

## Studi Senyawa Fosfat dalam Sedimen dan Air menggunakan Teknik *Diffusive Gradient in Thin Films (DGT)*

### *Study of Phosphate Compounds in Sediment and Water Using Diffusive Gradient in Thin Films (DGT) Technique*

Barlah Rumhayati

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Brawijaya

#### ABSTRACT

The algae blooming, which is well known as eutrophication, becomes major problem for most water systems around the world. Even though orthophosphate caused eutrophication has been removed, eutrophication could still occur seasonally due to the act of sediment as a source and sink of phosphate compounds. For eutrophication monitoring, the needs of information of concentration and type of phosphates species are important. To minimize contamination and to gain better understanding of sediment-water interaction, the in situ technique of DGT has been used for determining the concentration and species of phosphates in sediment and overlying water. The results showed that the concentrations of FRP and FOP in sediment approximately were 3 mg/L and 0.5 mg/L, respectively. Under anoxic condition, phosphates could be released from sediment and diffused into overlying water which was shown by relatively high concentration of phosphates in overlying water. Mineralization of FOP has occurred under anoxic condition which was agreed with an increase of FRP at depth of sediment. The residue of refractory organic phosphates species were detected at depth sediments along with the end group of polyphosphate at deeper sediment. By understanding the role of sediment, its interaction with overlying water and determining the phosphates concentration and species, eutrophication could be controlled.

Keywords: Eutrophication, phosphate compounds, DGT, sediment-water interaction

#### PENDAHULUAN

Fosfor (P) merupakan nutrisi penting dalam reaksi biokimia pada tubuh makhluk hidup (Westheimer 1987). Sumber fosfor di perairan dan sedimen adalah deposit fosfor, industri, limbah domestik, aktivitas pertanian dan pertambangan batuan fosfat serta penggundulan hutan (Ruttenberg 2004). Fosfor di perairan dan sedimen berada dalam bentuk senyawa fosfat, yang terdiri atas fosfat terlarut dan fosfat partikulat. Fosfat terlarut terbagi atas fosfat organik (*dissolved organic phosphate*, DOP) dan fosfat anorganik (*dissolved inorganic phosphate*, DIP), yang terdiri atas ortofosfat dan polifosfat (McKelvie 1999). Dalam analisa, fosfat terlarut ditentukan setelah melalui proses filtrasi dan konsentrasi fosfat ditentukan berdasarkan reaktivitasnya terhadap reagen molibdat. Fosfat terfiltrasi yang reaktif terhadap reagen molibdat disebut dengan fosfat reaktif (*filterable reactive phosphate*, FRP) yang terdiri atas ortofosfat dan polifosfat serta fosfat organik yang mudah terhidrolisis oleh asam. Sementara, konsentrasi fosfat organik terfiltrasi (*filterable organic phosphate*, FOP) ditentukan melalui tahapan oksidasi sebelum

direaksikan dengan reagen molibdat. Meskipun fosfat terdapat dalam berbagai bentuk, hanya ortofosfat dan fosfat lain yang mudah berubah menjadi ortofosfat, baik melalui proses fisika (desorpsi), kimia (pelarutan) maupun biologis (proses enzimatis), yang dapat dimanfaatkan secara langsung oleh alga di badan air.

Kelebihan fosfat di perairan menyebabkan peristiwa peledakan pertumbuhan alga (eutrofikasi) dengan efek samping menurunnya konsentrasi oksigen dalam badan air sehingga menyebabkan kematian biota air. Disamping itu, alga biru yang tumbuh subur karena melimpahnya fosfat mampu memproduksi senyawa racun yang dapat meracuni badan air. Meskipun konsentrasi fosfat di badan air dikurangi, eutrofikasi masih dapat terjadi karena adanya mobilisasi fosfat dari sedimen melalui proses fisika, kimia dan biokimia (Bostrom *et al.* 1988). Ketika fosfat di badan air berlebih, fosfat akan kembali terdeposisi ke dalam pori sedimen melalui berbagai proses antara lain sedimentasi, adsorpsi dan presipitasi (Williams & Mayer 1972; Carignan 1982; Carignan & Kalff 1982; Riber 1984; Young & Comstock 1986). Dengan demikian, sedimen memiliki peranan penting terhadap proses

eutrofikasi karena sedimen pada suatu perairan bertindak sebagai sumber dan sekaligus sebagai penampung fosfat. Oleh karena itu, untuk memonitor dan mengontrol eutrofikasi di badan air perlu dikaji interaksi antara sedimen dan badan air dengan mengukur konsentrasi dan mengkarakterisasi spesies senyawa fosfat di sedimen yang berpotensi menjadi sumber fosfat bagi alga di badan air. Akan tetapi, analisa fosfat organik dan polifosfat dari sampel sedimen maupun air sering tidak menyatakan keadaan yang sebenarnya karena sifat senyawa fosfat organik dan polifosfat serta sifat sedimen yang mudah berubah karena perubahan suhu, pH dan konsentrasi oksigen. Untuk menghindari perubahan fisik dan kimia dari sampel maka analisa seharusnya dilakukan secara in situ.

Suatu metode fraksinasi secara in situ telah dikembangkan, dikenal sebagai metode Diffusive Gradient in Thin Films (DGT). Dengan teknik DGT, konsentrasi rata-rata solut yang terukur selama waktu tertentu dapat diketahui, kontaminasi sampel dapat dikurangi dan memungkinkan untuk prekonsentrasi solut tanpa merusak sampel. Spesifikasi dari teknik DGT terletak pada agen pengikat yang spesifik terhadap solut tertentu. Berbagai senyawa pengikat telah digunakan, antara lain untuk monitoring ortofosfat menggunakan ferrihidrit (Zhang *et al.* 1998).

Sebuah prob DGT terdiri atas tiga lapis film yaitu membran filter, gel difusi berbasis akrilamid, dan gel pengikat yang mengandung agen pengikat dalam gel akrilamid. Keberhasilan teknik DGT ditentukan oleh kinerja gel pengikat yang mengandung adsorben sesuai dengan analit yang diteliti. Gel pengikat dengan adsorben  $\text{La}(\text{OH})_3$  telah berhasil dibuat dengan ketebalan 0,07 cm. Gel pengikat yang dibuat mampu mengadsorpsi ortofosfat  $21,2 \mu\text{g P/cm}^3$  selama 13 jam aplikasi DGT prob dalam larutan standar ortofosfat (Rumhayati *et al.* 2006). Pengaruh pH dan kekuatan ion terhadap adsorpsi larutan standar ortofosfat dan model senyawa fosfat organik telah diamati. Hasilnya menunjukkan bahwa prob  $\text{La}(\text{OH})_3$ -DGT dapat mengadsorpsi senyawa fosfat standar pada pH antara 4-9 dan adsorpsi tidak dipengaruhi oleh kekuatan ion larutan (Rumhayati *et al.* 2006). Ortofosfat dan model fosfat organik (myo-inositol heksakisfosfat, IHP) yang teradsorpsi pada binding gel dapat dikarakterisasi setelah kedua senyawa fosfat dielusi dari gel pengikat

dengan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,05 M tanpa ada perubahan fosfat organik akibat hidrolisi (Rumhayati *et al.* 2006).

Teknik pengukuran dengan DGT didasarkan pada hukum pertama difusi Fick dimana solut berdifusi melalui lapisan film tipis karena adanya gradien konsentrasi antara solut dalam larutan ruah dengan solut di gel pengikat (Zhang & Davison, 1999).

Konsentrasi solut rata-rata yang terukur oleh prob DGT tergantung pada massa solut yang berdifusi ( $M$ , mg). Massa solut yang berdifusi dihitung dengan Pers. 1 yaitu berdasarkan massa solut terelusi dari gel pengikat ( $M_e$ , mg) dan faktor elusi ( $f_e$ ). Massa solut terelusi dihitung dari konsentrasi solut terelusi ( $C_e$ , mg/L) dan volume eluen serta volume gel pengikat ( $V_{el}$  dan  $V_{gel}$ , mL). Ketebalan gel difusi dan ketebalan membran filter ( $\Delta g$ , cm) serta ketebalan lapis batas difusi (Diffusive boundary layer, DBL) ( $\delta$ , cm) merupakan factor penentu konsentrasi terukur oleh DGT. Konsentrasi juga dipengaruhi oleh koefisien difusi solut ( $D$ ,  $\text{cm}^2/\text{detik}$ ). Nilai  $D$  tergantung pada suhu sehingga selama menggunakan prob DGT, suhu sampel harus di monitor. Konsentrasi DGT juga tergantung pada lama waktu DGT di lokasi sampling ( $t$ , detik) dan luas permukaan kontak ( $A$ ,  $\text{cm}^2$ ). Secara umum konsentrasi terukur dengan teknik DGT dituliskan pada Pers. 2.

$$M = \frac{C_e (V_{el} + V_{gel})}{f_e} \quad (1)$$

$$C_{DGT} = \frac{M (\Delta g + \delta)}{DtA} \quad (2)$$

Artikel ini membahas aplikasi teknik DGT untuk mempelajari transfer massa fosfat yang terjadi pada interaksi sedimen dengan air melalui pengukuran konsentrasi dan karakterisasi senyawa fosfat pada setiap sentimeter kedalaman sedimen.

## METODE

Berdasarkan percobaan pendahuluan tentang kinerja gel pengikat  $\text{La}(\text{OH})_3$  untuk adsorpsi senyawa fosfat standar (Rumhayati *et al.* 2006) maka dibuat prob  $\text{La}(\text{OH})_3$ -DGT untuk studi fosfat di sedimen dan air. Prob yang digunakan dalam kajian ini terdiri atas gel pengikat yang mengandung agen pengikat  $\text{La}(\text{OH})_3$ . Pembuatan  $\text{La}(\text{OH})_3$ -DGT dapat dilihat pada (Rumhayati *et al.* 2006). Prob yang digunakan berukuran  $24 \times 4 \times 0,5$  cm dengan ukuran permukaan kontak adalah  $1,8 \times 15$  cm (Gb.1 (a)).

Prob diisi dengan, dari bagian dasar ke atas, gel  $\text{La}(\text{OH})_3$ ; gel difusi berbasis akrilamid dengan ketebalan 0,8 mm; dan membran polisulfon dengan ketebalan 0,15mm dan ukuran pori 0,2 $\mu\text{m}$ . Sebelum digunakan, prob direndam dalam wadah berisi larutan  $\text{NaNO}_3$  0,1 M. Wadah dan isinya dideoksigenasi dengan mengalirkan gas  $\text{N}_2$  selama 24 jam. Prob diangkat dari wadah ketika akan digunakan.

Tiga buah prob ditanam selama 15 hari dalam sedimen dan air permukaan sedimen yang diambil menggunakan *sediment core* dari tiga lokasi di danau Ornamental, Melbourne, Australia. Dalam setiap *core* ditanam dua prob dengan permukaan kontak bertolak belakang. Selama 15 hari suhu dalam *sediment core* diatur seperti suhu pada danau ketika sampel diambil, dan tidak dilakukan oksigenasi maupun deoksigenasi sehingga kondisi sampel menyerupai kondisi di habitatnya. Setelah 15 hari, prob diambil, dibilas dengan akuades, dibuka dan gel pengikat dipotong-potong sesuai ilustrasi pada Gb.1 (b). Setiap potongan gel pengikat dielus dengan 10 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,05M. Dengan konsentrasi  $\text{H}_2\text{SO}_4$  yang rendah diharapkan FRP dan FOP mampu terelusi maksimal dari gel  $\text{La}(\text{OH})_3$  tanpa adanya hidrolisis FOP menjadi FRP yang mudah terjadi pada konsentrasi  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tinggi. Dengan demikian konsentrasi FRP yang dianalisa adalah konsentrasi FRP seharusnya, tanpa ada kontribusi dari hasil hidrolisis FOP. Konsentrasi FRP dan FOP yang terelusi dari gel pengikat ditentukan secara semi online menggunakan sistem alir (FIA) (Fadjri *et al.* 2006) dengan metode  $\text{SnCl}_2$  (McKelvie *et al.* 1989).

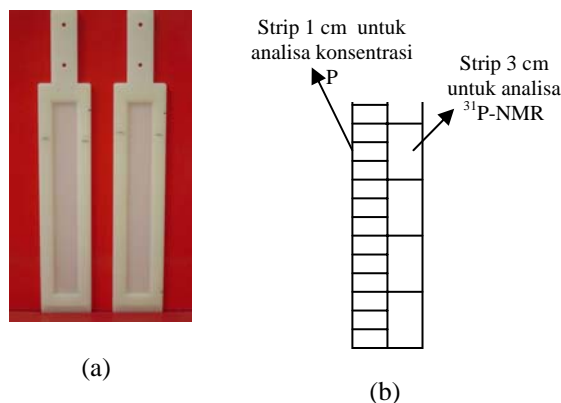
Beberapa senyawa fosfat digunakan sebagai model, antara lain potassium dihydrogen orthophosphate (BDH, Pronalys); garam sodium tripolyphosphate (PP) (Ajax); garam magnesium-potassium myo-inositolhexakis (dihydrogen phosphate) (IHP) (95 %, Sigma); garam sodium adenosin-5'-monophosphate (AMP) (Boehringer

Mannheim); garam disodium D-glucose-6-phosphate (G6P), (Sigma); and garam disodium 2-aminoethyl phosphonic acid (AMPa). Pergeseran kimia ( $\delta$ ) diukur relatif terhadap pergeseran kimia dari  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85%.

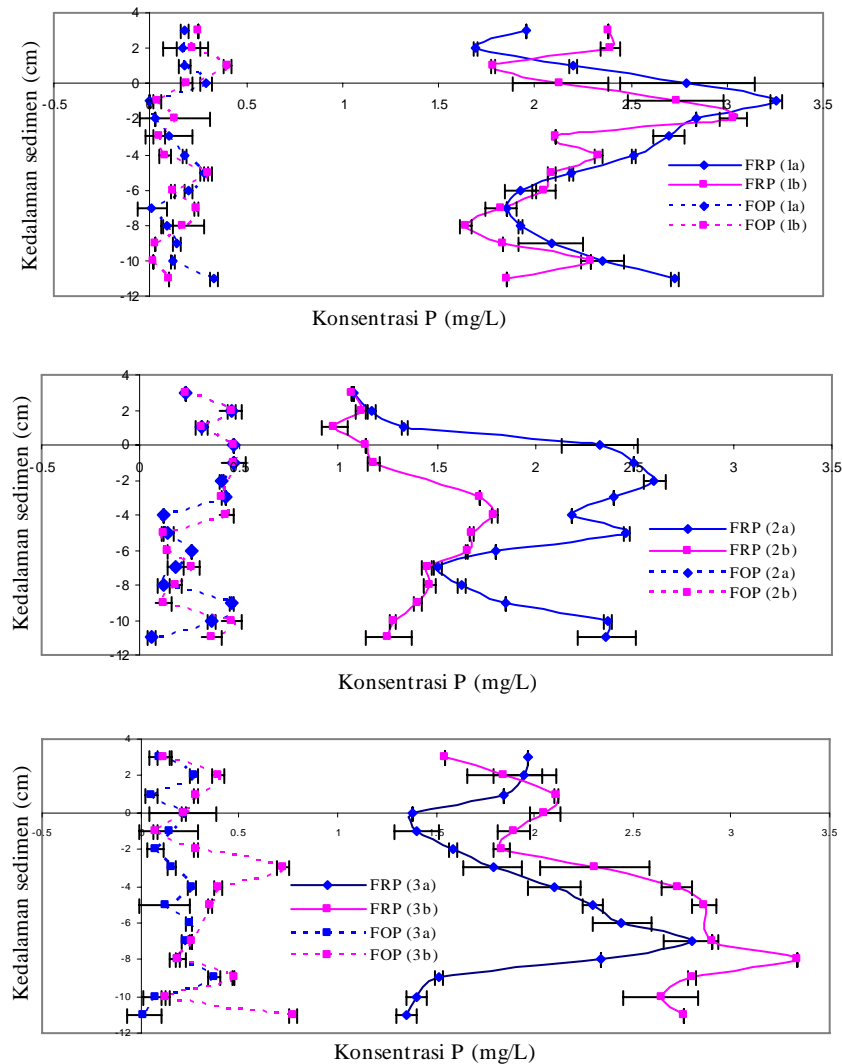
## HASIL DAN PEMBAHASAN

Profil konsentrasi FRP dan fosfat organik FOP dari setiap prob dan setiap sediment core ditampilkan pada Gb. 2 (a-c). Pada core 1 dan 2 diperoleh hasil bahwa konsentrasi FRP maksimum adalah 3 mg/L yang terdapat pada sedimen sampai kedalaman 3 cm. Konsentrasi FRP mengalami penurunan pada kedalaman sedimen lebih dari 3 cm. Hal ini menunjukkan bahwa pada kedalaman sampai 3 cm, proses pelepasan ortofosfat dari sedimen ke badan air lebih lambat daripada proses deposisi fosfat kedalam sedimen. Tetapi, proses ini tidak nampak dari hasil analisa prob pada core 3. Hal ini disebabkan oleh heterogenitas permukaan sedimen yang diambil dari tiga lokasi yang berbeda, meskipun jarak lokasi pengambilan sampel tidak lebih dari 3 meter.

Sementara itu, konsentrasi FRP yang tinggi pada beberapa sentimeter diatas sedimen menunjukkan adanya proses difusi ortofosfat dari sedimen ke badan air. Semakin jauh dari permukaan sedimen, konsentrasi FRP menurun, dimungkinkan karena adanya pencampuran dan pengenceran dengan badan air. Berdasarkan hasil analisa prob pada ketiga core, konsentrasi FOP di sedimen berkisar antara 0,01 sampai 0,50 mg P/L sehingga diperoleh perbandingan FOP terhadap FRP dalam sedimen sekitar 0,16.



Gambar 1. (a) Prob DGT untuk analisis pada sedimen; (b) skema pemotongan gel pengikat



Gambar 2. Konsentrasi FRP dan FOP yang diperoleh dari pengukuran  $\text{La}(\text{OH})_3\text{-DGT}$  selama 15 hari pada (a) core 1, (b) core 2, and (c) core 3. Tiap titik data menunjukkan konsentrasi rata-rata  $\pm \sigma_{n-1}$  ( $n = 3$ ).

Dari Gambar 2 teramati bahwa perbedaan konsentrasi FOP dalam setiap sentimeter sedimen sangat sedikit. Hal ini dimungkinkan bahwa yang terukur adalah sisa fosfat organik yang tidak mengalami mineralisasi. Data ini didukung adanya kenaikan konsentrasi FRP pada kedalaman sedimen yang merupakan total FRP dari ortofosfat dan fosfat organik termineralisasi. Dari Gambar 2 teramati juga bahwa konsentrasi FOP di permukaan sedimen cukup tinggi dibandingkan dengan yang terdapat dalam sedimen. Tingginya FOP di permukaan sedimen menunjukkan adanya proses dekomposisi bahan organik di badan air dan adanya difusi FOP dari sedimen ke badan air.

Ditemukannya FOP di sedimen dan badan air memungkinkan peningkatan konsentrasi FRP yang dibutuhkan bagi pertumbuhan alga di badan air. Namun tidak semua spesies FOP termineralisasi dengan mudah menjadi ortofosfat. Karena tidak ada oksigenasi selama pengamatan maka dimungkinkan kandungan oksigen dalam sedimen semakin turun sehingga sedimen dalam kondisi anoksik.

Pada kondisi anoksik, respirasi dari tanaman air masih dapat berlangsung dengan memanfaatkan sumber penerima elektron lainnya yaitu, berturut-turut, nitrat; mangan (IV); besi (III); dan sulfat. Saefumillah (2006) melaporkan bahwa saat sedimen dalam kondisi anoksik, aktifitas bakteri denitrifikasi semakin

meningkat diiringi dengan dekomposisi material organik. Ketika nitrat sudah tereduksi semua menjadi gas nitrogen, Fe(III) dan Mn(IV) akan tereduksi ketika konsentrasi oksigen semakin turun. Akibatnya baik fosfat organik maupun fosfat anorganik yang semula terikat pada Fe(III) dan Mn(IV) akan terlepas dari sedimen dan berdifusi ke badan air dan selanjutnya termineralisasi menjadi FRP. Semakin dalam sedimen, kondisinya semakin anoksik sehingga pada Gambar 2 nampak bahwa konsentrasi FRP semakin besar, terutama pada *core 3*.

Tabel 1 menjelaskan beberapa spesies fosfat yang ditemukan pada setiap tiga sentimeter sedimen dan tiga sentimeter di atas permukaan sedimen. Spesies fosfat yang ditemukan adalah myo-inositol heksakisfosfat (IHP), 2-aminoethyl phosphonic acid (AMPa) serta gugus akhir dari polifosfat. Ketiganya merupakan senyawa fosfat yang tidak mudah mengalami mineralisasi menjadi FRP. IHP merupakan senyawa fosfat terbesar ditemukan di tanah (83%) (Ravoy 1990); sedimen sungai (4,8-10%); dan sedimen laut (1%) (Suzumura

& Kamatani 1995). IHP merupakan fosfat organik yang refraktori sehingga tidak mudah mengalami mineralisasi maupun hidrolisis (Suzumura & Kamatani 1995). Oleh karena itu dalam 15 hari pengamatan masih ditemukan IHP. Pada *core 2* dengan kedalaman 6-9cm terdeteksi adanya fosfonat. Senyawa ini memiliki ikatan kovalen (C-P) dan resisten terhadap hidrolisis baik secara kimia maupun dekomposisi termal (Kittredge & Roberts 1969). AMPa merupakan salah satu senyawa fosfonat yang ditemui di alam, yaitu dalam jaringan membran hewan, tanaman dan prokariot (Horiguchi 1984). Meskipun fosfonat resisten terhadap hidrolisis, namun pada molekul fosfonat dengan berat molekul rendah, ikatan C-P dapat diputus oleh bakteri sehingga fosfonat dapat dimanfaatkan sebagai sumber fosfat. Pada kedalaman 6-9 cm dengan kondisi sedimen yang anoksik kegiatan bakteri masih dapat berlangsung dalam pemutusan ikatan C-P pada AMPa. Namun demikian proses ini belum berlangsung secara keseluruhan sehingga masih ditemukan sisa AMPa pada kedalaman 6-9 cm.

Tabel 1. Konsentrasi frp dan fop serta kemungkinan spesies p dalam sedimen

Kedalaman sedimen (cm)	Core 1			Core 2			Core 3		
	[FOP] mg/L	$\delta$ (ppm)	Spesies P	[FOP] mg/L	$\delta$ (ppm)	Spesies P	[FOP] mg/L	$\delta$ (ppm)	Spesies P
3-0	0.18 ±	45	TI	0.03 ±	50	TI	0.30 ±	42	TI
	0.40	-18	TI	0.21	14	TI	0.20	38	TI
		-23	TI						
		-40	TI						
0-3	0.11 ±	-11	TI	0.10 ±	TD		0.18 ±	32	Polifosfat (30.67)
	0.40	-21	TI	0.20			0.50		
-3-6	0.19 ±	43	TI	0.07 ±	14	TI	0.11 ±	12	TI
	0.30	-17	TI	0.25	-0.2 to -0.8, -1.6	IHP	0.35	6	TI
		-27 (-23,3)	Ggs akhir polifosfat		(0.11, -0.21, -0.79, -1.60)			1 to -1 (0.11, -0.21, -0.79, -1.60)	IHP
		-29	Ggs akhir polifosfat		1.6	TI			
-6-9	0.10 ±	TD		0.08 ±	23	AMPa	0.20 ±	1.5 to -1	IHP
	0.16			0.30	(21.69)		0.21		
-9-12	0.20 ±	16	TI	0.11 ±	TD		0.04 ±	-34	TI
	0.48			0.41			0.00		

Keterangan: TI (Tidak teridentifikasi): sinyal lebih besar daripada noise tetapi pergeseran kimia yang muncul tidak sesuai dengan senyawa fosfat standar; TD (tidak terdeteksi): sinyal tidak bisa dibedakan dengan noise; IHP (myo-inositol heksakisfosfat); AMPa (2-aminoethyl phosphonic acid). Angka dalam kurung menunjukkan pergeseran kimia senyawa fosfat standar.

Senyawa fosfat lain yang ditemukan dalam sedimen adalah gugus akhir dari senyawa polifosfat. Meskipun polifosfat tidak stabil di air dan terhidrolisis secara lambat menjadi ortofosfat (Alexander, 1978) tetapi gugus akhir dari ikatan polifosfat lebih sulit terdegradasi daripada gugus tengahnya sehingga pada kedalaman 3-6 cm pada *core 2* masih ditemukan gugus akhir polifosfat dan pada kedalaman 3 cm pada *core 3* ditemukan adanya polifosfat.

### KESIMPULAN

La(OH)<sub>3</sub>-DGT telah digunakan untuk mengakumulasi senyawa fosfat dari sedimen dan badan air secara *in situ*. Dengan menggunakan prob DGT, profil konsentrasi dan spesies fosfat dalam setiap sentimeter sedimen dan di permukaan sedimen dapat diketahui. Berdasarkan informasi yang diperoleh maka dapat dipelajari sifat sedimen yang diuji dalam kemampuannya sebagai sumber dan penampung fosfat. Dengan mempelajari sifat sedimen serta interaksinya dengan badan air maka transfer massa senyawa fosfat dapat ditentukan sehingga eutrofikasi dapat dikontrol dengan lebih baik.

### DAFTAR PUSTAKA

- Alexander GR. 1978. *The Rationale for a Ban of Detergent Phosphate in the Great Lakes Basin. Phosphorus in the Environment: Its Chemistry and Biochemistry*. Amsterdam, A Ciba Foundation Symposium, Elsevier: 269-284.
- Bostrom BJ, M Andersen, S Fleischer & M. Jansson 1988. Exchange of Phosphorus Across the Sediment-Water Interface. *Hydrobiologia* **170**: 229-244.
- Carignan R. 1982. An Empirical Model to Estimate the Relative Importance of Roots in Phosphorus Uptake by Aquatic Macrophytes. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **39**: 243-247.
- Carignan R & J Kalff 1982. Phosphorus Release by Submerged Macrophytes: Significance to Epiphyton and Phytoplankton. *Limnol. Oceanogr.* **27**: 419-427.
- Fadjri L, B Rumphayati & ID McKelvie (2006). Spectrophotometric Determination of Dissolved Reactive Phosphorus (DRP) and Dissolved Organic Phosphorus (DOP) in Water Sample with Flow Injection On Line Pre-Treatment Sample Using Ion Exchange Column. Clayton, Water Studies Centre, School of Chemistry, Monash University, Victoria.
- Horiguchi M. 1984. Occurrence, Identification and Properties of Phosphonic and Phosphinic Acids. *The Biochemistry of Natural C-P Compounds*. 24.
- Kittredge JS & E Roberts. 1969. A Carbon-Phosphorus Bound in Nature. *Science* **164**: 37-42.
- McKelvie ID. 1999. Phosphate. *Handbook of Water Analysis*. New York, Marcel Dekker, Inc: 273-295.
- McKelvie ID, BT Hart, TJ Cardwell & RW. Cattrall 1989. Spectrophotometric determination of dissolved organic phosphorus in natural waters using in-line photo-oxidation and flow injection. *Analyst* **114**: 1459.
- Ravoy V. 1990. *Biochemistry and Genetics of Pytic Acid Synthesis. Inositol Metabolism in Plants*. D. J. Moore, Wiley-Liss: 55-76.
- Riber HH. 1984. Phosphorus Uptake from Water by the Macrophyte-Epiphyte Complex in a Danish Lake: Relationship to Plankton. *Verh. int. Ver. Limnol.* **22**: 790-794.
- Rumphayati B, ID McKelvie & M Grace (2006). *Lanthanum hydroxide binding gel-DGT technique for in situ measurement of phosphorus compounds in sediment pore and overlying waters*. 1<sup>st</sup> International Conference for Young Chemists, Penang, Malaysia.
- Rumphayati B, ID McKelvie & M Grace (2006). *The uptake of phosphate compounds onto the La(OH)<sub>3</sub> binding gel*. 14<sup>th</sup> Annual RACI Environmental and Analytical Division R & D Topics, University of Wollongong, Australia.
- Ruttenberg KC. 2004. *The Global Phosphorus Cycle. Treatise on Geochemistry*. H. D. Holland, KK Turekian and WH. Schlesinger. Amsterdam, Elsevier Pergamon: 585.
- Saefumillah A. (2006). *The Release of Organic Phosphorus from Aquatic Sediments*. *Water Studies Centre, School of Chemistry*. Clayton, Victoria, Monash University.
- Suzumura M & A Kamatani 1995. Mineralization of inositol hexaphosphate in aerobic and anaerobic marine sediments: Implications for the phosphorus cycle. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**(5): 1021-1026.
- Suzumura M & A Kamatani 1995. Origin and Distribution of Inositol Hexaphosphate in Estuarine and Coastal Sediments. *Limnol. Oceanogr.* **40**(7): 1254-1261.
- Westheimer FH. 1987. Why Nature Chose Phosphates. *Science* **235**: 1173-1178.
- Williams JDH & T Mayer 1972. *Effects of Sediment Diagenesis and Regeneration of Phosphorus with Special Reference to Lakes Eire and Ontario*. *Nutrients in Natural Waters*. New York, John Wiley & Sons: 281-315.
- Young TC & WG Comstock 1986. *Direct Effects and Interactions Involving Iron and Humic Acid during Formation of Colloidal Phosphorus. Sediments and Water Interactions*. PG. Sly. New York, Springer-Verlag.

- Zhang H & W Davison. 1999. Diffusional characteristics of hydrogels used in DGT and DET techniques. *Anal. Chim. Acta* **398**(2-3): 329-340.
- Zhang HW Davison, R Gadi & T Kobayashi 1998. In situ measurement of dissolved phosphorus in natural waters using DGT. *Anal. Chim. Acta* **370**(1): 29-38.