

Profil Fraksi Geokimia Logam Cd, Pb dan Zn pada Sedimen Wilayah Reklamasi Lumpur Sidoarjo di Muara Sungai Porong Sidoarjo

Ahmad Dody Setiadi¹⁾ *, Barlah Rumhayati²⁾ **, Catur Retnaningdyah²⁾

¹⁾ Program Studi Magister Ilmu Kimia, Jurusan Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Brawijaya

²⁾ Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Brawijaya

Diterima 23 Januari 2017, direvisi 01 April 2017

ABSTRAK

Sedimen muara Sungai Porong diduga mengandung logam berat yang cukup tinggi. Sampel sedimen yang akan dianalisis diambil dari muara Sungai Porong Sidoarjo. Penelitian ini bertujuan untuk menentukan distribusi konsentrasi Cd, Pb dan Zn pada fraksi geokimia logam dalam sedimen muara Sungai Porong serta korelasinya terhadap sifat fisika kimia sedimen. Analisis sedimen meliputi penentuan konsentrasi Cd, Pb dan Zn sedangkan penentuan sifat fisika-kimia sedimen yaitu pH, salinitas, potensial redoks, kapasitas tukar kation, bahan organik dan ukuran partikel sedimen. Ekstraksi logam dilakukan dengan metode BCR (*Community Bureau of Reference*) sekuensi tiga tahap, dimana fraksi geokimia logam dibagi menjadi 4 fraksi, yaitu fraksi terlarut dalam asam, fraksi mudah tereduksi, fraksi mudah teroksidasi dan fraksi residual. Hasil penelitian menunjukkan bahwa logam Zn memiliki konsentrasi tertinggi pada tiap fraksi diikuti oleh Pb dan Cd. Konsentrasi Zn pada fraksi 1-4 berkisar antara 31,909 – 84,966 mg/Kg, konsentrasi Pb berkisar antara 3,354 – 18,956 mg/Kg, sedangkan konsentrasi cd berkisar antara 0,221 – 0,611 mg/Kg. Urutan konsentrasi logam pada berbagai fraksi geokimia logam pada fraksi 1, 2, 3 dan 4 adalah Zn>Pb>Cd. Parameter fisika kimia sedimen yang diamati memiliki hubungan dengan konsentrasi logam pada sedimen, dimana faktor fisika kimia sedimen turut mempengaruhi keberadaan serta konsentrasi logam berat pada sedimen Sungai Porong Sidoarjo.

Kata Kunci: Logam berat, Sungai Porong, ekstraksi bertingkat.

ABSTRACT

Sediments of Porong River estuary suspected of containing a high concentration of heavy metals. the Sediment sample was collected from Porong Estuary river at two different location. The purposes of this study to determine the distribution concentration of metals geochemical fraction (Cd, Pb and Zn) at sediment Porong River estuary and correlation Against Physico-chemical properties of sediments. Analysis of sediment includes determining the concentration of Cd, Pb and Zn and determining of physicochemical properties of sediments such as pH, salinity, redox potential, cation exchange capacity, organic materials and sediment particles size. Extraction Method performed by BCR (Community Bureau of Reference) three steps sequential extraction, where a geochemical fraction of metals divided to 4 fractions, such acid soluble, reducible, oxidized and residual fractions. Research showed Zn has the highest concentration of each fraction and followed by Pb and Cd. Concentration of Zn in Fraction 1-4 ranged from 31,909 – 84,966 mg/Kg, Pb concentrations range 3,354 – 18,956 mg/Kg, whereas Cd concentrations range between 0,221 – 0,611 mg/Kg. The order of metals geochemical fraction concentration at Fraction 1, 2, 3 and 4 is Zn>Pb>Cd. There is some correlation between metals concentration against physicochemical properties of sediment. Where the physicochemical properties of sediment influence heavy metal content and concentration in the sediment of Porong River Sidoarjo

Keywords: Heavy metal, Porong River, sequential extraction.

*Corresponding author:

E-mail: *dodysetiadi2@yahoo.com

**rumhayati_barlah@ub.ac.id

PENDAHULUAN

Sungai Porong merupakan salah satu sungai yang rentan terhadap pencemaran logam berat. Hal ini tidak lepas dari kegiatan manusia dan industri disekitar Sungai Porong yang menghasilkan limbah berupa logam berat. Salah satu sumber masukan logam berat pada Sungai Porong yaitu buangan lumpur panas Sidoarjo. Berdasarkan beberapa penelitian yang telah dilakukan, lumpur panas Sidoarjo mengandung logam berat diantaranya Cu, Pb, Zn [1], Hg dan Cd [2]. Peningkatan konsentrasi logam berat pada Sungai Porong akan meracuni biota yang ada di Sungai Porong. Logam berat juga akan terakumulasi pada sedimen dan biota melalui proses gravitasi, biokonsentrasi, bioakumulasi dan biomagnifikasi oleh biota [3].

Pemerintah mencoba menangani pencemaran di sungai Porong dengan membuat daerah reklamasi dengan menanam banyak pohon bakau yang memiliki kemampuan menyerap polutan terutama logam berat diperairan maupun sedimen. Studi tentang bioavailabilitas logam di perairan menunjukkan bahwa logam yang berupa ion bebas akan mudah diserap oleh biota. Saat logam berada pada fase solid (berada pada sedimen), logam tersebut akan berpartisipasi menjadi beberapa fraksi, logam yang ada pada fraksi-fraksi sedimen inilah yang menentukan bioavailabilitas logam bagi biota.

Bioavailabilitas logam sangat dipengaruhi oleh kondisi lingkungan perairan maupun sedimen. Pada lingkungan perairan, logam bisa berpindah dari kolom air ke sedimen, atau sebaliknya dan dapat diakumulasi oleh biota. Perilaku logam di lingkungan sangat dinamik dan dipengaruhi oleh kondisi fisik-kimia seperti pH, kapasitas tukar kation, bahan organik [4,5], potensial redoks [6], bahan organik [3,7], ukuran butiran dan tekstur sedimen [8]. Kadar logam berat dalam sedimen lebih besar dibandingkan dengan kolom air, hal ini terjadi karena logam berat dapat terikat dengan senyawa organik dan anorganik, melalui proses adsorpsi dan pembentukan senyawa kompleks [9]. Identifikasi konsentrasi berbagai jenis logam yang berasal dari berbagai sumber pada sedimen dapat menjadi parameter yang menunjukkan tingkat kontaminasi logam pada sedimen dan badan air [10]. Studi tentang

distribusi dan spesiasi logam tidak hanya menjadidi indikasi keadaan lingkungan perairan dan sedimen saat ini akan tetapi juga dapat memberikan informasi tentang pergerakan logam dari sedimen ke badan air maupun sebaliknya [11].

Penelitian ini dilakukan untuk mempelajari distribusi konsentrasi logam Cd, Pb dan Zn pada berbagai fraksi geokimia logam pada sedimen muara Sungai Porong serta hubungannya dengan beberapa faktor yang mempengaruhi distribusi logam tersebut, seperti pH, Salinitas, bahan organik, kapasitas tukar kation dan ukuran butir sedimen.

METODE PENELITIAN

Alat dan Bahan. Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah serangkaian alat gelas, sentrifugator (*Hettich*), perangkat AAS (AA 240 *VARIAN*), GPS (*Garmin 76S*), pH meter digital (*HANNA instrument*), *Grab Sampler*, *Water bath*, ayakan 150 dan 200 mesh dan *shaker*. Bahan yang digunakan adalah Cadmium (II) nitrat ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$) (*Merck*), timbal (II) nitrat ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) (*Merck*), seng (II) nitrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) (*Merck*), asam nitrat (HNO_3) 65% (v/v) (*JT Baker*), asam asetat glasial (CH_3COOH) (*Merck*), amonium asetat ($\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$), hidroksilamin hidroklorida ($\text{NH}_2\text{OH.HCl}$), hidrogen peroksida (H_2O_2), aquademineral dan aquades.

Sampling. Pengambilan sampel dilakukan pada bulan Oktober 2016 di muara Sungai Porong, Kabupaten Sidoarjo. Sampel sedimen diambil di dua lokasi yang berbeda dan kedua lokasi tersebut berada di wilayah reklamasi lumpur Sidoarjo yang terletak di Muara Sungai Porong. Titik koordinat dan lokasi pengambilan sampel ditunjukkan oleh Tabel 1 dan Gambar 1.

Sampel sedimen diambil sebanyak 250-gram dengan menggunakan *grab sampler* kemudian dimasukkan kedalam kantong polibag, dan disimpan didalam *ice box* yang sudah dikondisikan suhunya (4°C). Sampel sedimen yang sudah dikeringkan dihaluskan dan diayak menggunakan ayakan 150 dan 200 mesh. Logam Cd, Pb dan Zn diekstrak berdasarkan fraksi geokimia pada sedimen menggunakan metode BCR. Konsentrasi logam dianalisis menggunakan AAS.

Tabel 1. Titik koordinat pengambilan sampel

No	Lokasi	Titik Koordinat		Keterangan
		Lintang	Bujur	
1	Lokasi 1 A	7°33,007' S	112°52,305' E	Muara sungai yang lebih dekat dengan sungai
	Lokasi 1 B	7°33,894' S	112°52,311' E	
	Lokasi 1 C	7°33,860' S	112°52,305' E	
2	Lokasi 2 A	7°34,823' S	112°53,102' E	Muara sungai yang lebih dekat dengan laut
	Lokasi 2 B	7°34,823' S	112°53,000' E	
	Lokasi 2 C	7°34,753' S	112°52,799' E	



Gambar 1. Peta lokasi pengambilan sampel

Penentuan Sifat Fisika-Kimia Sedimen.

Sifat fisika-kimia sedimen yang ditentukan meliputi pH, salinitas, potensial redoks, bahan organik, kapasitas tukar kation dan ukuran partikel sedimen. Metode analisis sifat fisika-kimia sedimen didasarkan pada Analisis Parameter Sedimen [12].

Ekstraksi Sampel. Metode ekstraksi yang digunakan pada penelitian ini adalah metode ekstraksi bertingkat BCR yang telah dimodifikasi (*Three-steps of sequential extraction*) [4,13–15]

1. **Fraksi 1:** Sampel sedimen yang telah dikeringkan ditimbang sebanyak 1 gram, kemudian ditambahkan 40 mL asam asetat (CH₃COOH) 0,11 M dan dikocok menggunakan *shaker* selama 16 jam dengan kecepatan 200 rpm pada suhu kamar, setelah itu sampel disentrifugasi dengan kecepatan 4000 rpm selama 15 menit. Filtrat dianalisis dengan AAS dan residu yang diperoleh digunakan untuk analisis pada langkah selanjutnya.

2. **Fraksi 2:** Residu dari fraksi 1 dikeringkan dengan oven pada suhu 105°C selama 2 jam kemudian ditimbang dan dicatat beratnya, selanjutnya ditambahkan dengan 40 mL hidrosilamin hidroklorida (NH₂OH.HCl) 0,5 M (diatur pH menjadi 1,5 dengan penambahan HNO₃), kemudian dikocok menggunakan *shaker* dengan kecepatan 200 rpm selama 16 jam kemudian disentrifugasi dengan kecepatan 4000 rpm selama 15 menit. Filtrat dianalisis dengan AAS dan Residu yang diperoleh digunakan untuk analisis pada langkah selanjutnya.

3. **Fraksi 3:** Residu dari fraksi 2 dikeringkan dengan oven pada suhu 105°C selama 2 jam kemudian ditimbang dan dicatat beratnya, selanjutnya ditambahkan dengan 10 mL H₂O₂ 8,8 M dan didestruksi dengan stirrer selama 1 jam pada temperatur kamar, selanjutnya sampel didestruksi lagi dengan pemanasan pada suhu 85°C dalam *water bath* selama 1 jam hingga sampel berkurang sekitar 2-3 mL. Destruksi dilanjutkan lagi

dengan pemanasan pada suhu 85°C selama 1 jam kemudian ditambahkan lagi dengan 10 mL H₂O₂. Sampel didinginkan kemudian ditambahkan dengan 50 mL ammonium asetat (NH₄CH₃COO) 1 M (kondisi pH diatur menjadi 2 dengan penambahan HNO₃). Selanjutnya sampel dikocok menggunakan *Shaker* selama 16 jam dengan kecepatan 200 rpm dan disentrifugasi dengan kecepatan 4000 rpm selama 15 menit, kemudian filtrat dan residu dipisahkan. Filtrat dianalisis menggunakan AAS dan Residu yang diperoleh digunakan untuk analisis pada langkah selanjutnya.

4. **Fraksi 4:** Residu dari fraksi 3 dikeringkan dengan oven pada suhu 105°C selama 2 jam kemudian ditimbang dan dicatat beratnya, selanjutnya didestruksi menggunakan 10 mL aqua regia, yaitu campuran HCl pekat dengan HNO₃ pekat dengan perbandingan 3:1, dan didestruksi pada dengan *water bath* pada temperature kamar sampai volumenya berkurang sekitar 1/3 atau sekitar 16 jam. Selanjutnya filtrat diambil dan dimasukkan kedalam labu takar 50 mL dan ditambahkan HNO₃ 0,5 M sampai tanda batas. Filtrat yang telah ditandabatkan digunakan untuk menentukan konsentrasi logam pada fraksi 4 menggunakan AAS.

Uji Statistik. Uji statistik yang dilakukan meliputi uji beda (uji T) dan uji korelasi Pearson

menggunakan SPSS. Uji T digunakan untuk menentukan perbedaan distribusi konsentrasi fraksi geokimia logam pada masing-masing lokasi. Sedangkan untuk menentukan korelasi antara konsentrasi logam terhadap sifat fisika-kimia sedimen dilakukan menggunakan uji korelasi Pearson.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Distribusi Logam (Cd, Pb dan Zn) pada Fraksi Geokimia Logam. Sedimen merupakan salah satu elemen terpenting dalam lingkungan perairan, terutama dalam hal ketersediaan logam baik bagi biota maupun tumbuhan. Logam yang berada di sedimen dapat berada pada berbagai bentuk dan perikatan, diantaranya adalah berbentuk ion bebas atau berikatan dengan karbonat. Logam juga dapat berikatan dengan oksida Fe/Mn dan sering disebut sebagai bentuk tereduksi (*reducible*), adapun logam yang berikatan dengan bahan organik atau sulfida dapat menghasilkan logam yang berada pada bentuk mudah teroksidasi atau disebut sebagai fraksi teroksidasi, sedangkan logam yang berikatan kuat dengan struktur kristal mineral sedimen disebut sebagai bentuk residual [16]. Sifat fisika-kimia sedimen dapat mempengaruhi perilaku, bioavailabilitas dan keberadaan logam pada fraksi geokimia logam dalam sedimen. Hasil analisis sifat fisika-kimia sedimen muara Sungai Porong, Sidoarjo tampak pada Tabel 2.

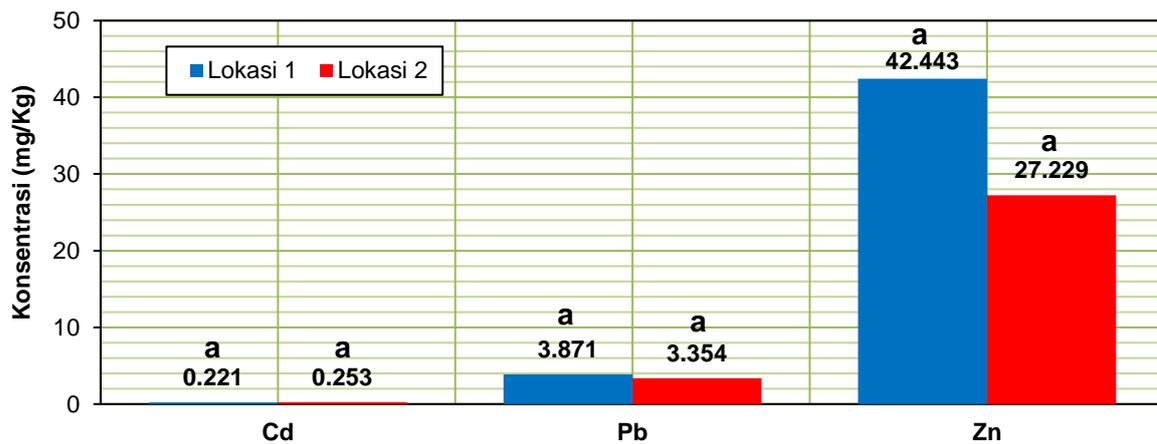
Tabel 2. Parameter fisika-kimia sedimen pada masing-masing lokasi.

Lokasi	Parameter Fisika Kimia Lingkungan				Ukuran Partikel Sedimen (%)			
	pH	Salinitas ‰	Pot. Redoks (mV)	Bahan Organik (%)	KTK (Am. Asetat 1M pH 7)	Pasir	Lanau	Lempung
1	8	3,33	5,6	15,367	23,9	1,3	70,3	28,3
2	8,13	3	5,6	16,024	14,47	5,7	64,7	29,3

Fraksi 1 (Acid Soluble Fraction). Fraksi geokimia logam yang pertama atau disebut dengan fraksi *Acid soluble* (terlarut dalam asam), pada fraksi ini komponen logam yang diekstrak adalah logam yang berbentuk ion dan karbonat. Distribusi konsentrasi logam Cd, Pb dan Zn hasil ekstraksi dengan asam asetat pada fraksi 1 ditunjukkan pada Gambar 2.

Logam yang berada pada fraksi 1 umumnya

berikatan dengan karbonat yang terdapat pada sedimen [7]. Logam yang berbentuk ion bebas dan berikatan dengan karbonat disebut sebagai logam yang labil sehingga sangat mudah terlepas ke perairan [16]. Logam yang berada dalam bentuk karbonat maupun ion bebas cenderung akan mudah lepas ke badan air dengan sedikit perubahan kondisi lingkungan, dalam fraksi ini akan sangat dipengaruhi oleh salinitas dan perubahan pH [7].



Gambar 2. Distribusi logam pada fraksi 1 sedimen. (Keterangan: notasi yang sama pada tiap logam berat tidak berbeda nyata berdasarkan uji T dengan α 0,05)

Hasil analisis yang dilakukan pada fraksi 1 sedimen baik di lokasi 1 maupun lokasi 2, menunjukkan konsentrasi logam Zn merupakan yang tertinggi diantara ketiga jenis logam yang diamati. Konsentrasi logam Zn pada lokasi 1 yaitu 31,910 mg/Kg dan pada lokasi 2 sebesar 27,229 mg/kg, sedangkan konsentrasi logam Pb pada lokasi 1 yaitu 3,871 mg/Kg dan untuk lokasi 2 sebesar 3,354 mg/Kg. Logam yang memiliki konsentrasi terendah pada fraksi 1 yaitu logam Cd dimana konsentrasi logam Cd pada lokasi 1 yaitu 0,221 mg/Kg sedangkan pada lokasi 2 konsentrasi logam Cd yaitu 0,253 mg/Kg. Hasil penelitian ini selaras dengan hasil yang penelitian Werorilangi [17] pada berbagai lokasi di perairan pantai kota Makasar dimana pada fraksi 1 konsentrasi logam Zn > Pb > Cd.

Logam Cd pada lokasi 2 lebih tinggi dibandingkan dengan lokasi 1 diperkirakan memiliki hubungan yang erat dengan pH sedimen. pH sedimen pada lokasi 1 lebih rendah dibandingkan dengan pH sedimen di lokasi 2, karena semakin rendah pH sedimen, maka logam berat dalam hal ini adalah logam Cd akan semakin larut dalam air (bentuk ion) [18]. Hal ini menyebabkan konsentrasi logam Cd pada lokasi 2 lebih tinggi.

Konsentrasi logam Pb dan Zn lebih tinggi pada lokasi 1 dibandingkan dengan lokasi 2. Hal ini dapat disebabkan oleh salinitas sedimen pada lokasi 1 lebih tinggi dibandingkan dengan lokasi 2. Salinitas sedimen yang tinggi berarti kandungan anion-anion juga tinggi. Logam Pb dan Zn kemungkinan membentuk kompleks dengan karbonat maupun anion-anion yang ada pada sedimen, sehingga Pb dan Zn akan mengendap pada sedimen. Berdasarkan uji T

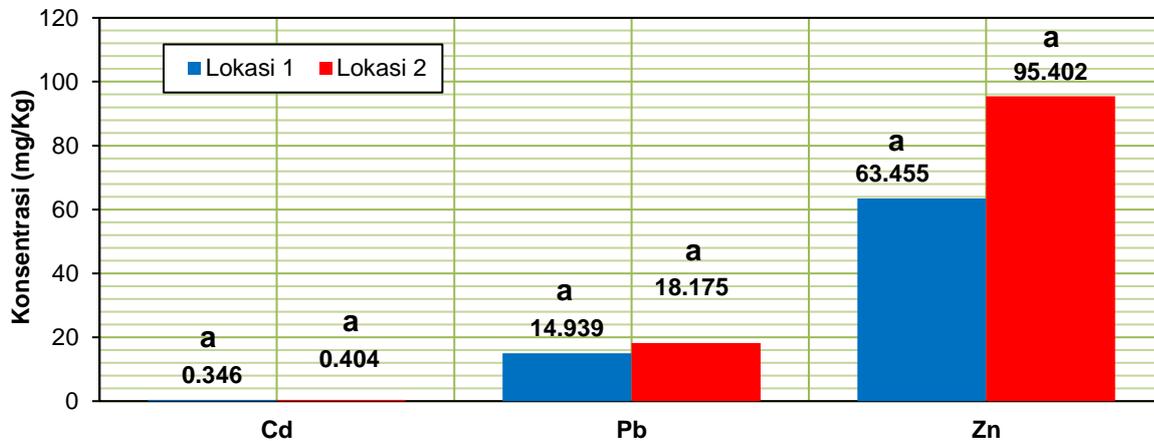
dengan SPSS, konsentrasi ketiga logam pada lokasi 1 dan lokasi 2 tidak berbeda nyata. Nilai konsentrasi yang diperoleh dari hasil analisis menunjukkan bahwa logam Zn merupakan logam yang paling banyak tersedia bagi biota. Tingginya konsentrasi logam Zn dibandingkan dengan logam yang lainnya kemungkinan disebabkan karena luasnya penggunaan Zn, seperti pada industri cat, keramik, karet, serta industri kayu dan pewarna [17].

Fraksi 2 (*Reducible Fraction*). Fraksi 2 atau yang lebih dikenal dengan *Reducible fraction* merupakan salah satu fraksi dimana logam berat yang ada pada sedimen berikatan dengan Fe dan Mn oksida. Untuk mengekstrak logam berat yang berada pada fraksi ini digunakan hidrosilamin hidroklorida 0,5 M [19]. Logam yang ada pada fraksi 2 umumnya berkaitan dengan konsentrasi Fe dan Mn oksida (fraksi *reducible*), terutama pada sedimen oxic, sedangkan pada sedimen anoksik, umumnya logam berikatan dengan sulphide [17]. Hasil analisis fraksi 2 dapat dilihat pada Gambar 3.

Distribusi konsentrasi (mg/Kg) logam Cd, Pb dan Zn pada fraksi 2 (*reducible fraction*) memiliki tren yang sama dengan distribusi konsentrasi logam pada fraksi 1. Logam Zn memiliki konsentrasi tertinggi dibandingkan dengan logam yang lainnya, kemudian disusul oleh logam Pb dan logam dengan konsentrasi terendah yaitu Cd. Distribusi konsentrasi logam Pb dan Zn pada lokasi 1 dan 2 tidak berbeda nyata, sedangkan distribusi konsentrasi logam Cd berbeda nyata antara lokasi 1 dan 2 (Uji T). Logam yang berada pada fraksi 2 sangat sensitif terhadap perubahan potensial redoks, pada

kondisi teroksidasi logam akan berasosiasi dengan fraksi Fe dan Mn oksida, sedangkan pada kondisi tereduksi, logam akan cenderung

tidak stabil [20], dan lebih banyak berasosiasi pada sulfid, bahan organik bermolekul besar (humus) dan karbonat.



Gambar 3. Distribusi logam pada fraksi 2 sedimen. (Keterangan: notasi yang sama pada tiap logam berat tidak berbeda nyata berdasarkan uji T dengan α 0,05)

Hasil analisis menunjukkan bahwa konsentrasi logam Cd, Pb dan Zn pada lokasi 2 lebih tinggi dibandingkan dengan lokasi 1. Konsentrasi logam Cd, Pb dan Zn pada lokasi 1 berturut-turut adalah 0,346 mg/Kg; 14,939 mg/Kg dan 63,455 mg/Kg, sedangkan pada lokasi 2 konsentrasi logam Cd, Pb dan Zn berturut-turut adalah 0,404 mg/Kg; 18,175 mg/Kg dan 71,479 mg/Kg. Baik pada lokasi 1 maupun lokasi 2, logam Zn merupakan logam yang paling memungkinkan untuk terlepas ke perairan dan menjadi tersedia secara biologis bagi biota. Konsentrasi logam Zn paling tinggi diantara ketiga logam yang dianalisis, akan tetapi logam Zn merupakan logam esensial yang dibutuhkan oleh makhluk hidup. selama tidak melebihi ambang batas yang ditetapkan, maka keberadaan logam Zn pada sedimen maupun perairan dianggap tidak membahayakan. Secara teoritis, logam yang ada pada fraksi 2 sangat dipengaruhi oleh perubahan potensial redoks. Potensial redoks pada lokasi 1 dan 2 memiliki nilai yang sama yaitu 5,6 mV. Perbedaan distribusi konsentrasi logam Cd, Pb dan Zn kemungkinan disebabkan oleh faktor lingkungan yang lainnya, salah satunya adalah pH [19] dan ukuran partikel sedimen [17].

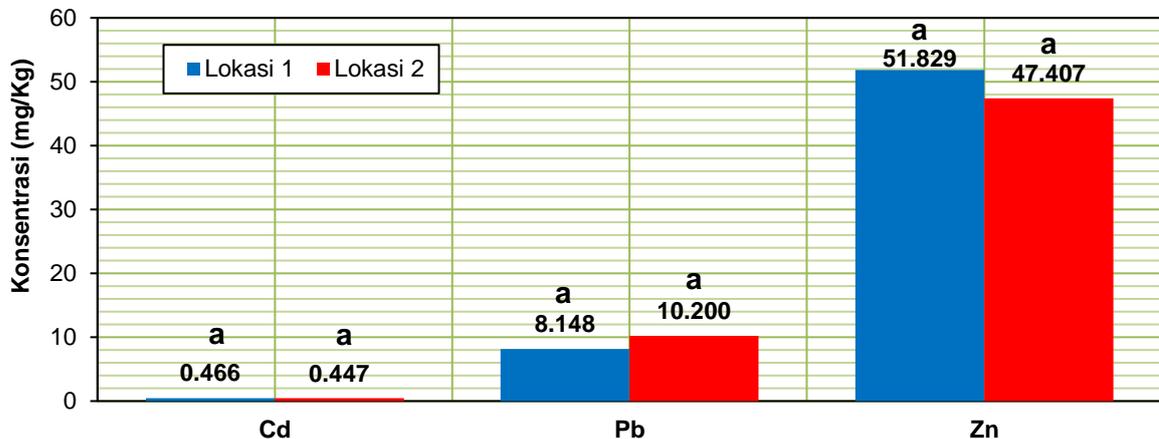
Konsentrasi logam Pb pada fraksi 2 merupakan yang tertinggi dibandingkan fraksi 1 dan 3. Logam Pb mampu membentuk senyawa kompleks yang stabil dengan Fe dan Mn oksida [21]. Hal inilah yang menyebabkan logam Pb

lebih terdistribusi pada fraksi 2 dibandingkan dengan fraksi yang lainnya. Logam Pb yang berada pada sedimen muara sungai Porong Sidoarjo didominasi oleh fraksi 2 dan diduga berasal dari buangan limbah maupun aktifitas antropogenik yang ada disekitar muara Sungai Porong. Logam Pb yang berada pada sedimen yang terpolusi secara antropogenik umumnya akan dominan berada pada fraksi 2 [17]. Hasil penelitian ini sesuai dengan penelitian yang telah dilakukan pada sedimen sungai [22] dimana logam Pb lebih dominan terdapat pada fraksi 2 dibandingkan fraksi lainnya.

Fraksi 3 (Oxidisable Fraction). Fraksi 3 atau sering disebut sebagai *Oxidizable fraction*, pada fraksi ini logam berat yang terdapat pada sedimen dapat terikat melalui proses kompleksasi atau bioakumulasi dengan berbagai bentuk bahan organik yang ada pada sedimen [7]. Data hasil analisis menunjukkan konsentrasi masing-masing logam pada lokasi 1 dan lokasi 2 tidak berbeda nyata berdasarkan uji T. Konsentrasi logam Zn jauh lebih tinggi dibandingkan dengan logam yang lainnya, akan tetapi konsentrasi logam Zn pada fraksi 3 mengalami penurunan jika dibandingkan dengan fraksi 2, begitu pula dengan logam Pb, sedangkan untuk logam Cd, konsentrasi pada tiap fraksi semakin meningkat. Nilai konsentrasi logam Cd, Pb dan Zn pada lokasi 1 berturut-turut adalah 0,466 mg/Kg; 8,148 mg/Kg dan 51,829 mg/Kg, sedangkan nilai

konsentrasi logam Cd, Pb dan Zn pada lokasi 2 berturut-turut adalah 0,447 mg/Kg; 10,2 mg/Kg dan 47,407 mg/Kg. Perbedaan nilai konsentrasi dari ketiga logam tersebut pada lokasi 1 dan 2 jelas sangat dipengaruhi oleh perbedaan kondisi lingkungan disekitar lokasi. Logam-logam yang

terikat pada bahan organik cenderung akan mengendap dan berada dalam kondisi yang stabil sehingga akan sangat sulit untuk terlepas ke badan air [7]. Hasil analisis untuk fraksi 3 logam Cd, Pb dan Zn ditampilkan pada Gambar 4.



Gambar 4. Distribusi logam pada fraksi 3 sedimen. (Keterangan: notasi yang sama pada tiap logam berat tidak berbeda nyata berdasarkan uji T dengan α 0,05)

Logam yang ada pada fraksi 3 sangat dipengaruhi oleh bahan organik, kapasitas tukar kation dan ukuran partikel sedimen [8]. Logam Cd dan Zn pada fraksi 3 memiliki pola sebaran yang sama dimana distribusi konsentrasinya pada lokasi 1 lebih tinggi dibandingkan dengan lokasi 2. Hal ini dimungkinkan karena pengaruh kapasitas tukar kation pada lokasi 1 yang lebih tinggi dibandingkan dengan pada lokasi 2, sehingga menyebabkan logam (Cd dan Zn) akan lebih banyak terdapat pada lokasi 1. Kation-kation yang ada pada sedimen seperti Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , NH_4^+ , Na^+ akan digantikan oleh Cd ataupun Zn, sehingga dapat diasumsikan dengan meningkatnya kapasitas tukar kation sedimen akan meningkatkan konsentrasi logam Cd dan Zn pada sedimen. Ukuran partikel sedimen pada lokasi 1 juga diperkirakan memberikan pengaruh terhadap logam Cd dan Zn pada lokasi 1 dan 2.

Sedangkan logam Pb memiliki pola yang berbeda. Konsentrasi logam Pb pada lokasi 2 lebih tinggi dibandingkan dengan lokasi 1. Hal ini dapat disebabkan oleh bahan organik sedimen pada lokasi 2 lebih tinggi dibandingkan lokasi 1. Hubungan positif antara kandungan bahan organik pada sedimen dengan konsentrasi logam pada sedimen [15]. Keberadaan logam Pb sangat dipengaruhi oleh bahan organik [3]. Bahan organik pada sedimen

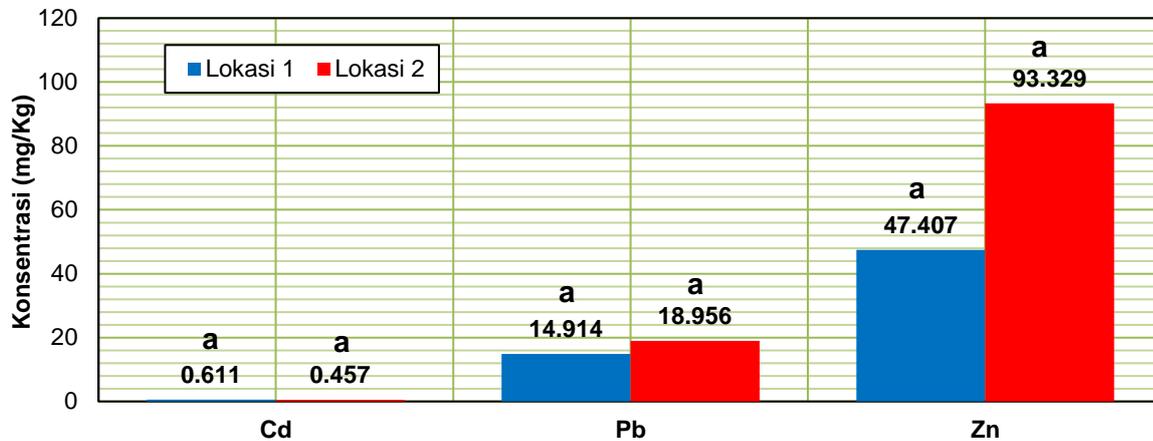
umumnya tersusun atas asam humat dan sam fulvat, asam humat merupakan bahan makromolekul polielektrolit yang memiliki gugus fungsional $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ fenolat, maupun $-\text{OH}$ alkoholat, sehingga asam humat dapat membentuk kompleks dengan ion logam karena gugus ini dapat mengalami deprotonasi pada pH yang relatif tinggi [23].

Fraksi 4 (Residual). Fraksi 4 mengandung logam yang terikat kuat dengan mineral yang ada pada sedimen dalam bentuk kristal. Logam berat yang ada pada fraksi 4 (residual) sangat sulit untuk terlepas ke badan air, sehingga logam yang ada pada fraksi ini dianggap logam yang tidak tersedia (non-available) bagi biota. Logam yang berada pada fraksi ini umumnya berasal dari sumber alamiah yang berhubungan dengan tanah dan pelapukan batuan [24].

Data hasil analisis konsentrasi logam pada fraksi 4 menunjukkan logam Zn merupakan logam yang paling dominan secara kuantitatif pada tiap fraksi (1, 2, 3 dan 4). Logam Zn selalu memiliki nilai konsentrasi yang paling tinggi diantara ketiga logam yang diamati. Konsentrasi logam Zn pada lokasi 1 yaitu 84,966 mg/Kg lebih tinggi dibandingkan dengan lokasi 2 yaitu 81,102 mg/Kg, untuk logam Pb nilai konsentrasinya pada lokasi 2 yaitu 18,956 mg/Kg lebih tinggi dibandingkan dengan nilai konsentrasinya pada

lokasi 1 yaitu sebesar 14,914 mg/Kg, sedangkan untuk logam Cd, nilai konsentrasinya pada lokasi 1 lebih tinggi dibandingkan dengan lokasi 2, konsentrasi logam Cd pada lokasi 1 yaitu 0,611 mg/kg sedangkan pada lokasi 2 sebesar 0,457

mg/kg. Tidak ada perbedaan nyata antara konsentrasi ketiga logam pada lokasi 1 dengan lokasi 2 (berdasarkan uji T). Hasil analisis konsentrasi (mg/Kg) logam pada fraksi 4 dapat dilihat pada Gambar 5.



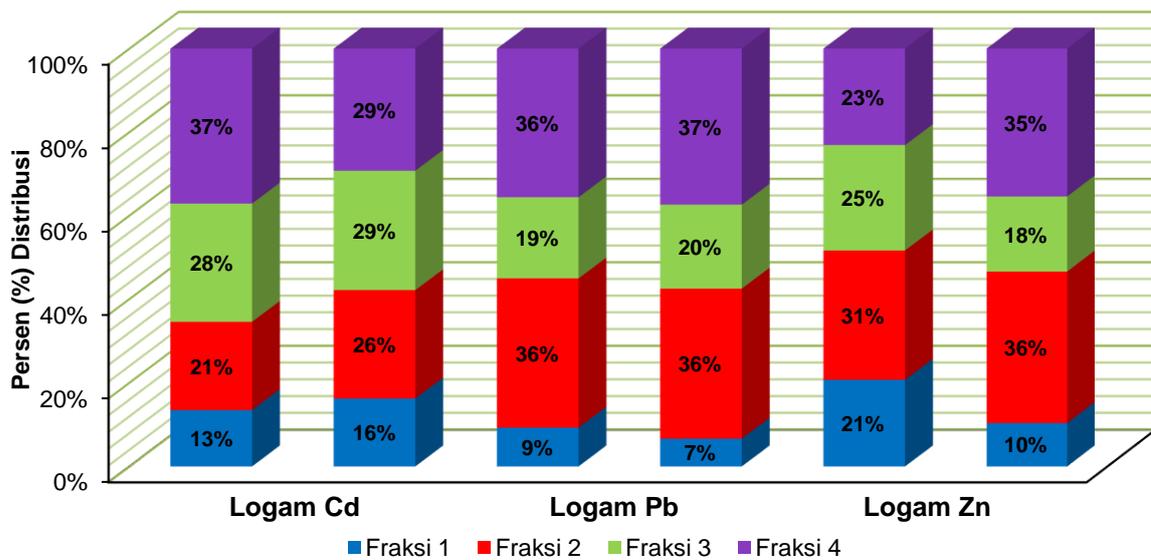
Gambar 5. Distribusi logam pada fraksi 4 sedimen. (Keterangan: notasi yang sama pada tiap logam berat tidak berbeda nyata berdasarkan uji T dengan α 0,05)

Data yang disajikan dari ketiga logam pada fraksi 1, 2, 3 dan 4 baik pada lokasi 1 dan lokasi 2 menunjukkan tren yang berbeda dari masing-masing logam, baik ditinjau dari segi lokasi maupun konsentrasi pada masing-masing fraksi. Konsentrasi masing-masing logam yang ada pada sedimen tidak hanya dipengaruhi oleh faktor fisika-kimia sedimen tetapi juga sangat dipengaruhi oleh sifat masing-masing logam ketika berada pada perairan maupun sedimen. Faktor fisika-kimia sedimen yang dapat mempengaruhi keberadaan logam pada sedimen diantaranya adalah pH, salinitas, perubahan potensial redoks, bahan organik, kapasitas tukar kation sedimen dan ukuran sedimen. Logam yang berada pada fraksi 1-4 (metode tessier) atau fraksi 1-3 (metode BCR) umumnya berasal dari sumber antropogenik, sedangkan logam yang terikat pada fraksi residual umumnya berasal dari sumber alamiah [25].

Persen distribusi masing-masing logam menunjukkan persentase logam di setiap fraksi jika dibandingkan dengan jumlah logam total yang ada pada sedimen. Berbeda dengan distribusi konsentrasi logam, persen distribusi logam dapat menunjukkan seberapa besar potensi logam yang dapat terlepas ke badan air dari jumlah logam yang terdapat di sedimen. Dengan mengetahui persen distribusi logam pada masing-masing fraksi dapat diketahui

logam manakah yang paling berpotensi menyebabkan pencemaran serta tingkat toksisitasnya bagi biota. Hal ini didasarkan pada mobilitas logam pada masing-masing fraksi serta jumlah logam yang terlepas ke badan air berdasarkan jumlah total logam yang tersedia. Persen distribusi logam Cd pada lokasi 1 dan 2 lebih tinggi dibandingkan dengan persen distribusi logam Zn maupun logam Pb pada lokasi 1 dan 2, sehingga logam Cd merupakan logam yang memiliki mobilitas paling tinggi. Tingginya mobilitas logam Cd sesuai dengan penelitian Okoro [19] dimana urutan mobilitas logam pada sedimen Kranji adalah $Cd > Ni > Zn > Cu > Pb > Cr$. Logam yang berada pada fraksi 1 dianggap sebagai logam yang tersedia bagi biota.

Hasil analisis persen distribusi logam Cd, Pb dan Zn masing-masing fraksi geokimia logam dapat dilihat pada Gambar 6. Berdasarkan hasil analisis pada fraksi 2 menunjukkan persentase distribusi logam Cd dan Zn pada lokasi 2 lebih tinggi dari lokasi 1. Jika dibandingkan dengan fraksi 1 dan 3 maka logam Zn memiliki persentase distribusi tertinggi pada fraksi 2. Sedangkan, persentase distribusi logam Pb pada lokasi 1 dan 2 sama yaitu sebesar 36%. Persentase distribusi logam Pb pada fraksi 2 merupakan yang tertinggi jika dibandingkan dengan persentase distribusi logam Cd dan Zn.



Gambar 6. Persen distribusi logam pada berbagai fraksi sedimen

Persentase distribusi dari ketiga logam yang dianalisis pada fraksi 3 menunjukkan bahwa logam Cd merupakan logam yang paling dominan diantara logam lain. Persen distribusi logam Cd pada lokasi 1 sebesar 28 % dan pada lokasi 2 sebesar 29 %, sedangkan nilai persen distribusi untuk logam Pb pada lokasi 1 sebesar 19 % dan lokasi 2 sebesar 20 %, adapun persen distribusi untuk logam Zn pada lokasi 1 sebesar 22 % dan pada lokasi 2 sebesar 21 %.

Fraksi 4 yang merupakan fraksi residual umumnya tidak tersedia bagi biota karena terikat kuat pada matriks sedimen, logam yang ada pada fraksi 4 merupakan logam yang tidak tersedia bagi biota dan dapat dikatakan tidak dipengaruhi oleh faktor lingkungan sehingga sering diabaikan. Persen (%) distribusi logam Cd, Pb dan Zn pada fraksi 4 cenderung merata yaitu berada pada kisaran 36 % dan 37 % kecuali logam Cd pada lokasi 2, dimana persen (%) distribusinya sebesar 26 %.

Berdasarkan hasil analisis distribusi konsentrasi dan persen distribusi yang didapatkan, terlihat bahwa logam Zn merupakan logam yang paling tersedia secara biologis bagi biota. Konsentrasi logam Zn pada fraksi 1 (paling tersedia secara biologis bagi biota) merupakan yang tertinggi diantara ketiga logam yang diamati, begitu juga pada fraksi 2 dan fraksi 3 (berpotensi tersedia bagi biota). Persen distribusi logam Cd menunjukkan bahwa logam Cd merupakan logam yang bersifat paling *mobile* diantara logam lain yang diamati. Tingginya persentase logam Cd yang

tersedia bagi biota mengindikasikan bahwa logam Cd merupakan logam yang memiliki potensi pencemaran dan efek toksik tertinggi dibandingkan logam Pb dan Zn.

Korelasi parameter Fisika-kimia sedimen dengan konsentrasi logam Cd, Pb dan Zn. Keberadaan logam berat yang ada pada sedimen muara Sungai Porong Sidoarjo sangat dipengaruhi oleh kondisi lingkungan sekitar. Parameter fisika-kimia sedimen memegang peranan penting terhadap keberadaan logam pada sedimen muara Sungai Porong. Korelasi antara parameter fisika-kimia sedimen dengan konsentrasi logam Cd, Pb dan Zn pada fraksi geokimia logam dapat ditentukan dengan metode analisis statistik, dalam hal ini penentuan dilakukan menggunakan analisis korelasi Pearson. Korelasi Pearson yang merupakan pengukuran parametrik dan akan menghasilkan koefisien korelasi yang berfungsi untuk mengukur kekuatan hubungan linier antara dua variable. Pengukuran dengan uji Pearson digunakan untuk mengukur kekuatan (*strength*) dan arah hubungan antar variabel yang diamati. Sehingga hubungan antar parameter yang diukur dapat diketahui. Hasil uji korelasi Pearson menunjukkan bahwa tidak semua parameter memiliki korelasi yang signifikan dengan parameter lainnya, akan tetapi harus diingat bahwa nilai koefisien korelasi yang kecil (tidak signifikan) bukan berarti kedua variabel tersebut tidak saling berhubungan. Kondisi lingkungan yang sangat

mudah berubah sangat memegang peranan penting dalam kaitannya dengan perilaku logam.

Hasil analisis statistik uji korelasi antara parameter fisika-kimia sedimen terhadap konsentrasi logam Cd, Pb dan Zn pada berbagai fraksi geokimia logam menunjukkan adanya korelasi negatif yang sangat signifikan ($p < 0,01$) antara kandungan pasir dengan kapasitas tukar kation sedimen, dimana semakin tinggi kandungan pasir akan menurunkan kemampuan kapasitas tukar kation sedimen. Kapasitas tukar kation juga memiliki korelasi positif dengan sedimen lanau, yakni semakin tinggi kandungan lanau akan meningkatkan kapasitas tukar kation sedimen. Ukuran partikel sedimen mempengaruhi kemampuan sedimen untuk mengikat dan mempertukarkan kation, semakin halus ukuran butir sedimen maka kandungan bahan organik pada sedimen semakin tinggi. Sedimen dengan kandungan bahan organik atau kadar liat tinggi mempunyai kapasitas tukar kation lebih tinggi daripada sedimen dengan kandungan bahan organik rendah atau sedimen berpasir [26]. Sedimen pasir juga memiliki korelasi dengan sedimen lanau dimana korelasinya merupakan korelasi negatif yang signifikan ($p < 0,05$).

Logam Pb pada fraksi 1 memiliki korelasi positif yang signifikan dengan salinitas ($p < 0,05$) sehingga dapat diasumsikan bahwa konsentrasi Pb pada fraksi 1 dipengaruhi oleh salinitas. Semakin tinggi salinitas maka konsentrasi logam Pb pada sedimen meningkat, hal ini diperkirakan terjadi karena logam Pb mampu berikatan dengan anion karbonat dan Cl^- yang ada pada sedimen dan membentuk PbCO_3 dan PbCl_2 sehingga logam Pb akan terakumulasi pada sedimen.

Logam lain yang memiliki korelasi dengan parameter fisika-kimia sedimen adalah logam Zn. Logam Zn pada fraksi 1 memiliki korelasi negatif yang sangat signifikan dengan bahan organik ($p < 0,01$), yang artinya dengan meningkatnya bahan organik akan menurunkan konsentrasi logam Zn pada fraksi 1.

Salinitas tidak hanya memiliki korelasi dengan logam Pb fraksi 1, akan tetapi salinitas juga memiliki korelasi negatif yang sangat signifikan dengan logam Pb pada fraksi 2 ($p > 0,01$), hal ini menunjukkan bahwa salinitas sedimen yang pada dasarnya sangat berpengaruh terhadap keberadaan logam pada

fraksi 1, akan tetapi pada penelitian ini salinitas memiliki hubungan yang erat dengan logam Pb pada fraksi 2.

Logam Pb pada fraksi 1 memiliki korelasi negatif yang signifikan ($p < 0,01$) dengan logam Cd pada fraksi 2, diduga hal ini terjadi karena pada saat logam pada fraksi 2 terlepas (dalam kondisi anoksik), logam Cd akan menggantikan logam Pb pada Fraksi 1, karena logam-logam pada fraksi 1 umumnya berikatan dengan kation seperti Cl^- dan karbonat, dan kestabilan logam Cd dalam membentuk ikatan dengan anion-anion tersebut lebih tinggi dibandingkan dengan Pb, sehingga dapat diasumsikan Pb yang terikat pada anion-anion tersebut dapat digantikan oleh Cd. Selain memiliki korelasi dengan Cd pada fraksi 2, logam Pb pada fraksi 1 juga memiliki korelasi negatif yang sangat signifikan ($p < 0,01$) dengan Pb pada fraksi 2.

KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, dapat disimpulkan bahwa distribusi konsentrasi logam Cd, Pb dan Zn pada fraksi 1, logam Zn merupakan logam yang memiliki konsentrasi tertinggi yaitu 31,909 mg/Kg pada lokasi 1, sedangkan konsentrasi logam Zn pada lokasi 2 sebesar 27,229 mg/Kg, logam Cd merupakan logam dengan konsentrasi terendah dimana konsentrasi Cd pada lokasi 1 sebesar 0,221 mg/Kg, sedangkan pada lokasi 2 konsentrasi logam Cd sebesar 0,253 mg/Kg. Fraksi 2, 3 dan 4 juga masih didominasi oleh logam Zn. Urutan konsentrasi logam pada berbagai fraksi geokimia logam pada fraksi 1, 2, 3 dan 4 adalah $\text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cd}$. Secara kuantitatif logam Zn merupakan logam yang paling tersedia secara biologis bagi biota, akan tetapi logam yang memiliki mobilitas dan potensi memberikan efek toksik dan pencemaran adalah logam Cd.

Hasil penelitian ini menunjukkan perilaku serta potensi bahaya dari logam Cd, Pb dan Zn di muara Sungai Porong. Pencemaran logam Cd, Pb dan Zn dapat merusak ekosistem dan meracuni biota yang hidup di Sungai Porong, dan pada akhirnya akan menimbulkan dampak serius bagi manusia. Oleh karena itu masyarakat dan institusi terkait perlu membatasi dan mengontrol pembuangan limbah ke Sungai Porong terutama limbah organik, anorganik ataupun limbah yang mengandung logam berat.

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih ditujukan kepada Universitas Brawijaya, WALHI Jawa Timur. Terima kasih juga ditujukan kepada Dodi Firmansyah, Yudita Prihatini P., dan Janatun Naimah atas bantuannya dalam sampling, penelitian dan analisis data.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Ika Harlyan, L., Retnowati, D., Hikmah Julinda Sari, S. dan Iranawati, F. (2015) Concentration of Heavy Metal (Pb and Cu) in Sediment and Mangrove Avicennia Marina at Porong River Estuary, Sidoarjo, East Java. *Research Journal of Life Science*, **2**, 124–32. <https://doi.org/10.21776/ub.rjls.2015.002.02.6>
- [2] Samsundari, S. dan Perwira, I.Y. (2011) Kajian Dampak Pencemaran Logam Berat di Daerah Sekitar Luapan Lumpur Sidoarjo terhadap Kualitas Air dan Budidaya Perikanan. *Jurnal Gamma*, **6**, 129–36.
- [3] Maslukah, L. (2013) Hubungan antara Konsentrasi Logam Berat Pb, Cd, Cu, Zn dengan Bahan Organik dan Ukuran Butir dalam Sedimen di Estuari Banjir Kanal Barat, Semarang. *Buletin Oseanografi Marina*, **2**, 55–62.
- [4] Wali, A., Colinet, G. dan Ksibi, M. (2014) Speciation of Heavy Metals by Modified BCR Sequential Extraction in Soils Contaminated by Phosphogypsum in Sfax, Tunisia. *Environmental Research, Engineering and Management*, **70**, 14–26. <https://doi.org/10.5755/j01.ere.m.70.4.7807>
- [5] Keniston, C. (2015) Increasing Salinity Affects on Heavy Metal Concentration [Internet]. Undergrad. Ecol. Res. Reports.
- [6] Zhang, L., Shi, Z., Jiang, Z., Zhang, J., Wang, F. dan Huang, X. (2015) Distribution and bioaccumulation of heavy metals in marine organisms in east and west Guangdong coastal regions, South China. *Marine Pollution Bulletin*, Elsevier Ltd. **101**, 930–7. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.10.041>
- [7] Filgueiras, A. V., Lavilla, I. dan Bendicho, C. (2002) Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *Journal of Environmental Monitoring*, **4**, 823–57.
- [8] Guven, D.E. dan Akinci, G. (2013) Effect of sediment size on bioleaching of heavy metals from contaminated sediments of Izmir Inner Bay. *Journal of Environmental Sciences*, The Research Centre for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences. **25**, 1784–94. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(12\)60198-3](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(12)60198-3)
- [9] Wulan, S.P., Thamrin dan Amin, B. (2013) Konsentrasi, Distribusi dan Korelasi Logam Berat Pb, Cr dan Zn pada Air dan Sedimen di Perairan Sungai Siak Sekitar Dermaga PT. Indah Kiat Pulp and Paper Perawang – Propinsi Riau. *Jurnal Kajian Lingkungan*, **1**, 72–92.
- [10] Ghazaryan, K.A., Movsesyan, H.S., Ghazaryan, N.P. dan Shalunts, S. V. (2016) Assessment of heavy metal contamination of soils around Agarak (RA) copper-molybdenum mine complex. *Proceedings of The Yerevan State University: Chemistry and Biology*, Yerevan State University. hal. 34–42.
- [11] Chakraborty, P., Babu, P.V.R. dan Sarma, V.V. (2012) A study of lead and cadmium speciation in some estuarine and coastal sediments. *Chemical Geology*, **294–295**, 217–25. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.11.026>
- [12] Balai Penelitian Tanah. (2005) Buku Penuntun Analisis Kimia Tanah, Tanaman dan Pupuk. Badan Penelitian dan Pengembangan Pertanian, Departemen Pertanian, Agro Inovasi, Bogor.
- [13] Li, H., Qian, X., Hu, W., Wang, Y. dan Gao, H. (2013) Chemical speciation and human health risk of trace metals in urban street dusts from a metropolitan city, Nanjing, SE China. *Science of The Total Environment*, **456–457**, 212–21. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.03.094>
- [14] Lin, C., Liu, Y., Li, W., Sun, X. dan Ji, W. (2014) Speciation, distribution, and

- potential ecological risk assessment of heavy metals in Xiamen Bay surface sediment. *Acta Oceanologica Sinica*, **33**, 13–21. <https://doi.org/10.1007/s13131-014-0453-2>
- [15] Xu, S., Lin, C., Qiu, P., Song, Y., Yang, W., Xu, G. et al. (2015) Tungsten- and cobalt-dominated heavy metal contamination of mangrove sediments in Shenzhen, China. *Marine Pollution Bulletin*, Elsevier Ltd. **100**, 562–6. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.08.031>
- [16] Sahara, E., Widihati, I.A.G. dan Putra, I.G.D. (2015) Fraksinasi dan bioavailabilitas logam berat Fe dan Mn pada sedimen di Pelabuhan Benoa. *Jurnal Kimia*, **9**, 124–31.
- [17] Werorilangi, S. (2012) Spesiasi logam: bioavailabilitas bagi biota bentik dan pola sebaran spasial di sedimen perairan pantai Kota Makassar. Universitas Hasanudin.
- [18] Sitorus, H. (2004) Analisis Beberapa Karakteristik Lingkungan Perairan yang Mempengaruhi Akumulasi Logam Berat Timbal dalam Tubuh Kerang Darah di Perairan Pesisir Timur Sumatera Utara. *Jurnal Ilmu-Ilmu Perairan dan Perikanan Indonesia*, **11**, 53–60.
- [19] Okoro, H.K. dan Fatoki, O.S. (2012) A Review of Sequential Extraction Procedures for Heavy Metals Speciation in Soil and Sediments. *Journal of Environmental & Analytical Toxicology*, **1**, 1–9. <https://doi.org/10.4172/scientificreports.181>
- [20] Sharmin, S., Zakir, H.M. dan Shikazono, N. (2010) Fractionation profile and mobility pattern of trace metals in sediments of Nomi River, Tokyo, Japan. *Journal of Soil Science and Environmental Management*, **1**, 1–14.
- [21] Gao, X., Chen, S. dan Long, A. (2008) Chemical speciation of 12 metals in surface sediments from the northern South China Sea under natural grain size. *Marine Pollution Bulletin*, **56**, 786–92. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2008.01.004>
- [22] Nemati, K., Bakar, N.K.A., Abas, M.R. dan Sobhazadeh, E. (2011) Speciation of heavy metals by modified BCR sequential extraction procedure in different depths of sediments from Sungai Buloh, Selangor, Malaysia. *Journal of Hazardous Materials*, Elsevier B.V. **192**, 402–10. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.05.039>
- [23] Firda, Mulyani, O. dan Yuniarti, A. (2016) Pembentukan, Karakterisasi Serta Manfaat Asam Humat Terhadap Adsorpsi Logam Berat (Review). *Soilrens*, **14**, 9–13.
- [24] Ladigbolu, I.A. dan Appia, J. (2014) Geochemical fractionation of Heavy metals in the sediment at the point of discharge of Iyalaro stream into Lagos Lagoon. *IOSR Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology*, **8**, 13–6. <https://doi.org/10.9790/2402-08811316>
- [25] Zimmerman, A.J. dan Weindorf, D.C. (2010) Heavy Metal and Trace Metal Analysis in Soil by Sequential Extraction: A Review of Procedures. *International Journal of Analytical Chemistry*, **2010**, 1–7. <https://doi.org/10.1155/2010/387803>
- [26] Saptiningsih, E. dan Haryanti, S. (2015) Kandungan selulosa dan lignin berbagai sumber bahan organik setelah dekomposisi pada tanah latosol. *buletin anatomi dan fisiologi*, **23**, 34–42.