## SPESIASI DAN BIOAVAILABILITAS LOGAM BERAT Cu DAN Zn DALAM TANAH PERTANIAN ORGANIK DI DAERAH BEDUGUL

Tri Rahayu, I Made Siaka, dan Ida Ayu Gede Widihati

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Udayana, Bukit Jimbaran, Bali Email: trirahayu137@gmail.com

#### **ABSTRAK**

Penelitian tentang spesiasi dan bioavailabilitas logam berat Cu dan Zn dalam tanah pertanian organik di Daerah bedugul telah dilakukan. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui kandungan logam total serta spesiasi dan bioavailabilitas logam Cu dan Zn dalam tanah pertanian organik yang berusia 5 dan 4 tahun di daerah Bedugul. Kandungan logam total dilakukan secara digesti dengan campuran HNO3 dan HCl (3:1) dalam *ultrasonic bath* dan pemanasan dengan *hotplate*. Spesiasi dan bioavailabilitas Cu dan Zn dilakukan dengan metode SET (*Sequential Extraction Technique*). Kandungan logam Cu dan Zn total dalam sampel dianalisis dengan menggunakan Spektrofotometer Serapan Atom (AAS) dengan metode kurva kalibrasi.

Konsentrasi logam total pada lahan berusia 5 dan 4 tahun yaitu 41,8808-49,1060 mg/kg dan 22,8544-41,6616 mg/kg untuk Cu dan 62,9273-73,3729 mg/kg dan 58,0970-73,9987 mg/kg untuk Zn. Spesiasi logam Cu dalam tanah pertanian organik berusia 5 dan 4 tahun adalah sebagai berikut fraksi bioavailabel (EFLE) berkisar antara 6-17% dan 3-14%, fraksi Fe/Mn oksida dan organik (berpotensi bioavailabel) berkisar antara 9-37% dan 6-24%, dan fraksi *resistant* berkisar antara 21-53% dan 41-69%. Spesiasi logam Zn dalam tanah pertanian organik berusia 5 dan 4 tahun yaitu fraksi bioavailabel (EFLE) berkisar antara 6-9% dan 7-10%, fraksi Fe/Mn oksida dan organik (berpotensi bioavailabel) berkisar antara 15-22% dan 11-25%, dan fraksi silikat (non bioavailabel) berkisar antara 46-58% dan 40-53%.

Kata kunci: Spesiasi, bioavailabilitas, Cu, Zn, tanah organic

#### **ABSTRACT**

A research on heavy metal speciation and bioavailability of Cu and Zn in soil of organic agriculture in Bedugul area has been carried out. This study aimed to determine the total metal content, speciation, and bioavailability of Cu and Zn in the soil of organic agriculture aged 5 and 4 years in Bedugul area. The total metal content was performed by the used of a digestion method with a mixture of  $HNO_3$  and HCl (3:1) in the ultrasonic bath and followed by heating on the hotplate. Speciation and bioavailability of Cu and Zn was conducted using SET (Sequential Extraction Technique). The content of Cu and Zn in the total sample was analyzed using the Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS) with a calibration curve method.

The total metal concentrations of Cu in the organic agricultural land of aged 5 and 4 years and were 41.8808-49.1060 mg/kg and 22.8544-41.6616 mg/kg whereas the concentrations of Zn in the organic agricultural land of aged 5 and 4 years were 62.9273-73.3729 mg/kg and 58.0970-73.9987 mg/kg respectively. The speciation of Cu obtained in in the organic agricultural land of aged 5 and 4 years was ranged from 6-17% and 3-14% in the EFLE fraction, from 9 to 37% and 6 to 24% in the Fe/Mn oxides fraction, and ranged from 27 to 53% and 41 to 69% in the resistant fraction (non bioavailable). The Zn speciation found in the organic agricultural land of aged 5 and 4 years was ranged from 6 to 9% and 7 to 10% the EFLE fraction (bioavailable), from 15 to 22% and 11 to 25% in the Fe/Mn oxides and organic (potentially bioavailable) fractions and ranged from 46 to58% and 40 to 53% in the silicate fraction (non bioavailable).

Keywords: speciation, bioavailability, Cu, Zn, organic soil

#### **PENDAHULUAN**

Daerah Bedugul merupakan daerah pertanian sentral holtikultural yang salah satunya menghasilkan sayur dan buah-buahan organik yang dijual ke pasar-pasar tradisional dan supermarket. Pertanian organik merupakan sistem pertanaman yang menggunakan teknologi tradisioanal yaitu memanfaatkan daur ulang secara hayati dengan bantuan mikroorganisme tanah. memanfaatkan limbah Pertanian organik peternakan, limbah pertanaman, dan limbahlimbah organik lainnya untuk dijadikan sebagai pupuk. Pemberian pupuk organik yang berasal dari kotoran hewan ternak secara berlebihan dan tidak terkontrol dapat menyebabkan tingginya residu pupuk dalam tanah, selain itu juga meningkatkan kandungan logam essensial yang terdapat dalam tanah seperti logam Cu dan Zn. Seiring dengan meningkatnya kandungan logam berat yang terdapat dalam tanah, maka bioavailabilitas logam berat yang terdapat dalam tanah tersebut juga akan meningkat. Meningkatnya bioavailabilitas logam berat dalam tanah dapat menyebabkan makhluk hidup disekitarnya terutama tanaman akan tercemar logam berat tersebut (Widaningrum, et al, 2007).

Dalam tanah logam berat memiliki berbagai bentuk, yaitu logam yang bersifat labil sehingga ,udah lepas ke lingkungan dan diserap oleh organisme serta logam yang berikatan dengan karbonat. Logamyang mudah lepas ke lingkungan disebut juga logam yang bersifat bioavailabel (logam berat yang langsung tersedia untuk hayati). Logam berat dalam tanah juga dapat berikatan dengan Fe/Mn oksida dalam bentuk tereduksi (reducible), logam yang berikatan dengan bahan organik dan sulfida di lingkungan perairan menghasilkan bentuk yang mudah teroksidasi (oxidisable), logam yang berikatan kuat dengan struktur kristal pada tanah merupakan bentuk residual atau *resistant*. Spesies merupakan keterikatan senyawa logam dengan komponen geokimia tanah, sedangkan spesiasi merupakan proses identifikasi serta kuantifikasi berbagai spesies, fase, dan bentuk yang berada di suatu media (Yu et al, 2010).

Berdasarkan penelitian dari Parmiko, 2014 menyatakan bahwa pada lahan pertanian di Daerah

Bedugul terdapat kandungan logam berat Cu dan Zn dalam tanah sawah pada lapisan 0-20 cm berada dalam pencemaran sedang yaitu berkisar antara 39-49 mg/kg untuk logam Cu dan 123-137 mg/kg untuk logam Zn. Pencemaran tanah pertanian organik perlu diteliti lebih lanjut supaya dapat diketahui tanaman yang terdapat dalam tanah tersebut sudah tercemar logam berat atau belum. Begitu juga, logam berat yang terdapat dalam tanah tersebut dapat tersedia untuk tanaman (bioavailabel) atau tetap terikat kuat dalam komponen tanah sebagai spesies non bioavailabel. Oleh karena itu, diperlukan penelitian terhadap tanah yang sudah dikatagorikan sebagai tanah pertanian organik yang dimanfaatkan untuk menanam tanaman umur pendek seperti sayursayuran, seperti tanah pertanian organik yang ada di daerah Bedugul.

#### MATERI DAN METODE

#### Bahan

Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah sampel tanah dari lahan pertanian organik di daerah Bedugul,  $HNO_3$  (p.a),  $ZnSO_4.7H_2O$ ,  $CuSO_4.5H_2O$ , HCl (p.a),  $CH_3COOH$  (p.a),  $NH_2OH.HCl$ ,  $H_2O_2$ ,  $CH_3COONH_4$ , dan aquades.

#### Peralatan

Alat-alat yang digunakan padapenelitian ini adalah labu ukur, pipet volume, pipet tetes, gelas ukur, gelas beaker, Erlenmeyer, botol semprot, *shaker*, kertas saring, oven, kaca arloji, ayakan 63 µm, sendok plastic, kantong plastik, penangas air, pemanas air (*hotplate*), neraca analitik, *ultrasonic bath*, dan *Atomic Absorption Spektrofotometer* (AAS).

## Cara Kerja

#### Pengambilan sampel

Sampel tanah diambil secara acak pada 3 petak lahan pertanian organik di daerah Bedugul yaitu lahan yang berusia 5 dan 4 tahun. Sampel tanah diambil kira-kira sebanyak 500 g pada permukaan dengan kedalaman 0-20 cm dengan menggunakan sendok plastik. Sampel tanah kemudian dimasukkan ke dalam kantong plastik

dan segera dibawa ke laboratorium untuk analisis lebih lanjut.

## Preparasi sampel

Sampel tanah yang telah terkumpul, dikeringkan terlebih dahulu dalam oven pada suhu tidak lebih dari 60°C untuk mendapatkan berat konstan. sampel tanah selanjutnya diayak dengan ayakan 63 µm, selanjutnya disimpan dalam botol kering untuk analisis lebih lanjut.

# Penentuan konsentrasi logam Cu dan Zn total dalam sampel tanah

Ditimbang sebanyak 1 gram sampel tanah, kemudian dimasukkan ke dalam gelas beaker dan ditambahkan 10 mL *reverse aquaregia* yaitu campuran HNO<sub>3</sub>: HCL (3:1). Kemudian campuran didigesti menggunakan *ultrasonic bath* pada suhu 60° C selama 45 menit, dilanjutkan dengan pemanasan menggunakan*hotplate* pada suhu 140° C selama 45 menit. Filtrat hasil penyaringan diencerkan kemudian diukur dengan Spektroskopi Serapan Atom (AAS) (Siaka, *etal.*, 2006)

## Ekstraksi bertahap

### Ekstraksi Tahap I (Fraksi EFLE)

Sampel tanah sebanyak 1 gram dimasukkan ke dalam tabung ekstraksi kemudian ditambahkan 40 mL CH<sub>3</sub>COOH 0,1 M. Campuran kemudian digojog selama 2 jam, dilanjutkan dengansentrifugasi dengan kecepatan 4000 rpm selama 10 menit. Fraksi cair diencerkan dengan aquades kemudian diukur dengan menggunakan AAS. Residu yang dihasilkan digunakan untuk ekstraksi tahap berikutnya.

## Ekstraksi Tahap II (Fraksi Mn/FeOksida)

Residu fraksi I selanjutnya ditambah 40 mL NH<sub>2</sub>OH.HCl 0,1M dan untuk mengatur tingkat keasaman pada pH 2 ditambahkan HNO<sub>3</sub>. Campuran kemudian digojog selama 2 jam, dilanjtkan dengan sentrifugasi dengan kecepatan 4000 rpm selama 10 menit. Fraksi cair diencerkan dengan aquades kemudian diukur dengan menggunakan AAS. Residu yang dihasilkan digunakan untuk ekstraksi tahap berikutnya.

# <u>Ekstraksi Tahap III (Fraksi Organik dan</u> Sulfida)

Residu fraksi II ditambah 10 mL  $H_2O_2$  8,8 M, kemudian didiamkan selama 1 jam pada suhu ruang dan sesekali dikocok. Selanjutnya campuran dipanaskan dalam penangas air selama 1 jam pada suhu 85° C. Kemudian ditambah 10 mL larutan  $H_2O_2$  dan dipanaskan kembali dalam penangas air

selama 1 jam pada suhu  $85^{\circ}$  C. Campuran kemudian didinginkan dan ditambah 20~mL CH $_3$ COONH $_4$ 1 M . Campuran ditambahkan HNO $_3$  untuk mengatur tingkat keasaman pada pH 2. Kemudian digojog selama 2 jam dan disentrifugasi dengan kecepatan 4000~rpm selama 10~menit. Fraksi cair diencerkan dengan aquades kemudian diukur dengan menggunakan AAS. Residu yang dihasilkan digunakan untuk ekstraksi tahap berikutnya.

## Ekstraksi tahap IV (Fraksi Resistant)

Residu fraksi III dicuci dengan 10 mL aquades dan ditambahkan 10 mL reverse aquaregia. Campuran sampel kemudian didigesti dengan ultrasonic bath pada suhu 60°C selama 45 menit dan dipanaskan pada hotplate pada suhu 140°C selama 45 menit. Selanjutnya campuran disentrifugasi dengan kecepatan 4000 rpm selama 10 menit. Fraksi cair diencerkan kemudian diukur dengan menggunakan AAS.

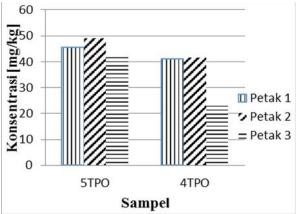
#### HASIL DAN PEMBAHASAN

## Konsentrasi Logam Cu dan Zn Total dalam Sampel Tanah Pertanian Organik

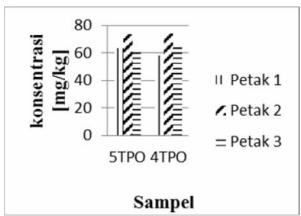
Penelitian tentang konsentrasi logam Cu dan Zn total pada tanah pertanian organik dengan tahun aplikasi 5 dan 4 tahun disajikan pada Gambar 1 dan 2. Pada gambar tersebut menunjukkan bahwa kandungan logam Cu dan Zn cukup bervariasi yaitu berkisar antara 41,8808-49,1060 mg/kg dan 62,9273-73,3729 mg/kg pada lahan berusia 5 tahun (TPO 5)dan 22,8544-41,6616 mg/kg dan 58,0970-73,9987 mg/kg pada lahan berusia 4 tahun (TPO 4). Berdasarkan hasil yang diperoleh, kandungan logam Cu dan Zn pada semua sampel tanah pertanian organik masih dikategorikan pada tingkat pencemaran sedang yaitu 25-27 mg/kg untuk logam Cu dan untuk logam Zn 50-250 mg/kg (Rosmarkam dan Yuwono, 2002).

Tingginya kandungan logam Cu pada tanah pertanian organik berusia 5 tahun tersebut mungkin disebabkan karena pada satu tahun pertama pada lahan tersebut diaplikasikan kombinasi antara pupuk anorganik dan organik dengan proporsi lebih tinggi pupuk anorganiknya. Meningkatnya kandungan logam Cu dan Zn dalam tanah mungkin disebabkan karena pemberian

pupuk dan pertisida organik yang berlebihan dan tidak terkontrol, sehingga meningkatkan residu Cu dan Zn dalam tanah.



Gambar 1. Konsentrasi Logam Cu Total



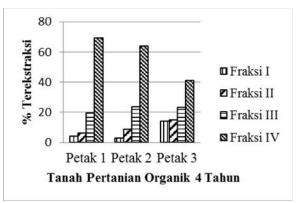
Gambar 2. Konsentrasi Logam Zn Total

## Penentuan Spesiasi dan Bioavailabilitas Logam Cu dan Zn Dalam Tanah

Metode ekstraksi bertahap digunakan dalam penentuan spesiasi dan bioavailabilitas logam Cu dan Zn dalam tanah pertanian organik. Dalam metode ini logam akan dipisahkan berdasarkan fraksinya yaitu fraksi I atau EFLE (bioavailabel), fraksi II atau Fe/Mn oksida atau hidroksida (tereduksi asam), fraksi III atau organik (fraksi yang dapat tereduksi), dan fraksi IV atau residu (resistant).

Persentase logam Cu dalam tanah pertanian organik yang berusia 5 dan 4 tahun dapat dilihat pada Gambar 3 dan 4. Dari gambar tersebut dapat dilihat bahwa pada lahan yang berusia 5 dan 4 tahun didominasi oleh fraksi residu (silikat),

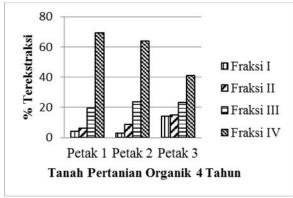
kecuali pada lahan pertanian berusia 5 tahun pada petak 1 didominasi oleh fraksi organik. Persentase bioavailabilitas logam Cu (fraksi EFLE) pada lahan berusia 5 dan 4 tahun berkisar anatara 6-17% dan 3-14%. Logam Cu yang yang terikat pada fraksi EFLE menunjukkan bahwa logam dalam tanah tersebut mudah terionisasi dan akan mudah lepas dalam bentuk ion atau logam, dan mudah dipertukarkan, sehingga akan lebih mudah diserap oleh hayati dan dapat menyebabkan kerusakan pada tanaman. Fraksi Fe/Mn oksida atau hidroksida berkisar antara 9-18% pada lahan berusia 5 tahun dan 6-15% pada lahan berusia 4 tahun. Logam yang terikat pada fraksi ini akan mudah lepas ketika direduksi oleh asam pada keadaan tertentu. Fraksi organik berkisar antara 16-37% dan 19-24%. Logam pada fraksi ini banyak berikatan dengan materi organik atau sulfida yang terdapat dalam tanah, logam ini akan dilepaskan ke permukaan tanah dengan kondisi teroksidasi. Fraksi residu berkisar antara 27-53% dan 41-69%. Fraksi residu atau non bioavailabel merupakan fraksi yang terikat kuat pada komponen tanah (mineral silikat).



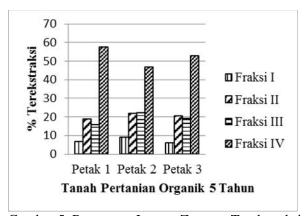
Gambar 3. Persentase Logam Cu yang Terekstraksi pada Tanah yang Berusia 5 Tahun

Persentase logam Zn dalam tanah pertanian organik berusia 5 tahun dan 4 dituniukkan pada Gambar 5 dan 6. Pada gambar tersebut dapat dilihat bahwa lahan tersebut didominasi oleh fraksi residu. Fraksi residu pada lahan berusia 5 dan 4 tahun berkisar antara 46-58% dan 40-53%, kemudian fraksi Fe/Mn oksida atau 18-22% hidroksida sebesar dan 20-25%, selanjutnya fraksi organik berkisar antara 15-22%

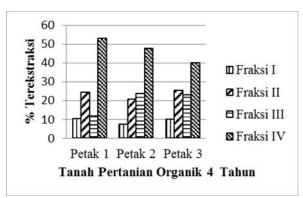
untuk lahan yang berusia 5 tahun dan 11-24% untuk lahan yang berusia 4 tahun, dan fraksi bioavailabel (EFLE) berkisar antara 6-9% dan 7-10%.



Gambar 4. Konsentrasi Logam Zn Total



Gambar 5. Persentase Logam Zn yang Terekstraksi pada Tanah Berusia 5 Tahun



Gambar 6. Persentase Logam Zn yang Terekstraksi pada Tanah Berusia 4 Tahun

#### SIMPULAN DAN SARAN

### Simpulan

Sampel tanah pertanian organik di daerah Bedugul dengan tahun aplikasi 5 dan 4 tahun memiliki konsentrasi logam Cu total berkisar antara 41,8808-49,1060 mg/kg dan 22,8544-41,6616 mg/kg, sedangkan untuk logam Zn berkisar antara 62,9273-73,3729 mg/kg pada tanah usia 5 tahun dan 58,0970-73,9987 mg/kg pada tanah berusia 4 tahun. Spesiasi logam Cu dalam tanah pertanian organik berusia 5 dan 4 tahun adalah sebagai berikut fraksi bioavabel (EFLE) berkisar antara 6-17% dan 3-14%, fraksi Fe/Mn oksida dan organik (berpotensi bioavailabel) berkisar antara 9-37% dan 6-24%, dan fraksi resistant sebesar 27-53% dan 41-69%. Spesiasi logam Zn dalam tanah pertanian organik berusia 5 dan 4 tahun adalah sebagai fraksi biovailabel (EFLE) berkisar antara 6-9% dan 7-10%, fraksi Fe/Mn oksida dan organik (berpotensi biovailabel) berkisar antara 15-22% dan 11-25%, fraksi resistant sebesar 46-58% dan 40-53%.

#### Saran

Perlu dilakukan penelitian mengenai pengaruh bioavailabilitas logam berat Pb dan Cd pada tanah pertanian organik di Daerah Bedugul ke makhluk hidup sekitarnya seperti tanaman, selain itu juga perlu dilakukannya penelitian lebih lanjut mengenai perbandingan kandungan logam Cu dan Zn dalam tanah pertanian organik dan tanah pertanian anorganik di Daerah Bedugul.

#### **UCAPAN TERIMA KASIH**

Terimakasih penulis ucapkan kepada Bapak I Ketut Runca pemilik lahan pertanian organik di Daerah Bedugul yang telah bersedia memberikan tanahnya untuk dijadikan sampel dalam penelitian ini, Bapak dan Ibulaboran di Laboratorium Bahan Pangan Fakultas Teknologi Pertanian, dan Laboratoriu Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahan AlamUniversitas Udayana yang telah membantu penelitian sehingga tulisan ini dapat terselesaikan.

#### DAFTAR PUSTAKA

- Davidson, Christine, M., Duncan, A.L., Littlejohn, M., Urea, A.L., and Garden, L.M., A Critical Evaluation of the Three-Stage BCR Sequential Extraction Procedure to Assess the Potential Mobility and Toxicity of Heavy Metals in Industrially-Contaminated Land, *Elsevier Science B.V*: 45-55
- Meda Parmiko, I P., Siaka, I M., dan Suarya, P., 2014, Kandungan Logam Cu dan Zn Dalam Tanah dan Pupuk Serta Bioavailabilitasnya dalam Tanah Pertanian di Daerah Bedugul, *Journal of Chemistry*, 8 (1): 91-98
- Rosmarkam, A. dan Yuwono, N. W., 2002, *Ilmu Kesuburan Tanah*, Kanisius, Yogyakarta
- Siaka, M., Owens, C. M., and Birch, G. F., 2006, Evaluation of Some Digestion Methods for

- the Determination of Heavy Metals in Sediment Samples by Flame-AAS, <a href="http://193.146.160.29/gtb/sod/usu/\$UBUG/repositorio/10321028Siaka.pdf">http://193.146.160.29/gtb/sod/usu/\$UBUG/repositorio/10321028Siaka.pdf</a>, diakses pada 20 November 2013
- Widaningrum, Miskiyah, dan Suismo, 2007,
  Bahaya Kontaminasi Logam Berat Dalam
  Sayuran dan alternatif Pencegahan
  Cemarannya, Balai Besar Penelitian dan
  Pengembangan Pasca Panen Pertama,
  Buletin Teknologi Pertanian Pertama
- Yu, X., Yana, Y., and Wang, W., 2011, The Distribution and Speciation of Trace Metal in Surface Sediment from the Pearl River Estuary and the Daya Bay, Southern China, *Marine Pollution Bulletin*, 60: 1364-1371