

Dosen:
Prof. Dr. Ir. Rudy C. Tarumingkeng (Penanggung jawab)
Prof. Dr. Ir. Zahrial Coto

POTENSI LIMBAH UDANG SEBAGAI PENYERAP LOGAM BERAT (TIMBAL, KADMIUM, DAN TEMBAGA) DI PERAIRAN

Oleh :

Marganof

P. 062030111 PSL
E-mail : Marganof@yahoo.com

Abstrak

Pencemaran lingkungan perairan yang disebabkan oleh logam-logam berat seperti kadmium, timbal dan tembaga yang berasal dari limbah industri sudah lama diketahui. Untuk menghilangkan bahan pencemar perairan tersebut hingga kini masih terus dikembangkan. Penggunaan biomaterial merupakan salah satu teknologi yang dapat dipertimbangkan, mengingat meterialnya mudah didapatkan dan membutuhkan biaya yang realtif murah sebagai bahan penyerap senyawa beracun dalam air limbah.

Limbah udang yang berupa kulit, kepala, dan ekor dengan mudah didapatkan mengandung senyawa kimia berupa khitin dan khitosan. Senyawa ini dapat diolah dan dimanfaatkan sebagai bahan penyerap logam-logam berat yang dihasilkan oleh limbah industri. Hal ini dimungkinkan karena senyawa khitin dan khitosan mempunyai sifat sebagai bahan pengemulsi koagulasi, reaktifitas kimia yang tinggi dan menyebabkan sifat polielektrolit kation sehingga dapat berperan sebagai penukar ion (ion exchanger) dan dapat berpungsi sebagai absorben terhadap logam berat dalam air limbah.

Kata kunci : logam berat, khitin, khitosan, koagulasi, absorben

Pendahuluan

Pembangunan yang pesat dibidang ekonomi disatu sisi akan meningkatkan kualitas hidup manusia, yaitu dengan meningkatnya pendapatan masyarakat, tetapi di sisi lain akan berakibat pada penurunan kesehatan akibat adanya pencemaran yang berasal dari limbah industri dan rumah tangga. Hal ini karena kurangnya atau tidak memadainya fasilitas atau peralatan untuk menangani dan mengelola limbah tersebut.

Salah satu pencemaran pada badan air adalah masuknya logam berat. Peningkatan kadar logam berat di dalam perairan akan diikuti oleh peningkatan kadar zat tersebut dalam organisme air seperti kerang, rumput laut dan biota laut lainnya. Pemanfaatan organisme ini sebagai bahan makanan akan membahayakan kesehatan manusia.

Dengan berkembangnya ilmu pengetahuan maka berkembang pulalah industri-industri. Akibatnya lingkungan menjadi salah satu sasaran pencemaran, terutama sekali lingkungan perairan yang sudah pasti terganggu oleh adanya limbah industri, baik industri pertanian maupun industri pertambangan. Kebanyakan dari limbah itu biasanya dibuang begitu saja tanpa pengolahan terlebih dahulu.

Berbagai metode seperti penukar ion, penyerapan dengan karbon aktif (Rama, 1990) dan pengendapan secara elektrolisis telah dilakukan untuk menyerap bahan pencemar beracun dari limbah, tetapi cara ini membutuhkan biaya yang sangat tinggi dalam pengoperasiannya. Penggunaan bahan biomaterial sebagai penyerap ion logam berat merupakan alternatif yang memberikan harapan. Sejumlah biomaterial seperti lumut (Low *et al.*, 1977), daun teh (Tan dan Majid, 1989), sekam padi (Munaf, 1997), dan sabut kelapa sawit (Munaf, 1999), begitu juga dari bahan non biomaterial seperti perlit, tanah gambut, lumpur aktif dan lain-lain telah digunakan sebagai bahan penyerap logam-logam berat dalam air limbah.

Kulit udang 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.

Dengan adanya sifat-sifat khitin dan khitosan yang dihubungkan dengan gugus amino dan hidroksil yang terikat, maka menyebabkan khitin dan khitosan mempunyai reaktifitas kimia yang tinggi dan menyebabkan sifat polielektrolit kation sehingga dapat

berperan sebagai penukar ion (ion exchanger) dan dapat berperan sebagai absorben terhadap logam berat dalam air limbah (Hirano, 1986). Karena berperan sebagai penukar ion dan sebagai absorben maka khitin dan khitosan dari limbah udang berpotensi dalam memecahkan masalah pencemaran lingkungan perairan dengan penyerapan yang lebih murah dan bahannya mudah didapatkan.

Limbah Udang sebagai Material Penyerap Logam Berat

Sebagian besar limbah udang berasal dari kulit, kepala, dan ekornya. Fungsi kulit udang tersebut pada hewan udang (hewan golongan invertebrata) yaitu sebagai pelindung (Neely dan Wiliam, 1969). Kulit udang mengandung protein (25 % - 40%), kalsium karbonat (45% - 50%), dan khitin (15% - 20%), tetapi besarnya kandungan komponen tersebut tergantung pada jenis udangnya. Sedangkan kulit kepiting mengandung protein (15,60% - 23,90%), kalsium karbonat (53,70 – 78,40%), dan khitin (18,70% - 32,20%), hal ini juga tergantung pada jenis kepiting dan tempat hidupnya (Focher *et al.*, 1992)

Kandungan khitin dalam kulit udang lebih sedikit dari kulit kepiting, tetapi kulit udang lebih mudah didapat dan tersedia dalam jumlah yang banyak sebagai limbah.

Khitin berasal dari bahasa Yunani yang berarti *baju rantai besi*, pertama kali diteliti oleh Bracanot pada tahun 1811 dalam residu ekstrak jamur yang dinamakan *fungiue*. Pada tahun 1823 Odins mengisolasi suatu senyawa kutikula serangga janis ekstra yang disebut dengan nama khitin (Neely dan Wiliam, 1969). Khitin merupakan konstituen organik yang sangat penting pada hewan golongan orthopoda, annelida, molusca, corlengterfa, dan nematoda. Khitin biasanya berkonyugasi dengan protein dan tidak hanya terdapat pada kulit dan kerangkanya saja, tetapi juga terdapat pada trachea, insang, dinding usus, dan pada bagian dalam kulit pada cumi-cumi (Neely dan Wiliam, 1969). Adanya khitin dapat dideteksi dengan reaksi warna Van Wesslink. Pada cara ini khitin direaksikan dengan I_2 -KI yang memberikan warna coklat, kemudian jika ditambahkan asam sulfat berubah warnanya menjadi violet. Perubahan warna dari coklat hingga menjadi violet menunjukkan reaksi positif adanya khitin.

Khitin termasuk golongan polisakarida yang mempunyai berat molekul tinggi dan merupakan melekul polimer berantai lurus dengan nama lain β -(1-4)-2-asetamida-

2-dioksi-D-glukosa (N-asetil-D-Glukosamin) (Hirano, 1986; Tokura, 1995). Struktur khitin sama dengan selulosa dimana ikatan yang terjadi antara monomernya terangkai dengan ikatan glikosida pada posisi β -(1-4). Perbedaannya dengan selulosa adalah gugus hidroksil yang terikat pada atom karbon yang kedua pada khitin diganti oleh gugus asetamida (NHCOCH_3) sehingga khitin menjadi sebuah polimer berunit N-asetilglukosamin (The Merck Index, 1976).

Khitin mempunyai rumus molekul $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_{10}$ (Hirano, 1976) merupakan zat padat yang tak berbentuk (amorphous), tak larut dalam air, asam anorganik encer, alkali encer dan pekat, alkohol, dan pelarut organik lainnya tetapi larut dalam asam-asam mineral yang pekat. Khitin kurang larut dibandingkan dengan selulosa dan merupakan N-glukosamin yang terdeasetilasi sedikit, sedangkan khitosan adalah khitin yang terdeasetilasi sebanyak mungkin.

Khitosan yang disebut juga dengan β -1,4-2 amino-2-dioksi-D-glukosa merupakan turunan dari khitin melalui proses deasetilasi. Khitosan juga merupakan suatu polimer multifungsi karena mengandung tiga jenis gugus fungsi yaitu asam amino, gugus hidroksil primer dan sekunder. Adanya gugus fungsi ini menyebabkan khitosan mempunyai kreatifitas kimia yang tinggi (Tokura, 1995).

Khitosan merupakan senyawa yang tidak larut dalam air, larutan basa kuat, sedikit larut dalam HCl dan HNO_3 , dan H_3PO_4 , dan tidak larut dalam H_2SO_4 . Khitosan tidak beracun, mudah mengalami biodegradasi dan bersifat polielektrolitik (Hirano, 1986). Disamping itu khitosan dapat dengan mudah berinteraksi dengan zat-zat organik lainnya seperti protein. Oleh karena itu, khitosan relatif lebih banyak digunakan pada berbagai bidang industri terapan dan industri kesehatan (Muzzarelli, 1986)

Saat ini budi daya udang dengan tambak telah berkembang dengan pesat, karena udang merupakan komoditi ekspor yang dapat diandalkan dalam meningkatkan ekspor non -migas dan merupakan salah satu jenis biota laut yang bernilai ekonomis tinggi. Udang di Indonesia pada umumnya diekspor dalam bentuk udang beku yang telah dibuang bagian kepala, kulit, dan ekornya.

Limbah yang dihasilkan dari proses pembekuan udang, pengalengan udang, dan pengolahan kerupuk udang berkisar antara 30% - 75% dari berat udang. Dengan demikian jumlah bagian yang terbuang dari usaha pengolahan udang cukup tinggi

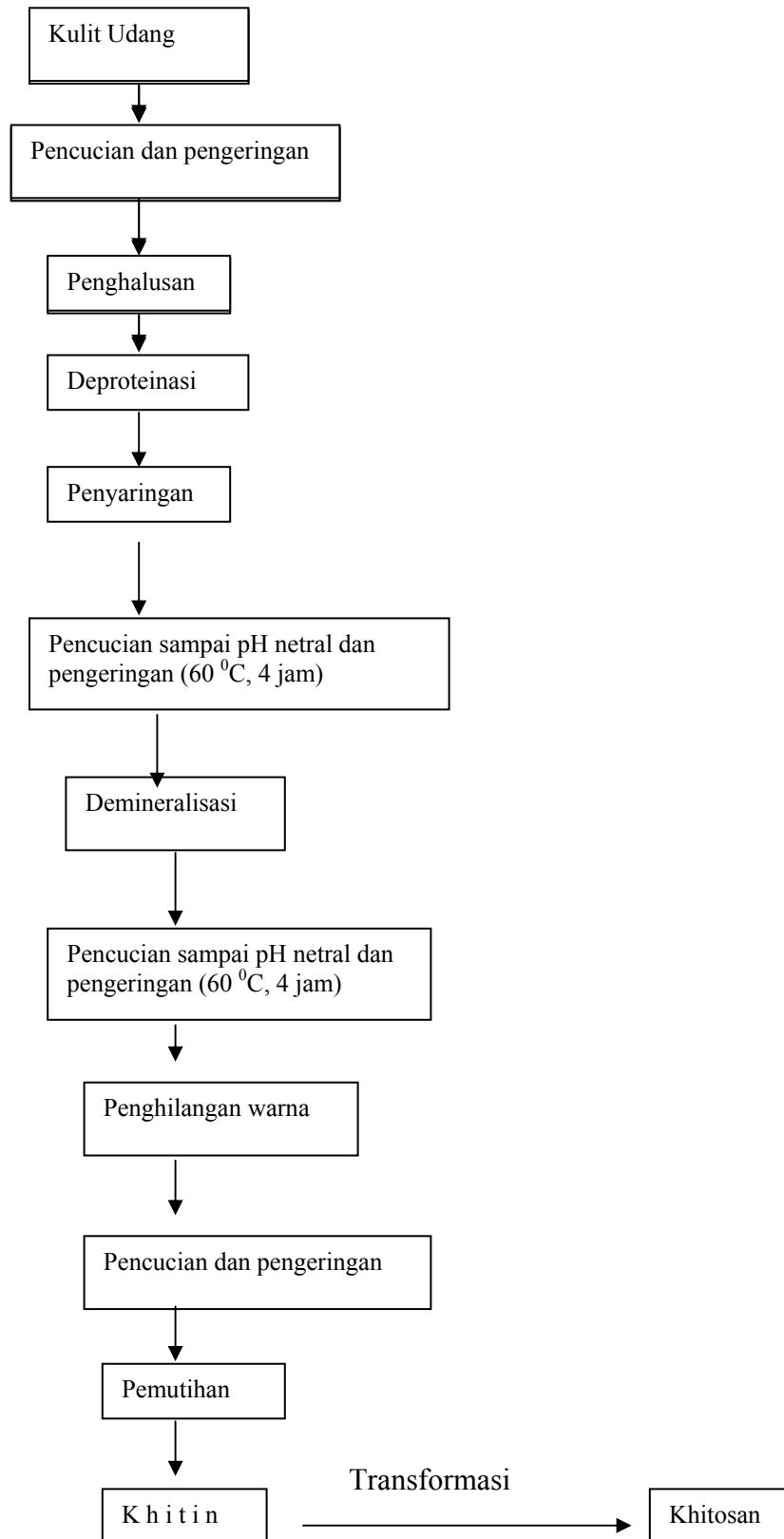
(Anonim, 1994). Limbah kulit udang mengandung konstituen utama yang terdiri dari protein, kalsium karbonat, khitin, pigmen, abu, dan lain-lain (Anonim, 1994)

Meningkatnya jumlah limbah udang masih merupakan masalah yang perlu dicarikan upaya pemanfaatannya. Hal ini bukan saja memberikan nilai tambah pada usaha pengolahan udang, akan tetapi juga dapat menanggulangi masalah pencemaran lingkungan yang ditimbulkan, terutama masalah bau yang dikeluarkan serta estetika lingkungan yang kurang bagus (Manjang, 1993).

Saat ini di Indonesia sebagian kecil dari limbah udang sudah dimanfaatkan dalam hal pembuatan kerupuk udang, petis, terasi, dan bahan pencampur pakan ternak. Sedangkan di negara maju seperti Amerika Serikat dan Jepang, limbah udang telah dimanfaatkan di dalam industri sebagai bahan dasar pembuatan khitin dan khitosan. Manfaatnya di berbagai industri modern banyak sekali seperti industri farmasi, biokimia, bioteknologi, biomedikal, pangan, kertas, tekstil, pertanian, dan kesehatan. Khitin dan khitosan serta turunannya mempunyai sifat sebagai bahan pengemulsi koagulasi dan penebal emulsi (Lang, 1995).

Isolasi khitin dari limbah kulit udang dilakukan secara bertahap yaitu tahap pemisahan protein (deproteinasi) dengan larutan basa, demineralisasi, tahap pemutihan (bleaching) dengan aseton dan natrium hipoklorit. Sedangkan transformasi khitin menjadi khitosan dilakukan tahap deasetilasi dengan basa berkonsentrasi tinggi, seperti terlihat pada gambar 1 (Ferrer *et al.*, 1996; Arreneuz, 1996., dan Fahmi, 1997)

Khitin dan khitosan yang diperoleh dari limbah kulit udang digunakan sebagai absorben untuk menyerap ion kadmium, tembaga, dan timbal dengan cara dinamis dengan mengatur kondisi penyerapan sehingga air yang dibuang ke lingkungan menjadi air yang bebas dari ion-ion logam berat. Mengingat besarnya manfaat dari senyawa khitin dan khitosan serta tersedianya bahan baku yang banyak dan mudah didapatkan maka perlu pengkajian dan pengembangan dari limbah ini sebagai bahan penyerap terhadap logam-logam berat diperairan.



Gambar 1. Diagram Alir Metode Isolasi khitin dari Limbah Udang

Logam Berat Beracun di Perairan

Logam berat adalah unsur-unsur kimia dengan bobot jenis lebih besar dari 5 gr/cm³, terletak di sudut kanan bawah sistem periodik, mempunyai afinitas yang tinggi terhadap unsur S dan biasanya bernomor atom 22 sampai 92 dari perioda 4 sampai 7 (Miettinen, 1977). Sebagian logam berat seperti timbal (Pb), kadmium (Cd), dan merkuri (Hg) merupakan zat pencemar yang berbahaya. Afinitas yang tinggi terhadap unsur S menyebabkan logam ini menyerang ikatan belerang dalam enzim, sehingga enzim bersangkutan menjadi tak aktif. Gugus karboksilat (-COOH) dan amina (-NH₂) juga bereaksi dengan logam berat. Kadmium, timbal, dan tembaga terikat pada sel-sel membran yang menghambat proses transpor melalui dinding sel. Logam berat juga mengendapkan senyawa fosfat biologis atau mengkatalis penguraian (Manahan, 1977).

Berdasarkan sifat kimia dan fisiknya, maka tingkat atau daya racun logam berat terhadap hewan air dapat diurutkan (dari tinggi ke rendah) sebagai berikut merkuri (Hg), kadmium (Cd), seng (Zn), timah hitam (Pb), krom (Cr), nikel (Ni), dan kobalt (Co) (Sutamihardja dkk, 1982). Menurut Darmono (1995) daftar urutan toksisitas logam paling tinggi ke paling rendah terhadap manusia yang mengkonsumsi ikan adalah sebagai berikut $Hg^{2+} > Cd^{2+} > Ag^{2+} > Ni^{2+} > Pb^{2+} > As^{2+} > Cr^{2+} > Sn^{2+} > Zn^{2+}$. Sedangkan menurut Kementrian Negara Kependudukan dan Lingkungan Hidup (1990) sifat toksisitas logam berat dapat dikelompokkan ke dalam 3 kelompok, yaitu bersifat toksik tinggi yang terdiri dari atas unsur-unsur Hg, Cd, Pb, Cu, dan Zn. Bersifat toksik sedang terdiri dari unsur-unsur Cr, Ni, dan Co, sedangkan bersifat toksik rendah terdiri atas unsur Mn dan Fe.

Adanya logam berat di perairan, berbahaya baik secara langsung terhadap kehidupan organisme, maupun efeknya secara tidak langsung terhadap kesehatan manusia. Hal ini berkaitan dengan sifat-sifat logam berat (PPLH-IPB, 1997; Sutamihardja dkk, 1982) yaitu :

1. Sulit didegradasi, sehingga mudah terakumulasi dalam lingkungan perairan dan keberadaannya secara alami sulit terurai (dihilangkan)
2. Dapat terakumulasi dalam organisme termasuk kerang dan ikan, dan akan membahayakan kesehatan manusia yang mengkonsumsi organisme tersebut

3. Mudah terakumulasi di sedimen, sehingga konsentrasinya selalu lebih tinggi dari konsentrasi logam dalam air. Disamping itu sedimen mudah tersuspensi karena pergerakan masa air yang akan melarutkan kembali logam yang dikandungnya ke dalam air, sehingga sedimen menjadi sumber pencemar potensial dalam skala waktu tertentu

Kadmium dalam air berasal dari pembuangan industri dan limbah pertambangan. Logam ini sering digunakan sebagai pigmen pada keramik, dalam penyepuhan listrik, pada pembuatan alloy, dan baterai alkali. Keracunan kadmium dapat bersifat akut dan kronis. Efek keracunan yang dapat ditimbulkannya berupa penyakit paru-paru, hati, tekanan darah tinggi, gangguan pada sistem ginjal dan kelenjer pencernaan serta mengakibatkan kerapuhan pada tulang (Clarkson, 1988; dan Saeni, 1997)

Tembaga merupakan logam yang ditemukan dalam bentuk senyawa dengan sulfida (CuS). Tembaga sering digunakan pada pabrik-pabrik yang memproduksi peralatan listrik, gelas, dan alloy. Tembaga masuk keperairan merupakan faktor alamiah seperti terjadinya pengikisan dari batuan mineral sehingga terdapat debu, partikel-partikel tembaga yang terdapat dalam lapisan udara akan terbawa oleh hujan. Tembaga juga berasal dari buangan bahan yang mengandung tembaga seperti dari industri galangan kapal, industri pengolahan kayu, dan limbah domestik.

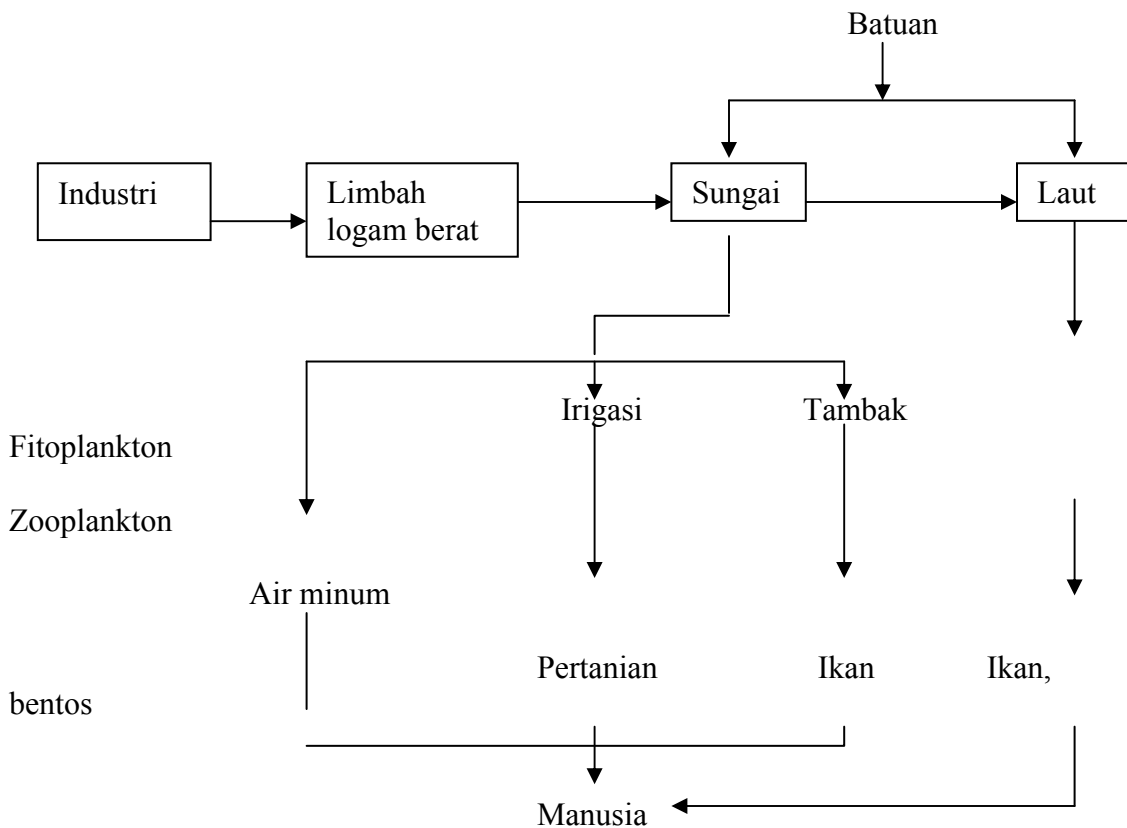
Pada konsentrasi 2,3 – 2,5 mg/l dapat mematikan ikan dan akan menimbulkan efek keracunan, yaitu kerusakan pada selaput lendir (Saeni, 1997). Tembaga dalam tubuh berfungsi sebagai sintesa hemoglobin dan tidak mudah dieksresikan dalam urine karena sebagian terikat dengan protein, sebagian dieksresikan melalui empedu ke dalam usus dan dibuang ke feses, sebagian lagi menumpuk dalam hati dan ginjal, sehingga menyebabkan penyakit anemia dan tuberkulosis.

Logam timbal (Pb) berasal dari buangan industri metalurgi, yang bersifat racun dalam bentuk Pb-arsenat. Dapat juga berasal dari proses korosi lead bearing alloys. Kadang-kadang terdapat dalam bentuk kompleks dengan zat organik seperti hexaetil timbal, dan tetra alkil lead (TAL) (Iqbal dan Qadir, 1990)

Pada hewan dan manusia timbal dapat masuk ke dalam tubuh melalui makanan dan minuman yang dikonsumsi serta melalui pernapasan dan penetrasi pada kulit. Di dalam tubuh manusia, timbal dapat menghambat aktifitas enzim yang terlibat dalam

pembentukan hemoglobin yang dapat menyebabkan penyakit anemia. Gejala yang diakibatkan dari keracunan logam timbal adalah kurangnya nafsu makan, kejang, kolik khusus, muntah dan pusing-pusing. Timbal dapat juga menyerang susunan saraf dan mengganggu sistem reproduksi, kelainan ginjal, dan kelainan jiwa (Iqbal dkk 1990; Pallar, 1994)

Proses perjalanan logam berat dari sumber pencemar hingga sampai ke tubuh manusia digambarkan dalam gambar 1 (Suwirma, 1988).



Gambar 2. Skema perjalanan logam berat dari sumber pencemar sampai ke tubuh manusia

Penutup

Berdasarkan urian di atas dapat dinyatakan bahwa pemanfaatan limbah udang sebagai bahan penyerap ion logam berat pada perairan sudah seharusnya dapat dikembangkan. Hal ini memungkinkan untuk dilaksanakan mengingat limbah udang yang mudah didapat dengan proses yang relatif mudah dan sekaligus dapat

meningkatkan estetika lingkungan dari bau yang ditimbulkan limbah. Disamping itu dengan mengembangkan alternatif penyerapan logam berat yang bersifat racun bagi kehidupan organisme akan dapat meningkatkan kesehatan masyarakat dan juga dapat meningkatkan taraf hidup bangsa Indonesia.

Daftar Pustaka

- Anonim, 1994. Pengolahan dan Pemanfaatan Limbah Hasil Perairan Seri I. Dirjen Perikanan, Jakarta.
- Arreneuz, S. 1996. Isolasi Khitin dan Transformasinya menjadi Khitosan dari Limbah Kepiting Bakau (*Seylla Serrata*) [Skripsi]. Bandung: Universitas Jendral Ahmad Yani, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
- Fahmi, R. 1997. Isolasi dan Transformasi Khitin Menjadi Khitosan. Jurnal Kimia Andalas. 3 (1) : 61 – 68.
- Ferrer, J., G. Paez, Z. Marmol, E. Ramons, H. Garcia and C.F. Forster. 1996. Acid hydrolysis of Shrimp ShellWastes and The Production of Single Chell Protein from The Hydrolysate. Journal Bioresour Technology. 57 (1) : 55 – 60.
- Focher, B., Naggi, A., Tarri, G., Cosami, A. and Terbojevich, M. 1992. Structural Differences Between Chitin Polymorphs and Their Precipitates from Solution Evidence from CP-MAS ¹³C-NMR, FT-IR and FT-Raman Spectroscopy. Carbohydrat Polymer. 17 (2) : 97 – 102.
- Hirano, S. 1986. Chitin and Chitosan. Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Republicka of Germany. 5th . ed. A 6: 231 – 232.
- 1995. Biomedical and Animal Feed Additive Application of Chitin and Chitosan. Collerction of Working Papers 28. Universiti Kebangsaan Malaysia. 24 : 221 – 226.
- Iqbal, H. Z. and M.A. Qodir. 1990. AAS determination of Lead and Cadmium in Leaves Polluted by Vehicles Exhaust. Interface. Jurnal Environmental Analytic Chemistry. 38 (4) : 533 – 538
- KPPL DKI Jakarta dan PPLH IPB. 1997. Studi Potensi Kawasan Perairan Teluk Jakarta, Laporan Akhir
- Lang, G. 1995. Chitosan Derivatives-Preparation and Potential Uses. Collection of working Papers 28. Universiti Kebangsaan Malaysia. 11 : 109 – 114

- Low, K.S., C.K. Lee and S.G. Tan. 1997. Sorption of Trivalent Chromium from Tannery Waste by Moss. *Jurnal Environmental Technology*. 18 : 449 – 454
- Manahan, S.E. 1977. *Environmental Chemistry*. Second Ed. Williard Press. Boston
- Manjang, Y. 1993. Analisa Ekstrak Berbagai Jenis Kulit Udang Terhadap Mutu Khitosan. *Jurnal Penelitian Andalas*. 12 (V) : 138 – 143
- Mittinen, J.K. 1977. Inorganic Trace Element as Water Pollutan to Healt and Aquatic Biota dalam F. Coulation an E. Mrak, Ed. *Water Quality Procced of an Int. Forum*. Academic Press. New york
- Munaf, E dan R. Zein. 1999. Pemanfaatan Sabut Kelapa Sawit untuk Menyerap Ion Logam Kadmium dan Kromium Dalam Air Limbah. *Jurnal Kimia Andalas*. 5 (1) : 10 – 14
- Muzzarelli, R.A.A. 1986. Chitin. *Faculty of Medicine Univeersity of Ancona. Italy*. Pergamon Press. 81 –87
- Neely, M.C.H and William. 1969. Chitin and Its Derivates in Industrial. *Gums Kelco Company California*. 193 – 212
- Pallar, H. 1994. Pencemaran dan Toksikologi Logam Berat. *Rineka Cipta. Jakarta*. pp.61 –73, 116 – 137
- Rama, D.P., and Rama Krishna Naidu, G. 1990. Enrichment of Trace Metals in Water on Activated Carbon. *Analyst*. 115 : 1469 – 1471
- Saeni, M.S. 1997. Penentuan Tingkat Pencemaran Logam Berat dengan Analisis Rambut. *Orasi Ilmiah, Guru Besar Tetap Ilmu Kimia Lingkungan, Fakultas Matematika dan IPA IPB. Bogor*
- Sutamihardja, R.T.M., Adnan, K. dan Sanusi. 1982. Perairan Teluik Jakarta Ditinjau dar Tingkat Pencemarannya. *Fakultas Pascasarjana, Jurusan PSL. IPB*
- Suwirma, S., Surtipanti, S., dan Thamsil, L. 1988. Distribusi Logam Berat Hg, Pb, Cd, Cr, Cu, dan Zn dalam Tubuh Ikan. *Majalah Batan*. 9 (8) : 9 – 16
- Tan, W. T. and A.r. Majid Khan. 1989. Removal of Lead, Cadmium and Zinc by Waste Tea Leaves. *Journal Environmental Technology*. 9: 1223 – 1232
- The Merck Indek an Encyclopedia of Chemicals and Drugs. 1976. Chitin. 9th . Ed. Merck and Co. Int.Rahway. N.J. USA. pp. 259

Tokura, S. and N. Nishi. 1995. Specification and Characterization of Chitin and Chitosan. Collection of Working Papers. 28. Univesiti Kebangsaan Malaysia 8 : 67 – 78