

II. TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Emisi Gas Kendaraan Bermotor

Permasalahan lingkungan merupakan hal yang sangat penting karena menyangkut keselamatan, kesehatan, dan kehidupan manusia. Udara merupakan salah satu unsur dari lingkungan yang kualitasnya telah mengalami penurunan. Penurunan kualitas udara ialah dampak dari semakin tingginya peradaban manusia, baik dari pembangunan fisik kota, pusat-pusat industri maupun sarana transportasi kendaraan bermotor. Menurut Gusnita (2012), berdasarkan pemantauan dari pencemaran udara di perkotaan, emisi transportasi terbukti sebagai penyumbang pencemaran udara tertinggi di Indonesia yakni sekitar 85%. Kondisi tersebut diakibatkan oleh laju pertumbuhan kepemilikan kendaraan bermotor yang tinggi. BPS (2012) menyajikan data perkembangan jumlah kendaraan bermotor di Indonesia sejak tahun 2003 hingga 2012 (Tabel 1).

Tabel 1. Perkembangan Jumlah Kendaraan Bermotor di Indonesia Menurut Jenis tahun 2003-2012

Tahun	Mobil Penumpang	Bis	Truk	Sepeda Motor	Jumlah
2003	3.792.510	798.079	2.047.022	19.976.376	26.613.987
2004	4.231.901	933.251	2.315.781	23.061.021	30.541.954
2005	5.076.230	1.110.255	2.875.116	28.531.831	37.623.432
2006	6.035.291	1.350.047	3.398.956	32.528.758	43.313.052
2007	6.877.299	1.736.087	4.234.236	41.955.128	54.802.680
2008	7.489.852	2.059.187	4.452.343	47.683.681	61.685.063
2009	7.910.407	2.160.973	4.452.343	52.767.093	67.336.644
2010	8.891.041	2.250.109	4.687.789	61.078.188	76.907.127
2011	9.548.866	2.254.406	4.958.738	68.839.341	85.601.351
2012	10.432.259	2.273.821	5.286.061	76.381.183	94.373.324

Sumber: Kantor Kepolisian Republik Indonesia

Sebagian besar kendaraan bermotor tersebut menghasilkan emisi gas buang yang buruk, baik akibat perawatan mesin yang kurang memadai maupun dari penggunaan bahan bakar dengan kualitas kurang baik.

Emisi kendaraan bermotor mengandung berbagai senyawa kimia. Komposisi dari kandungan senyawa kimianya tergantung dari cara mengemudi, jenis mesin, alat pengendali emisi bahan bakar, suhu operasi, dan faktor lain yang semuanya membuat pola emisi menjadi rumit. Jenis cemaran yang dikeluarkan

oleh mesin dengan bahan bakar bensin maupun bahan bakar solar sebenarnya sama, hanya berbeda proporsinya karena perbedaan cara operasi mesin. Emisi gas buang kendaraan bermotor dapat berupa senyawa yang tidak berbahaya diantaranya nitrogen, karbon dioksida, dan uap air serta senyawa lain yang membahayakan kesehatan maupun lingkungan antara lain karbon monoksida (CO), berbagai senyawa hidrokarbon (CH_x), berbagai oksida nitrogen (NO_x), sulfur (SO_x), dan partikel debu termasuk logam berat timbal (Pb) (Tugaswati, 2014).

Tetraethyl lead (TEL) merupakan bahan logam timah hitam atau disebut timbal (Pb) ditambahkan ke dalam bahan bakar berkualitas rendah untuk menurunkan atau meningkatkan nilai oktan. Emisi Pb ke udara dapat berupa gas atau partikel sebagai hasil samping pembakaran yang kurang sempurna dalam mesin kendaraan bermotor. Semakin kurang sempurna proses pembakaran dalam mesin, maka semakin banyak jumlah Pb yang akan diemisikan ke udara. Bentuk senyawa Pb yang terdapat dalam kendaraan bermotor yaitu PbBrCl, PbBrCl.2PbO, PbCl₂, Pb(OH)Cl, PbBr₂, dan PbCO₃.PbO. Diantara senyawa tersebut PbCO₃.PbO merupakan senyawa yang berbahaya bagi kesehatan.

Setiap liter bensin dalam angka oktan 87 dan 98 mengandung 0,70 g senyawa Pb tetraetil dan 0,84 g Pb tetrametil. Setiap 1 L bensin yang dibakar jika dikonversi akan mengemisikan 0,56 g Pb yang dibuang ke udara (Librawati, 2005). Menurut *Environment Project Agency dalam Gusnita* (2012), sekitar 25% Pb tetap berada di dalam mesin dan 75% lainnya akan mencemari udara sebagai asap knalpot. Berdasarkan hasil penelitian Surani (2002) emisi Pb dari gas buangan akan tetap menimbulkan pencemaran di udara dimanapun kendaraan itu berada dengan tahapan yaitu sebanyak 10% akan mencemari lokasi dalam radius kurang dari 100 m, 5% akan mencemari lokasi dalam radius 20 km, dan 35% lainnya terbawa atmosfer dalam jarak yang cukup jauh.

2.2. Timbal (Pb)

Timbal (Pb) merupakan unsur logam berat golongan IVA dengan nomor atom 82, bobot atom 207,20, rapatannya 11,35 g/cm³, valensi 2 dan 4, jari-jari ion Pb²⁺ 1,32 Å, titik lebur rendah 327,5°C, titik didihnya 1744°C, radius hidratisasi

0,401 nm, dan keelektronegatifannya 1,8. Sifat fisiknya antara lain konduktor yang jelek, resisten terhadap korosi, mudah dibentuk, lunak, berwarna putih kebiruan atau abu-abu kusam (Arsyad, 2001; Appel dan Ma, 2002). Pb alam merupakan suatu campuran dari empat isotop Pb yang stabil yaitu ^{204}Pb (1,4%), ^{206}Pb (24,1%), ^{207}Pb (22,1%), dan ^{208}Pb (52,4%).

Ion Pb dengan bilangan oksidasi divalen dan tetravalen adalah yang paling umum dijumpai, namun bentuk dominan yang ada di lingkungan adalah ion Pb^{2+} . Dalam keadaan bivalen Pb memiliki keunggulan, kedua oksidanya bersifat amfoter, dimana dapat larut dalam asam maupun basa. Jika PbO_2 dilarutkan dalam basa kuat akan terbentuk ion plumbat dengan rumus $\text{Pb}(\text{OH})_6^{2-}$. Dalam kondisi asam maka biasanya tereduksi menjadi ion Pb^{2+} . Ion Pb^{4+} tidak pernah ditemukan dalam larutan (Arsyad, 2001). Penggunaan PbO yang utama adalah sebagai katoda dalam accu. Pb monoksida (PbO) larut dalam alkali menghasilkan plumbit. PbO antara lain banyak digunakan dalam industri kaca, glasir, cat, karet, pigmen, dan semen. Pb dioksida banyak digunakan untuk penyimpanan aliran listrik dalam baterai.

Dalam aktivitas kehidupan manusia, Pb banyak digunakan sebagai bahan baku dan bahan tambahan dalam bidang industri elektrolit, cat, dan agrokimia (Baird, 1999 *dalam* Susilowati; 2010). Kemampuan Pb dalam membentuk alloy dengan logam lain dan sifatnya yang tidak mudah korosi, Pb telah dimanfaatkan untuk meningkatkan sifat metalurgi ini dalam penerapan yang sangat luas, contohnya digunakan untuk kabel listrik, konstruksi pabrik-pabrik kimia, kontainer, dan dalam industri baterai sebagai bahan yang aktif dalam pengaliran arus elektron. Pb putih ($2\text{Pb}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$), Pb krom kuning (PbCrO_4), dan Pb merah (Pb_3O_4) digunakan secara ekstensif sebagai bahan pewarna cat. Pb nitrat dan Pb asetat merupakan garam Pb yang mudah larut. Garam Pb seperti Pb arsenat banyak digunakan sebagai bahan aktif insektisida (Lide, 1998 *dalam* Setyorini, D., T. Prihatin, dan U. Kurnia; 2002).

Diungkapkan oleh Abel, 1975 (*dalam* Ponizovsky dan Mironenko, 2001) bahwa pada tahun 1970-an diperkirakan produksi Pb murni dunia mencapai 2 juta ton dan penggunaannya terdistribusi sebagai berikut: 35% untuk perusahaan baterai, 10% untuk menghasilkan senyawa Pb tetraetil, 5% sebagai bahan pewarna

cat dan tekstil, 10% untuk bahan pelindung kabel listrik, dan sisanya digunakan untuk pabrik amunisi serta agrokimia. Pb tetraetil atau *tetraethyl lead* ($(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{Pb}$) merupakan senyawa aditif dalam proses produksi bahan bakar bensin untuk mendongkrak (*boosting*) nilai oktan bahan bakar bensin sekaligus berfungsi sebagai *antiknocking* untuk mencegah terjadinya ledakan pada saat berlangsungnya pembakaran (Mukono *et al.*, 1991 dalam Susilowati; 2010). *Tetraethyl lead* (TEL) dalam bahan bakar bensin mencapai 0,78 g Pb/L dan jika terbakar tidak hanya menghasilkan CO_2 tetapi juga Pb, dengan reaksi sebagai berikut: $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{Pb} + 13\text{O}_2 \rightarrow 8\text{CO}_2 + 10\text{H}_2\text{O} + \text{Pb}$ (Ponizovsky dan Mironenko, 2001).

2.3. Sumber dan Bentuk Keberadaan Pb dalam Tanah

Logam Pb yang masuk dalam tanah berasal dari (1) pelapukan batuan mineral yang terdapat dalam batuan induk tanah; (2) residu aktivitas manusia (*antropogenic*) terkait dengan penggunaan bahan agrokimia, pembuangan sisa dan limbah pabrik kulit, cat, bahan pewarna, dan pemanfaatan sampah kota sebagai pupuk organik; dan (3) residu pembakaran batu bara dan hasil emisi pembakaran bensin kendaraan bermotor (de Vries *et al.*, 2002). Dalam berbagai jenis tanah, kandungan Pb mencapai sekitar 2 sampai 200 mg/kg (Lindsay, 1979). Tanah dikatakan tidak mengalami pencemaran Pb jika kandungan Pb sekitar 15-17 mg/kg untuk tanah bertekstur ringan dan sekitar 17-22 mg/kg untuk tanah bertekstur berat (Ponizovsky dan Mironenko, 2001). Konsentrasi ini lebih tinggi daripada kandungan Pb dalam batuan sedimen (umumnya mengandung 20 mg/kg Pb), dalam batuan ultra basal (0,1 mg/kg Pb), dalam batuan basal (8 mg/kg Pb), dan dalam batuan asam (20 mg/kg Pb).

Pada beberapa tanah pertanian yang berada di pinggiran jalan raya atau berlokasi di daerah industri terindikasi tercemar Pb akibat emisi pembakaran bahan bakar bensin (Kasno *et al.*, 2000; Sumiyati, 2003). Priyanto dan Suryati, 2000 (dalam Subowo *et al.*, 2004) melaporkan bahwa konsentrasi Pb total di tanah sawah yang berlokasi di sekitar daerah industri di daerah Tangerang telah mencapai 500 mg/kg, sedangkan di sawah yang relatif jauh dari industri kandungan Pb hanya sekitar 24 mg/kg. Hasil yang hampir sama dilaporkan oleh

Manurung (2005) bahwa kandungan Pb total mencapai 375 mg/kg pada Inceptisol di lokasi padat lalu lintas yaitu Kecamatan Singosari, Kepanjen, dan Pakis Kabupaten Malang. Sementara di daerah yang jauh dari kepadatan lalu lintas hanya sekitar 30 mg/kg. Alloway (1990) menjelaskan bahwa tanah dengan kandungan 2-100 mg/kg terkategori sebagai tanah yang tidak tercemar Pb. Akan tetapi untuk tanah pertanian yang dapat menghasilkan tanaman sehat dengan kandungan Pb di bawah ambang batas boleh dikonsumsi yaitu tanah dengan kandungan Pb ≤ 15 mg/kg (de Vries *et al.*, 2002) atau ≤ 20 mg/kg (Wild, 1995). Sedangkan hasil penelitian terbaru dari Balit Tanah (2002) ambang batas Pb dalam tanah pertanian adalah 12,75 mg/kg.

Di dalam tanah, Pb asal antropogenik sebagian besar terakumulasi di lapisan tanah olah dan konsentrasinya menurun dengan meningkatnya kedalaman tanah. Ponizovsky dan Mironenko (2001) melaporkan bahwa kandungan Pb dalam tanah pada kedalaman 0-20 cm di lahan pertanian yang menerapkan sistem intensifikasi di Switzerland berkisar 13,5-40,5 mg/kg, sedangkan di *subsoil* berkisar 7,8-18,3 mg/kg. Hasil serupa dilaporkan oleh Manurung (2005) yang menunjukkan bahwa akumulasi Pb hasil emisi bahan bakar menurun dengan meningkatnya kedalaman tanah yakni 500, 400, dan 100 mg/kg masing-masing pada kedalaman 0-5 cm, 5-10 cm, dan 10-15 cm.

Terkait dengan bentuk keberadaan Pb di dalam tanah, Alloway (1990) menyebutkan bahwa Pb dalam tanah dapat dipilahkan menjadi berbagai fraksi atau spesies Pb, yaitu:

- (1) Larut air, berada dalam larutan tanah.
- (2) Tertukarkan, teradsorpsi pada tapak jerapan (*adsorption side*) pada koloid tanah dan dapat dibebaskan oleh reaksi pertukaran ion.
- (3) Terendapkan oleh senyawa tertentu seperti karbonat, fosfat dan sulfida.
- (4) Terjerat (*occluded*) di dalam oksida besi dan mangan.
- (5) Terikat secara organik, berasosiasi dengan senyawa humus yang tidak terlarutkan.
- (6) Terikat secara struktural di dalam mineral silikat atau mineral primer.

Menurut Ponizovsky dan Mironenko (2001) keberadaan fraksi Pb dalam tanah ditentukan oleh tingkat kemasaman tanah, sebagai berikut: (1) pada tanah sedikit

alkalin, Pb ditahan terutama sebagai Pb karbonat, Pb organik, dan Pb residu; (2) pada tanah bereaksi netral, kebanyakan Pb ditemukan dalam Fe-Mn oksida dan sebagai fraksi organik; dan (3) pada tanah sedikit masam dan masam, sekitar 10-70% Pb berada dalam bentuk Pb_{dd} .

Dalam fase padatan, Pb berada dalam bentuk pertukaran ion dengan silikat, Fe-Mn oksida-hidroksida, bahan organik, dan terendapkan dalam bentuk garam Pb (Alloway, 1990). Pb dalam larutan tanah dan sebagian Pb yang teradsorpsi di permukaan tapak jerapan tanah merupakan bentuk Pb tersedia untuk tanaman. Punz dan Sieghardt (1993) menjelaskan bahwa 2% dari jumlah total Pb teradsorpsi menjadi tersedia bagi tanaman. Sebagian Pb-teradsorpsi akan dilepas ke larutan tanah ketika Pb dalam larutan tanah diserap oleh tanaman.

Pelepasan Pb dari fase padatan ke fase larutan akan dihambat dengan membentuk kompleks Pb organik atau terendapkan dalam bentuk garam Pb. Menurut teori asam basa Lewis, ion Pb diklasifikasikan sebagai asam madya (*borderline acid*) sehingga dapat membentuk kompleks dengan basa lemah atau basa kuat (Essington, 2004 dalam Basta, Ryan, dan Chaney; 2005). Dengan ion asam organik dalam tanah, ion Pb membangun kompleks Pb organik melalui ikatan kovalen (Appel dan Ma, 2002). Ion Pb juga membentuk kompleks dengan sulfur, termasuk Pb sulfat (kompleks yang tidak larut) dan Pb sulfida (suatu kompleks yang sedikit larut) (Ponizovsky dan Mironenko, 2001), juga dapat terendapkan sebagai Pb karbonat, Pb fosfat, dan Pb hidroksida (Ranatunga *et al.*, 2008).

Berkaitan dengan tanah pertanian, kehadiran Pb di dalam tanah memunculkan empat persoalan yang saling berkaitan, yaitu (1) tanah sebagai media pertumbuhan tanaman, termasuk kaitannya dengan keseluruhan kehidupan di dalam tanah yang merupakan salah satu faktor penentu produktivitas tanah; (2) hasil panen pertanian, baik kuantitas maupun kualitasnya; (3) kesehatan ternak; dan (4) kesehatan manusia (Notohadiprawiro, 1993; Smirjakova *et al.*, 2005). Keempat persoalan tersebut pada prinsipnya berkaitan dengan perilaku Pb di dalam tanah. Perilaku ini menentukan seberapa kuat daya Pb mempengaruhi tanah sebagai media pertumbuhan tanaman dan seberapa banyak jumlahnya yang dapat diserap oleh tanaman (Notohadiprawiro, 1993).

2.4. Faktor yang Berpengaruh terhadap Kelarutan Pb

Semua Pb yang masuk ke dalam tanah akan mengalami proses pelepasan dan pengikatan oleh partikel tanah. Proses ini berkaitan dengan reaksi keseimbangan, sehingga arah dan laju reaksi dapat menjadi faktor penentu kelarutan Pb di dalam tanah. Dalam reaksi keseimbangan kimia, nilai tetapan keseimbangan dapat dihitung berdasarkan satuan aktivitas (K°) maupun konsentrasi (K^c). Terbatas pada penerapan reaksi keseimbangan massa yang terjadi dalam tanah, nilai K° atau K^c biasanya dianggap sama karena larutan tanah dianggap sebagai larutan encer. Kelarutan Pb dari beberapa mineral Pb (Pb karbonat, fosfat, dan halida) disajikan dalam Tabel 2.

Tabel 2. Konstanta Aktivitas Keseimbangan (K°)

Reaksi Keseimbangan	Log K°
$\text{Pb(OH)}_2 + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Pb}^{+2} + 2\text{H}_2\text{O}$	8,16
$\text{PbCO}_3 + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Pb}^{+2} + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	4,65
$\text{Pb(CO}_3)_2(\text{OH})_2 + 6\text{H}^+ \leftrightarrow 3\text{Pb}^{+2} + 2\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}$	17,51
$\text{Pb(H}_2\text{PO}_4)_2 \text{ c} \leftrightarrow \text{Pb}^{+2} + 2\text{H}_2\text{PO}_4^-$	-9,85
$\text{PbHPO}_4 \text{ c} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Pb}^{+2} + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	-4,25
$\text{Pb(PO}_4)_2 \text{ c} + 4\text{H}^+ \leftrightarrow 3\text{Pb}^{+2} + 2\text{H}_2\text{PO}_4^-$	-5,26
Tanah-Pb $\leftrightarrow \text{Pb}^{+2}$	-8,5
$\text{Pb}^{+2} + 2\text{H}_2\text{PO}_4^- \leftrightarrow \text{Pb(H}_2\text{PO}_4)_2$	1,5
$\text{Pb}_4\text{O(PO}_4)_2 \text{ c} + 6\text{H}^+ \leftrightarrow 4\text{Pb}^{+2} + 2\text{H}_2\text{PO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$	2,24
$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} + 7\text{H}^+ \leftrightarrow 5\text{Pb}^{+2} + 3\text{H}^+ + 2\text{PO}_4^{-2} + \text{H}_2\text{O}$	-4,14
$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} + 6\text{H}^+ \leftrightarrow 5\text{Pb}^{+2} + 3\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{Cl}^-$	-25,05
$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Ca}^{+2} + \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$	0,63
$\beta\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \text{ c} + 4\text{H}^+ \leftrightarrow 3\text{Ca}^{+2} + 2\text{H}_2\text{PO}_4^-$	10,18

Sumber: Lindsay (1979)

Tingkat kelarutan Pb di dalam tanah menggambarkan mobilitas Pb dan ketersediaan bagi biotik (*bioavailability*). Alloway (1990) menjelaskan bentuk ketersediaan Pb (keterserapan Pb bagi tanaman) terdapat dalam bentuk Pb terlarut (Pb dalam larutan) dan sebagian dalam bentuk Pb dapat dipertukarkan (Pb labil pada permukaan tapak jerapan tanah). Tanaman akan menyerap Pb yang ada dalam larutan tanah dan akan terjadi pelepasan sebagian Pb yang tertahan pada fase padatan ke larutan tanah pada saat terjadi kekosongan (*depletion*) konsentrasi Pb di dalam larutan tanah (Yu *et al.*, 2002). Hal ini berarti afinitas Pb dalam fase

padatan tanah mempunyai suatu peran penting dalam mempertahankan suplai ketersediaan Pb dari fase padat ke dalam fase larutan.

Sebagaimana logam berat lainnya, nasib dan ketersediaan Pb di dalam tanah dikendalikan oleh tiga proses utama, yaitu (1) perpindahan Pb dari larutan ke permukaan tapak jerapan tanah melalui proses sorpsi; (2) pembebasan Pb dari partikel tanah ke larutan melalui proses desorpsi; dan (3) pengendapan logam berat. Kelangsungan dari ketiga proses tersebut erat kaitannya dengan tingkat kelarutan Pb dalam tanah yang dikendalikan oleh beberapa faktor tanah yaitu pH, kandungan bahan organik (BO), jenis mineral, dan keberadaan kation lain dan anion dalam larutan tanah serta lengas tanah (Notodarmojo, 2005; Martinez dan McBride, 2001 dalam Stuczynski, McCarty, dan Siebielec; 2003).

2.4.1. Reaksi Tanah (pH)

Reaksi tanah (pH) adalah faktor yang paling penting dalam menentukan transformasi logam, dimana secara umum ketersediaan logam berat meningkat dengan menurunnya pH tanah (Appel dan Ma, 2002). Secara langsung, penurunan pH tanah meningkatkan kelarutan logam berat hidroksida, logam berat karbonat, dan fosfat. Sebaliknya, peningkatan pH tanah akan memacu terjadinya hidrolisis ion logam berat, terbentuknya pasangan ion, meningkatnya kelarutan bahan organik, dan kerapatan muatan negatif pada permukaan tapak jerapan, termasuk mineral Fe, Mn, dan Al oksida, asam-asam organik, dan pinggiran mineral kristal liat (Appel dan Ma, 2002). Dengan meningkatnya kerapatan muatan negatif pada permukaan tapak jerapan tanah mengakibatkan jumlah sorpsi Pb meningkat atau dengan kata lain ketersediaan Pb bagi tanaman menurun. Peningkatan sorpsi Pb pada pH yang relatif tinggi terjadi karena interaksi antara ion Pb dengan koloid tanah melalui reaksi adsorpsi, terjadi kompleksasi Pb pada permukaan tapak jerapan tanah, terjadi pengendapan garam Pb(II), dan reaksi multinuklir (Sparks, 1995; Ponizovsky dan Mironenko, 2001). Perubahan tingkat sorpsi isoterm Pb akibat peningkatan pH dalam kisaran tertentu menunjukkan pola hubungan linier, khususnya pada tanah yang didominasi oleh koloid bermuatan permukaan bergantung pH (Sparks, 1995). Pada sistem ini, muatan permukaan tapak jerapan dapat bersifat positif dan negatif tergantung dari kekuatan aktivitas ion H^+ dan OH^- serta tingkat konsentrasi elektrolit (Altin, Ozbelge, dan Dogu., 1998). Appel

dan Ma (2002) melaporkan bahwa perubahan pH tanah (larutan tanah dalam larutan elektrolit 0,01 M NaNO₃) dari pH 2,5 menjadi 5,5 pada Oxisols dan Ultisols mengakibatkan peningkatan adsorpsi Pb secara linier dengan tingkat perubahan adsorpsi Pb sekitar 36% untuk setiap 1 unit perubahan pH tanah. Hasil serupa dilaporkan oleh Sharma dan Dubey (2005) bahwa jumlah Pb dapat dipertukarkan meningkat sekitar 10-70% dengan perubahan pH tanah dari agak masam menjadi masam pada tanah-tanah yang mengalami pelapukan lanjut.

2.4.2. Bahan Organik Tanah

Meskipun kuantitas bahan organik di dalam tanah mineral relatif kecil, koloid organik mempunyai peran sangat penting dalam mengendalikan ketersediaan Pb di dalam tanah (Levonmaki, Hartikainen, dan Kairesalo, 2006). Adsorpsi Pb dapat ditingkatkan atau diturunkan oleh kehadiran bahan organik di dalam tanah. Peningkatan adsorpsi Pb oleh bahan organik terjadi melalui sorpsi Pb oleh asam-asam organik berbobot molekul tinggi, yaitu asam humat dan fulvat (Strawn dan Sparks, 2000; Levonmaki *et al.*, 2006). Sebaliknya, kehadiran senyawa organik alifatik berbobot molekul rendah yaitu *nitrilacetic acid* (NTA), *diethylenetriamine pentaacetic acid* (DTPA), *cyclohexanediamine tetraacetic acid* (CDTA), dan *ethylenediamine tetraacetic acid* (EDTA) mengurangi adsorpsi logam. Namun, secara khusus EDTA meningkatkan mobilitas Pb dalam larutan tanah (Marschner, 1995; Finzgar, Kos, dan Lestan, 2006). Hong-Yun, Shong-Ke, dan Xiao-E (2005) melaporkan bahwa pemberian 0,5 mM EDTA ke larutan nutrisi yang mengandung Pb 100 mg/kg, mengakibatkan peningkatan konsentrasi Pb di bagian daun *Elsholtzia splendens* 8 kali lebih tinggi dari perlakuan tanpa pemberian EDTA.

Peningkatan jumlah adsorpsi logam berat oleh bahan organik terjadi karena ada peningkatan kerapatan muatan negatif pada permukaan asam humat dan fulvat. Kelebihan muatan negatif ini berasal dari pelepasan proton (H⁺) pada gugus fungsional karboksil (-COOH), hidroksil (-OH), dan OH-fenolat (C₆H₄OH) dari asam-asam organik tanah akibat peningkatan pH tanah (Strawn dan Sparks, 2000; Levonmaki *et al.*, 2006). Sifat keelektronegatifan Pb yang sangat tinggi (nilai elektronegatif Pb 1,8) mengakibatkan Pb membentuk ikatan yang sangat kuat dengan ion asam-asam organik dalam bentuk kompleks Pb organik pada

permukaan bidang dalam (*inner-sphere*) (Ponizovsky dan Mironenko, 2001; Appel dan Ma, 2002; Basta *et al.*, 2005).

2.4.3. Mineral Tanah

Jenis mineral liat juga berpengaruh terhadap pengikatan logam berat di dalam tanah. Pertukaran kation antara Pb dan Ca hanya terjadi pada tanah yang mengandung mineral haloisit, montmorilonit, dan vermikulit. Elfattah dan Wada, 1981 (*dalam* Ponizovsky dan Mironenko, 2001) menyebutkan bahwa koefisien selektivitas pertukaran ion Ca^{2+} dan Pb^{2+} menurun dengan meningkatnya afinitas Pb terhadap permukaan mineral dalam bentuk Pb(II)-teradsorpsi. Kemampuan afinitas mineral terhadap Pb^{2+} dari tinggi ke rendah ditunjukkan sebagai berikut:

Fe-Mn oksida, haloisit, imogolit > humus, kaolinit > montmorilonit

Sementara Wahba dan Zaghoul (2007) menyebutkan bahwa koefisien distribusi (K) merupakan suatu parameter isotermik yang mencerminkan kekuatan afinitas Pb terhadap permukaan mineral tanah atau koloid organik, menurun dengan urutan: calsit > montmorilonit > kaolinit, baik pada konsentrasi Pb tinggi maupun rendah dalam larutan tanah. Dube *et al.*, 2001 (*dalam* Susilowati, 2010) menyusun urutan afinitas ion logam berat terhadap adsorben mineral sebagai berikut (Tabel 3).

Tabel 3. Tingkat Afinitas Ion Logam Berat terhadap Adsorben Mineral

Absorben	Ion Logam Berat
Montmorilonit	$\text{Ca}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$
Illite	$\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$
Kaolinit	$\text{Pb}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$

2.5. Karakteristik Tanah Sawah terhadap Kelarutan Pb

Salah satu jenis lahan pertanian yang penting bagi masyarakat Indonesia ialah sawah. Menurut Puslittanak (2003), sawah adalah suatu tipe penggunaan lahan, yang untuk pengelolaannya memerlukan genangan air. Oleh karena itu, sawah selalu mempunyai permukaan datar atau yang didatarkan (dibuat teras) dan dibatasi oleh pematang untuk menahan air genangan. Lahan sawah pada umumnya digunakan untuk bertanam padi sawah, baik terus menerus sepanjang tahun maupun bergiliran dengan tanaman palawija.

Tanah sebelum digunakan sebagai lahan sawah, secara alamiah telah mengalami proses pembentukan, sehingga terbentuklah jenis-jenis tanah tertentu yang masing-masing mempunyai karakteristik tersendiri, baik sifat morfologi, fisik maupun kimia tanahnya. Pada saat tanah mulai disawahkan dengan cara penggenangan air (waktu pengolahan tanah maupun selama masa pertumbuhan padi), melalui perataan, pembuatan teras, pembuatan pematang, pelumpuran, dan lain-lain, maka proses pembentukan tanah alami yang sedang berjalan tersebut terhenti. Semenjak itu, terjadilah proses pembentukan tanah baru, dimana air genangan di permukaan tanah dan metode pengelolaan tanah yang diterapkan memegang peranan penting (Hardjowigeno dan Rayes, 2005).

Moorman dan van Breemen, 1978 (*dalam* Hardjowigeno dan Rayes, 2005) mengemukakan bahwa perubahan sifat yang terjadi dalam tanah sawah dapat dibedakan atas perubahan yang bersifat sementara dan permanen. Perubahan yang bersifat sementara dalam tanah-tanah yang disawahkan berkaitan dengan pengolahan dalam keadaan tergenang (pelumpuran) dan perubahan sifat kimia yang berhubungan dengan proses reduksi dan oksidasi. Sedangkan perubahan yang bersifat permanen disebabkan oleh perubahan sifat sementara dari tanah tersebut. Perubahan sifat sementara menyebabkan perubahan sifat morfologi dan kimia tanah secara tetap (permanen).

2.5.1. Morfologi Tanah Sawah

Proses-proses yang terjadi pada tanah sawah adalah gleisasi, eluviasi dan iluviasi besi dan mangan, *graysasi*, pembentukan lapisan tapak bajak, pembentukan kutan, dekomposisi dan alterasi bahan organik, dan proses-proses lain yang menyebabkan diferensiasi profil tanah sawah (Kanno, 1978 *dalam* Hardjowigeno dan Rayes; 2005). Suatu horison dalam tanah sawah terdiri atas horison eluviasi tereduksi yaitu lapisan olah dan tapak bajak, horison iluviasi besi dan mangan yang sebagian besar teroksidasi, dan horison iluviasi yang sebagian besar tereduksi.

Lapisan olah merupakan lapisan paling atas. Menurut Buringh (1979) apabila digenangi lapisan olah terbagi menjadi lapisan atas yang tipis teroksidasi (tebal 1-2 mm) dan lapisan tereduksi di bawahnya dapat setebal 30-80 cm. Pada lapisan olah terjadi proses reduksi dan oksidasi, terjadinya proses reduksi oksidasi

yang bergantian merupakan akibat dari pengolahan tanah sawah dalam keadaan tergenang. Pada saat penggenangan akan dijumpai warna kelabu karena kadar Fe (II) lebih banyak. Saat kondisi kering, Fe (II) akan teroksidasi menjadi Fe (III) sehingga membentuk bercak-bercak karat (Kanno, 1978 *dalam* Hardjowigeno dan Rayes; 2005).

Di bawah lapisan olah terdapat lapisan tapak bajak. Buringh (1979) mengemukakan bahwa lapisan tapak bajak merupakan lapisan padat dengan permeabilitas lambat yang terbentuk sebagai hasil pembajakan atau pelumpuran tanah pada kondisi tergenang. Penciri lapisan tapak bajak adalah nilai bobot isi yang lebih tinggi dari lapisan di atas maupun di bawah lapisan tapak bajak. Ketebalan lapisan tapak bajak berkisar antara 5-10 cm dan terdapat pada kedalaman 10-40 cm (Moorman dan van Breemen, 1978 *dalam* Hardjowigeno dan Rayes; 2005). Adanya lapisan ini akan menurunkan pori-pori makro dan meningkatkan pori-pori mikro sehingga permeabilitas menjadi lebih lambat dari lapisan di atas maupun di bawahnya.

2.5.2. Sifat Fisik Tanah Sawah

Tanah sawah beririgasi umumnya diolah dengan cara pelumpuran. Pengaruh pelumpuran terhadap sifat fisik tanah menjadi sangat spesifik pada lahan sawah dan sekaligus memberikan indikasi perbedaan perubahan sifat fisik tanah antara tanah yang disawahkan dengan tanah yang tidak disawahkan (Prasetyo, Adiningsih, dan Kasdi, 2004). Pengaruh terbesar dari sistem pengolahan basah terhadap sifat fisik terjadi pada tanah bertekstur halus, dengan aktifitas liat tinggi, yang teragregasi bila dalam keadaan kering.

Tanah-tanah yang diirigasi oleh air sungai yang mengandung liat lapisan permukaannya dapat bertekstur lebih halus. Sebaliknya, kandungan liat pada lapisan permukaan dapat menurun akibat *run off* air yang membawa partikel-partikel halus setelah pelumpuran (Mohr dan van Baren, 1972). Selain itu, pelumpuran juga berpengaruh pada bobot isi tanah. Pengaruh pelumpuran terhadap bobot isi tanah sangat ditentukan oleh tekstur dan jenis mineral liat tanah. Menurut Ghildyal (1978) selama proses pelumpuran agregat yang lebih besar dihancurkan, ruang pori kapiler dirusakkan, dan pori mikro meningkat, sehingga konduktivitas hidrolik dan perkolasi air menurun. Akibatnya, saat

pelumpuran bobot isi tanah menurun karena pori yang terisi air lebih banyak. Namun, selanjutnya bobot isi tanah meningkat kembali karena adanya pengendapan liat secara lambat. Jika kondisi kering, tanah tersebut akan menyusut dengan cepat dan bobot isi meningkat tinggi.

Perubahan sifat fisik tanah akibat disawahkan membutuhkan waktu yang cukup lama. Proses penggenangan dan pengeringan pada tanah sawah yang dilakukan secara intensif menyebabkan terjadinya perubahan fisik pada lapisan olah tanah. Tanah dalam keadaan basah mudah diolah sedangkan dalam keadaan kering sulit diolah karena struktur tanah telah berubah akibat digenangi. Sebelum tanah digenangi, struktur tanah adalah gumpal dan akan menjadi tidak berstruktur (massif) bila dilumpurkan, sehingga pada saat kering tanah menjadi keras. Dampaknya di bawah lapisan olah, permeabilitas tanah umumnya menurun karena terjadi pemadatan. Menurunnya permeabilitas tanah disebabkan pori-pori makro dirusak saat pengolahan tanah sawah sehingga meningkatkan pori-pori mikro. Keuntungannya yaitu efisiensi dalam penggunaan air karena laju perkolasi air ke bawah menurun, sehingga air dan unsur hara tertahan pada lapisan olah. Namun, kelemahannya tanah yang disawahkan secara terus menerus sepanjang tahun akan berpengaruh buruk bagi tanaman padi karena kelarutan besi dan aluminium yang tinggi pada kondisi tereduksi, sehingga dapat bersifat racun (Taberima, 1999).

Lapisan tapak bajak berada di bawah lapisan olah. Lapisan tapak bajak bukan hasil dari iluviasi liat karena lapisan tapak bajak tidak memiliki tekstur yang lebih halus dibandingkan dengan horison atas maupun di bawahnya, serta secara mikromorfologi tidak terdapat bukti terjadi pergerakan liat. Permeabilitas umumnya lebih rendah dari horison di atas dan di bawahnya (Moorman dan van Breemen, 1978 dalam Hardjowigeno dan Rayes; 2005). Dibandingkan dengan lapisan lainnya, lapisan tapak bajak memiliki pori total lebih rendah dan bobot isi lebih tinggi. Dari hasil penelitian Munir (1987) ditunjukkan bahwa nilai bobot isi tanah pada lapisan tapak bajak berkisar antara $1,65-1,79 \text{ g/cm}^3$ lebih besar dibandingkan dengan lapisan olah dan lapisan di bawahnya yang berkisar $1,19-1,22 \text{ g/cm}^3$. Tingginya nilai bobot isi tersebut karena adanya tekanan selama pengolahan tanah pada lapisan olah sehingga tanah menjadi lebih padat.

Warna matriks pada lapisan tapak bajak umumnya kelabu. Namun, Koenigs, 1950 (*dalam* Hardjowigeno dan Rayes, 2005) menyatakan bahwa meskipun warna matriks lapisan tapak bajak berwarna abu-abu seperti horison Apg, tetapi karatan besi masih ditemukan. Rayes (2000) juga menambahkan bahwa pada lapisan tapak bajak juga terjadi pencucian besi dan mangan ke lapisan bawahnya. Karatan (*Redoximorphic Features*) juga ditemukan, sehingga menunjukkan terjadinya proses oksidasi Fe juga dapat berasal dari Fe yang tertinggal di lapisan tersebut.

2.5.3. Sifat Kimia Tanah Sawah

Perubahan sifat-sifat kimia pada tanah yang disawahkan terutama terjadi pada penurunan kandungan O₂ dan peningkatan kandungan CO₂, Fe, serta Mn di bawah lapisan olah. Pada saat tanah sawah dalam keadaan tergenang maka tanah dalam keadaan anaerob (kekurangan O₂) dan kandungan CO₂ meningkat. Sebab dalam keadaan tereduksi tersebut, kebutuhan O₂ oleh mikroorganisme meningkat karena proses dekomposisi bahan organik dan menghasilkan CO₂, hal itulah yang menyebabkan kandungan CO₂ meningkat. Dalam keadaan tereduksi, senyawa Fe dan Mn labil dan kelarutannya tinggi sehingga akan bergerak ke bawah dan mengendap di lapisan olah yang oksidatif (Hardjowigeno dan Rayes, 2005).

Pengaruh penggenangan pada tanah yang disawahkan terhadap pH tanah adalah cenderung meningkatkan nilai pH tanah masam dan menurunkan pH tanah alkali. Ketika tanah digenangi, pH tanah menurun selama beberapa hari dan akan stabil pada beberapa minggu kemudian pada kisaran nilai pH 6,5-7,0 (Ponnamperuma, 1985). Sifat-sifat kimia tanah mempengaruhi nilai pH tanah. Jika tanah masam dengan kandungan besi yang dapat direduksi rendah dan mempunyai kandungan bahan organik tinggi, maka pH tanah tidak akan mencapai nilai netral bahkan setelah beberapa minggu penggenangan. Proses tersebut tidak hanya tergantung pada pelepasan ion OH⁻ dan konsumsi ion H⁺ tetapi juga pada rasio ion H⁺ yang dikonsumsi terhadap elektron yang dikonsumsi (Bostrom, 1967 *dalam* Munir; 1987). de Datta, 1981 (*dalam* Hardjowigeno dan Rayes, 2005) mengemukakan bahwa peningkatan satu unit pH dari 6,25 menjadi 7,25 akan menurunkan konsentrasi Fe²⁺ seperseratus kali.

Karakteristik tanah yang meliputi morfologi, sifat fisik, dan sifat kimia tanah sawah tersebut akan menentukan keberlanjutan tanaman yang dibudidayakan di atasnya. Karakteristik utama tanah sawah yang menentukan keberlanjutan sistem budidaya padi (*Oriza sativa* L.) menurut Greenland, 1997 (dalam Hardjowigeno dan Rayes, 2005) antara lain:

- (1) Penggunaan tanah secara terus menerus tidak menyebabkan reaksi tanah menjadi masam. Hal ini berkaitan dengan sifat fisik dan kimia tanah tergenang, dimana penggenangan menyebabkan terjadinya konvergensi pH tanah menjadi netral.
- (2) Kondisi permukaan tanah sawah memungkinkan hara tercuci lebih cenderung tertampung kembali ke lahan bawahnya daripada keluar dari sistem tanah.
- (3) Fosfor lebih mudah tersedia bagi padi sawah.
- (4) Populasi aktif mikroorganisme penambat nitrogen mempertahankan oksigen organik.

2.6. Pengaruh Pb bagi Kesehatan Manusia dan Ternak

Pb yang terdapat di dalam tanah mampu terdistribusi hingga tubuh tanaman yang dibudidayakan di atasnya. Pb merupakan unsur yang tidak esensial bagi tanaman, di dalam berbagai jenis tanaman kandungan Pb secara normal berkisar 0,5-3 mg/kg (Alloway, 1990). Respon setiap tanaman terhadap Pb berbeda-beda, untuk tanaman tertentu tingkat keracunan timbal sangat tinggi. Kondisi ini bisa menjadi sangat membahayakan karena pada tanaman mungkin tidak menunjukkan gejala keracunan dan tampak sehat, namun tetap berbahaya jika dikonsumsi manusia. Di dalam tubuh manusia, Pb tidak dibutuhkan dalam proses fisiologisnya. Kehadirannya yang berlebihan menimbulkan daya racun yang sangat kuat, oleh karena itu sangat diperlukan pengukuran dan kontrol terhadap tingkat konsentrasi Pb di dalam bahan pangan dan air minum. Pb dapat masuk ke dalam tubuh manusia melalui makanan dan minuman yang dikonsumsi, permukaan kulit, serta pernafasan. Hasil penelitian Jones and Jarvis, 1981 (dalam Siregar, 2005) mengungkapkan bahwa Pb masuk ke tubuh manusia melalui pernafasan dalam bentuk partikel-partikel uap, diserap, dan diedarkan melalui

darah dan terakumulasi dalam hati, pankreas, dan tulang. Dalam beberapa kondisi rata-rata Pb ditemukan 300 µg dari makanan padat, 20 µg cairan, dan 10-100 µg dari udara.

Padi (*Oriza sativa* L.) adalah tanaman serealia yang hasil akhirnya berupa beras. Beras merupakan makanan pokok bagi masyarakat Indonesia, sehingga penting mengetahui kandungan Pb di dalam beras tersebut. Selain beras yang merupakan bulir padi, biomassa tanaman padi yang lain setelah pemanenan dapat dijadikan pakan ternak. Apabila Pb terakumulasi di setiap bagian tanaman padi maka besar kemungkinan Pb ikut terakumulasi dalam tubuh ternak tersebut. Sehingga pada akhirnya semakin banyak Pb yang terdapat dalam bahan makanan manusia. Berdasarkan Peraturan Kepala Badan Pengawas Obat dan Makanan Republik Indonesia tentang Penetapan Batas Maksimum Cemar Mikroba dan Kimia dalam Makanan nomor HK.00.06.1.52.4011 nilai ambang batas Pb di dalam beras adalah 0,3 mg/kg dan pada daging serta produk olahannya adalah 1 mg/kg (BPOM, 2009). Bila Pb terakumulasi dalam tubuh manusia, maka dapat meracuni atau merusak fungsi mental, perilaku, dan pada tahap yang lebih berat dapat menyebabkan muntah-muntah, kerusakan pada sistem syaraf, dan gangguan dalam sistem otak (Lee, 1981 dalam Siregar; 2005). Pb dapat merusak dengan berbagai cara seperti pengurangan sel-sel darah merah, penurunan sintesa hemoglobin dan penghambatan sintesa *heme* yang menimbulkan anemia. Pb juga dapat mempengaruhi sistem syaraf intelegensia dan pertumbuhan anak-anak, karena Pb dalam tulang dapat mengganti kalsium yang dapat menyebabkan kelumpuhan. Pada orang dewasa penyerapan Pb mencapai 10-15% sedangkan pada anak-anak dapat mencapai 50%. Sekitar 99% Pb yang masuk ke dalam tubuh orang dewasa dapat diekskresikan setelah beberapa minggu, sedangkan pada anak-anak hanya 32% yang dapat diekskresikan. Badan Standardisasi Nasional (BSN, 2009) menetapkan *Provisional Tolerable Weekly Intake* (PTWI) untuk mengantisipasi akumulasi Pb dalam tubuh yaitu 0,21 mg/hari dan World Health Organization (WHO, 1996) menetapkan nilai ambang batas Pb yang masih diperkenankan dikonsumsi sebesar 0,42 mg/hari, penetapan pengukuran keduanya ialah dengan menggunakan berat badan sekitar 60 kg.