

METHYL MERCURY PRODUCTION IN NATURAL-COLLECTED SEDIMENT WITH DIFFERENT GEOCHEMICAL PARAMETERS

Produksi Metil Merkuri dalam Sedimen Alami dengan Parameter Geokimia yang Berbeda

Markus T. Lasut^{1,*}, Hardin F. Rares², and Yoshiaki Yasuda³

¹Faculty of Fisheries and Marine Science, Sam Ratulangi University, Jl. Kampus Unsrat Bahu, Manado 95115, Sulawesi Utara, Indonesia

²Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Manado State University, Tondano, Sulawesi Utara, Indonesia

³Natural Sciences Laboratory, National Institute for Minamata Disease, Minamata City, Kumamoto, Jepang

Received August 28, 2009; Accepted September 28, 2009

ABSTRACT

Production of methyl mercury (MeHg) has been shown in laboratory experiments using mercuric chloride (HgCl₂) compound released into natural-collected sediments with different geochemical conditions. While the HgCl₂ concentration was 30 µl of 113 ppm of HgCl₂, the geochemical conditions [pH, salinity, total organic content (TOC), sulfur] of sampled sediments were A: 8.20, 0.00 ppt, 1.97%, and 0.92 ppt, respectively; B: 7.90, 2.00 ppt, 4.69%, and 1.98 ppt, respectively; and C: 8.20, 24.00 ppt, 1.32 %, and 90.90 ppt, respectively. A control was set with no HgCl₂. Samples and control were incubated in room temperature of 27 ± 1 °C. Observations were done along 9 days with interval of 3 days. While total Hg was measured using mercury analyzer with Cold Vapor-Atomic Absorption Spectrophotometer (CV-AAS) system, MeHg was measured by using a gas chromatograph with ECD detector after extracted by dithizone-sodium sulfide extraction method. The result shows that MeHg was found in both treatment and control experiments. The concentrations of the MeHg varied according to the geochemical condition of the sampled sediments. Peak production of MeHg occurred on the third day; however, the production was not significantly affected by the incubation time. Optimum production was found inversely related to the pH, in which highest and lowest the pH formed an ineffectively methylated mercury species. The TOC was significantly correlated to the optimum production. Salinity and sulfate contents were found not correlated to the optimum of MeHg production.

Keywords: Methyl mercury; methylation process; sediment; biogeochemistry

PENDAHULUAN

Merkuri (Hg) berada di lapisan biosfer melalui beberapa proses, yaitu aktivitas gunung berapi, pelepasan dari bebatuan, dan pengambilan kembali oleh manusia di mana Hg sebelumnya telah terlepas di dalam tanah, sedimen, air, dan limbah buangan kegiatan [1]. Masukan Hg dari aktivitas manusia kadang-kadang menyebabkan peningkatan konsentrasi Hg di alam, seperti yang ditunjukkan pada kasus di Teluk Minamata, Jepang [2]. Kegiatan pertambangan rakyat skala kecil yang menggunakan Hg untuk mendapatkan emas melalui proses amalgamasi merupakan salah satu sumber utama Hg dari kegiatan manusia, selain pembakaran fosil dan industri alkali-klor [3-4]. Saat ini, kegiatan pertambangan rakyat skala kecil tersebar luas di negara-negara berkembang, termasuk Indonesia [4-6].

Merkuri (Hg) dapat termetilasi secara alamiah menjadi metil merkuri (MeHg); proses metilasi tersebut merupakan suatu fenomena alamiah. Namun, Hg dapat juga termetilasi melalui serangkaian proses kimiawi di

dalam pabrik, seperti yang terjadi di dalam pabrik asetil-aldehida Chisso Corp., sehingga menyebabkan pencemaran di Teluk Minamata, Jepang [7-8].

Dewasa ini, banyak kajian terfokus untuk mengungkap fenomena metilasi Hg alamiah, di mana telah diketahui bahwa ada 2 komponen yang berperan dalam proses ini, yaitu komponen hayati (biotik) dan nir-hayati (abiotik). Pengaruh komponen hayati dalam proses metilasi telah banyak diketahui, di mana proses tersebut terfokus pada peranan mikroorganisme [9-11]. Sedangkan komponen nir-hayati adalah sebaliknya, karena belum terungkap sepenuhnya. Komponen-komponen seperti derajat keasaman (pH), salinitas, bahan organik, dan sulfat telah diketahui sangat berperan dalam proses metilasi [12-14].

Keberadaan metil merkuri (MeHg) di alam sangat penting untuk dikaji, karena Hg jenis ini adalah sangat beracun dan sangat berbahaya bagi kesehatan manusia, di mana dapat menyebabkan penyakit yang tak dapat disembuhkan, bahkan kematian. Langston [15] menyarankan bahwa faktor-faktor yang

* Corresponding author. Tel/Fax : +62-431-868027
Email address : markus_lasut@yahoo.com

mempengaruhi ketersediaan dan tingkat racun Hg di dalam sedimen hendaknya dikaji dan diungkap.

Sehubungan dengan hal tersebut maka kajian ini dilakukan di mana bertujuan untuk mengevaluasi kapasitas dan potensi produksi MeHg melalui proses metilasi yang terjadi di dalam sedimen alamiah dengan kondisi geokimia yang berbeda.

METODE PENELITIAN

Bahan

Jenis Hg yang digunakan sebagai bahan utama dalam percobaan adalah merkuri klorida (HgCl_2). Untuk mengevaluasi produksi MeHg maka dilakukan pengukuran konsentrasi merkuri total (THg) dan MeHg. Bahan-bahan utama yang digunakan untuk mengukur THg adalah asam nitrat, asam sulfat, asam perklorat, dan air distilasi; dan untuk MeHg adalah toluen, etanol, larutan baku MeHg, larutan dithizone (0,05% dan 0,01%), natrium hidroksida (1M dan 0,1M), EDTA (20%), asam klorida (1M dan 2M), dan air distilasi.

Alat

Peralatan utama yang digunakan untuk pengambilan dan persiapan sampel sedimen adalah sendok pengambil sedimen (terbuat dari *stainless-steel*), kantong plastik polietilen, *Global Positioning System* (GPS), salinorefraktometer, dan pH-meter; untuk percobaan adalah botol percobaan (terbuat dari gelas, volume 50 mL, menggunakan penutup), inkubator, dan termometer ruang; untuk pengukuran THg adalah gelas ukur (ukuran 50 mL, tinggi 150 mm), baki pemanas (sampai 250 °C), dan spektrofotometer serapan atom (SSA) yang menggunakan sistem udara dingin (SUD); untuk pengukuran MeHg adalah sentrifus, pencampur resiprok, funnel (200 mL), tabung sentrifus (volume 50 mL, menggunakan penutup), gelas ukur (menggunakan penutup), pipet, dan detektor penangkap elektron tipe kromatografi gas.

Prosedur Kerja

Pengambilan dan persiapan sampel sedimen

Sampel sedimen diambil dari 3 lokasi di sepanjang Sungai Tondano, Kota Manado, Sulawesi Utara. Koordinat geografis (UTM) lokasi tersebut ditentukan menggunakan GPS, yaitu: (A) bagian sungai yang berair tawar dan berada di dekat daerah permukiman (165397 LU, 708992 BT), (B) bagian sungai yang sedikit dipengaruhi oleh air laut dan berada di dekat muara sungai (165354 LU, 705312 BT), dan (C) bagian sungai yang sangat dipengaruhi oleh air laut dan berada di muara sungai (165630 LU, 704989 BT). Sampel diambil

menggunakan sendok pada lapisan permukaan dasar sungai pada kedalaman antara 10 sampai 20 cm dan dimasukkan ke dalam plastik polietilen. Bersamaan dengan itu, salinitas dan pH diukur *in situ*, masing-masing diukur dengan menggunakan alat salinorefraktometer dan pH-meter.

Selanjutnya, di laboratorium, masing-masing sampel (berdasarkan lokasi pengambilan) disiapkan untuk percobaan. Sampel dipisahkan dari *porewater*nya dan sampel sedimen tanpa *porewater* disama-ratakan (homogen) dengan cara diaduk secara perlahan-lahan. Hal ini dilakukan karena ukuran partikel sampel nampak tidak seragam.

Porewater (125 mL) dan sedimen (25 g) dari masing-masing sampel disiapkan untuk pengukuran kondisi geokimia, di mana *porewater* untuk pengukuran sulfat dengan menggunakan panduan dari Greenberg dkk. [13] dan sedimen untuk pengukuran kandungan organik total (KOT) dengan menggunakan panduan dari Holme and McIntyre [16].

Percobaan

Kemudian, masing-masing sampel sedimen dimasukkan ke dalam 8 botol percobaan sampai penuh dan 30 μL HgCl_2 113 ppm (sebagai perlakuan) serta 5 mL *porewater*nya dimasukkan ke dalam botol yang telah berisi sampel tersebut. Setelah selesai, botol ditutup rapat (untuk mencegah terjadinya pertukaran udara) dan dikocok untuk memungkinkan sampel sedimen, Hg, dan *porewater* tercampur merata. Sampel sedimen untuk kontrol (tanpa Hg) juga disiapkan bersamaan. Selanjutnya, sampel tersebut di inkubasi dengan suhu ruang 27 ± 1 °C. Pengamatan dilakukan pada waktu (hari) 0, 3, 6, dan 9. Pada setiap waktu pengamatan, 1 set botol percobaan (2 botol perlakuan dan 1 botol kontrol) diambil untuk pengukuran THg dan MeHg. Sampel percobaan disimpan dalam ruang beku sebelum dilakukan pengukuran [17].

Pengukuran Hg

Semua pengukuran Hg (THg dan MeHg) dilakukan di Laboratorium Ilmu Alam NIMD (*National Institute for Minamata Disease*), Jepang. Semua sampel disimpan dalam ruang beku sebelum dibawa ke Jepang. Pada saat transportasi ke Jepang, semua sampel disimpan dalam wadah tertutup bersama dengan gel pendingin.

Merkuri total dalam sampel diukur dengan menggunakan spektrofotometer serapan atom (SSA) yang menggunakan sistem udara dingin (SUD) menurut petunjuk Akagi dan Nishimura [18]. Sampel sedimen (sebanyak $\pm 0,3$ g) dimasukkan di dalam gelas ukur, ditambahkan 2 mL campuran asam nitrat dengan asam perklorat (1:1), ditambahkan 5 mL asam

sulfat, dan 1 mL air destilasi. Selanjutnya, tabung tersebut dipanaskan pada 200 °C selama 30 menit. Setelah didinginkan, campuran di dalam tabung dilarutkan dengan air destilasi sampai mencapai ukuran 50 mL. Kemudian, campuran tersebut siap untuk dianalisis.

Metil merkuri (MeHg) dalam sampel diukur dengan menggunakan detektor penangkap elektron tipe kromatografi gas setelah sampel diekstraksi dalam KOH-ethanol (1:1) dan dithizone, ekstraksi H₂S dan dithizone menurut petunjuk Ikingura dan Akagi [19] dan Matsuyama dkk. [20]. Metil merkuri dianalisis dari lapisan toluen hasil ekstraksi di atas, setelah 2M HCl dikeluarkan melalui pengisapan. Setiap pengukuran dilakukan 2 kali (duplikat).

Untuk referensi pengukuran THg dan MeHg, digunakan sampel sedimen CRM 580 (Certified Reference Material 580) yang dikeluarkan oleh Komisi Eropa [21]. Pengukuran referensi diulang sebanyak 6 kali.

Analisis data

Untuk menguji data variasi konsentrasi dan proporsi antara THg dan MeHg berdasarkan lokasi

Tabel 1. Tipe sampel sedimen berdasarkan kondisi geokimianya

Lokasi Pengambilan	pH	Salinitas (ppt)	KOT (%)	Sulfat (ppt)	Tipe Sedimen
A	8,20	0,00	1,97	0,92	A
B	7,90	2,00	4,69	1,98	B
C	8,20	24,00	1,31	90,90	C

pengambilan maka digunakan Uji Statistika Analisis Sidik Ragam [22] yang diaplikasi menggunakan Program Minitab.

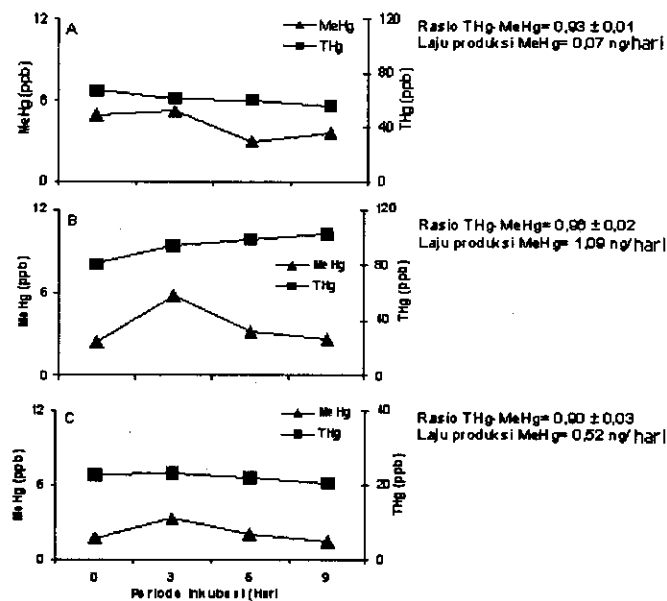
HASIL DAN PEMBAHASAN

Kondisi Geokimia Sampel

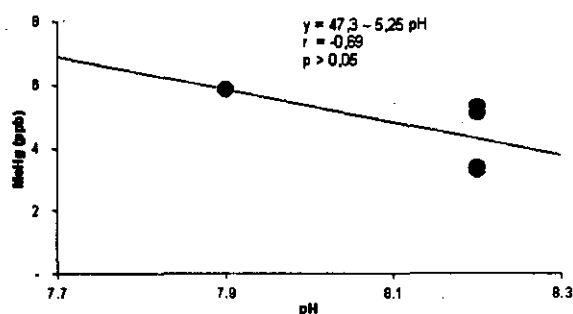
Dari hasil pengukuran parameter salinitas, pH, KOT, dan sulfat (Tabel 1), diketahui bahwa ketiga sampel sedimen yang digunakan dalam percobaan memiliki kondisi geokimia yang berbeda satu dengan lainnya. Berdasarkan kandungan sulfat, sampel sedimen tipe C > B > A dan sampel sedimen tipe C menunjukkan salinitas tertinggi.

Proses Metilasi Hg

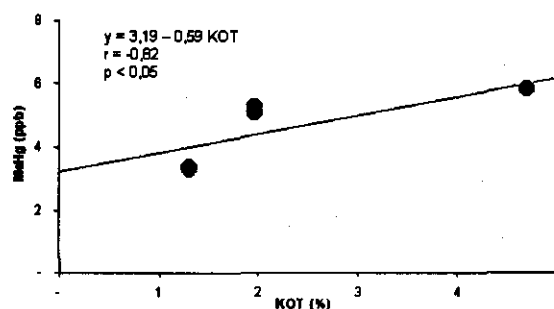
Selama masa inkubasi (3, 6, dan 9 hari), proses metilasi dan demetilasi Hg terjadi di dalam wadah percobaan. Proses metilasi optimum terjadi pada periode inkubasi 3 hari, dan proses demetilasi terjadi pada periode inkubasi 6 hari dan 9 hari.



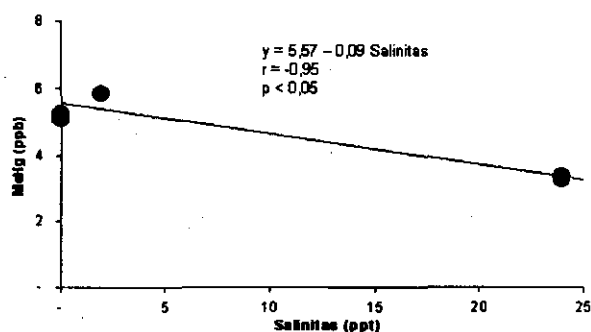
Gambar 1. Pola produksi MeHg yang terjadi di dalam kondisi percobaan dengan tipe sampel sedimen berbeda (A, B, C). Rasio THg-MeHg ditampilkan dalam bentuk rerata \pm standar deviasi. Produksi MeHg tidak signifikan secara statistika ($p > 0,05$).



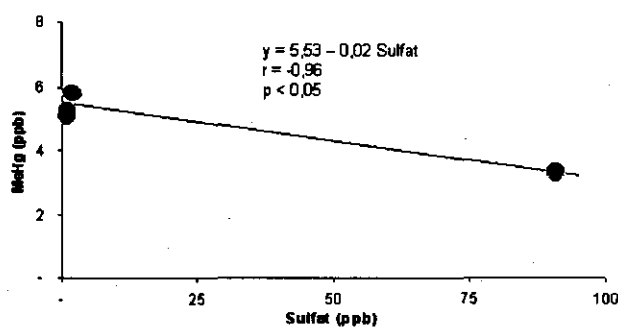
Gambar 2. Hubungan antara pH dan produksi MeHg yang terjadi setelah 3 hari periode inkubasi dalam suhu $27 \pm 1^\circ\text{C}$



Gambar 4. Hubungan antara KOT dan produksi MeHg yang terjadi setelah 3 hari periode inkubasi dalam suhu $27 \pm 1^\circ\text{C}$



Gambar 3. Hubungan antara salinitas dan produksi MeHg yang terjadi setelah 3 hari periode inkubasi dalam suhu $27 \pm 1^\circ\text{C}$



Gambar 5. Hubungan antara sulfat dan produksi MeHg yang terjadi setelah 3 hari periode inkubasi dalam suhu $27 \pm 1^\circ\text{C}$

Produksi MeHg bervariasi menurut kondisi geokimia sampel; variasi tersebut nyata secara statistika ($p < 0,05$). Konsentrasi MeHg tertinggi terjadi dalam sampel sedimen Tipe B, dan terendah dalam sampel Tipe C. Periode inkubasi tidak berbeda nyata secara statistika ($p > 0,05$). Hal ini mengindikasikan bahwa produksi MeHg terjadi sepanjang periode inkubasi (Gambar 1).

Produksi MeHg berkorelasi dengan kondisi geokimia sampel (Gambar. 1), di mana produksi rata-rata berkorelasi negatif secara signifikan ($p < 0,05$) dengan parameter salinitas (Gambar. 2) dan sulfat (Gambar. 3). Pola yang sama ditunjukkan oleh parameter pH (Gambar. 4), tetapi tidak signifikan secara statistika ($p > 0,05$). Sedangkan dengan KOT (Gambar. 5), korelasi positif terjadi secara signifikan ($p < 0,05$).

Produksi MeHg maksimum terjadi pada periode inkubasi 3 hari di mana produksi yang dihasilkan sampel sedimen Tipe A, B, dan C masing-masing sebesar 52 : 58 : 33, dengan rasio laju produksi masing-masing sebesar 1 : 16 : 7. Laju produksi tersebut menunjukkan potensi masing-masing tipe sedimen dalam memproduksi MeHg (Gambar. 1). Selanjutnya, potensi reproduksi tersebut menunjukkan kapasitas masing-masing kondisi geokimia sedimen untuk membantu/memediasi proses metilasi yang terjadi.

Kapasitas metilasi dapat menjelaskan beberapa hal, yaitu: keefektifan Hg termetilasi, keberadaan populasi mikroorganisme metilator, dan terjadinya proses metilasi secara enzimatik.

Kapasitas mediasi dari masing-masing sampel sedimen untuk menunjang terjadinya proses metilasi bervariasi, di mana tergantung pada kondisi geokimia sampel sedimen tersebut. Pada sampel Tipe B, proses metilasi enzimatik terjadi pada pH optimum. Salinitas yang rendah menyebabkan membran sel secara efektif mengakumulasi HgCl_2 ke dalam sel [23], dan pada konsentrasi sulfat tertentu sedimen dapat menunjang aktivitas biometilator [14].

Laju metilasi sampel sedimen Tipe B lebih tinggi dari Tipe A dan C. Hal ini disebabkan oleh rendahnya daya dukung kondisi geokimia sedimen Tipe A dan C tersebut dalam menunjang pertumbuhan populasi mikroorganisme metilator [9]. Ketersediaan KOT merupakan komponen yang penting dalam menunjang proses metilasi, karena ketersediaan KOT yang rendah tidak dapat menunjang pertumbuhan populasi mikroorganisme metilator [12,23]. Derajat pH yang tinggi dan salinitas rendah menunjang terbentuknya Hg jenis $\text{Hg}(\text{OH})_2$ [12]. Derajat salinitas yang tinggi pada sampel sedimen Tipe C menyebabkan permeabilitas sel dari mikroorganisme menurun [23]. Tingkat

konsentrasi sulfat yang tinggi dapat menghambat proses metilasi [14].

KESIMPULAN

Beberapa hal yang dapat disimpulkan adalah kapasitas sampel sedimen untuk membantu terjadinya proses metilasi Hg bervariasi tergantung pada kondisi geokimia sampel tersebut. Dalam penelitian ini, sampel sedimen Tipe B memiliki kapasitas tertinggi. Selanjutnya, produksi MeHg dari masing-masing sampel sedimen menunjukkan pola yang sama, di mana produksi tersebut terjadi pada periode 3 hari. Selain itu, produksi MeHg berkorelasi positif terhadap KOT dan negatif terhadap salinitas, sulfat, dan pH.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis menyampaikan terima kasih kepada National Institute for Minamata Disease, Jepang, dan Fakultas Perikanan dan Ilmu Kelautan, Universitas Sam Ratulangi, yang telah memfasilitasi terlaksananya kegiatan penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

1. UNEP, 2002, *Global Mercury Assessment*, UNEP Chemicals, IOMC, Geneva, Switzerland.
2. Yasuda, Y., 2000, *Water Pollution Control Policy and Management: the Japanese Experience*, Gyosei Ltd., Tokyo, Bab 13.
3. de Lacerda, L.D., dan Salomons, W., 1998, *Mercury from gold and silver mining: a chemical time bomb?* Springer-Verlag, Berlin.
4. de Lacerda L.D., 2003, *Environ. Geol.*, 43, 308-314.
5. James, L.P., 1994, *J. Geochem. Explor.*, 50, 493-500.
6. Limbong, D., Kumampung, J., Rimper, J., Arai, T., and Miyazaki, N., 2003, *Sci. Total Environ.*, 302, 227-236.
7. JPHA, 2001, *Preventive Measures Against Environmental Mercury Pollution and Its Health Effects*, Public Health Association, Japan.
8. Canuel, R., Lucotte, M., and Rheault, I., 2004, *Proceedings of the 7th International Conference on Mercury as a Global Pollutant*, Ljubljana, 364-368.
9. Beckvar, N., Field, J., Salazar, S., and Hoff, R., 1996, *Contaminants in Aquatic Habitats at Hazardous Waste Sites: Mercury*, NOAA Technical Memorandum NOS ORCA 100, NOAA-NOS, Seattle.
10. King, J.K., Gladden, J.B., Harmon, S.M., and Fu, T.T., 2001, *Wetland Mesocosms Containing Gypsum-Amended Sediments and Scirpus californicus*, <http://www.osti.gov/bridge/>.
11. Ekstrom, E.B., Morel, F.M.M., and Benoit, J.M., 2003, *Appl. Environ. Microbiol.*, 69, 9, 5414-5422.
12. Morel, F.M.M., Kraepiel, A.M.L., and Amyot, M., 1998, *Annu. Rev. Ecol. Syst.*, 29, 543-66.
13. Greenberg, A.E., Clesceri, L.E., and Eaton, A.D., 1992, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 18th ed., APHA, Washington.
14. Benoit, J.M., 1999, *The Effects of Sulfate and Sulfide on Mercury Methylation in Florida Everglades*, Progress Report, <http://es.epa.gov/ncer/fellow/progress/97/>.
15. Langston, W.J., 1990, *Heavy metals in the marine environment*, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida.
16. Holme, N.A., and McIntyre, A.D., 1984, *Methods for the Study of Marine Benthos*, 2nd ed., Blackwell Scientific Publications Inc., Oxford.
17. Benoit, J.M., Gilmour, C.C., and Mason, R.P., 2001, *Appl. Environ. Microbiol.*, 67, 1, 51-58.
18. Akagi, H., and Nishimura, H., 1991, *Advances in Mercury Toxicology*, Plenum Press, New York, 53-76.
19. Ikingura, J.R. and Akagi, H., 1999, *Sci. Total Environ.*, 234, 109-118.
20. Matsuyama, A., Liya, Q., Yasutake, A., Yamaguchi, M., Aramaki, R., Xiaojie, L., Pin, J., Li, L., Mei, L., Yumin, A., and Yasuda, Y., 2004, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 73, 846-852.
21. Quevauviller, Ph., Fortunati, G.U., and Filippelli, M., 1997, *The certification of the contents (mass fractions) of total mercury and methyl mercury in estuarine sediment: CRM 580*, European Commission, BCR Information, Reference Materials, ECSC-EC-EAEC, Brussels, Luxembourg.
22. Fowler, J. and Cohen, L., 1990, *Practical Statistics for Field Biology*, John Wiley & Sons, England.
23. Barkay, T., Gillman, M., dan Turner, R., 1997, *Appl. Environ. Microbiol.*, 63, 11, 4267-4271.