

II. TINJAUAN PUSTAKA

A. Kondisi Sungai Gajah Wong

Sungai Gajah Wong yang membelah sisi timur Kota Yogyakarta, Jawa Tengah telah lama dimanfaatkan warga sekitar untuk keperluan hidup sehari-hari. Berdasarkan Surat Keputusan Gubernur Kepala Daerah Istimewa Yogyakarta, peruntukan Sungai Gajah Wong dimasukkan dalam golongan B, yaitu sebagai sumber air minum dengan diolah terlebih dahulu. Sungai Gajah Wong merupakan ekosistem akuatik yang keberadaannya sangat dipengaruhi oleh aktivitas atau kegiatan di sekitarnya atau di daerah aliran sungai (DAS).

Semakin meningkatnya aktivitas manusia di sekitar sungai, baik dari kegiatan rumah tangga atau industri, maka akan berpengaruh terhadap kualitas air sungai tersebut. Misalnya adanya kegiatan industri kulit yang menggunakan krom sebagai salah satu bahan kimia dalam proses penyamakan kulit, yang limbah cairnya dibuang ke badan sungai, maka akan sangat berpengaruh terhadap kualitas dan peruntukan badan air sungai tersebut. Untuk itu peruntukan badan air sungai Gajah Wong yang dimasukkan ke dalam golongan B perlu ditinjau kembali, karena sebagai sumber air minum tidak boleh mengandung logam berat yang bersifat toksik (Martaningtyas, 2004). Pemerintah Daerah Istimewa Yogyakarta sudah membuat larangan membuang limbah dan membangun di tepian sungai. Namun peraturan tersebut diabaikan dengan semakin maraknya pembangunan berbagai industri yang justru merusak bantaran sungai (Mardianto, 2008).

B. Ciri-ciri Bayam Duri (*Amaranthus spinosus*) dan Senyawa yang Terkandung Di Dalamnya.

Bayam mempunyai daya adaptasi yang baik terhadap lingkungan tumbuh, sehingga dapat ditanam di dataran rendah sampai dataran tinggi. Menurut Hadisoeganda (1996) kedudukan taksonomi bayam duri (*Amaranthus spinosus*) adalah sebagai berikut :

Kingdom	: Plantae
Sub kingdom	: Tracheobionta
Super Divisio	: Spermatophyta
Divisi	: Magnoliophyta
Kelas	: Magnoliopsida
Sub Kelas	: Hamamelidae
Ordo	: Caryophyllales
Familia	: Amaranthaceae
Genus	: Amaranthus
Spesies	: <i>Amaranthus spinosus</i> L.



Gambar 1. Bayam Duri (*Amaranthus spinosus* L.)

Bayam (*Amaranthus* sp) mengandung senyawa antioksidan yang dapat menangkal radikal bebas. Senyawa tersebut berupa flavonoid kuersetin berperan sebagai *radical scavenger* terhadap radikal bebas hidroksil (Setiowati,2004). Bayam liar dikenal 2 jenis, yaitu bayam tanah (*Amaranthus blitum* L.) dan bayam berduri (*Amaranthus spinosus* L.). Bayam duri merupakan terna semusim, batang tegak, tinggi 30-100 cm, kerap kali bercabang banyak. Batangnya berwarna kemerahan, bagian pangkal polos, bagian atas sedikit berambut. Tumbuh liar di semak-semak, tepi jalan dan tanah kosong yang terlantar, dari dataran rendah sampai 1.400 m diatas permukaan laut. Daun tunggal, tumbuh berseling, warnanya kehijauan, bentuknya bundar telur memanjang sampai lanset, panjang 1,5-1,6 cm, lebar 1-3 cm ujung daun tumpul, pangkalnya runcing, tepi rata kadang-kadang beringgit, tulang daun menonjol, tangkainya panjang. Pada ketiak daun terdapat sepasang duri keras yang mudah lepas. Bunga berkelamin tunggal, bunga betina berkumpul dalam tukul yang rapat berbentuk bola di ketiak dan bunga jantan berbentuk bulir yang dapat bercabang pada pangkalnya, terdapat diujung batang berwarna hijau keputihan. Perbanyakannya dengan biji (Wijayakusuma, 1994).

C.Limbah Industri Penyamakan Kulit

Industri penyamakan kulit merupakan suatu industri yang mempunyai kegiatan memproses atau mengolah kulit mentah yang semula daya gunanya kurang (kulit segar yang baru dilepas dari tubuh hewan) menjadi kulit yang daya

gunanya lebih banyak (kulit samak). Dari hasil pemrosesan kulit ini menghasilkan limbah yang mengandung senyawa organik cukup tinggi.

Kulit hewan sebagai bahan protein merupakan bahan yang mudah mengalami degradasi, baik karena reaksi kimia yang terjadi maupun perubahan-perubahan susunan kimiawinya oleh jasad-jasad renik (Widodo, 1984). Susunan kimia kulit mentah terdiri dari air (65%), lemak (1,8%), bahan mineral (0,2%) dan protein (33%). Protein yang terdapat pada kulit terdiri dari dua jenis yaitu protein globular ditandai oleh rantai polipeptida yang penuh lipatan dan berbelit, protein fibrosa yang ditandai oleh polipeptida atau kelompok rantai yang membelit dalam bentuk spiral atau heliks dan dihubungkan oleh ikatan disulfida dan hidrogen (Purnomo, 1985).

Widodo (1984) mengemukakan bahwa limbah cair proses penyamakan kulit berupa:

1. Limbah perendaman kulit (*Soaking*)

Limbah ini berupa kotoran-kotoran darah, protein terlarut, anti septik, sejumlah besar NaCl yang jumlahnya bervariasi antara 15.000-20.000 mg.L⁻¹ sebagai klorida. BOD berkisar antara 1.100-2.500 mg.L⁻¹

2. Limbah pengapuran (*Liming*)

Limbah pengapuran mempunyai sifat alkalis yang tinggi (pH berkisar antara 10-12,5), berisi Ca(OH)₂. BOD yang terdapat dalam cairan berkisar antara 6.000 - 9.000 mg.L⁻¹

3. Limbah proses buang bulu dan buang daging (*Degreasing*)

Limbah ini berupa lemak dan sisa daging yang tersuspensi dalam air bersama-sama dengan bulu dan sulfida.

4. Limbah proses buang kapur (*Deliming*)

Limbah mengandung $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ dan H_2SO_4 . BOD berkisar antara 1.000-2000 mg.L^{-1}

5. Limbah pengikisan protein (*Bating*)

Limbah mengandung $(\text{NH}_4)\text{SO}_4$, bahan bating, bahan organik dan protein terlarut. BOD berkisar antara 100-200 mg.L^{-1} .

6. Limbah proses pengasaman (*Picling*).

Limbah mengandung garam (NaCl) yang tinggi, asam folat, dan asam sulfat. pH antara 2,9-4,0 dengan BOD berkisar antara 100-200 mg.L^{-1} .

7. Limbah penyamakan kulit krom

Limbah samak krom berwarna hijau tua berisi krom valensi 3 berkisar antara 100-200 mg.L^{-1} , pH cairan berkisar antara 2,6, -3,2. BOD pada tahap penyamakan krom berkisar antara 800-1200 mg.L^{-1} dan jumlah cairan limbah berkisar 4-5 L.kg^{-1} untuk kulit *hide/skin*. Limbah ini apabila dicampur secara ke seluruhnya dengan cairan dari tahap-tahap sebelumnya, maka pH cairan menjadi 7,5-10 berwarna putih kehijauan dengan bau yang tidak enak. BOD berkisar antara 200-300 mg.L^{-1} dan jumlah cairan limbah 30 L.kg^{-1} *hide skin*.

8. Limbah penetralan (*Netralizing*)

Limbah penetralan (*Netralizing*) ini mengandung NaHCO_3 , dengan pH berkisar antara 5,5-7 (netral).

9. Limbah pengecatan dasar dan peminyakan (*Dyeing*)

Limbah ini mengandung cat dasar, minyak terlarut, HCOOH dan zat organik. (Widodo, 1984).

Pabrik penyamakan kulit yang bahan bakunya mengandung bahan organik dan bahan pembantu selain organik yang sebagian adalah anorganik serta ada yang mengandung logam berat. Dengan demikian air buangan yang dihasilkan selain dengan BOD dan COD yang tinggi juga mengandung zat-zat seperti yang digunakan dalam proses penyamakan kulit yang kesemuanya itu cenderung dapat menurunkan kualitas lingkungan (Anonim, 1986).

Industri penyamakan kulit menggunakan kulit hewan sebagai bahan baku utama. Kulit tersamak berasal dari reaksi serat kolagen kulit hewan dengan tannin, krom, tawas, dan atau zat penyamak lain. Pada dasarnya ada 2 proses yang harus dilakukan untuk mengubah kulit hewan menjadi kulit tersamak, yaitu: proses rumah balok dan proses rumah samak . Pada proses rumah balok, prinsipnya adalah membersihkan kulit hewan dari bulu-bulu dan sisa-sisa daging. Bahan kimia yang digunakan adalah : kapur tohor, natrium sulfida dan natrium sulfhidrat. Dalam proses rumah samak kulit hewan mengalami perendaman ammonia dan pengasaman. Bahan kimia yang di pakai, asam sulfat, natrium klorida, tannin nabati, dan krom sulfat (Mardianto, 2008).

Karakteristik limbah industri penyamakan kulit berubah-ubah dan berbeda-beda sesuai dengan macam dan jumlah kulit yang diproses, tahapan proses, macam produk akhir, jenis dan jumlah bahan kimia yang digunakan, serta tingkat teknologi yang digunakan atau diterapkan. Komposisi limbah penyamakan kulit tergantung pada sifat dan lamanya proses pengolahan (Mardianto, 2008).

Salah satu jenis senyawa kimia yang banyak digunakan dalam industri penyamakan kulit adalah krom (Cr). Krom digunakan dalam proses rumah samak, yaitu kulit hewan yang telah mengalami peredaman ammonia dan pengasaman kemudian disamak dengan tong yang berisi campuran tannin dan krom sulfat (Wiyanto, 1992).

Menurut Wiyanto (1992), limbah proses penyamakan krom diketahui sebagai penyumbang utama beban pencemaran lingkungan. Krom dalam limbah penyamakan kulit hampir selalu trivalen oleh karena itu tidak perlu dilakukan reduksi hesakvalenya. Aliran yang mengandung krom dapat diendapkan menggunakan tawas, garam besi atau polimer pada pH tinggi. Krom mungkin dapat diperoleh kembali dengan menyaring endapan, melarutkannya kembali dalam asam dan digunakan lagi untuk penyamakan.

D. Distribusi Cr pada Ekosistem Akuatik

Pencemaran lingkungan oleh logam berat dapat terjadi melalui 3 daerah lingkungan yaitu : tanah, udara, dan air. Logam berat di perairan jarang sekali berbentuk atom tersendiri, tetapi seringkali berikatan dengan senyawa lain membentuk molekul. Ikatan antara logam dengan senyawa lain dapat berupa

garam organik maupun garam anorganik. Dalam air, logam berat dapat berada dalam bentuk terlarut maupun partikulat, dan dengan adanya gravitasi maka akan cenderung mengendap di sedimen (Connel dan Miller, 1995)

Dalam badan perairan krom dapat masuk melalui dua cara, yaitu secara alamiah dan nonalamiah. Masuknya krom secara alamiah dapat terjadi disebabkan oleh beberapa faktor fisika, seperti erosi (pengikisan) yang terjadi pada batuan mineral. Disamping itu debu-debu dan partikel-partikel krom yang di udara di bawa turun oleh air hujan. Masukan krom yang terjadi secara nonalamiah lebih merupakan dampak atau efek dari aktivitas yang dilakukan manusia. Sumber-sumber krom yang berkaitan dengan aktivitas manusia dapat berupa limbah atau buangan industri sampai buangan rumah tangga (Palar, 2008).

Dalam badan perairan, terjadi bermacam-macam proses kimia, mulai dari proses pengompleksan sampai pada reaksi redoks. Proses kimia tersebut juga terjadi pada logam kromium yang ada di perairan. Proses-proses kimia yang berlangsung dalam badan perairan juga dapat mengakibatkan terjadinya peristiwa reduksi dari senyawa-senyawa krom yang sangat beracun menjadi krom yang kurang beracun pada perairan/lingkungan yang bersifat asam. Sedangkan untuk perairan yang berlingkungan basa, ion-ion krom akan diendapkan di dasar perairan (Palar, 1994).

Logam berat dibutuhkan oleh makhluk hidup untuk berbagai proses metabolik, namun dalam jumlah yang sangat sedikit. Pada konsentrasi tinggi logam berat bersifat toksik terhadap hewan maupun tumbuhan, dan tidak bisa dieliminasi dari badan air jika tidak mengalami degradasi dan tetap berada di

sedimen, yang mana akan dilepaskan ke air secara perlahan-lahan, dan ini membahayakan bagi organisme akuatik (Palar, 2008).

C. Akumulasi Krom pada Tumbuhan

Distribusi krom pada tumbuhan mempunyai karakter yang stabil dan tidak tergantung pada konsentrasinya dalam tanah. Bagian tumbuhan yang mengakumulasi krom paling besar yaitu pada akar, sedangkan pada organ vegetatif dan reproduksi jumlahnya jauh lebih sedikit. Alasan mengapa akar mampu mengakumulasi krom paling tinggi, karena krom disimpan dalam vakuola sel-sel akar, sehingga mengurangi toksisitas, dan ini merupakan respon alami tumbuhan terhadap zat toksik (Marthini, 2005).

Mekanisme penyerapan dan akumulasi krom oleh tanaman dapat dibagi menjadi tiga proses yang sinambung, sebagai berikut :

1. Penyerapan oleh akar, agar tanaman dapat menyerap krom, maka krom harus dibawa ke dalam larutan di sekitar akar (rizosfer) dengan beberapa cara bergantung pada spesies tanaman. Senyawa-senyawa yang larut air biasanya diambil oleh akar bersama air, sedangkan senyawa-senyawa hidrofobik diserap oleh permukaan akar.
2. Translokasi krom dari akar ke bagian tanaman lain. Setelah krom menembus endodermis akar atau senyawa lain mengikuti aliran transpirasi ke bagian atas tanaman melalui jaringan pengangkutan (xilem dan floem) ke bagian tanaman lainnya.

3. Lokalisasi krom pada sel dan jaringan. Hal ini bertujuan untuk menjaga agar krom tidak menghambat metabolisme tanaman. Sebagai upaya untuk mencegah peracunan terhadap sel, tanaman mempunyai mekanisme detoksifikasi, misalnya dengan menimbun logam berat (krom) di dalam organ tertentu seperti akar (Priyanto dan Prayitno, 2007).

Kromium merupakan unsur non-esensial bagi tumbuhan, karena itu tidak mempunyai mekanisme spesifik dalam pengambilannya. Oleh karena itu pengambilan logam berat tersebut melalui “carier” (pembawa) yang digunakan untuk pengambilan logam-logam esensial yang diperlukan tumbuhan. Mekanisme transport kromium merupakan mekanisme aktif yang melibatkan “carier” anion esensial seperti sulfat. Fe, S, dan P juga diketahui berkompetisi dengan krom dalam berikatan dengan “carier” (Marthini, 2005).

Kromium bersifat sangat toksik dan mengganggu pertumbuhan serta perkembangan tumbuhan. Interaksi pertama antara kromium dengan tumbuhan yaitu selama proses absorpsi atau pengambilan unsur tersebut oleh tumbuhan (Marthini, 2005).

F. Hipotesis

1. Bayam duri (*Amaranthus spinosus*) yang ditanam di sekitar pembuangan limbah pabrik penyamakan kulit mampu menyerap krom.
2. Akumulasi krom pada Bayam duri (*Amaranthus spinosus*) yang ditanam di sekitar pembuangan limbah pabrik penyamakan kulit tinggi.