

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Pupuk

Pupuk merupakan sebagai salah satu sumber zat hara buatan yang diperlukan untuk mengatasi kekurangan nutrisi terutama unsur-unsur nitrogen, fosfor, dan kalium. Sedangkan unsur sulfur, kalsium, magnesium, besi, tembaga, seng, dan boron merupakan unsur-unsur yang dibutuhkan dalam jumlah sedikit (*mikronutrien*). Pupuk nitrogen mengandung hara tanaman N. Bentuk senyawa N umumnya berupa nitrat, amonium, amin, sianida. Contoh: Kalium nitrat (KNO_3), amonium fosfat [$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$], urea (NH_2CONH_2) dan kalsium sianida (CaCN_2). Bentuk pupuk N ini berupa kristal, prill, pelet, tablet maupun cair (Sari, 2013).

Jenis – jenis pupuk nitrogen yang dapat diberikan ke tanah untuk menggantikan hara yang hilang karena terserap tanaman:

a. *Zwavelzure ammonia* (ZA)

Zwavelzure ammonia lebih dikenal dengan sebutan ZA. Pupuk ini dibuat dari gas amoniak dan asam belerang (*zwavelzure*). Persenyawaan kedua zat ini menghasilkan pupuk ZA dalam kandungan N sebanyak 20,5 – 21%. Bentuknya kristal kecil – kecil berwarna putih, abu – abu, biru keabu-abuan, atau kuning.

b. Urea

Urea termasuk pupuk nitrogen yang dulu banyak diimpor. Namun, kini urea sudah diekspor karena banyak dibuat didalam negeri. Urea dibuat dari gas amoniak dan gas asam arang. Persenyawaan kedua zat ini melahirkan pupuk urea dengan kandungan N sebanyak 46%.

c. *Chilispeter*

Pupuk ini merupakan hasil dari produk alam dan banyak ditemukan di daerah padang pasir utara Chili, pantai barat Amerika Selatan. Bahan mentahnya dimurnikan dan dihaluskan melalui proses mekanis. Kadar N

pupuk ini adalah 16% dan boron (B) sekitar 0,04%. Sifatnya mudah larut dalam air dan sangat higroskopis.

d. *Ammonium sulphat nitrate (ASN)*

Kadar N pupuk ini 26%. ASN diperdagangkan oleh Ruch Stickstoff A.G., Jerman dan merupakan garam rangkap dari amonium sulfat dan amonium nitrat. Bentuknya kristal berwarna kuning sampai kuning kemerahan. ASN sering mengeras dan tergolong pupuk yang sangat higroskopis, sangat mudah larut dalam air, dan reaksinya agak asam.

e. *Ammonium nitrate*

Pupuk ini berkadar N 35%, mudah diserap akar tanaman, mudah menarik air, tetapi mudah terbakar jika tercampur bahan organik. Reaksi fisiologisnya netral.

f. *Ammonium chloride*

Ammonium chloride merupakan pupuk dengan kandungan N 24%. Reaksi kimianya agak asam.

g. *Kalium ammonium nitrate*

Kalium ammonium nitrate merupakan pupuk nitrogen yang berkadar N 20,5%. Reaksi kimianya netral.

2.2 Nitrogen

Nitrogen (N) merupakan salah satu unsur hara utama dalam tanah yang sangat berperan dalam merangsang pertumbuhan dan memberi warna hijau pada daun. Kekurangan nitrogen dalam tanah menyebabkan pertumbuhan dan perkembangan tanaman terganggu dan hasil tanaman menurun karena pembentukan klorofil yang sangat penting untuk proses fotosintesis terganggu. Di tanah gambut, kadar N relatif tinggi, namun sebagian Nitrogen tersebut dalam bentuk Organik sehingga harus memerlukan proses mineralisasi untuk dapat digunakan tanaman.

Nitrogen dalam tanah berasal dari: (1) mineralisasi N dari bahan organik dan imobilisasinya, (2) fiksasi N dari udara oleh mikroorganisme (penambatan N_2 atmosfer oleh mikroorganisme secara simbiotik maupun non simbiotik), (3) melalui hujan dan bentuk presipitasi yang lain, dan (4) pemupukan (Sari, 2013).

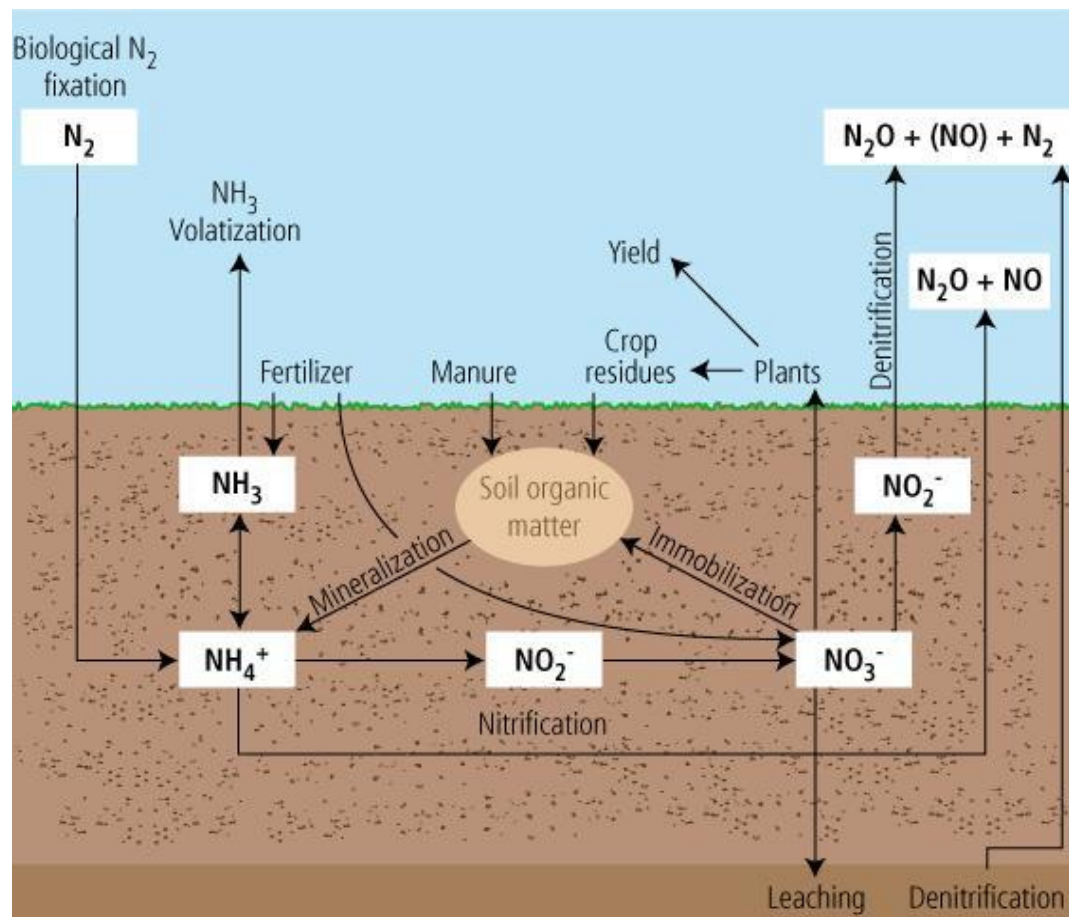


Sumber: Sari, 2013

Gambar 1. Gejala defisiensi Nitrogen pada tanaman

Nitrogen di dalam tanah terbagi dalam dua bentuk, yaitu untuk N-inorganik dan N-organik. Bentuk N-organik adalah bentuk yang terbanyak seperti asam-asam amino, protein, gula amino, senyawa kompleks yang sukar ditentukan, dan lain-lain. Bentuk N-inorganik seperti ion NO_3^- (nitrat), dan NH_4^+ (*ammonium*) merupakan bentuk tersedia bagi tanaman, serta nitrit (NO_2^-), oksida nitrous (N_2O), oksida nitrit (NO), dan gas N_2 akibat perombakan mikroba. Kadar nitrogen dalam tanah sangat bervariasi, tergantung pada pengelolaan dan penggunaan tanah tersebut. Kandungan nitrogen akan menurun seiring dengan kedalaman tanah.

Tanaman menyerap hara N tersedia dalam bentuk NO_3^- dan NH_4^+ dari pupuk (anorganik dan organik), udara melalui fiksasi dari bahan organik tanah. Pupuk N-anorganik yang diaplikasikan ke dalam tanah akan terurai menjadi NH_4^+ atau NO_3^- (bergantung pada jenis pupuk), sedangkan bahan organik (residu tanaman dan pupuk organik) setelah melalui proses mineralisasi akan menjadi NH_4^+ dan nitrifikasi NH_4^+ menjadi NO_3^- . Selain diserap tanaman, hara N dalam bentuk NH_4^+ dan NO_3^- sebagian akan hilang. NH_4^+ berubah menjadi NH_3 dan akan menguap, sedangkan NO_3^- sebagian mengalami pencucian dan denitrifikasi menjadi gas N_2O dan NO .



Sumber : Sari, 2013

Gambar 2. Siklus Nitrogen secara global

Adapun peranan N yang lain bagi tanaman adalah :

- Berperan dalam pertumbuhan vegetatif tanaman.
- Memberikan warna pada tanaman,
- Panjang umur tanaman
- Penggunaan karbohidrat.
- Dll.

Kekurangan salah satu atau beberapa unsur hara akan mengakibatkan pertumbuhan tanaman tidak sebagaimana mestinya yaitu ada kelainan atau penyimpangan-penyimpangan dan banyak pula tanaman yang mati muda yang sebelumnya tampak layu dan mengering. Tabel 1. berikut menunjukkan kandungan hara yang dibutuhkan oleh tanaman :

Nama unsur	Sumber garam	Kandungan
Nitrogen	Kalsium nitrat	15.5% N (1% NH ₄ -N)
	Kalium nitrat	13% N
	Amonium	33% N
Fosfor	Monokalium fosfat	21% P
Kalium	Kalium nitrat	37% K
	Monokalium fosfat	25% K
	Kalium sulfat	40% K
Magnesium	Magnesium sulfat	10% Mg
Kalsium	Kalsium nitrat	20% Ca
	Kalsium klorida	36% Ca
Sulfur	Magnesium sulfat	13% S
	Kalium sulfat	18% S
Besi	Fe-edta	6-14% Fe
	Fe-epta	-
Mangan	Mangan sulfat	24% Mn
Boron	Asam borat	18% B
	Sodium borat	11-14% B
Seng	Zinc sulfat	23% Zn
	Zinc edta	*%
Tembaga	Copper sulfat	25% Cu
	Copper edta	*%
Molibdenum	Amonium molibdat	48% Mo
	Sodium molibdat	39% Mo

Sumber : Sari, 2013

Adapun gejala yang ditimbulkan akibat dari kekurangan dan kelebihan unsure N bagi tanaman adalah sebagai berikut :

1. Efek kekurangan unsur N bagi Tanaman.

- Pertumbuhan kerdil,
- Warna daun menguning,
- Produksi menurun,
- Fase pertumbuhan terhenti, dan
- Kematian.

2. Efek dari kelebihan unsur N bagi tanaman.

- Kualitas buah menurun.
- Menyebabkan rasa pahit (seperti pada buah timun),
- Produksi menurun,
- Daun lebat dan pertumbuhan vegetatif yang cepat, dan
- Menyebabkan keracunan pada tanaman.

2.3 *Slow Release Fertilizer*

Slow release fertilizer adalah pupuk yang mengandung unsur hara, dalam suatu bentuk yang menyebabkan a) penundaan ketersediaannya beberapa saat setelah aplikasi sehingga akhirnya diserap tanaman, atau b) yang tersedia dalam waktu yang lebih lama dibandingkan “pupuk cepat tersedia” seperti pada amonium nitrat atau urea, amonium fosfat atau kalium klorida (Anonim, 1995).

Slow release merupakan tingkat pelepasan dari bahan kimia menjadi bentuk nutrisi yang tersedia bagi tanaman secara nyata dengan laju pelepasan lebih lambat. Pupuk lambat tersedia yang dibuat menggunakan campuran unsur hara nitrogen akan memberikan ketersediaan yang lambat dibandingkan dengan pupuk pada umumnya. Hasil ini diperoleh dikarenakan proses *coating* pupuk yang ada (nitrogen dan NPK) dengan sulfur atau dengan polimer (*semipermeable*) atau dengan formulasi khusus senyawa nitrogen. Proses pelepasan ini juga dipengaruhi oleh temperatur dan kelembaban tanah, karena

itu nitrogen akan tersedia seiring dengan pertumbuhan tanaman (Anonim, 2000).

Peningkatan efektifitas pupuk, menurut Leiwakabessy dan Sutandi (2004) dapat dilakukan beberapa cara, antara lain: (1) dengan senyawa pupuk berkelarutan rendah relatif tahan akan pelapukan, dengan jalan memberikan selaput atau membran, pencampuran pembungkus dengan matriks pupuk, dan mengecilkan ruang kontak tanah dengan memperbesar ukuran, (2) memberikan penghambat nitrifikasi atau penghambat urease seperti fenil fosfordiamida, disiandiamida, *N-serve*, dan *terrazole*.

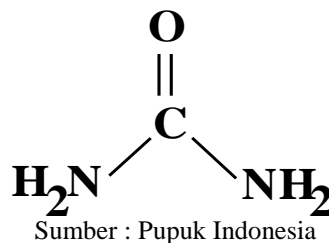
Ada beberapa kelebihan yang dimiliki SRF dibandingkan dengan pupuk kimia konvensional:

1. SRF dapat mengurangi inefisiensi penggunaan pupuk yang dipakai oleh petani. Saat ini efisiensi penyerapan pupuk oleh tanaman hanya sekitar 40%. Dengan menggunakan pupuk SRF dapat meningkatkan efisiensi penyerapan pupuk oleh tanaman menjadi 65-70%, sehingga terjadi peningkatan efisiensi 25-30%. Selain itu SRF juga diberikan dengan dosis 40 - 50% dari yang biasa diberikan oleh petani.
2. Aplikasi pemupukan SRF hanya satu kali dilakukan dalam satu musim tanam. Dibandingkan dengan urea prill yang diberikan 2-3 kali, maka pupuk SRF tersebut dapat menghemat biaya tenaga kerja.
3. Penggunaan zeolit dalam formula SRF dapat membantu meningkatkan kesuburan tanah, karena zeolit mempunyai kapasitas tukar kation (KTK) yang cukup tinggi. Tanah yang mempunyai KTK tinggi merupakan salah satu indikator tanah yang subur.
4. SRF merupakan pupuk ramah lingkungan. SRF dibuat dengan memformulasikan bahan pupuk kimia dengan metrik zeolit alam yang dibuat dalam bentuk granule dengan ukuran 3-5 mm dengan menggunakan binder yang mudah diurai oleh mikroorganisme (*biodegradable*). Tentunya pupuk SRF ini tidak akan berdampak negatif pada lingkungan karena semua bahan yang dipilih berasal dari alam.

2.4 Bahan *Slow Release Fertilizer*

2.4.1 Pupuk Urea

Urea ditemukan pertama kali oleh Roelle pada tahun 1773 dalam urine. Pembuatan urea dari amonia dan asam sianida untuk pertama kalinya ditemukan oleh F.Wohler pada tahun 1828. Disamping penggunaannya sebagai pupuk, urea juga digunakan sebagai tambahan makanan protein untuk hewan pemamah biak, juga dalam produksi melamin, pembuatan resin, plastik, adhesif, bahan pelapis, tekstil, dan resin perpindahan ion.



Gambar 3. Struktur molekul urea

Urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) merupakan pupuk nitrogen yang telah lama dan banyak digunakan untuk meningkatkan hasil produksi tanaman pangan. Efisiensi serapan pupuk N (urea) di daerah tropika oleh tanaman padi sawah relatif rendah 30-50%. Hal ini menunjukkan bahwa lebih dari 50% pupuk yang diberikan tidak dapat diambil oleh tanaman padi (Prasad dan De Datta, 1979). Efisiensi pupuk urea yang rendah tersebut disebabkan oleh kehilangan akibat denitrifikasi, pencucian, terbawa aliran permukaan dan volatilisasi.



Sumber : Pusri, 2013

Gambar 4. Pupuk Urea

Urea termasuk pupuk yang higroskopis (mudah menarik uap air) pada kelembaban 73%. Untuk dapat diserap oleh tanaman, nitrogen dalam urea harus dikonversi terlebih dahulu menjadi amonium (NH_4^+) dengan bantuan enzim urease melalui proses hidrolisis. Namun bila diberikan ke tanah, proses hidrolisis tersebut akan cepat sekali terjadi sehingga mudah menguap sebagai amoniak (Sari, 2013) Pemberian urea dengan disebar akan cepat terhidrolisis (dalam 2-4 hari) dan ini rentan terhadap kehilangan melalui volatilisasi.

Proses kehilangan N dapat berkurang dengan memodifikasi bentuk fisik dan kimia pupuk urea sehingga diharapkan dapat memperlambat proses hidrolisis. Pembuatan pupuk urea dalam bentuk ukuran butiran besar dapat meningkatkan ketersediaan pupuk sehingga dapat bertahan lebih lama dan banyak diserap tanaman serta lebih sedikit yang hilang dibandingkan dengan urea pril. Beberapa contoh bentuk baru dari urea antara lain; urea super granul, urea briket yang diaplikasikan dengan cara dibenamkan sedalam 15 cm dari lapisan atas (Prasad dan De Datta, 1979). Pupuk urea mengandung unsur hara sebagai berikut:

Tabel 2. Kandungan pada pupuk urea

Nama unsur	Kandungan
Nitrogen	46%
<i>Moisture</i>	0.50%
Kadar biuret	1%

Sumber : Pusri, 2013

Ciri-ciri pupuk Urea adalah:

- Mengandung Nitrogen (N) berkadar tinggi.
- Berbentuk butir-butir Kristal berwarna putih.
- Memiliki rumus kimia $\text{NH}_2 \text{CONH}_2$.
- Mudah larut dalam air dan sifatnya sangat mudah menghisap air (higroskopis).
- Mengandung unsur hara N sebesar 46%.
- Standar SNI 2801:2010

Ciri-ciri pupuk urea jika dibandingkan dengan pupuk ZA dapat dilihat pada Tabel 3. berikut:

Tabel 3. Ciri-ciri Pupuk Urea Dibandingkan dengan Pupuk ZA

Sifat	Jenis pupuk	
	Urea	za
Kadar N (%)	42-46	21
Hara lain (%)		24% S
Kelarutan dalam air (g/l)	1030	750
Reaksi	agak masam	masam
Higroskopisitas	tinggi	kurang
Pencucian/penguapan	tinggi	sedang
Ketersediaan	mudah	mudah
Dosis standar (kg/ph/th)	2.75	4.5

Sumber : Nainggolan, 2010

Unsur hara Nitrogen dikandung dalam pupuk urea sangat besar kegunaannya bagi tanaman untuk pertumbuhan dan perkembangan, diantaranya :

- Membuat daun tanaman lebih hijau segar dan banyak mengandung butir hijau daun (*chlorophyl*) yang mempunyai peranan sangat penting dalam proses fotosintesa.
- Mempercepat pertumbuhan tanaman (tinggi, jumlah anakan, cabang dan lain-lain).
- Menambah kandungan protein tanaman
- Dapat dipakai untuk semua jenis tanaman baik tanaman pangan, hortikultura, tanaman perkebunan, usaha peternakan dan usaha perikanan.
- Dengan pemupukan yang tepat & benar (berimbang) secara teratur, tanaman akan tumbuh segar, sehat dan memberikan hasil yang berlipat ganda dan tidak merusak struktur tanah.

Dalam rangka pengamanan dan menghindari penyalahgunaan oleh pihak yang tidak bertanggung jawab untuk penyaluran pupuk bersubsidi, maka dilakukan perubahan pupuk urea berwarna putih menjadi pupuk urea berwarna pink (merah muda). Pupuk urea pink tidak mengubah komposisi dan kandungannya, pupuk urea pink tetap aman gunakan, ramah lingkungan dan tidak meracuni tanaman. Adapun bahan pewarna yang digunakan terbuat dari bahan kimia organik yang tidak berbahaya bagi tanaman karena larut dalam air.

Adapun keuntungan atau kemudahan dalam penggunaan urea pril ini antara lain sebagai berikut :

1. Urea pril sudah dikenal luas dikalangan petani dengan tingkat kepercayaan tinggi sehingga dijadikan prioritas utama dalam pemupukan.
2. Urea pril mudah diperoleh diberbagai tempat seperti KUD, pengencer pupuk, atau kios kelompok tani
3. Harganya cukup murah sehingga terjangkau oleh daya beli petani.
4. Urea pril dapat dibeli dalam berbagai ukuran sesuai kemasan kebutuhan.
5. Penggunaannya mudah, bisa disebar langsung atau dilarutkan terlebih dahulu.
6. Kandungan hara nitrogennya cukup tinggi, yaitu 46%.
7. Urea pril dapat dimanfaatkan untuk penggunaan selain pemupukan tanaman, yaitu pemupukan tambak, campuran ransum ternak, campuran pembuatan lem pada industri kayu, serta campuran bahan pengolahan kain pada industri sandang.

Disamping kelebihan atau kemudahan yang disandang oleh urea pril, terdapat juga kekurangan atau kelemahannya. Kelemahan ini umumnya belum banyak diketahui atau disadari oleh petani. Akibatnya, mereka pun tidak tahu kalau sebenarnya mereka sudah mengalami kerugian secara ekonomis. Adapun kelemahan dari urea pril sebagai berikut :

1. Oleh karena sifatnya mudah menyerap air dari udara (higroskopis) maka pupuk ini mudah basah atau hancur.

2. Bila sudah berubah menjadi basah (mencair) yang berarti kandungan nitrogennya sudah terlepas maka pupuk dapat dikatakan sudah rusak.
3. Urea pril memiliki butiran yang cukup kecil yang berarti mempunyai bidang permukaan luas, akan lebih cepat mengalami pelarutan, penguapan, dan pencucian unsur N dibanding jenis lain.
4. Urea pril mudah menguap, larut, dan tercuci sehingga hanya 30 – 50% saja yang dimanfaatkan oleh tanaman.

2.4.2 Asam Humat

Menurut Detmer (1871) dalam Orlov (1985), asam humat adalah “massa hitam berkilau dengan suatu pecahan berkilau yang menyerupai kubah pecah”. Sementara menurut Schubler menyatakan bahwa dalam keadaan kering asam humat “berubah menjadi tidak beraturan, berupa potongan-potongan kecil dengan pecahan berkilau dan berwarna hitam berkilau”. Kerapatan asam humat dalam keadaan rata-rata mendekati 1.6 g/cm³. Dengan rata-rata nilai kerapatan 1.6 g/cm³, asam humat dapat direkomendasikan untuk penggunaan di lapangan sesuai dengan teori yang dipelajari. Kerapatan asam humat cenderung meningkat seiring dengan meningkatnya derajat dekomposisi (Orlov, 1985).



Gambar 5. Asam humat dalam gelas kimia 200 ml

Senyawa humat mengandung asam humat, asam fulvat, humin, dan asam himatomelanat, yang dapat diekstrak dengan cara berbeda (Tan, 1982). Asam humat dan fulvat merupakan senyawa utama dalam bahan organik tanah, karena konsentrasinya di dalam tanah paling tinggi dibandingkan asam-asam organik yang belum terhumuskan. Bahan humat merupakan bahan makromolekul polielektrolit yang memiliki gugus fungsional seperti $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ fenolat maupun $-\text{OH}$ alkoholat sehingga bahan humat memiliki peluang untuk membentuk kompleks dengan ion logam karena gugus ini dapat mengalami deprotonasi pada pH yang relatif tinggi (Alimin dkk, 2005).

Senyawa humat tidak hanya terdapat di dalam tanah, tetapi juga terdapat di dalam batuan, endapan sedimen sungai, laut, dan danau. Berdasarkan hal tersebut senyawa humat diklasifikasikan ke dalam 5 tipe (Tan, 2003), yaitu :

1. Senyawa humat yang berasal dari *Terrestrial* atau tanah, dibedakan berdasarkan asal dari bahan organiknya; kayu daun jarum (*softwood*), kayu daun lebar (*hardwood*), rumput dan bambu.
2. Senyawa humat dari *aquatic*, merupakan senyawa humat yang berasal dari endapan sungai, laut dan danau, yang materialnya dapat berasal dari luar maupun dalam cekungan. Jika bahannya berasal dari luar cekungan, maka komposisi senyawa humatnya mirip dengan *terrestrial*.
3. Senyawa humat dari gambut atau endapan rawa.
4. Senyawa humat dari endapan geologi, berupa batubara dan serpih (*shale*)
5. Senyawa humat dari *Anthropogenic*; senyawa humat yang berasal dari aktivitas pertanian, industri, ternak, unggas dan sisa pembuangan (sampah).

Tabel 4. Komposisi asam humat

Elemen	Asam humat (%)
C	50-60
O	30-35
H	4-6
N	2-6
S	0-2

Sumber : Nainggolan, 2010

Asam humat merupakan bahan aktif yang diekstrak dari bahan organik. Asam humat memiliki kapasitas tukar kation (KTK) sangat tinggi (lebih dari 200 meq/100g) sehingga dapat digunakan sebagai bahan urea-zeolit-asamhumat dengan cara diselimutkan pada urea (Suwardi dan Darmawan, 2009). Unsur atau penyusun utama asam humat ialah karbon. Kandungan karbon yang dimiliki asam humat berfluktuasi pada kisaran 56-62%. Sementara kandungan hidrogen dan nitrogen berturut-turut berada pada kisaran 2-5.5% dan 2-8% menurut Orlov (1985) dalam Orlov (1992). Data lain menunjukkan kandungan karbon asam humat berkisar antara 41-57% (Tan, 1992). Asam humat tidak hanya mengandung C, N, H, dan O tapi juga terdapat sulfur dan fosfor. Asam humat juga mengandung unit aromatik dengan ikatan asam amino (organik N), peptida, asam alipatik dan bahan campuran lain yang tipe dan jumlahnya akan tergantung kepada jenis tanah dan tanaman (Orlov, 1985). Menurut Eggertz (1888) dalam Orlov (1985), di dalam asam humat terdapat 0.6-1.1% sulfur dan 0.2-3.7% P. Dalam hal ini Eggertz juga menemukan bahwa asam humat mengandung 5.6% aluminium, 0.05-0.15% sodium, lebih dari 0.6% potasium dan sedikit magnesium dan Mn.

Berdasarkan tingginya karbon yang terdapat dalam asam humat, asam humat dikelompokkan ke dalam kelas *carbonized (carbon-rich) compounds*. Banyak bagian residu tanaman mengandung karbon tidak kurang dari asam

humat, tetapi adakalanya kurang dari asam humat. Misalnya lignin mengandung 65% C dan lipid sekitar 72%. Pada saat yang sama karbohidrat relatif miskin karbon dan kaya akan oksigen, dimana glukosa mengandung karbon mendekati 40%. Jadi dalam komposisi elemen, asam humat menempati posisi menengah antara lignin dan karbohidrat, sementara asam fulvat mendekati kandungan elemen yang dimiliki karbohidrat dan protein (Orlov, 1992).

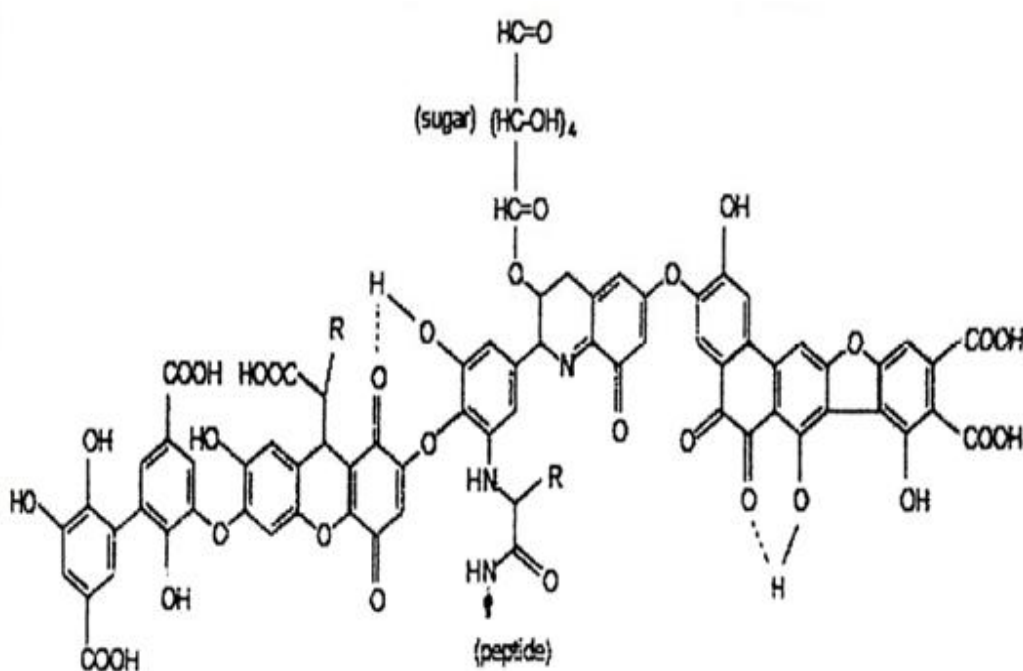
Asam humat adalah zat organik yang memiliki struktur molekul kompleks dengan berat molekul tinggi (makromolekul) atau dapat disebut sebagai polimer organik yang mengandung gugus aktif. Di alam, asam humat terbentuk melalui proses fisika, kimia, dan biologi dari bahan-bahan yang berasal dari tumbuhan maupun hewan, yang disebut proses humifikasi. Oleh karena struktur asam humat terdiri dari campuran senyawa organik alifatik dan aromatik (diantaranya ditunjukkan dengan adanya gugus aktif asam karboksilat dan quinoid), maka asam humat memiliki kemampuan untuk menstimulasi dan mengaktifkan proses biologi dan fisiologi pada organisme hidup dalam tanah. Ciri fisik asam humat yaitu merupakan fraksi humat yang larut dalam alkali, namun tidak larut (mengendap) dalam asam dan alkohol (Tan, 1992).

Gugus fungsional asam humat :

1. Asam humat merupakan bahan makromolekul polielektrolit yang memiliki gugus fungsional seperti $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ fenolat maupun $-\text{OH}$ alkoholat sehingga asam humat memiliki peluang untuk membentuk kompleks dengan ion logam karena gugus ini dapat mengalami deprotonasi pada pH yang relatif tinggi menghasilkan gugus COO^-
2. Deprotonasi gugus-gugus fungsional asam humat akan menurunkan kemampuan pembentukan ikatan hidrogen, baik antar molekul maupun sesama molekul dan meningkatkan jumlah muatan negatif gugus fungsional asam humat, sehingga akan meningkatkan gaya tolak menolak antar gugus dalam molekul asam humat.

3. Kedua pengaruh tersebut akan menyebabkan permukaan partikel-partikel koloid asam humat bermuatan negatif dan menjadi lebih terbuka serta berbentuk linear dengan meningkatnya pH.
4. Dalam larutan (pH 3,5 - 9), asam humat membentuk sistem koloid polielektrolit linear yang bersifat fleksibel, sedangkan pada pH rendah asam humat berbentuk kaku (*rigid*) dan cenderung teragregasi membentuk suatu padatan makromolekul melalui ikatan hidrogen.
5. Dengan meningkatnya pH akan menyebabkan ikatan hidrogen semakin lemah sehingga agregat akan terpisah satu sama lain.
6. Keadaan tersebut dipengaruhi oleh disosiasi gugus fungsional yang bersifat asam pada asam humat seperti -COOH.
7. Umumnya gugus -COOH terdisosiasi pada pH sekitar 4-5, sedangkan gugus -OH fenolat atau -OH alkoholat terdisosiasi pada pH sekitar 8-10
8. pada pH yang relatif tinggi (konsentrasi H^+ rendah) akan meningkatkan konsentrasi -COO- yang dapat berfungsi sebagai ligan pada asam humat.
9. Walaupun pada pH yang relatif rendah, asam humat cenderung tidak berinteraksi dengan ion logam, akan tetapi sebagai padatan polielektrolit, asam humat memiliki kemampuan untuk mengadsorpsi logam. Asam humat dengan ion logam dapat mengalami presipitasi. Tingkat flokulasi yang terjadi bergantung pada pH, sifat-sifat gugus fungsional pada asam humat yang dapat bertindak sebagai ligan dan sifat ion logam.
10. Fraksi humat mempunyai muatan negatif yang berasal dari disosiasi ion H dari berbagai gugus fungsional, yang menyebabkan fraksi humat mempunyai kapasitas tukar kation (KTK) sangat tinggi. Dengan demikian fraksi humat mampu meningkatkan kemampuan tanah dalam mengikat, menjerap dan mempertukarkan kation, serta membentuk senyawa kompleks dengan logam berat dan lempung

11. Interaksi antara bahan humit dengan fraksi anorganik tanah dapat dinyatakan sebagai reaksi: pertukaran ion, jerapan pada permukaan (*adsorption on surface*), dan pembentukan kompleks/kelat (*complexation/chelation*).
12. Pembentukan kompleks, terjadi karena penggabungan kation dengan ligan terjadi lewat suatu ikatan koordinasi/pemakaian pasangan elektron bersama (*electron pair sharing*),
13. Pada pembentukan kelat (intrakompleks) penggabungannya lewat ikatan ion bagian, dan dalam hal ini satu ligan mengikat ion-ion logam dengan lebih dari satu gugus fungsi donor.



Gambar 6. Model struktur asam humat berdasarkan Stevenson (1982)

Beberapa sifat penting lain dari asam humat yang berhubungan dengan peranannya dalam memperbaiki kondisi tanah dan pertumbuhan tanaman adalah :

1. Kapasitas Tukar Kation (*Cation Exchange Capacity*) yang tinggi,
2. Memiliki kemampuan mengikat air (*Water Holding Capacity*) yang besar,

3. Memiliki sifat absorpsi
4. Sebagai zat pengompleks (*Chelating/Complexing Agent*)
5. kemampuan untuk mengikat (fiksasi) polutan dalam tanah.

Selain memiliki sifat penting, asam humat juga memiliki manfaat yang penting bagi tanah dan pertumbuhan tanaman, yaitu :

1. Memiliki kapasitas tukar kation yang tinggi. Peningkatan tersebut menambah kemampuan tanah untuk menahan unsur-unsur hara. Asam humat membentuk kompleks dengan unsur mikro sehingga melindungi unsur tersebut dari pencucian oleh air hujan.
2. Berkemampuan mengikat dan mengendapkan polutan seperti logam berat di dalam tanah sehingga mengurangi kadar racun tanah.
3. Memiliki kemampuan penyerapan air sekitar 80-90% sehingga mengurangi resiko erosi pada tanah dan meningkatkan kemampuan tanah menahan air.
4. Meningkatkan masukan (*uptake*) *nutrient* melalui konversi hara menjadi bentuk ketersediaan.
5. Meningkatkan permeabilitas membran tanaman.
6. Mengikat dan mengatur pelepasan hara sesuai kebutuhan tanaman sehingga meningkatkan efisiensi pemupukan.
7. Memperbaiki struktur tanah secara fisik maupun kimia sehingga terbentuk tanah yang lebih gembur, berstruktur remah dan lebih ringan. Keasaman tanah juga dapat dikurangi, terutama tanah yang mengandung aluminium karena asam humat mengikat aluminium sebagai senyawa kompleks yang sulit larut dalam air sehingga tidak dapat terhidrolisis.
8. Menstimulasi aktifitas mikrobiologi tanah sehingga meningkatkan pertumbuhan akar tanaman. Meningkatkan aerasi tanah akibat dari bertambahnya pori tanah dari pembentukan agregat.
9. Menciptakan situasi tanah yang kondusif untuk menstimulasi perkembangan mikroorganisme tanah yang berfungsi dalam proses dekomposisi yang menghasilkan humus (humifikasi).

2.5 Analisa Ammonium dengan Metode Kjeldahl

Metode ini ditemukan oleh ahli kimia berkebangsaan Denmark bernama Johan Kjeldahl di abad 19. Pada awal mulanya Johan Kjeldahl yang bekerja di industri bir ini tidak puas dengan metode yang sudah ada untuk menghitung kadar nitrogen sehingga mengembangkan metoda sendiri.

Metode ini masih dipakai secara luas hingga saat ini di berbagai bidang industri dan diakui secara resmi oleh badan-badan standar internasional seperti AOAC, EPA, DIN dan ISO. Bidang industri yang biasa memakai metode ini antara lain :

1. Makanan (susu, daging, sereal, dll)
2. Pakan ternak
3. Pupuk dan analisa tanah
4. Pengolahan limbah
5. Pelumas, fuel oil
6. Karet dan Plastik

Pada dasarnya metode Kjeldahl dibagi dalam beberapa langkah sbb. :



Gambar 7. Langkah analisa metode Kjeldahl

1. Preparasi sampel

Tujuan preparasi sample adalah untuk mengkondisikan sample sehingga siap untuk dilakukan langkah selanjutnya yaitu digestion.

2. Destruksi

Sampel dimasukkan ke dalam masing-masing labu Kjeldahl dan ditambahkan K_2SO_4 dan $CuSO_4$ yang berfungsi sebagai katalisator yang mempercepat reaksi. Kemudian labu Kjeldahl dibawa ke lemari asam untuk ditambahkan H_2SO_4 pekat 12 ml yang bertujuan untuk mendestruksi protein menjadi unsur-unsurnya. Penambahan dilakukan di lemari asam

untuk menghindari unsur S di dalam protein terurai menjadi SO_2 yang sangat berbahaya. Selain itu, juga ditambahkan batu didih yang berguna untuk mencegah letupan yang dihasilkan saat pemanasan. Selanjutnya dimasukkan ke dalam alat destruksi dan dipanaskan pada suhu 350°C selama 2 jam sampai cairan jernih. Kemudian didinginkan di lemari asam dan ditambahkan akuades 25 ml di luar lemari asam. Akan terjadi reaksi yang menghasilkan panas pada labu Kjedahl. Oleh karena itu, ditunggu sampai dingin. Tujuan dari langkah ini adalah untuk melepaskan ikatan Nitrogen dalam protein menjadi *ammonium* sulfat.

3. Distilasi

Pada dasarnya tujuan distilasi adalah memisahkan zat yang diinginkan, yaitu dengan memecah ammonium sulfat menjadi *ammonium* dengan tambahan NaOH. Fungsi NaOH disini adalah untuk memberikan suasana basa karena reaksi tidak dapat berlangsung secara optimal dalam keadaan asam. Amonia yang dihasilkan dari pemecahan ammonium sulfat akan diuapkan kemudian untuk mencegah ammonia menguap kembali karena bersifat volatil ditangkap oleh larutan asam borat (H_3BO_3).

4. Titrasi

Penentuan kadar *ammonium* dapat dilakukan dengan cara titrasi asam basa. dilakukan titrasi pada sample dan blanko dengan menggunakan larutan HCl 0,1 N.

5. Kalkulasi

Langkah terakhir adalah penghitungan kadar *Ammonium* dari hasil titrasi.

Adapun rumus penghitungannya adalah sebagai berikut :

$$\text{NH}_4^+ = \frac{V \text{ titrasi sampel} - V \text{ titrasi blanko} \times 18,008 \times 0,1 \text{ N}}{\text{mg sampel}} \times 100\%$$