

## DINAMIKA SULFIDA DI DANAU MANINJAU: IMPLIKASI TERHADAP PELEPASAN FOSFAT DI LAPISAN HIPOLIMNION

Cynthia Henny dan Sulung Nomosatryo  
*Pusat Penelitian Limnologi - LIPI*

e-mail: cynthia\_azis@yahoo.com

Diterima redaksi : 11 Juli 2012, disetujui redaksi : 10 Oktober 2012

### ABSTRAK

*Eksplotasi budidaya ikan dengan keramba jaring apung (KJA) sejak tahun 1997 telah menyebabkan buruknya kualitas air di Danau Maninjau dengan meningkatnya akumulasi kandungan material organik di dasar danau. Akumulasi senyawa organik karbon akibat sisa pakan aktivitas KJA di D. Maninjau telah meningkatkan produksi sulfida hasil dari aktivitas bakteri pereduksi sulfat di lapisan hipolimnion. Implikasi dari produksi hidrogen sulfida di danau tidak saja dapat menyebabkan habisnya oksigen terlarut dan hilangnya besi di perairan tetapi juga dapat menyebabkan fosfat terlepas dari sedimen dan terakumulasi di badan air, yang seterusnya berdampak eutrofikasi pada danau. Penelitian ini bertujuan untuk mengkaji implikasi dinamika sulfida terhadap pelepasan fosfat di lapisan hipolimnion D. Maninjau. Konsentrasi sulfida, Fe (II) dan  $PO_4$  meningkat pada lapisan hipolimnion yang mana mulai terdeteksi pada kedalaman antara 10 – 20 m yang anoksik. Konsentrasi sulfida, dan  $PO_4$  hampir tidak ada perubahan sementara konsentrasi Fe (II) meningkat tiga kali pada tahun 2011 dibandingkan pada tahun 2009. Kandungan total sulfida pada tahun 2011 tertinggi di lapisan hipolimnion ( $14 \mu\text{mol/L}$ ),  $PO_4$  ( $15 \mu\text{mol/L}$ ) dan Fe (II) ( $22 \mu\text{mol/L}$ ). Kandungan total Fe pada 2012 sebesar  $22 \mu\text{mol/L}$  sedangkan  $PO_4$  meningkat ( $34 \mu\text{mol/L}$ ) di lapisan hipolimnion. Kandungan kalsium berkisar  $315-363 \mu\text{mol/L}$ . Nilai fluks P berkisar  $0,03 - 0,1 \text{ mol P m}^{-3}/\text{hari}$  ( $0,9 - 3,3 \text{ mol P m}^{-3}/\text{bulan}$ ) menunjukkan pelepasan fosfat yang cukup tinggi. Kandungan organik yang tinggi memicu produksi sulfida yang dapat menghabiskan Fe di air dan mereduksi Fe(III)-P menjadi Fe(II) yang menyebabkan pembentukan FeS dan pelepasan fosfat di sedimen D. Maninjau. Tingginya kandungan total fosfor di sedimen dan fosfat anorganik di air danau mengindikasikan beban internal fosfor yang tinggi dan berdampak terhadap eutrofikasi Danau Maninjau.*

**Kata kunci:** Sulfida, besi, pelepasan fosfat, Danau Maninjau

### ABSTRACT

**SULFIDE DYNAMICS IN LAKE MANINJAU: THE IMPLICATION ON PHOSPHATE RELEASE IN THE HYPOLIMNION.** *Exploitation of fish farming with floating net cages (KJA) since 1997 has led to poor water quality in the Lake Maninjau with increasing content of the accumulated organic material on the lake bottom. The accumulation of organic carbon compounds due the excess feeding from KJA activity in Lake Maninjau has increased the sulfide production by sulfate reducing bacteria in the hypolimnion. The implications of the production of hydrogen sulfide in the lake not only cause the oxygen depletion and loss of free iron in the water but also lead to the phosphate release from the sediment, which subsequently cause the accumulation of phosphate in water bodies and result in the lake eutrophication. The study aimed to examine the implications of the dynamics of sulfide on the phosphate release in hypolimnion Lake Maninjau. The concentrations of sulfide, Fe (II) and  $PO_4$  increased with depth in the hypolimnion which began to be detected at depths between 10-20 m were anoxic. Sulfide concentrations, and  $PO_4$  almost no change while the concentration of Fe (II) increased three times in 2011. The highest content of total sulfide,  $PO_4$  and Fe (II) in 2011 respectively was  $14 \mu\text{mol/L}$ ,  $22 \mu\text{mol/L}$  and  $15 \mu\text{mol/L}$ . The total content of Fe in 2012 was  $22 \mu\text{mol/L}$ , while dissolved inorganic  $PO_4$  increased ( $34 \mu\text{mol/L}$ ) in the hypolimnion. Calcium content ranging between  $315-363 \mu\text{mol/L}$ . P flux values ranged from  $1.38$  to  $4.38 \mu\text{mol m}^{-3}/\text{jam}$  showed a high phosphate release. High organic content that can trigger the production of sulfide which can exhaust the free iron (Fe(II)) in the water and and reduce the Fe(III)-P to Fe (II) that can lead to the sequestration of iron as iron(II) sulfides and the liberation of phosphate. The high content of total phosphor in the sediment and dissolved inorganic phosphate in the water indicates high internal phosphor loading that has impacted on eutrophication of Lake Maninjau.*

**Keywords:** Sulfide, phosphat release, iron (II), Lake Maninjau

## PENDAHULUAN

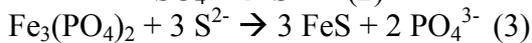
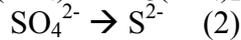
Danau Maninjau merupakan danau kawah yang mengandung sulfat di air dan sedimennya (Henny, 2009). Tingginya limbah bahan organik yang masuk ke Danau Maninjau dari sisa pakan budidaya ikan dengan keramba jaring apung (KJA) menyebabkan menurunnya kualitas air seperti akumulasi bahan organik, pengayaan kandungan nutrisi nitrogen dan fosfor sebagai pemicu penyebab terjadinya eutrofikasi dan meningkatkan produksi sulfida di lapisan hipolimnion yang anoksik (Yee *et al.*, 2012; Guo & Lie, 2003; Garg & Garg, 2002; Henny, 2009). Kandungan sulfida pada tahun 2009 meningkat dan telah mencapai ke lapisan di kedalaman 40 m dengan konsentrasi 400 µg/L (Henny, 2009). Fenomena alami yang dikenal dengan "tubo belerang" dilaporkan terjadi pada tahun 1998 dimana air berbau sulfur dan anoksik naik ke permukaan dan menyebabkan kematian ikan secara masal. Danau Maninjau telah mengalami eutrofikasi berat akibat pemanfaatan untuk budidaya ikan dengan keramba jaring apung (KJA) yang telah melebihi daya dukung. Penelitian sebelumnya melaporkan menurunnya kualitas air Danau Maninjau ditandai dengan peledakan populasi alga beracun *microcystis* (Sulastrri *et al.*, 2001; Meutia *et al.*, 2002).

Fosfor dalam bentuk ion fosfat ( $\text{PO}_4^{2-}$ ) di perairan danau merupakan nutrisi yang esensial untuk biota terutama fitoplankton. Meningkatnya beban masukan fosfor di danau akibat pencemaran telah menyebabkan tingginya kandungan fosfat ( $\text{PO}_4$ ) di danau. Sumber  $\text{PO}_4$  yang masuk ke danau bisa berasal dari sumber eksternal dari pemanfaatan lahan di daerah tangkapan air (DTA) (Fraterrigo & Downing, 2008), dari aktivitas budidaya ikan dengan KJA (Guo & Li, 2003; Sulastrri *et al.*, 2001). Disamping beban masukan dari luar, sumber fosfor di danau berasal dari dalam danau (*internal loading*) danau yang berasal dari pelepasan  $\text{PO}_4$  di sedimen (Nürnberg, 1994; Nürnberg, 1987). Konsentrasi  $\text{PO}_4$  0,005 – 0,01 mg/L

dapat menyebabkan peledakan populasi fitoplankton di perairan danau yang dikenal dengan eutrofikasi danau (Wiener, 2000). Oleh karena itu diperlukan pengontrolan kandungan  $\text{PO}_4$  di perairan danau. Dua proses utama yang berperan terhadap ketersediaan kandungan ion  $\text{PO}_4$  (orthofosfat) terlarut di perairan adalah mineralisasi (perombakan) senyawa organik fosfor sebagai sumber ion  $\text{PO}_4$  terlarut di air dan pembentukan mineral logam  $\text{PO}_4$  yang terakumulasi di sedimen sebagai  $\text{PO}_4$  *sink* yang menyebabkan hilangnya  $\text{PO}_4$  di air. Mineralisasi organik fosfor terjadi pada lapisan epilimnion (oksik) maupun lapisan hipolimnion yang anoksik. Pada kondisi anoksik mineralisasi organik fosfor terjadi pada permukaan sedimen di lapisan hipolimnion dan lapisan dalam sedimen sebagai hasil dari aktivitas mikroba pereduksi sulfat atau mikroba lainnya (Schneider *et al.*, 2010; Schneider, 2011). Senyawa  $\text{PO}_4$  yang terikat dalam bentuk mineral logam di sedimen danau dapat ditemukan dalam bentuk Fe, Al dan Ca fosfat (Vivianit ( $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), Hidroksipatit ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) dan teradsorpsi pada Al Hidroksida (Stumm & Morgan, 1996; Wiener, 2000; Pratt, 2006).

Apabila sulfat terdapat di danau, reduksi sulfat bersamaan dengan oksidasi bahan organik akan menghasilkan hidrogen sulfida di lapisan hipolimnion yang anoksik (Barton & Tomei, 1995; Wetzel, 2001). Dampak dari produksi sulfida, bergantung pada hidrokimia dari danau, dapat menyebabkan hilangnya besi, pelepasan  $\text{PO}_4$ , akumulasi/toksisitas sulfida dan eutrofikasi internal (Hines *et al.*, 2002; Lamers *et al.*, 1998; Wetzel, 2001; Smolders *et al.*, 2006). Besi bebas yang terdapat di danau akan bereaksi dengan sulfida membentuk mineral besi sulfida ( $\text{FeS}$ ) menyebabkan tidak tersedianya kandungan besi bebas untuk mengikat  $\text{PO}_4$  di danau (Smolder & Roelofs, 1993). Apabila besi bebas tidak tersedia, sulfida dapat bereaksi dengan besi yang terikat pada besi  $\text{PO}_4$  kompleks membentuk mineral besi sulfida yang menyebabkan  $\text{PO}_4$

terlepas ke perairan (Lamers *et al.*, 1998; Caraco *et al.*, 1989). Mekanisme pelepasan PO<sub>4</sub> dari mineral besi PO<sub>4</sub> oleh aktivitas mikroba reduksi sulfat dapat dilihat pada proses kimia di bawah ini. Proses yang terjadi dimana besi (III) yang mengikat PO<sub>4</sub> dapat tereduksi menjadi besi (II) dan/atau bereaksi dengan sulfida membentuk endapan besi sulfat (FeS) sehingga PO<sub>4</sub> terlepas kembali dari sedimen ke air (Stumm dan Morgan, 1996).



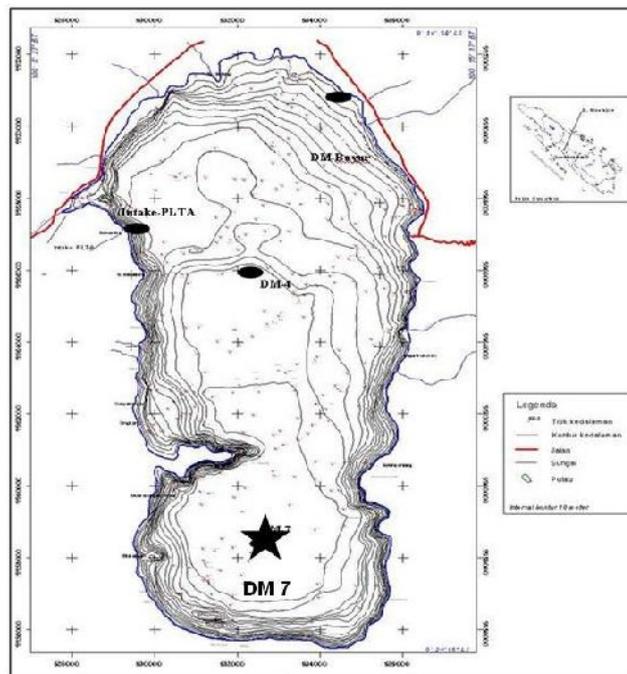
Memahami mekanisme yang mengontrol ketersediaan/availabilitas PO<sub>4</sub> di danau sangat penting untuk menjawab masalah eutrofikasi danau. Kombinasi aktivitas mikroba pereduksi sulfat dan besi dapat menyebabkan penyisihan besi sebagai besi sulfida (FeS) dan pelepasan PO<sub>4</sub> dari sedimen. Rasio Fe(II), fosfat dan sulfida di sedimen yang anoksik mengontrol penahanan PO<sub>4</sub> di sedimen (Pratt, 2006; Caraco *et al.*, 1993). Keberadaan sulfat di perairan danau akan sangat mempengaruhi keberadaan PO<sub>4</sub> terlarut di badan air. Di perairan danau yang kandungannya besi tinggi dan sulfat rendah,

pelepasan Fe(II) tinggi, sulfida yang diproduksi akan bereaksi dengan Fe(II) membentuk FeS dan pada kondisi yang oksik, Fe akan bereaksi kembali dengan PO<sub>4</sub> yang terlepas membentuk endapan besi PO<sub>4</sub>, sehingga PO<sub>4</sub> tidak terakumulasi di badan air. Sebaliknya pada danau yang kandungan besi rendah dan sulfat tinggi, pelepasan Fe(II) rendah, pelepasan PO<sub>4</sub> menjadi tinggi karena semua Fe(II) yang terlepas akan bereaksi dengan sulfida, sehingga sulfida dan PO<sub>4</sub> terdiffusi dan terakumulasi di air ([http://kodu.ut.ee/~olli/eutr/html/htmlBook\\_1\\_00.html](http://kodu.ut.ee/~olli/eutr/html/htmlBook_1_00.html), 2012).

Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari dinamika sulfida dan kaitannya terhadap pelepasan posfat dari sedimen dan lapisan hipolimnion di Danau Maninjau.

## BAHAN DAN METODE

Penelitian dilakukan di Danau Maninjau pada tahun 2009, 2011-2012. Pengamatan dan pengambilan conto air dan sedimen dilakukan pada stasiun DM7 (S: 0°22'33.0"; E: 100°11'35.1") merupakan area yang terdalam di Danau Maninjau dengan kedalaman 165 m (Gambar 1).



Gambar 1. Peta Danau Maninjau dan lokasi stasiun pengamatan

Conto air dikoleksi menggunakan Van Dorn *Water Sampler*, dan conto diambil menggunakan 50 mL- syringe pipa *Tygon* untuk menjaga kondisi anaerobik dari conto dan ditransfer ke botol serum berukuran 100 mL yang sudah dideoksigenasi dengan gas nitrogen untuk analisa besi(II) dan fosfat anorganik terlarut (DIP; *Dissolved Inorganic Phosphat*). Conto air untuk DIP disaring dengan kertas saring Whatman berukuran pori-pori 0,45  $\mu\text{m}$ . Conto air dipindahkan ke botol HDPE. Conto sedimen diambil menggunakan *Ekman Dredge* dan *Sediment Core*. Conto sedimen yang didapat dari *Core* di bagi per lapisannya setebal 5 cm. Masing-masing lapisan dianalisa untuk total fosfor (TP) dan kandungan organik LOI (*Lost of Ignition*). Analisa sulfida dan Fe(II) dilakukan langsung di lapangan menggunakan Metode HACH (HACH DR 2010). Analisa  $\text{PO}_4$  terlarut (DIP) dan total  $\text{PO}_4$  dilakukan menggunakan metode *colorimetric*, sedangkan analisa kandungan organik LOI menggunakan metode gravimetri (APHA/WWA/WEF, 2005). Kandungan total Ca dan total Fe serta sulfur di air dan sedimen dianalisa menggunakan *Atomic Absorption Spectrofotometer* (AAS Hitachi Z-6100).

Parameter fisikokimia yang diamati meliputi suhu, pH dan oksigen terlarut (DO). Pengukuran suhu, dan pH air dilakukan menggunakan WQC Horiba U-10 dan oksigen terlarut (DO) diukur menggunakan YSI 6000 Data Logger.

Fosfat dan sulfida fluks lapisan hipolimnion dikalkulasi menggunakan hukum difusi Fick's First Law (Lavery *et al.* , 2001):

$$F = \phi D_s \cdot dC/dz$$

Dimana

$F$  - fluks ( $\mu\text{mol} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )

$D_s$  - koefisien difusi ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )

$dC/dz$  - perbedaan konsentrasi di lapisan hipolimnion (*pore water* dan air dasar) ( $\mu\text{mol} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{m}^{-1}$ )

Koefisien difusi  $D_s$  untuk  $\text{PO}_4$  berdasarkan Boudreau (1997) dan koefisien difusi  $D_s$  untuk sulfida berdasarkan Revsbech *et al.* , (1983).

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Parameter Fisikokimia Air

Kandungan oksigen di air mempengaruhi kondisi redoks di suatu perairan yang akan mempengaruhi proses secara biologis dan kimiawi. Lapisan oksiklin dilihat dari profil kandungan oksigen terlarut (DO) mengalami perubahan dari lapisan di kedalaman 10 – 20 m pada tahun 2009 naik ke lapisan pada kedalaman 0 – 10 m di tahun 2011 (Gambar 2). Lapisan hipolimnion semakin lebih besar dan lapisan epilimnion mengecil. Kondisi anoksik sudah mencapai pada kedalaman 10 m yang mengindikasikan kondisi danau sebagian besar mengalami reaksi secara anaerobik baik biologi maupun kimia. Hal ini kemungkinan disebabkan oleh akumulasi kandungan organik yang meningkatkan aktivitas mikroba perombak bahan organik yang dapat mengkonsumsi oksigen terlarut, serta meningkatnya sulfida yang merupakan proses reduksi sulfat oleh bakteri pereduksi sulfat secara anaerobik yang dapat terdifusi ke lapisan air permukaan dan teroksidasi oleh oksigen terlarut.

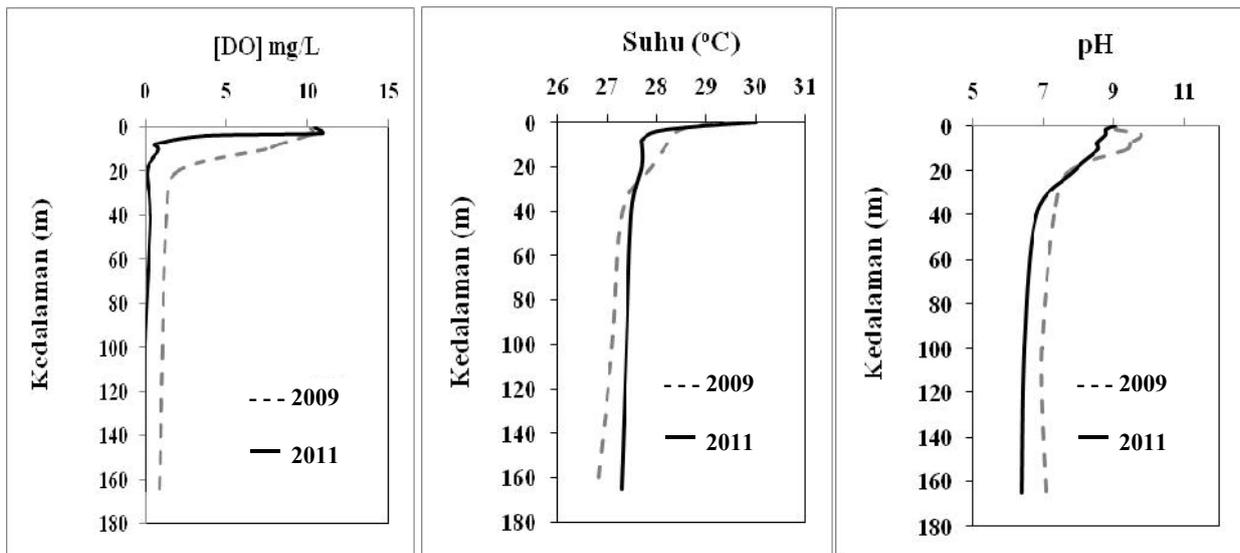
Suhu di D. Maninjau seperti danau-danau tropis lainnya menunjukkan suhu yang lebih hangat di permukaan (28 – 30°C) dan lebih dingin di lapisan hipolimnion ( 26 – 27 30°C) (Gambar 2). Lapisan termoklin juga berada pada lapisan di kedalam 0 – 10 m. Suhu juga berpengaruh dalam mediasi baik proses kimia maupun biologi. Suhu yang lebih hangat akan lebih mempercepat reaksi dari suatu proses (Stumm & Morgan, 1996).

Profil pH juga mengalami perubahan dengan menunjukkan tren yang lebih rendah pada tahun 2011 dibandingkan pada tahun 2009 (Gambar 2). Nilai pH air di permukaan mencapai 10 yang disebabkan oleh aktifitas fotosintesis oleh fitoplankton pada siang hari, sedangkan pada kedalaman 30 m sampai ke dasar danau pH mengalami penurunan yaitu sedikit lebih asam dengan nilai  $\text{pH} < 7$ . Pada kondisi anaerobik di lapisan hipolimnion, perombakan senyawa organik oleh bakteri fermentatif akan banyak menghasilkan senyawa organik sederhana seperti asam

lemak yang dapat menurunkan pH air (Widdle, 1988). pH juga sangat penting dalam mempengaruhi kapasitas fosfat yang tertahan di air/sedimen bergantung pada besi, karena dengan meningkatnya pH kapasitas ikatan besi dan fosfat akan menurun (Søndergaard, 1988). Tingginya pH pada danau yang eutrofik akibat proses fotosintesis di permukaan meningkatkan beban internal fosfor di danau (Søndergaard *et al.*, 2003).

danau kemungkinan besar di sebabkan oleh reaksi sulfida dengan besi (II) membentuk mineral FeS (Stumm & Morgan, 1996; Wetzel, 2001).

Kandungan PO<sub>4</sub> terlarut menunjukkan sedikit peningkatan pada tahun 2011 sebesar 15 µmol/L dan sangat signifikan pada tahun 2012 yang mencapai 34 µmol/L. Kandungan PO<sub>4</sub> yang lebih tinggi di lapisan hipolimnion mengindikasikan adanya peningkatan



Gambar 2. Profil DO, suhu dan pH air Danau Maninjau

### Dinamika Sulfida, Profil Kandungan Inorganik PO<sub>4</sub> Terlarut (DIP) dan Besi (II)

Profil kandungan total sulfida, kandungan PO<sub>4</sub> terlarut (DIP) dan total besi (II) dapat dilihat pada Gambar 3. Sulfida merupakan hasil dari proses reduksi sulfat oleh bakteri pereduksi sulfat secara anaerobik di lapisan hipolimnion yang anoksik. Sulfida yang dihasilkan di lapisan hipolimnion akan terdifusi ke permukaan berdasarkan kandungan oksigen terlarut di air. Kandungan oksigen terlarut yang rendah akan mempercepat sulfida terdifusi ke lapisan air permukaan. Dapat dilihat kandungan sulfida yang tinggi pada kedalaman 40 m mencapai 14 µmol/L. Proses oksidasi sulfida juga akan menyebabkan kandungan oksigen di dalam air menjadi < 1 ppm (Wiener, 2000). Lebih kecilnya kandungan sulfida di bagian air dasar

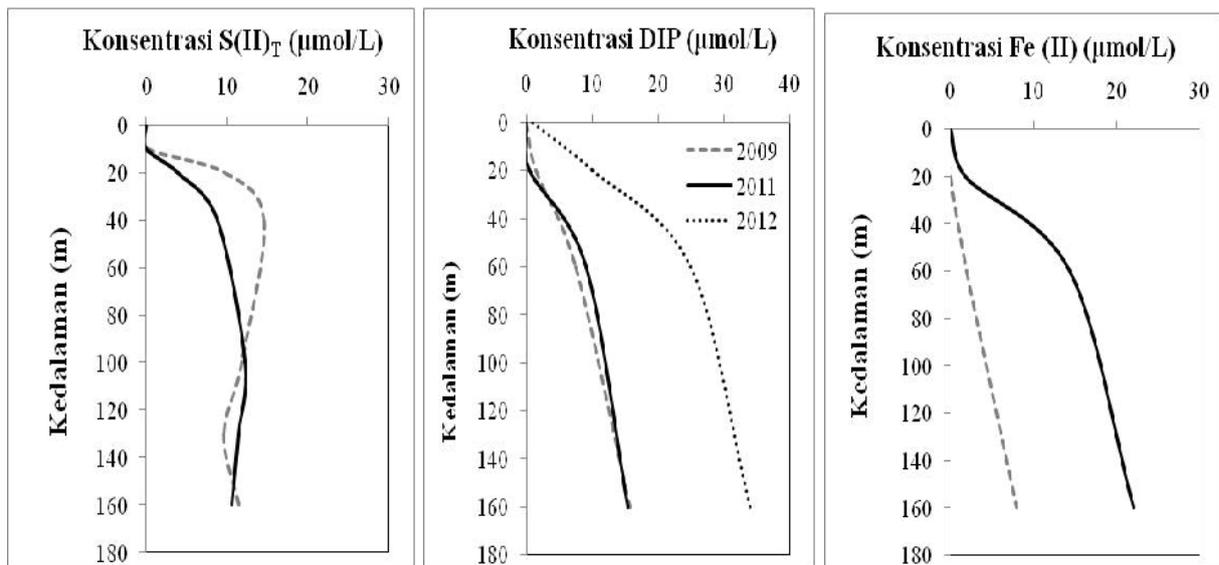
pelepasan PO<sub>4</sub> dari sedimen. Kandungan Fe(II) pada tahun 2009 lebih kecil hanya 8 µmol/L dibandingkan kandungan sulfida dan juga fosfat terlarut, namun kandungan Fe(II) pada 2011 mencapai 22 µmol/L. Fe yang tersedia kemungkinan besar bereaksi dengan sulfida membentuk FeS, tetapi kandungan sulfida di air masih lebih besar dibandingkan kandungan Fe(II). Rasio Fe:S berkisar 0,7 – 3 menunjukkan bahwa sebagian besar Fe bereaksi dengan sulfida. Pada proses pembentukan FeS diperlukan rasio Fe:S > 1 (Stumm & Morgan, 1996). Kandungan Fe(II) pada tahun 2011 cukup signifikan peningkatannya, yang seharusnya semua sulfida bereaksi dengan Fe (II), tetapi kandungan sulfida yang terdeteksi masih cukup tinggi di Danau Maninjau. Rasio Fe:P hanya berkisar 0,3 – 1,9, yang

mengindikasikan kandungan Fe cukup kecil untuk mengontrol fosfor di D. Maninjau. Diperlukan rasio Fe:P > 10 untuk dapat mengontrol pelepasan fosfat oleh Fe (Caraco,1993). Contoh air untuk analisis besi (II) tidak dilakukan penyaringan mengingat Fe(II) lebih cepat teroksidasi. Analisa Fe(II) di air dengan metode HACH menggunakan reagen *phenantroline* yang memang hanya mendeteksi Fe(II) bebas, kemungkinan juga dapat mendeteksi Fe(II) dalam bentuk endapan yang belum stabil seperti Fe(II)-P. Kandungan besi (II) yang terdeteksi pada lapisan hipolimnion di D.Maninjau kemungkinan besar merupakan endapan amorphous besi (II) PO<sub>4</sub> yang tidak stabil dan masih dapat terdeteksi pada analisa Fe(II) dengan reagen phenantrolin. Fe(II) dan PO<sub>4</sub> dapat membentuk endapan Fe(II) posfat vivianite (Fe<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 8H<sub>2</sub>O) (Walpersdorf *et al.*, [http://www.cost869.alterra.nl/Spain/abs\\_Hansen.pdf](http://www.cost869.alterra.nl/Spain/abs_Hansen.pdf)). Dapat dikatakan bahwa kandungan besi yang tersedia bebas di air D. Maninjau sangat kecil untuk dapat mengikat sulfida ataupun PO<sub>4</sub>.

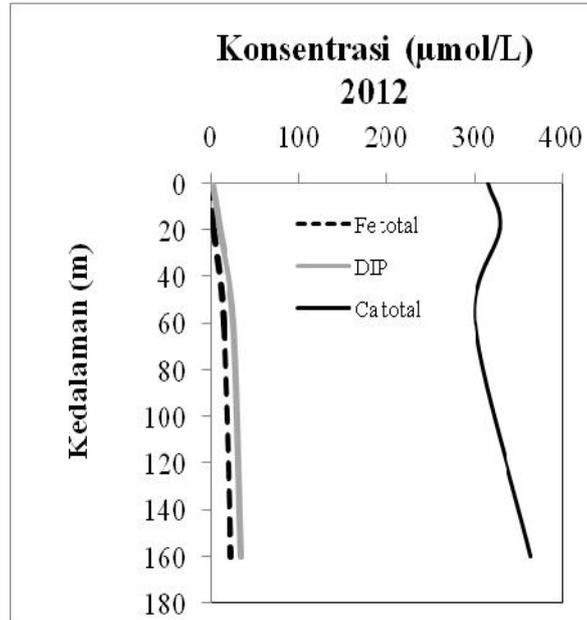
Kandungan Fe total, Ca total dan inorganik PO<sub>4</sub> terlarut pada tahun 2012 juga diamati. Hasil analisa menunjukkan

kandungan Fe total sedikit lebih kecil dari pada kandungan inorganik PO<sub>4</sub> terlarut, sementara kandungan Ca total sangat tinggi (Gambar 4). Hasil menunjukkan bahwa tidak cukup besi (II) bebas yang dapat bereaksi dengan PO<sub>4</sub> sehingga PO<sub>4</sub> terakumulasi di kolom air danau. Pada air dengan kandungan Ca yang tinggi pelepasan fosfor lebih dikontrol oleh disolusi mineral Ca-P (apatit) (Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>0.33</sub>F<sub>0.33</sub>Cl<sub>0.33</sub>) yang disebabkan oleh penurunan pH akibat mineralisasi bahan organik (Golterman, 2001). Kalsium total yang dianalisa kemungkinan besar bisa didominasi oleh CaCO<sub>3</sub>, walaupun kemungkinan mineral Ca-PO<sub>4</sub> juga terbentuk karena pH air yang mendukung untuk terbentuknya mineral Ca-PO<sub>4</sub> (apatite) (Stumm & Morgan, 1996).

Hasil dari pengukuran fluks P dan S(II) mengindikasikan bahwa Danau Maninjau secara konstan terus memproduksi sulfida dan melepaskan fosfor dari sedimen (Tabel 1). Baik kandungan inorganik PO<sub>4</sub> terlarut dan nilai fluks P di Danau Maninjau cukup tinggi bila dibandingkan nilai fluks P di danau-danau empat musim (Hille *et al.*, 2005; Schneider, 2011; Steinman *et al.*, 2004).



Gambar 3. Profil kandungan sulfida total, PO<sub>4</sub> inorganik terlarut (DIP), dan besi (II)



Gambar 4. Profil kandungan Fe total, fosfat inorganik terlarut (DIP), dan besi (II)

Tabel 1. Fluks fosfat dan sulfida dan koefisien korelasi-Pearson

Fluks ( $\mu\text{mol m}^{-3}/\text{hari}$ )	Koefisien Korelasi-Pearson	
Fluks P 0,03 – 0,1	Fe-P	$R^2$ (0,7550)
	Fe-S	$R^2$ (0,9365)
Fluks S(II) 0,05 – 0,3	S-P	$R^2$ (0,8272)
	Ca-P	$R^2$ (0,4934)

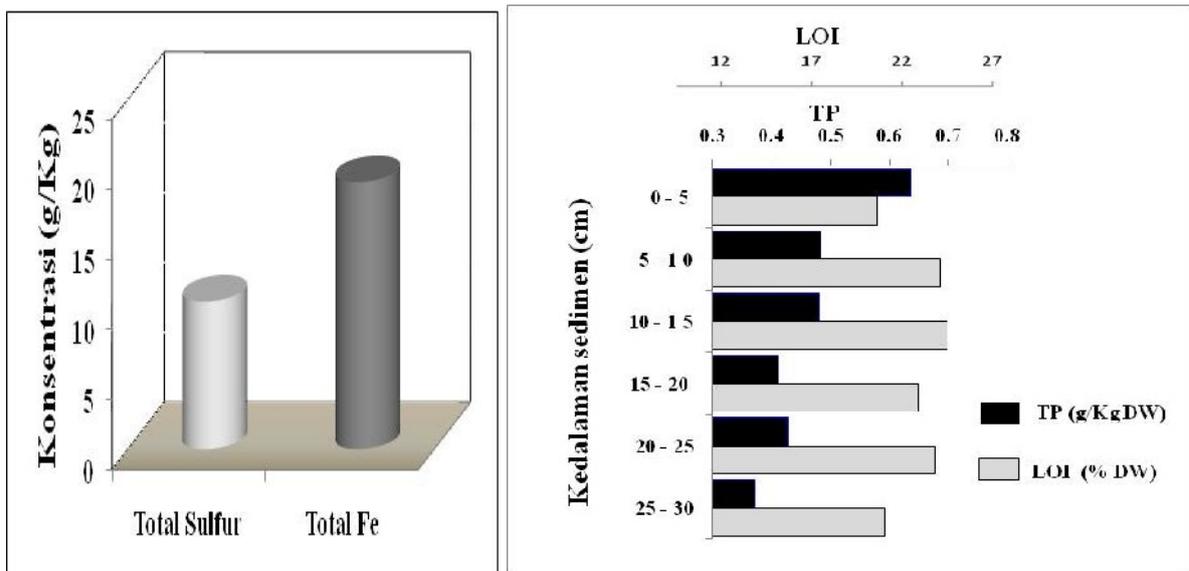
Nilai fluks  $\text{PO}_4$  sangat tinggi menunjukkan pelepasan  $\text{PO}_4$  yang sangat signifikan mengindikasikan beban masukan fosfor internal cukup signifikan. Analisis korelasi Pearson dilihat dari koefisien korelasi (Tabel 1) menunjukkan bahwa terdapat hubungan yang kuat antara Fe dan sulfida yang mengindikasikan Fe yang ada akan cenderung bereaksi dengan sulfida dibandingkan dengan  $\text{PO}_4$  walaupun hubungan Fe dan  $\text{PO}_4$  juga cukup signifikan. Sulfida dan  $\text{PO}_4$  juga mempunyai hubungan yang cukup kuat. Hasil menunjukkan bahwa dinamika sulfida di D. Maninjau juga mempunyai pengaruh terhadap pelepasan  $\text{PO}_4$  di lapisan hipolimnion D. Maninjau. Tingginya kandungan kalsium tidak menunjukkan adanya hubungan yang kuat antara kalsium dan fosfor. Hasil ini

mengindikasikan pelepasan  $\text{PO}_4$  di D. Maninjau tidak dikontrol oleh solubilisasi mineral Ca-P (apatit).

Kandungan total Fe di sedimen lebih tinggi dibandingkan kandungan total sulfur (Gambar 5) yang mengindikasikan bahwa hampir sebagian besar sulfida dan Fe mengendap dalam bentuk mineral  $\text{FeS}$ . Kandungan Fe di sedimen D. Maninjau bisa dalam bentuk endapan Fe hidroksida, mineral besi fosfat (Fe-P) dan juga siderit ( $\text{FeCO}_3$ ) (Stumm & Morgan, 1996; Drever, 1997; Pratt, 2006). Profil kandungan total fosfor (TP) dan bahan organik (LOI) menunjukkan peningkatan pada lapisan permukaan (0 – 5 cm) sedimen (Gambar 5). Hal ini menunjukkan bahwa pelepasan  $\text{PO}_4$  terjadi dari sedimen. Tingginya bahan organik di sedimen bahkan sampai kedalaman 30 cm

mengindikasikan bahwa mineralisasi bahan organik mempunyai pengaruh yang signifikan terhadap pelepasan  $PO_4$ . Danau Maninjau merupakan danau eutrofik yang menerima beban masukan organik dari sisa pakan yang berasal dari budidaya ikan dengan keramba jaring apung. Dari hasil penelitian sebelumnya telah dilaporkan terjadinya akumulasi bahan organik di sedimen D. Maninjau (Henny, 2009). Tingginya input organik selain meningkatkan proses mineralisasi juga dapat memicu peningkatan produksi sulfida yang akan membentuk besi sulfida ( $FeS$ ) dan menurunkan potensi  $PO_4$  terserap sehingga dapat meningkatkan pelepasan fosfat dari sedimen (Wetzel, 2001; Stumm & Morgan, 1996).

input organik yang tinggi, resuspensi (tingginya kandungan padatan tersuspensi), hidrogen sulfida, transportasi (difusi) secara kimia, dan mineralisasi oleh mikroba (Søndergaard *et al.*, 2003). Kandungan organik sebagai COD (*chemical oxygen demand*) di air Danau Maninjau juga cukup tinggi mencapai  $>200$  mg/L (Henny, 2009). Tingginya kandungan organik di air dan sedimen mengindikasikan pelepasan  $PO_4$  di Danau Maninjau dapat didominasi oleh mineralisasi organik  $PO_4$  bakteri (Schneider, 2011). Kondisi anoksik pada lapisan hipolimnion sampai pada lapisan di kedalaman 10 m meningkatkan pelepasan  $PO_4$  dan pengontrolan  $PO_4$  oleh Fe di air menjadi sangat kecil. Dilihat dari kandungan total



Gambar 5. Profil kandungan (total  $PO_4$ ) TP dan bahan organik sebagai LOI (*Lost of Ignition*); total sulfur dan Fe di sedimen Danau Maninjau

Pelepasan  $PO_4$  dari sedimen ke lapisan hipolimnion di D. Maninjau tinggi berdasarkan P fluks yang tinggi di lapisan hipolimnion. Mekanisme pelepasan  $PO_4$  kemungkinan oleh: i) Reduksi mineral Fe(III) oksida/hidroksida-  $PO_4$  baik oleh bakteri pereduksi Fe(III) atau sulfida; dan ii) Mineralisasi organik  $PO_4$  oleh mikroba (Søndergaard *et al.*, 2003). Faktor yang mempengaruhi pelepasan  $PO_4$  di D. Maninjau adalah pH, suhu, kondisi redoks, rasio Fe:P,

sulfur di sedimen, total Fe yang kemungkinan besar bukan dalam bentuk  $FeS$  hanya tinggal 3 %. Rasio kandungan organik dengan total fosfor di sedimen permukaan D. Maninjau sangat kecil hanya sekitar 2. Hal ini mengindikasikan bahwa organik fosfor termineralisasi terlebih dahulu dan juga pelepasan  $PO_4$  dari proses pelarutan Fe-P juga lebih besar (Schneider, 2011). Dilihat dari kandungan Fe di sedimen permukaan setelah dikurangi sulfur molekuler, rasio Fe:P hanya

0,61, yang menunjukkan bahwa sisa fosfor di sedimen kemungkinan dalam bentuk endapan lain seperti mineral Ca-P dan juga organik fosfor.

## KESIMPULAN

Danau Maninjau secara konstan memproduksi sulfida dan mengalami pelepasan  $\text{PO}_4$  dengan P dan S fluks yang cukup tinggi. Tingginya kandungan organik di air dan di sedimen D. Maninjau meningkatkan produksi sulfida dan menyebabkan lapisan hipolimnion yang anoksik bergeser naik ke permukaan danau pada kedalaman 10 m. Semakin naiknya lapisan yang anoksik di D. Maninjau dapat berdampak terhadap tingginya beban internal fosfor akibat proses pelepasan  $\text{PO}_4$  dari lapisan hipolimnion dan sedimen. Dinamika sulfida berdampak terhadap pelepasan fosfat dari sedimen dengan mereduksi Fe sehingga terlepas dari ikatan mineral besi  $\text{PO}_4$  (Fe-P) dan membentuk endapan besi sulfida (FeS). Mineralisasi organik  $\text{PO}_4$  juga berkontribusi besar terhadap tingginya kandungan inorganik  $\text{PO}_4$  terlarut di lapisan hipolimnion D. Maninjau. Pelepasan fosfat dari sedimen ke lapisan hipolimnion di D. Maninjau tinggi berdasarkan P flux yang tinggi di lapisan hipolimnion. Mekanisme pelepasan fosfat kemungkinan oleh: 1. reduksi mineral Fe(III) oksida/hidroksida- $\text{PO}_4$  baik oleh bakteri pereduksi Fe(III) atau sulfida; 2. oleh mineralisasi organik  $\text{PO}_4$  oleh mikroba. Lebih dari 95% Fe di sedimen dalam bentuk FeS, dan hanya < 5 % dari Fe yang tersisa mungkin dalam bentuk endapan besi  $\text{PO}_4$  (Fe(II)- $\text{PO}_4$ , Fe (III) oksida/hidroksida-posfat). Tingginya kandungan total fosfor di sedimen dan inorganik  $\text{PO}_4$  di air danau mengindikasikan beban internal fosfor yang tinggi dan berdampak terhadap eutrofikasi D. Maninjau.

## DAFTAR PUSTAKA

- APHA, 2000, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20<sup>th</sup> ed. Barton, L. L. & F. A. Tomei, 1995, Characteristics and Activities of Sulfate-Reducing Bacteria, In: L. L. Barton (ed.), Biotechnology Handbooks Sulfate-Reducing Bacteria. Plenum Press, New York. 1-32.
- Boudreau, B.P., 1997. Diagenetic Models and their Implementation: Modelling Transport and Reactions in Aquatic Sediments. Springer\_Verl. Berlin, 414p. Dalam: Hille, S., Gnter Naush, Thomas Leipe. 2001. Sediemntary depositon and reflux of phosphorus (P) in the Eastern Gotland Basin and their coupling with P concentrations inthe water column. *Oceanologia* 47 (4): 663-678.
- Caraco, N.F., J.J. Cole, & G.E. Likens. 1989. Evidence for Sulphur-controlled Phosphorus Release Fromsediment of Aquatic Systems. *Nature*, 341, 316-318.
- Caraco, N.F., J.J. Cole, & G.E. Likens. 1993. Sulfur Control of Phosphorous Availability in Lakes- a Test and Reevaluation of Hasler and Eisnlemodel. *Hydrobiologia* 253:275-280.
- Drever, J. I., 1997, The Geochemistry of Natural Waters Surface and Groundwater Environments, Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 436p.
- Fraterrigo, J.M. & J. A. Downing. 2008. The Influence of Land use on Lake Nutrients Varies with Watershed Transport Capacity. *Ecosystem*, DOI: 10.1007/s10021-008-9176-6.
- Garg, J. & H. K. Garg. 2002. Nutrient Loading and its Consequences in a Lake Ecosystem. *Tropical Ecology*, 43(2), 355-358.

- Guo, Longgen & Zhongjie Li. 2003. Effects of Nitrogen and Phosphorus from Fish Cage-culture on the Communities of a Shallow Lake in Middle Yangtze River basin of China. *Aquaculture*, 226 (2003) 201 – 212.
- Henny, C., 2009. Dynamics of Biogeochemistry of Sulfur of Lake Maninjau. *Limnotek*, XVIII (2), 35 – 50.
- Hille, S., Gnter Naush, & Thomas Leipe. 2001. Sediemntary Depositon and Reflux of Phosphorus (P) in the Eastern Gotland Basin and their coupling with P concentrations inthe water column. *Oceanologia* 47(4): 663-678.
- Hines, M. E., P. T. Visscher, & R. Devereux, 2002, Sulfur Cycling, In: C. J. hurst, R. L. Crawford, G. R. Knudsen, M. J. McInerney, L. D. Stetzenbach (ed), *Manual of Environmental Microbiology*, ASM Press, Washington, pp 1138.
- Holmer, M & E.Kristensen, 1991, Organic Matter Mineralization in an Organic-Rich Sediment: Experimental Stimulation of Sulfate Reduction by Fish Food Pellets. *FEMS Microbial Ecology*. Vol: 14:33-44.
- Jorgensen, S.E., 1980. *Lake Management*. Pergammon Press Ltd. Oxford-Great Britain, 167p.
- Lamers, L.P.M., H.B.M. Tomassen, & J.G.M. Roelofs. 1998. Sulfate Induced Eutrophication and Phytotoxicity. *Freshwater Wetland*, 32, 199-205.
- Meutia, Ami A, S. Aiman, R. Djuawansyah, Sulastrri, G. Bayu Aji, Firmansyah, Triyanto, D.I. Hartoto, Yoyok, S, S. Nomosatryo, & Sugiarti, 2002, *Penyehatan Danau Maninjau Yang Berbasis Masyarakat*. Puslit Limnologi, LIPI.
- Mir, J., M. Alonso., P.Cumette, R. Guerrero, & I. Esteve. 2002. Sulfide Fluxes in a Microbial Mat from the Ebro Delta, Spain. *Int. Microbiol.* 5: 133-138.
- Nürnberg, G.K., 1987. A Comparison of Internal Phosphorus Loads in Lakes with Nürnberg, G.K. (1987). A Comparison of Internal Phosphorus Loads in Lakes with Anoxic Hypolimnia: Laboratory Incubations Versus Hypolimnetic Phosphorus Accumulation. *Limnol. Oceanogr*, 32, 1160-1164.
- Nürnberg, G.K., 1994. Phosphorus Release from Anoxic Sediments: what we know and hoe we can deal with it. *Limnetica*. 10 (1): 1- 4.
- Pratt, A. J., 2006. The Curious Case of Phosphate Solubility. *Chemistry in New Zealand*. 78 – 80.
- Revsbech. N. P., Jorgensen B.B., Blackburn TH, & Cohen Y., 1983. Microelectrode Studies of the Photosynthesis and O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S and pH Profiles of a Microbial mat. *Limnol Oceanogr* 28:1062–1074.
- Schneider, B., 2011. PO<sub>4</sub> Release at the Sediment Surface Under Anoxic Conditions: a Contribution to the Eutrophication of the Baltic Sea. *Oceanologia*. 53:415- 420.
- Smolders, A.R., L.P.M. Lamers, Lucassen ECHET, & Van Der Velde, J.G.M. Roelofs. 2006. Internal Eutrophication: How it Works and what to do about it. *A Review. Chem Ecol.*, 22, 93-111.
- Smolders, A.R. & J.G.M. Roelofs, 1993. Sulfate Mediated Iron Limitation and Eutrophication in Aquatic System. *Aquatic Bot*, 46, 247-253.
- Søndergaard, M., J.P.Jensen & E. Jeppesen. 2003. Role of Sediment Internal Loading of Phosphorus in Shallow Lakes. *Hydrobiologia* 506-509: 135-145.
- Søndergaard, M., 1988. Seasonal Variation in the Loosely Sorbed Phosphorus Fraction of the Sediment of a Shallow and Hypereutrophic Lake. *Environ, Geol.* 11: 115-121.

- Steinman, A., R. rediske & K. R. reddy. 2004. The Reduction of Internal Phosphorus Loading Using Alum in Spring Lake, Michigan. *J. Environ. Qual.* 33: 2040-2048.
- Stumm, W. & Morgan, J. J., 1996, *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, John Wiley & Sons, New York, 1022p.
- Sulastri, 2001, *Lake Maninjau: Problems and Solutions*. Research Center for Limnology, Indonesian of Institute of Sciences.
- Weiner, E. R., 2000, *Applications of Environmental Chemistry: A practical Guide for Environmental Professionals*, CRC Press LLC, Boca Raton, pp 276
- Wetzel, R. G., 2001, *Limnology: River and Lake Ecology*, Academic Press, SanDiego. 1006p.
- Widdel, F., 1988, *Microbiology and Ecology of Sulfate- and Sulfur-Reducing Bacteria*, In A. J. B. Zehnder (ed.), *Biology of Anaerobic Microorgsnisms*. John Wiley & Sons, New York.469-586.
- Yee, L.T., D.D. Paka, L. Nyanti, N. Ismail, & J.J. J. Emang. (2012). Water quality at Batang Ai Hydroelectric Reservoir (Sarawak, Malaysia) and implications for aquaculture . *International Journal of Applied Science and Technology*, 2(6),23-30.