

PEMANFAATAN LIMBAH KULIT RAJUNGAN (*Portunus pelagicus*)
SEBAGAI PENYERAP LOGAM BERAT (Pb, Zn, dan Cu)
DI PERAIRAN KOLONG PASCA PENAMBANGAN TIMAH INKONVENSIONAL
Utilization of Blue Swimmer Crab Shell as Water Pollution Absorbent in Ex-Mining Open Pit

KHOIRUL MUSLIH, INDRA AMBALIKA

Abstract

Blue swimmer crab (*Portunus pelagicus*) are not only tasty and popular, these animals are the producers of hard shell to protect their body. From its shell waste, we can harvest chitin and process it into chitosan. As blue swimmer crabs waste is easily found in Bangka, we hope that it can be used to solve water pollution caused by heavy metals (Pb, Zn, and Cu) in many open pit areas there. The objective of this study was to evaluate effectivity of blue swimmer crabs' chitosan in adsorbing heavy metals.

This study was conducted from May to December 2010 in Sungailiat. Contaminated water from ex-mining open pit was used in this study. A 0,5%, 1% and 1,5% of chitosan was applied in degrading heavy metal. Research showed that there was a decline of heavy metal content caused by chitosan application. Its adsorbing activity was influenced by pH and temperature. We can benefit from blue swimmer crabs waste shell to improve water quality in ex-mining open pit water.

Keywords : blue swimmer crabs, chitosan, Pb, Zn, Cu

PENDAHULUAN

Aktivitas penambangan timah daratan di Pulau Bangka menyebabkan terjadinya cekungan seperti danau pada tanah yang berisi air (disebut kolong). Pada tahun 2003, jumlah kolong pasca penambangan timah di wilayah Bangka dan Belitung adalah sebanyak 887 kolong dengan luas 1.712,65 hektar, yang terdiri dari 544 kolong dengan luas 1.035,51 hektar di Pulau Bangka, dan sebanyak 343 kolong dengan luas 677,14 hektar di Pulau Belitung (PT. Timah (Persero) Tbk, 2003). Dari ratusan kolong yang ada, baru sekitar 20% yang sudah dimanfaatkan oleh masyarakat untuk keperluan sehari-hari, seperti mandi, mencuci, sumber air di musim kemarau, pengairan sawah dan usaha budidaya ikan. Selebihnya kolong belum dimanfaatkan dengan baik.

Air kolong pasca penambangan timah banyak mengandung logam berat yang berbahaya jika dikonsumsi manusia. Beberapa logam berat yang masih terdapat di kolong adalah Pb, Zn dan Cu (Bidayani, 2008). Kehadiran logam-logam ini dapat menimbulkan dampak buruk bagi kesehatan jika dikonsumsi. Selain itu bahan ini juga dapat menimbulkan bioakumulasi, membahayakan bagi tanaman dan organisme air, serta dapat membahayakan manusia yang mengkonsumsi tanaman dan organisme tersebut. Untuk menetralkan kandungan logam berat di kolong secara alami, dibutuhkan waktu yang lama, sekitar sepuluh tahun. Upaya untuk menghilangkan logam berat sebagai bahan pencemar perairan tersebut hingga kini masih terus dikembangkan.

Rajungan merupakan salah satu komoditi penting perikanan yang pada saat ini mengalami peningkatan produksi, baik diperoleh dari usaha penangkapan di alam, maupun dari hasil budidaya. Hingga tahun 1997 produksi rajungan telah mencapai 14.338 ton dari hasil penangkapan di alam dan 2.095 ton dari hasil budidaya. Amerika Serikat merupakan konsumen 55% rajungan dunia, dengan kenaikan permintaan rata-rata 10,4% pertahun. Peningkatan produksi ini tentunya akan menimbulkan masalah limbah, berupa kulit/cangkang yang mudah sekali busuk sehingga dapat menimbulkan

pencemaran lingkungan. Oleh karena itu, masalah limbah kulit/cangkang ini perlu mendapat perhatian yang serius, sehingga tidak menjadikannya sebagai sumber polusi bagi lingkungannya dan sumber pembawa penyakit bagi manusia.

Pada saat ini telah ditemukan pemanfaatan kulit binatang bercangkang, salah satunya kulit rajungan (*Portunus pelagicus*) menjadi zat yang disebut khitin-khitosan. Berdasarkan uraian di atas dapat dinyatakan bahwa pemanfaatan limbah kulit rajungan sebagai bahan penyerap ion logam berat pada perairan sudah seharusnya dapat dikembangkan khususnya di Provinsi Kepulauan Bangka Belitung yang memiliki perairan kolong dengan kandungan logam berat tinggi. Dengan memanfaatkan limbah kulit rajungan dalam menyerap logam berat pada kolong, diharapkan dapat meningkatkan kualitas air kolong sekaligus mengatasi permasalahan limbah kulit rajungan.

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui efektivitas khitosan yang berasal dari limbah kulit rajungan dalam menyerap logam berat (Pb, Zn, dan Cu) di perairan kolong pasca penambangan timah inkonvensional, dan faktor-faktor yang mempengaruhi proses penyerapannya.

METODE

Sampel air kolong diambil dari perairan kolong pasca penambangan timah inkonvensional yaitu di perairan kolong Parit Lima (PL) Sungailiat, Kabupaten Bangka. Pembuatan khitosan dari limbah kulit rajungan dilakukan di Laboratorium Perikanan FPPB Universitas Bangka Belitung. Adapun bahan baku berupa limbah kulit rajungan didatangkan dari Desa Tanjung Sangkar di Pulau Lepar Kabupaten Bangka Selatan.

Pembuatan Khitosan. Sebelum diproses, kulit rajungan yang sudah dibersihkan, dikeringkan dengan cara dijemur selama dua hari kemudian dihaluskan.

Deproteinasi dan demineralisasi

Deproteinasi kulit rajungan dilakukan menggunakan NaOH 3% selama 15 jam. Perbandingan

antara pelarut (NaOH 3%) dan kulit rajungan adalah 6:1, lalu dipanaskan pada suhu 80-85°C. Setelah dingin, larutan disaring, padatan dicuci dengan akuades sampai pH netral, lalu dikeringkan pada suhu 80°C selama 24 jam.

Tahap berikutnya adalah demineralisasi. Pada tahap ini larutan yang digunakan yaitu HCl 1,25 N selama 15 jam, dengan perbandingan antara pelarut dan kulit rajungan 10:1, lalu dipanaskan pada suhu 70-75°C. Padatan khitin yang diperoleh kemudian dicuci dengan akuades sampai pH netral kemudian dikeringkan pada suhu 80°C selama 24 jam.

Ekstraksi Khitosan dengan Teknik Deasetilasi

Khitosan dapat diperoleh dari khitin dengan menambah NaOH 15% dengan perbandingan antara pelarut dan kulit rajungan 20:1 pada suhu 100°C selama 60 menit. Padatan khitosan yang diperoleh dicuci dengan akuades sampai pH netral, lalu dikeringkan pada suhu 80°C selama 24 jam.

Pengukuran Kandungan Logam Berat. Analisa logam berat dilakukan dengan menggunakan spektrofotometri serapan atom (AAS) yaitu berdasarkan Hukum Lambert-Beer, yaitu banyaknya sinar yang diserap berbanding lurus dengan kadar zat. Persamaan garis antara konsentrasi logam berat dengan absorbansi adalah persamaan linier dengan koefisien arah positif: $Y = a + bX$. Dengan memasukkan nilai absorbansi larutan contoh ke persamaan garis larutan standar maka kadar logam berat contoh dapat diketahui (Hutagalung et al., 1997).

Pengukuran kandungan logam berat dalam air menggunakan spektrofotometri serapan atom (AAS) mengacu kepada SNI. Adapun untuk metode pengukuran kandungan logam berat Cu mengacu pada SNI 06-6989.6-2004, SNI 06-6989.7-2004 untuk logam Zn, dan SNI 06-6989.8-2004 untuk logam Pb.

Pengujian daya adsorpsi khitosan terhadap logam berat dalam air kolong. Sebagai pendahuluan, diuji kadar logam berat pada beberapa sampel air kolong. Sampel yang menunjukkan kadar logam berat tertinggi kemudian digunakan dalam pengujian daya adsorpsi khitosan.

Pengujian dilakukan dengan beberapa perlakuan, yaitu:
 Perlakuan I : Khitosan sebanyak 0,5 % dalam 1 L air kolong

Perlakuan II: Khitosan sebanyak 1 % dalam 1 L air kolong
 Perlakuan III: Khitosan sebanyak 1,5 % dalam 1 L air kolong

Setiap perlakuan dibiarkan selama 7 hari (1 minggu), pada suhu kamar. Setelah 7 hari, setiap perlakuan diukur kandungan logam beratnya (Pb, Zn, dan Cu). Pada setiap pengamatan diukur juga perubahan kualitas air yang terjadi, seperti kadar pH air kolong.

HASIL

Keberadaan biopolimer alami pada perairan dapat menyebabkan penurunan konsentrasi ion-logam yang terdapat di dalamnya. Bahan-bahan alami ini sangat ramah lingkungan dalam penerapan biodegradasi logam berat pada perairan tercemar. Selain itu, biopolimer juga mudah diperoleh dan biaya yang diperlukan lebih rendah daripada penggunaan bahan sintetis (Deans dan Dixon, 1992).

Di antara banyak absorbent alami, biopolimer yang menarik perhatian dalam kemampuannya mengikat logam adalah khitin dan khitosan. Khitin (2-asetamido-2-deoksi-b-D-glukosa-(N-asetilglukan) adalah komponen utama dari Mollusca, Insecta, kepiting, udang dan avertebrata air lainnya (Ilyina et al., 1995). Sementara khitosan (2-asetamido-2-deoksi-b-D-glukosa-(N-asetilglukosamin), dapat diperoleh dari deasetilasi khitin dengan menggunakan basa kuat. Kulit rajungan yang mengandung senyawa kimia khitin dan khitosan merupakan limbah yang mudah didapat dan tersedia dalam jumlah yang banyak, yang selama ini belum dimanfaatkan secara optimal.

Pada penelitian ini diperoleh 70% khitosan dari 500 gram limbah kulit rajungan yang diekstrak. Khitosan yang diperoleh ini kemudian diaplikasikan pada air kolong untuk mengetahui kemampuan adsorbsinya terhadap ion Pb, Zn, dan Cu.

Pada galian bekas penambangan timah seperti yang terdapat di banyak tempat di Bangka, permasalahan pencemaran logam berat pada perairan adalah permasalahan utama yang menyebabkan penurunan kualitas kadar air untuk konsumsi. Logam-logam seperti Cu dan Zn diperlukan tubuh dalam jumlah yang sedikit. Akan tetapi, kelebihan ion anorganik ini akan mengganggu sistem tubuh pada makhluk hidup. Sementara Pb, bukanlah merupakan unsur yang esensial bagi makhluk hidup, bahkan justru bersifat toksik. Berikut kadar logam berat di beberapa kolong pada bulan Agustus 2010 (Tabel 1).

Tabel 1. Hasil Pengukuran Kadar Logam Berat di Beberapa Kolong (mg/L)

Parameter	Kolong I	Kolong II	Kolong III
Pb	0,015	0,011	0,021
Zn	0,0085	0,0175	0,0115
Cu	0,021	0,035	0,0125

Berdasarkan PP No. 20 Tahun 1990 tentang Pengendalian Pencemaran Perairan, kolong yang diteliti termasuk Golongan C dimana airnya dapat digunakan untuk keperluan perikanan dan peternakan. Mengacu pada umur kolong yang masih relatif baru, kadar logam Pb, Zn, dan Cu yang terlarut dalam perairan cukup rendah. Namun hal ini tidak semata-merta bisa diasumsikan bahwa air kolong tersebut layak untuk dikonsumsi. Hal ini bisa terjadi karena logam berat yang terdeteksi adalah logam berat di air. Ada kemungkinan logam berat cenderung mengalami pengendapan dan bersatu dengan sedimen di dasar perairan. Jika hal ini benar terjadi, maka dalam hal ini sedimen berpotensi menjadi sumber pencemar potensial dalam skala waktu tertentu, karena apabila terjadi pergerakan masa air karena suhu atau penyebab yang lain, sedimen ini akan mudah tersuspensi dan melarutkan kembali logam yang dikandungnya ke dalam air. Sehingga pengukuran kadar logam terlarut pada perairan dan logam terendap pada sedimen dapat berubah nilainya sewaktu-waktu karena aktivitas fisika kimia yang terjadi pada perairan tersebut. Di waktu yang akan datang, diharapkan penelitian dapat dilakukan secara kontinyu sepanjang tahun untuk mengetahui dinamika dan stabilitas kadar logam berat yang menjadi sumber pencemaran perairan. Dengan demikian, penentuan layak tidaknya air

kolong untuk dikonsumsi didasarkan pada penelitian jangka panjang.

Khitosan, mampu berikatan dengan logam lima sampai enam kali lebih kuat daripada khitin (Yang and Zall, 1984), sehingga dalam penelitian ini digunakan khitosan daripada khitin untuk menyerap logam berat. Bioadsorben seperti khitosan ini, sedikit larut pada pH rendah. Sisi aktif pada khitosan inilah yang sangat berperan untuk pengikatan logam, sehingga bisa diaplikasikan untuk mendegradasi ion logam berat pada perairan tercemar. Khitin dan khitosan dihubungkan dengan gugus amino dan hidroksil yang terikat, sehingga khitin dan khitosan mempunyai reaktivitas kimia yang tinggi. Sifat polielektrolit kation yang dimilikinya dapat berperan sebagai penukar ion (*ion exchanger*) sehingga dapat berperan sebagai adsorben terhadap logam berat dalam air limbah (Hirano, 1986 dalam Marganof, 2003). Berikut hasil pengukuran kadar logam berat Pb, Zn, dan Cu setelah aplikasi khitosan disajikan pada Tabel 2 berikut.

Tabel 2. Hasil Pengukuran Kadar Logam Berat setelah Aplikasi Khitosan (mg/L)

Parameter	Kontrol	Khitosan 0,5%	Khitosan 1%	Khitosan 1,5%
Pb	0,011	(Tidak terdeteksi)		
Zn	0,0175	(Tidak terdeteksi)		
Cu	0,035	0,0015	0,012	0,0115
% adsorpsi*	0%	95,7%	65,7%	67,1%

* daya adsorpsi khitosan terhadap Cu

Secara umum, aplikasi khitosan pada air kolong menyebabkan penurunan kadar logam berat terlarut. Kadar Pb dan Zn tidak terdeteksi karena rendahnya kadar logam berat di dalamnya. Khitosan memiliki sifat tidak larut dalam air. Pada perairan yang tercemar logam berat, khitosan menyebar pada permukaan air, dan kemudian berikatan dengan bahan logam berat sehingga menjadi tidak larut. Selain menjadi tidak larut akibat berikatan dengan khitosan, logam-logam ini juga menjadi tidak bisa diserap oleh tubuh. Sehingga walaupun dikonsumsi, logam-logam ini akan dibuang melalui sistem ekskresi (ginjal) makhluk hidup, sehingga tidak berbahaya. Akan tetapi berdasarkan Tabel 2 di atas, kadar logam berat Cu terendah justru ditemukan setelah aplikasi khitosan dengan konsentrasi terkecil (0,5%), yakni khitosan mampu mengadsorpsi Cu sebesar 95,7%.

Kondisi perairan yang memiliki pH rendah sebenarnya memberikan keuntungan sendiri bagi khitosan dalam penyerapan logam. Kondisi asam yang memberikan lebih banyak gugus C=O (Toles et al., 1999) akan meningkatkan kemampuan interaksi elektrostatik khitosan, sehingga mencegah terjadinya kemungkinan khitosan untuk mengendap. Hal ini tentunya meningkatkan kemampuan sisi aktif khitosan untuk menyerap ion logam pada pH rendah. Hal ini diduga karena pembentukan lebih banyak permukaan oksida asam pada permukaan karbon akan meningkatkan sifat hidrofilik khitosan, sehingga membantu dalam meningkatkan aliran hidrodinamiknya (Olin et al., 1996). Hal ini tentunya akan meningkatkan kemampuan khitosan dalam penyerapan ion logam.

Hal serupa juga terjadi pada kadar logam berat, dimana kelarutan logam berat dalam air dikontrol oleh pH air. Kenaikan pH juga akan menurunkan kelarutan logam dalam air. Kenaikan pH mengubah kestabilan dari bentuk karbonat menjadi hidroksida yang membentuk ikatan dengan partikel pada badan air, sehingga akan mengendap membentuk lumpur (Palar, 2004). Dengan kata lain, kondisi perairan dengan pH rendah, akan menyebabkan semakin banyak logam terlarut di perairan, dan semakin tinggi kemampuan khitosan untuk mengikat logam dan kemudian mengendapkannya.

Dengan demikian, diduga bahwa pada aplikasi khitosan dengan konsentrasi paling kecil, terjadi penurunan pengikatan logam berat oleh khitosan. Hal ini dapat dimungkinkan karena adanya perbedaan pH air pada setiap perlakuan seperti yang terlihat pada Tabel 3.

Tabel 3. Hasil Pengukuran pH setelah Aplikasi Khitosan

Parameter	Kontrol	Khitosan 0,5%	Khitosan 1%	Khitosan 1,5%
pH	5	6,2	6	6

Tabel 3 di atas menunjukkan bahwa aplikasi khitosan 0,5% memiliki nilai pH paling tinggi yang menyebabkan kadar logam berat menjadi rendah. Kondisi ini akan menyebabkan semakin banyak logam terlarut di perairan, dan semakin tinggi kemampuan khitosan untuk mengikat logam dan kemudian mengendapkannya.

Hal yang sama juga ditunjukkan oleh logam berat merkuri (Hg). Pada penelitian Rahayu dan Purnavita (2007) yang melakukan aplikasi khitosan dari limbah kulit rajungan, kemudian menguji daya adsorpsinya terhadap Hg pada pH 2, 3, 4, 5, dan 6, hasil uji aplikasi khitosan sebagai adsorben ion logam merkuri menunjukkan bahwa semakin tinggi pH adsorpsi semakin besar penurunan jumlah ion Hg (%).

Suhu juga merupakan faktor yang turut berperan dalam kelarutan logam berat dalam air. Penurunan suhu air akan meningkatkan adsorpsi logam berat ke partikulat untuk mengendap di dasar laut. Sementara saat suhu air naik, senyawa logam berat akan melarut di air karena penurunan laju adsorpsi ke dalam partikulat.

SIMPULAN DAN SARAN

1. Rendahnya kadar logam berat pada air kolong, belum mencerminkan rendahnya tingkatnya kontaminasi kolong oleh logam. Logam diperkirakan sudah mengendap dan berikatan pada sedimen atau sudah terakumulasi pada organisme di dalamnya. Sehingga ke depannya perlu juga diperiksa kadar logam pada sedimen dan pada makhluk hidup di dalamnya pada beberapa skala waktu yang berbeda.
2. Aplikasi khitosan sebagai penyerap logam berat di kolong, mudah diaplikasikan dan ramah lingkungan. Daya adsorpsi khitosan terhadap logam berat semakin besar dengan bertambahnya konsentrasi khitosan yang diaplikasikan. Akan tetapi, suhu dan pH turut mempengaruhi tingginya tingkat kemampuan khitosan dalam penyerapan logam berat.

PENDANAAN

Penelitian ini dibiayai oleh DIPA Kopertis Wilayah II Tahun Anggaran 2010 Nomor: 0103/023-4.2/XIV/2010, Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi, Departemen Pendidikan Nasional.

DAFTAR PUSTAKA

- Bidayani, E. 2008. *Kolong, Permasalahan dan Potensinya*. Artikel dan Opini. http://www.ubb.ac.id/menulengkap.php?judul=KOLONG,%20PERMASALAHAN%20DAN%20POTENSINYA&&nomorurut_artikel=78 (dikunjungi 22 April 2009, 10.25 WIB)
- Deans, J.R. and Dixon, B.G. 1992. Uptake of Pb^{2+} and Cu^{2+} by novel biopolymers. *Water Research* (26): 4, p. 469-472
- Hutagalung, H.P., D. Setiapermana., SH. Riyono. 1997. *Metode Analisa Air Laut, Sediment Dan Biota*. Buku kedua. Jakarta P30-LIPI. 182: 59-77
- Ilyina, A.V., Tikhonov, V.E., Varlamov, V.P., Radigina, L.A., Tatarinova, N.Y. and Yamskov, I.A. 1995. Preparation of Affinity Sorbents and Isolation of Individual Chitinases from a Crude Supernatant Produced by *Streptomyces kurssanovii* by a One-step Affinity Chromatographic System. *Biotechnology and Applied Biochemistry* (21): 2, p. 139-148
- Marganof. 2003. *Potensi Limbah Udang Sebagai Penyerap Logam Berat (Timbal, Kadmium, Dan Tembaga) Di Perairan*. Makalah. IPB Bogor
- Olin, T.J.; Rosado, J.M.; Bailey, S.E. and Bricka, R.M. 1996. Low Cost Sorbents Screening and Engineering Analysis of Zeolite for Treatment of Metals Contaminated Water and Soil Extracts Final Report. Report SERDP. 96-387, prepared for USEPA and SERDP
- Palar, H. 2004. *Pencemaran dan Toksikologi dan Logam Berat*. Rineka Cipta Jakarta
- Rahayu, L. H. dan S. Purnavita. 2007. Optimasi Pembuatan Kitosan dari Kitin Limbah Cangkang Rajungan (*Portunus pelagicus*) untuk Adsorben Ion Logam Merkuri. *Jurnal Reaktor*, Vol. 11 No.1, Juni 2007, Hal. : 45-49
- Toles, C.A.; Marshall, W.E. and John, M.M.1999. Surface Functional Groups on Acid Activated Nutshell Carbons. *Carbon* (37): 8. p. 1207-1214
- Yang, T.C. and Zall, R.R. 1984. Adsorption of Metals by Natural Polymers Generated from Sea Food Processing Wastes. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* (23): -. 168-172