

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

Cynthia Henny dan Sulung Nomosatryo

Puslit Limnologi LIPI
cynthia_azis@yahoo.com

ABSTRAK

Eksplorasi 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 buangan 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 bisa 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 bertujuan untuk mengkaji implikasi dinamika sulfida terhadap pelepasan fosfat di lapisan hipolimnion D. Maninjau. Konsentrasi sulfida, Fe (II) dan PO_4 meningkat dengan kedalaman 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 antar $315-363 \mu\text{mol/L}$. Nilai fluks P berkisar $1,38 - 4,38 \mu\text{mol m}^{-3}/\text{jam}$ 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 Danau Maninjau. Tingginya kandungan total fosfor di sedimen dan inorganik fosfat 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*

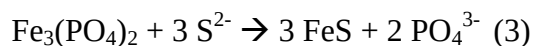
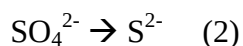
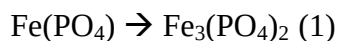
PENDAHULUAN

Danau Maninjau merupakan danau kawah yang mengandung sulfat di air dan sedimennya. 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 and Lie, 2003; Garg dan Garg, 2002; Henny, 2009). Kandungan sulfida pada tahun 2009 meningkat dan sudah mencapai ke lapisan di kedalaman 40 m dengan konsentrasi 400 µg/L (Henny, 2009). Fenomena alami yang dikenal dengan "tubo belerang" dilaporkan sering terjadi dimana air berbau sulfur dan anoksik naik ke permukaan dan menyebabkan kematian ikan secara masal. Danau Maninjau sudah 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* (Sulastri et al, 2001; Meutia et al, 2002).

Fosfor dalam bentuk ion fosfat di perairan danau merupakan nutrisi yang esensial untuk biota terutama fitoplankton. Meningkatnya beban masukan fosfor di danau akibat pencemaran telah menyebabkan tingginya kandungan fosfat di danau. Sumber fosfat yang masuk ke danau bisa berasal dari sumber eksternal dari pemanfaatan lahan di daerah tangkapan air (DTA) (Fraterrigo and Downing, 2008), dari aktivitas budidaya ikan dengan KJA (Guo and Li, 2003; Sulastri et al., 2001). Disamping beban masukan dari luar, sumber fosfor di danau berasal dari dalam danau (*internal loading*) danau yang berasal dari pelepasan fosfat di sedimen (Nürnberg, 1994; Nürnberg, 1987). Konsentrasi fosfat 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 fosfat di perairan danau. Dua proses utama yang berperan terhadap ketersediaan kandungan ion fosfat (orthofosfat) terlarut di perairan adalah mineralisasi (perombakan) senyawa organik

fosfor sebagai sumber ion fosfat terlarut di air dan pembentukan mineral logam fosfat yang terakumulasi di sedimen sebagai fosfat *sink* yang menyebabkan hilangnya fosfat di air. Mineralisasi organik fosfor terjadi pada lapisan epilimnion (oksik) maupun lapisan hipolimnion yang anoksik. Pada kondisi anoksik 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). Fosfat terikat dalam bentuk mineral logam di sedimen danau ditemukan dalam bentuk Fe, Al dan Ca fosfat (Vivianite ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), Hidroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{H}_2\text{O}$) dan teradsorpsi pada Al hidroksida (Stumm dan 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 dan Tomei, 1995; Wetzel, 2001). Dampak dari produksi sulfida, bergantung pada hidrokimia dari danau, dapat menyebabkan hilangnya besi, pelepasan fosfat, 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 (FeS) menyebabkan tidak tersedianya kandungan besi bebas untuk mengikat fosfat di danau (Smolder and Roelofs, 1993). Apabila besi bebas tidak tersedia, sulfida dapat bereaksi dengan besi yang terikat pada besi fosfat kompleks membentuk mineral besi sulfida yang menyebabkan fosfat terlepas ke perairan (Lamers et al., 1998; Caraco et al., 1989). Mekanisme pelepasan fosfat dari mineral besi fosfat oleh aktivitas mikroba reduksi sulfat dapat dilihat pada proses kimia di bawah ini. Proses yang terjadi dimana besi (III) yang mengikat fosfat dapat tereduksi menjadi besi (II) dan/atau bereaksi dengan sulfida membentuk endapan besi sulfat (FeS) sehingga fosfat terlepas kembali dari sedimen ke air (Stumm dan Morgan, 1996).



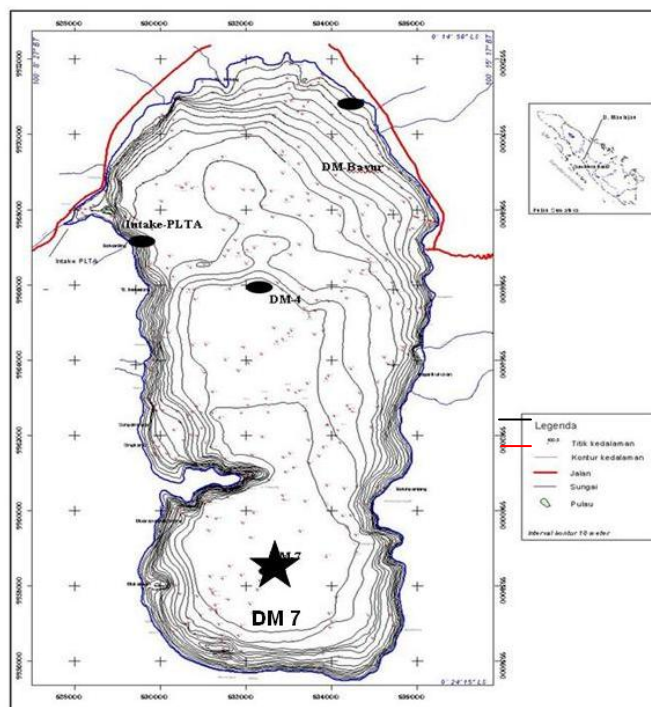
Memahami mekanisme yang mengontrol ketersediaan/availabilitas fosfat di danau sangat penting untuk menjawab masalah eutrofikasi danau. Kombinasi aktivitas mikroba pereduksi sulfat dan besi dapat menyebabkan penyisihan besi sebagai besi sulfida (FeS) dan pelepasan fosfat dari sedimen. Rasio Fe(II), fosfat dan sulfida di

sedimen yang anoksik mengontrol penahanan fosfat di sedimen (Pratt, 2006; Caraco et al., 1993). Keberadaan sulfat di perairan danau akan sangat mempengaruhi keberadaan fosfat 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 fosfat yang terlepas membentuk endapan besi fosfat, sehingga fosfat tidak terakumulasi di badan air. Sebaliknya pada danau yang kandungan besi rendah dan sulfat tinggi, pelepasan Fe(II) rendah, pelepasan fosfat menjadi tinggi karena semua Fe(II) yang terlepas akan bereaksi dengan sulfida, sehingga sulfida dan fosfat terdiffusi dan terakumulasi di air (http://kodu.ut.ee/~olli/eutr/html/htmlBook_100.html, 2012).

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

METODE PENELITIAN

Penelitian dilakukan di Danau Maninjau pada tahun 2009, 2011-2012. Pengamatan dan pengambilan sampel 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

Sampel air di koleksi menggunakan 2 L Van Dorn *Water Sampler*. Sampel air diambil menggunakan 50 mL- syringe menggunakan pipa *Tygon* untuk menjaga kondisi anaerobik dari sampel dan ditransfer ke botol serum berukuran 100 mL yang sudah di deoksigenasi dengan gas nitrogen untuk analisa besi(II) dan DIP. Sampel air untuk kandungan terlarut di saring dengan kertas saring Whatman dengan ukuran porus 0.45 μm . Sampel air dipindahkan ke botol HDPE. Sampel sedimen diambil menggunakan *Ekman Dredge* dan *Sediment Core*. Sampel sedimen yang didapat dari *Core* di bagi per lapisan 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 fosfat terlarut (DIP) dan total fosfat dilakukan menggunakan metode *colorimetric* , sedangkan analisa kandungan organik LOI menggunakan metode gravimetri (APHA/WWA/WEF, 2005). Kandungan total Ca dan total Fe dan 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 U-10 (Horiba) dan oksigen terlarut (DO) diukur menggunakan YSI 6000 Data Logger.

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

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

Dimana

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

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

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

Koefisien diffusi D_s untuk fosfat berdasarkan Boudreau (1997) dan koefisien difusi D_s untuk sulfida berdasarkan Revsbech et al (1983).

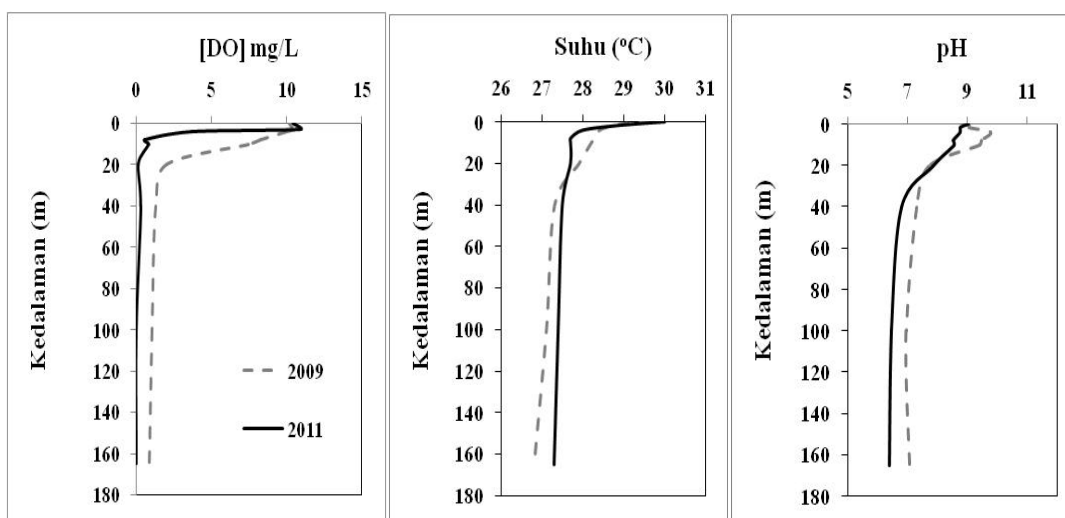
HASIL DAN DISKUSI

Parameter fisikokimia air

Kandungan oksigen di air mempengaruhi kondisi redoks di suatu perairan yang akan mempengaruhi proses secara biologi dan kimia. 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. Proses pembentukan sulfida yang merupakan proses reduksi sulfat oleh bakteri pereduksi sulfat secara anaerobik semakin meningkat dan kandungan sulfida juga dapat terdifusi lebih banyak ke lapisan lebih atas dari danau. Proses pelepasan fosfat akan lebih meningkat dimana ikatan mineral besi (III) fosfat akan mudah terlepas dengan tereduksinya besi (III) menjadi besi (II) (Pratt,2006).

Suhu di Danau Maninjau seperti danau-danau tropis lainnya menunjukkan suhu yang lebih hangat di permukaan ($28 - 30^\circ\text{C}$) dan lebih dingin di lapisan hipolimnion ($26 - 27 - 30^\circ\text{C}$) (Gambar 2). Lapisan termoklin juga berada pada lapisan di kedalam 0 – 10 m. Suhu juga berpengaruh dalam memediasi baik proses secara kimia maupun biologi. Suhu yang lebih hangat akan lebih mempercepat reaksi dari suatu proses (Stumm and 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 lebih sedikit asam < 7 . Pada kondisi anaerobik di lapisan hipolimnion, pembusukan 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).



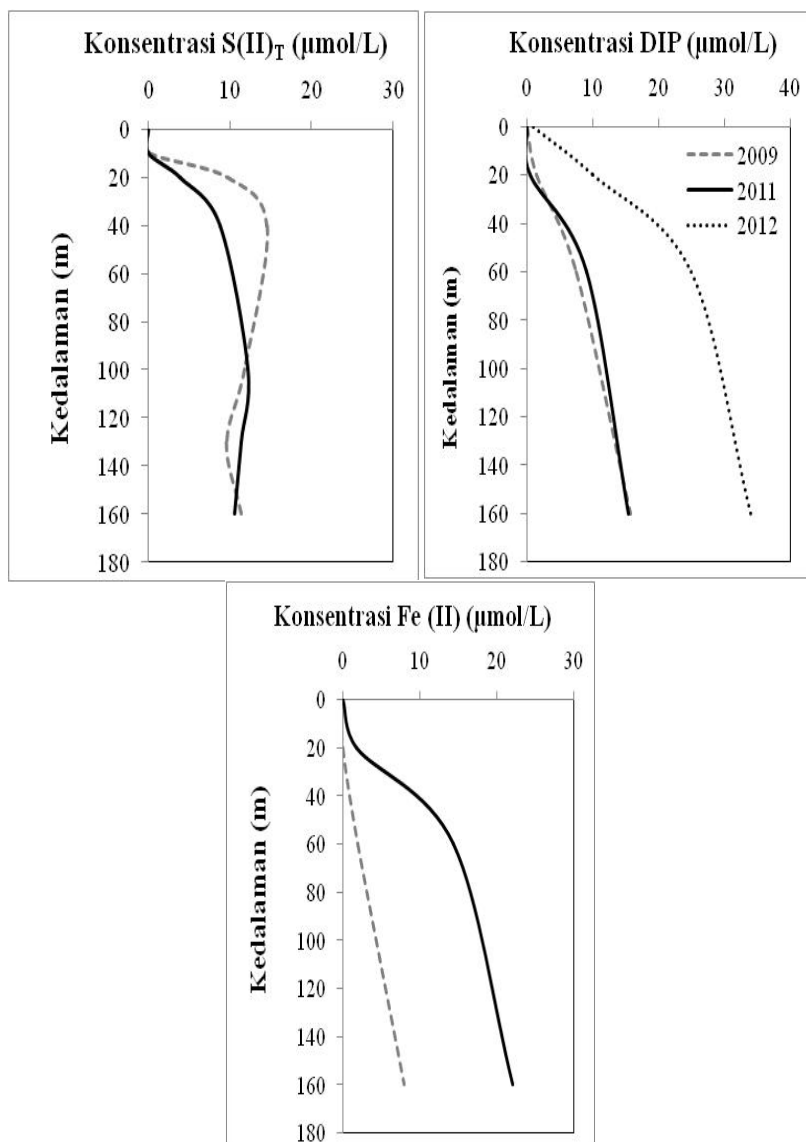
Gambar 2. Profil DO, suhu dan pH air Danau Maninjau

Dinamika sulfida, profil kandungan inorganik fosfat terlarut (DIP) dan besi (II)

Profil kandungan total sulfida, kandungan fosfat 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 lapisan 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 $14 \mu\text{mol/L}$. Proses oksidasi sulfida juga akan menyebabkan kandungan oksigen di air habis $< 1 \text{ ppm}$ (Wiener, 2000). Lebih

kecilnya kandungan sulfida di bagian air dasar danau kemungkinan besar disebabkan oleh reaksi sulfida dengan besi (II) membentuk mineral FeS (Stumm and Morgan, 1996; Wetzel, 2001).

Kandungan fosfat terlarut menunjukkan sedikit peningkatan pada tahun 2011 sebesar 15 $\mu\text{mol/L}$ dan sangat signifikan pada tahun 2012 yang mencapai 34 $\mu\text{mol/L}$. Kandungan fosfat yang lebih tinggi di lapisan hipolimnion mengindikasikan adanya peningkatan pelepasan fosfat dari sedimen. Kandungan Fe(II) pada tahun 2009 lebih kecil hanya 8 $\mu\text{mol/L}$ dibandingkan kandungan kandungan sulfida dan juga fosfat terlarut, namun kandungan Fe(II) pada 2011 mencapai 22 $\mu\text{mol/L}$. 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 and Morgan, 1996). Kandungan Fe(II) pada tahun 2011 cukup signifikan peningkatannya, 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 Danau Maninjau. Diperlukan rasio Fe:P > 10 untuk dapat mengontrol pelepasan fosfat oleh Fe (Caraco, 1993). Sampel air untuk analisa besi (II) tidak dilakukan penyaringan mengingat Fe(II) lebih cepat teroksidasi. Analisa Fe(II) di air dengan metode HACH menggunakan reagen phenantrolin yang memang hanya mendeteksi Fe(II) bebas, kemungkinan juga bisa mendeteksi Fe(II) dalam bentuk endapan yang belum stabil seperti Fe(II)-P. Kandungan besi (II) yang terdeteksi pada lapisan hipolimnion di Danau Maninjau kemungkinan besar merupakan endapan amorphous besi (II) fosfat yang tidak stabil dan masih bisa terdeteksi pada analisa Fe(II) dengan reagen phenantrolin. Fe(II) dan fosfat dapat membentuk endapan Fe(II) posfat vivianite ($\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) (Walpersdorf et al, http://www.cost869.alterra.nl/Spain/abs_Hansen.pdf). Dapat dikatakan bahwa kandungan besi yang tersedia bebas di air danau Maninjau sangat kecil untuk bisa mengikat sulfida ataupun fosfat.

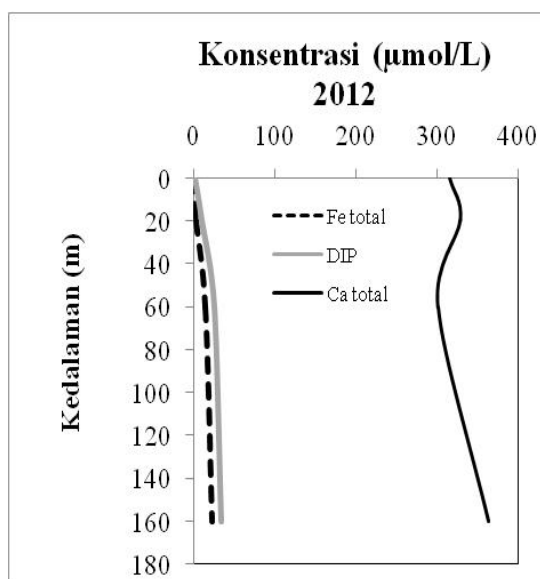


Gambar 3. Profil kandungan sulfida total, fosfat inorganik terlarut (DIP), dan besi (II)

Kandungan Fe total, Ca total dan inorganik fosfat terlarut pada tahun 2012 juga diamati. Hasil analisa menunjukkan kandungan Fe total sedikit lebih kecil dari pada kandungan inorganik fosfat terlarut, sementara kandungan Ca total sangat tinggi (Gambar 4). Hasil menunjukkan bahwa tidak cukup besi (II) bebas yang dapat bereaksi dengan fosfat sehingga fosfat terakumulasi di kolom air danau. Pada air dengan kandungan Ca yang tinggi pelepasan fosfor lebih dikontrol oleh disolusi mineral Ca-P (apatit) $(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_{0.33}\text{F}_{0.33}\text{Cl}_{0.33})$ yang dikarenakan penurunan pH akibat mineralisasi bahan organik (Golterman, 2001). Kalsium total yang dianalisa kemungkinan besar bisa didominasi oleh CaCO_3 , walaupun kemungkinan mineral Ca-

posfat juga terbentuk karena pH air yang mendukung untuk terbentuknya mineral Ca-posfat (apatite) (Stumm and 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 fosfat 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).



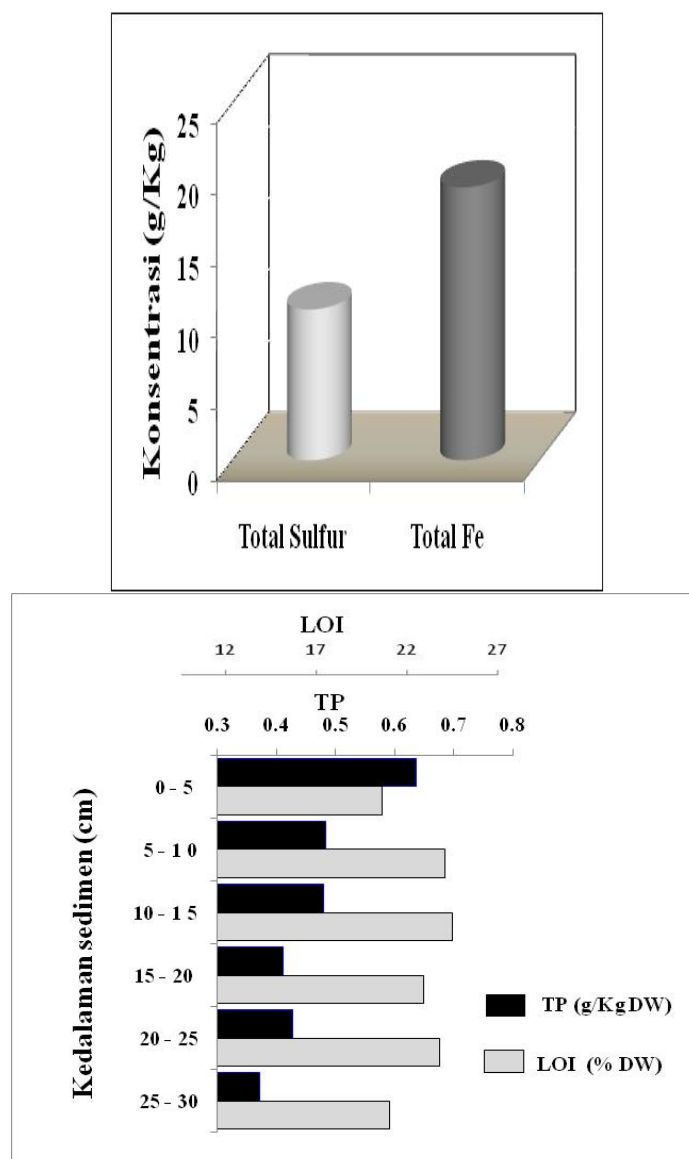
Gambar 4. Profil kandungan Fe total, fosfat inorganik terlarut (DIP), dan besi (II)

Nilai fluks fosfat sangat tinggi menunjukkan pelepasan fosfat yang sangat signifikan mengindikasikan beban masukan fosfor internal cukup signifikan. Analisa korelasi Pearson dilihat dari koefisien korelasi (Tabel 1) menunjukkan bahwa ada hubungan yang kuat antara Fe dan sulfida yang mengindikasikan Fe yang ada akan cenderung bereaksi dengan sulfida dibandingkan dengan fosfat walaupun hubungan Fe dan fosfat juga cukup signifikan. Sulfida dan fosfat juga mempunyai hubungan yang cukup kuat. Hasil menunjukkan bahwa dinamika sulfida di Danau Maninjau juga mempunyai pengaruh terhadap pelepasan fosfat di lapisan hipolimnion Danau Maninjau. Tingginya kandungan kalsium tidak menunjukkan adanya hubungan yang kuat antara kalsium dan fosfor. Hasil ini mengindikasikan pelepasan fosfat di Danau Maninjau tidak dikontrol oleh solubilisasi mineral Ca-P (apatite).

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

Fluks ($\mu\text{mol m}^{-3}/\text{jam}$)	Koefisien Korelasi-Pearson	
Fluks P 1,38 – 4,38	Fe-P	R^2 (0,7550)
	Fe-S	R^2 (0,9365)
Fluks S(II) 2,2 - 13,2	S-P	R^2 (0,8272)
	Ca-P	R^2 (0,4934)

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 FeS. Fe di sedimen Danau Maninjau bisa dalam bentuk endapan Fe hidroksida, mineral besi fosfat (Fe-P) dan juga siderite (FeCO_3) (Stumm and 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 fosfat terjadi dari sedimen. Tingginya bahan organik di sedimen bahkan sampai kedalaman 30 cm mengindikasikan bahwa mineralisasi bahan organik mempunyai pengaruh yang signifikan terhadap pelepasan fosfat. 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 danau 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 fosfat terserap sehingga dapat meningkatkan pelepasan fosfat dari sedimen (Wetzel, 2001; Stumm dan Morgan, 1996).



Gambar 5. Profil kandungan (total fosfat) TP dan bahan organik sebagai LOI (lost of ignition); total sulfur dan Fe di sedimen Danau Maninjau

Pelepasan posfat dari sedimen ke lapisan hipolimnion di Danau Maninjau tinggi berdasarkan P fluks yang tinggi dilapisan hipolimnion. Mekanisme pelepasan posfat kemungkinan oleh: 1. reduksi mineral Fe(III) oksida/hidroksida- posfat baik oleh bakteri perduksi Fe(III) atau sulfida; 2. mineralisasi organik posfat oleh mikroba (Søndergaard et al, 2003). Faktor yang memengaruhi pelepasan posfat di Danau Maninjau (pH, suhu, kondisi redox, rasio Fe:P, input organik yang tinggi, resuspensi (tingginya kandungan padatan tersuspensi), hidrogen sulfida, transportasi (diffusi) secara kimia, mineralisasi oleh mikroba (Søndergaard et al, 2003). Kandungan organik sebagai COD (chemical oxygen demand) dia air Danau Maninjau juga cukup tinggi mencapai

>200 mg/L (Henny, 2009). Tingginya kandungan organik di air dan sedimen mengindikasikan pelepasan posfat di danau Maninjau dapat didominasi oleh mineralisasi organik posfat oleh bakteri (Schneider, 2011). Kondisi anoksik pada lapisan hipolimnion sampai pada lapisan di kedalaman 10 m meningkatkan pelepasan fosfat dan pengontrolan fosfat oleh Fe di air menjadi sangat kecil. Dilihat dari kandungan total sulfur di sedimen, total Fe yang kemungkinan besar bukan dalam bentuk FeS hanya tinggal 3 %. Rasio kandungan organik dengan total fosfor di sedimen permukaan danau Maninjau sangat kecil hanya sekitar 2. Hal ini mengindikasikan bahwa organik fosfor termineralisasi duluan dan juga pelepasan fosfat dari proses dissolusi Fe-P juga lebih besar (Schneider, 2011). Dilihat dari kandungan Fe di sedimen permukaan setelah dikurangi molekul sulfur, rasio Fe:P hanya 0,61, yang menunjukkan bahwa sisa fosfor di sedimen dalam bentuk endapan lain seperti mineral Ca-P dan juga organik fosfor.

KESIMPULAN

Danau Maninjau secara konstan memproduksi sulfida dan mengalami pelepasan fosfat dengan P dan S fluks yang cukup tinggi. Tingginya kandungan organik di air dan di sedimen Danau 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 Danau Maninjau dapat berdampak terhadap tingginya beban internal fosfor akibat proses pelepasan fosfat dari lapisan hipolimnion dan sedimen. Dinamika sulfida berdampak terhadap pelepasan fosfat dari sedimen dengan mereduksi Fe sehingga terlepas dari ikatan mineral besi fosfat (Fe-P) dan membentuk endapan besi sulfida (FeS). Mineralisasi organik fosfat juga berkontribusi besar terhadap tingginya kandungan inorganik fosfat terlarut di lapisan hipolimnion Danau Maninjau. Pelepasan posfat dari sedimen ke lapisan hipolimnion di Danau Maninjau tinggi berdasarkan P flux yang tinggi di lapisan hipolimnion. Mekanisme pelepasan posfat kemungkinan oleh: 1. reduksi mineral Fe(III) oksida/hidroksida- posfat baik oleh bakteri produksi Fe(III) atau sulfida; 2. oleh mineralisasi organik posfat oleh mikroba. Lebih dari 95% Fe di sedimen dalam bentuk FeS, dan hanya < 5 % dari Fe yang tersisa mungkin dalam bentuk endapan Fe fosfat (Fe(II)-fosfat, Fe (III) oksida/hidroksida-posfat). Tingginya kandungan total fosfor di sedimen dan inorganik

fosfat di air danau mengindikasikan beban internal fosfor yang tinggi dan berdampak terhadap eutrofikasi Danau Maninjau.

Selain identifikasi kandungan Fe(II) terlarut di air dan partikel organik fosfor identifikasi mineral di Danau Maninjau diperlukan untuk menjelaskan keberadaan kandungan sulfida dan DIP yang tinggi di hipolimnion dan juga untuk mengetahui bentuk endapan fosfat yang dominan di Danau Maninjau.

DAFTAR PUSTAKA

- APHA, 2000, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th 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. Sedimentary deposition and reflux of phosphorus (P) in the Eastern Gotland Basin and their coupling with P concentrations in the water column. *Oceanologia* 47(4): 663-678.
- Caraco, N.F., J.J. Cole, G.E. Likens. (1989). Evidence for sulphur-controlled phosphorus release from sediment of aquatic systems. *Nature*, 341, 316-318.
- Caraco, N.F., J.J. Cole, G.E. Likens. (1993). Sulfur control of phosphorus availability in lakes- a test and reevaluation of Hasler and Eisen model. *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. and 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. and H. K. Garg. (2002). Nutrient loading and its consequences in a lake ecosystem. *Tropical Ecology*, 43(2), 355-358.
- Guo, Longgen and 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. Sediementary depositions and reflux of phosphorus (P) in the Eastern Gotland Basin and their coupling with P concentrations in the water column. *Oceanologia* 47(4): 663-678.
- Hines, M. E., P. T. Visscher, dan 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*. Pergamon 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, Sulastri, G. Bayu Aji, Firmansyah, Triyanto, D.I. Hartoto, Yoyok, S, S. Nomosatryo, & Sugiarti, 2002, *Penyehatan Danau Maninjau Yang Berbasis Masyarakat*. Puslit Limnologi, LIPI.
- 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 how 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 O₂, H₂S and pH profiles of a microbial mat. *Limnol Oceanogr* 28:1062–1074. Dalam: Mir, J., M. Alonso., P. Cumette, R. Guerrero, and I. Esteve. 2002. Sulfide fluxes in a microbial mat from the Ebro Delta, Spain. *Int. Microbiol.* 5: 133-138.
- Schneider, B., 2011. PO₄ 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. and J.G.M. Roelofs. 1993. Sulfate mediated iron limitation and eutrophication in aquatic system. *Aquatic Bot*, 46, 247-253.

- Søndergaard, M., J.P.Jensen and 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 and K. R. reddy. 2004. The reduction of internal phosphorus loading using alum in spring lake, Michigan. *J. Environ. Qual.* 33: 2040-2048.
- Stumm, W. dan 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.