*) dan angin (*Aeolian transport*) yang masuk ke lingkungan laut. Material ini dapat sampai ke dasar laut melalui proses mekanik, yaitu terbawa oleh arus sungai atau arus laut dan akan terendapkan jika energi tertransforkan telah melemah.
2. Sedimen *Hydrogenous*, yaitu sedimen yang terbentuk karena adanya reaksi kimia di dalam air laut dan membentuk partikel yang tidak larut dalam air laut sehingga akan tenggelam ke dasar laut, contoh dari sedimen jenis ini adalah magnetit, phosphorit dan glaukonit.
3. Sedimen *Biogenous*, yaitu sedimen yang berasal dari organisme laut yang telah mati dan terdiri dari serpihan cangkang (*shell*) yang mengandung Ca, Mg (*calcareous*) dan Si (*siliceous*).
4. Sedimen *Cosmogenous*, yaitu sedimen yang berasal dari berbagai sumber dan masuk ke laut melalui jalur media udara atau angin. Sedimen jenis ini dapat bersumber dari luar angkasa, aktifitas gunung api atau partikel darat yang terbawa angin.

Klasifikasi Partikel Sedimen menurut skala Wenworth dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Klasifikasi partikel sedimen menurut skala Wenworth

No.	Partikel	Ukuran Partikel	
		Mm	**Mm**
1.	*Boulder* (batuan)	>256	$>256x10^3$
2.	*Cobble* (batuan bulat)	64-256	$64x10^{3}$-$256x10^3$
3.	*Pebble* (batu kerikil)	4,0-64	4000-64000
4.	*Granule* (butiran)	2,0-4,0	2000-4000
5.	*Very coarse sand* (pasir sangat	1,0-2,0	1000-2000
6.	kasar)	0,5-1,0	500-1000
7.	*Coarse sand* (pasir kasar)	0,25-0,5	250-500
8.	*Medium sand* (pasir sedang)	0,125-0,25	125-250
9.	*Fine sand* (pasir halus)	0,0625-0,125	62,5-125
10.	*Very fine sand* (pasir sangat halus)	0,0039-0,0625	3,9-62,5
11.	*Silt* (Lumpur)	< 0,0039	< 3,9
	Clay (liat)		

(Buchanan, 1984).

E. Logam Berat

Logam adalah unsur alam yang dapat diperoleh dari laut, erosi batuan tambang, vulkanisme dan sebagainya (Clark, 1986). Logam berat adalah unsur-unsur kimia dengan densitas lebih besar dari 5g/cm^3, terletak disudut kanan bawah pada sistem periodik unsur, mempunyai afinitas yang tinggi terhadap S dan biasanya bernomor atom 22 sampai 92, dari periode 4 sampai 7. Sebagian dari logam berat bersifat esensial bagi organisme air untuk pertumbuhan dan perkembangan hidupnya, antara lain dalam proses enzimatik pada organisme akuatik. Menurut

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

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

Unsur logam berat menyebabkan masalah pencemaran dan toksisitas. Pencemaran yang dapat merusak lingkungan, biasanya berasal dari limbah yang sangat berbahaya dan memiliki toksisitas yang tinggi. Limbah industri merupakan salah satu sumber pencemaran logam berat yang potensial bagi perairan. Pembuangan limbah industri secara terus-menerus tidak hanya mencemari lingkungan perairan tetapi menyebabkan terkumpulnya logam berat dalam sedimen dan organisme perairan.

Logam berat meliputi: Antimony (Sb), Arsenik (As), Cadmium (Cd), Cobalt (Co), Chromium (Cr), Copper (Cu), Nikel (Ni), Lead (Pb), Mangan (Mn), Molybdenum (Mo), Scandium (Sc), Selenium (Se), Titanium (Ti), Tungsten (W), Vanadium (V), Zink (Zn). Besi (Fe), Nikel (Ni), Stronsium (Sr), Timah (Sn), Tungsten (W), Vanadium (V). Logam berat dapat terakumulasi dalam lingkungan terutama dalam sedimen karena dapat terikat dengan senyawa organik dan anorganik melalui proses adsorpsi dan pembentukan senyawa kompleks (Forstner *et al.*, 1978). Kandungan logam berat pada sedimen umumnya rendah pada musim kemarau dan tinggi pada musim penghujan. Penyebab tingginya kadar logam

berat dalam sedimen pada musim penghujan kemungkinan disebabkan oleh tingginya laju erosi pada permukaan tanah yang terbawa ke dalam badan sungai, sehingga sedimen dalam sungai yang diduga mengandung logam berat akan terbawa oleh arus sungai menuju muara dan pada akhirnya terjadi proses sedimentasi (Nammiinga *et al*., 1977).

1. Karakteristik Logam Cr dan Mn

a. Sifat Fisik dan Kimia Logam Cr

Logam kromium (Cr) pertama kali ditemukan oleh *Vauquelin* (1797). Umumnya logam di alam ditemukan dalam bentuk persenyawaan dengan unsur lain dan sangat jarang ditemukan dalam bentuk unsur tunggal. Logam kromium (Cr) di alam ditemukan dalam bentuk *chromite* ($FeO{\cdot}Cr_2O_3$). Sifat Fisik Logam Kromium (Cr) dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Sifat fisik logam Kromium (Cr)

Nomor atom	24
Densitas (g/cm^3)	13,11
Titik lebur (^0C)	1765
Titik didih (^0C)	1810
Kalor fusi (kJ/mol)	4,90
Kalor penguapan (kJ/mol)	190,5
Kapasitas panas pada 25^0C (J/mol.K)	21,650

(Anonim 2, 2010).

Kromium adalah logam yang berwarna putih, tak begitu liat, dan tak dapat ditempa. Logam kromium tidak dapat teroksidasi oleh udara yang lembab dan

proses pemanasan cairan. Logam kromium mudah larut dalam HCl, H_2SO_4, dan asam perklorat. Logam kromium (Cr) mempunyai tingkat oksidasi yang berbeda-beda, ion kromium yang telah membentuk senyawa, mempunyai sifat yang berbeda sesuai dengan tingkat oksidasinya.

Menurut Svehla (1999) dalam larutan air, kromium (Cr) membentuk tiga jenis ion yaitu :

1. Ion kromium(II) atau kromo (Cr^{2+})

   Ion kromium(II) memiliki bilangan oksidasi +2, bersifat tidak stabil karena merupakan zat pereduksi yang kuat dan dapat menguraikan air perlahan-lahan dengan membentuk hidrogen. Oksigen di udara akan mengoksidasi Cr^{2+} menjadi ion kromium(III), ion ini membentuk larutan yang bewarna biru. Senyawa yang terbentuk dari ion logam Cr^{2+} bersifat basa.

2. Ion kromium(III) atau kromi (Cr^{3+})

   Ion kromium(III) memiliki bilangan oksidasi +3 dan bersifat stabil. Dalam larutan, ion-ion ini bewarna hijau atau lembayung. Senyawa yang terbentuk dari ion logam Cr^{3+} bersifat amfoter.

3. Ion kromium(VI) atau kromat (CrO_4^{2-}) dan dikromat ($Cr_2O_7^{2--}$)

   Ion kromium(VI) memiliki bilangan oksidasi +6. Ion-ion kromat bewarna kuning sedangkan dikromat bewarna jingga. Senyawa yang terbentuk dari ion kromium(VI) bersifat asam. Ion-ion kromat dan dikromat merupakan zat pengoksidasi yang kuat sedangkan jika diasamkan, akan membentuk ion dikromat.

b. Sifat Fisik dan Kimia Logam Mn

Mangan adalah logam berwarna putih keabu-abuan. Mangan termasuk logam berat dan sangat rapuh tetapi mudah teroksidasi. Logam dan ion mangan bersifat paramagnetik. Hal ini dapat dilihat dari obital d yang terisi penuh pada konfigurasi elektron. Mangan ditemukan di alam dalam bentuk *pyrolusite* (MnO_2), *brounite* (Mn_2O_3), *housmannite* (Mn_3O_4), *mangganite* ($Mn_2O_3 \cdot H_2O$), *psilomelane* [$(BaH_2O)_2 \cdot Mn_5O_{10}$] dan *rhodochrosite* ($MnCO_3$). Sifat Fisik Logam Mangan (Mn) dapat dilihat pada Tabel 3.

Tabel 3. Sifat fisik logam Mangan (Mn)

Nomor atom	25
Densitas (g/cm^3)	7,21
Titik lebur (^0K)	1519
Titik didih (^0K)	2334
Kalor fusi (kJ/mol)	12,91
Kalor penguapan (kJ/mol)	221
Kapasitas panas pada 25 ^0C (J/mol.K)	26,32
Energi ionisasi (kJ/mol)	1,55
Jari-jari atom (pm)	140

(Anonim 3, 2010).

2. Sumber Pencemaran Logam Cr dan Mn

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 *et al*., 1995).

Penggunaan logam kromium dalam industri antara lain :

1. Logam kromium (Cr) digunakan sebagai pelapis baja atau logam. Kromium merupakan bahan paduan baja yang menyebabkan baja bersifat kuat dan keras.
2. Kromium (Cr) digunakan dalam industri penyamakan kulit. Senyawa $Cr(OH)SO_4$ bereaksi dengan kolagen menjadikan kulit bersifat liat, lentur dan tahan terhadap kerusakan biologis.
3. Logam kromium (Cr) dimanfaatkan sebagai bahan pelapis (*platting*) pada bermacam-macam peralatan, mulai dari peralatan rumah tangga sampai peralatan mobil. Bahan paduan steinless steel (campuran Cr dengan Ni) digunakan pada industri pembuatan alat dapur.
4. Senyawa CrO_3 yang berwarna coklat gelap, bersifat konduktor listrik yang tinggi dan bersifat magnetik, digunakan pada pita rekaman.
5. Senyawa Na_2CrO_7 sebagai oksidator dalam industri kimia.
6. Persenyawaan kromium (senyawa-senyawa kromat dan dikromat) dimanfaatkan dalam industri tekstil untuk pencelupan dan zat warna.

Penjualan produk atau bahan kimia yang mengandung kromium dan bahan bakar fosil menyebabkan terjadinya pembakaran ke udara, tanah, dan air. Partikel kromium ada di udara dalam waktu kurang dari 10 hari, kemudian akan menempel pada partikel tanah dan air dengan sedikit larut.

Penggunaan logam mangan dalam industri antara lain :

1. Mangan digunakan dalam industri besi dan baja. Mangan digunakan sebagai campuran pembuatan ferromangan (70 -80 % Mn), besi mangan (13 % Mn) dan manganin yaitu campuran antara tembaga, mangan dan nikel. Mangan digunakan untuk mencegah korosi pada pembuatan baja. Campuran logam *(Alloy)* yang mengandung mangan memiliki kekuatan magnetis yang banyak digunakan pada mesin jet dan turbin gas mesin/motor, sebagai bahan baja tahan-karat dan baja magnet.
2. Mangan digunakan sebagai bahan pembuat isolator.
3. Mangan digunakan untuk pembuatan baterai. Senyawa mangan dioksida (MnO_2) digunakan sebagai sel kering baterai.
4. Mangan digunakan untuk pewarnaan kaca dan dalam konsentrasi tinggi untuk pewarnaan batu permata.
5. Senyawa oksida mangan digunakan untuk pembuatan oksigen, klorin, dan pengeringan cat hitam. Senyawa permanganat adalah oksidator yang kuat dan digunakan dalam analisis kuantitatif dan pengobatan.

3. Toksisitas Logam Cr dan Mn

Pada umumnya logam berat yang terakumulasi pada sedimen tidak terlalu berbahaya bagi makhluk hidup di perairan, tetapi oleh adanya pengaruh kondisi akuatik yang bersifat dinamis seperti perubahan pH akan menyebabkan 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 mengkomsumsi organisme tersebut.

Sifat toksisitas logam berat dapat dikelompokkan menjadi 3 yaitu :

1. Toksisitas tinggi yang terdiri dari unsur-unsur Hg, Cd, Pb, Cu dan Zn
2. Toksisitas sedang terdiri dari unsur-unsur Cr, Ni dan Co
3. Toksisitas rendah terdiri dari unsur Mn dan Fe

(Connel dan Miller, 1995; Siaka, 1998).

a. Toksisitas Logam Cr

Kromium secara alami merupakan unsur esensial yang dibutuhkan oleh tubuh dan terdapat dalam hewan, tumbuhan maupun tanah. Kromium dapat berbentuk cairan, padatan maupun gas dan terdapat dialam dalam 3 jenis valensi yaitu kromium(0), kromium(III) dan kromium(VI). Kromium(III) merupakan unsur esensial yang dibutuhkan tubuh dalam reaksi enzimatis untuk metabolisme gula, protein dan lemak. Kromium(III) memiliki sifat toksisitas yang rendah dibandingkan dengan kromium(VI). Pada bahan makanan dan tumbuhan mobilitas krom relatif rendah dan diperkirakan konsumsi harian kromium pada manusia dibawah 100 μg, berasal dari makanan, sedangkan dari air dan udara dalam tingkat yang rendah. Kromium(VI) lebih mudah diserap oleh tubuh dibandingkan dengan kromium(III). Namun, setelah di dalam tubuh kromium(VI) segera mengalami reduksi menjadi kromium(III) (ATSDR, 2008).

Akumulasi kromium dalam tubuh manusia dapat mengakibatkan kerusakan dalam sistem organ tubuh. Efek toksisitas kromium (Cr) dapat merusak serta mengiritasi

hidung, paru-paru, lambung, dan usus. Mengkonsumsi makanan berbahan kromium dalam jumlah yang sangat besar, menyebabkan gangguan perut, bisul, kejang, ginjal, kerusakan hati, dan bahkan kematian (Pallar, 1994). DHHS *(The Department of Health and Human Services)*, IARC *(The International Agency for Reseach on Cancer)*, dan EPA *(Environmental Protection Agency)* menetapkan bahwa kromium (VI) merupakan komponen yang bersifat karsinogen bagi manusia. Pada pekerja yang terpapar langsung dengan kromium(VI) pada sistem inhalasi tubuh dapat menyebabkan kanker paru-paru. Kromium(VI) yang terdapat dalam air minum dapat menyebabkan tumor pada perut manusia dan hewan. Akumulasi kromium(VI) dalam jumlah 7,5 mg/L pada manusia menyebabkan toksisitas akut berupa kematian sedangkan bila terjadi akumulasi kromium(VI) pada dosis 0,57 mg/Kg perhari dapat menyebabkan kerusakan pada hati (ATSDR, 2008). Efek keracunan akibat kromium(VI) pernah terjadi di sungai Jinzhou China pada tahun 1987, yang menyebabkan kerusakan pada hati, gangguan perut serta kematian pada penduduk sekitar. Diketahui terjadi pencemaran air sungai akibat industri yang menyebabkan konsentrasi kromium(VI) dalam air sungai mencapai 20 mg/L (Zhang *et al.*, 1987).

Dalam ATSDR *(Agency for Toxic Substances and Disease Registry)* (2008) batas-batas konsentrasi kromium yang membahayakan bagi kesehatan manusia telah ditetapkan oleh beberapa lembaga antara lain :

1. EPA *(Environmental Protection Agency)* menetapkan batas maksimal konsentrasi kromium dalam air minum adalah 0,05 mg/L untuk konsumsi air minum selama 10 hari.

2. OSHA *(The Occupational Health and Safety Administration)* menetapkan batas maksimal bagi pekerja yang terpapar dengan kromium secara langsung adalah 0,005 mg/m^3 untuk kromium(VI) dan 0,5 mg/m^3 untuk kromium(III) dan 1 mg/m^3 untuk kromium(0) selama 8 jam kerja sehari dan 40 jam kerja selama 1 minggu.
3. FDA menetapkan batas maksimal konsentrasi maksimal kromium yang digunakan dalam botol air minum adalah 0,5 mg/L.

b. Toksisisitas Logam Mn

Akumulasi logam mangan secara terus-menerus dalam jangka waktu yang lama dapat mengakibatkan kerusakan pada sistem saraf pusat. Efek toksisitas logam mangan (Mn) antara lain gangguan kejiwaan, perlakuan kasar, kerusakan saraf, gejala kelainan otak serta tingkah laku yang tidak normal (Pallar, 1994). Mangan adalah kation logam yang memiliki karakteristik kimia serupa dengan besi. Mangan berada dalam bentuk manganous (Mn^{2+}) dan manganik (Mn^{4+}). Pada perairan dengan kondisi anaerob akibat dekomposisi bahan organik dengan kadar tinggi, Mn^{4+} pada senyawa mangan dioksida mengalami reduksi menjadi Mn^{2+} yang bersifat larut. Mangan merupakan nutrien yang esensial bagi tumbuhan dan hewan. Logam ini berperan dalam pertumbuhan dan proses metabolisme, serta merupakan salah satu komponen penting pada sistem enzim. Defisiensi mangan dapat mengakibatkan pertumbuhan terhambat, serta sistem saraf dan proses reproduksi terganggu (Effendi, 2003). Toksisitas mangan sudah dapat terlihat pada konsentrasi rendah. Berdasarkan Peraturan Pemerintah No. 82

Tahun 2000, diketahui bahwa konsentrasi mangan yang dianjurkan dalam air yang digunakan untuk memenuhi kebutuhan sehari-hari adalah kurang dari 0,5 mg/L.

Dalam ATSDR *(Agency for Toxic Substances and Disease Registry)* (2008) batas-batas konsentrasi mangan yang membahayakan bagi kesehatan manusia telah ditetapkan oleh beberapa lembaga antara lain :

1. EPA *(Environmental Protection Agency)* menetapkan batas maksimal konsentrasi mangan dalam air minum adalah kurang dari 0,1 mg/L.
2. OSHA *(The Occupational Health and Safety Administration)* menetapkan batas maksimal bagi pekerja yang terpapar dengan mangan secara langsung adalah 0,05 mg/m^3 selama 8 jam kerja sehari dan 40 jam kerja selama 1 minggu.

F. Spektrofotometri Serapan Atom (SSA)

1. Prinsip Dasar

Metode analisis dengan spektrofotometri serapan atom (Ellwel dan 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 di 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 resonansi di dalam metode ini. 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.

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:

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

$$\log\left(\frac{I_o}{I}\right) = a.b.c$$

$$A = a.b.c \quad \text{..... (1)}$$

Keterangan : I_o : Interaksi Cahaya yang datang (mula-mula)

I : Interaksi cahaya yang ditransmisikan

a : Absorpsotivitas, 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 = $\log I_o/I$

Dari persamaan (1), nilai absorbansi sebanding dengan konsentrasi untuk panjang jalan penyerapan dan panjang gelombang tertentu. Terdapat 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)

Spektrofotometri Serapan Atom (SSA) merupakan metode analisis yang digunakan untuk menentukan unsur-unsur di dalam suatu bahan dengan tingkat kepekaan, kecepatan, ketelitian, dan selektifitas tinggi yang dapat digunakan untuk menganalisis sampel dalam jumlah kecil dan zat konsentrasi rendah (Khopkar,1990). Foto instrumentasi spektrofotometri Serapan Atom (SSA) dapat dilihat pada Gambar 2.

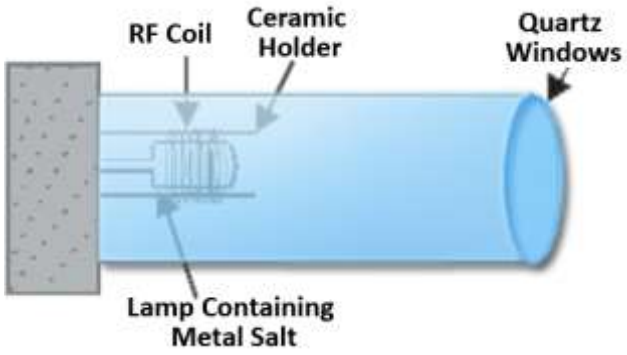
Gambar 2. Instrumentasi Spektrofotometer Serapan Atom (SSA) (Anonim 4, 2013).

Spektrofotometer Serapan atom memiliki komponen-komponen sebagai berikut :

a. Sumber Sinar

Sumber radiasi Spektofotometer Serapan Atom (SSA) adalah *Hallow Cathode Lamp* (HCL). Setiap pengukuran dengan SSA harus menggunakan *Hallow Cathode Lamp* khusus misalnya untuk menentukan konsentrasi tembaga dari suatu cuplikan, maka digunakan *Hallow Cathode* khusus untuk tembaga. *Hallow Cathode* akan memancarkan energi radiasi yang sesuai dengan energi yang diperlukan untuk transisi elektron atom. *Hallow Cathode Lamp* terdiri dari katoda cekung yang silindris yang terbuat dari unsur yang sama dengan yang akan di analisis dan anoda yang terbuat dari tungsten. Pada 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.

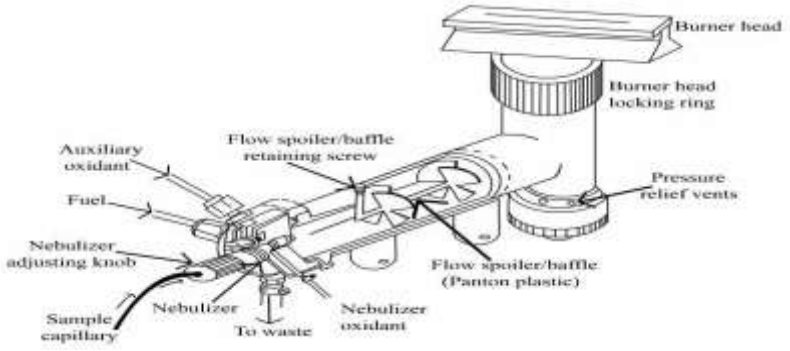
Sumber radiasi lain yang sering dipakai adalah ”*Electrodless Dischcarge Lamp*” lampu ini mempunyai prinsip kerja hampir sama dengan *Hallow Cathode Lamp* (lampu katoda cekung), tetapi mempunyai *output* radiasi lebih tinggi dan biasanya digunakan untuk analisis unsur-unsur As dan Se, karena lampu HCL untuk unsur-unsur ini mempunyai signal yang lemah dan tidak stabil yang bentuknya dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3. *Electrodless Dischcarge Lamp*

b. Sumber atomisasi

Sumber atomisasi dibagi menjadi dua yaitu sistem nyala dan sistem tanpa nyala. Kebanyakan instrumen sumber atomisasinya adalah nyala dan sampel diintroduksikan 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*). Foto sumber atomisasi dapat dilihat pada Gambar 4.



Gambar 4. Sumber atomisasi (Slavin, 1987).

Dalam analisis aas ada empat jenis nyala yang didasarkan pada sifat-sifat unsur karena dari keempat jenis nyala tersebut saling berbeda dalam suhu nyala juga

berbeda dalam daya perduksi, transmitans, dan sebagainya. Keempat nyala tersebut yaitu :

i. Nyala Udara-Asetilen

Untuk analisis aas yang paling sesuai dan paling umum digunakan adalah nyala udara asitilen. Akan tetapi unsur-unsur yang oksidanya mempunyai energi disosiasi tinggi tidak mungkin dianalisis dengan nyala ini karena pada suhu rendah akan menghasilkan sensitivitas yang rendah. Nyala udaraa-asitilen mempunyai transmitan rendah pada daerah panjang gelombang yang pendek (ultraviolet).

ii. Nyala N_2O-Asetilen

Suhu nyala ini sangat tinggi karena dinitrogen oksida mempunyai daya pereduksi yang kuat sehingga N_2o asiltilen dapat digunakan untuk analisis yang unsur-unsurnya sulit diuraikan atau sulit dianalisis dengan nyala lain. Jika unsur-unsur yang seuai dengan nyala udara-sitilen dilakukan analisis dengan nyala ini maka asensitivitasnya akan menurun, hal ini disebabkan oleh jumlah atom dalam keadaan terekitasi bertambah sedangkan atom-atom dalam keadaan dasar menurun dan jumlah atom-atom yang terurai akan terionisasi lebih lanjut oleh kenaikan suhu.

iii. Nyala Udara-Hidrogen

Nyala ini mempunyai transmitan yang baik pada daerah panjang gelombang pendek yaitu unuk analisis spektrum pada daerah 230 nm. Nyala udara ini efektif untuk analisis unsur Pb, Cd, Sn, dan Zn selain sesuai nyala ini mempunyai sensitivitas yang tinggi dengan unsur diatas. Tetapi nyala ini

lebih rendah sedikit daripada nyala udara-asitilen sehingga cendrung lebih banyak mengakibatkan interfernsi.

iv. Nyala Argon-Hidrogen

Nyala ini mempunyai transmitan yang lebih baik daripada nyala udara-hidrgen pada daerah panjang gelombang pendek, nyala ini sesuai untuk analisis unsur As (192,7 nm) dan Se (196 nm). Akan tetapi karena suhu nyala yang sangat rendah memungkinkan adanya interferensi yang besar.

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

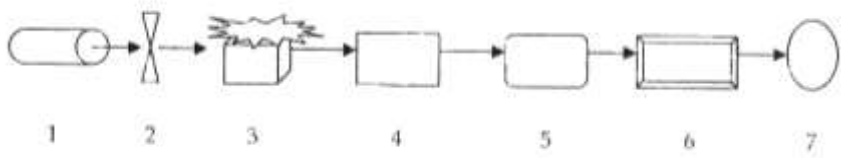
Detektor merupakan alat yang mengubah energi cahaya menjadi energi listrik, yang memberikan suatu isyarat listrik berhubungan dengan daya radiasi yang diserap oleh permukaan yang peka.

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. Skema Instrumentasi Spektrofotometer Serapan Atom dapat dilihat pada Gambar 5.



Gambar 5. Skema instrumentasi Spektrofotometer Serapan Atom (Azis, 2007

Keterangan :
1. Sumber Sinar
2. Pemilah*(Chopper)*
3. Nyala
4. Monokromator
5. Detektor
6. Amplifier
7. Meter atau *recorder*

G. Validasi Metode

Validasi metode analisis adalah suatu tindakan penilaian terhadap parameter tertentu, berdasarkan percobaan laboratorium, untuk membuktikan bahwa parameter tersebut memenuhi persyaratan untuk penggunaannya. 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 rumus :

$$Q = \frac{k \text{ x } Sb}{SI}$$

Keterangan : Q : LOD (limit deteksi)

K : 3

Sb : 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)

2. Presisi (ketelitian)

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

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

Keterangan : SD : Standar Deviasi (simpangan baku)

x : Konsentrasi hasil analisis

n : Jumlah pengulangan analisis

$\bar{x}$: Konsentrasi rata-rata hasil analisis

$$\%RSD = \frac{SD}{\bar{x}} \times 100\%$$

Keterangan : RSD : Relatif standar deviasi

$\bar{x}$: Konsentrasi rata-rata hasil analisis

SD : Standar deviasi

3. Akurasi (Kecermatan)

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. Akurasi dinyatakan sebagai persen perolehan kembali (*recovery*) analit yang ditambahkan. Persen perolehan kembali dapat ditentukan dengan persamaan berikut (AOAC, 1993)

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

Keterangan : C_F : Konsentrasi total sampel yang diperoleh dari pengukuran

C_A : Konsentrasi sampel sebenarnya

C_A^* : Konsentrasi analit yang ditambahkan

4. Linieritas

Lineritas merupakan suatu metode ukuran seberapa baik kurva kalibrasi yang menghubungkan antara respon (y) dengan konsentrasi (x). Lineritas dapat diukur dengan melakukan pengukuran tunggal pada konsentrasi yang berbeda-beda selanjutnya diproses dengan metode kuadrat terkecil, untuk selanjutnya dapat ditentukan nilai kemiringan (slop), intersep, dan koefisien korelasinya.