



UNIVERSITAS MULAWARMAN

ORASI ILMIAH GURU BESAR
UNIVERSITAS MULAWARMAN

Prof. Dr. Drs. Ir. Bohari Yusuf, M.Si.

URGENSI SPESIASI LOGAM BERAT DALAM ANALISIS
KIMIA, STUDI KASUS: ANALISIS SPESIASI SENYAWA
ARSENIK

21 September 2023
GOR 27 September, Universitas Mulawarman

FOTO ORATOR



Prof. Dr. Drs. Ir. Bohari Yusuf, M.Si.

DAFTAR ISI

FOTO ORATOR.....	ii
DAFTAR ISI.....	iii
SINOPSIS.....	1
A. Pendahuluan.....	2
B. Spesiasi Logam Berat	3
C. Perlakuan Khusus Terhadap Sampel.....	5
D. Optimasi Pemisahan Dan Deteksi	7
E. Implementasi Analisis Spesiasi Arsenik.....	11
F. Penutup.....	14
DAFTAR PUSTAKA	15
UCAPAN TERIMA KASIH.....	19
CURRICULUM VITAE	20

SINOPSIS

Prof. Dr. Drs. Ir. Bohari Yusuf, M.Si memperoleh gelar guru besar dalam bidang ilmu kimia analitik, lebih khusus lagi dengan sub-spesialisasi keahlian dalam bidang analisis kimia lingkungan dan instrumentasi.

Penelitian awal dimulai dibidang analisis bahan pangan (Unhas, 1990) kemudian analisis logam berat khususnya logam cadmium, timbal dan tembaga yang dilakukan selama 7 bulan di PT. Freeport Indonesia (Timika dan Tembagapura) pada tahun 1995 (UGM, 1996) kemudian memperdalam secara linier bidang keilmuan analisis spesiasi arsenik di CNRS (*Centre National de la Recherche Scientifique*) pada Universite de Pau et des Pays de l'Adour Prancis (UPPA, France, 2001).

Penelitian tentang spesiasi arsenik telah dilakukan pada kurun waktu 2001 hingga 2007, dengan memanfaatkan jaringan internasional di Prancis dan Bulgaria, namun kemudian karena keterbatasan instrument di Indonesia, khususnya di Universitas Mulawarman menyebabkan riset tentang spesiasi menjadi tidak dapat dikembangkan mengikuti tren internasional. Sejak 2007 hingga saat ini, riset terkait ilmu kimia kemudian dilakukan dengan variasi subjek yang menyesuaikan dengan ketersediaan instrument yang ada.

Hingga bulan Agustus 2023, catatan dari Sinta Kemendikbud Ristek menunjukkan bahwa yang bersangkutan memiliki 8 H-Index Scopus dan 11 H-Index Google Scholar, dengan jumlah sitasi 238 di Scopus dan 579 di Google Scholar.

A. Pendahuluan

Ketika kita mendeteksi keberadaan logam berat dengan menggunakan instrumen seperti Spektrofotometer Serapan Atom (AAS) atau Spektrofotometer Massa (ICP-MS), maka yang akan terdeteksi adalah konsentrasi totalnya. Hal ini tidak dapat dijadikan dasar untuk menjelaskan efek toksikologi dari logam berat tersebut, karena boleh jadi adalah jenis logam berat yang tidak beracun (non-toksik) atau bahkan sebaliknya.

Sebagai contoh, arsenik yang selalu dikategorikan sebagai unsur logam sangat toksik, tetapi sebenarnya ada beberapa jenis arsenik yang tidak atau kurang beracun (Bohari, et al., 2002), contohnya adalah arsenobetaine dan arsenocholine, meskipun tetap harus diwaspadai karena masih dapat menimbulkan efek ringan bagi kesehatan manusia (Leffers, et al., 2013), tetapi tidak se-toksik jenis arsenik anorganik khususnya As^{3+} yang merupakan racun sangat mematikan (Bohari, et al., 2001). Inilah yang kita sebut spesies kimia.

The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) telah memberikan definisi secara lengkap terkait dengan spesies, spesiasi dan analisis spesiasi. Spesies kimia suatu unsur didefinisikan sebagai bentuk spesifik dari unsur tersebut yang ditandai dengan komposisi isotop, keadaan elektron atau keadaan oksidasi, dan/atau struktur molekul kompleks (Templeton & Fujishiro, 2017)

Konsekwensi yang kemudian timbul adalah adanya tuntutan sosial untuk menyesuaikan batas-batas ambang internasional untuk lingkungan dan makanan. Penentuan batas ambang logam berat berdasarkan konsentrasi totalnya, sudah tidak relevan lagi untuk menjelaskan efek toksikologi logam tersebut. Keperluan akan analisis kualitatif dan kuantitatif spesies kimia ini mengharuskan untuk mengembangkan metoda-metoda yang cukup sensitif dan selektif, dalam hal ini yang paling diperlukan

adalah metoda pemisahan kimia seperti kromatografi (Quiroz, 2021), atau elektroforesis kapiler (Wang, et al., 2019) bahkan bisa dengan non kromatografi (Chooto, et al., 2015)

Pergerakan spesies-spesies logam berbeda-beda tergantung logamnya ataupun organisme yang terlibat di dalamnya serta faktor-faktor alamiah lainnya di lingkungan. Sebagai contoh transformasi spesies-spesies merkuri pada tiga kompartemen lingkungan yang berbeda sangat dinamis dimana spesies-spesies dominan yang sangat mungkin terjadi adalah Hg^0 , Hg^{2+} , Monometil Merkuri (MMeHg) dan Dimetil Merkuri (DMeHg) (Leopold, et al., 2010)

Permasalahannya adalah bagaimana mendeteksi keberadaan spesies-spesies tersebut dan teknik bagaimana yang seharusnya digunakan untuk mendapatkan hasil yang akurat. Inilah yang kemudian menjadi tujuan dari tulisan singkat ini, yaitu memberikan informasi terkait analisis spesiasi logam berat dengan studi kasus, analisis spesiasi arsenik.

B. Spesiasi Logam Berat

1. Kenapa Spesiasi Penting?

Analisis Spesiasi menjadi penting karena solubility (kelarutan) dan mobility (kemampuan bergerak) dari suatu unsur di dalam lingkungan tergantung pada bentuk-bentuk spesiesnya (Ibrahim, 2015). Sebagai contoh Fe^{3+} lebih mudah larut dibanding Fe^{2+} , padahal sesama logam besi (Cadmus, et al., 2018).

Solubilitas dan mobilitas dari logam sangat mempengaruhi bioavailabilitas-nya, yang pada akhirnya akan berpengaruh pada efek toksikologinya. Sebagai contoh, senyawa organo-logam dari merkuri (Hg) lebih toksik dibanding bentuk anorganiknya (Natasha, et al., 2020), sebaliknya untuk arsenik (As) senyawa anorganiknya jauh lebih toksik daripada bentuk-bentuk organiknya (Bohari, et al., 2002). Contoh lain adalah aluminium (Al), dimana senyawa anorganiknya

lebih toksik terhadap organisme air daripada Al yang terikat dengan ligan organik (Wauer , et al., 2004). Contoh tersebut di atas memberikan penguatan bahwa analisis spesiasi adalah hal yang sangat penting jika kita bermaksud menjelaskan toksikologi logam secara lebih akurat.

2. Spesiasi Arsenik

Arsenik adalah legenda sejak jaman dahulu yang dikenal sebagai rajanya racun dan racun para raja. Beberapa kasus legendaris yang melibatkan arsenik adalah kematian Raja Prancis Napoleon Bonaparte (1821), penulis legendaris Jane Austin (1817), pendiri negara Bolivia Simon Bolivar (1830), hingga aktivis HAM Indonesia Munir (2004).

Arsenik memiliki sangat banyak spesies khususnya jika berada di lingkungan air, tanah dan material biologi, akan tetapi spesies yang paling sering dibicarakan dan diteliti setidaknya-tidaknya ada 8 spesies yaitu arsenit, arsenat, asam monometil arsenik, asam dimetil arsenik, trimetil arsin oksida, arsenobetain, arsenokholin dan trimetilarsin (Bohari, 2001).

Dari sekian banyak spesies arsenik di alam, urutan berdasarkan toksisitasnya adalah mulai dari yang paling toksik As^{3+} , As^{5+} , MMA, DMA, hingga organo-arsenik dan gula-arsenik. Gas arsin (AsH_3) adalah senyawa arsenik yang paling toksik dengan *Lethal Dose* (LD_{50}) 3 ppm, sementara yang paling tidak toksik adalah gula-arsenik (arseno-sugars). Sebagai perbandingan, arsenik trioksida (As_2O_3), kalium arsenit ($KAsO_2$) dan kalsium arseniat ($CaHAsO_3$) memiliki DL_{50} yang sebanding dengan strychnine sebuah racun sintetik yang sangat mematikan dengan DL_{50} 16 ppm, sementara DMA dan MMA memiliki toksisitas setara dengan aspirin (DL_{50} , 1000-1600 ppm) (Espino, et al., 2009).

Keberadaan arsenik di lingkungan dapat ditemukan baik di dalam air (Bohari , et al., 2001),

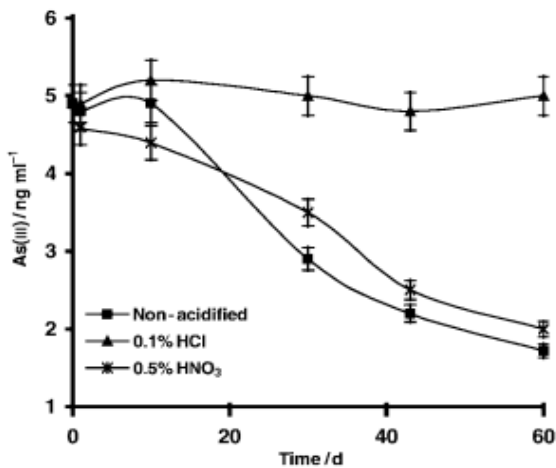
tanah dan sedimen (Bohari , et al., 2007) serta material biologi (Bohari, et al., 2002) dengan variasi spesies yang berbeda. Keberadaan arsenik di lingkungan dapat berasal dari berbagai sumber baik natural maupun antropogenik. Dalam memahami mekanisme dimana As memasuki air dan tanah, proses geokimia suhu rendah memainkan peran penting yang melibatkan pencucian batuan termasuk peristiwa erosi, pelarutan dan pelapukan yang kemudian melepaskan arsenik ke lingkungan (Raju, 2022).

C. Perlakuan Khusus Terhadap Sampel

Sebelum analisis dilakukan, maka perlakuan terhadap sampel harus dilakukan secara khusus, yang meliputi pengawetan di lapangan, transportasi, penyimpanan dan preparasi. Pengawetan menjadi sangat penting karena spesies arsenik sangat dinamis dan dapat bertransformasi menjadi bentuk lain, yang akan membiaskan hasil pengukuran. Arsenit (As^{3+}) adalah spesies yang sangat tidak stabil dan dengan mudah teroksidasi menjadi arsenat (As^{5+}), oleh karena itu penambahan asam sangat diperlukan agar spesies paling beracun tersebut dapat dideteksi keberadaannya, khususnya dalam air. Studi terdahulu menunjukkan bahwa penambahan asam klorida (HCl) pada sampel air dapat mempertahankan spesies arsenit hingga 60 hari tanpa transformasi signifikan, sebagaimana terlihat dalam gambar 1.

Tata cara penyimpanan sampel sangat penting tergantung pada jenis sampel dan analit yang akan diperiksa. Penyimpanan sampel material biologi sebaiknya tidak disimpan terlalu lama lebih dari dua minggu (Market, 1995), meskipun dalam beberapa kasus seperti analisis arsenik dalam air dapat stabil hingga dua bulan (Bohari , et al., 2001) dan bahkan dapat hingga 12 bulan untuk sampel kering (García-Salgado & Quijano, 2014). Penyimpanan terlalu lama dapat menyebabkan munculnya aktifitas mikrobiologi

dan akan merubah bentuk-bentuk spesies. Dalam beberapa kasus, penyimpanan sampel untuk analisis spesiasi dilakukan dalam suhu yang sangat dingin untuk menjaga konsentrasi analit tetap konstan dalam kurun waktu panjang, misalnya pada suhu -80°C untuk analisis arsenik pada sampel tanaman (Bluemlein, et al., 2008).



Gambar 1. Evolusi spesies arsenik dalam air Danau yang ditambahkan larutan standar As(III) 5 ng.ml^{-1} (Bohari, 2021)

Tahapan terpenting dari analisis spesiasi adalah preparasi sampel yang terkait dengan teknik-teknik pengelolaan sampel sebelum dideteksi analitnya. Alasan utama kenapa preparasi ini diperlukan dalam analisis spesiasi adalah untuk mengisolasi analit, menghilangkan interferensi, memudahkan deteksi dan menyesuaikan dengan metoda deteksi yang dipilih (Michalski, et al., 2013).

Sampel yang memerlukan perlakuan khusus lebih banyak adalah sampel padatan seperti tanah, sedimen, material biologi, limbah padat, batuan dan lain-lain. Ekstraksi adalah teknik yang paling umum digunakan,

dengan maksud mengisolasi secara selektif spesies di dalam sampel (Krasnodebska-Ostrega, et al., 2018).

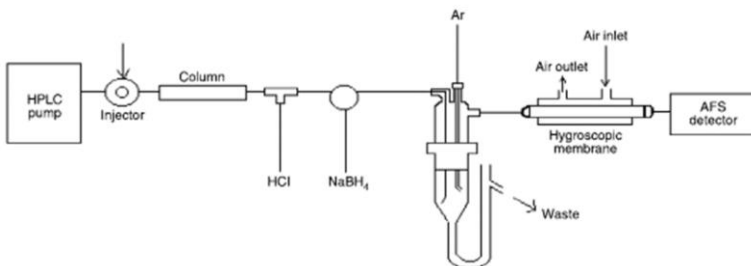
Metoda ekstraksi yang digunakan dalam analisis spesiasi bervariasi seperti pengadukan, sonikasi ataupun dengan menggunakan peralatan *microwave*, dan bahkan dapat dikombinasi baik metoda ekstraksinya maupun parameter-parameter yang terkait. Penelitian yang telah kami lakukan yaitu ekstraksi pada CRMs (*Certified Reference Materials*) Daun Tembakau Virginia dengan membandingkan beberapa metoda ekstraksi dengan variasi jenis dan konsentrasi ekstrak. Hasil ekstraksi kemudian dianalisis dengan HPLC-HG-AFS dan dikonfirmasi secara total dengan ICP-MS menunjukkan bahwa metoda ekstraksi terbaik untuk analisis spesiasi arsenik adalah dengan menggunakan *microwave* (40 Watt selama 20 menit) dengan pelarut asam posfat 0,3 Molar (Bohari, et al., 2002). Kondisi yang sama juga diperoleh pada saat melakukan ekstraksi terhadap tanah, sedimen dan limbah padat mengakibatkan terjadinya transformasi spesies dan kontaminasi (Vergara Gallardo, et al., 2001). Hasil ekstraksi sebaiknya langsung dianalisis tanpa harus menunggu lebih lama, sebab dengan menyimpan meskipun dalam lemari pendingin, akan beresiko terjadinya transformasi spesies di dalam sampel (Montperrus, et al., 2002).

D. Optimasi Pemisahan Dan Deteksi

Tahapan berikutnya adalah pemisahan spesies-spesies arsenik dan kemudian di deteksi. Pada tahapan pemisahan paling banyak menggunakan kromatografi cair bertekanan tinggi (*high performance Liquid chromatography*, HPLC). Sementara untuk deteksi, cukup banyak alternatif instrument yang dapat digunakan seperti spektroskopi massa (MS/ICP-MS), spektroskopi atomik (FAAS/ETAAS/AFS/ICP-OES/MIP AES), spektroskopi infra merah (FTIR) dan

spektroskopi resonansi magnet inti (NMR) (Michalski, et al., 2013). Di antara HPLC dan detektor ditempatkan peralatan pembangkit hidrida (*hydride generator, HG*) dengan maksud meningkatkan sensitifitas pengukuran dan mendapatkan performa analitik yang terbaik (Bohari, 2001).

Untuk analisis spesiasi arsenik, harus dilakukan penggabungan beberapa alat, karena hingga saat ini belum tersedia peralatan khusus untuk analisis spesiasi secara komersial. Hal ini memerlukan keterampilan khusus dalam melakukan penggabungan dua atau lebih instrument yang sebelumnya terpisah secara individu. Dalam hal ini, spesiasi yang pernah kami lakukan adalah menggunakan penggabungan alat HPLC-HG-AFS, dengan skema seperti terlihat pada gambar 2. Gas arsin yang masih lembab dialirkan ke AFS melalui membrane higroskopik, agar gas arsin tersebut menjadi kering, sehingga proses atomisasi menjadi lebih sempurna dan signal kromatogram menjadi lebih stabil (Bohari, et al., 2001).



Gambar 2. Skema tandem HPLC-HG-AFS untuk analisis spesiasi arsenik (Bohari, et al., 2001)

Sebelum analisis sampel dilakukan, maka terlebih dahulu yang dioptimasi adalah metode pemisahan kromatografi, karena jika bekerja dengan HPLC, harus memperhatikan beberapa faktor yang berpengaruh seperti fase diam (kolom), fase gerak (eluen) dengan parameter-parameter seperti jenis

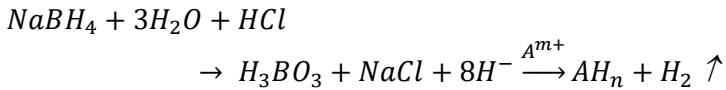
eluen, cara elusi, konsentrasi eluen, pH dan laju alirnya. Hasil optimasi pemisahan kromatografi dengan menggunakan HPLC-HG-AAS tertera dalam tabel-1.

Tabel 1. Kondisi optimum pemisahan kromatografi, pembangkit hidrida dan deteksi spesies arsenic dengan HPLC-HG-AFS (Bohari, et al., 2001)

HPLC Procedure	
Anion Exchange Column	Hamilton PRP X-100 (250 mm x 4,1 mm id; 10 μ m particle size)
Mobile phase	Sol. A ammonium phosphate (NH ₄ H ₂ PO ₄)/(NH ₄) ₂ HPO ₄) 5 mmol dm ⁻¹ , pH 4.8 Sol. B ammonium phosphate (NH ₄ H ₂ PO ₄)/(NH ₄) ₂ HPO ₄) 30 mmol dm ⁻¹ , pH 8.0
Injected volume	100 μ l
Flow rate	1 ml min ⁻¹
Gradient elution	0 to 4,1 min; Sol. A 4,1 to 10,1 min; sol B 10,1 to 20,0 min; sol A
HG/AFS Procedure	
Acid solution	3,0 mol dm ⁻³ ; 0,35 ml min ⁻¹
Reducing agent	1.0% (w/v) NaBH ₄ in 1% (w/v) NaOH; 0.35 ml min ⁻¹
Main argon flow rate	100 ml min ⁻¹
Auxiliary argon flo rate	300 ml min ⁻¹
Hydrogen flow rate	30 ml min ⁻¹
Primary current	27,5 mA
Boost current	35,0 mA

Mode gradien digunakan untuk memudahkan pemisahan empat spesies arsenik utama yaitu As³⁺, As⁵⁺, MMAA dan DMAA dengan waktu retensi yang relatif lebih singkat. Mode isokratik dapat digunakan jika diyakini kalau yang akan dipisahkan hanya dua spesies anorganik yang paling toksik yaitu As³⁺ dan As⁵⁺ (Bohari, et al., 2002). Tabel-1 juga memuat data hasil optimasi pembangkit hidrida. Proses pembangkit hidrida ini sangat penting dalam meningkatkan sensitifitas dan stabilitas pengukuran, karena menghasilkan senyawa arsin yang kemudian dideteksi dengan AFS. Penggunaan natrium tetraborohidrat

(THB) adalah pereduksi yang serbaguna dan sangat banyak digunakan dalam analisis spesiasi, sesuai dengan mekanisme reaksi berikut (Bohari, 2021):



Gas hidrogen baru yang dihasilkan pada hidrolisis asam dari THB ini juga dimanfaatkan sebagai gas pendorong ataupun pembakar pada detektor AFS, meskipun masih harus dibantu baik oleh gas pembakar eksternal maupun pengeringan dengan menggunakan membran higroskopik.

Penggunaan pembangkit hidrida ini mampu meningkatkan performa analitik hasil pemeriksaan khususnya dapat memperbaiki batas deteksi (LoD) dan batas kuantifikasi (LoQ) sebagaimana ditampilkan pada tabel 2.

Tabel 2. Performa analitik HPLC-HG-AFS pada spesiasi arsenik (Bohari, et al., 2001)

	As ³⁺	DMAA	MMAA	As ⁵⁺
Linearity range (ng)	1-400	1-400	1-400	1-400
Reproducibility (%) ^a	5	5	4	4
Slope of calibration curve (µV ng ml ⁻¹ b)	90000	80000	100000	76000
Correlation coefficient (R2) ^b	0,998	0,999	0,998	0,999
Relative detection limit (ng.l ⁻¹) ^c	0,05	0,07	0,05	0,06
Relative quantification limit (ng.l ⁻¹) ^d	0,17	0,22	0,15	0,21
Absolute detection limit (pg)	5	7	5	6

^aRelative standard deviation of 10 analysis, ^bCalculated from the calibration curve in the linearity range, ^cCalculated as 3 x standard deviation of 20 blanks/slope of calibration curve, ^dCalculated as 10 x standard deviation of 20 blanks/slope of calibration curve

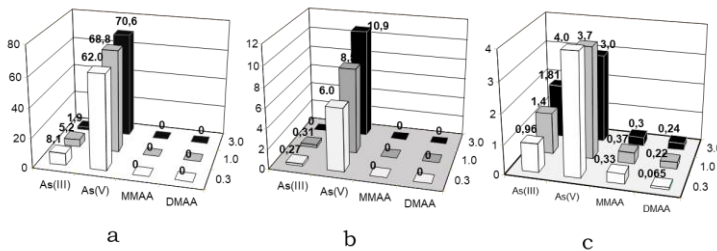
Performa analitik kemudian lebih ditingkatkan lagi dengan melakukan modifikasi terhadap separator gas-cair pada pembangkit hidrida. Dengan modifikasi sendiri, maka batas deteksi menjadi tiga sampai 4 kali lebih baik dibanding menggunakan separator gas-cair komersial (Bohari, et al., 2001).

Performa analitik dengan metoda ini ternyata menjanjikan untuk analisis rutin, karena relatif lebih

mudah dan murah operasionalnya sementara disisi lain mampu memberikan akurasi, presisi dan batas deteksi yang sangat baik.

E. Implementasi Analisis Spesiasi Arsenik

Untuk memberi keyakinan secara ilmiah tentang akurasi metoda analisis, maka implementasi metoda analisis terlebih dahulu diperlakukan pada standar tersertifikasi (CRMs) yang sudah tersedia secara komersial. Metoda analisis spesiasi HPLC-HG-AFS diterapkan untuk melihat spesies arsenik dalam standar sedimen sungai (CRM 320), standar tanah pertanian (SRM2709) dan standar limbah padat atau sewage sludge (CRM 007-040) (Bohari , et al., 2001). Hasilnya seperti ditampilkan pada gambar 3, yang menunjukkan hasil yang konsistensi dengan nilai tersertifikasi.



Gambar 3. Konsentrasi spesies arsenik dalam material tersertifikasi (mg(As) kg⁻¹) pada konsentrasi H₃PO₄ yang berbeda. : a) Spesiasi arsenic dalam sedimen sungai CRM 320 (certified value: 76,7 mg(As).kg⁻¹); b) spesiasi arsenic dalam tanah pertanian SRM2709 (17,7 mg(As).kg⁻¹); c) Spesiasi arsenic dalam limbah lumpur (sewage sludge) CRM 007-040 (5,74 mg(As).kg⁻¹) (Bohari , et al., 2001)

Pada gambar 3 terlihat bahwa arsenat menjadi spesies paling dominan, dan arsenite meskipun dalam jumlah kecil, juga ditemukan di setiap standar, sementara spesies organik hanya ditemukan pada

standar limbah padat. Rendahnya spesies organik mengkonfirmasi bahwa proses metilasi tidak terjadi selama penyimpanan sampel pada suhu 4°C.

Spesies arsenik anorganik (As^{3+} dan As^{5+}) ditemukan cukup signifikan pada tanah dekat industri smelter tembaga di Pidrop, Bulgaria, meskipun tidak sebesar logam berat lainnya yang ditemukan dilokasi yang sama seperti timbal (Pb), tembaga (Cu) dan seng (Zn) (Bohari , et al., 2007), sebagaimana ditampilkan pada tabel 3.

Tabel 3. Spesiasi arsenik dan logam berat lainnya dalam tanah dekat industri smelter tembaga di Pidrop, Bulgaria (Bohari , et al., 2007)

Sample No.	Cu ^a , %	Pb ^a , µg g ⁻¹	Zn ^a , µg g ⁻¹	As(V) ^b , µg g ⁻¹	As(III) ^b	As(I)
1	0.0480	47	45	13.0	0.10	0.8
2	0.1400	62	124	17.9	0.29	1.6
3	0.0240	49	77	14.1	0.16	1.1
4	0.1100	185	102	161.3	2.99	1.8
5	0.5100	295	375	138.1	2.35	1.7
6	1.0100	371	296	144.9	4.77	3.2
7	0.6100	1191	449	86.4	2.05	2.3
8	0.0420	49	72	19.9	0.17	0.8
9	0.0130	29	60	10.5	0.26	2.4
10	0.0550	81	88	26.6	0.12	0.4
11	0.0300	32	100	6.7	0.10	1.5
12	0.6600	281	527	90.3	6.50	6.7
13	0.3800	140	227	60.5	1.27	2.1
14	0.4600	355	429	206.5	4.01	1.9
15	0.0054	29	63	3.0	0.03	1.0

^a microwave leaching with 6 mol l⁻¹ HNO₃, determination by ICP-MS;

^b microwave extraction with 1 mol l⁻¹ H₂PO₄, determination by HPLC-HG-AFS.

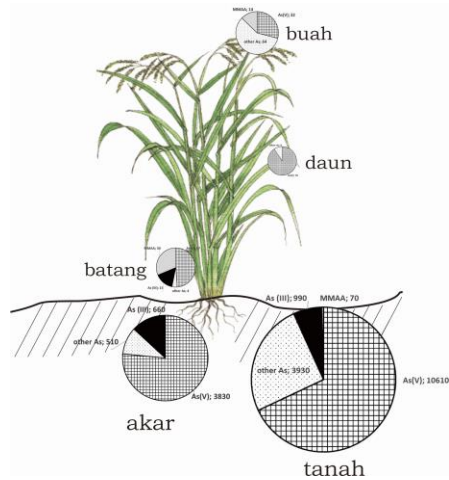
Hal yang sama juga ditemukan pada tanah dan sedimen di Sumatera, Jawa, Sulawesi dan Kalimantan (Vergara Gallardo, et al., 2001). Perbedaan-nya adalah pada sampel tanah dan sedimen di Indonesia ditemukan, meskipun tidak signifikan, spesies organik khususnya MMAA dan DMAA, tabel 4.

Tabel 4. Konsentrasi spesies arsenic dalam tanah dan sedimen di beberapa tempat di Indonesia (Bohari , et al., 2001)

	Concentrations (mg(As).kg ⁻¹)				Total As
	As(III)	DMAA	MMAA	As(V)	
Bontang, East Borneo					
- Soil	0.06 ± 0.004	0.09 ± 0.005	0.07 ± 0.004	2.1 ± 0.2	3.2 ± 0.2
- River sediment	0.24 ± 0.02	nd	nd	3.2 ± 0.2	4.0 ± 0.3
Solok, West Sumatra					
- Soil	1,1 ± 0.07	nd	0.24 ± 0.02	17.7 ± 0.9	19.7 ± 0.8
- River sediment	1.4 ± 0.09	nd	0.06 ± 0.004	16.4 ± 0.8	16.4 ± 0.8
Bantaeng, South Sulawesi					
- Soil	nd	nd	nd	0.8 ± 0.04	1.3 ± 0.06
- River sediment	nd	nd	nd	1.0 ± 0.06	1.3 ± 0.07

Pada aplikasi spesiasi arsenik dalam air juga ditemukan arsenat (As⁵⁺) sebagai spesies dominan dan berbagai spesies organik dan bahkan arsenit pada beberapa sampel air alami dan air PDAM di Indonesia. Bahkan pada salah satu air mineral merek terkenal yang beredar di Prancis, pernah terdeteksi mengandung arsenik anorganik, meskipun masih dibawah batas ambang yang diperbolehkan (Bohari , et al., 2001). Keberadaan spesies arsenik pada badan air dapat berasal dari sumber antropogenik dan alami. Pelapukan batuan adalah mekanisme alami yang mengarah pada pelepasan arsenik ke lingkungan, disamping itu, air limbah industri dan pertanian adalah sumber arsenik antropogenik terbesar. Oleh karena itu, distribusi spesies arsenik dalam sistem perairan menjadi gambaran siklus biogeokimia arsenik yang dipengaruhi oleh faktor biologis dan lingkungan. (Wang, et al., 2023).

Keberagaman spesies arsenik ditemukan pada berbagai sampel tanaman seperti padi, wortel, singkong, kacang panjang, kubis dan cabe (Bohari, et al., 2002). Hal ini dapat dipahami karena terjadinya proses metilasi di dalam tanaman, mulai dari akar hingga buah. Spesies organik lainnya diperkirakan ada pada tanaman di Indonesia dalam jumlah yang cukup signifikan, dan hal ini terkait dengan iklim tropika lembab yang ada diberbagai tempat di Indonesia. Hal ini memerlukan penelitian lebih lanjut.



Gambar 4. Transformasi spesies arsenik dalam tanaman padi (Bohari, 2001)

Transformasi spesies arsenik dalam tanaman akan dengan jelas dapat divisualisasikan pada gambar 4. Tanaman padi yang tumbuh pada tanah yang mengandung arsenik dapat mentransformasikan spesies yang awalnya dominan spesies anorganik, kemudian menjadi dominan spesies organik pada bagian buah. Hal ini menarik, dimana diduga terjadi proses detoksifikasi apabila tanaman tumbuh di atas tanah tercemar arsenik, dari spesies dominan As^{5+} dalam tanah menjadi spesies dominan organo-arsenik pada bagian buah. Yang menarik lagi adalah bahwa spesies paling beracun yang terdapat di dalam tanah dan akar, kemudian menjadi hilang di bagian buah (Bohari, et al., 2002).

F. Penutup

Analisis spesiasi logam berat, khususnya senyawa arsenik menjadi sangat penting dalam rangka menjelaskan efek toksikologi logam tersebut. Penentuan konsentrasi total tidaklah cukup untuk

memberikan penjelasan terkait *mobility*, *solubility* dan *bioavailability* dari unsur tersebut.

Perlakuan pendahuluan terhadap sampel baik pada tahapan preservasi dan preparasi khususnya ekstraksi, yang dilakukan terhadap sampel air, tanah, sedimen, limbah padat dan bahkan sampel tanaman sangatlah penting untuk menjadi perhatian. Kesalahan dalam tahapan ini dapat menyebabkan kekeliruan dalam menafsirkan hasil pengukuran.

Tahapan pemisahan dan deteksi dengan *intermediate* pembangkit hidrida yang menggabungkan peralatan HPLC-HG-AFS sangatlah sensitif dengan akurasi dan presisi yang sangat bagus serta batas deteksi yang sangat rendah. Hal ini memungkinkan untuk dapat mendeteksi keberadaan spesies arsenik pada orde nano-gram di dalam sampel.

Transformasi spesies arsenik di dalam tanaman menjadi fenomena yang sangat menarik untuk diteliti, dimana ada kecenderungan terjadi proses detoksifikasi senyawa arsenik, tetapi tentu saja akan berbeda dengan logam berat lainnya seperti merkuri. Disinilah menunjukkan bahwa spesiasi logam berat menjadi sangat penting.

DAFTAR PUSTAKA

- Bluemlein, K., Raab, A., Feldmann, J., 2008. Stability of arsenic peptides in plant extracts: off-line versus on-line parallel elemental and molecular mass spectrometric detection for liquid chromatographic separation. *Anal. Bioanal. Chem.*, Volume 393, p. 357–66.
- Bohari, Y., Pannier, F., Potin-Gautier, M., Astruc, A., Cloud, J., 2001. *Optimization of Arsenic Speciation by HPLC-HG-AFS*. Munich Germany, 2nd International Conference on Trace Element Speciation.
- Bohari, Stoichev, T., Tsalev, D., Bosev, A., 2007. Arsenic speciation in soils in the vicinity of a copper smelter in Pirdop, Bulgaria. *Bulgarian Chemistry and Industry*, Volume 78, pp. 9-12.

- Bohari, Y., Astruc, A., Astruc, M., Cloud, J., 2001. Improvements of Hydride Generation for the Speciation of Arsenic in Natural Freshwater Samples by HPLC-HG-AFS. *J. Anal. At. Spectrom.*, Volume 16, pp. 774-778.
- Bohari, 2001. *Speciation de l'Arsenic par Couplage HPLC-HG-AFS, Applications a des Echantillon Naturels : Eaux, Sols, Vegetaux*, Pau France: Universite de Pau.
- Bohari, 2021. *Kimia Pemisahan*. Bogor: IPB Press.
- Bohari, Y., Lobos, G., Pinochet, H., Pannier, F., Astruc, A., Potin-Gautier, M., 2002. Speciation of arsenic in plants by HPLC-HG-AFS: Extraction optimisation on CRM materials and application to cultivated samples. *Journal of Environmental Monitoring*, 4(4), pp. 596-602.
- Cadmus, P., Brinkman, S. F., May, M. K., 2018. Chronic Toxicity of Ferric Iron for North American Aquatic Organisms: Derivation of a Chronic Water Quality Criterion Using Single Species and Mesocosm Data. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, Volume 74, pp. 605-615.
- Chooto, P., Wararattanarurak, P., Innuphat, C., Sirinawin, W., 2015. Determination of Inorganic Arsenic Species by Hydride Generation Atomic Absorption Spectrophotometry and Cathodic Stripping Voltammetry. *ScienceAsia*, Volume 41, pp. 187-197.
- Espino, D. P., Tamames, J., de Lorenzo, V., Cánovas, D., 2009. Microbial Responses to Environmental Arsenic. *BioMetals*, 22(1), pp. 117-130.
- García-Salgado, S., Quijano, M., 2014. Stability of toxic arsenic species and arsenosugars found in the dry alga Hijiki and its water extracts. *Talanta*, Volume 128, pp. 83-91.
- Ibrahim, I. A. A., 2015. Chemical characterization and mobility of metal species in fly ash-water system. *Water Science*, 29(2), pp. 109-122.
- Krasnodębska-Ostreęa, B., Sadowska, M., Biaduń, E., 2018. Sample Pretreatment for Trace Speciation Analysis. *Physical Sciences Reviews*, 2(12).
- Leffers, L., Ebert, F., Talesi, M.S., Francesconi, K.A., Schwerdtle, T., 2013. In Vitro Toxicological Characterization of Two Arsenosugars and Their Metabolites. *Molecular Nutrition & Food Research*, 57(7), pp. 1270-1282.

- Leopold, K., Foulkes, M., Worsfold, P., 2010. Methods for the Determination and Speciation Mercury in Natural Waters- A Review. *Analitica Chimica Acta*, 663(2), pp. 127-138.
- Market, B., 1995. Sample preparation (cleaning, drying, homogenization) for trace element analysis in plant matrices. *Sci Total Environ.*, Volume 176, pp. 45-61.
- Michalski, R., Jabłonska-Czapla, M., Lyko, A., Szopa, S., 2013. Hyphenated Methods for Speciation Analysis. In: R. Meyers, ed. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. Chichester: John Wiley & Sons, p. DOI:10.1002/9780470027318.a9291.
- Montperrus, M., Bohari, Y., Bueno, M., Astruc, A., Astruc, M., 2002. Comparison of extraction procedures for arsenic speciation in environmental solid reference materials by high-performance liquid chromatography-hydride generation-atomic fluorescence spectroscopy. *Applied Organometallic Chemistry*, 16(7), pp. 347-354.
- Natasha, Muhammad, K., Sana, B., Irshad, B., Jochen, N., Nabeel, K., Dumat, C., 2020. A critical review of mercury speciation, bioavailability, toxicity and detoxification in soil-plant environment: Ecotoxicology and health risk assessment. *Science of The Total Environment*, Volume 711.
- Quiroz, W., 2021. Speciation Analysis in Chemistry. *ChemTexts, Open-access Springer*, Volume 7, pp. DOI: 10.1007/s40828-020-00125-8.
- Raju, N. J., 2022. Arsenic in the geo-environment: A review of sources, geochemical processes, toxicity and removal technologies. *Environmental Research*, Volume 203.
- Templeton, M., Fujishiro, H., 2017. Terminology of Elemental Speciation- An IUPAC Perspective. *Coordination Chemistry Reviews*, Volume 352, pp. 424-431.
- Vergara Gallardo, M., Bohari, Y., Astruc, A., Potin-Gautier, M., Astruc, M., 2001. Speciation analysis of arsenic in environmental solids reference materials by high-performance liquid chromatography-hydride generation-atomic fluorescence spectrometry following orthophosphoric acid extraction. *Analitica Chimica Acta*, 441(2), pp. 257-268.
- Wang, N., Ye, Z., Huang, L., Zhang, C., Guo, Y., Zhang, W., 2023. Arsenic Occurrence and Cycling in the Aquatic

Environment: A Comparison between Freshwater and Seawater. *Water*, 15(1).

Wang, S., Song, X., Hu, J., Zhang, R., Men, L., Wei, M., Xie, T., Cao, J., 2019. Direct speciation analysis of organic mercury in fish and kelp by on-line complexation and stacking using capillary electrophoresis. *Food Chemistry*, Volume 281, pp. 41-48.

Wauer , G., Heckemann , H.J., Koschel , R., 2004. Analysis of Toxic Aluminium Species in Natural Waters. *Microchimica Acta* , Volume 146, pp. 149-154.

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih disampaikan kepada semua pihak yang telah memberikan support sehingga pencapaian gelar guru besar dapat diraih, khususnya kepada:

1. Rektor dan segenap pimpinan Universitas Mulawarman.
2. Dekan dan segenap pimpinan Fakultas MIPA UNMUL.
3. Ketua Jurusan Kimia dan Koordinator Program Studi Kimia (S1 dan S2) serta semua dosen dan karyawan pada Jurusan Kimia FMIPA UNMUL.
4. Tim reviewer bidang kimia yang telah memberikan catatan terkait pengajuan berkas guru besar kami, khususnya kepada:
 - a. Prof. Dr. Ir. Muhammad Nurdin, M.Sc.
 - b. Prof. Dr. H. Laode Rijai, M.Si.
 - c. Prof. Dr. Muhammad Nurhadi, M.Si.
 - d. Prof. Dr. Aman Sentosa Panggabean, M.Si.
 - e. Prof. Dr. Enos Tangke Arung, S.Hut., M.Sc.
5. Keluarga tercinta beserta seluruh kerabat dan sahabat yang telah memberikan support.

Semoga Allah SWT., memberikan Rahmat dan Hidayahnya kepada kita semua, Aamiin.

CURRICULUM VITAE

Nama Lengkap : **Bohari Yusuf**
Tempat/Tgl. Lahir : Bantaeng, 5 Nopember 1965
Pangkat/Golongan : Pembina Tk. I/IVb
Jabatan Fungsional : Guru Besar
Unit Kerja : FMIPA Universitas Mulawarman
H-Index Scopus : 8
H-Index GScholar : 11
Jumlah Sitasi : 238 (Scopus), 579 (GScholar)

RIWAYAT PENDIDIKAN

Strata satu (S1)	Sarjana Kimia (Drs) Universitas Hasanuddin, Lulus Tahun 1990
Strata Dua (S2)	Magister Sains (M.Si) Bidang Kimia Analitik Universitas Gadjah Mada, Lulus Tahun 1996
Stara Tiga (S3)	Doktor (Dr) Kimia Analitik dan Lingkungan Université de Pau et des Pays de L'Adour (UPPA) Prancis lulus tahun 2001
Profesi Insinyur	Program Profesi Insinyur (Ir) Fakultas Teknik Universitas Mulawarman, Tahun 2019

PENGALAMAN JABATAN

1. Pembantu Ketua I (Pembantu Dekan I) up.FMIPA Universitas Mulawarman, 2002-2004
2. Sekretaris Program Pascasarjana Magister Ilmu Lingkungan Unmul, 2002-2004
3. Ketua Program Pascasarjana Magister Ilmu Lingkungan Unmul, 2004-2007
4. Staf Ahli Bupati Kutai Timur Bidang Pendidikan. 2006-2007

5. Kepala Dinas Pendidikan Kabupaten Kutai Timur, 2007-2008
6. Staf Ahli Gubernur Kaltim Bidang Pendidikan dan Kebudayaan, 2009-2014
7. Ketua Tim Pengelola Beasiswa Kaltim Cemerlang, 2011-2014
8. Ketua Tim Fasilitasi Pembangunan Institut Teknologi Kalimantan (ITK), 2012-2014
9. Wakil Ketua Tim Fasilitasi Pembangunan Institut Seni dan Budaya Kalimantan Timur (ISBI Kaltim), 2012-2014
10. Wakil Rektor Bidang Perencanaan, Kerjasama dan Humas Universitas Mulawarman, 2014-2022
11. Vice Director PIU Islamic Development Bank Project Unmul, 2016 – 2022

PENGALAMAN ORGANISASI

1. Ketua Umum Himpunan Mahasiswa Kimia Unhas 1987-1988
2. Ketua Umum Himpunan Mahasiswa Bantaeng, 1988-1990
3. Sekretaris Dewan Pendidikan Provinsi Kalimantan Timur, 2005-2009
4. Ketua Umum Dewan Pendidikan Provinsi Kalimantan Timur, 2009-2014
5. Anggota Dewan Kehormatan Guru Provinsi Kalimantan Timur, 2011-2014
6. Sekretaris Jenderal Kerukunan Keluarga Sulawesi Selatan (KKSS) Kaltim, 2016-2021
7. Ketua Umum Himpunan Kimia Indonesia Cabang Kaltim, 2011-sekarang
8. Ketua Umum Pengurus Provinsi Cabang Olah Raga Woodball Kaltim, 2013-2023

PUBLIKASI ILMIAH INTERNASIONAL

1. Improvements of Hydride Generation for the Speciation of Arsenic in Natural Freshwater Sample

- by HPLC-HG-AFS, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 16, 774-778, 2001.
2. Speciation Analysis of Arsenic in Environmental Solids Reference Materials by High Performance Liquid Chromatography-Hydride Generation-Atomic Fluorescence Spectrometry following Orthophosphoric Acid Extraction, *Analytica Chimica Acta*, ELSEVIER, Amsterdam, 441, 257-268, 2001
 3. Comparison of Extraction Procedure for Arsenic Speciation in Environmental Solid Reference Materials by High Performance Liquid Chromatography – Hydride Generation – Atomic Fluorescence Spectroscopy, *journal Applied Organometallic Chemistry*, John Wiley & Sons, 16, 347-354, 2002.
 4. Speciation of Arsenic in Plants by HPLC-HG-AFS: Extraction optimisation on CRM Materials and Application to Cultivated Samples, *Journal of Environmental Monitoring, The Royal Society of Chemistry, Cambridge*, 4, 596-602, 2002.
 5. Arsenic speciation in soils in the vicinity of a copper smelter in Pirdop, Bulgaria, *Bulgarian Chemistry and Industry*, 78, 2007
 6. Pre-Concentration of Chromium (IV) at Trace Levels Using Acid Alumina Resin With Colum Method, *Indo. J. Chem.*, 2014, 14 (1), 51 – 56
 7. Method Development and Validation for Lead (Pb) Analysis in Natural Honey from East Kalimantan, *Proceedings of the 9th Joint Conference on Chemistry 2015*, Semarang, p. 238-242.
 8. Trace Analysis of Cd(II) Ion Using PSDVB-EDTA in Pre-Concentration Technique with Off-Line Methode, *Proceedings of the 9th Pure and Applied Chemistry International Conference 2015*, Bangkok, Thailand, p. 96-99
 9. Determination of Cr(VI) by Using Chitosan-1,5-Diphenyl Carbazide Resin Modified at The Pre-

- Concentration System with Column Method, *International Journal of Pharma and Bio Sciences*, 2015, 6(3), 101-111.
10. Toxicity test, antioxidant activity test and GC-MS profile of the active fraction of *Coptosapelta tomentosa* (Blume) root (Merung), *Eurasian Journal of Biosciences*, 2019 - Volume 13 Issue 2, pp. 2403-2406
 11. Vacuum evaporation and nitrogen-assisted deodorization affects the antioxidant capacity in the olein fraction of red palm oil and its emulsion products, *F1000Research*, ICTrops October 2018.
 12. Water Pollution and Water Quality Status of Kahala River Kenohan District Kukar Indonesia, *International Journal of Lakes and Rivers*., Volume 12, Number 1 (2019), pp. 73-92
 13. An anthraquinone derivative from *Coptospella tomentosa* (Blume) root (Merung), *Eurasian Journal of Biosciences*, 2020 - Volume 14 Issue 2, pp. 3015-3017
 14. Quantitation and optimization of b-carotene and a-tocopherol in emulsion prototype with reversed-phase chromatography, *Food Research* 5 (2): 290 - 297 (April 2021)
 15. Optimizing Natural Deep Eutectic Solvet Citric Acid-Glucose Based Microwave-Assisted Extraction of Total Polyphenois Content from *Eleutherine bulbosa* (Mill.) Bulb, *Indones. J. Chem.*, 2021, 21(4), 797-805
 16. Parameter Selection of Polystyrene-Dietilene-triamine-penta-acetate Resin Synthesis for the Separation of Rare Earth Elements by Using Plackett-Burman Experimental Design, *Research Journal of Pharmacy and Technology*, Vol: 14, Issue: 11, 2021

KARYA BUKU-BUKU

1. Pendidikan Anti Korupsi untuk SMA/SMK (Bersama Adi Asmara dan Susilo), Penerbit PT Hamudha Prima Media, Tahun 2013
2. Equitable and Sustainable Green Growth, Scenario of Economic Transformation Policy Post Oil, Gas and Coal Periode, (Bersama Awang Faroek Ishak, Daddy Ruhiyat, Rusmadi), Penerbit Pemprov Kaltim, Tahun 2013
3. Lingkungan Hidup, Seri Muatan Lokal untuk SD/MI (Bersama Lambang Subagiyo, Sumaryono, Mustaid Yusuf, M. Arifin), Penerbit PT Hamudha Prima Media, Tahun 2013
4. Lingkungan Hidup, Seri Muatan Lokal untuk SMP/MTs (Bersama Lambang Subagiyo, Sumaryono, Mustaid Yusuf, M. Arifin), Penerbit PT Hamudha Prima Media, tahun 2013
5. Lingkungan Hidup, Seri Muatan Lokal untuk SMA/MA/SMK (Bersama Lambang Subagiyo, Sumaryono, Mustaid Yusuf, M. Arifin), Penerbit PT Hamudha Prima Media, Tahun 2013
6. Pangan Fungsional Berkhasiat Antioksidan, (Bersama Dr. Anton Rahmadi), Penerbit Mulawarman University Press, Tahun 2018
7. Monograf Oximata: Emulsi Labu, Minyak Sawit dan Buah Naga (Bersama Dr. Anton Rahmadi dan Prof. Dr. Bernatal Saragih), Penerbit IPB Press, Tahun 2020
8. Kimia Pemisahan (Buku referensi), Penerbit IPB Press, Tahun 2021