

## PENGARUH VARIASI pH DAN ION KLORIDA TERHADAP KONSTANTA STABILITAS KONDISIONAL KOMPLEKS MERKURI ANORGANIK DI SUNGAI CIKANIKI, JAWA BARAT

Awalina\* & Senny Sunanisari\*

### ABSTRAK

*Studi tentang konstanta stabilitas kondisional ( $K_{cond}$ ) senyawa kompleks merkuri (Hg) anorganik sangat penting untuk dilakukan karena hasil disosiasi senyawa Hg akan menambah bioavailabilitasnya di perairan. Peningkatan bioavailabilitas Hg di perairan berpotensi memicu terjadinya proses biomagnifikasi, sementara itu telaah tentang hal ini masih jarang dilakukan. Tujuan penelitian ini adalah untuk melihat pengaruh variasi pH perairan dan ion klorida (sebagai ligan anorganik pengkompleks Hg) terhadap nilai  $K_{cond}$  di perairan Sungai Cikaniki, Jawa Barat yang merupakan daerah penambangan emas. Pengambilan contoh air dilakukan delapan kali pada tahun 2006-2008 pada empat lokasi pengambilan contoh dari segmen sungai paling hulu menuju ke bagian hilir, berturut-turut dari S. Cikaniki hulu sebagai situs rujukan (reference site), Cisarua, Curug Bitung dan Lukut. Determinasi nilai  $K_{cond}$  di laboratorium dilakukan dengan metode Competing Ligand Exchange-Solvent Solvent Extraction (CLE-SSE). Nilai  $K_{cond}$  kemudian dikorelasikan dengan variasi nilai pH dan konsentrasi ion klorida pada setiap lokasi pengambilan contoh. Ternyata, di situs rujukan menunjukkan karakteristik pola hubungan yang berbeda dibandingkan ketiga lokasi lainnya, dimana nilai  $K_{cond}$  berbanding lurus terhadap variasi pH ( $r^2 = 0.988$ ) sementara di lokasi lainnya semakin ke hilir hubungannya justru berbanding terbalik dengan hubungan yang makin menguat (kisaran  $r^2 = 0.245-0.830$ ).*

**Kata kunci:** Konstanta stabilitas, anorganik kompleks merkuri

### ABSTRACT

**EFFECT OF pH AND CHLORIDE VARIATIONS ON THE CONDITIONAL STABILITY CONSTANTS OF INORGANIC MERCURY COMPLEX IN CIKANIKI RIVER, BOGOR.** *Study on the conditional stability constant ( $K_{cond}$ ) of inorganic mercury (Hg) complex is very important to be conducted because dissociation of mercury compounds can increase the bioavailability of mercury in the aquatic environment. Studies on this subject are still not many found, however, the ascending of bioavailability of mercury in waters could be potential to trigger biomagnification process. The objective of this study was to see the effect of pH variation and chloride ion content (as inorganic complexing ligand to bind Hg) on the  $K_{cond}$  values in Cikaniki River where affected by the activity of traditional gold mining. Surface water samplings were done eight times in 2006-2008 at four sampling sites from the upsteram to the downstream of the river which respectively were Cikaniki Hulu (as reference site), Cisarua, Curug Bitung and Lukut.  $K_{cond}$  determination in laboratory was performed by using Competing Ligand Exchange-Solvent Solvent Extraction (CLE-SSE) method.  $K_{cond}$  values then correlated to the pH and chloride ion concentrstions variations at each sampling site. Apparently, the reference site exhibited different characteristics relation pattern compared to other locations. The  $K_{cond}$  values in the reference site were positively correlated to pH ( $r^2 = 0.988$ ) while in the other locations further downstream, the  $K_{cond}$  values were inversely correlated to pH with  $r^2$  gradually increasing from 0.245 to 0.830.*

**Key words:** Constants stability, inorganic mercury complex

\* Staf Peneliti Puslit Limnologi-LIPI

## PENDAHULUAN

Sungai Cikaniki merupakan salah satu anak Sungai Cisadane (berlokasi di Kabupaten Bogor), Jawa Barat yang ditengarai menerima masukan antropogenik merkuri (Hg) secara intensif dan cukup signifikan akibat aktifitas penambangan emas tradisional yang menggunakan Hg dalam proses ekstraksinya. Air buangan pencucian bijih tersebut dibuang langsung ke perairan sungai sehingga berpotensi menimbulkan pencemaran. Beberapa penelitian relevan dengan kasus ini telah banyak dilakukan, misalnya Yustiawati *et al.* (2006) melaporkan bahwa konsentrasi total Hg di perairan Sungai Cikaniki mencapai 2 µg/L. Hal ini layak untuk diwaspadai karena menurut Wiener (2000) batas maximum *contaminant level* Hg di perairan umum adalah 0,002 mg/L atau 2 µg/L. Peningkatan masukan Hg dalam suatu perairan berpotensi besar memicu terjadinya proses biomagnifikasi yang mengancam kesehatan manusia (Manahan, 2001).

Karakteristik terkait bioavailabilitas seperti halnya sifat biogeokimia suatu unsur di perairan secara alamiah sangat dipengaruhi oleh spesiasi kimianya. Spesiasi Hg<sup>2+</sup> sebagai bentuk paling stabil di alam akan segera terkomplekskan dengan berbagai gugus ligan baik organik maupun anorganik. Interaksi seperti ini penting untuk mengontrol solubilitas, mobilitas, dan bioavailabilitas ion Hg<sup>2+</sup>. Kompleksasi Hg<sup>2+</sup> dengan materi organik akan meningkatkan solubilitasnya dan mungkin akan memudahkan perpindahan Hg dari lingkungan terrestrial ke lingkungan akuatik (Santschi, 1998; Buffle, 1990; Santschi *et al.*, 1997; Han & Gill, 2005; Han *et al.*, 2006). Meskipun senyawa kompleks Hg anorganik (misalnya dengan ion klorida) hanya berkisar 10% dari seluruh kompleks Hg yang ada di alam, namun tetap harus diperhitungkan mengingat lebih mudahnya bentuk ini terdisosiasi dibandingkan dengan kompleks Hg organik. Hasil disosiasi

kompleks Hg anorganik akan meningkatkan bioavailabilitasnya sehingga akan membahayakan kehidupan biota akuatik yang mengkonsumsinya (Buffle, 1990; Santschi *et al.*, 1997; Santschi, 1998; Manahan, 2001, dan Han *et al.*, 2006).

Metode untuk menentukan kompleksasi Hg masih sangat terbatas dibandingkan untuk logam lainnya. Kendalanya adalah bahwa metode baku voltametrik tidak dapat digunakan karena menggunakan elektroda berbahan Hg. Sedangkan metode voltametrik lain yang sederhana, batas deteksinya tidak mampu untuk mendeterminasi Hg yang rendah di perairan alami. Meskipun demikian Wu *et al.* (1997) dan Lamborg *et al.* (2003) telah menggunakan elektroda cakram emas dan voltametrik analog menggunakan SnCl<sub>2</sub> sebagai pereduksi yang mampu mengatasi permasalahan tersebut. Metode lainnya yang dapat digunakan adalah metode *Competitive Ligan Exchange-Solvent Solvent Extraction (CLE-SSE)* yang telah dikembangkan oleh Han & Gill (2005). Metode CLE-SSE terbukti sangat efektif untuk menentukan besaran konstanta stabilitas kondisional ( $K_{cond}$ ) dalam penelitian oleh Han *et al.* (2006). Di sini,  $K_{cond}$  (dinotasikan sebagai  $K_{HgL}$ ) dihitung menggunakan konsentrasi Hg bebas ( $[Hg^{2+}]$ ), konsentrasi *ligan* alami yang tidak terikat oleh Hg (yaitu  $[L]$ ) dan konsentrasi kompleks HgL ( $[HgL]$ ). Dimana perhitungan yang dilakukan berdasar pada persamaan (1) dan (2) sebagai berikut :

$$K_{cond} = \frac{[HgL]}{[Hg^{2+}][L]} \text{ persamaan (1)}$$

$$[L'] = i_c - [HgL] \text{ persamaan (2)}$$

Prosedur ini berdasarkan sederetan penambahan sejumlah tertentu Hg<sup>2+</sup> anorganik dan ekstraksi air –Toluene menggunakan ion klorida alami sebagai ligan pengkompetisi ataupun ion klorida yang ditambahkan sesuai kebutuhan

penelitian. Total konsentrasi Hg dalam CLE dinyatakan sebagai:

$$[Hg]_t = [Hg^{2+}]_a + [HgCl_2^0]_a + [HgCl_2^0]_o + [HgCl_3^-]_a + [HgCl_4^{2-}]_a + [HgL]_o + [HgL]_a \quad \text{persamaan (3)}$$

Dimana  $V_o$  adalah volume fasa organik dan  $V_a$  adalah volume fasa cair. Distribusi senyawa  $HgCl_3^-$  dan  $HgCl_4^{2-}$  terhadap fasa organik dapat diabaikan karena fasa-fasa ini *hydrophilic* pada rasio air /toluene 10:1 (Benoit *et al.*, 2001).

Spesies netral  $Hg(OH)_2^0$  dan  $Hg(OH)Cl^0$  adalah dua spesies penting dalam larutan hanya jika kandungan klorida rendah dan pH-nya tinggi (> 8). Dengan cara penambahan ion klorida terhadap contoh bersalinitas rendah disertai dengan penambahan larutan buffer dalam ekstraksi pada  $pH < 7.5$ , keberadaan spesies ini dalam larutan tidak disertakan dalam persamaan 3. Konsentrasi Hg dalam fasa cair ( $[Hg]_a$ ) diasumsikan sebagai jumlah dari  $[HgCl_3^-]_a$ ,  $[HgCl_4^{2-}]_a$ , dan  $[HgCl_2^0]_a$ . Konsentrasi  $[Hg^{2+}]_a$  dan  $[HgL]_a$  dapat diabaikan karena konsentrasi mereka rendah.

$$[Hg]_a \approx [HgCl_3^-]_a + [HgCl_4^{2-}]_a + [HgCl_2^0]_a \quad \text{persamaan (4)}$$

Konsentrasi  $Hg^{2+}$ ,  $[Hg^{2+}]_a$  diperoleh secara eksperimental menggunakan konstanta stabilitas untuk  $HgCl_n$  ( $n = 2, 3, \text{ dan } 4$ ) dan konsentrasi klorida sebagai berikut:

$$[Hg^{2+}]_a = [Hg]_a / \beta_2 [Cl^-]_a^2 + \beta_3 [Cl^-]_a^3 + \beta_4 [Cl^-]_a^4 \quad \text{persamaan (5)}$$

Konstanta stabilitas untuk  $HgCl_n$  ( $\beta_2 = 10^{14.0}$ ,  $\beta_3 = 10^{15.0}$ , dan  $\beta_4 = 10^{15.6}$  diperoleh dari National Institute of Standards and Technology (NIST) database (Han & Gill, 2005 dan 2006).

Setelah konsentrasi  $Hg^{2+}$  diketahui, maka  $HgCl_2^0$  dalam fasa organik dapat dihitung dari koefisien distribusi ( $K_d$ ) untuk  $HgCl_2^0$  dan  $[HgCl_2^0]_a$

$$[HgCl_2^0]_a = \beta_2 [Hg^{2+}]_a [Cl^-]_a^2 \quad \text{persamaan (6)}$$

$$[HgCl_2^0]_o = K_d [HgCl_2^0]_a \quad \text{persamaan (7)}$$

Penyederhanaan persamaan 4 menghasilkan persamaan berikut

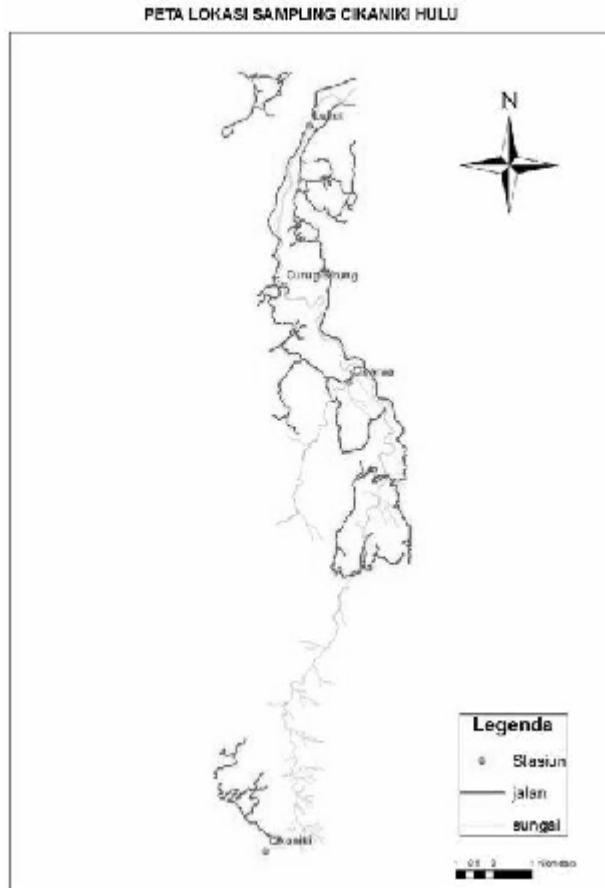
$$[HgL] = [Hg]_t - [Hg]_a - [HgCl_2^0]_a \quad \text{persamaan (8)}$$

Konsentrasi dan konstanta stabilitas kondisional untuk ligan natural dapat dihitung dengan menggunakan persamaan isotherm Langmuir atau van den Berg/Ruzic plot (persamaan 9 di bawah ini).

$$\frac{[L]_o [L]_t}{[HgL]} = \frac{[L]_o [L]_t}{[L]_t} + \frac{1}{K_{cond} [L]_t} \quad \text{persamaan(9)}$$

## BAHAN DAN METODE

Pengambilan contoh air permukaan dari perairan Sungai Cikiniki dilakukan pada empat lokasi, berturut-turut dari arah hulu ke hilir yaitu Cikaniki hulu sebagai situs rujukan (*reference site*), Cisarua, Curug Bitung, dan Lukut (Gambar 1). Kegiatan penelitian dilakukan selama tiga tahun, yaitu perlakuan 1 (Tahun 2006), perlakuan 2 (Tahun 2007) dan perlakuan 3 (Tahun 2008).



Gambar 1. Lokasi Pengambilan Contoh Air

Perlakuan 1 dan 2 lebih menekankan kepada aspek eksperimentasi laboratorium yang berguna untuk prediksi potensi terbentuknya suatu kompleks Hg anorganik, yaitu bila kandungan Hg dalam orde nM dan orde M dengan konsentrasi ion klorida yang agak tinggi. Alasan lain, dengan aplikasi metode CLE-SSE ini adalah lebih kepada aspek teknis dimana pada perlakuan 1 pengukuran berbasis pada instrument *Cold Vapour Atomic absorption Spectrophotometry (CVAAS) Merkury Analyzer Accessory (Model 180-0450)* yang dihubungkan dengan unit utama dari *Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS) Hitachi Z-6100* dengan batas deteksi Hg pada kisaran mg/L atau mM. Pada perlakuan 2 digunakan CVAAS Hiranuma HG310 *merkury analyzer* yang mampu

mendeteksi sampai pada orde nano gram/L atau batas deteksi alat sebesar 1 nano gram/L. Pereduksi contoh pada kedua jenis instrument berupa larutan  $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  10% yang digunakan untuk mengkuantifikasi Hg.

Kandungan Hg dalam reagensia yang digunakan diverifikasi dengan mengukur kadarnya dalam *Laboratory Reagent Blank (LRB)*. Deret baku dibuat dengan cara pengenceran larutan stok Hg 1000 mg/L menjadi beberapa kelompok *working solutions* sesuai dengan masing-masing perlakuan. Semua bahan kimia termasuk reagensia pendigesti berasal dari produk Merck (Germany). Variasi pH terhadap tiap kelompok perlakuan dilakukan sebagaimana pada Tabel 1.

Tabel 1. Variasi pH pada Masing-masing Kelompok Perlakuan.

<b>Variasi nilai pH, konsentrasi Hg dan ion klorida pada treatment 1</b>				
Penambahan ion Klorida	0.36 M	Kisaran konsentrasi Hg (mg/L):0;0.6;1.2;1.8;2.4;3.0 *)		
	pH			
	Cikaniki Hulu	Cisarua	Curug Bitung	Lukut
May-06	6.73	6.78	6.95	6.89
Jul-06	6.68	6.67	6.75	6.48
Sep-06	6.60	6.51	6.74	6.72
<b>Variasi nilai pH, konsentrasi Hg dan ion klorida pada treatment 2</b>				
Penambahan ion Klorida	0.36 M	Kisaran konsentrasi Hg (ng/L): 0;3.0;6.0;9.0;12;15 *)		
	pH			
	Cikaniki Hulu	Cisarua	Curug Bitung	Lukut
May-06	7.80	6.38	6.53	6.33
Mar-07	6.53	7.30	7.73	7.91
May-07	7.70	7.30	7.73	7.91
Aug-07	7.70			
<b>Variasi nilai pH, konsentrasi Hg dan ion klorida pada treatment 3</b>				
Kisaran konsentrasi Hg ( $\mu\text{g/L}$ ): 0.0;2.0;4.0;8.0;16.0*)				
Tiada penambahan ion Klorida (hanya dengan konsentrasi alamiah $1.22\text{E-}07\text{ M}$ )				
	pH			
	Cikaniki Hulu	Cisarua	Curug Bitung	Lukut
Mar-08	7.80	6.38	6.53	6.33
Mar-08	6.53	7.30	7.73	7.91
Mar-08	7.70	7.30	7.73	7.91
*) nilai nilai ini harus dikonversi menjadi M (mol/L) terlebih dulu dalam kalkulasi dengan metoda CLE-SSE yang berbasis pada persamaan Langmuir isotherm (van den Berg-Ruzic plot)				

Pengaturan nilai pH dilakukan dengan instrumen pH meter *benchtop* 744-Metrohm sebelum melalui tahap ekstraksi dalam corong pisah. Toluene digunakan sebagai pelarut fasa organik dalam proses ekstraksi. Titrasi Hg dilakukan dengan cara penambahan  $\text{Hg}^{2+}$  anorganik ke dalam sederetan corong pisah dengan kisaran konsentrasi tertentu (Tabel 1). Dalam setiap corong pisah berisi: 50 mL larutan contoh lalu ditambahkan berturut turut larutan buffer pH 7, larutan *competing ligan*, larutan  $\text{Hg}^{2+}_{\text{total}}$  setelah masing masing ditambahi 5 mL toluene. Campuran dibiarkan setimbang selama 20~24 jam dengan pengocokan berselang (*intermittent shaking*). Setelah tahap pengocokan yang keras dilakukan, fasa air diambil dari setiap corong pisah. Aliquot sebanyak 25 mL

kemudian diasamkan untuk didigesti pada *autoclave* selama 30 menit pada  $121^{\circ}\text{C}$  15Psi (Csuros & Csuros, 2002; Smoley, 1992) kemudian direduksi dengan penambahan larutan  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  10 % sebanyak 10 mL sebelum dilakukan pengukuran  $\text{Hg}^{2+}$  dengan instrumen. Khusus untuk perlakuan 3, digunakan toluene 5 mL, dan contoh air permukaan (50 mL). Buffer pH 7 tidak ditambahkan karena pH akan disesuaikan dengan variasi pH5, pH 7, dan pH 7,5.

Aplikasi metode CLE-SSE dengan variasi penambahan kandungan total Hg dalam kisaran mg/L atau M (perlakuan 1), nano gram/L atau nM (perlakuan 2), dan  $\mu\text{g/L}$  atau  $\mu\text{M}$  (perlakuan 3) (Tabel 1). Hal ini memungkinkan untuk memperkirakan kemungkinan terjadinya kompleksasi Hg

dengan ion klorida pada kisaran Hg di perairan mulai dari tingkat nano Molar (nM),  $\mu$ Molar ( $\mu$ M), dan Molar (M).

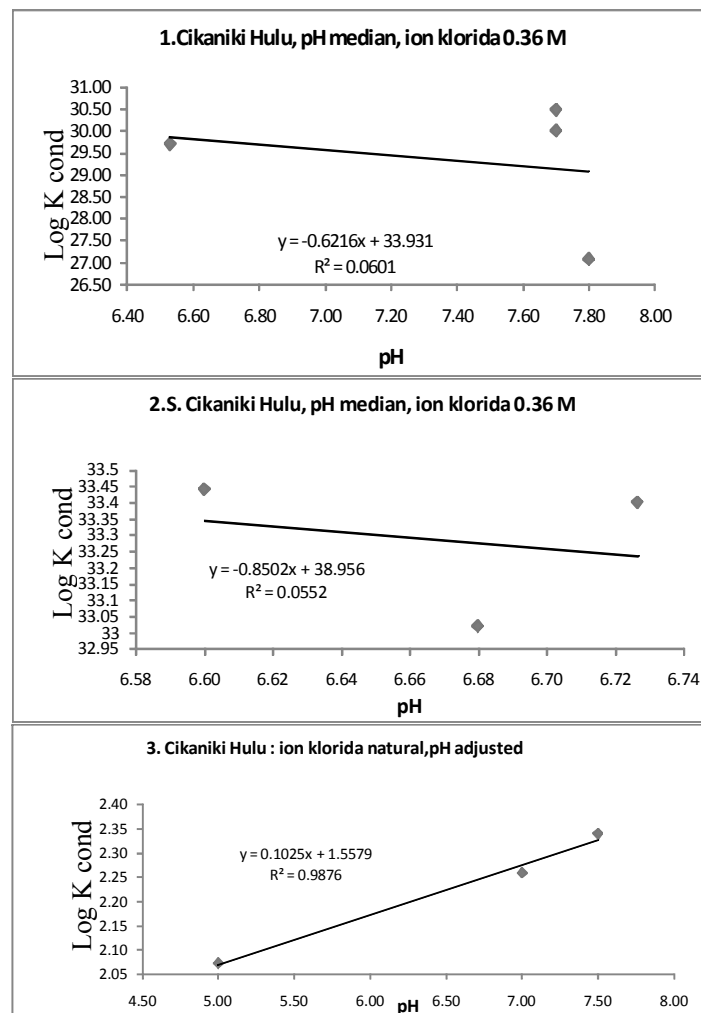
Variasi kandungan ion klorida sebagai sumber ligan pengkompleks disesuaikan secara buatan dengan penambahan 0,36M KCl (perlakuan 1; 2) sampai pada taraf hanya mengandalkan pasokan secara alamiah terkandung di Cikaniki (perlakuan 3), yang diatur sedemikian rupa sehingga mendekati kondisi di lapangan.

Pada perlakuan 3, proses digesti sama dengan perlakuan 2 dengan sedikit modifikasi dalam hal volume contoh dan reagensia. Reagensianya (diperkecil)

disesuaikan dengan batas deteksi alat yang lebih sensitif dibandingkan alat yang telah digunakan pada perlakuan 1.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil akhir dari eksperimen variasi nilai pH pada perlakuan 1 dan 2 menunjukkan adanya hubungan  $K_{cond}$  terhadap pH yang cenderung berbanding terbalik meskipun korelasinya sangat lemah (nilai  $r^2 < 0,1$ ). Pada perlakuan 3 korelasi antara kedua besaran tersebut sangat linear dengan korelasi yang sangat kuat (dengan  $r^2 = 0,9876$ ) (Gambar 2).



Keterangan: 1) Perlakuan 1; 2) Perlakuan 2); 3) Perlakuan 3

Gambar 2. Hubungan  $\text{Log } K_{cond}$  Terhadap pH di Cikaniki Hulu.

Pada perlakuan 1, kisaran konsentrasi Hg dibuat dalam ordo M (0; 3E-06; 6E-06; 9E-06; 12E-06; 15E-06, bila dinyakan dalam  $\mu\text{M}$  berturut-turut menjadi: 0;3;6;9;12;15). Kisaran konsentrasi Hg seperti ini dimaksudkan sebagai representasi jika misalnya input kandungan Hg beberapa kali lebih besar dari konsentrasi Hg yang biasa terdapat di perairan. Penambahan ion klorida sebagai sumber ligan pengkompleks ditetapkan pada 0,36 M (Han & Gill, 2005). Menurut Han & Gill (2005) pada perairan bersalinitas rendah bila hanya mengandalkan penggunaan ligan pengkompleks alamiah akan mengurangi kekuatan kompetisi antar ligan. Dalam penelitian inipun juga membuktikan bahwa kekuatan kompetisi antar ligan menjadi melemah seperti yang terlihat pada perlakuan 3.

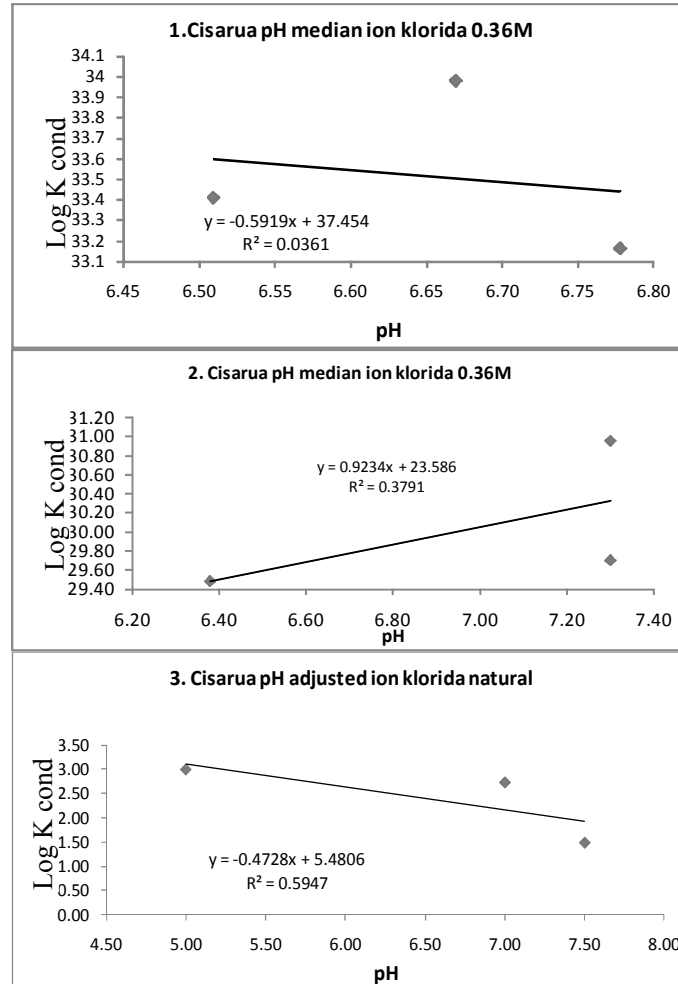
Ordo kisaran konsentrasi Hg ternyata sangat berperan dalam menentukan besaran nilai  $\log K_{\text{cond}}$ , hal ini dapat dilihat dari perbandingan nilai  $\log K_{\text{cond}}$  pada September 2006 dimana kisaran konsentrasi dalam ordo  $\mu\text{M}$  pada pH 6,6 nilai  $\log K_{\text{cond}}$  sebesar 33,4. Bila dibandingkan terhadap data pada Maret 2007 (dalam ordo kisaran konsentrasi nM) dimana nilai  $\log K_{\text{cond}}$  hanya 29,70 pada nilai pH 6,53. Pada nilai pH yang hampir berdekatan ini maka terlihat bahwa perbedaan nilai  $\log K_{\text{cond}}$  sampai tiga magnitude atau 1000 kali lebih besar pada nilai  $K_{\text{cond}}$  (Gambar 2).

Pada perlakuan 3 yang dibuat sesuai dengan kisaran Hg alamiah di perairan Sungai Cikaniki serta pH pada nilai 5; 7,0 dan 7,5, sebagai representasi perubahan pH yang disesuaikan dengan karakteristik sungai dekat dengan areal pertambangan dan pemukiman, ternyata menunjukkan kisaran nilai  $\log K_{\text{cond}}$  rendah. Tampaknya hal ini disebabkan oleh konsentrasi ligan

pengkompleks (ion khlorida) alamiah yang sangat rendah yaitu hanya 1.22 E-07 M (Gambar 6). Pada kondisi alami seperti ini, dengan menurunnya nilai pH maka nilai  $\log K_{\text{cond}}$  juga cenderung menurun.

Berdasarkan data yang diperoleh dari stasiun Cisarua (Gambar 3), pada perlakuan 1 menunjukkan kecenderungan hubungan berbanding terbalik antara  $K_{\text{cond}}$  dan pH meskipun hubungannya relatif rendah ( $r^2 = 0,036$ ). Pada perlakuan 2 menunjukkan hubungan berbanding lurus antar kedua besaran tersebut dengan korelasi yang sedang ( $r^2 = 0,3791$ ). Hal tersebut tampaknya terkait dengan kisaran nilai  $\log K_{\text{cond}}$  di Cisarua (33,16-33,98) yang sedikit lebih tinggi dibandingkan dengan  $K_{\text{cond}}$  di Cikaniki hulu (33,02-33,44). Di stasiun Cisarua, kisaran nilai  $\log K_{\text{cond}}$  pada perlakuan 2 menurun meskipun nilai pH sedikit meningkat. Tampaknya hal ini dipengaruhi oleh ordo kisaran konsentrasi Hg dan nilai median pH untuk lokasi ini (6,38-7,30) yang sedikit lebih rendah bila dibandingkan Cikaniki hulu (6,53-7,80). Sebaliknya dalam hal kandungan alamiah ion khlorida, lokasi Cisarua justru lebih tinggi (4,64E-07 sampai 8,47E-07 M) dibandingkan dengan lokasi Cikaniki hulu (4,7E-07 sampai 6,0E-06 M) (lihat Gambar 6).

Pada perlakuan 3, fenomena pada lokasi Cisarua justru menunjukkan kecenderungan kebalikan dengan lokasi Cikaniki hulu yaitu penurunan nilai  $\log K_{\text{cond}}$  dengan semakin agak basanya kondisi pH. Kondisi ini tampaknya berhubungan dengan peningkatan konsentrasi alamiah ligan pengkompleks (ion khlorida) yang lebih tinggi di lokasi Cisarua (2,68E-07 M) dibandingkan dengan lokasi Cikaniki Hulu (1,22 E-07M) (lihat Gambar 6).



Keterangan: 1) Perlakuan 1; 2) Perlakuan 2); 3) Perlakuan 3  
Gambar 3. Hubungan log K<sub>cond</sub> Terhadap pH di Cisarua.

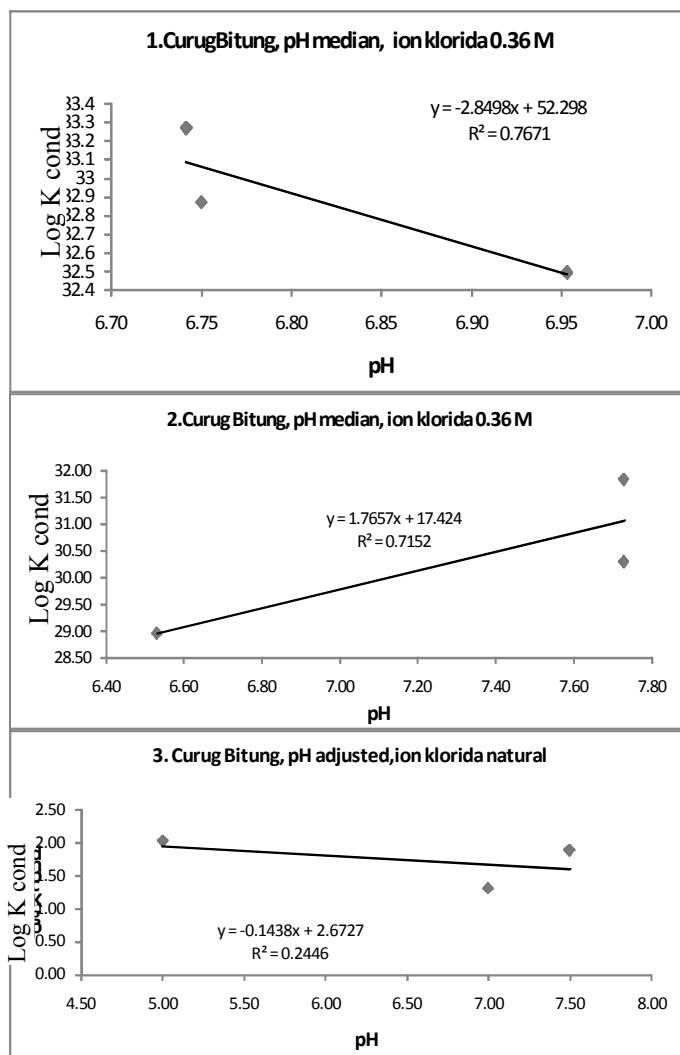
Di lokasi Curug Bitung, pada perlakuan 1 dan 2 kisaran median pH (6,53-7,70) relatif sama dengan lokasi Cikaniki Hulu (6,53-7,73) (Gambar 4) sedangkan kisaran kandungan ion klorida alamiah di Curug Bitung (4,2E-07 sampai 7,9E-07) sedikit lebih tinggi dibandingkan Cikaniki Hulu (4,7E-07 sampai 6,0E-07) (lihat Gambar 6).

Di lokasi Curug Bitung, pada perlakuan 1 terdapat kecenderungan nilai log K<sub>cond</sub> tampak meningkat dengan menurunnya pH ( $r^2 = 0,761$ ). Pada perlakuan 2 juga menunjukkan kecenderungan yang sama yaitu log K<sub>cond</sub> meningkat ( $r^2 = 0.715$ ). Terlihat juga adanya kecenderungan lebih rendahnya

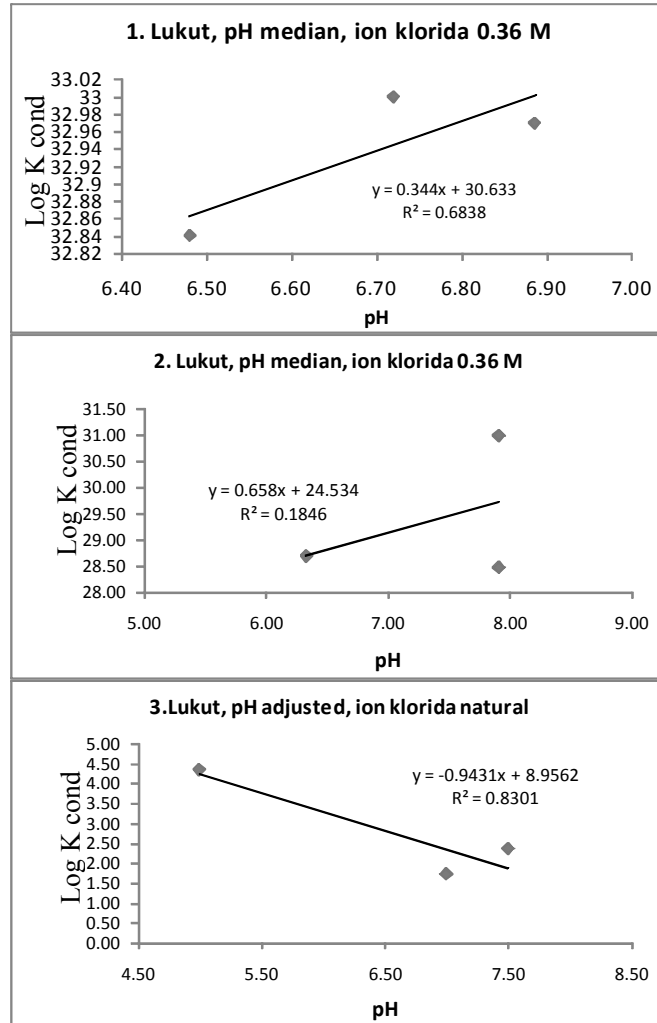
kisaran nilai log K<sub>cond</sub> pada perlakuan 2 di lokasi ini bila dibandingkan dengan perlakuan 1. Kandungan tertinggi ion klorida alamiah dijumpai di lokasi Curug Bitung pada perlakuan 3 sebesar 3,66E-07M (Gambar 6), sementara nilai log K<sub>cond</sub> (2,03) tertinggi pada perlakuan 3 justru dijumpai pada nilai pH 5 (Gambar 4).

Lukut adalah lokasi yang terhilir dibandingkan ketiga lokasi yang telah disebut sebelumnya. Data hasil eksperimen menunjukkan kecenderungan korelasi positif meskipun pada aras (level) sedang (perlakuan 1) dan aras yang lemah (perlakuan 2), namun sebaliknya pada perlakuan 3 terjadi korelasi negatif dengan aras  $r^2$  yang kuat (Gambar 5).





Keterangan: 1) Perlakuan 1; 2) Perlakuan 2); 3) Perlakuan 3  
Gambar 4. Hubungan log  $K_{cond}$  Terhadap pH di Curug Bitung.

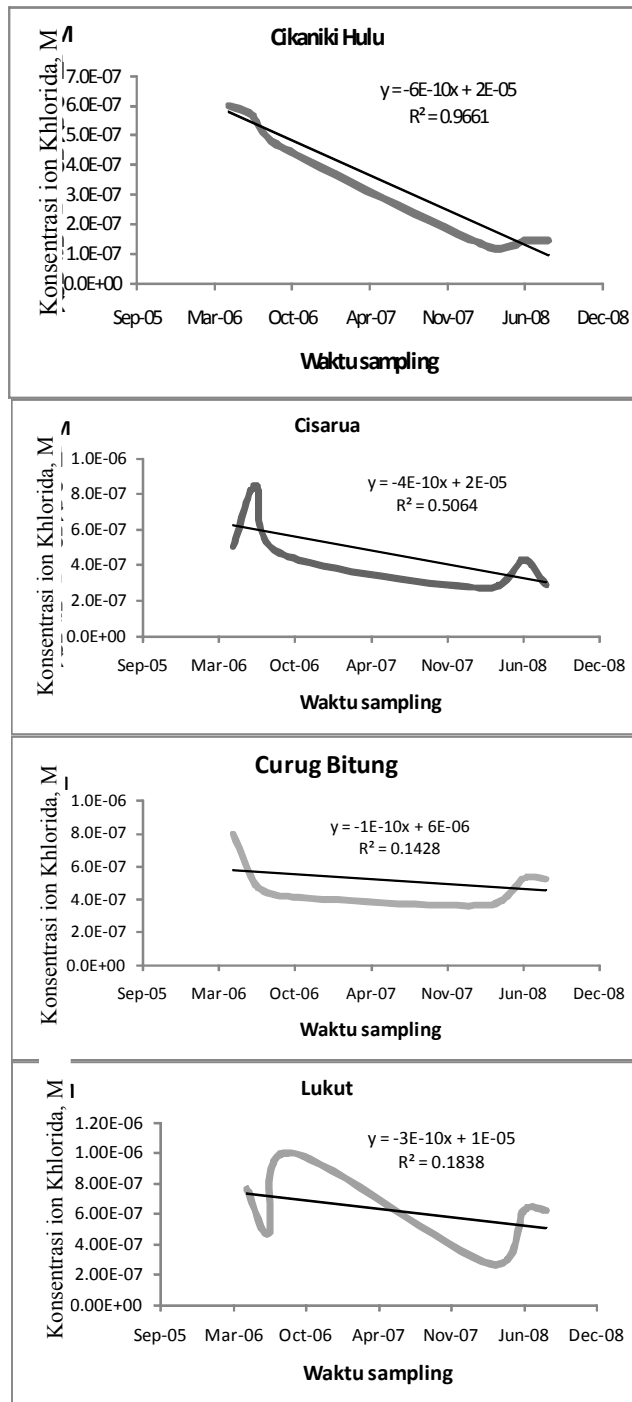


Keterangan: 1) Perlakuan 1; 2) Perlakuan 2); 3) Perlakuan 3  
Gambar 5. Hubungan log  $K_{cond}$  Terhadap pH di Lukut.

Nilai kisaran median pH di Lukut (6,33-7,91) lebih tinggi dibandingkan nilai pH di situs rujukan yaitu Cikaniki hulu, (6,53-7,70) bahkan terhadap kedua lokasi lainnya. Kisaran nilai log  $K_{cond}$  di Lukut (32,84-33,00) juga cenderung lebih rendah dibandingkan dengan yang di Cikaniki hulu (33,02-33,44).

Kisaran kandungan ion klorida juga jauh lebih tinggi di lokasi Lukut ( $4.5 E^{-07}$  sampai  $1.0 E^{-06}$  M) dibandingkan di ketiga lokasi lainnya (Gambar 6). Nilai pH yang

tinggi dan peningkatan kandungan ion klorida alamiah juga cenderung diikuti dengan peningkatan nilai log  $K_{cond}$ . Demikian juga dengan ordo kisaran konsentrasi Hg juga berbanding lurus dengan perbesaran nilai log  $K_{cond}$ . Sama halnya dengan lokasi Cisarua dan Curug Bitung, pada perlakuan 3, kisaran nilai log  $K_{cond}$  juga rendah dan cenderung meningkat dengan penurunan nilai pH (berkorelasi negative dengan  $r^2 = 0.831$ ).



Gambar 6. Pola Temporal Konsentrasi Ion Khlorida Alami di Lokasi Pengambilan Contoh

Dalam penelitian Han dan Gill (2005), nilai  $K_{cond}$  berkisar antara 23,1-24,4 dengan nilai pH dan salinitas berturut-turut berkisar 7,0-7,5 dan 0,1-35 ppt. Pada penelitian ini, nilai pH hanya berkisar antara 6.48-6.74 dan 0.00 ppt untuk salinitas. Nilai

konstanta stabilitas kondisional ( $K_{cond}$ ) kompleks inorganik Hg atau kompleks Hg klorida makin meningkat dengan makin mengarahnya lokasi pengambilan contoh ke bagian hulu. Pada perlakuan 2 (Tahun 2007) kisaran besarnya  $\log K_{cond}$  adalah 27,7

sampai 29,70, nilai ini relatif sama dengan yang dilaporkan oleh Han *et al* (2006) yang melakukan determinasi kompleksasi Hg di wilayah Galveston Bay Texas dengan kisaran log  $K_{cond}$  27,6 - 28,8. Nilai  $K_{cond}$  sebesar 28,8 diperoleh oleh Han *et al* (2006) di lokasi *Trinity River* dengan nilai salinitas 0 ppt. Hasil perhitungan tersebut di atas bila dibandingkan dengan lokasi yang berada di wilayah estuarin dengan pH 8.2 dan kisaran salinitas 0,1 - 7,3 masih sedikit lebih tinggi (28,2- 29,1). Menurut Han *et al* (2006), biasanya log  $K_{cond}$  untuk perairan tawar memang sedikit lebih tinggi terutama untuk ligan dari golongan ligan kuat atau dengan kata lain dengan makin berkurangnya salinitas maka  $K_{cond}$  cenderung makin besar.

Konsentrasi ion khlorida alami tertinggi dijumpai di Curug Bitung, kemungkinan hal ini disebabkan oleh adanya input limbah domestik. Sebagaimana diketahui, sabun cuci, pemutih baju, dan pembersih lantai merupakan agen yang menyertakan khlorida dalam bahan pembuatannya, sehingga pembuangan zat-zat ini langsung ke sungai akan menyumbangkan tambahan ion khlorida di badan air tersebut. Selama pengamatan, konsentrasi ion khlorida alamiah cenderung menurun, dan yang yang paling signifikan diamati di lokasi Cikaniki Hulu sedangkan di ketiga lokasi lainnya tidak begitu signifikan (Gambar 6). Hal ini kemungkinannya disebabkan oleh adanya pengaruh input limbah domestik.

## KESIMPULAN

Kecuali untuk lokasi Lukut yang berkorelasi positif, pada eksperimen penentuan konstanta stabilitas kondisional ( $K_{cond}$ ) kompleks Hg anorganik (HgL) dengan metode CLE-SSE, dengan penambahan ligan pengkompleks khlorida sebanyak 0,36 M terhadap variasi konsentrasi Hg dalam kisaran orde M, menunjukkan perubahan nilai pH berbanding terbalik (berkorelasi negatif)

terhadap nilai log  $K_{cond}$ . Dengan kisaran ordo Hg diturunkan menjadi ordo nM dan tetap dilakukan penambahan ligan pengkompleks (khlorida) sebanyak 0,36 M, hanya Cikaniki hulu (situs rujukan) yang menunjukkan perubahan nilai pH berbanding terbalik terhadap nilai log  $K_{cond}$  kompleks anorganik HgL. CLE-SSE dengan kisaran Hg ordo  $\mu$ M dengan mengandalkan ligan pengkompleks alamiah menurunkan kemampuan kompetisi ligan, diindikasikan dengan rendahnya nilai log  $K_{cond}$ . Variasi nilai pH yang dipadukan dengan variasi konsentrasi ion klorida alamiah, menunjukkan hubungan terbalik antara nilai pH terhadap nilai log  $K_{cond}$  pada ketiga lokasi pengambilan contoh, dan hubungan berpola sebaliknya teramati pada lokasi Cikaniki hulu. Pada kisaran ordo nM dengan penambahan ligan pengkompetisi 0,36 M dan kisaran Hg ordo  $\mu$ M dan klorida alamiahnya, S. Cikaniki hulu sebagai situs rujukan memiliki karakteristik yang berbeda dari ketiga lokasi dibagian lebih hilirnya yaitu bahwa nilai pH cenderung untuk berbanding terbalik dengan log  $K_{cond}$

## DAFTAR PUSTAKA

- Buffle, J., 1990, Complexation Reactions in Aquatic Systems: An Analytical Approach; Ellis Horwood: Chichester, UK.
- Benoit, J. M., R. P. Mason, C. C. Gilmour, & G. R. Aiken, 2001, Constants for Mercury Binding by Dissolved Organic Matter Isolates from the Florida Everglades. *Geochim, Cosmochim, Acta* 65(24), 4445-4451.
- Smoley, C. K., 1992, Determination of Mercury in Tissues by Cold vapor Atomic Absorption Spectrometry. *In: Text book Methods for the Determination of Metals in Environmental Samples*, USEPA. CRC Press.

- Csuros, M. & C. Csuros, 2002, Cold vapour AAS for Solid and Semi Solids, *In: Environmental Sampling and Analysis for Metals*, Lewis Publishers, 372 pp.
- Han, S. & G. A. Gill, 2005, Determination of Merkuri Complexation in Coastal and Estuarine Waters Using Competitive Ligan Exchange Method. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 6607-6615.
- Han, S., G. A. Gill, R. D. Lehman & K. Y. Choe, 2006, Complexation of Merkuri by Dissolved Organic Matter in Surface Waters of Galveston Bay, Texas, *Marine Chemistry* 98 (2006)156-166.
- Lamborg, C. H., C. Tseng, W. F. Fitzgerald, P. H. Balcom, & C. R. Hammerschmidt, 2003, Determination of Merkuri Complexation Characteristics of Dissolved Organic Matter in Natural Waters with Reducible Hg Titration, *Environ.Sci.Technol.*, 37(15),3316-3322.
- Manahan, S. E., 2001, *Fundamentals of Environmental Chemistry*, The 2<sup>th</sup> Edition. Lewis Publishers, 1003 p.
- Santschi, P.H., 1998, Factors Controlling the Biogeochemical Cycles of Trace Elements in Fresh and Coastal Marine Waters as Revealed by Artificial Radioisotopes, *Limnol, Oceanogr.*, 33(4), 848-866.
- Santschi, P. H., J. J. Lenhart, & B. D. Honeyman, 1997, Heterogenous Processes Affecting Trace Contaminat Distribution in Estuaries: The role of Natural Organic Mater, *Mar. Chem.*, 58, 99-125.
- Wu, Q., S. C. Apte, G. E. Batley, & K. C. Bowles, 1997, Determination of the Merkuri Complexation Capacity of Natural Waters by Anodic Stripping Voltametry. *Anal.Chim.Acta*, 350,129-134.
- Weiner, E. R., 2000, *Applications of Environmental Chemistry: A Practical Guide for Environmental Professionals*, Lewis PublisherCRC press LLC. 276 p.
- Yustiawati, M. S. Syawal, M. Terasima & S.Tanaka, 2006, Speciationanalysis of Merkuri in River Water in West Java, Indonesia, *Tropics*.Vol.15 No. 4 The Japan Society of Tropical Ecology, 425-428.