

BIOSORPSI ION Ni^{2+} , Zn^{2+} , DAN Cd^{2+} OLEH NANNOCHLOROPSIS SALINA DALAM SISTEM TIGA LOGAM

Tahirah Hasan*, Risman Anwar*, Abd. Wahid Wahab**, Yusafir Hala**

*Program Studi Kimia FMIPA, Universitas Islam Makassar

**Fakultas MIPA, UNHAS

ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan untuk membandingkan biosorpsi antara logam Tunggal dengan campuran ion Ni^{2+} , Zn^{2+} , dan Cd^{2+} dalam Sistem Tiga Logam dengan menentukan dampak jerapan terhadap pola pertumbuhan *N. salina*, menentukan efisiensi penjerapan, dan gugus fungsi yang terlibat dalam penjerapan ion logam. Pemaparan Ni^{2+} , Zn^{2+} , dan Cd^{2+} dengan variasi konsentrasi masing-masing 5 ppm, 10 ppm, dan 10 ppm dilakukan di awal masa pertumbuhan *N. salina* dalam Medium Conwy dengan kepadatan 30×10^4 sel/mL dengan kondisi salinitas 25 ‰, aerasi dan pencahayaan kontinu serta suhu ruangan 20 °C. Konsentrasi ion logam dalam filtrat ditentukan dengan menggunakan SSA. Gugus fungsi yang terlibat dalam penjerapan diidentifikasi dengan menggunakan FT-IR. Hasil penelitian menunjukkan waktu optimum pertumbuhan dicapai pada hari ke-8 dengan jumlah populasi $176,50 \times 10^4$ sel/mL. Pola pertumbuhan *N. salina* pada medium yang tercemar ion logam berbeda dengan kontrol. Efisiensi penjerapan pada ion logam Tunggal lebih besar dari Sistem Tiga Logam. Efisiensi penjerapan maksimum oleh *N. salina* pada logam Tunggal Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} sesuai urutan $\text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cd}$ dengan nilai efisiensi penjerapan berturut-turut: 94,07 %, 50,76 %, dan 39,69 %, sedangkan pada Sistem Tiga Logam sesuai urutan $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Ni}$ dengan nilai efisiensi penjerapan berturut-turut: 49,00 %, 40,40 %, dan 20,86 %. Gugus fungsi yang dominan dalam proses penjerapan ion logam pada logam Tunggal adalah karboksil, amina, amida, dan amino, sementara gugus fungsi yang dominan dalam proses penjerapan ion logam pada Sistem Tiga Logam adalah amina.

Kata Kunci: Biosorpsi, *N. salina*, Sistem Tiga Logam, SSA, FT-IR

PENDAHULUAN

Salah satu problema yang dialami oleh negara berkembang adalah pencemaran. Pencemaran dapat berasal dari proses alami maupun yang diakibatkan oleh kegiatan manusia, yang dapat menyebabkan terganggunya ekosistem di lingkungan. Sebagaimana peringatan Allah SWT kepada manusia tentang musibah ini di dalam QS. Asy. Syuura (42) ayat 30 "*Dan apa saja musibah yang menimpa kamu, disebabkan oleh perbuatan tanganmu sendiri, dan Allah memaafkan sebagian besar kesalahan itu*".

Salah satu jenis pencemaran yang harus mendapat perhatian adalah pencemaran yang diakibatkan oleh limbah industri atau rumah tangga berupa logam-logam berat yang terdistribusi ke perairan laut. Limbah logam berat di lingkungan akuatik sangat membahayakan keberlangsungan hidup organisme yang terlibat dalam lingkungan akuatik, termasuk manusia. Logam berat berbahaya bagi manusia karena dapat mengakibatkan efek biotoksik pada manusia yang kemudian menimbulkan penyakit akut maupun kronis. Organisasi Kesehatan Dunia (*World Health Organization/WHO*) dalam Ghifari (2011) menemukan bahaya kesehatan yang dapat ditimbulkan dari keberadaan logam berat pada

rantai makanan, meski dalam konsentrasi yang sangat kecil (Samat dan Lesbani, A. 2012).

Logam berat yang sering ditemukan di lingkungan perairan antara lain adalah Pb, Cr, Cd, Mn, Co, Fe, Zn, dan Ni. Konsentrasi logam-logam berat tersebut bila melebihi ambang batas yang diperbolehkan dapat berbahaya karena tingkat toksisitasnya akan mengganggu organisme yang ada di perairan maupun manusia sebagai konsumen, baik langsung maupun tidak langsung. Logam-logam dalam lingkungan perairan umumnya berada dalam bentuk ion, baik berupa ion bebas, pasangan ion organik, maupun ion kompleks. Ion-ion logam dalam badan air juga bereaksi membentuk kompleks organik dan kompleks anorganik. Ion seperti Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , dan Hg^{2+} , mempunyai kemampuan untuk membentuk senyawa kompleks sendiri. Ion logam tersebut dengan mudah akan membentuk kompleks dengan ion Cl^- atau SO_4^{2-} pada konsentrasi yang serupa dengan komposisi ion tersebut dalam air laut (Wahab, A.W., Hala, Y., Fibiyanthy, 2013).

Teknik pengolahan limbah logam berat dapat dilakukan dengan beberapa cara, diantaranya melalui pendekatan teknik fisiko-kimia, namun teknik ini membutuhkan biaya yang mahal,

di samping itu juga tidak ramah lingkungan. Belakangan ini, hasil penelitian menunjukkan bahwa pendekatan-pendekatan secara bioteknologi dapat diterima sebagai alternatif yang menarik. Salah satu pendekatan secara bioteknologi yaitu dengan memanfaatkan mikroalga sebagai biosorben dalam penanganan kontaminasi logam berat di perairan laut. Keuntungan yang diperoleh dari metode biosorpsi berkaitan dengan penanganan logam berat menggunakan mikroalga adalah lebih murah, mudah, tahap yang singkat dan cepat serta aman. Mikroalga memiliki klorofil dan menggunakan energi sinar untuk mengubah CO_2 menjadi glukosa dan ATP serta membebaskan oksigen sebagai produk. Mikroalga hanya membutuhkan air, sinar matahari, dan nutrisi untuk kelangsungan hidupnya. Mikroalga umumnya mampu menyerap dan mengakumulasi logam berat dalam tubuhnya (Hala, Y., 2013).

Nannochloropsis salina merupakan salah satu spesies mikroalga dengan waktu regenerasi yang relatif cepat. Interaksinya dengan bahan pencemar di laut dapat menyebabkan perubahan perilaku kehidupan, seperti perubahan populasi, kecepatan pertumbuhan, aspek biokimia, dan morfologi. Mikroalga *N. salina* berukuran 2-4 μm yang hanya dapat dilihat dengan mikroskop. Berdasarkan ukurannya, *N. salina* seharusnya sangat rentan terhadap pencemaran logam berat seperti ion Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , dan Pb^{2+} di perairan jika dibandingkan dengan tumbuhan dengan tingkatan yang lebih tinggi seperti rumput laut dan lamun. Sebagian besar organisme laut tidak mampu bertahan hidup dalam berbagai kasus pencemaran logam berat di perairan, namun *N. salina* dijumpai tetap hidup dalam perairan yang tercemar logam berat Hala, Y., 2013).

Interaksi yang sinergik maupun antagonik dalam sistem multi-logam dapat terjadi dalam kaitannya dengan peningkatan pertumbuhan mikroalga di perairan laut. Kompetisi dua spesies logam terjadi pada biosorpsi ion Cu^{2+} dan Zn^{2+} dalam penyerapan oleh *Cymodocea nodosa* dan Cu^{2+} lebih dominan terjerap oleh biomassa *C. nodosa*. Penjerapan ion logam Cd^{2+} lebih banyak terserap oleh mikroalga *Chaetoceros calcitrans* dibandingkan ion logam Cu^{2+} . Sementara itu ion logam Pb^{2+} lebih banyak terserap oleh mikroalga *C. calcitrans* dibandingkan Zn^{2+} (Gonzalez_Davila, M. 1995).

Pemanfaatan *N. salina* sebagai penyerap ion Ni^{2+} , Zn^{2+} , dan Cd^{2+} pada logam Tunggal, cenderung meningkat sejalan dengan meningkatnya konsentrasi ion logam di dalam medium pertumbuhan. Hal ini dapat dilihat dari menurunnya konsentrasi logam dalam filtrat jika dibandingkan dengan konsentrasi awal pemaparan (Sarubang., I., G. 2013).

Interaksi *N. Salina* pada sistem Bi-logam, penambahan ion Zn^{2+} membuat penyerapan Cu^{2+} oleh *N. salina* mengalami penurunan dibandingkan dengan penyerapan logam tunggal Cu^{2+} . Hal yang sama juga terjadi pada penambahan Cu^{2+} ke dalam ion Zn^{2+} . Sementara penambahan ion Pb^{2+} ke dalam ion Zn^{2+} menyebabkan ion Zn^{2+} yang dijerap oleh *N. salina* berfluktuasi dan ion Pb^{2+} yang dijerap cenderung tetap, begitu pun pada penambahan ion Zn^{2+} ke dalam ion Pb^{2+} (Sam A. N. 2012).

Berdasarkan dari penelitian sebelumnya, telah dilakukan beberapa kajian penyerapan logam berat terhadap *N. salina* dengan menggunakan logam Tunggal dan Bi-logam, sementara diketahui bahwa logam di alam tidak berada dalam keadaan bebas tetapi dalam bentuk ion-ion yang kompleks, maka pada penelitian ini menggunakan campuran ion logam dalam Sistem Tiga Logam terhadap mikroalga *N. salina* sebagai biosorben logam berat di perairan laut untuk menuju pada penggunaan ion multi logam yang lebih kompleks (Hala, Y., 2013).

Sesuai dengan uraian di atas, telah dilakukan penelitian tentang biosorpsi campuran ion logam Ni^{2+} , Zn^{2+} , dan Cd^{2+} dengan memanfaatkan mikroalga *N. salina* sebagai biosorben logam berat dalam Sistem Tiga Logam. Metode ini diharapkan dapat mengurangi konsentrasi logam berat di lingkungan perairan dan dapat menjadi solusi bagi permasalahan lingkungan akuatik yang tercemar oleh limbah logam berat.

Rumusan masalah dari penelitian ini adalah (1) Bagaimana pola pertumbuhan *N. salina* pada ion logam Tunggal dibandingkan dengan pertumbuhan pada campuran ion logam Ni^{2+} , Zn^{2+} , dan Cd^{2+} dalam Sistem Tiga Logam oleh *N. salina*? (2) Berapa efisiensi penyerapan pada ion logam Tunggal serta campuran ion logam Ni^{2+} , Zn^{2+} , dan Cd^{2+} dalam Sistem Tiga Logam oleh *N. salina*? (3) Gugus fungsi apa yang terlibat dalam penyerapan pada ion logam Tunggal dan campuran ion logam Ni^{2+} , Zn^{2+} , dan Cd^{2+} dalam Sistem Tiga Logam oleh *N. salina*?

Maksud dari penelitian ini adalah untuk mengetahui interaksi *N. salina* dengan campuran ion logam Ni^{2+} , Zn^{2+} , dan Cd^{2+} dalam Sistem Tiga Logam.

Tujuan dari penelitian ini adalah (1) Menentukan pola pertumbuhan *N. salina* pada ion logam Tunggal dan campuran ion logam Ni^{2+} , Zn^{2+} , dan Cd^{2+} dalam Sistem Tiga Logam. (2) Menentukan besar efisiensi penyerapan *N. salina* pada ion logam Tunggal serta campuran ion logam Ni^{2+} , Zn^{2+} , dan Cd^{2+} dalam Sistem Tiga Logam. (3) Menentukan gugus fungsi senyawa dari *N. salina* yang mungkin terlibat dalam proses penyerapan pada ion logam Tunggal serta campuran ion logam Ni^{2+} , Zn^{2+} , dan Cd^{2+} dalam Sistem Tiga Logam.

Penelitian ini diharapkan dapat memberi informasi interaksi *N. salina* dengan campuran ion logam Ni^{2+} , Zn^{2+} , dan Cd^{2+} dalam Sistem Tiga Logam untuk mengurangi konsentrasi logam berat di lingkungan perairan dan dapat menjadi solusi bagi permasalahan lingkungan akuatik yang tercemar oleh limbah logam berat.

METODOLOGI PENELITIAN

A. Alat dan Bahan

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah oven merek SPNISOSFD, sentrifus, aerator merek Amara, alat pencacah hemositometer merek Marienfeld LOT-No 4551, *hand counter*, mikroskop Nikon SE dengan perbesaran sampai dengan 125 kali, Spektrofotometer Serapan Atom (SSA) *Buck Scientific* model 205 VGP, Spektrofotometer *Fourier Transform Infra-Red* (FTIR) Shimadzu model IR Prestige-21, Autoklaf merek *All American* model No. 1925X, filter membran selulosa nitrat (*Millipore*) 0,45 μm dan alat gelas yang umum digunakan di laboratorium kimia,.

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah larutan HNO_3 p.a., $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, serbuk KBr 5-10 %, larutan medium Conwy dan Vitamin B1 dan B12, biakan murni *N. salina* yang diperoleh dari BPP-BAP Maros.

B. Waktu dan Tempat Penelitian

Penelitian ini dilakukan pada bulan Januari-Mei 2014, di Laboratorium Kimia Analitik dan Laboratorium Kimia Terpadu Jurusan Kimia FMIPA Unhas.

C. Prosedur Penelitian

Disiapkan air laut steril yang diperoleh dari BPP-BAP Maros dengan cara disaring dengan *Millipore* 0,45 μm kemudian disterilkan dengan otoklaf pada suhu 121°C selama 15 menit. Alat-alat dan wadah yang digunakan disterilkan dalam oven pada suhu 110 °C selama 3 jam.

1. Penyiapan *N. Salina*

Biakan murni *N. salina* diperoleh dari BPP-BAP Maros sebanyak 4 mL dimasukkan dalam stoples 1 L yang berisi 800 mL air laut steril dengan salinitas medium 25 ‰ ditambahkan 2 mL Medium Conwy dan 0,1 mL vitamin B1 dan B12, kemudian dicukupkan dengan air laut steril hingga volume 1 L lalu dihomogenkan dan dihubungkan dengan aerator kemudian wadah ditutup lalu didiamkan dalam ruangan bersuhu 20 °C dengan pencahayaan sebesar 4000 Lux secara kontinyu. Pertumbuhan *N. salina* diamati setiap hari sampai pertumbuhan *N. salina* ditandai dengan warna hijau.

2. Pembuatan Larutan Baku

Larutan induk Ni^{2+} 10.000 ppm, yang dibuat dengan cara menimbang 4,953 gram

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dilarutkan dengan 1 mL HNO_3 p.a kemudian diencerkan dengan air laut steril dalam labu ukur 100 mL.

Larutan induk Zn^{2+} 10.000 ppm, yang dibuat dengan cara menimbang 4,548 gram $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dilarutkan dengan 1 mL HNO_3 p.a kemudian diencerkan dengan air laut steril dalam labu ukur 100 mL.

Larutan induk Cd^{2+} 10.000 ppm, yang dibuat dengan cara menimbang 2,743 gram $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dilarutkan dengan 1 mL HNO_3 p.a kemudian diencerkan dengan air laut steril dalam labu ukur 100 mL.

3. Pengamatan pertumbuhan *N. Salina* pada Medium Tercemar Logam Tunggal dan Sistem Tiga Logam

Wadah 1 L yang telah disterilkan disiapkan sebanyak 5 buah. Ke dalam masing-masing wadah dimasukkan 800 mL air laut steril dengan salinitas medium 25 % kemudian 2 mL larutan Medium Conwy, 0,1 mL vitamin B1 dan B12 serta 18 mL biakan *N. salina* yang telah disiapkan dengan kepadatan awal sekitar 30×10^4 sel/mL. Satu wadah sebagai kontrol tidak dipaparkan ion logam, ketiga wadah lainnya masing-masing dipaparkan Ni^{2+} , Zn^{2+} , dan Cd^{2+} dengan konsentrasi berturut-turut: 5 ppm, 10 ppm dan 10 ppm dan satu wadahnya lagi ditambahkan dengan campuran logam Ni^{2+} , Zn^{2+} , dan Cd^{2+} dengan konsentrasi masing-masing 5 ppm, 10 ppm, dan 10 ppm, semua wadah kemudian dicukupkan hingga 1 L dengan air laut steril. Larutan dihomogenkan dan dihubungkan dengan aerator kemudian wadah ditutup lalu didiamkan dalam ruangan bersuhu 20 °C dengan pencahayaan sebesar 4000 lux secara kontinu. Pengamatan pertumbuhan *N. salina* dilakukan setiap 24 jam dengan menggunakan hemositometer di bawah mikroskop hingga mikroalga tidak mengalami pertumbuhan lagi. Sampel diambil dengan menggunakan pipet steril sebanyak 0,1-0,5 mL dan diteteskan pada hemositometer. Jumlah populasi dengan 4 bidang pengamatan (A, B, C, dan D) dihitung sesuai Persamaan 3.

$$\sum \text{Sel} = \frac{A+B+C+D}{4} \times 10^4 \text{ sel/mL} \quad (3)$$

Masing-masing larutan medium kultur dipipet sebanyak 10 mL kemudian disentrifus dengan kecepatan 6.000 rpm selama 15 menit untuk memisahkan mikroalga yang menjerap logam dengan air laut steril. Kandungan logam Ni^{2+} , Zn^{2+} , dan Cd^{2+} dalam 75 filtrate ditentukan dengan menggunakan SSA.

4. Proses Pengukuran Konsentrasi Ion logam Menggunakan AAS

Pembuatan Kurva Baku

Sebanyak 1 mL larutan baku logam 10.000 ppm dipipet untuk membuat larutan 100

ppm kemudian dimasukkan ke dalam labu ukur 100 mL, selanjutnya ditambahkan air laut steril sampai tanda batas. Dibuat seri masing-masing larutan baku, untuk Ni^{2+} dengan konsentrasi berturut-turut 0,5 ppm, 1 ppm, 2 ppm, 5 ppm, dan 10 ppm. Untuk Zn^{2+} dengan konsentrasi berturut-turut 0,5 ppm, 1 ppm, 2 ppm, 3 ppm, 5 ppm. Untuk Cd^{2+} dengan konsentrasi berturut-turut 0,5 ppm; 1 ppm; 2 ppm, 3 ppm, 5 ppm.

Pengukuran Konsentrasi Ion Logam

Diambil 10 mL larutan medium yang telah diamati dan dihitung kemudian disentrifus selanjutnya pengukuran absorbansi dalam filtrat diukur dengan SSA, kemudian konsentrasi ditentukan berdasarkan kurva baku yang telah dibuat. Konsentrasi dihitung sesuai Persamaan 4.

$$A = a \cdot b \cdot C \quad (4)$$

Dimana absorbansi (A), konstanta absorptivitas (a), panjang medium absorpsi dalam nyala (b), dan konsentrasi (C). Nilai b dalam Persamaan 4 adalah tetap maka A sebanding dengan C.

Kondisi Pengukuran SSA

Penentuan panjang gelombang Ni^{2+} , Zn^{2+} , dan Cd^{2+} menggunakan *Halo Catoda Lamp* (HCL) dengan panjang gelombang berturut-turut: 231 nm; 213 nm; dan 228 nm.

Pengamatan Efisiensi Penjerapan pada Ion Logam Tunggal dan Campuran Ion Logam dalam Sistem Tiga Logam

Efisiensi penjerapan (E_p) campuran ion logam oleh mikroalga *N. salina* dihitung berdasarkan perbandingan konsentrasi masing-masing ion logam yang terjerap dengan konsentrasi logam mula-mula. Pengukuran konsentrasi logam dilakukan pada filtrat medium yang telah ditambahkan campuran ion logam dari awal pertumbuhan mikroalga *N. salina* dengan menggunakan SSA. Untuk mendapatkan nilai E_p diperoleh dari Persamaan berikut ini :

$$C_s = C_0 - C_f \quad (5)$$

$$E_p = \frac{C_s}{C_0} \times 100 \% \quad (6)$$

dimana C_s adalah konsentrasi ion logam yang terjerap oleh mikroalga, C_0 adalah konsentrasi awal ion logam dan C_f adalah konsentrasi ion logam dalam filtrat medium.

Identifikasi gugus fungsi pada *N. salina* dengan FT-IR

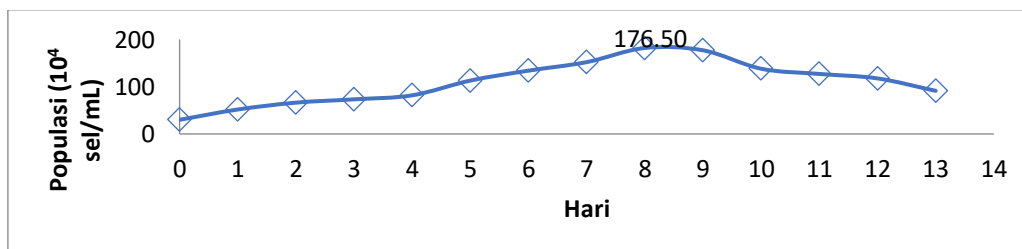
Penentuan gugus fungsi sebelum dan sesudah proses biosorpsi campuran ion logam dilakukan pada medium pertumbuhan *N. salina* tanpa dan dengan paparan ion logam. Setelah hari terakhir pengamatan, residu total *N. salina* dipisahkan dari filtrat dengan cara disentrifugasi dengan kecepatan 6.000 rpm hingga filtrat tidak berwarna. Residu yang diperoleh dikeringkan di dalam oven selama 1 jam pada suhu 35 °C.

Sekitar 10 mg residu *N. salina* yang telah kering dihaluskan dalam lumpang dan dicampurkan dengan serbuk KBr lalu ditentukan langsung dengan menggunakan *diffuse reflectance measuring* (DRS-8000). Mula-mula residu kering *N. salina* dipasang pada tempat sampel lalu serbuk KBr dimasukkan pada *sample pan*, dan *background* ditentukan. Untuk menentukan spektrum sampel, dilakukan dengan memasukkan sampel yang telah dicampur dengan KBr pada *sample pan* lalu spektrum ditentukan. Setelah selesai DRS-8000 disimpan kembali.

HASIL DAN PEMBAHASAN

1. Waktu Pertumbuhan Optimum *N. salina*

Waktu pertumbuhan optimum mikroalga *N. salina* terjadi pada hari ke-8 dengan jumlah populasi sel sekitar $176,50 \times 10^4$ sel/mL. Gambar 4 memperlihatkan hubungan antara jumlah populasi pertumbuhan sel *N. salina* terhadap waktu (hari).



Gambar 4. Kurva pertumbuhan optimum mikroalga *N. salina*

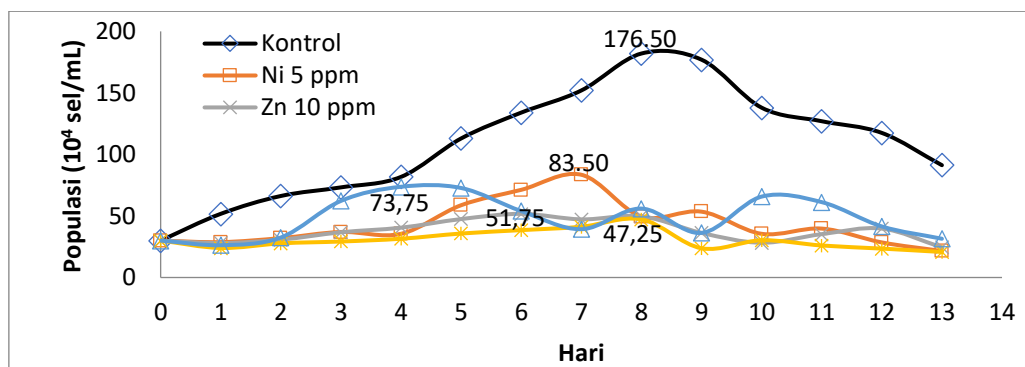
Secara alami, pertumbuhan *N. salina* akan mengalami penurunan jumlah sel setelah mencapai tingkat pertumbuhan optimum. Kurva di atas menunjukkan bahwa pada hari ke-9 terjadi penurunan pertumbuhan jumlah sel *N. salina*. Hal

ini dikarenakan ketersediaan jumlah nutrisi dalam medium pertumbuhan menurun seiring dengan meningkatnya jumlah populasi *N. salina*. Selain itu, penurunan jumlah populasi sel diakibatkan oleh akumulasi bahan organik mati dalam bentuk

biomassa mati yang mengendap di dasar medium, yang kemudian berperan sebagai kompetitor baru. Hal ini mengakibatkan terjadinya persaingan antar biomassa dengan sel *N. salina* yang masih hidup dalam penggunaan oksigen terlarut dalam lingkungan medium pertumbuhan. Oleh karena itu pertumbuhan *N. salina* akan semakin terhambat (Hala, Y., Syahrul, M., Suryati, E., Taba, P. Nunu, H., Soekamto., 2013).

2. Pertumbuhan Mikroalga *N. salina* setelah Pemaparan Ion Logam Tunggal dan Sistem Tiga Logam

Pola pertumbuhan *N. salina* pada medium yang tercemar ion logam Tunggal dan campuran ketiganya dapat dilihat pada Gambar 5. Grafik tersebut menghubungkan antara jumlah populasi *N. salina* (10^4 sel/mL) terhadap waktu pertumbuhan (hari).



Gambar 5. Grafik pertumbuhan *N. salina* pada medium pertumbuhan logam Tunggal dan Sistem Tiga Logam

Pola pertumbuhan *N. salina* seperti yang ditunjukkan Gambar 5 memperlihatkan bahwa pada logam Tunggal mengalami tahap adaptasi dengan medium pertumbuhan pada hari pertama dan kedua yang diakibatkan oleh lambatnya pembelahan sel dari *N. salina*. Setelah proses adaptasi, *N. salina* mulai mengalami pembelahan sel hingga mencapai pertumbuhan optimum. Medium yang tercemar ion Ni^{2+} , pertumbuhan *N. salina* lebih lambat dari pada kontrol diakibatkan oleh sejumlah ion Ni^{2+} yang terjerap oleh *N. salina* yang mengakibatkan sistem perlindungan organisme yang tidak mampu mengimbangi efek toksisitas logam pada konsentrasi yang tinggi, mengganggu fungsi kerja enzim dan asam amino di mana Ni akan berikatan dengan senyawa-senyawa yang mengandung oksigen, dan juga dapat menggantikan ion logam lain yang terdapat pada enzim dan protein (Cempel, M., and Nikel, G., 2006).

Ion logam Tunggal Cd^{2+} menunjukkan tren pertumbuhan yang lebih rendah dibandingkan dengan kontrol dikarenakan Cd^{2+} merupakan logam nonesensial yang bersifat toksik dan tidak dibutuhkan dalam proses biologis-akuatik *N. salina*. Akan tetapi pada Zn^{2+} menunjukkan peningkatan populasi pada hari ke-11 dan hari ke-12 setelah dibudidayakan. Hal ini karena Zn^{2+} merupakan salah satu logam penting yang memberikan kontribusi terhadap pertumbuhan *N. salina* setelah kesetimbangan tercapai. Interaksi ion Zn^{2+} dengan gugus fungsi $-\text{OH}$ dan $-\text{COO}^-$ yang terdapat pada permukaan sel *N. salina* akan membentuk kompleks yang lebih stabil dibandingkan ion Cd^{2+} (Hala, Y., Syahrul, M., Suryati, E., Taba, P. Nunu, H., Soekamto., 2013).

Sedangkan pola pertumbuhan pada medium yang tercemar campuran tiga logam juga mengalami fase adaptasi pada hari pertama budidaya, namun setelah mencapai pertumbuhan optimum *N. salina* mengalami fluktuasi pola pertumbuhan bahkan pertumbuhan optimum baru

tercapai pada hari ke-4, selanjutnya sel mengalami penurunan. Hal ini terjadi karena ion logam berinteraksi dengan lapisan lemak pada permukaan sel *N. salina*. Permukaan tubuh *N. salina* ditutupi oleh membran sel, oleh karena itu, interaksi yang potensial antara membran dan ion logam di perairan sangat tinggi. Permukaan sel berisi berbagai gugus fungsi, seperti N-terminal ($-\text{NH}_2$), C-terminal ($-\text{COO}^-$), S-terminal ($-\text{SH}$) dan gugus fungsi rantai samping yang berpotensi sebagai jalan mengikat logam (Fhencel, T. 1988).

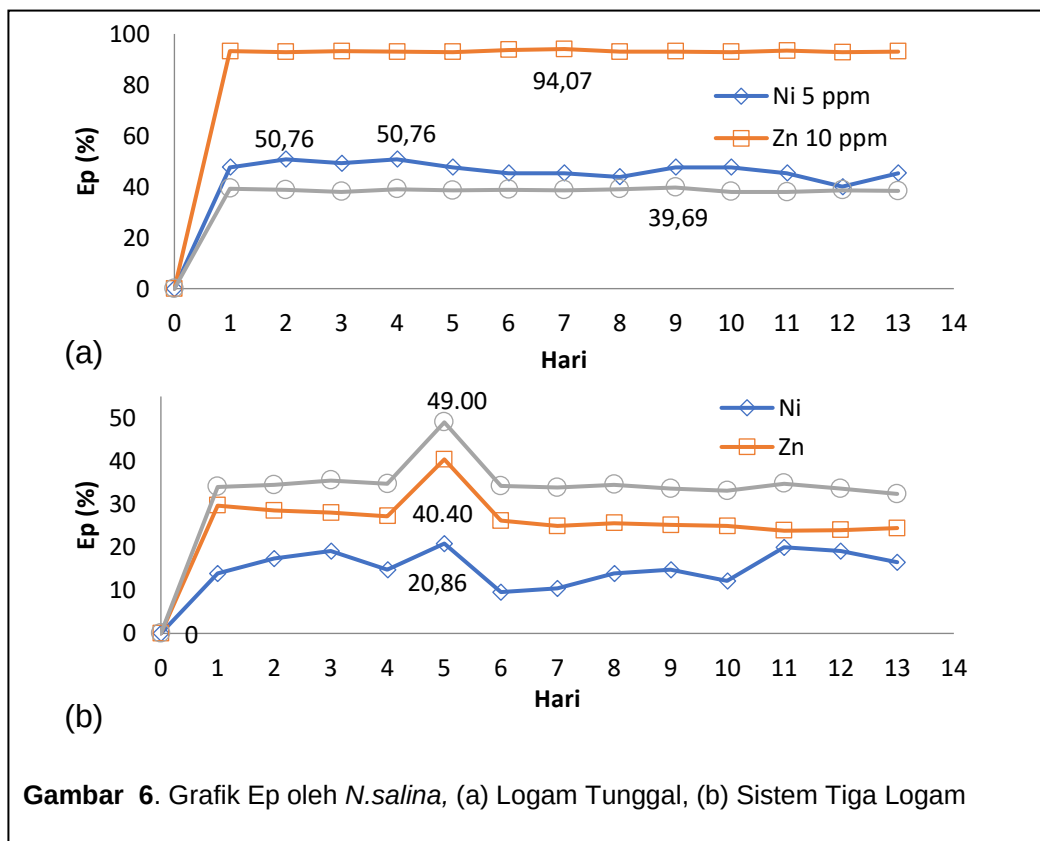
Kemampuan ion Ni^{2+} , Zn^{2+} , dan Cd^{2+} untuk menghambat pertumbuhan mikroalga *N. salina* ini bergantung pada besarnya konsentrasi yang diberikan. Penyerapan logam dapat dibagi atas 2 tahap yaitu cepat dan lambat. Tahap 'cepat' logam teradsorpsi ke permukaan mikroorganisme sedangkan pada tahap 'lambat', ion logam tertransportasi melintasi membran sel ke sitoplasma (45).

Beberapa logam berat seperti Ni^{2+} dan Zn^{2+} merupakan komponen penting untuk pertumbuhan mikroorganisme. Namun dari hasil yang diperoleh, penurunan laju pertumbuhan lebih cepat dibandingkan dengan kontrol. Hal ini disebabkan karena konsentrasi logam yang ditambahkan melebihi konsentrasi logam yang dibutuhkan untuk pertumbuhan mikroalga sehingga berpotensi menghambat pertumbuhannya. Hal ini sesuai dengan yang dikemukakan Arifin (1997) bahwa pada konsentrasi logam yang tinggi dapat menghambat pertumbuhan sel karena sistem perlindungan organisme tidak mampu mengimbangi efek toksisitas logam yang diberikan (46, 47).

3. Efisiensi Penjerapan *N. salina* Terhadap Ion Logam

Nilai E_p ion logam oleh mikroalga *N. salina* dihitung berdasarkan perbandingan konsentrasi ion logam yang terjerap dengan konsentrasi logam mula-mula (Persamaan 6).

Grafik penjerapan oleh *N. salina* dalam logam Tunggal dan Sistem Tiga Logam dapat di lihat dari Gambar 6.



Nilai Ep pada logam Tunggal secara keseluruhan cenderung stabil dimana Ep maksimum pada Ni^{2+} sebesar 50,76 %, Zn^{2+} sebesar 94,07 %, dan Cd^{2+} sebesar 39,69 %. Hal ini disebabkan *N. salina* masih mampu mentoleransi logam yang diberikan, selain itu juga logam tersebut menjadi nutrisi bagi *N. salina* karena bersifat esensial selain Cd^{2+} . Sementara nilai Ep maksimum pada Sistem Tiga Logam terjadi pada hari ke-5 dimana penyerapan ion Ni^{2+} hanya mencapai 20,86 %, ion Zn^{2+} sebesar 40,40 %, dan ion Cd^{2+} mencapai 49,00 %. Data hasil penyerapan dapat di lihat pada Lampiran 6 dan 7. Rendahnya Ep pada Sistem Tiga Logam ini diakibatkan oleh banyaknya ion logam yang terjerap oleh *N. salina* sehingga berdampak pada meningkatnya toksisitas ion-ion logam di dalam medium pertumbuhan yang dapat menyebabkan *N. salina* tidak mampu mengimbangi kuantitas dan toksisitas ion logam sehingga menyebabkan nilai Ep menurun (Hala, Y., Syahrul, M., Suryati, E., Taba, P. Nunu, H., Soekamto., 2013).

Gambar 6 menunjukkan bahwa pada logam Tunggal, Zn^{2+} lebih dominan terjerap dibandingkan dengan Ni^{2+} dan Cd^{2+} mengikuti urutan $\text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cd}$, sementara pada Sistem Tiga

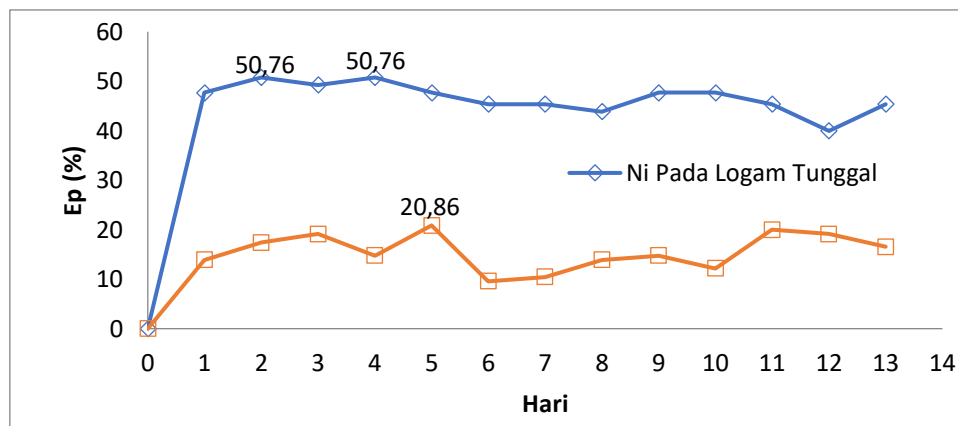
Logam, tren penyerapan Cd^{2+} lebih dominan dari pada ion Ni^{2+} dan Zn^{2+} mengikuti urutan $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Ni}$. Padahal seperti di ketahui logam Cd adalah logam nonesensial dan tidak dibutuhkan sama sekali pada proses biologis-akuatik bila dibandingkan dengan logam Ni dan Zn yang merupakan logam esensial yang dibutuhkan oleh makhluk hidup. Hal tersebut dapat dijelaskan dengan menggunakan teori HSAB yang dikemukakan oleh Pearson (Pearson, R.G.1963).

Ditinjau dari sifat ionnya, Cd^{2+} merupakan asam lunak sementara Ni^{2+} dan Zn^{2+} tergolong ke dalam asam madya (*border line*). Ion Cd^{2+} merupakan asam lunak akan dapat bereaksi dengan gugus fungsi yang terdapat pada mikroalga *N. salina* seperti gugus karboksil atau amina. Selain itu, logam Ni dengan nomor atom 28, Zn dengan nomor atom 30, dan Cd dengan nomor atom 48 yang memiliki masing-masing bentuk konfigurasi elektron $4s^2 3d^8$, $4s^2 3d^{10}$, dan $5s^2 4d^{10}$ juga mempengaruhi perbedaan sifat asam basa keras lunak, jika ditinjau dari keadaan asam (ion logam sebagai atom pusat) berinteraksi terhadap gugus fungsi yang dimiliki oleh *N. salina* yang bertindak sebagai ligan atau basa yaitu gugus fungsi $-\text{COOH}$, $-\text{CO}$, NH_2 , dan CONH_2 yang

dimiliki oleh *N. salina* bertindak sebagai ligan atau basa sebagai penyusun utama polosakarida dan peptide. Selain itu juga terjadi kompetisi diantara ke tiga logam uji tersebut dalam proses penyerapan ion logam oleh mikroalga *N. salina* (Sembiring, Z., Buhani, Suharso, dan Sumadi. 2009).

Perbandingan Efisiensi Penjerapan *N. salina* Terhadap Ion Ni^{2+} 5 ppm dalam Logam Tunggal dan Sistem Tiga logam

Konsentrasi ion logam Ni^{2+} 5 ppm yang terjerap oleh *N. salina* mengalami penurunan yang cukup drastis apabila di bandingkan dengan pada logam Tunggal seperti yang terlihat pada Gambar 7. Tren penyerapan yang ditunjukkan oleh Gambar 7 tersebut sangat rendah dimana Ep maksimum terjadi pada hari ke 5 dengan Ep mencapai 20,86 %, selebihnya penyerapan Ni^{2+} dalam Sistem Tiga Logam hanya berkisar 9-19 %.



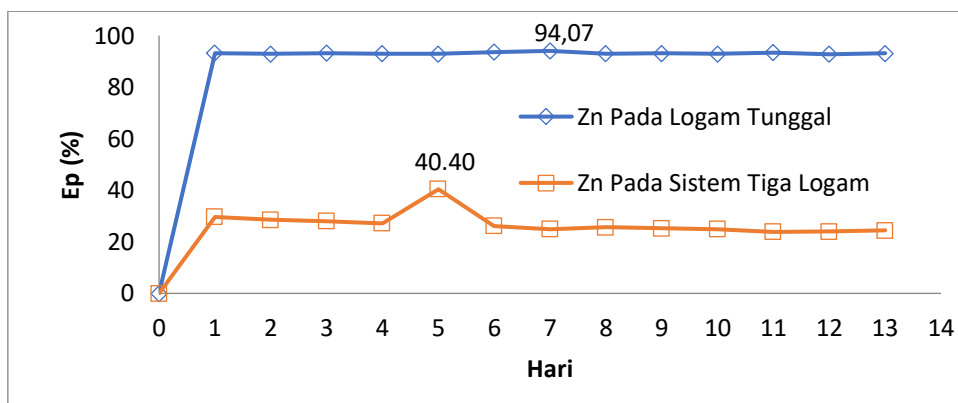
Gambar 7. Grafik perbandingan Ep ion Ni^{2+} 5 ppm pada logam Tunggal dan pada Sistem Tiga Logam

Sementara pada logam Tunggal penyerapan Ni^{2+} 5 ppm, nilai Ep cenderung hampir sama dari hari pertama hingga hari ke-13. Nilai Ep untuk Ni^{2+} 5 ppm di hari pertama menunjukkan kenaikan dan mencapai nilai Ep maksimum pada hari ke-2 dan ke-4 sebesar 50,76 %. Artinya pada Sistem Tiga Logam, ion logam Ni^{2+} terjadi reaksi antagonik apabila di bandingkan pada logam Tunggal.

Perbandingan Efisiensi Penjerapan *N. salina* Terhadap Ion Zn^{2+} 10 ppm dalam Logam Tunggal dan Sistem Tiga logam

Perbandingan Ep dari ion logam Zn^{2+} 10 ppm pada logam Tunggal dan Sistem Tiga Logam dapat dilihat pada Gambar 8. Dalam penyerapan

Zn^{2+} 10 ppm pada logam Tunggal, Ep mencapai 94,07 % dengan penyerapan pada umumnya berkisar antara 92-94 %. Nilai Ep pada logam Tunggal di hari pertama mengalami kenaikan hingga mencapai nilai Ep maksimum sebesar 94,07 % pada hari ke-7, kemudian relatif stabil pada hari berikutnya hingga pada akhir waktu pengamatan. Penjerapan Zn^{2+} pada Sistem Tiga Logam yang mengalami penyerapan tertinggi hanya mencapai 40,40 % yang terjadi pada hari ke-5, selanjutnya mengalami penurunan dengan nilai Ep yang cenderung stabil sampai pada hari terakhir dikisaran 23-26 %. Interaksi yang antagonik juga terjadi pada logam Zn apabila dibandingkan dengan Zn pada logam Tunggal

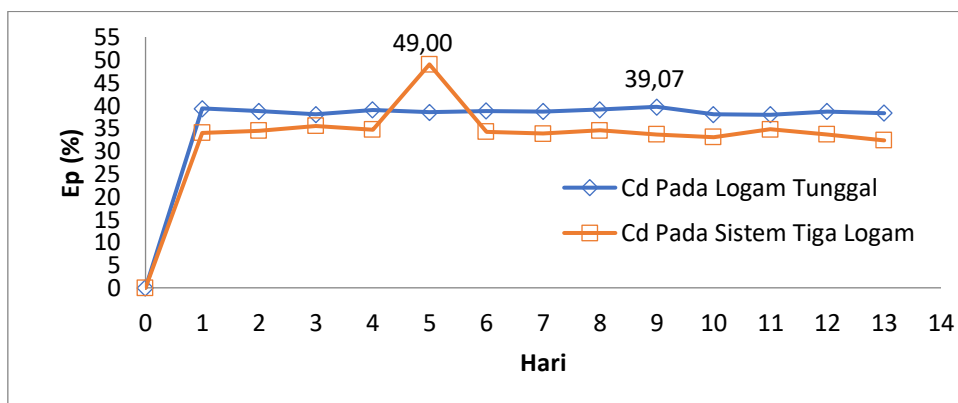


Gambar 8. Grafik perbandingan Ep Zn²⁺ 10 ppm dalam logam Tunggal dengan Sistem Tiga Logam

Perbandingan Efisiensi Penjerapan *N. salina* Terhadap Ion Cd²⁺ 10 ppm dalam Logam Tunggal dan Sistem Tiga logam

Perbandingan penjerapan pada Cd²⁺ 10 ppm pada Sistem Tiga Logam terjadi interaksi yang sinergik apabila dibandingkan dengan penjerapan pada logam Tunggal. Nilai Ep pada logam Tunggal

cenderung stabil dari hari pertama sampai pada hari terakhir pengamatan dengan presentase Ep berkisar pada 37-39 % dan nilai Ep tertinggi terjadi pada hari ke-9 dengan Ep mencapai 39,69 %. Perbandingan ion logam Cd²⁺ pada logam Tunggal dan Sistem Tiga Logam seperti yang terlihat pada Gambar 9 berikut.



Gambar 9. Grafik perbandingan Ep Cd²⁺ 10 ppm dalam logam Tunggal dengan Sistem Tiga Logam

Sementara itu, pada penjerapan Sistem Tiga Logam nilai Ep tertinggi terjadi pada hari ke-5 dengan Ep sebesar 49,00 % yang selanjutnya nilai Ep sampai pada hari terakhir pengamatan berkisar pada 32-35 %. Apabila dibandingkan antara penjerapan *N. salina* pada Cd²⁺ 10 ppm dengan Ni²⁺ 5 ppm dan Zn²⁺ 10 ppm pada Sistem Tiga Logam, maka terlihat jelas bahwa ion logam Cd²⁺ lebih dominan terjerap dibandingkan dengan penjerapan pada Ni²⁺ dan Zn²⁺. Hal ini disebabkan juga karena Cd dapat memberikan efek toksik akut dengan cara menduduki posisi yang seharusnya ditempati oleh Ni atau Zn dalam enzim yang diaktivasi oleh keduanya yang mengandung asam amino seperti sistein atau histidin. Ikatan pada Cd²⁺ disebabkan oleh situs aktifnya merupakan basa lunak. Logam Cd merupakan asam lunak, sehingga interaksi

antara asam basa ini berlangsung efektif. Posisi Ni atau Zn dapat tergantikan karena sifat Ni dan Zn yang lebih dekat pada asam keras. Ukuran ion ketiganya juga saling berpengaruh. Radius ion Ni²⁺ dan Zn²⁺ masing-masing adalah 0,72 Å dan 0,74 Å, sedangkan Cd²⁺ adalah 0,95 Å. Karena ukuran ion Cd²⁺ jauh lebih besar dari ukuran ion Ni²⁺ dan Zn²⁺ membuat struktur protein dan enzim yang didudukinya menjadi berubah, dan dapat mengubah pula fungsi biologisnya (Murphy, V., Hughes H., McLoughlin, P., 2007).

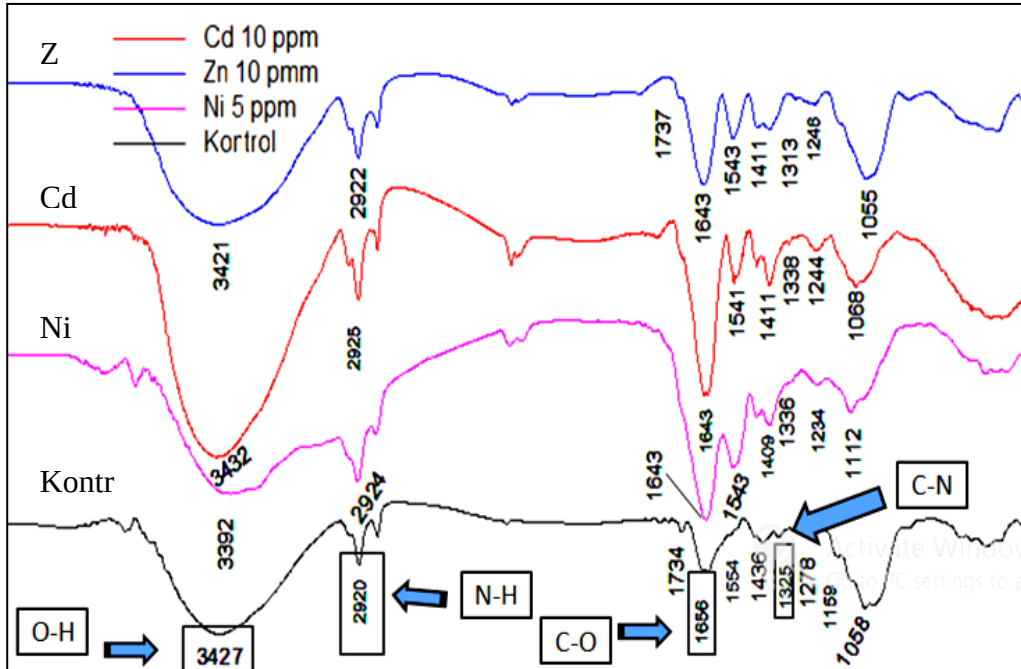
Secara umum hasil perhitungan Ep memberikan gambaran bahwa penjerapan ion-ion logam oleh *N. salina* baik pada logam Tunggal maupun pada Sistem Tiga Logam cenderung terjadi di awal waktu kontak. Hal ini terjadi karena sejumlah gugus pengikat yang terdapat pada

mikroalga menunjukkan bahwa indikasi terjadinya hambatan sterik gugus fungsi pada permukaan setelah penyerapan awal terjadi, sehingga dibutuhkan waktu yang lama untuk mencapai kesetimbangan (Saragih, E., B. 2011).

4. Gugus Fungsi *N. salina* yang Terlibat dalam Penjerapan Ion Logam Gugus Fungsi *N. salina*

yang Terlibat dalam Penjerapan pada Ion Logam Tunggal

Spektrum FT-IR seperti yang terlihat pada Gambar 10 memperlihatkan bahwa pada kontrol dan sampel yang dipapar dengan ion logam pada logam Tunggal terdapat puncak yang kuat pada bilangan gelombang sekitar 3400 cm^{-1} dengan pola yang spesifik untuk gugus fungsi OH karboksil.



Gambar 10. Spektrum FT-IR pada residu *N. salina* tanpa dan dengan paparan ion logam pada logam Tunggal

Gambar 10 di atas memperlihatkan pada sampel yang dipapar ion Ni^{2+} , Zn^{2+} , dan Cd^{2+} pada logam Tunggal telah terjadi pergeseran puncak lentur OH karboksil dengan bilangan gelombang berturut-turut 1409, 1411 dan 1411 cm^{-1} , sedangkan puncak lentur OH pada kontrol adalah 1436 cm^{-1} . Sementara pada logam Cd^{2+} dijumpai adanya puncak baru pada spektrum FT-IR dengan bilangan gelombang 1541 cm^{-1} , sementara pada puncak yang sama tidak ditemukan pada spektrum kontrol.

Tabel 3. Bilangan gelombang puncak yang dominan pada penentuan FT-IR residu *N. salina* pada logam Tunggal

Gugus	Kontrol	Ni^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}
<i>karboksil</i>				
regang				
O-H	3427	3392	3421	3432
regan				
C=O	1734	-	1737	-
regang				
C-O	1278	1234	1246	1244
	1436	1409	1411	1411

lentur O–H				
<i>amina</i>				
regang N–H				
lentur N–H	3427	3392	3421	3432
regang C–N	1656	1643	1653	1643
	1325	1336	1313	1338
<i>amida</i>				
regang N–H				
regang C–O	3427	3392	3421	3432
	1656	1643	1643	1643
<i>amino</i>				
regang N–H				
regang C–O	2920	2924	2922	2925
lentur N–H	1554	1543	1543	1541
	1656	1643	-	1643

Spektrum hasil penentuan FT-IR pada logam Tunggal mengarah pada gugus fungsi karboksil, amina, amida, dan gugus amino seperti yang terdapat pada Tabel 3. Gugus fungsi pada permukaan sel yang berpotensi untuk menyerap logam berat umumnya berpengaruh pada kapasitas penukar kation (Chao, H. P and Chang, C. C. 2012).

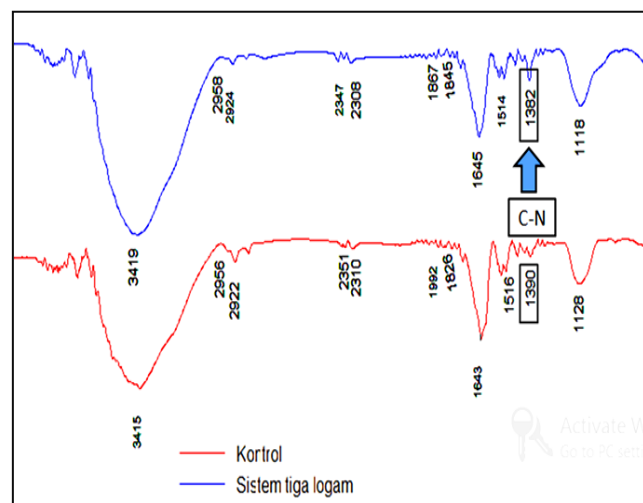
Gugus Fungsi *N. salina* yang Terlibat dalam Penjerapan pada Sistem Tiga Logam

Analisis gugus fungsi *N. salina* pada Sistem Tiga Logam dilakukan pada residu *N. salina* tanpa paparan logam (kontrol) dan dengan paparan ion logam pada Sistem Tiga Logam dengan konsentrasi Ni^{2+} 5 ppm, Zn^{2+} 10 ppm dan Cd^{2+} 10 ppm. Spektrum infra merah (IR) dari residu *N. salina* tanpa dan dengan paparan campuran ion logam dapat dilihat pada Gambar 11. Gugus fungsi yang berperan dalam proses penjerapan pada Sistem Tiga Logam dapat dilihat pada Tabel 4.

Tabel 4. Bilangan gelombang puncak yang dominan pada spektrum IR residu *N. salina* pada Sistem Tiga Logam

Gugus	Kontrol	Paparan ion tiga logam
<i>Karboksil</i>		
regang O–H	3415	3419
regang C–O	1263	1267

<i>Amina</i>		
regang N–H	3415	3419
lentur N–H	1643	1645
regang C–N	1390	1382
<i>Amida</i>		
regang N–H	3415	3419
regang C–O	1643	1645
<i>Amino</i>		
regang N–H	2956	2958
lentur N–H	1643	1645



Gambar 11. Spektrum FT-IR pada residu *N. salina* tanpa dan dengan paparan campuran logam pada Sistem Tiga Logam

Spektrum FT-IR yang ditunjukkan oleh Gambar 11 di atas, pada kontrol dan sampel yang dipapar campuran ion logam terdapat puncak gelombang yang kuat pada panjang gelombang sekitar 3400 cm^{-1} dengan spesifik gugus fungsi amina. Gambar di atas juga menunjukkan bahwa pada sampel yang dipapar campuran ion Ni^{2+} , Zn^{2+} , dan Cd^{2+} telah terjadi pergeseran puncak regang C–N amina dengan bilangan gelombang 1390 cm^{-1} , sedangkan puncak regang C–N pada kontrol adalah 1382 cm^{-1} . Artinya pada pemaparan Sistem Tiga Logam terjadi pergeseran bilangan gelombang hanya sebesar 8 cm^{-1} . Pergeseran puncak ini menunjukkan bahwa telah terjadi proses pengikatan ion logam pada sel *N. salina*.

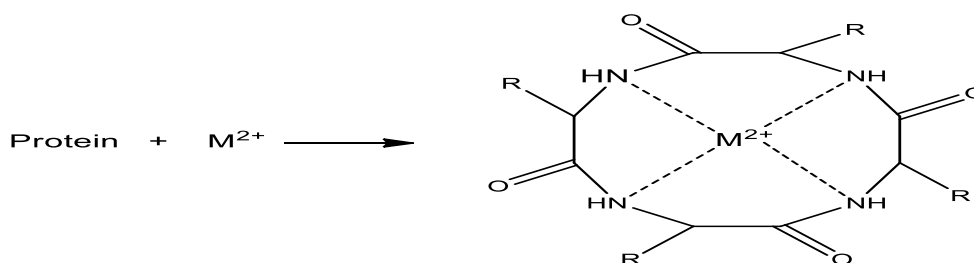
Setelah membandingkan spektrum hasil penentuan FT-IR pada logam Tunggal maupun campuran ion logam dalam Sistem Tiga Logam, keduanya mengarah pada gugus fungsi karboksil, amina, amida, dan gugus amino seperti yang

terdapat pada Tabel 3 dan 4. Namun pada Sistem Tiga Logam dengan campuran ion logam Ni^{2+} , Zn^{2+} , dan Cd^{2+} ini gugus fungsi yang dominan dengan pergeseran puncak bilangan gelombang tertinggi yaitu terjadi pada gugus fungsi amina dengan regang C–N.

Gugus-gugus fungsi seperti karboksil, amida, amina, dan amino yang terdapat pada permukaan biosorben mendukung terjadinya reaksi kompleksasi dengan logam berat. Mikroalga akan menanggapi toksitas logam berat dengan cara mensintesis fitokhelatin, perubahan tingkat fitohormon (auksin, sitokinin, dan giberelin) dan lain-lain. Logam berat yang terserap ke dalam sel mikroalga kemudian akan masuk pada jalur

metabolisme dan akan memblokir gugus fungsional yang penting seperti enzim, polinukleotida, sistem transportasi nutrisi, denaturasi dan inaktivasi enzim, sehingga dapat menyebabkan gangguan fungsi sel mikroalga dimana ini dapat diamati dengan menurunnya jumlah sel yang hidup.

Salah satu kandungan mikroalga adalah protein, sehingga ketika terjadi penyerapan logam berat, logam akan berikatan dengan protein melalui gugus fungsi amina. Gugus fungsi dapat bertindak sebagai ligan yang dapat mengikat secara selektif. Sementara logam yang terjerap oleh *N. salina* bertindak sebagai atom pusat.



Gambar 12. Reaksi protein dengan M^{2+}

Apabila membandingkan gugus fungsi yang terlibat dalam penyerapan antara logam Tunggal dan Sistem Tiga Logam, dimana pada logam Tunggal lebih banyak ion logam yang terjerap oleh *N. salina* dikarenakan pada logam Tunggal lebih banyak gugus fungsi yang terlibat dalam penyerapan ion logam. Sementara itu, pada Sistem Tiga Logam penyerapan ion logam lebih kecil bila dibandingkan pada logam Tunggal disebabkan karena pada Sistem Tiga Logam hanya terdapat satu gugus fungsi yang dominan berperan dalam penyerapan. Sehingga terjadinya kompetisi antar logam dalam proses penyerapan oleh *N. salina* yang melibatkan gugus fungsi tersebut, sehingga berakibat pada sedikitnya logam yang dijerap oleh *N. salina*.

KESIMPULAN DAN SARAN

A. Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan, maka dapat diambil beberapa kesimpulan antara lain: Pola pertumbuhan *N. salina* pada medium tercemar ion logam Ni^{2+} , Zn^{2+} , dan Cd^{2+} logam Tunggal maupun dalam Sistem Tiga Logam lebih rendah dan berbeda dengan kontrol. Nilai Ep maksimum pada logam Tunggal, Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} sesuai urutan $\text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cd}$ dengan nilai efisiensi penyerapan berturut-turut: 94,07 %, 50,76 %, dan 39,69 %. Nilai Ep maksimum pada Sistem Tiga Logam, Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} sesuai urutan

$\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Ni}$ dengan nilai efisiensi penyerapan berturut-turut: 49,00 %, 40,40 %, dan 20,86 %. Gugus fungsi yang dominan dan terlibat dalam proses penyerapan ion logam pada logam Tunggal adalah karboksil, amina, amida, dan amino, sementara pada Sistem Tiga Logam, gugus fungsi yang dominan dan terlibat dalam proses penyerapan ion logam adalah gugus amina.

B. Saran

Disarankan untuk penelitian lebih lanjut dengan menggunakan ion multi logam untuk melihat kemampuan mikroalga *N. salina* dalam bertahan hidup, di lingkungan perairan yang tercemar berbagai jenis limbah logam berat.

DAFTAR PUSTAKA

Samat dan Lesbani, A. 2012. "Studi Interaksi Seng(II) pada Asam Humat Muara Kuang serta Aplikasinya terhadap Limbah Industri Pelapisan Seng". Jurnal Penelitian Sains., **15**(1C), hal: 21-25

Ghifari., A., S. 2011. "Biosorpsi Logam Berat di Lingkungan Akuatik Menggunakan Limbah Sekam Padi (*Oryza Sativa L.*) sebagai Biosorben". Universitas Indonesia. Depok., hal: 1-3

Wahab, A.W., Hala, Y., Fibiyanthy, 2013. "Pengaruh Medium Tercemar Logam Pb dan Cu terhadap Pertumbuhan *Nannochloropsis salina*", MANASIR., **1**(1), hal: 83-87.

Ahalya, A., Ramachandra, T. V., and Kanamadi, R. D. 2003. "Biosorption of Heavy Metals", Res. J. Chem. Environ. **7**(4), hal 71-79. (Online) [http://www.ces.iisc.ernet.in/energy/water/paper/biosorpti on/biosorption.htm](http://www.ces.iisc.ernet.in/energy/water/paper/biosorpti%20on/biosorption.htm). Di akses 16 November 2013.

Palar, H., 1994. "Pencemaran dan Toksikologi Logam Berat", PT Rineka Cipta, Jakarta., hal: 61-73, 116-137.

Hala, Y., 2013. "Kajian Mekanisme Penjerapan Ion Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , dan Pb^{2+} pada *Nannochloropsis salina* dalam Medium Conwy", Disertasi belum dipublikasikan, Program Pascasarjana, Universitas Hasanuddin, Makassar., hal: 2-6, 42-44, 101-106.

Bjornstad, J. M. 2005. "A Dynamical Systems Approach to Modeling Plankton Food Web, Department of Electrical and Computer Engineering", Georgia Institute of Technology., hal: 3-5.

Hala, Y., Taba, P., dan Mariani, M., 2010. "Fitosorpsi Bi-Logam Cd(II) dan Cu(II) oleh *Chaetoceros Calcitrans* dalam Medium Conwy", Marina Chimica Acta., **11**(1), hal: 30-35.

Gonzalez Davila, M. 1995. "The Role of Phytoplankton Cells on the Control of Heavy Metal Concentration in Seawater", Mar. Chem., **48**, hal: 215-236.

Sanchez, A., Ballester, A., Blazquea, M. L. dan Gonzalez, F. 1999. "Biosorpsi of Copper and Zinc by *Cymodocea Nodosa*", FEMS, Microbiology Review, **23**, hal: 527-536. (Online) <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.15746976.1999.tb00411.x/full> diakses 10 November 2013.

Sarubang., I., G. 2013 "Pemanfaatan *Nannochloropsis salina* Untuk Biosorpsi Ni^{2+} dalam

Medium Conwy. Skripsi belum dipublikasikan. Universitas Hasanuddin. Makassar., hal: 28-32.

Hala, Y., Syahrul, M., Suryati, E., Taba, P. 2012. "Biosorption of Zn^{2+} With *Nannochloropsis salina*". The 2nd International Seminar on New Paradigm and Innovation on Natural Science and Its Application (INSPINSA-2), Semarang., hal: 1-5.

Ani, F, N. 2013. "Biosorpsi Cd^{2+} Oleh *Nannochloropsis salina* dalam Medium Conwy". Skripsi belum dipublikasikan. Universitas Hasanuddin. Makassar., hal: 20-25.

Sam A. N. 2012. "Interaksi Bi-Logam Cu^{2+} Dan Zn^{2+} dengan *Nannochloropsis Salina* dalam Medium Conwy". Skripsi belum dipublikasikan, Universitas Hasanuddin, Makassar., hal: 31-39.

Suadi. A, 2012. "Interaksi Bi-Logam Pb^{2+} dan Zn^{2+} dengan *Nannochloropsis Salina* dalam Medium Conwy". Skripsi belum dipublikasikan. Universitas Hasanuddin. Makassar., hal: 25-36.

Pearson, R.G.1963. "Hard and Soft Acids and Bases". J. Am. Soc. **85**, hal: 3533-3539.

Hala, Y., Syahrul, M., Suryati, E., Taba, P. Nunu, H., Soekamto., 2013, "Biosorption Of Zn^{2+} and Cd^{2+} In A Two-Metal System By *Nannochloropsis salina*". Eur. Chem. Bull, **2**(5), hal: 238-241.

Cempel, M., and Nikel, G., 2006, "Nickel: A Review of It's Sources and Environmental Toxicology", Polish. J. Environ. Stud., **15** (3), hal: 375-382.

Fhencel, T. 1988. "Marine Plankton Food chains", Ann.Rev.Ecol., **10**(2), hal: 165-173.

Sembiring, Z., Buhani, Suharso, dan Sumadi. 2009. "The Isothermic Adsorption Of Pb(II), Cu(II) And Cd(II) Ions On *Nannochloropsis Sp. Encapsulated By Silica Aquagel*". Indo J. Chem., **9**(1), hal: 1-5.

Murphy, V., Hughes H., Mcloughlin, P., 2007. "Cu(II) Binding by Dried Biomass of Red, Green adn Brown Macroalga", Wat. Res, **41**, hal: 731-740.

Saragih, E., B. 2011. "Studi Inframerah Dari Kompleks Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) dengan Anion Karboksilat.", Departemen Kimia., Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam., Universitas Sumatera Utara., Medan., Hal: 1-4.

