

ASAM HUMAT SEBAGAI AMELIORAN DAN PUPUK

Edisi 3

Wanti Mindari,
Purnomo Edi Sassongko,
Syekhfani



Universitas Pembangunan Nasional "Veteran" Jawa Timur

2022





ASAM HUMAT SEBAGAI AMELIORAN DAN PUPUK

Edisi 3

Wanti Mindari,
Purnomo Edi Sassongko,
Syekhfani

Universitas pembangunan Nasional“Veteran” Jawa Timur

2022

ASAM HUMAT

SEBAGAI AMELIORAN DAN PUPUK

Edisi 3

Penulis

Wanti Mindari,
Purnomo Edi Sassongko,
Syekhfani

Penerbit

UPN “Veteran” Jawa Timur
Jl. Ranya Rungkut Madya Gunung Anyar Surabaya, 60294
Telp. 031 8706369, Fax : 8706372

Cetakan pertama, Januari 2022
17,6 x 25 cm, 83 halaman
ISBN : 978-602-9372-38-08

KATA PENGANTAR

Kami panjatkan puji syukur ke hadirat Tuhan Yang Maha Esa atas selesainya penulisan buku ajar Asam humat : Ekstraksi dan Isolasi, serta perannya bagi kesuburan tanah (seri Kesuburan tanah). Buku ini merupakan edisi ke 2 dari buku edisi pertama yang dibuat tahun 2014. Penulisan buku ini bertujuan untuk membantu mahasiswa dan pembaca yang berminat mempelajari pembenah tanah. Asam humat merupakan turunan bahan organik yang berfungsi membantu menyediakan nutrisi dan air bagi tanaman. Pencampurana asam humat dan pupuk anorganik bisa menambah ketersediaan pupuk dan mengurangi kebutuhan pupuk. Terbatasnya jenis dan jumlah asam humat, mendorong penulis untuk memuwutkan buku ini agar bisa dimanfaatkan oleh pengguna. Buku ini dilengkapi dengan berbagai cara ekstraksi asam humat dari beberapa narasumber agar bisa dipilih yang sesuai dengan kemampuan peralatan masing masing. Manfaat asam humat bagi pertanian (tanah dan tanaman) akan diulas panjang lebar dan dengan contoh contoh kasus di lapang.

Di akhir kata, semoga buku ini bermanfaat bagi pengguna dan pembaca akan faham cara memperoleh asam humat dan perannya bagi pertanian.

Surabaya, Mei 2020

Penulis

DAFTAR ISI

Kata Pengantar	i
Daftar Isi	ii
Daftar Tabel	iv
Daftar Gambar	v
BAB I	
Pendahuluan	1
1.1. Latar Belakang	1
1.2. Tujuan	3
1.3. Soal Latihan	3
BAB II	
Bahan Humat dan Asam humat (AH)	4
2.1. Pendahuluan	4
2.2. Karakteristik Asam Humat	4
2.3. Klasifikasi Asam Humat	6
2.4. Struktur Asam Humat	7
2.5. Kombinasi Asam Humat dan Mineral	8
2.6. Sumber Asam Humat	9
2.6.1 Leonardite	9
2.6.2 Lingkungan	11
2.6.3 Blotong dan bahan organik lainnya	11
2.7. Latihan Soal	12

BAB III

Esktraksi dan Isolasi Bahan Humat.....13

3.1.	Protokol Ekstraksi	13
3.2.	Metode Ekstraksi.....	17
3.2.1.	Metode Bruckert (1979).....	17
3.2.2.	Metode Schnitzer.....	18
3.2.3.	Metode Dabin (1976).....	19
3.2.4.	Nègre et al. (1976).....	20
3.2.5.	Thomann (1963).....	20
3.2.6.	Metode IHSS”.....	20
3.3.	Peralatan.....	22
3.4.	Hasil.....	22
3.5.	Penghitungan / Pengukuran Ekstrak.....	24
3.6.	Pemurnian Bahan Humat.....	29
3.7.	Metode Ekstraksi Alternatif	33
3.8.	Latihan Soal	38

BAB IV

Peran Humat pada Kesuburan Tanah..... 39

4.1.	Manfaat AH untuk Fisik tanah.....	39
4.2.	Manfaat Asam Humat bagi Biologi Tanah.....	40
4.3.	Manfaat Asam Humat bagi Ekologi.....	41

4.4.	Manfaat Asam Humat bagi Ekonomi	41
4.5.	Peran asam Humat pada Ciri Fisik-Kimia Tanah.....	42
4.6.	Peran Asam Humat Sebagai Buffer Tanah	47
4.7.	Latihan Soal.....	52
BAB V		
Limbah Ternak, Pupuk, dan Pembenh Tanah		
Berbasis Asam Humat		
6.1.	Limbah Ternak.....	53
6.2.	Pemanfaatan Limbah untuk Pupuk Organik	54
6.3.	Pemanfaatan Bahan Organik untuk Pembenh Tanah	55
6.4.	Ekstraksi Asam Humat.....	56
6.5.	Pupuk NPK- Humat	60
6.6.	Aplikasi Humat ke Tanah Berpasir untuk Singkong	61
6.7.	Aplikasi Humat ke Tanah Berpasir untuk Tanaman Kacang Tanah dan Sayuran	63
6.7.1.	Dampak Positif	64
6.7.1.	Dampak Negatif	65
BAB V		
Kesimpulan		
Ucapan Terimakasih		
Daftar Pustaka		

DAFTAR TABEL

Tabel 1. Kandungan asam Humat dan fulvat dari macam-macam bahan	9
Tabel 2. Skema isolasi substansi humik tanahl [Stevenson (1994)]	14
Tabel 3. Bahan dan prosedur ekstraksi	22
Tabel 4. Reagen dan prosedur kerja	24
Tabel 5. Beda reaksi redoks dan garam mohr	28
Tabel 6. Kandungan C-organik bahan baku, asam humat, dan % asam humat.	34
Tabel 7. Nilai C-organic, E4/E6, EC, dan KTK asam humat	36
Table 8. Korelasi antar karekaterisitik asam humat	37
Tabel 9. Anova karakteristik tanah dan pertumbuhan tanaman disebabkan oleh aplikasi asam humat	45
Table 10. Rata-rata pertumbuhan tanaman setelah apliaksi asam humat dari berbagai sumber BO	46
Tabel 11. Pengaruh Dosis asam humat terhadap pertumbuhan padi	47
Tabel 12. Komposisi granul buffer tanah	50
Tabel 13. Ciri kimia buffer setelah penambahan bahan aditif pada campuran AH-kompos-liat-mineral	51
Tabel 14. Hasil berat kering biomasa jagung 35 HST, kandungan klorofil, basa-basa, pH , EC dan C-organik tanah setelah penambahan bahan aditif pada buffer	52
Tabel 15. Rata-rata Tinggi Tanaman Singkong 75 HST setelah pemberian pupuk	62
Tabel 16. Anova hasil produksi sayuran dan kacang tanah	63

DAFTAR GAMBAR

Gambar 1. Klasifikasi dan ciri kimia group substansi humik (Stevenson dan Elliott 1989)	5
Gambar 2. Model struktur asam Humat dan asam fulvat seperti yang diusulkan Stevenson (1982) and Buffle.(1977).	7
Gambar 3. Suatu hipotetik model struktur substansi humic berikatan dengan matrix mineral liat dalam macam-macam group fungsional.	8
Gambar 4. Pemeriksaan batubara di situs strip penambangan lignit Garzweiler II, Jerman (atas), dan Texas (bawah).	10
Gambar 5. SEM images of Leonardite (a) 3500X and (b) 15000X	10
Gambar 6. Molekul AH teroksidasi (tanda bintang).	15
Gambar 7. Leonardite dijenuhi dengan potassium.	16
Gambar 8. Jerapan atau tarikan elektrostatis oleh asam humat (atas), reaksi kompleks atau khelat (tengah), dan jembatan air atau koadsorpsi (bawah). M^{n+} = kation dengan muatan $n+$, dan R = sisa molekul asam humat	44
Gambar 9. Kompleks pembentukan khelat antara liat dan asam humat (kiri) dan kation, logam, atau koloid (kanan).	44
Gambar 10. Adsorpsi air dan kation oleh asam humat untuk pertukaran nutrisi mikro	45
Gambar 11. Pemisahan lempeng liat akibat penambahan humat a) Struktur lempeng liat dengan Na sedikit, b) Garam berlebih menyebabkan lembar liat menarik satu sama lain, menetralkan muatan negatif (-), lempeng bergerak lebih dekat bersama – sama, c) Bergabungnya muatan positif (+) tepi liat dengan muatan (-) permukaan datar lain, membentuk struktur tiga dimensi yang ketat akibat kandungan liat tinggi	45

Gambar 12. Kotoran ternak sapi	53
Gambar 13. Pengomposan limbah ternak.....	55
Gambar 14. Pembuatan pembenah tanah dari kompos	56
Gambar 15. Modifikasi ekstraksi asam humat.....	57
Gambar 16. Bahan pupuk dan alat ekastraksi humat	58
Gambar 17. Proses Ekstraksi limbah ternak sapi: pengayakan kotoran, penimbangan, pencampuran, penyaringan	59
Gambar 18. Hasil ekstraksi humat pada limbah sapi	59
Gambar 19. Asam humat dan fulvat cair.....	60
Gambar 20. Bahan baku pembuatan pupuk NPK 20-10-10.....	60
Gambar 21. Pembuatan NPK 20-10-10 –mikro-humat	61
Gambar 22. Pemberian Pupuk dan humat pada tanah berpasir untuk singkong	61
Gambar 23. Aplikasi pupuk humat dan anorganik untuk Pertumbuhan Singkong.....	62
Gambar 24. Aplikasi pupuk NPKhumat untuk Pertumbuhan tanaman kacang tanah	63



Asam Humat
Sebagai Amelioran dan Pupuk



BAB I

PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

Kerancuan antara bahan organik, humus, pupuk organik, dan humat membawa penulis untuk lebih mendalaminya. Bahan organik tanah menjadi suatu campuran komponen bahan organik nondekomposisi dan dekomposisi, atau liat menjadi suatu kumpulan bermacam-macam mineral lempung, sehingga susunan bahan humat terdiri dari beragam substansi humat, misalnya, asam humat, asam hymatomelanic, asam fulvat, dan humin.

Humus adalah turunan bahan organik yang telah lapuk lanjut dalam jangka waktu ratusan tahun. Manfaat humus bagi bidang pertanian telah diyakini meningkatkan kesuburan tanah dan secara tidak langsung meningkatkan pertumbuhan tanaman. Di literatur Jerman dan Rusia, bahan humat disebut asam humus atau 'humussaure', fraksi yang diasumsikan di masa lalu menjadi humus tanah.

Sejak awal definisi yang tepat dari bahan humat telah hilang dan akhir-akhir ini istilah telah dibuat oleh sejumlah ilmuwan untuk masa datang dengan definisi yang lebih tepat dari humat. Namun demikian, banyak ahli dalam ilmu asam humat cenderung menempel nama BOT, meskipun menurut makna yang tepat dari bahan organik tanah, fraksi yang disebut litter dan / atau fraksi organik nondecomposed disertakan. Sekarang, humus didefinisikan sebagai campuran bahan organik nonhumifikasi dan humifikasi. Fraksi humifikasi diidentifikasi oleh Christman dan Gjessing (1983) sebagai bahan humat, yaitu koloid organik berwarna gelap berat molekul tinggi.

Mempertimbangkan humus setara dengan bahan humat adalah sangat umum di masa lalu dan bahkan sekarang istilah humus dan bahan humat atau zat humat bergantian. Kumada (1987) menambah kebingungan

dengan menggunakan istilah sinonim bahan organik tanah (BOT) dan humus dalam bukunya, sedangkan Schnitzer's (2000), menyatakan bahwa bahan organik tanah (BOT) untuk zat humat, membuat masalah lebih buruk. Zat humat membuat sebagian besar fraksi humus dan nonhumifikasi biasanya hadir dalam jumlah yang relatif kecil (Tan, 1998; Stevenson, 1994).

Senyawa humat adalah senyawa kimia yang paling aktif dalam tanah, dengan muatan elektrik dan kapasitas pertukaran melebihi mineral liat. Mereka adalah produk dasar baru di tanah disintesis dari senyawa nonhumified yang dilepaskan selama dekomposisi residu tanaman dan hewan tanpa atau dengan bantuan mikroorganisme. Seperti liat tanah, zat humat adalah konstituen bangunan tanah, dan proses pembentukannya disebut humifikasi.

Pupuk organik disebut juga pupuk alternatif yang bisa dibuat dari berbagai sumber bahan organik baik dari turunan tanaman atau hewan. Oleh karena kandungan nutrisi bahan organik rendah, rata-rata 2-4 % sehingga jika dijadikan pupuk organik, hanya sedikit menyumbangkan nutrisi dalam tanah untuk tanaman. Perannya lebih banyak ke perbaikan kesuburan tanah melalui jerapan koloid organik terhadap nutrisi terlarut atau tersedia sehingga tidak mudah hilang, menjerap air agar tersedia lebih banyak, dan memfiksasi liat agar agregasai tanah menjadi lebih baik, menjerap kelebihan gara atau asam agar tidak mengganggu ketersediaan hara lainnya, atau menjerap mikroba yang ditambahkan ke tanah.

Meringkas dari atas, mungkin benar untuk menyatakan bahwa humat materi sebagai definisi sekarang adalah campuran amorf, zat polydispersi dengan warna kuning ke coklat-hitam. Zat humat adalah hidrofilik, asam, dan tinggi berat molekul, mulai dari beberapa ratusan hingga ribuan unit atom atau dalton. Mereka berasal dari fraksi organik yang membusuk oleh formasi baru' disebut humifikasi, dan biasanya diperoleh dari tanah dengan prosedur ekstraksi, fraksinasi dan isolasi dengan larutan basa dan asam. Beberapa ahli menyuarakan struktur molekul zat humat menjadi senyawa nyata dengan komposisi pasti Seperti yang ditunjukkan oleh Hayes et al. (1989).

1.2. Tujuan

Tujuan penulisan modul ini untuk mengkaji asam humat baik dari segi sumber bahan baku, teknik ekstraksi, dan isolasi serta fraksionasinya serta dampak aplikasinya pada tanah, khususnya tanah salin dan tanaman, utamanya padi dan jagung.

Buku seri ini merupakan bagian dari materi kuliah kesuburan tanah, khususnya sub bab pupuk dan pembenah tanah, lebih spesifik lagi pembenah tanah organik.

1.3. Soal Latihan

Jawab dengan singkat dan jelas!

1. Apa perbedaan pupuk, pembenah tanah, kompos, dan bahan organik.
2. Apa perbedaan bahan organik dan bahan organik tanah
3. Apa yang dimaksud dengan asam humat





BAB II

BAHAN HUMAT DAN ASAM HUMAT (AH)

2.1. Pendahuluan

Zat humat adalah senyawa alami yang menunjukkan karakteristik spesifik yang dapat diukur dan yang dapat dibedakan secara jelas dari senyawa organik tanah lainnya, misalnya asam asetat. Stevenson (1994) memandang zat humat sebagai komponen tanah khas, berbeda dari biopolimer tanaman dan mikroorganisme. Zat humat dapat ditempatkan ke dalam kategori kimia yang berbeda dari karbohidrat, protein, asam amino, dan sisa zat nonhumifikasi, memiliki komposisi kimia pasti. Struktur molekul zat humat terdiri dari dua monomer, yang memperkuat pendapat Ziechmann (1994).

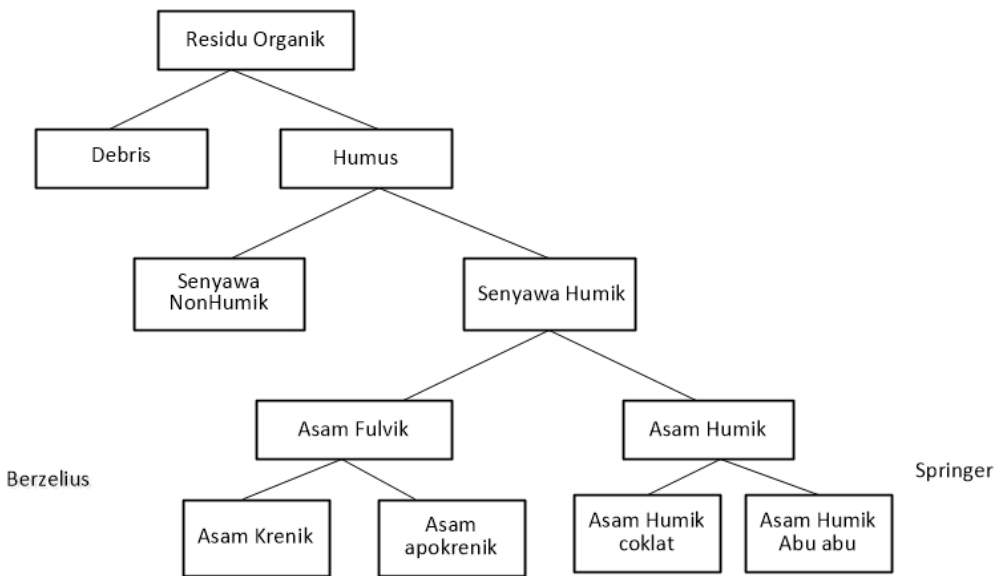
Bahan humat adalah molekul yang sangat besar terdiri dari campuran organik yang rumit yang berikatan bersama secara acak, menghasilkan bahan yang sangat kompleks, mempunyai kelimpahan group karboksil dan sedikit group fenol, yang mengkontribusi pertukaran ion. Mereka mempunyai ciri hidrofobik and hidrofilik dan dapat mengikat permukaan mineral tanah. Substansi Humik sebagai bagian dari humus- bahan organik tanah dan memainkan peran penting dalam kesuburan tanah (sifat fisik, kimia, dan biologis) (Khaled and Fawy, 2011; Pettit, 2011 ; Eladia et al, 2005). Hampir 80% dari total carbon di dunia dan 60% carbon terlarut air terbuat dari substansi humat.

2.2. Karakteristik Asam Humat

Asam Humat adalah turunan bahan organik atau hasil dekomposisi bahan organik yang berwarna hitam kecoklatan, bersifat masam, tak larut dalam pelarut asam, namun larut pada pelarut basa, dan merupakan makro molekul kompleks. Asam humat merupakan salah satu bagian substansi humat/humus disamping asam –asam organik lainnya (fulvat, himatomelanik

dan humin). Humus adalah bagian dari bahan organik, namun bukan sama dengan total bahan organik dalam tanah. Konsep bahan humat sangat membingungkan, karena banyak orang bergantian istilah tentang bahan organik tanah (BOT), substansi humat, bahan humat, atau substansi organik terdekomposisi berwarna hitam, dan yang serupa.

Sebuah molekul asam humat khas mungkin terdiri dari polimer struktur enam karbon cincin aromatik dasar dari di-atau fenol trihidroksil dihubungkan oleh ikatan $-O-$, $-NH-$, $-N-$, dan $-S-$, dan mengandung hubungan Gugus-OH dan kuinon ($-O-C_6H_4-O-$). Struktur ini mengandung kepadatan tinggi kelompok fungsional reaktif molekul asam humat. Individu bervariasi dalam struktur dan kepadatan kelompok fungsional, tetapi struktur dasar diperkirakan tetap kurang lebih sama. Beberapa pekerja mempertimbangkan humus menjadi bahan tanaman resisten terhadap perombakan mikroba (lignin, suberin, cutins, parafin, dll) yang sedang menunggu oksidasi menjadi asam humat dan oksidasi lebih lanjut ke asam fulvat (Bohn et al 2001).



Gambar 1. Klasifikasi dan ciri kimia group substansi humik (Stevenson dan Elliott 1989)

Asam humat adalah suatu produk turunan dari bahan organik terdekomposisi (Mikkelsen, 2005); <http://www.ihss.gatech.edu/sources.html>, Eladia, et al. 2005), larut dalam alkali namun tidak larut dalam asam. Sebuah molekul asam humat khas mungkin terdiri dari polimer struktur enam

karbon cincin aromatik dasar dari di-atau fenol trihidroksil dihubungkan oleh ikatan —O—, —NH—, —N—, dan —S—, dan mengandung hubungan Gugus-OH dan kuinon (-O-C₆H₄-O-), mengandung kelompok fungsional reaktif, sebagai molekul melingkar, rantai panjang atau makromolekul terkait menyilang dua atau tiga-dimensi yang bermuatan negatif terutama berasal dari ionisasi gugus karboksil (fungsi asam), bersifat hidrofilik, dan mengandung air hidrasi (Stevenson (1982) dalam Spark (2003)). Berat molekul AH lebih besar dibanding AF.

2.3. Klasifikasi Asam Humat

Substansi Humik umumnya dikelompokkan ke dalam 3 kelompok utama menurut kelarutannya:

1. Asam-asam Humik (AH)

AH larut dalam basa encer dan tidak larut dalam medium asam; mereka dihasilkan dari presipitasi melalui pengasaman dari ekstrak alkalin tanah.

2. Asam-asam Fulvic (AF)

AF larut dalam kedua medium, yaitu basa dan asam, senyawa yang tertinggal dalam larutan setelah presipitasi asam humat melalui pemasaman ekstrak alkalin tanah.

3. Humin

Humin adalah fraksi humus yang tidak dapat diekstrak oleh basa atau asam encer.

Asam humat ada di tanah maupun di lingkungan perairan, kelautan dan endapan danau. Mereka dapat diisolasi dari perairan tanpa menggunakan prosedur yang umumnya dengan reagen basa dan asam. Konsep pembentukan zat humat sebagai bahan senyawa kimia di alam, ditandai dengan struktur molekul spesifik, karena sifat dinamis humus.

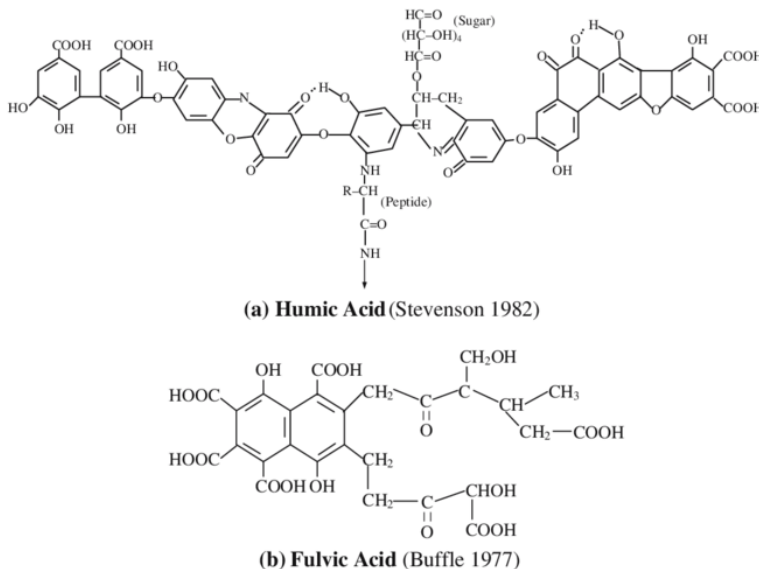
Asam humat adalah suatu produk turunan dari bahan organik yang membusuk, utama didapatkan di pupuk kandang, gambut, lignit, batubara dan leonardite (Mikkelsen, 2005); <http://www.ihss.gatech.edu/sources.html>, Eladia, et al. 2005), dalam tanah, air, limbah, tumpukan kompos, sedimen laut dan danau, Tidak semua bahan organik mengandung sejumlah asam humat, asam fulvat, dan humin yang diinginkan. Substansi humat dalam bahan kering berkisar dari 1.5% hingga lebih dari 75%. Substansi humat cair akan

menghasilkan asam humat dan asam fulvat dengan rata-rata kurang dari satu (1) persen hingga dua belas (12) persen berat kering. Sedikit produk cair mengandung asam humat >12 persent terbaik.

Produk yang mengandung substansi humat sedikit akan memberikan pengaruh jangka pendek, demikian juga jika terlalu rendah dan jumlahnya tidak cukup untuk mengkhelat mikronutrisi. Jumlah zat nonhumat dan humat pada tanah berbeda. Jumlah lipid dapat berkisar dari 2% di humus tanah hutan menjadi 20% pada gambut tanah asam. Zat humat dapat bervariasi 33-75% dari total bahan organik tanah dengan tanah lahan rumput, berkisar dalam ukuran diameter 1-0,001 μm .

2.4. Struktur Asam Humat

Asam humat mempunyai berbagai ukuran berat-molekul yang lebih besar dibanding Asam Fulvat. Zat humat adalah hidrofilik dan terdiri dari partikel berbentuk bulat, yang dalam larutan mengandung air hidrasi. Stevenson (1982) dalam Spark (2003) mencatat bahwa SH dianggap sebagai molekul melingkar, rantai panjang atau makromolekul terkait menyilang dua atau tiga-dimensi yang bermuatan negatif terutama berasal dari ionisasi gugus fungsi asam, misalnya, karboksil.



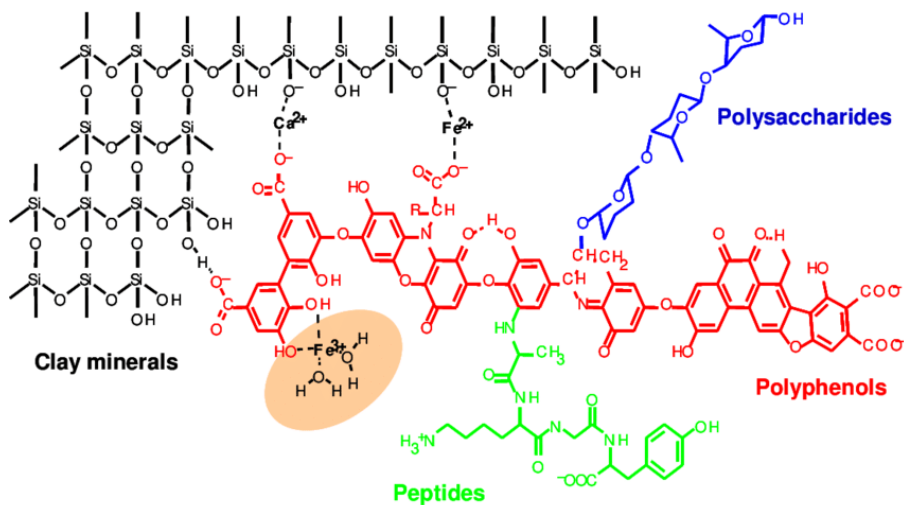
Gambar 2. Model struktur asam Humat dan asam fulvat seperti yang diusulkan Stevenson (1982) and Buffle (1977)

2.5. Kombinasi Asam Humat dan Mineral

Cara substansi humat berkombinasi dengan fraksi mineral tanah mungkin:

1. **Sebagai garam dari asam-asam organik dengan berat molekul rendah** (acetate, oxalate, lactate dan lainnya) dengan magnesite, kalsit, siderit dan lainnya,
2. **Sebagai garam dari substansi humat** (asam-asam humat, fulvat) dengan kation alkalin. Kation alkaline (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) ditahan utama oleh pertukaran kation sederhana dengan group COOH (RCOONa , RCOOK dll.). Humat dan fulvat besar terjadi di tanah sebagai campuran dengan hidroksida Fe dan Al;
3. **Sebagai khelat dengan ion logam.** Suatu kompleks khelat terbentuk jika dua atau lebih posisi koordinat ion logam terisi oleh donor groups dari ligand tunggal ke bentuk struktur cincin internal. Kemampuan berikatan bersama asam-asam humat dan fulvat menghasilkan grup fungsional yang mengandung oksigen, seperti COOH , phenolic OH and C=O .

Contoh kombinasi AH dengan mineral (Gambar 3), seperti polyphenols, peptides, dan polisakarida diikat melalui adsorpsi dan interaksi dengan ion-ion logam berbeda. (Stevenson,1994, dan dimodifikasi oleh Kappler, A. 2000).



Gambar 3. Suatu hipotetik model struktur substansi humic berikatan dengan matrix mineral liat dalam macam-macam grup fungsional

2.6. Sumber Asam Humat

Substansi humat dapat diambil di berbagai lingkungan. Air adalah media paling penting yang mempengaruhi transportasi substansi humat (SH). Sejumlah kondisi lingkungan mempengaruhinya, mulai dari lingkungan oxic hingga anoxic, dan dari partikulat ke larutan substansi humat. Rentang waktu diman substansi humat tetap berada di lingkungan yang lebar, dapat berkisar dari minggu dan bulan untuk SH di perairan permukaan danau, sungai, dan muara ke ratusan tahun di tanah dan akuifer dalam. Beberapa sumber humat dan kandungannya tersaji dalam Tabel 1.

2.6.1 Leonardite

Leonardite bukan pupuk, karena berfungsi sebagai kondisioner untuk tanah dan sebagai bio-katalis dan bio-stimulan untuk tanaman. Dibandingkan dengan produk organik lainnya, Leonardite meningkatkan pertumbuhan tanaman terutama (produksi biomassa) dan kesuburan tanah dalam jangka panjang karena efektivitas tidak secepat pupuk kandang, kompos atau gambut.

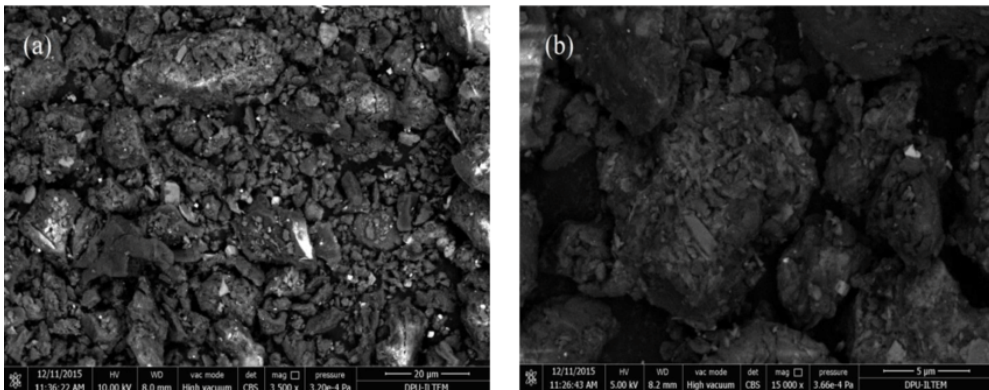
Table 1 : Kandungan asam Humat dan fulvat dari macam-macam bahan

Sumber Alam	Asam Humat (%)	Asam Fulvat (%)
Leonardite/Humat	40	85
Gambut hitam (Black Peat)	10	40
Gambut (Sapropel Peat)	10	20
Batubara coklat ('Brown coal')	10	30
Kotoran hewan	5	15
Kompos	2	5
Tanah	1	5
Lumpur (Sludge)	1	5
Hard Coal	0	1

Sumber Humintech (<http://humintech.com/001/agriculture/information/general.html>)



Gambar 4. Pemeriksaan batubara di situs strip penambangan lignit Garzweiler II, Jerman (atas), dan Texas (bawah).



Gambar 5. SEM images of Leonardite (a) 3500X and (b) 15000X.

2.6.2. Lingkungan

Kelimpahan dan sifat asam humat ini bergantung pada iklim, jenis vegetasi, waktu, senyawa asal dan topografi. Isolasi asam humat melalui ekstraksi sampel sedimen kering pada kondisi alkali (campuran 0,1 M NaOH dan 0,1 M Na₄P₂O₇ = 1 : 1) dan selanjutnya pada fraksi larutan ditambahkan 6 M HCl sampai pH 2. Asam humat yang sudah murni ditentukan sifat kimianya melalui metode non degradatif (bobot molekul viskositas rata-rata, UV-Tampak dan Fluoresensi) dan metode degradatif (analisis unsur, hidrolisis asam humat dengan HCl serta analisis asam amino dengan HPLC). Hasil menunjukkan bahwa asam humat lebih bersifat alifatik. Hasil hidrolisis asam humat dengan HCl, paling sedikit mempunyai 10 jenis asam amino. Pada pH 4 paling kuat mengikat kobal dibanding kadmium. Pada pH 5 ikatan humat-kadmium lebih kuat dari pada humat- kobal. Pada pH 6 ikatan humat-kobal sebanding dengan ikatan humat- kadmium. Sedangkan pada pH 7, ikatan humat-kobal lebih kuat dan pada humat-kadmium. Secara umum daerah laut dan muara mempunyai asam humat yang kuat mengikat logam kobal dan kadmium, disusul pada daerah daratan (Lutan, 1999).

2.6.3. Blotong dan bahan organik lainnya

Blotong merupakan limbah padat hasil dari proses produksi pembuatan gula, yang jumlahnya sangat besar dan pemanfaatannya untuk pupuk organik belum dikelola dengan benar. Kondisi ini diakibatkan kurangnya pengetahuan pengelolaan atau arena kurang menguntungkan-kannya bisnis pupuk organik jika dibanding dengan pupuk kimia. Asam humat (AH) dari Blotong telah bermanfaat bagi pertumbuhan tanaman, diantaranya menjadikan akar lateral tanaman jagung (*Zea mays* L.) berkembang, berhubungan dengan stimulasi aktivitas plasma membrane ATPase. Kemampuan AH untuk menyokong perkembangan akar menunjukkan bahwa HA filter cake dapat digunakan sebagai stimulator lingkungan pertumbuhan tanaman (Busato et al. 2010).

Luas permukaan dan kapasitas jerapan humus per unit massa lebih besar dari lapisan mineral silikat. Permukaan spesifik humus yang berkembang dengan baik setinggi 900 kg x 103 m² rentang kapasitas tukarnya 1500-3000 mmol kg⁻¹. Muatan negatif (KTK) dari humus umumnya disetujui karena disosiasi H⁺ dari gugus fungsional. Semua muatan humus sangat tergantung

pH, dengan asam humat dan fulvat berperilaku seperti polielektrolit asam lemah. Pemisahan gugus karboksil dan fenol mungkin menghasilkan 85 sampai 90% dari muatan negatif dari humus. Gugus karboksilat beberapa grup karboksil cukup masam untuk lepas di bawah pH 6 meninggalkan muatan negatif pada kelompok fungsional: $R-COOH = R-COO^- + H^+$ Dengan demikian, unit R-COOH memisah pada berbagai pH yang berbeda, karena pH sistem meningkat di atas 6. Gugus karboksilat lebih lemah dan sangat asam lainnya terdisosiasi OH fenolik dan asam sangat lemah lainnya pada $pH > 8$. Disosiasi H^+ dari gugus asam sepanjang rentang pH menambah muatan negatif total humusn juga berkontribusi terhadap muatan negatif. Kelompok terpro-tonasi seperti $(R-OH_2)^+$ dan $(R-NH_3)^+$ dapat meng-hasilkan muatan positif, tapi keseluruhan pada humus adalah negatif. Situs muatan (terutama COO^-) memungkinkan BOT untuk memper-tahankan kation tidak dapat tercuci tetapi bentuk tukar yang tersedia bagi tanaman (Bohn et al 2001).

Berdasarkan nilai KTK beberapa bahan dapat digunakan untuk memprediksi aktifitas yang berkorelasi dengan asam humat. Hasil analisa KTK berbagai sumber bahan baku lokal dari liat mineral, kompos, pupuk kandang sapi, endapan tambak di kecamatan Buduran, Sedati, dan Kalang Anyar masing-masing adalah 23.99, 35.64, 29.59, 41.04, 30.94, dan 70.53 cmol. kg-1 C-organik terlarut dari sungai yang mengalir ke tiga wilayah terakhir, masing-masing memberikan nilai 43.82, 55.78, dan 61.75 mg.L-1 . Hal ini menunjukkan bahwa endapan tambak dan cairan dari sungai di Kalanganyar berpotensi sebagai sumber bahan pembuffer tanah.

2.7. Latihan Soal

Jawab dengan singkat dan jelas.

1. Apa perbedaan asam humat, asam fulvat dan humin
2. Bagaimana
3. KTK dan sumber bahan organik?
4. Bagaimana proses pengikatan mineral dengan asam humat?





BAB III

ESKTRAKSI DAN ISOLASI BAHAN HUMAT

Teknik ekstraksi asam humat bervariasi antar peneliti, dan hampir sebagian besar menggunakan basa encer baik berupa soda (NaOH), sodium pirofosfat, atau campuran keduanya, atau melalui oksidasi. Tiap-tiap teknik ekstraksi memiliki kelebihan dan kekurangan sesuai dengan bahan baku yang digunakan. Ekstraksi asam humat pada pokoknya merombak beberapa ikatan organomineral bahan Organik. beberapa penelitian mengenalkan macam dan konsentrasi pengestrak yang bervariasi. Variasi teknik ekstraksi asam humat antar beberapa peneliti diantaranya: Bruckett, IHSS, Snitzer, dll.

3.1. Protokol Ekstraksi

<https://oceanagrollc.com/standard-humic-acid-testing-protocols-a-review/>

Protokol Pengujian Asam Humat Standar - Suatu Tinjauan Zat humat hadir di semua ekosistem organik: lautan, sungai, danau, dan tanah atas. Mengukur jumlah bahan humat yang ada dalam sistem ini sangat penting untuk penelitian akademik dan aplikasi industri, khususnya pengelolaan tanah pertanian. Selain itu, pengujian kadar asam humat sangat penting bagi perusahaan, seperti Ocean Agro LLC, yang memasarkan produk berbasis asam humat untuk menjamin jumlah bahan aktif yang ada. Akhirnya, memahami jumlah bahan humat yang hadir sebagai bahan organik tanah (BOT) sangat penting dalam mengembangkan kasus untuk suplementasi asam humat dari tanah tertentu dan mengembangkan indikator prediktif untuk efektivitas produk.

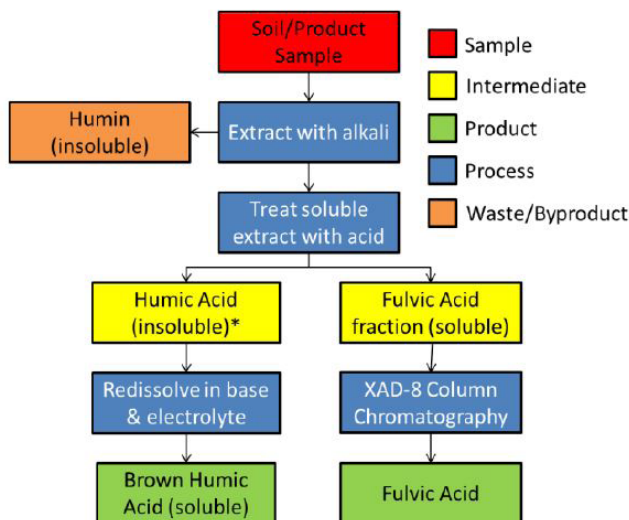
Zat humat dapat dipecah menjadi Asam Humat, Asam Fulvic, dan Humin. Saat ini, pengujian zat humat telah dipusatkan pada metode untuk mengukur kandungan Asam Humat dalam sampel tanah dan produk, yang akan menjadi fokus dari diskusi ini. Namun, ada metodologi pemisahan /

kuantifikasi tambahan untuk asam fulvat (komponen zat humat yang sangat larut), dan saat ini sedang distandarisasi melalui kolaborasi antara International Humic Substances Society (IHSS) dan Humic Products Trade Association (HPTA), yang telah menghasilkan dalam publikasi Metode Standar Baru untuk Kuantifikasi Asam Humat dan Fulvat dalam Biji Biji dan Produk Komersial. Sementara dasar-dasar pemisahan asam fulvat akan dibahas di sini, standar pengujian baru untuk pengujian Asam Fulvic ini akan dibahas secara lebih rinci sebagai bagian dari pos selanjutnya.

Pendekatan untuk menguji asam humat:

Untuk menguji asam humat, kita harus terlebih dahulu memahami skema pemisahan umum untuk memurnikan zat humat menjadi bentuk yang lebih larut. Secara umum, semua tes humic terbagi dalam tiga kategori:

1. Metode curah hujan (pendekatan standar untuk asam humat; fokus utama dari posting ini)
2. Metode spektrofotometri (metode cepat, kurang akurat; akan dibahas dalam posting mendatang)
3. Metode pengukuran kadar abu (biasanya hanya digunakan untuk mengukur konten humik; dibahas secara lebih rinci sebagai bagian dari tinjauan umum prosedur pengujian SOM kami).



Tabel 2. Skema isolasi substansi humik tanahl [Stevenson (1994)]

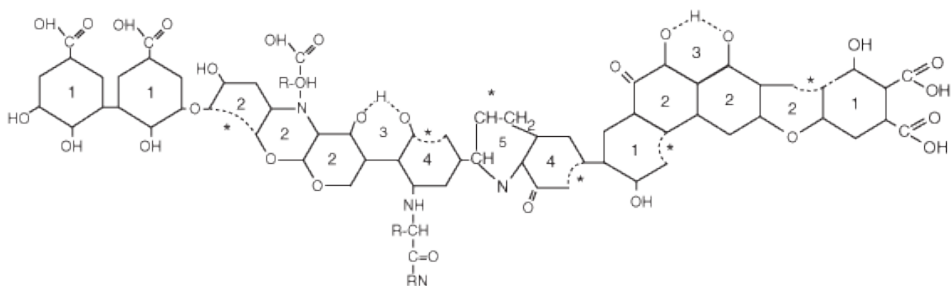
Sebagian besar teknik presipitasi untuk pengujian humik menjalani perawatan alkali (basa) dan atau asam kritis sebelum sentrifugasi. Sementara basa dan asam spesifik yang digunakan dapat bervariasi di antara strategi pemisahan yang berbeda, pendekatan basa kemudian asam adalah standar yang diterima secara umum. Gambar di bawah ini memberikan diagram komprehensif dari pendekatan presipitasi asam basa / umum:

Contoh ekstraksi humat dari leonardite

Ekstraksi AH dengan NaOH atau KOH menyebabkan Asam humat jenuh dengan Na atau K. Leonardite adalah bentuk oksidasi tinggi dari bahan organik, secara teknis dikenal sebagai batubara tingkat rendah antara gambut dan sub-bituminous. Perusakan ikatan menciptakan tempat pada molekul dimana ion mikronutrisi dapat diserap.

Leonardite terurai secara lengkap dan tidak masuk ke dalam persaingan dengan nutrisi tanaman seperti nitrogen. Berbeda dengan kompos yang tidak terurai lengkap, dimana zat organik dalam tanah dengan cepat dikonsumsi oleh mikro-organisme dan mineralisasi yang sama sekali tanpa pembentukan humus.

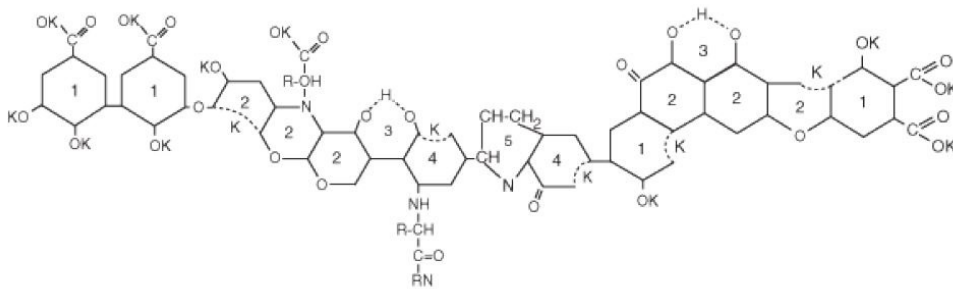
Tempat teroksidasi memberikan seluruh molekul muatan negatif yang memungkinkan untuk menyerap mikronutrisi. Oleh karena struktur molekularnya, bahan ini bermanfaat dalam merombak liat dan memadatkan tanah-tanah, membantu dalam transfer mikronutrisi dari tanah ke tanaman, menjamin retensi air, mempercepat perkecambahan biji, penetrasi, dan menstimulasi perkembangan populasi mikroflora dalam tanah (Mikkelsen, 2005, Khaled and Fawy. 2011). Leonardite mengandung asam humat dan fulvat tertinggi dibanding bahan lainnya. Namun karena kelimpahan leonardite tidak didapatkan di Indonesia, sehingga perlu mengkaji sumber bahan baku lokal yang berpotensi mendekati Leonardite.



Gambar 6. Molekul AH teroksidasi (tanda bintang)

Bagaimana asam humat Menyerap Ion

Asam humat menyerap ion seperti aluminium dengan relatif mudah. Situs teroksidasi pada molekul jenuh dengan kalium, yang siap ditukar dengan semua ion nutrisi mikro utama dalam tanah. Memperlakukan bijih leonardit dengan kalium hidroksida juga menaikkan pH-nya menjadi 11, mendorong asam ke kelarutan secara maksimum, dan menstabilkan hidrokoloid dalam suspensi, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 7.



Gambar 7. Leonardite dijenuhi dengan potassium.

Penjenuhan leonardite dengan potassium hydroxide menyebabkan sisi teroksidasi jenuh dengan potassium, yang dapat dengan segera ditukarkan dengan semua nutrisi makro yang didapatkan dalam tanah. .

Ekstraksi bijih leonardit dengan hidrogen peroksida akan membebaskan molekul asam humat dari kontaminan seperti tanah liat, serpih, gipsum, silika, dan bahan organik fosil yang ditemukan dalam bijih. Ini membentuk sekitar 15% dari bijih dan tidak semua asam humat yang tersisa aktif. Beberapa digabungkan secara ireversibel dengan mineral mengkristal dan sebagian dipolimerisasi menjadi molekul yang tidak larut. Hanya sekitar setengah bijih leonardit dapat berhasil dikonversi menjadi asam humat. Sisanya harus diselesaikan dari larutan sebelum dapat digunakan, yang memakan waktu empat hingga enam bulan. Larutan kemudian disaring, ditambahkan ke larutan Probio dan disiapkan untuk distribusi.

3.2. Metode Ekstraksi

3.2.1. Metode Bruckert (1979) mengenalkan 3 tipe larutan ekstraksi:

- Larutan garam, sodium tetraborat pada pH 9.7, dapat merusak/merombak ikatan elektrostatis melalui per-tukaran ion sederhana dan membantu melarutkan molekul organik melalui ionisasi group fungsional asam dan fenolik; mengekstrak substansi organomineral yang relatif kecil berat molekulnya menjadi mobil atau bentuk kompleks mudah tersedia, yang dicirikan oleh kandungan logam relatif rendah; tetraborate tidak mempunyai efek pada ikatan kompleks kalsium.
- Larutan sodium pyrofosfat yang umumnya digunakan pada pH 9.8; ia merombak ikatan kompleks dengan sisi logam pada liat; melarutkan kompleks-kompleks dengan kandungan logam tinggi (hidroksida amorf), dan melarutkan Ca-humat melalui pembentukan suatu kompleks dengan Ca, namun tidak seefektif tetraborat pada kompleks allophanic; semua kompleks terekstrak dikenal sebagai immovable.
- Soda pada pH 12 adalah suatu fakta ekstraktan paling efektif karena dapat merusak sebagian besar ikatan organomineral dan utamanya kompleks asam humik- allophone andosols.
- Ekstrak sederhana dengan suatu larutan alkalin, dengan atau tanpa didahului perlakuan asam. Double ekstraksi dengan menggunakan larutan pirofosfat diikuti larutan soda (metode ini digunakan di laboratorium IRD, Prancis).

Prinsip Ekstraksi:

Larutan soda encer merupakan reagen pengekstrak paling powerful untuk bahan humik. Namun penggunaan larutan ekstrak ini harus ditujukan untuk 3 alasan utama (Bruckert 1979):

- Pembentukan substansi neo terlarut dari bahan tanaman non-humifikasi.

- Perombakan substansi humik dengan hidrolisis, oksidasi atau artificial polimerisasi.
- *Lysis of microbial organisms*. Sodium hidroksida dapat merusak bakteri dan menghilangkan kandungan sitoplasma, dinding sel ke suatu bentuk residu tak dapat diekstrak.

3.2.2. Metode Schnitzer

Schnitzer (1982) tidak menganggap bahwa ekstraksi menggunakan basa encer dalam kondisi N-atmosphere dan pada suhu kamar nyata memodifikasi struktur dan karakteristik bahan organik terekrak. Lévesque and Schnitzer (1966) menunjukkan bahwa larutan soda 0.1 mol L^{-1} mengekstrak lebih banyak bahan organik dibanding larutan pekat. Mereka juga menunjukkan bahwa larutan soda 0.5 mol L^{-1} mengekstrak bahan organik dengan kandungan abu sedikit. Ia merekomendasikan pretreatment dengan larutan HCl atau H_2SO_4 $0.05 \text{ mol (H}^+) \text{ L}^{-1}$ hanya untuk tanah calcareous .

► *Prosedur Ekstraksi*

- » Jika tanah mengandung karbonat (reaksikan dengan HCl encer), biarkan berkontak dengan $0.05 \text{ mol (H}^+) \text{ L}^{-1}$ HCl atau H_2SO_4 pada suhu kamar hingga emisi gas berakhir. Bilas kelebihan asam dengan air inorganik dan tinggalkan tanah untuk mengering pada suatu plate pada suhu ruang.
- » Timbang 10 g tanah kering udara dalam suatu labu polypropylene 200 mL.
- » Tambahkan 100 mL larutan eks-raksi terpilih (0.1 atau $0.5 \text{ mol (NaOH) L}^{-1}$, $0.1 \text{ mol (Na}_4\text{P}_2\text{O}_7) \text{ L}$ atau campuran $0.1 \text{ mol (Na}_4\text{P}_2\text{O}_7, \text{NaOH) L}^{-1}$).
- » Keluarkan udara di labu dengan suatu aliran nitrogen. Tutup secara hati-hati dan mengaduk/ mencocok selama 24 jam pada suhu kamar.
- » Pisahkan larutan supernatan gelap dari fase padatan melalui sentrifugasi (10 menit pada $10,000g$), suspend residue dalam 50 mL air inorganik tanpa gas, pisahkan dengan sentrifugasi lagi dan tambahkan air bilasan ke larutan sebelumnya.

- » Masamkan ekstrak alkalin hingga pH 2 dengan 2 mol asam klorida (HCl) L⁻¹. Biarkan stabil selama 24 jam pada suhu kamar lalu pisahkan bahan terlarut (fulvic acid) dari bahan koagulasi (humik acid) melalui sentrifugasi. Kedua fraksi dapat dibawa ke bentuk kering dengan freeze-drying atau melalui evaporasi dalam suatu rotary evaporator pada 40°C.

3.2.3. Metode Dabin (1976)

Dubbin memisah 2 tipe senyawa terekstrak: BO dpt terextrak dengan larutan pyrophosphate pada pH 9.8 dan kemudian diekstrak dengan 0.1 mol lar. soda (NaOH) L⁻¹ ia merekomendasikan systematic pretreatment dengan 2 mol L⁻¹ phosphoric acid. Asam-asam ini mempunyai 2 kepentingan (1) kerapatannya lebih tinggi (approximately 1.2) yang lebih sesuai untuk pemisahan fragmen organik ringan, (2) ini tidak mengganggu titrasi C-basah dan kemudian dapat mengukur bahan organik terekstrak asam sendiri (tidak diikat asam fulvat).

► *Prosedur Kerja*

1. Ambil 40 g tanah kering udara kerak dan ayak pada suatu ayakan dengan mesh 0.5 mm masukkan ke dalam botol sentrifugasi 300–500 mL.
2. Tambahkan 200 mL dari larutan 2 M (H₃PO₄) L⁻¹, kocok selama 30 menit dengan pengocok bolak balik dan sentrifugasi selama 5 menit pada 1,500g. Filter supernatan cair pada suatu penyaring flat dalam suatu botol gelas 1 L . Ulangi ekstraksi 2 atau 3 kali dalam botol sentrifugasi yang sama, filter dan kumpulkan ekstrak dalam botol yang sama. Filter mengandung light organic matter (LOM) dari residu tanaman dan hewan non-humifikasi; larutan asam mengandung sejumlah kecil fraksi bahan organik yang dikenal dengan “free fulvic acid” (FFA) oleh Dabin (1976). Cuci pelet sentrifugasi 2 atau 3 kali dengan 200 mL air inorganic dalam botol yang sama dengan pengocokan 15 menit; sentrifugasi dan filter air cucian pada filter yang digunakan sebelumnya untuk mengumpulkan LOM masih ada dalam air cucian, buang filtrat.
3. Tambahkan 200 mL larutan sodium pirofosfat 0.1 mol (Na₄P₂O₇) L pH 9.8 pada pellet entrifugai, kocok selama 4 jam pada pengocok bolak balik atau biarkan berkontak semalam pengocokan beberapa kali. Pisahkan cairan supernatan melalui sentrifugasi selama 30 menit pada 3,000g dan

mentransfernya melalui suatu filter ke dalam labu ukur 1 L .

4. Lakukan ekstraksi kedua dalam cara yang sama dan kombinasikan ekstrak. Jika ekstrak kedua berwarna gelap, lakukan ekstrak ke tiga. Ulangi serangkaian ekstrak yang mirip pada sentrifugasi pellet, dengan larutan soda $0.1 \text{ mol (NaOH) L}^{-1}$ sebagai ganti larutan pirofosfat pH 9.8. Asam Humat dari ekstrak pirofosfat dan soda dipisahkan dari asam fulvic melalui pemasaman pada pH 1 dengan larutan asam klorida $2 \text{ mol (HCl) L}^{-1}$ seperti yang dilukiskan dalam “Method Schnitzer (1982)”.
5. Akhirnya, fraksi berikut didapatkan : LOM, FFA, pyrophosphate fulvic acids (PFA), pyrophosphate humik acids (PHA), soda fulvic acids (SFA), soda humik acids (SHA), ekstraksi residu atau humin.

3.2.4. Nègre et al. (1976)

Menyelidiki perbedaan kualitatif dua macam pengestrak dalam kandungan asam amino;

3.2.5. Thomann (1963)

Mengobservasi bahwa pyrophosphat melarutkan calcic humat melalui pembentukan kompleks dengan kation logam; meningkatkan pH , lebih utamanya meningkatkan dispersi agregat, dan pH 9.8 korespondensi dengan suatu fase stabil dalam curva ekstraksi humus sebagai suatu fungsi pH. Suatu pendekatan alternatif yaitu pretreatment asam dari tanah; memfasilitasi ekstraksi bahan humat melalui perusakan karbonat dan pelarutan iron dan aluminium hydroxides; namun, efek kuantitative dari pretreatment utama nyata di tanah calcareous.

3.2.6. Metode IHSS”

Metode IHSS merekomendasikan pretreatmen dengan larutan (HCl) 1 mol L^{-1} Penyederhanaan dari berbagai ekstraksi asam humat di atas dikondisikan sesuai dengan bahan yang ada. Metode “Schnitzer (1982) dan IHSS” dipilih untuk memaksimalkan ekstraksi senyawa humat dan meminimumkan kerusakan ekstraksi (sekali ekstraksi hanya dilakukan (1) di bawah N-atmosphere, dengan suatu larutan soda $0.1 \text{ mol (NaOH) L}^{-1}$, (2) atau

dengan larutan soda 0.5 mol (NaOH) L⁻¹ atau larutan pyrophosphate

Asam humat dapat diperoleh dari ekstraksi basa encer dengan variasi waktu ekstrak dan diendapkan kurang lebih 12 jam untuk memisahkan dengan bahan humin. Endapan ekstrak bahan humat (bahan yang tidak larut) merupakan humin, yang kurang dipertimbangkan sebagai bahan efektif dalam memperbaiki kesuburan tanah. Hasil ekstrak ditambahkan HCl 5 M Larutan diendapkan 12 jam/ atau disentrifugasi untuk memisahkan fraksi asam humat (endapan) dan fraksi asam fulvat (larutan). Fraksi asam humat (pekatan) ditambah larutan KOH 0.1 N dan KCl sampai 0,3M sampai pH yang diinginkan. Endapan dan larutan yang dihasilkan dipisahkan melalui pengasaman dengan larutan HCl 6M sampai pH 1, diendapkan 12 jam. Kemudian Endapan dipisahkan, ditambah larutan HCl 0,1 M dan diaduk 1jam. Larutan didiamkan, sampai terbentuk endapan. Endapan yang telah dipisahkan lalu dikeringbekukan sehingga diperoleh asam humat. Asam Humat yang dihasilkan secara umum sesuai dengan spesifikasi asam humat yang ada. Hasil asam humat yang terbaik diperoleh pada rasio 10(ml) 1N NaOH:1(gram) bahan organik (Asmara, dkk. 2009).

► *Prosedur Kerja :*

1. Campur 20 g tanah kering udaradalam 1 mol (HCl) L⁻¹. Sesuaikan ke pH antara 1 dan 2 (15–20 mL soda 10 mol L⁻¹) dalam cara yang sama bahwa volume akhir liquid dalah 200 mL (ratio padat/soil = 10 mL.g⁻¹), dikocok selama 1 jam dan memisahkan supernatan liquid dengan sentrifugasi.
2. Netralisasi sentrifugasi pellet ke pH 7 dengan 1 mol (NaOH) L⁻¹ larutan soda dan tambahkan larutan 0.1 mol (NaOH)L⁻¹ dibawah N-atmosphere hingga suatu ratio larutan: tanah didapatkan 10:1. Kocok sedikitnya 4 jam dibawah N-atmosphere. Biarkan semalam dan sentrifus.
3. Masamkan cairan sentrifugasi ke pH 1 dengan 6 mol (HCl) L⁻¹ dibawah pengocokan. Diamkan selama 12–16 jam dan sentrifus untuk memisahkan asam fulvic dalam bentuk larutan dari koagulasi asam humat.

3.3. Peralatan

Peralatan untuk ekstraksi asam humat , meliputi:

- Glass ekstraksi, polypropylene atau polyvinyl;
- Tabung sentrifugasi (volume: 200 mL, and 300–500 mL) dengan penutup;
- Sentrifus (10,000g) equipped dengn rotor sesuai untuk gelas sentrifugasi.

3.4. Hasil

Pertama-tama harus dicek keberadaan bahan organik, dalam air. Namun, untuk menghilangkan BO dari air, baik dengan cara (1) mendidihkan air selama 2 jam dengan adanya 1% KMnO₄ dan H₂SO₄ lalu didestilasi atau (2) gunakan air deionisasi dimurnikan pada carbon aktif (e.g. Millipore filter), lalu hilangkan gas air untuk menghilangkan oksigen terlarut untuk menghindari oksidasi bahan organik selama ekstraksi. Lakukan kegiatan tersebut selama 10 menit.

Tabel 3. Bahan dan prosedur ekstraksi

Macam larutan	Prosedur
0.1 mol (NaOH) L ⁻¹	Larutkan 8 g pellet soda dalam labu volumetric 2 L dalam air inorganik tanpa gas menjadi 2 L, antapkan dan simpan dalam suatu botol tertutup dengan hati-hati.
0.5 mol (NaOH) L ⁻¹	Sama dengan cara di atas untuk 40 g soda untuk 2 L.
10 mol (NaOH) L ⁻¹	Sama dengan cara di atas untuk 400 g soda untuk 1 L.
0.1 mol (Na ₄ P ₂ O ₇) L	Larutkan 89.2 g Na ₄ P ₂ O ₇ ·10H ₂ O dalam air inorganik tanpa gas, lengkapi hingga 2 L dan simpan dalam botol tertutup dgn hati-hati.

Macam larutan	Prosedur
0.1 mol (Na P O, NaOH) L ⁻¹	Larutkan 89.2 g of Na ₄ P ₂ O ₇ ·10H ₂ O dan 8 g pellet soda dalam air inorganik, lengkapi hingga 2L dan simpan dalam botol tertutup secara hati- hati.
2 mol (HCl) L ⁻¹	Dilute 166.7 mL HCl pekat (d=1.19) dalam air inorganik tanpa gas; penuh hingga 1 L.
6 mol (HCl) L ⁻¹	Larutkan 500 mL HCl pekat dalam 1 L air inorganik tanpa gas.
1 mol (HCl) L ⁻¹	Larutkan 166.7 mL HCl in 2 L air inorganik tanpa gas.
0.5 mol (HCl) L ⁻¹	Larutkan 83.3 mL HCl in 2 L air inorganik tanpa gas.
0.05 mol (1/2H ₂ SO ₄)L	Larutkan 27.8 mL of concentrated H ₂ SO ₄ (d=1.81) air inorganik tanpa gas; dinginkan dan lengkapi hingga 2 L.
2 mol (H ₃ PO ₄) L.	Larutkan 136 mL asam fosfat pekat (d=1.71) air inorganik tanpa gas dan lengkapi hingga 1 L.

IHSS = *International Humic Substance Society, Univ. of California, Los Angeles, CA 9002*

Catatan:

Tanah-tanah tertentu, ekstrak pirofosfat dan soda dapat mengandung persen liat mineral halus (< 0.2 µm). Ini mungkin dipisahkan liatnya melalui flokulasi dengan penambahan sedikit potasium sulfat, namun ini beresiko terjadi flokulasi terus menerus asam humat abu- abu tertentu Setelah sentrifugasi, flokulasi pellet harus dititrasikan secara individu atau kombinasi dengan pellet humin sebelumnya dalam penentuan karbon.

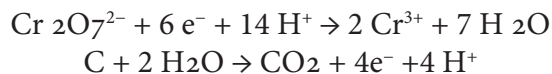
3.5. Penghitungan / Pengukuran Ekstrak

► Prinsip Kerja

Pengukuran ekstrak dilakukan dengan titrasi carbon dari setiap ekstrak. Teknik yang digunakan untuk titrasi karbon dari seluruh tanah dapat digunakan pada pellet humin.

Untuk LOM, lebih di sukai untuk penggunaan **teknik pembakaran**. Ekstrak dapat juga dititrasi dengan pembakaran pada residu setelah evaporasi kering dari aliquot. Proses pembasahan seperti oksidasi dikhromat sering lebih disukai untuk titrasi ekstrak. Teknik yang lain dikenal dengan suatu alat titrasi dengan karbon / C-terlarut. Beberapa alat ini didasarkan atas titrasi karbon dioksida, CO₂, (umumnya dengan absorpsi infra-red) yang dihasilkan dengan oksidasi larutan dengan suatu oksidan powerful. Alat titrasi carbon terlarut agak mahal dan tidak ramah untuk ketepatan studi lingkungan.

Dalam kondisi medium asam, dichromat mengoksidasi C-bahan organik dalam CO₂ menurut reaksi redox :



Dengan alat otomatis, jumlah CO₂ dibebaskan dapat diukur langsung. Dengan teknik redox manual kelebihan dichromate yang digunakan, yang kemudian dititrasi dengan suatu larutan ferrous $\text{Fe} \cdot \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^{-1}$ mole ion Fe setara dengan 1/6 mol K₂Cr₂O₇ yaitu 1/4 atom C atau 3 g carbon.

Alat :

- Beakers Pyrex. 50 dan 100 mL
- Burette Precision (25 or 50 mL).
- If necessary, a titration apparatus using carbon and dry combustion, but preferably a wet process.

Tabel 4. Reagen dan prosedur kerja

Reagen larutan	Prosedur
0.1 mol (Na ₄ P ₂ O ₇)L ⁻¹ 0.1 mol (NaOH) L ⁻¹ H ₂ SO ₄ pekat (d=1.81).	

Reagen larutan	Prosedur
2 mol ($\frac{1}{2}$ H ₂ SO ₄) L	Larutkan 56 mL H₂SO₄ pekat (d=1.81) dalam 1 L air inorganik.
0.1 mol ($\frac{1}{2}$ H ₂ SO ₄) L	2.8 mL H₂SO₄ (d=1.81) dalam 1 inorganic water
2% potassium dichromate	Larutkan 20g of K₂Cr₂O₇ dalam sekitar 400 mL inorganic water, secara perlahan tambahkan 500 mL H ₂ SO ₄ , kocok, biarkan dingin dan buat menjadi 1 L dengan air inorganic.
0.5 mol (6 K ₂ Cr ₂ O ₇) L ⁻¹	Perlahan-lahan larutkan 24.52 g potassium dichromate dalam air inorganik lalu penuh hingga 1 L (larutan untuk titrasi garam Mohr).
0.2 mol (FeSO ₄) L ⁻¹ garam Mohr tepung Sodium fluoride (NaF)	Larutkan 78.4 g garam Mohr (FeSO₄·(NH₄)₂SO₄·6H₂O) dalam 500 mL air, tambahkan 20 mL H ₂ SO ₄ pekat, penuh hingga 1 L
Sulphuric diphenylamine	Larutkan 0.5 g tepung difenilamin dalam 100 mL H ₂ SO ₄ , tuangkan ke dalam 20 mL air, agitasi dan simpan dalam botol coklat

► *Prosedur*

1. *Test sample :*

a. *Total bahan organik dari ekstrak soda dan pirofosfat.*

Dalam beaker 100–200 mL, letakkan tepat volume ekstraksi larutan setara dengan 5–8 mg C (12,5-20 mg).

Kalkulasi volume aliquot pada dasar total C sample analysis.

Carbon terekstrak dengan alkalin sekitar 40%; dengan pirofosfat sekitar

25%, dan oleh soda (setelah ekstraksi pirofosfat) sekitar 15% dari total C. Sebelum titrasi, bawa sample ke kering oven pada suhu 70°C.

b. Asam Humat.

Ambil sample larutan ekstraksi lebih dari 50% dari titrasi sampel untuk total bahan organik.

Endapkan asam humat mendekati pH 1 dengan penambahan 1 mol (H₂SO₄) L⁻¹ (sekitar 4–5 mL untuk 10 mL total extract, 3 mL untuk 10 mL ekstrak pirofosfat, 1.5 mL untuk 10 mL extract soda); biarkan mengendap selama sedikitnya 4 jam dan sentrifus sedikitnya 5 menit pada 3,500g; pisahkan cairan supernatan (asam fulvat) dan cuci dengan larutan 0.1 mol (½H₂SO₄) L⁻¹. larutkan sentrifugasi pellet dalam larutan 0.1 mol (NaOH) L⁻¹, tempatkan dalam suatu beaker dan bawa ke kondisi kering suhu 70°C sebelum analisis.

c. Ekstrak Phosphoric acid.

Ambil secara tepat aliquot 100 mL; pekatkan dalam oven kering hingga mendekati 10 mL tertinggal (H₃PO₄ tidak bisa kering) dan lakukan titrasi pada larutan pekat ini.

d. Asam Fulvat.

Ini dapat dititrasi sebagai total bahan organik setelah penghilangan asam humat tapi umumnya diestimasi dengan perbedaan antara total bahan organik dan asam-asam humat. (Asam Fulvat = Total bahan organik-Asam humat).

Misal : C-org BB= 60%, C-org humat BB=45%, maka C-or Fulvat BB = 15%

e. Titrasi Redox

Setelah humat kering, sample dalam beaker, tambahkan 10 mL larutan potassium dikromat 2% dalam medium sulphuric acid. Pada waktu yang sama, lakukan blako dengan 10 mL larutan potassium dikromat

yang sama dalam beaker. Lindungi setiap beaker dengan penutup dan bakar di hotplate terkontrol pada suhu 215–220°C, selama 5 menit, kontrol pembakaran untuk menghindari overheating atau terlalu banyak evaporasi.

Biarkan menjadi dingin, buka penutup beaker dan tambahkan 100 mL air inorganik, 1.5 g NaF (atau 2.5 mL H₃PO₄) dan 3 tetes larutan difenilamin, titrasi dengan larutan garam Mohr (dalam buret), hingga warna berubah dari purple ke hijau pucat. V and V' adalah mL larutan fe untuk titrasi blanko dan sample.

Jika T adalah konsentrasi larutan garam Mohr dalam mol (FeSO₄) L⁻¹, jumlah Fe²⁺ equivalen dengan oxidan untuk titrasi C-sample yaitu: T (V–V') mmol (Fe²⁺), menurut persamaan redox, setara dengan 3T (V –V') mg carbon.

Kandungan carbon dalam tanah mg (C) g⁻¹ adalah $C = 3T(V-V') Vt / (A \text{ mt})$, dimana:

- Vt : total volume ekstrak humik dalam mL,
- A : aliquot ekstrak humik yang digunakan titrasi dalam mL,
- mt : berat sampel yang digunakan untuk ekstraksi dalam g,
- T : ditentukan melalui titrasi.

Contoh : $C = 3 \cdot 0.2 (8.5-0.2) * 100 / (10 * 10) = 29.7 \text{ mg}$

Titrasi larutan garam Mohr

- Letakkan dalam suatu beaker glas 250 mL :
 - tepat 10 mL dari 0.5 mol (1/6 K₂Cr₂O₇) L⁻¹
 - 100 mL air inorganik
 - 15 mL H₂SO₄ pekat
- Biarkan dingin dan tambahkan :
 - 3.75 g NaF;
 - 3 tetes indikator didfenilamin
- Gunakan buret, titrasi dengan garam Mohr; jika Vf = volume dalam mL larutan garam Mohr, T larutan akan menjadi $T = 5/Vf \text{ mol (Fe}^{2+}) \text{ L}^{-1}$.
- Kandungan carbon dapat dinyatakan dalam mg (C) g⁻¹ (tanah) dengan : $C = 15 (V-V') Vt / (A \text{ mt Vf})$.

Tabel 5. Beda reaksi redoks dan garam mohr

	Titrasi Redoks untuk asam humat	Titrasi Garam mohr dgn potasium dikromat
Alat	beaker glas 250 mL	beaker glas 250 mL
Reagen	10 mL K ₂ Cr ₂ O ₇ 2% (20/1 L) dalam suasana asam sulfat bakar 5 menit pd hotplate terkontrol (215–220°C);	10 mL 0.5 mol (1/6 K ₂ Cr ₂ O ₇) L ⁻¹ (24.52/1L)
	100 mL air inorganic, 1.5 g NaF (atau 2.5 mL H ₃ PO ₄), Dan 3 tetes larutan difenilamin	100 mL air inorganik 15 mL H ₂ SO ₄ pekat Biarkan dingin dan tambahkan: – 3.75 g NaF; – 3 tetes indikator didfenilamin
	titrasi dengan lar. garam Mohr $C = 3T(V-V') Vt / (A mt)$ dimana: Vt : total volume ekstrak humik dalam mL, A : aliquot ekstrak humik yg digunakan titrasi (mL) mt : berat sampel ekstraksi (g) T : ditentukan melalui titrasi.	titrasi dengan garam Mohr; $V_f = \text{vol. lar. garam Mohr, mL}$ $T \text{ lar.} = T = 5/V_f \text{ mol (Fe}^{2+}\text{)}$ L-1. carbon dinyatakan dalam mg (C) g ⁻¹ (tanah), $C = 15 (V-V') Vt / (A mt V_f)$

Keterangan :

10 mL larutan dikromat 2% = 20.4 mL 0.2 mol L⁻¹ larutan garam Mohr (Fe²⁺). volume gram Mohr digunakan untuk titrasi sample harus antara 7 dan 15 mL; dibawah kisaran ini mulai analysis lagi dengan sample yang lebih lemah; diatas kisaran mulai lagi dengan sampel yang lebih kuat.

Jumlah carbon dalam larutan asam fosfat biasanya rendah. Dalam kasus ini, oksidasi dengan hanya 5 mL larutan dikromat 2% dan menambahkan 5 tetes H₂SO₄ pekat sebelum pembakaran.

Beakers glas Pyrex digunakan untuk pencampuran larutan alkalin dan NaF dalam medium asam.

3.6. Pemurnian Bahan humat

Sulit untuk memilih prosedur yang tepat untuk pemurnian, karena banyak alternatif yang mungkin. Menurut Schnitzer (1982), tujuan utama dari pemurnian adalah (1). untuk meminimalkan berat abu, (2). memisahkan molekul organik, berat molekul yang lebih rendah dari bahan humat. Namun, definisi tersebut mungkin tidak cukup karena modus ikatan antara humat, non-humat dan anorganik yang sangat kompleks dan ada kemungkinan bahwa banyak metode pemurnian memiliki pengaruh pada struktur senyawa akhir terisolasi. Nègre et al. (1976) merekomendasikan dialisis (cuci darah Viskintas dengan 24 Pori-pori Å) untuk memurnikan bahan humat diekstraksi dengan pirofosfat. Para penulis mencatat beberapa transformasi asam fulvat ke polimer berat molekul humat yang lebih tinggi. Seolah-olah “selama dialisis, yang disertai dengan pengembalian progresif media terhadap netralitas, molekul yang depolymerized selama ekstraksi alkali bisa polimerisasi lagi dengan pembentukan kembali sederhana dari CO-NH obligasi, mirip dengan peptida obligasi yang mengarah pada pembentukan asam nukleat “(Nègre et al. 1976). metode pemurnian Lain yang sederhana memungkinkan penghapusan mineral tertentu dari larutan diekstraksi oleh koagulasi sederhana dengan penambahan natrium sulfat kecil dan sentrifugasi (Kumada et al.1967) atau ultrasentrifugasi (Jacquin et al. 1970).

Asam humat juga dapat dimurnikan dengan melarutkannya dalam media soda kemudian mengendapkannya lagi dalam medium asam (Lowe 1980) atau dengan proses kedua ekstraksi-fraksinasi pada ekstrak yang telah dilakukan sebelumnya menjadi beku-kering (Schnitzer 1982), atau dengan pembekuan berkepanjangan larutan humat yang dapat fraksinasi fase yang berbeda (Bachelier 1983).

Prosedur yang paling efektif untuk pemurnian - meskipun hanya asam humat - adalah untuk menyerang mineral kimia dengan larutan encer dari campuran HCl-HF untuk mengurangi berat abu. Schnitzer (1982) mencatat

bahwa HCl-HF pengobatan dapat mengurangi isi abu menjadi kurang dari 1%. Jacquin et al. (1970) yang diperoleh kurang dari 3% dari abu pada tiga ekstrak dimurnikan dengan HCl-HF. Di antara empat metode pemurnian diuji oleh penulis, penyerapan spektrum infra-merah dimurnikan bahan humat menunjukkan bahwa hanya perlakuan HCl-HF hampir sepenuhnya menghilangkan pita penyerapan kuat dari phyllosilicates di 470,520 dan 1.030 cm^{-1} . Namun, menurut para penulis, perlakuan fluorida menyebabkan transformasi struktur kimia dari molekul, terutama penurunan yang signifikan dalam keasaman karboksilat.

Asam fulvat dapat dimurnikan dalam medium asam dengan adsorpsi non-ionik resin poliakrilat standar tipe XAD-7 Amberlite (Aiken et al. 1979). Setelah membilas resin dalam medium sedikit asam untuk menghilangkan garam mineral, lebih dari 98% dari asam fulvat dapat dipulihkan dengan elusi pada pH 6,5 (Gregor dan Powell 1986). Sebuah solusi sederhana terdiri menghilangkan kation logam dengan pertukaran diulang pada resin penukar kation dalam bentuk H⁺ (Schnitzer 1982).

Peralatan

- 150 mL botol Teflon atau polypropylene
- kolom Kaca untuk kromatografi dengan diameter 1 atau 2 cm dan teflon stopcock
- pengering Bekukan dan freezer pada -18 ° C

Produk

- Kantung Dialisis dengan pori-pori 24 Å
- Non-ionik resin poliakrilat (Amberlite XAD-7 atau serupa)
- Kation exchange resin Amberlite IR 120, atau Dowex 50, di H⁺ bentuk
- HCl-HF campuran. Encerkan 5 mL HCl pekat dan 5 mL dari 52% asam hidrofluorat 990 mL air anorganik
- Mengekstrak reagen. lihat Sect. 11.2.1

Hanya teknik untuk pemurnian asam fulvat oleh resin pertukaran kation dan teknik pemurnian asam humat oleh HCl-HF yang dijelaskan di sini. Namun, sebagaimana disebutkan dalam “Pengantar”, penting untuk berhati-hati ketika memilih suatu metode pemurnian, yang harus mempertimbangkan pengamatan akun yang perlu dilakukan pada produk dimurnikan nanti. Untuk metode lain pemurnian, lihat referensi di paragraf terakhir dari

Mengocok campuran dari 1 g asam humat dan 100 mL larutan HCl-HF dalam suatu tabung polypropylene selama 24 jam pada suhu kamar. Saring dan menanggukhan filtrat lagi dengan 100 mL larutan HCl-HF. Ulangi perlakuan ini tiga atau empat kali, hati-hati bilas dengan air residu anorganik, kemudian kering atau beku-kering. Memurnikan larutan asam fulvat tiga atau empat kali pada kation ex-perubahan dalam bentuk resin + H, lalu kering- bekukan.

Proses esktraksi asam humat menurut Dekker et al. (1991) didapat melalui memanaskan campuran batu bara teroksidasi dengan sodium hidroksil, hingga suhu diatas 100°C dan dibawah 180°C selama 2 jam, dibawah tekanan yang cukup untuk mencegah evaporasi air. Sedangkan Detroit et al. 1997 menghasilkan asam humat sedikitnya 70 persen melalui cara sulfoalkilasi bahan yang mengandung asam humat dibawah kondisi alkalin dan untuk menghasilkan asam humat padat pada pH 0.5. Proses utama untuk mendapatkan suatu asam humat seperti leonardite dengan formaldehyde dan suatu agen sulfoalkilasi seperti sodium, potassium atau amonium bisulite dan atau meta-bisulite setelah penyesuaian ke pH dari rekasi campuran ke pH 9-12 dengan suatu alkali. Reaksi terjadi dibawah kondisi suhu dan tekanan dan untuk waktu yang cukup untuk menghasilkan suatu sulfoalkilasi asam humat pekat. process penggunaan sodium bisulite dan atau sodium meta-bisulfite sebagai agen sulfonating dan dicapai pada suatu pH 10-11 dan pada suhu 110°-170° C. selama 1-2 jam. Pemindahan bahan-bahan tidak larut melalui filtrasi, sentrifugasi atau settling yang memberikan suatu sulfoalkilasi asam humat pekat yang larut pada pH 0.5 atau lebih rendah dalam hasil sedikitnya 75% dan mempunyai kelarutan tinggi/ Jika diinginkan, asam humat pekat mungkin di spray ke suatu bentuk powder kering. Lebo memproduksi asam humat melalui oksidasi bahan dibawah kondisi alkalin pada suhu antara 100°C dan 200°C sedikitnya 1-2 jam dan mengendapkannya pada pH 2.9.

Metode terdiri dari tahapan (a) pelarutan asam humat yang terkandung dalam alkali dalam bentuk campuran; (b) mereaksikan campuran reaksi dengan oxidant under dibawah suhu dan tekanan dan dalam waktu tertentu untuk menyebabkan oksidasi AH yang menghasilkan asam humat pekat; dan (c) memisahkannya pekatan asam humat dari reaaksi campuran. Tekanan oksigen yang sesuai dalam process adalah 5 - 200 psi dan sumber alkali sesuai untuk proses meliputi sodium hidroksit, potasium hidroksit, amonium hidroksit, lithium hidroksit dan atau kombinasi bahan ini.

Rasmussen, (2000) menghasilkan magnesium fulvat dari bahan humus alami, seperti leonardite, atau humat. Bahan humus mengandung asam fulvat dan asam humat padat yang dicampur dengan air dan sodium hidroksida untuk seleksi periode waktu membentuk larutan yang mempunyai pH mendekati 10, sehingga melarutkan asam fulvat dan asam humat. pH larutan dikelola sekitar 4.5, hingga mengendapkan asam humat sebagai suatu padatan jika asam fulvat tertinggal dalam larutan. Asam fulvat terlarut dipisahkan dari padatan asam humat. pH larutan asam fulvat meningkat mendekati 13 dengan penambahan Mg OH sehingga mengendapkan kelarutan asam fulvat sbg magnesium fulvat.

Alejandro et al 2009. mendapatkan ekstrak humat pekat dihasilkan melalui ekstraksi sumber-sumber utama organik dengan menggunakan suatu larutan alkali dan melalui yang secara partial mengekstrak bahan aktif dari sumber mineral sekunder. Suatu produk berguna untuk memperbaiki tanah pertanian dan untuk mengaktivasi fisiologi tanaman. Substansi humat menyokong 60-80% BO dalam tanah dan meliputi bahann kompleks yang sangat resisten terhadap perusakan mikroba. Senyawa humat dicirikan oleh cicncin aromatik seperti pholiphenol dan poliquinone yang sangat kompleks strukturnya. Grop ini terbentuk oleh dekomposisi, sintesis, danpolimerisasi. Substansi humat menunjukkan ciri-ciri fisik dan kimia yang jelas, mereka amorfus, berwarna gelap, dan mempunyai berat molekul tinggi dari ratusan hingga ribuan. didasarkan atas ketahananya untuk terdegradaasi dan kelarutannya dalam asm atau alkali, substansi humat dikelompokkan ke dalam (a). asam fulvat, dengan berat molekul rendah dan terang, larut dalam alkali dan asam dan paling rentan terhadap perombakan mikroba, dibanding bahan segar. (b). asam humat dengan warna dan berat molekul medium, larut dalam alkali dan tidak larut dalam asam, mempunyai ketahanan medium terhadap perusakan mikroba. (C) humin komponen dengan berat molekul tertinggi, berwarna paling gelap, tidak larut dalam alkalin, dan asam, dan paling tanah terhadap perusakan mikroba. Biasanya AF dan AH dikenal asam-asam humat. Substansi nonhumat antara 20-30% BOT. Senyawa ini sedikit kompleks dan sedikit tanah terhadap perombakan mikroba dan dalam grup humat. Senyawa non humat dibentuk oleh senywa organik spesifik dgn ciri kimia-fisik, hanya dimodifikasi dari aktivitas mikroba.

Goff (1982) mendapatkan Asam humat cair pekat dengan pencampuran suatu asam humat dalam sejumlah air dan soda kaustik untuk period waktu tertentu. Geoff (2010) menemukan cara mengekstrak asam fulvat dengan, menambahkan suatu larutan basa ke substansi humat yang

aman untuk manusia dan hewan, sehingga meningkatkan pH larutan. pH lbh disukai antara 9-10 dan paling sesuai pH sekitar 10. Peningkatan pH dengan kalsium hidroksida atau magnesium hidroksida lebih disukai pH turun antara 6-7. Komposisi yang terdiri dari fulvic acid terekstrak dari asam humat dan kalsium, lebih disukai dari magnesium karena aman untuk manusia dan hewan. Ahli lainnya menyediakan suatu proses dimana asam humat ber pH 7 tidak mempengaruhi konstituen bumi, dimana AH pekat dibuat pada suhu ambient tanpa menambahkan amonia atau amonium hidroksida. Isolasi asam humat (AH) dari batu bara melelahkan, mahal, dan memerlukan waktu. Periode ekstraksi dan fraksionasi bervariasi dari 4 jam hingga 7 hari. Periode fraksionasi berkisar dari 12-24 jam. Akan tetapi kebanyakan studi menggunakan durasi ekstraksi dan juga fraksionasi 24 jam. Studi pengembangan ekstraksi, fraksionasi, dan purifikasi asam humat (AH) tanah interval 4 jam selama 24 jam, diisentrifugasi (16,211 G for 15 min). Cairan Supernatant asam humat berwarna gelap diendapkan dengan 6 M HCl disesuaikan ke pH larutan 1.0.

3.7. Metode Ekstraksi Alternatif

Meskipun metode yang dijelaskan di atas menggunakan larutan soda encer dan natrium pirofosfat yang paling banyak digunakan, metode alternatif ekstraksi telah diusulkan. Misalnya, Kumada et al. (1967) mengembangkan metode yang digunakan di Universitas Nagoya (Jepang), Lowe (1980) belum menggunakan teknik lain di University of British Columbia (Kanada), dan dua teknik adalah subjek tes komparatif oleh Lowe dan Kumada (1984).

Gregor dan Powell (1986) mengembangkan metode untuk ekstraksi asam fulvat dengan pirofosfat dalam medium asam, teknik ini bisa menghindari dua masalah potensial: oksidasi senyawa fenolik dalam medium alkali, dan oksidasi oleh ion Fe^{3+} pada pengasaman untuk pengendapan asam humat. Studi banding Beberapa ekstraksi juga harus disebutkan. Misalnya, Thomann (1963) dibandingkan amonium oksalat 3%, soda 1%, 1% sodium fluoride dan pirofosfat natrium, Jacquin et al. (1970) dibandingkan soda, natrium pirofosfat dan pertukaran ion resin, Hayes et al. (1975) dibandingkan solusi saline, chelating agen organik, pelarut aprotik dipole, piridin, etilen diamina dan soda dalam larutan. Mereka menyimpulkan bahwa soda adalah yang terbaik dari reagen yang mereka diuji untuk isolasi ekstrak perwakilan dari berbagai zat humat.

Karakteristik asam humat yang diekstrak dari limbah tanaman, ternak dan industri dengan 0,5 N NaOH (1:10) selama 24 jam, diendapkan dari asam fulvat dengan penambahan 5 N HCl sampai pH 2, pemurnian dengan mencucinya dengan HF + HCl 1: 3 diikuti dengan air hingga 3 kali, dikeringkan pada suhu sekitar 40oC, disajikan pada Tabel 4.

Hasil ekstraksi asam humat beserta nilai C-organik dari berbagai bahan organik yang ada di sekitar kampus UPN, serta sebagai pembanding diekstrak juga gambut dan batubara dari Kalimantan dan Sumatera tersaji dalam Tabel 6.

Tabel 6. Kandungan C-organik bahan baku, asam humat, dan % asamhumat

No.	Nama Bahan Organik	Asal Bahan	C-org	C-total AH	Asam Humat
			(%)		
1.	Batu bara	Bukit asam	34.80	23.87	4.60
2.	Batu bara	Desa Kota waringin hilir, kalimantan tengah		44.96	5.00
3.	Gambut	Sumatera	48.62	29.27	7.60
4.	Gambut 0-10	Desa Kota Waringin Hilir, Kalteng	46.32	22.61	7.60
5.	Kompos	Gunung Anyar	25.15	16.39	2.60
6.	Pupuk kandang Sapi		30.21	9.81	1.80
7.	Guano	Gresik	20.60	18.07	1.20
8.	Jerami padi	Gunung anyar	24.84	7.72	1.80
9.	Blotong + PKA	Pabrik gula	21.03	15.72	2.80
10.	Kompos +Batu bara		31.50	18.53	3.00

Kandungan C- organik bahan dianalisis dengan menggunakan metode Walkey and Black pada bahan organik kering yang dioven pada suhu 70 oC seperti yang diusulkan oleh Marc Pansu dan Jacques Gautheyrou (2003). Bahan organik ditimbang 0,1 g dimasukkan ke dalam labu erlenmeyer dan ditambahkan 10 ml 1N kalium dikromat dan 20 ml asam sulfat pekat, kemudian didiamkan 30 menit agar terjadi reaksi sempurna. Ekstraktan ditambahkan 200 ml air, 10 ml asamfosfat pekat, 0.2 g sodium fluorid dan 10 tetes difenil amin. Kelebihan dikromat yang tidak digunakan untuk mendestruksi C-organik dititrasi dengan ferosulfat 1 N. kandungan C-organik bahan tertinggi merupakan bahan alternatif yang baik untuk dibuat buffer.

Hasil analisa kandungan C-organik bahan (Tabel 1) dengan urutan Gambut>batubara>kompos>blotong yang merupakan bahan terbaik untuk buffer, namun jika tidak tersedia gambut, kompos bisa dijadikan alternatif bahan baku. Teknik ekstraksi asam humat bervariasi diantara penemu sebelumnya tergantung kesediaan bahan pengeksrak dan teknik ekstraksi. Asam humat yang didapat disimpan dalam bentuk kering atau cair kemudian diikatkan ke bahan lain.

Nilai Kapasitas tukar kation AH pada kisaran 80-115 g me/100 asam humat pada pH antara 6,7-7,5. EC asam humat 0 ms / cm. Peat berisi tertinggi C-organik, asam humat, dan KTK dari bahan organik lainnya, masing-masing sebesar 7,6%, 44, 96%, 116 me/100g diikuti oleh batubara, kompos, jerami padi , pupuk, filter cake, dan guano. Kandungan C-organik bubuk HA lebih tinggi dari HA cair. Semua asam humat memiliki nilai EC rendah di kisaran 0-0,03 mS / cm. Kandungan C-organik bahan organik berkorelasi positif dengan% asam humat dan KPK, tetapi berkorelasi negatif dengan nilai E4/E6. Asam humat itu berpotensi mengurangi salinitas dan pertumbuhan beras untuk 35 DAP. Itu tidak berbeda secara signifikan antara jenis limbah

Nilai rasio E4/E6 <5 menunjukkan karakter asam humat , sedangkan nilai > 5 , adalah asam fulvat (Tan , 2003) . Nilai rasio E4/E6 asam humat dari jenis material ini adalah < 5 , (2 , 9 - 4,74) . Hal ini sedikit berbeda dari yang diungkapkan oleh Tan (2003) , yang memperoleh E4/E6 rasio asam humat diekstraksi dari tanah, yaitu sekitar 4-5 . Semakin tinggi kandungan bahan organik akan kandungan asam humat tinggi , yang ditandai dengan nilai rasio. Hasil nilai AH berbeda disebabkan oleh ekstraksi yang berbeda dan jenis bahan organik yang digunakan. Kami menggunakan NaOH 0.5N , sementara yang lain menggunakan NaOH 0,1 N , dan campuran NaOH dan Na₂PO₄O₇

1 N , atau dengan air. Solusi hidroksida natrium diyakini sebagai yang terbaik extractor daripada yang lain . Peningkatan dosis asam

humat tidak menurun pH EC belum, tetapi meningkatkan jumlah anakan dan jerami bobot beras . Pemurnian asam humat menurunkan kadar Na larut 25-45 % . Ekstraksi asam humat dengan NaOH menyebabkan Ah jenuh dengan Na , sehingga muatan negatif akan menarik muatan positif. Luas permukaan dan kapasitas adsorpsi per satuan massa humus lebih besar dari mineral silikat lapisan . Kation Exchang Kapasitas (CEC) humus umumnya disetujui untuk H + pemisahan kelompok fungsional . Semua beban humus sangat tergantung pada pH , dengan asam humat dan asam fulvat berperilaku sebagai polielektrolit lemah. Pemisahan karboksil dan fenol dapat menghasilkan 85 sampai 90 % dari muatan negatif humus . Beberapa gugus karboksil cukup sumber untuk melarikan diri di bawah pH

6 meninggalkan muatan negatif pada kelompok fungsional : $R - COOH = R - COO^- + H^+$. Sebagai pH meningkat di atas sistem 6 , Unit R - COOH memisahkan pada berbagai pH yang berbeda. Sisi muatan itu (terutama COO⁻) dosis allowsoil bahan organik (SOM) untuk mempertahankan cationscan tidak dicuci tetapi bentuk pertukaran tersedia bagi tanaman (Bohn et al, 2001).

Tabel 7. Nilai C-organic, E4/E6, EC, dan KTK asam humat

No.	Asal	Sumber	Asal	C-org powder	HA	E4/E6	EC	CEC
		 (%)		%	mS/cm		Me/100g
1	Batu bara	Kota waringinhilir, Kalteng	23,07	29.27	4,6.00	2,37	0,00	104,09
2	Gambut	---“---	46.32	44.96	7,60	2,92	0,00	116,83
3	Kompos	GunungAnyar	8.59	16. 39	2,60	3,71	0,01	80,72
4	Pupuk kandang	GunungAnyar	4.21	9.81	1.80	4,40	0,01	59,48
5	Guano	Gresik	15.28	18.07	1.20	4,74	0,03	47,48
6	Jerami	Gununganyar	5.84	7.72	1.80	4,35	0,01	79,48
7	Blotong	Sidoarjo	5.34	7.62	1,60	4,58	0,02	69,48

AH dimurnikan dengan melarutkannya dalam 100 mL air destilasi, disentrifugasi (16,211 G for 10 min), 3 kali, Hasil menunjukkan tidak ada hubungan nyata antara fraksionasi dan hasil HA. Dalam purifikasi, air destilasi yang digunakan dapat efektif menurunkan bahan mineral seperti Na tanah tanpa merubah struktur alami AH. Hasil nyata isolasi AH tanah dalam 9 jam (4 jam ekstraksi, 4 jam fraksionasi dan 1 jam purifikasi) terdiri dari kisaran nyata 2-7 hari, sehingga membantu memfasilitasi produksi amonium dan potassium- humates instan dari tanah, yang dapat menuruunkan dampak negatif lingkungan (Nur Hanisah, et al 2008). Studi yang sama dilakukan oleh Chen et al, (2009) dimana fraksionasi AH batu bara memerlukan periode sama, namun purifikasi menggunakan 50 mL air destilasi dan sentrifugasi sama. AH diven pada suhu 40°C ke berat konstan.

Table 8. Korelasi antar karekaterisitik asam humat

	C-org-powder	C-org-liquid	% HA	E4/E6	EC	CEC
C-org-powder	1,00	0,99	0,94	-0,70	-0,57	0,73
C-org-liquid		1,00	0,93	-0,70	-0,40	0,71
% HA			1,00	-0,94	-0,64	0,85
E4/E6				1,00	0,80	-0,78
EC					1,00	-0,69
CEC						1,00

Ekstraksi dan fraksionasi masing- masing memerlukan waktu 8 jam dan 20 jam. Air destilasi untuk pemurnian butuh waktu 1 jam. Isolasi AH dari batu bara dapat turun menjadi 29 jam (8 jam ekstraksi, 20 jam fraksionasi dan 1 jam purifikasi) atau kisaran 2-7 jam. Rosliza (2009) mendapatkan Isolasi AH dari tanah humus dengan waktu 9 jam (4 jam ekstraksi, 4 jam fraksionasi, dan 2 jam purifikasi) , kisaran 1-7 hari. Ada hubungan linier antara waktu ekstraksi dan hasil Asam humat namun tidak ada hubungan antara waktu fraksionasi dan hasil. Air destilasi yang digunakan untuk pencucian AH efektif dalam 1 jam tanpa merubah struktur kimia AH alami dn kandungan C, E4/E6, karboksil, fenolik dan total kemasnman AH. Campuran humat- -Fe-

Mn/Zn sitrat dibuat dari cairan 3 mol Fe/Mn/zn dan 14 mol amonia dengan padatan 28% fe/Mn/Zn dalam proporsi sama dibawah pengadukan konstan. Campuran disesuaikan ke pH 9, dan dilakukan pada suhu 25oC dan tekanan 1 atm. Setelah 4 jam reaksi, menghasilkan produk yang mengandung 2.8% Fe/Mn/Zn terkhelat oleh heteromolekul siatem humat-sitrat (Freire, et al 2010).

3.8. Latihan Soal

Jawab dengan singkat dan jelas.

1. Beri rangkuman metode ekstrak dari beberapa penemu.
2. Mana metode paling gampang dilakukan.
3. Bahan alkali apa yang paling aman dan murah harganya.





BAB IV

PERAN HUMAT PADA KESUBURAN TANAH

Asam humat telah diyakini dapat memperbaiki kesuburan fisik, kimia, dan biologi tanah melalui klelasi logam, kation, liat dan penyerapan air dan nutrisi, sehingga perlu dikembangkan teknologi yang murah, aman dan efektif. Pemberian pupuk organik dan kompos ke tanah salin kurang memberikan hasil maksimal karena kandungan C-organiknya cepat habis dalam satu kali masa tanam, sehingga perlu bahan organik stabil yang mampu mengendalikan perubahan salinitas tanah.

Studi akhir-akhir ini menunjukkan bahwa tingkat kesuburan tanah ditentukan oleh besarnya kandungan asam humat. Tingginya kapasitas tukar kation (KTK), kandungan oksigen serta kapasitas memegang air di atas rata-rata adalah alasan tingginya menggunakan asam humat untuk meningkatkan kesuburan tanah dan pertumbuhan tanaman. Fitur yang paling penting dari asam humat terletak pada kemampuan mereka untuk mengikat ion logam yang tidak larut, oksida dan hidroksida, dan untuk membebaskannya perlahan-lahan dan terus-menerus untuk tanaman saat diperlukan. Karena sifat ini, asam humat dikenal menghasilkan tiga jenis efek: fisik, kimia dan biologis.

4.1. Manfaat AH untuk Fisik tanah

Asam humat dapat memodifikasi struktur tanah, memperbaiki struktur tanah: Mencegah air yang tinggi dan kerugian nutrisi dalam tanah berpasir, dan mengubahnya menjadi tanah yang subur dengan cara dekomposisi. Pada tanah berat dan kompak dapat meningkatkan aerasi dan retensi tanah dan air; memfasilitasi tindakan budidaya, mencegah keretakan tanah, limpasan air permukaan dan erosi tanah dengan meningkatkan kemampuan koloid untuk bergabung, membantu tanah tidak lengket dan hancur dan dengan demikian meningkatkan aerasi tanah serta kemampuan kerja tanah, meningkatkan kemampuan menahan air dan tanah lapang dan dengan demikian membantu

melawan kekeringan, menggelapkan warna tanah dan dengan demikian membantu penyerapan energi matahari.

Manfaat kimia tanah, Asam humat dapat menetralkan keasaman dan kealkalian tanah; mengatur nilai pH tanah, meningkatkan dan mengoptimalkan penyerapan nutrisi dan air oleh tanaman, meningkatkan sifat penyangga tanah, bertindak sebagai khelator alami untuk ion logam dalam suasana basa dan mempromosikan serapannya ke akar-akarnya. Asam humat kaya akan zat organik dan mineral penting untuk pertumbuhan tanaman, mempertahankan pupuk anorganik larut air di zona akar dan mengurangi pencuciannya, memiliki kapasitas tukar kation sangat tinggi, mempromosikan konversi unsur hara (N, P, K + Fe, Zn dan unsur lainnya) menjadi bentuk yang tersedia bagi tanaman, meningkatkan serapan nitrogen oleh tanaman, mengurangi reaksi fosfor dengan Ca, Fe, Mg dan Al dan membebaskannya menjadi bentuk yang tersedia dan bermanfaat bagi tanaman, membebaskan karbon dioksida dari kalsium karbonat tanah dan memungkinkan penggunaannya dalam fotosintesis, membantu menghilangkan klorosis akibat kekurangan zat besi pada tanaman, mengurangi ketersediaan zat-zat beracun dalam tanah.

4.2. Manfaat Asam Humat bagi Biologi Tanah

Manfaat Asam humat bagi biologi tanah adalah merangsang enzim tanaman dan meningkatkan produksinya, bertindak sebagai katalis organik dalam proses biologi, merangsang pertumbuhan dan proliferasi diinginkan mikro-organisme dalam tanah, meningkatkan ketahanan alami tanaman terhadap penyakit an hama, merangsang pertumbuhan akar, terutama vertikal dan memungkinkan penyerapan nutrisi yang lebih baik, meningkatkan respirasi dan pembentukan akar, menggalakkan pengembangan klorofil, gula dan asam amino pada tumbuhan dan membantu fotosintesis, meningkatkan kandungan vitamin dan mineral tanaman, menebalkan dinding sel buah-buahan dan memperpanjang waktu penyimpanan, meningkatkan perkecambahan dan viabilitas benih, merangsang pertumbuhan tanaman (produksi biomassa yang lebih tinggi) dengan mempercepat pembelahan sel, meningkatkan laju pembangunan di sistem akar dan meningkatkan hasil bahan kering, meningkatkan kualitas hasil panen, memperbaiki penampilan fisik mereka dan nilai gizi.

4.3. Manfaat Asam Humat bagi Ekologi

(I) Jaminan pencucian nitrat rendah dan efisiensi nutrisi yang optimal, sistem akar berkembang dengan baik, mencegah campuran nitrat dan pestisida dalam air tanah, kandungan nitrat rendah merupakan indikator dan prasyarat “pertanian organik “. Sering terjadi bahwa petani menggunakan pupuk lebih dari yang dapat diambil tanaman. Hal ini menyebabkan konsentrasi nitrat dalam tanah tinggi kemudian dapat ditemukan dalam air tanah. air terkontaminasi di bawah nilai $\text{NO}_3\text{-N}$ 5 mg per liter.

(II) Asam humat mengurangi masalah over-salinasi dalam penerapan pupuk mineral watersoluble. Asam humat dapat menurunkan salinitas tinggi di tanah dan dengan demikian toksisitas berkurang, terutama NH_4 -toksisitas pupuk yang mengandung amonia berkurang, yang penting bagi tanaman muda khususnya. Umumnya, asam humat mengurangi pembakaran akar yang terjadi melalui konsentrasi garam yang berlebihan dalam tanah setelah pembuahan, dalam kasus tingkat tinggi permanen garam dalam tanah, ini berkurang. Selanjutnya, ketika asam humat dicampur dengan pupuk cair, bau yang tidak diinginkan berkurang.

(III) Asam humat merupakan sarana efektif untuk memerangi erosi tanah. Hal ini dicapai baik dengan meningkatkan kemampuan koloid tanah untuk menggabungkan dan dengan sistem akar meningkatkan dan pengembangan tanaman.

4.4. Manfaat Asam Humat bagi Ekonomi

Manfaat Ekonomi Asam Humat dapat mengkhelat senyawa nutrisi, terutama zat besi tanah untuk bentuk yang sesuai untuk pemanfaatan tanaman. Dengan demikian, pasokan hara tanaman dioptimalkan, hingga mencapai 70%, disertai dengan pengurangan penggunaan pupuk dan pestisida hingga 30%. Selanjutnya, daya ikat air tanah meningkat jauh, yang berarti bahwa penggunaan air dapat dikurangi secara substansial. Hasil ekonomi terbaik dapat diperoleh pada tanah ringan dan berpasir miskin humus serta pada bidang restorasi lahan bekas tambang.

4.5. Peran asam Humat pada Ciri Fisik - Kimia Tanah

Asam humat adalah suatu komponen penting tanah yang dapat memperbaiki nutrisi tersedia dan berdampak pada ciri penting tanah lainnya yaitu sifat kimia, biologi, dan fisik tanah. Manfaat fisik tanah meliputi agregasi, retensi air, dan reservoir nutrisi. Manfaat ciri kimia tanah meliputi kompleksasi macam-macam kation dan sebagai suatu 'sink' untuk kation-kation polivalen dalam tanah. Mereka mempunyai muatan permukaan negatif pada semua nilai pH yang sesuai untuk pertumbuhan tanaman. Kation-kation nutrisi mikro esensial yang mungkin secara normal diharapkan mengendap pada kisaran pH di kebanyakan tanah dimaintain dalam larutan melalui kompleksasi dengan beberapa senyawa organik.

Peran humat dalam kimia tanah adalah meningkatkan kandungan nutrisi tanah, meningkatkan kesuburan, menstimulasi mikroorganisme tanah dengan lebih efisien merombak bahan organik, meningkatkan kelembaban tanah, mengkhelat mikronutrisi, utamanya besi sehingga dapat digunakan tanaman, meningkatkan fotosintesis dan konsentrasi klorofil. Pengaruh lainnya adalah dapat menstimulasi pertumbuhan akar tanaman, meningkatkan produksi tunas dan blade, mungkin mempercepat perkecambahan biji. Aplikasi asam humat pada tanah yang mengandung bahan organik sangat rendah akan memberikan hasil terbaik. Asam Humat utama berperan dalam membebaskan nutrisi tanah sehingga membuatnya tersedia bagi tanaman. Sebagai contoh jika molekul aluminium diikat dengan suatu ion fosfor, humik acid melepaskannya, membuat fosfor tersedia bagi tanaman (Khaled and Fawy. 2011).

Hasil percobaan beberapa peneliti menunjukkan bahwa dosis aplikasi humus padat atau cair mempengaruhi dapat meningkatkan serapan P,K, Mg, Na, Cu dan Zn. Meskipun pengaruh interaksi antara garam dan humus ke tanah secara statistik nyata, efek interaksi antara perlakuan garam dan asam humat ke daun tidak nyata. Terjaminnya pertumbuhan tanaman yang diikuti penambahan bahan humat kadang berhubungan dengan meningkatnya ketersediaan mikronutrisi, utamanya iron (Fe) dan zinc (Zn)

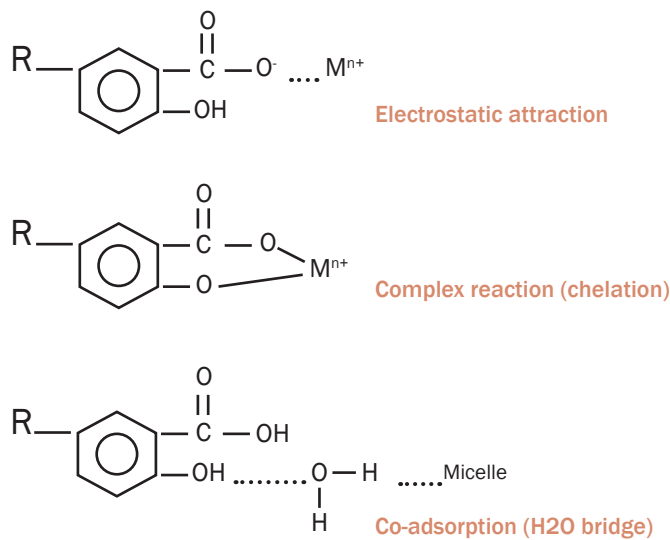
Substansi Humik memainkan peran penting dalam kesuburan tanah dan nutrisi tanaman (Tan 2003; Spark, 2003; Pettit 2011). Terjaminnya pertumbuhan tanaman yang diikuti penambahan bahan humat kadang berhubungan dengan meningkatnya ketersediaan mikronutrisi, utamanya

iron (Fe) dan zinc (Zn). Ada juga sejumlah laporan dari konsentrasi logam direduksi ke level non-toxic diikuti penambahan dari bahan organik. Substansi organik telah menunjukkan hasilnya terhadap kelarutan fosfor tanah (P) melalui kompleksasi Fe dan Al di tanah masam dan kalsium (Ca) di tanah calcareous. Peneliti lain telah mencatat peningkatan yang sama dalam ketersediaan nutrisi bagi tanaman yang diikuti penggunaan substansi humat, meski reaksinya masih perlu dipelajari.

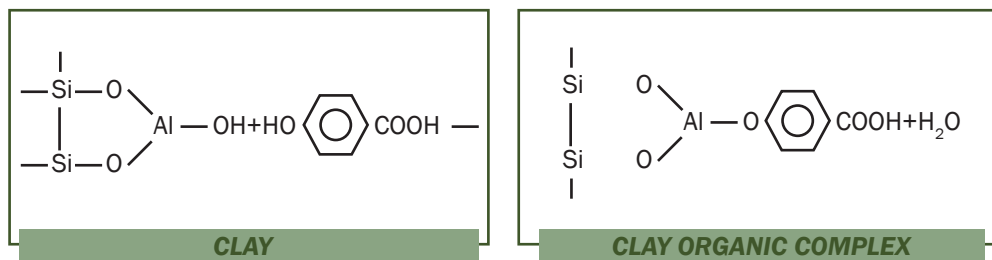
Tanaman yang ditanam pada tanah yang mengandung cukup asam humin, humat, dan fulvic sedikit menjadi subyek untuk stres, lebih sehat, memberikan hasil lebih banyak; dan kualitas nutrisional pangan yang dipanen lebih unggul. Riset akhir-akhir ini tidak cukup untuk menjelaskan mekanisme yang mungkin dan prediksi akurasi manfaat bahan humat terhadap pertumbuhan dan respon hasil dari berbagai kondisi dan aplikasi (melalui tanah dan daun, secara tugal, sebar rata, dan bersama pupuk dan dalam bentuk padat dan cair).

Penggunaan bahan humat dalam produksi pertanian terus tumbuh dan berkembang. Ada sejumlah laporan baik yang sukses dan tidak sukses penggunaan bahan ini, akibat lebarnya variasi bahan baku dan metode proses pembuatannya. Akibat kisaran rekomendasi dari penggunaan, ini tidak mudah untuk mendefinisikan suatu model kegiatan yang dapat diaplikasikan terhadap beberapa tanaman, tanah, dan kondisi pertumbuhan. Pengguna bahan humat harus hati-hati dan dilakukan di lahan untuk menentukan efektivitasnya (Mikkelsen 2005). Kadang-kadang bahan humat dapat menyediakan karbon (C) sebagai sumber mikroorganisme tanah, namun mekanismenya tidak nampak mirip, karena aplikasi bahan humik 5 - 20 gal/A akan mensuplai 3 - 15 lb C/A jika dibandingkan dengan > 4,000 lb C/A yang dikembalikan dalam bentuk residu dari tanaman jagung. Asam humat menunjukkan fungsinya sebagai suatu urease inhibitor dan sebagai suatu nitrifikasi inhibitor di beberapa kondisi (Mikkelsen, 2007).

Menurut Tan (1998) Asam humat membentuk kompleks dengan liat dan dengan kation, logam-logam (Gambar 8).



Gambar 8. Jerapan atau tarikan elektrostatis oleh asam humat (atas), reaksi kompleks atau khelat (tengah), dan jembatan air atau koadsorpsi (bawah). M^{n+} = kation dengan muatan $n+$, dan R = sisa molekul asam humat.

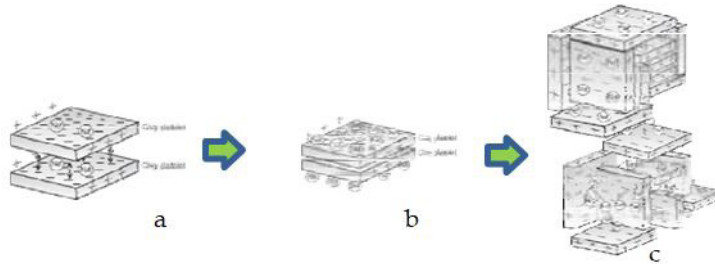


Gambar 9. Kompleks pembentukan khelat antara liat dan asam humat (kiri) dan kation, logam, atau koloid (kanan)

Jika jumlah Na^+ kecil, muatan positif ditolak oleh muatan negatif di permukaannya. Sebaliknya jika garam berlebih menyebabkan lembar liat menarik satu sama lain, menetralkan muatan negatif (-), lempeng bergerak lebih dekat bersama - sama (Gambar 6). Jika kandungan liat tinggi, muatan positif (+) tepi liat bergabung dengan muatan (-) permukaan datar lain, menyebabkan struktur tiga dimensi yang ketat (Gambar 10), memisahkan garam dan memindahkannya dari permukaan liat, melonggarkan struktur tanah.



Gambar 10. Adsorpsi air dan kation oleh asam humat untuk pertukaran nutrisi mikro



Gambar 11. Pemisahan lempeng liat akibat penambahan humat

- a. Struktur lempeng liat dengan Na sedikit,
- b. Garam berlebih menyebabkan lembar liat menarik satu sama lain, menetralkan muatan negatif (-), lempeng bergerak lebih dekat bersama – sama,
- c. Bergabungnya muatan positif (+) tepi liat dengan muatan (-) permukaan datar lain, membentuk struktur tiga dimensi yang ketat akibat kandungan liat tinggi.

Penerapan asam humat dari berbagai sumber sampai dengan 2,5 g / kg sampai tanah salin selama 30 hari setelah itu tidak berbeda nyata terhadap pH tanah , Ec dan C - organik , dan panjang tanaman , tetapi secara signifikan differnrt pada berat jerami dan jumlah anakan (Tabel 4) . Meskipun indikator salinitas tanah (pH dan EC) tidak mempengaruhi aplikasi selama 30 hari , tetapi jumlah anakan dan berat jerami secara signifikan , dan hasil terbaik pada penerapan asam humat untuk sekitar 1,5-2,0 g / kg.

Tabel 9. Anova karakteristik tanah dan pertumbuhan tanaman disebabkan oleh aplikasi asam humat.

						F-hitung		F table	
Blok	2	0,014 ns	0,014 ns	0,002 ns	3,04 ns	141,66 **	1,10 ns	4,30	9,92
treatment	17	0,14 ns	0,015 ns	0,104 ns	8,36 **	5,87 **	1,04 ns	2,11	2,90
HA	2	0,16 ns	0,039 ns	0,616 ns	11,61 **	7,03 **	1,90 ns	4,30	9,92
DOSE	5	0,33 ns	0,022 ns	0,018 ns	14,60 **	9,46 **	0,70 ns	2,57	4,03
AH x DOSE	10	0,05 ns	0,007 ns	0,045 ns	4,59 **	3,85 **	1,04 ns	2,23	3,17
Galat	34								
Total	53								

Table 10. Rata-rata pertumbuhan tanaman setelah aplikasi asam humat dari berbagai sumber BO

Perlakuan	C-Organic	Hay weight	Lenght plant	Number of tillering
AH-Guano	0,90 a	51,23 a	62,78 a	18,35 b
AH-manure	0,85 a	54,14 b	64,81 a	16,87 a
AH-compost	0,73 a	64,66 c	63,97 a	22,61 c
BNT 5 % =	0,15 a	0,47	0,50	0,77

Angka yang didampingi huruf yang sama tidak berbeda nyata pada $p = 0,05$

Hasil percobaan di atas hampir sama dengan penelitian yang dilakukan oleh Khaled dan Fawy (2011), Turan , 2011; Asik , 2011 , mereka menemukan bahwa dosis aplikasi humus 0 , 2 , 4 g / kg pada satu bulan sebelum tanam , meningkatkan N serapan jagung . sementara Barişet al dan Celik et al (2010) menemukan bahwa dosis 0,1 humus , 2 g / kg tanah meningkatkan serapan N gandum dan penurunan salinitas tanah dari konsentrasi NaCl 60 mM atau CaCO₃ 40 % . Paksoy , et al . (2010) dan Çimrin , et al (2010) menemukan bahwa dosis AH 0-1500 mg / kg dan K 0-300 mg / kg atau P 0-150 mg / kg) di tanah Salin masing-masing. mereka dapat meningkatkan N , P , K , Ca , Cu , Fe , Mn atau Cu conten dan pertumbuhan tanaman di $p < 0,005$. Hasil optimal diperoleh dengan dosis 69 mg kg⁻¹ P dengan HA 750 mg kg⁻¹ . Nilai kadar Na di tunas dan akar decreased dengan meningkatnya dosis humat . Gulser et al (2010) menemukan bahwa dosis tinggi HA 0 , - 4 g / kg dan kalsium nitrat (0 -150mg kg⁻¹) di tanah salin (+ 60 mMNaCl) mempengaruhi perkecambahannya secara nyata . Dosis optimum HA 1000 dan 2000 mg kg⁻¹ dan 50 mg kg⁻¹ CaNO₃ meningkatkan berat kering dan daun segar,diameter akar dan menembak , panjang akar dan tips . Dosis tertinggi AH (4000 mg kg⁻¹) dan CaNO₃ (100 dan 150 mg kg⁻¹) mengurangi kriteria tersebut dalam kondisi Salin.

Tabel 11. Pengaruh Dosis asam humat terhadap pertumbuhan padi

Perlakuan	C-Organic	Berat jerami	Panjang tanaman	Jumlah amakam
0	2,52 a	36,37 a	63,83 a	10,00 a
0,5 g	2,47 a	60,88 d	64,44 a	19,59 b
1,0 g	2,58 a	58,38 c	64,89 b	20,70 b
1,5 g	2,36 a	52,63 b	64,11 a	24,30 c
2,0 g	2,32 a	67,94 f	63,44 a	19,33 b
2,5 g	2,62 a	63,86 e	62,39 a	21,74 b
BNT 5%	2,59 a	0,94	1,01	1,53

Numbers accompanied by the same letter no significantly different at $p = 0.05$

4.6. Peran Asam Humat Sebagai *Buffer* Tanah

Buffer tanah adalah bahan yang mampu menstabilkan perubahan pH tanah akibat gangguan dari luar. Buffer tanah biasanya terbuat dari garam-garam lemah. Contoh buffer yang baik adalah KH_2PO_4 , karbonat, bahan organik, mineral liat, humat, dan asam humat. Dalam buku ini akan diulas contoh beffer yang diformulasi dari ekstrak asam humat dari berbagai bahan organik baik dengan penambahan kation lain atau tanpa. Penambahan asam humat 30% hingga 100% akan dicobakan ke tanah salin dalam kaitannya untuk menurunkan salinitas tanah.

Buffer tanah salin dibuat dari campuran ekstrak asam humat dari kompos Agrivet, guano, pupuk kandang, dan batubara yang diikatkan ke liat dan mineral dengan kelembaban sekitar 20%. Buffer berbentuk granul dibuat dari campuran kompos, liat/mineral, dan asam humat, masing-masing dengan proporsi 40-50%, 10-20 %, dan 30-40%.

Asam humat diekstrak dari berbagai bahan organik (BO) dilakukan melalui proses ekstraksi, fraksinasi, dan purifikasi (pemurnian). Ekstraksi BO dilakukan dengan menambahkan larutan NaOH 0.5 N dalam rasio padatan :

cairan =1: 10 melalui pengocokan 24 jam berselang. Fraksinasi asam humat (AH) dan asam fulfat (AF) dengan menambahkan larutan HCl

6N ke substansi humat hingga pH 2 melalui pengadukan konstan. Pemisahan AH dan AF dapat dilakukan pada tabung pemisah atau sentrifugasi. Pemurnian AH dengan menambahkan air hingga 3 kali melalui pengadukan konstan hingga cairan bening dan endapan AH kental seperti jeli. AH murni disimpan dalam freezer.

Buffer berbentuk butir dibuat dengan mencampurkan semua bahan secara merata sesuai proporsi kemudian diumpungkan ke pan granulator, dikeringkan, dan disimpan. Buffer tersebut memiliki kandungan C-organik 20-30%, pH sekitar 6.0, berwarna hitam, dan lambat larut air. Buffer tersebut bisa menstabilkan pH tanah, menurunkan salinitas tanah., menyeimbangkan kation tanah salin, meningkatkan ketersediaan hara dan pertumbuhan tanaman.

Buffer dibuat dari ekstraksi asam humat bermacam-macam bahan organik, yang dikombinasikan dengan liat/mineral. Asam humat diekstrak dari kompos dan mineral tersebut dengan NaOH 0.5 N dalam perbandingan 1:10 melalui pengocokan 24 jam berselang dan pengendapan semalam. Pemisahan bahan tidak terlarut (humin) dari bahan terlarut (humat) melalui sentrifugasi atau penyaringan. Cairan terlarut mengandung asam humat dan fulfat, dipisahkan dengan menambah HCl 6N hingga pH 2 dalam pengadukan konstan. Pemurnian asam humat dilakukan dengan menambahkan campuran HCl dan HF 2 : 1 yang diteruskan dengan air hingga 3 kali melalui sentrifugasi atau pengendapan dalam tabung pemisah. Asam humat murni yang terbentuk diukur kadungan C-organik, KTK, pH dan EC, serta E4 dan E6. AH cair dapat dibuat kering dengan mengovenya pada suhu 40oC atau mengeringkan di atas api kecil, suhu disesuaikan ke sekitar 40oC. AH kering diayak lolos 0,25 mm, disimpan dalam botol dan dimasukkan ke freezer. Peningkatan mutu buffer dengan KH_2PO_4 dan NH_4SO_4 untuk menstabilkan pH tanah dan menyeimbangkan kation tanah.

Buffer tanah berbentuk granul dengan bahan utama asam humat yang diekstrak dari bahan organik terpilih dari berbagai bahan baku (pupuk kandang, Guano, batu bara, gambut, jerami, blotong dan kombinasinya) agar mampu mempertahankan perubahan pah tanah salin, menyeimbangkan kation-kation tanah, meningkatkan ketersediaan nutrisi, dan menambah C-organik tanah. Lebih spesifiknya sebagai buffer berperan sebagai pengatur

pH tanah dan pengendali salinitas tanah didasarkan atas kemampuannya mengkhelat kation-kation berlebih hingga proporsi seimbang, menjadikan salinitas tanah menurun serta menjadikan media tanam semakin baik.

Konsep pembuatan buffer organik didasarkan atas penyelimutan asam humat ke campuran kompos, liat dan mineral lain hingga didapatkan ciri-ciri yang sesuai dengan standard pembenah tanah menurut Kepmentan

2011, yaitu kadar air sekitar 20%, kadar C-organik >20%, KTK mendekati 80 me/100g, Proses ekstraksi asam humat dari berbagai bahan organik meliputi kompos, pupuk kandang, guano, batu bara, dirancang sebagai alternatif buffer / pembenah tanah yang mampu memperbaiki kesuburan tanah meskipun bahan yang lebih baik tidak ada, seperti leonardit yang dipercaya mengandung asam humat tinggi. Ekstraksi Asam humat dilakukan dengan mencampur bahan dengan larutan NaOH 0.5 N melalui pengocokan bolak balik selama 24 jam, kemudian menyaringnya untuk memisahkan humin (bahan tidak larut), dan cairan hitam yang mengandung asam humat (cairan hitam) dan fulvat (cairan orange) dipisahkan dengan HCl 6N yang merupakan penyederhanaan metode sesuai yang diusulkan Stevenson (1972),

Granulasi Buffer organik dari ekstrak asam humat khususnya melalui ekstraksi asam humat dari bahan organik yang tersedia berlimpah di lingkungan Inventor. Kompos agrivet merupakan bahan baku utama buffer tanah meskipun kandungan asam humatnya rendah, yaitu sekitar 2.6%, namun dengan penambahan batu bara menjadikan kandungan asam humatnya meningkat 1 % menjadi 3%. Pupuk kandang dan Guano mempunyai kadar asam humat masing-masing 1.8 % dan 1.2 %, kurang sesuai untuk buffer karena akan berjangka waktu pendek untuk merubah ciri kimia tanah. Gambut dan Batu bara memang memiliki kandungan humat lebih tinggi dibanding bahan lainnya dan berpotensi untuk dijadikan buffer, namun karena kelimpahannya di lingkungan Inventor tidak ada menjadikan sulit untuk menggunakan bahan tersebut sebagai bufer rganik. Kandungan

C-organik dan asam humat berbagai bahan organik disajikan dalam Tabel 4.

Buffer organomineral dibuat dari ekstraksi asam humat kompos Agrivet, yang diproduksi oleh UPN “Veteran “ Jawa Timur, guano, dan pupuk kandang dengan NaOH 0.5 N melalui pengocokan 24 jam berselang, Cairan

dipisahkan dari endapan (humin) melalui penyaringan untuk menghilangkan mineral terikut. Ekstrak pekat yang mengandung asam humat dan fulfat diisahkan dengan menambahkan HCl 6N pada tabung pemisah. Pemurnian asam humat dengan penambahan HCl dan HF yang diteruskan ke pengendapan melalui sentrifugasi. Asam humat pekat dikeringkan dalam freezer untuk memurnikan humat.

Buffer tanah dapat berupa cairan asam humat atau padatan/granul. Granulasi asam humat dibuat dengan menyiapkan asam humat 30-40%, liat 10-20 %, kompos 40-50 %, dan aditif lainnya 10 - 20 %, serta air sekitar 20%. Tahapan granulasi , mula-mula kompos dan liat dicampur merata kemudian diumpankan ke pan granulator, dan mesin dihidupkan. Setelah bahan bercampur merata, asam humat yang telah dicairkan dengan air disemprotkan ke bahan aditif hingga membentuk butiran yang besarnya disesuaikan keinginan atau sekitar ukuran diameter 2 -4 mm. Granul yang sudah jadi dikeluarkan dari pan granulator kemudian dikeringanginkan, diayak lolos ayakan 1-2 mm, atau sesuai keinginan. Granul yang melebihi ukuran dikembalikan ke pan granulator dan dihaluskan lagi untuk proses granulasi lagi. Formulasi granul (Tabel 2). dapat diperoleh dengan mencampurkan beberapa proporsi bahan hingga didapatkan ciri-ciri mendekati syarat minimal pembenah tanah. sampel buffer yang telah jadi dianalisis nilai KTK, pH, kandungan C-organik, dan bahan ikutan untuk memenuk syarat minimal pembenah tanah.

Tabel 12. Komposisi granul buffer tanah

No.	Asam humat	Liat	Kompos	Mineral (%)	Mineral	Hasil
1.	50	10	10	10	20	Warna lebih gelap
2.	40	15	15	10	20	Warna coklat ke-hitaman,
3.	30	15	15	15	20	Warna kecoklatan, buffer.
4.	30	10	-	10	20	Pupuk organomineral, lambat tersed

Pembuatan buffer ini ditujukan sebagai kondisioner tanah, khususnya tanah salin , agar pH tanah stabil meskipun ada penamabahan asam atau basa, keseimbangan kation-kation tanah optimum sehingga ketersediaan hara tanaman optimum dan pertumbuhan serta produksi meningkat. Buffer

organik yang diaplikasikan ke dalam tanah akan memperbaiki permeabilitas tanah, melarutkan unsur mikro, mengkhelat logam berat, dan berperan sebagai sumber hara.

Tabel 13. Ciri kimia buffer setelah penambahan bahan aditif pada campuran AH-kompos-liat-mineral

		pH 1:2,5	C.organik	KTK	NH4 (%)
1	G - KOH	6.3	8.17	42.80	12
2	G - KH ₂ PO ₄	4.9	9.44	67.53	59
3	G - NH ₄	8.0	10.17	65.40	62
4	K - KOH	6.8	7.43	59.58	64
5	K - KH ₂ PO ₄	5.9	3.93	58.43	61
6	K - NH ₄	8.1	10.35	156.48	65
7	BB - KOH	6.5	9.65	52.58	63
8	BB - KH ₂ PO ₄	5.8	8.92	61.32	60
9	BB - NH ₄	8.0	10.30	56.31	64

Keterangan : G = gambut, K= Kompos, BB= Batu bara

Buffer yang diperkaya dengan kation aditif (Tabel 2) memberikan nilai KTK antara 42- 156 me/100 g dan yang mendekati syarat pembenah Kepmentan pada pemberian NH₄. kadar air bahan rata-rata diatas 50% ini menunjukkan kemampuan serap buffer terhadap air tinggi, padahal saat pembuatan hanya diberikan tambahan air sekitar 20%.

Disisi lain, manfaat pemberian buffer hingga 30 g per 3 kg tanah salin menambah kandungan BOT sekitar 1.5-2.1 %, pH tanah turun dari > 7 menjadi sekitar 6.3, EC tanah menjadi sekitar 0.9 mS.cm, Ca-, Mg-, Na – dan K –dapat ditukar masing-masing sekitar 15 , 3, 1, dan 1 miliekuivalen per 100 g tanah. berat kering biomasa tanaman jagung umur 35 hari setelah tanam (HST) dipengaruhi oleh jenis bahan organik dan bahan aditif yang digunakan. Bahan dasar Kompos dan gambut memberikan hasil berat kering yang tidak berbeda nyata dan lebih baik dibanding batu bara. Penambahan KH₂PO₄

meningkatkan berat biomasa jagung lebih baik dibanding penambahan NH_4 dalam butir kompos berlapis asam humat (Tabel 14).

Tabel 14. Hasil berat kering biomasa jagung 35 HST, kandungan klorofil, basa-basa, pH, EC dan C-organik tanah setelah penambahan bahan aditif pada buffer

Aditif	Berat Kering	Klorofil	Ca-	pH	EC tanah	C-organik
	(g)	(%)	dd(me/100g)	tanah	mS/cm	(%)
NH_4	242.72 a	259.78 a	14.64 a	6.47 b	1.94 a	1.94 a
KH_2PO_4	384.49b	20.37 b	14.59 b	6.46 b	1.67 b	1.67 b
BNT 5%=	5.23	0.25	0.01	0.04	0.03	0.01

Ket.: angka yang didampingi huruf yang sama tidak berbeda nyata pada taraf kepercayaan 5%

4.7. Latihan Soal

Jawab dengan singkat dan jelas

1. Bagaimana cara asam humat bisa memperbaiki sifat fisik tanah
2. Bagaimana cara asam humat bisa memperbaiki sifat kimia tanah
3. Bagaimana cara asam humat bisa memperbaiki sifat biologi tanah
4. Bagaimana cara asam humat bisa memperbaiki pertumbuhan tanaman.



BAB V

LIMBAH TERNAK, PUPUK, DAN PEMBENAH TANAH BERBIASIS ASAM HUMAT

6.1. Limbah Ternak

Berlimpahnya limbah ternak merupakan aset bahan baku pupuk. Semua limbah yang dihasilkan dari suatu kegiatan usaha peternakan baik berupa limbah padat dan cairan, gas, maupun sisa pakan masih mengandung nutrisi yang potensial untuk mendorong kehidupan jasad renik yang dapat menimbulkan pencemaran. Kehadiran limbah ternak dalam keadaan keringpun dapat menimbulkan pencemaran yaitu dengan menimbulkan debu.



Gambar 12. Kotoran ternak sapi

Dampak negatif yang ditimbulkan oleh limbah ternak meliputi :

1. Cemar Gas metan (CH_4) : Cemar ini berasal dari proses pencernaan ternak ruminansia. Cemar gas metan menyebabkan bau yang tidak enak bagi lingkungan sekitar. Gas ini adalah salah satu gas yang bertanggung jawab terhadap pemanasan global dan merusak ozon, dengan laju 1 % per tahun dan terus meningkat.

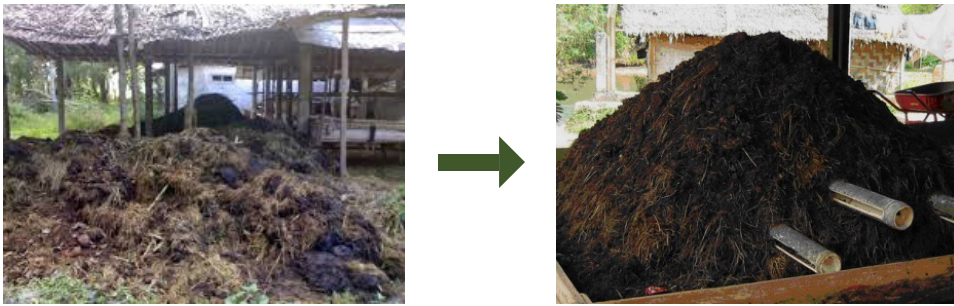
Tinja dan urine dari hewan yang tertular dapat sebagai sarana penularan penyakit, misalnya saja penyakit anthrax melalui kulit manusia yang terluka atau tergores. Spora anthrax dapat tersebar melalui darah atau daging yang belum dimasak yang mengandung spora.

2. Cemaran air oleh limbah ternak: Cemaran air oleh limbah ternak ruminansia menyebabkan kadar nitrogen meningkat. Senyawa N sebagai polutan berefek spesifik yang dapat menurunkan kualitas perairan akibat proses eutrofikasi, penurunan konsentrasi oksigen terlarut sebagai hasil proses nitrifikasi yang terjadi di dalam air. Kondisi ini dapat mengakibatkan terganggunya kehidupan biota air. Selain N, kandungan sulfida juga bermasalah. Kadar sulfida dan amoniak bebas di atas kadar maksimum kriteria kualitas air akibat *Salmonella* spp. yang membahayakan kesehatan manusia.

Dampak positif yang ditimbulkan oleh limbah ternak berupa material yang bisa dimanfaatkan untuk pertanian. Limbah peternakan dapat dimanfaatkan untuk berbagai kebutuhan, apalagi limbah tersebut dapat diperbaharui (renewable) selama ada ternak. Limbah ternak masih mengandung nutrisi atau zat padat yang potensial untuk dimanfaatkan. Limbah ternak kaya akan nutrient (zat makanan) seperti protein, lemak, bahan ekstrak tanpa nitrogen (BETN), vitamin, mineral, mikroba atau biota, dan zat-zat yang lain (unidentified substances). Limbah ternak dapat dimanfaatkan untuk bahan makanan ternak, pupuk organik, energi dan media berbagai tujuan.

6.2. Pemanfaatan Limbah untuk Pupuk Organik

Pemanfaatan limbah ternak untuk pupuk organik dapat dilakukan melalui proses pengomposan limbah padat hingga matang, fermentasi urine menjadi pupuk cair, dan ekstraksi kompos dengan basa menjadi humat. Penggunaan pupuk kandang selain dapat meningkatkan unsur hara pada tanah juga dapat meningkatkan aktivitas mikrobiologi tanah, memperbaiki struktur tanah, dan menjadikan lingkungan tumbuh mikro yang sesuai.



Gambar 13. Pengomposan limbah ternak

Pencampuran kotoran ternak dengan bahan organik lain dapat mempercepat proses pengomposan dan meningkatkan kualitas kompos tersebut. Ternak ruminansia mempunyai sistem pencernaan khusus yang menggunakan mikroorganisme dalam sistem pencernaannya yang berfungsi untuk mencerna selulosa dan lignin dari rumput atau hijauan berserat tinggi. Sehingga tinja ternak ruminansia, khususnya sapi mempunyai kandungan selulosa yang cukup tinggi. Berdasarkan hasil analisis diperoleh bahwa tinja sapi mengandung 22.59% sellulosa, 18.32% hemi-sellulosa, 10.20% lignin, 34.72% total karbon organik, 1.26% total nitrogen, 27.56:1 ratio C:N, 0.73% P, dan 0.68% K.

6.3. Pemanfaatan Bahan Organik untuk Pembenh Tanah

Pembenh tanah adalah bahan yang digunakan untuk memperbaiki tanah agar produktivitas tanahnya meningkat. Salah satu syarat pembenh tanah adalah KTK minimal 80 cmol/kg. Kemampuan menyerap ion, air, dan bahan lain tinggi sehingga bisa meningkatkan ketersediaan nutrisi, air, dan memantapkan agregat. Melalui jerapan ion pada sisi muatan negatif, menyebabkan ion mudah diserap oleh akar tanaman. Penjerapan air (H_2O) oleh interlayer liat, menyebabkan tanah cenderung lembab. Penarikan partikel lepas oleh elektrostatis dan asam-asam organik, menghasilkan struktur / agregat tanah yang mantap. Demikian juga tanah yang didominasi liat, akan diregangkan ikatannya menjadi tidak terlalu kuat, sehingga gerakannya lebih lentur.

Penambahan bahan organik ke tanah dalam jumlah, waktu dan cara yang benar akan memperbaiki tingkat kesuburan tanah dan mengurangi

biaya pupuk. Asam humat merupakan turunan bahan organik yang berfungsi memperbaiki kesuburan tanah karena dapat menukarkan kation, menyerap air, dan mikroba yang membantu ketersediaan nutrisi makro dan mikro bagi tanaman. Petani diberi pelatihan pembuatan humat berbasis pupuk kandang sapi untuk perawata tanaman singkong. Praktek aplikasi pupuk humat dibandingkan dengan pupuk lainnya dilakukan bersama petani agar mereka bisa memahami cara aplikasi yang benar. Penanaman singkong dilakukan pada jarak tanam 2 m x 1.5 m agar cahaya dan nutrisi tersedia cukup untuk tanaman. Monitoring dan evaluasi kegiatan dilakukan setiap bulan, untuk mengkaji keberlanjutan kegiatan.

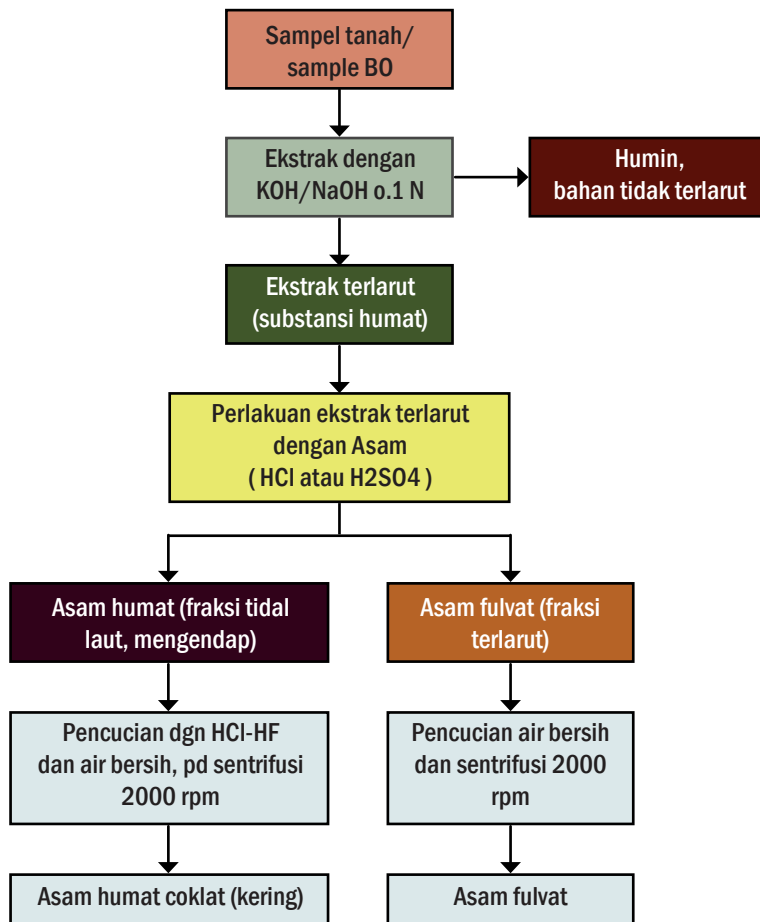


Gambar 14. Pembuatan pembenah tanah dari kompos

Pengolahan limbah menjadi pupuk dapat : a. mengurangi jumlah (reduce) limbah produk yang dihasilkan dapat menjadi pupuk alternatif, b. Daur ulang limbah (recycling) menjadi pupuk, dan c. Menggunakan kembali (re use) limbah menjadi pupuk organik. Dampak ekonomi : menambah pendapatan petani. Dampak lingkungan: mengurangi polusi.

6.4. Ekstraksi Asam Humat

Tingginya kandungan selulose pada limbah ternak, merupakan aset bahan baku pembenah tanah. Selulose sulit difermentasi atau didekomposisi, sehingga perlu metode lain untuk merombaknya. Ekstraksi limbah ternak dengan basa akan menghasilkan bahan humat. Pemilihan metode yang mudah dikerjakan dengan memodifikasi dari Stevenson seperti yang ditunjukkan gambar berikut.



Gambar 15. Modifikasi ekstraksi asam humat

Ekstraksi humat berbasis limbah ternak dilakukan bersama kelompok tani desa klintar, Kertosono. Tujuan kegiatan selain memberi ilmu pengetahuan juga menambah ketrampilan warga masyarakat agar bisa mengurangi kebutuhan pupuk sehingga dapat meningkatkan kesejahteraan petani, serta menurunkan masalah limbah dan cemarannya.

Sebelum memulai pembuatan humat, maka perlu disiapkan bahan dan alat untuk pembuatan humat. Kotoran sapi diambil dari warga setempat. Alat yang digunakan yang mudah dicari di areal setempat. Kecuali alat pengestrak yang pinjam dari laboratorium Sumber Daya Lahan Fakultas Pertanian UPN veteran Jawa Timur.



Gambar 16. Bahan pupuk dan alat ekastraksi humat

Cara kerja:

1. Limbah dikeringkan kemudian diayak lolos ayakan $< 2 \text{ mm}$
2. Larutan basa KOH 0,1 N disiapkan dengan menimbang 56 g/ liter
3. Tong plastik kapasitas 100 liter diisi air 50 liter
4. Kompos kering dimasukkan ke dalam tong plastik
5. Larutan basa dimasukkan ke dalam tong
6. Alat pengekstrak dipasang, lalu dihidupkan
7. Campuran dikocok selama 24 jam
8. Setelah selesai pengocokan, campuran disaring.
9. Ekstrak diendapkan dengan asam hingga pH 2 (Gb 7).
10. Asam humat yang sudah jadi dikeringkan untuk memudahkan penyimpanan

Praktek pembuatan humat melalui ekstraksi limbah ternak sapi dengan KOH 0.1 N yang dikocok selama 24 jam telah menghasilkan cairan berwarna hitam yang dikenal dengan subsatnsi humat. Ekstrak ini mempunyai ciri pH larutan 11. Tingginya nilai pH karena kelebihan K larutan sehingga harus dicuci dengan air agar pHnya turun mendekati pH normal. Jika ekstrak diendapkan hingga pH 2 akan menghasilkan asam humat dan asam fulfat. Asam humat berwarna hitam pekat dan asam fulfat berwarna orange. Sifat

kedua asam ini lebih reaktif dibanding Substansi Humat. Jika digunakan sebagai pupuk, maka harus ditambahkan nutrisi, contohnya NPK untuk menambah ketersediannya bagi tanaman.



Gambar 17. Proses Ekstraksi limbah ternak sapi: pengayakan kotoran, penimbangan, pencampuran, penyaringan



Gambar 18. Hasil ekstraksi humat pada limbah sapi

6.5. Pupuk NPK- Humat

Pupuk NPK humat dibuat dari pelapisan humat pada pupuk NPK. Pupuk NPK bisa dibuat dengan campuran Urea, SP36 dan KCL. Namun bisa juga dengan menggunakan pupuk NPK yang sudah dijual di pasar. Jika ingin membuat pupuk NPK 20-10-10 bisa dibuat dari dengan mencampurkan poska 15-15-15 sebanyak 50 Kg ditambah 5% N yang diambil dari urea setara dengan $(5\% \times 46\%) \times 1000\text{g} = 20\text{ kg}$ urea. Penambahan asam humat 2 % setara dengan $2\% \times 70\text{ kg} = 1,4\text{ g}$. Penambahan Zn 10 ppm setara dengan $10 \times 70\text{ kg} = 110,8\text{ mg}$. Penambahan Silikat cair dengan konsentrasi Si 35%.



Gambar 19. Asam humat dan fulvat cair



Gambar 20. Bahan baku pembuatan pupuk NPK 20-10-10

Pembuatan NPK 20-10-10 dari poska dan Urea menghasilkan butiran berwarna merah muda. Penambahan humat 2% pada NPK 20-10-10 menghasilkan warna pupuk NPK kehitam-hitaman. Pelapisan Humat, Si dan Zn diberikan dengan cara dilarutkan dan kemudian di spray ke NPK 20-10-10. Pupuk yang sudah jadi dikeringkan, dan disimpan. Penambahan humat menyebabkan warna pupuk menjadi hitam. Berikut contoh pembuatan pupuk NPK-humat- Si-Zn. Lebih jelasnya bisa dilihat pada gambar berikut.



Gambar 21. Pembuatan NPK 20-10-10 –mikro-humat

6.6. Aplikasi Humat ke Tanah Berpasir untuk Singkong

Penggunaan humat sebagai bahan pupuk telah kami manfaatkan akhir-akhir ini, diantaranya untuk singkong, padi, lombok, sayuran dan jagung. Dosis humat yang diberikan sangat bervariasi tergantung jenis tanah. Untuk tanah berpasir di kertosono ini diaplikasikan 100- 150 gram pertanaman yang diberikan secara tunggal atau dicampur dengan pupuk NPK. Pupuk humat diberikan diawal tanam, bersamaan dengan pengolahan tanah. Tujuan aplikasi awal agar bisa memperbaiki kondisi awal yang bisa dikenal juga sebagai pembenah tanah. Selanjutnya Pupuk diberikan seminggu- atau 2 minggu setelah asam humat. Model pemberiannya seperti gambar berikut.



Gambar 22. Pemberian Pupuk dan humat pada tanah berpasir untuk singkong

Demplot aplikasi pupuk humat sendiri atau kombinasi dengan pupuk NPK disisi tanaman singkong gajah. Pupuk anorganik organik yang digunakan meliputi Pupuk organik, Pupuk Kompos, Ponska. Pengamatan pertumbuhan tanaman pada 8 -10 =2016. Untuk mengevaluasi dampak aplikasi pupuk diukur tinggi tanaman dari permukaan tanah sampai titik tumbuh tertinggi dan jumlah daun per tanaman. Hasil dari aplikasi tersebut disajikan pada Tabel 1.



Gambar 23. Aplikasi pupuk humat dan anorganik untuk Pertumbuhan Singkong

Pemberian pupuk anorganik dan humat memberikan hasil tinggi tanaman lebih baik dibanding jika diberikan tunggal (Tabel 1).

Tabel 15. Rata-rata Tinggi Tanaman Singkong 75 HST setelah pemberian pupuk

Perlakuan	Tinggi Tanaman (cm)
P1= Pemberian Asam Humat	85,00 a
P2 = Pemberian Pupuk IPA	82,22 a
P3 = Pemberian Kompos	93,44 a
P4 = Pemberian Phonska	129,66 b
P5 = Pemberian Asam Humat + Phonska	126,89 b
P6 = Pemberian Asam Humat + Pupuk IPA	131,22 b
P7 = Pemberian Asam Humat + Kompos	135,67 b
P8 = Kontrol tanpa diberi pupuk	98,22 a
BNT 5 %	17,67

Keterangan: Angka-angka yang didampingi huruf sama menunjukkan tidak berbeda

6.7. Aplikasi Humat ke Tanah Berpasir untuk Tanaman Kacang Tanah dan Sayuran

Demplot aplikasi NPK 20-10-10 +humat untuk pertumbuhan tanaman kacang tanah, Lombok, Tomat, dan Ubi jalar dengan dosis 10 g memberikan hasil berat lebih baik untuk ubi jalar cabe, tomat, dan kacang tanah dibanding humat mikro. Jarak tanaman tomat, cabai, ubi adalah 3.5 m x 4.2 m dan jarak tanam kacang tanah adalah 3.5 mx 2.5 m.



Gambar 24. Aplikasi pupuk NPKhumat untuk Pertumbuhan tanaman kacang tanah

Hasil pantauan pertumbuhan tanaman setelah aplikasi NPK-humat didapatkan bahwa pertumbuhan tanaman (Berat brangkas, berat polong dan jumlah polong) nyata meningkat dengan adanya penambahan pupuk humat. Pemberian pupuk mempengaruhi pertumbuhan dan hasil Ubi jalar dibanding lainnya, diduga karena proses pembentukan umbi memakan waktu lama dan butuh nutrisi lebih banyak.

Tabel 16. Anova hasil produksi sayuran dan kacang tanah

SK	DB	F.HITUNG berat buah				F Tabel	
		Lombok	Tomat	Ubi jalar	Kacang tanah	F5%	F1%
KELOMPOK	2	267,98	1887,99	99,03	568,34	4,30	9,92
PERLAKUAN	3	4,36	2,89	1,85	2,24	3,18	5,84
GALAT	8						
TOTAL	11						

Dari sini petani menjadi tahu manfaat penggunaan pupuk alternatif yang memang lebih baik dibanding pupuk kimia biasa. Sehingga bisa ditarik kesimpulan bahwa, pupuk NPK humat menjadi alternatif pupuk yang bisa bermanfaat bagi petani.

6.7.1. Dampak Positif :

Penggunaan pupuk NPK-humat bisa mengurangi kebutuhan pupuk hingga 25% jika dibandingkan dengan menggunakan pupuk NPK dosis anjuran. Regulasi penggunaan pupuk yang aman sesuai dosis, tepat waktu dan cara pemberian yang benar akan menjamin keberhasilan usaha tani yang sehat dan sustainable. Terciptanya kondisi yang mapan bagi pelaku produksi tanaman akan memudahkan visi pemerintah dalam memberi kebijakan penggunaan pupuk.

Dampak lingkungan yang akan terjadi, dengan Pemakaian NPK – Coated humat baik untuk tanah, air dan tanaman antara lain:

1. Bau kimia NPK berkurang, karena penguapan sehingga cemara logam Al, Fe, Mn pada tanah berkurang.
2. Kehilangan nutrisi berkurang akibat erosi air hujan atau irigasi, sehingga mengurangi polusi udara, tanah dan air karena nutrisi ditahan/dipegang oleh muatan negatif tanah.
3. Penjerapan Nitrat mengurangi pencuciannya ke badan air berkurang, sehingga mengurangi cemaran air 10-20%,
4. Bisa meningkatkan cadangan air hingga 20-35%.
5. Meningkatkan kemampuan jerap tanah (KTK): 10-15 % (tergantung dosis yang diberikan).

Secara keseluruhan Kesuburan fisik, kimia dan biologi tanah: sisa pupuk akan meninggalkan cadangan C-org tanah lebih tinggi sehingga kapasitas tukar kation tanah meningkat, pH tanah stabil nutrisi tanaman terjaga, aegasi tanah semakin mantap, drainasi tanah semakin baik, dan rootzone menjadi favourable bagi berkembangnya mikroba dan akar. Perbaikan mutu hasil tanaman karena Rasa buah semakin manis Tanaman lebih tanah serangan hama penyakit.

6.7.1. Dampak Negatif :

Dampak negatif yang ditimbulkan dengan adanya inovasi Pupuk humat, diantaranya :

1. Nilai harga pupuk agak sedikit mahal (selisih Rp. 1.000 – 1.500). Meski harga pupuk agak mahal, karena penambahan humat, namun Pendapatan petani meningkat hingga lebih kurang 15% dengan pengurangan dosis NPK anjuran hingga 25%, menambah kandungan C-organik tanah 1-2 %.
2. Metode ekstraksi humat membutuhkan sedikit ketrampilan yang beda dengan pengomposan, dan banyak petani belum familiar.



4.7. Latihan Soal





BAB V

KESIMPULAN

Asam Humat (AH) adalah turunan atau hasil dekomposisi bahan organik yang berwarna hitam kecoklatan, bersifat masam, tak larut dalam pelarut asam (HCl, H₂SO₄), namun larut pada pelarut basa (NaOH, KOH, Na₂P₂O₇). Asam humat merupakan salah satu bagian substansi humat/humus disamping asam –asam organik lainnya (fulvat, himatomelanik dan humin) dan merupakan makro molekul kompleks.

Kandungan asam humat dari berbagai bahan organik bervariasi tergantung pada proses lingkungan, teknik ekstraksi, bahan pengekstrak dan larutan pemurni. Konsentrasi basa pelarut bahan organik akan menentukan karakteristik asam humat. Konsentrasi basa rendah sangat dianjurkan agar tidak merusak struktur asam humat, biasanya antara 0.01-0.05 N. Waktu pemisahan asam humat dari asam fulvat tidak mempengaruhi struktur AH, dalam rentang waktu 4-12 jam. Frekuensi pencucian dengan air dengan pengocokan akan menentukan kemurnian AH, umumnya 3 —5 kali dibarengi dengan pengocokan. Kemurnian AH menentukan keamanan aplikasi pada tanah dan tanaman. Gambut dan batubara masih dipercaya mengandung Asam humat tertinggi dibandingkan bahan lainnya, kompos, pupuk kandang, guano, jerami, dan blotong. Dosis aplikasi AH 2,5 g / kg dan pupuk NPK 300kg/ha tidak signifikan menurunkan pH, EC dan bahan C-organik tanah salin dari desa Gunungnyar selama 1 bulan aplikasi tetapi telah meningkatkan berat akar, kandungan klorofil dan biomasa tanaman.

UCAPAN TERIMAKASIH

Kami ucapkan terima kasih kepada petani untuk pengambilan sampel serta informasi pengelolaan lahan sebelumnya, Direktorat Penelitian dan Pengabdian Kepada Masyarakat, Pendidikan Tinggi, Menteri Pendidikan dan Kebudayaan Indonesia, staff Departmen Ilmu Tanah Universitas Brawijaya yang berkontribusi analisa tanah dan tanaman. Ucapan terima kasih juga kami sampaikan kepada :

1. Kami sampaikan ucapan terima kasih khusus kami sampaikan kepada almarhum Dr. Ir. Abdul MukriPrabowo, M.Agr.Sc.
2. Kepala Laboratorium Sumber Daya Lahan dan Kepala Kebun Fakultas Pertanian UPN “Veteran” Jawa Timur.
3. Dekan Fakultas Pertanian yang telah memberi dukungan atas kelancaran pelaksanaan penelitian.
4. Mahasiswa ilmu tanah UPN Veteran Jawa Timur.
5. Kelompok tani desa klintar Kertosono.

DAFTAR PUSTAKA

- Bariş B. AŞIK, Murat A. TURAN, Hakan ÇELİK, Ali V. KATKAT, effect of Humic Substances on uptake of wheat (Tritium durum)
- Bohn, H. B.L.McNeal, and G.A. O,connor, 2001. Soil Chemistry, Third Edition. John Wiley & Sons.Inc. 307p. (ionpening 26-67).
- Busato J.G.; D.B. Zandonadi; L.B. Dobbss; A. R..Façanha; L.P.Canellas. 2010. Humic Substances Isolated From Residues Of Sugar Cane Industry as Root Growth Promoter. Sci. Agric. 67, (2), p.:206-212,
- Celik H. Ali V. Katkat, B B. Aşık, MA. Turan 2010.Effect of humus on growth and nutrient uptake of maize under saline and calcareous conditions. Agriculture 97 (4), : 15-22.
- Chen CHH, OH.Ahmed,Nik M.Ab. Majid and M. B.Jalloh. Reduction of Isolation Period of Coal Humic Acids .American Journal of Applied Sciences 6 (7): 1327-1330, 2009
- Ching, P.C. and S.A. Barber. 1979. Evaluation of temperature effects on Kuptake by corn. Agron. J. 71:1040- 1044.
- Cimrin, K. M. Ö.Türkmen, M.Turan and B.Tuncer. 2010. Effect Of Humic Acids andPhosphorus on Growth and Nutrient Content of Pepper SeedlingsGrown Under Mode-rate Salt Stress In Growth Chamber Conditions. Afric.J.Of Biotech. 9(36) : 5845-5851.
- Dimkpa, C. O., & Bindraban, P. S. (2016). Fortification of micronutrients for efficient agronomic production : a review. Agronomy for Sustainable Development. <https://doi.org/10.1007/s13593-015-0346-6>
- Eladia M. P.Méndez, J. Havel, 2005. Humic substances.compounds of still unknown structure: applications in agriculture, industry, environment, and biomedicine Jiří Patočka3 J. Appl. Biomed. 3: 13.24.
- Faber, M., Kvalsvig, J. D., Lombard, C., Js, A., Benade, J., Kvalsvig, J. D., ... Spinnler Benadé, A. J. (2005). Effect of a fortified maize-meal porridge on anemia, micronutrient status, and motor development of infants

Immunology of co-infections View project
Effect of biscuits baked with Red Palm oil shortening on the health of preschool children View project
Effect of a fortified maize-meal porridge on anemia, micronutrient status, and motor development of infants 1-3. <https://doi.org/10.1093/ajcn/82.5.1032>

Fortun, A. C. Fortun, C. Ortega. 1989. Effect Of Farmyard Manure And Its Humic Fractions On The Aggregate Stability Of A Sandy-Loam Soil. *JSS* 40, (2,): 293-298.

Foth, H.D. and B.G. Ellis. 1997. *Soil Fertility*. CRC Press, Boca Raton, Florida. 290 p.

Freire j.M.G.M., R. A. Ekisoain, A.M.Z. Arregui, ; E.B. Lluundain, M.F.Ramirez. 2010. Heteromolecular metal – Humat (chelate) complexes. Patent No.: US 7,947,818 B2

Geoff M S.J. del Mc. 2010 Extraction of fulvic mineral from humic substances. Patent No: US 7,825,266, B1

Goff D.W..1982. METHOD OF PRODUCING HUMIC ACID. US Patent 4,319,041

Gupta, U. C., & Gupta, S. C. (2014). Sources and Deficiency Diseases of Mineral Nutrients in Human Health and Nutrition : A Review. *Pedosphere: An International Journal*, 24(1), 13-38. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(13\)60077-6](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(13)60077-6)

Hagag, L. F., &Shahin, M. F. M. (2011). Effect Of NPK And Humic Substance Applications On Vegetative Growth Of Egazy Olive Seedlings. *American-Eurasian J. Agric. & Environ. Sci.*, 11(6), 807-811.

Havlin, J.L., J.D. Beaton, S.L. Tisdale, and W.L. Nelson. 1999. *Soil Fertility and Fertilizers*. 6th Edition. Prentice Hall. Upper Saddle River, NJ. 499 p.

Khaled, H. and H.A. Fawy. 2011. Effect Of Different Levels Of Humic Acids On The Nutrient Content, Plant Growth, and Soil Properties Under Conditions Of Salinity . *Soil & Water Res.*, 6(1): 21-29

Lori Jr. L. Busbar et al. PRODUCTION OF ACID SOLUBLE HUMATES 5,663,425.

- Lutan , R. Y . 1999. Karakterisasiasam humat dari sedimen hutan lindung bakau (mangrove) MuaraAngkeTeluk Jakarta. FMIPA-UI.Abstrak.
- Mikkelsen, R.L. 2005.Humic Materials for Agriculture. Better Crops 89 (3): 6-10.
- Mindari, W., Aini, N., &Kusuma, Z. (2014). Effects Of Humic Acid-Based Buffer + Cation On Chemical Characteristics Of Saline Soils And Maize Growth. JOURNAL OF DEGRADED AND MINING LANDS MANAGEMENT, 2(1), 259–268. <https://doi.org/10.15243/jdmlm.2014.021.259>
- Mindari, W. ;, Guntoro, W; Kusuma, Z. And, &Syekhfani. (2013). Isolation And Characterization Of Humic Acid Of Various Waste Matterial On Saline Soil And Their Effects To Paddy. In International Conference On Green Agro-Industry (ICGAI) (Vol. 2, Pp. 234–242). Yogyakarta: University Of Pembangunan Nasional Veteran Yogyakarta. Retrieved From http://icgai.upnyk.ac.id/admin/admin/menu/data/proceeding_icgai_2013_up23jan2014.pdf
- Mindari, W. P. Edi Sasongko, Dan Guntoro. 2012. Teknologi Produksi Pupuk Organik Pembawa Nutrisi Melalui Ekstraksi Basa Lemah Dan Asam Organik Serta Efeknya Pada Tanaman. Semnas Teknologi Pemupukan Dan Pemulihan Lahan Terdegradasi. Bogor, 29-30 Juni 2012 Isbn 978-602-8977-43-2 539-550.
- Mindari, W. W Guntoro, Zaeanal Kusuma, Syekhfani. 2013. Isolation and Characterization Of Humic Acid Of Various Waste Materials On Saline Soil And Their Effects To Paddy , Seminar ICGAI . P 225-233 Yogyakarta, Nopember 2013,
- Mindari, W., &Sasongko. P Edi, G. (2012). Teknologi Produksi Pupuk Organik Pembawa Nutrisi Melalui Ekstraksi Basa Lemah Dan Asam Organik Serta Efeknya Pada Tanaman. In Seminar Nasional Teknologi Pemupukan Dan Pemulihan Lahan Terdegradasi. Bogor 29-30 Juni 2012 (Pp. 539–550). Bogor: BBSDLP (Pusat/Puslit.Puslitbang/Balai Besar).
- Moberly P. K. and J . H. Meyer .1978. Filter Cake - A Field And Glasshouse Evaluation South African Sugar Association Experiment Station, Mount Edgecombe. Proceedings Of The South African Sugar Technologists' Association*

- Moretti, D., Biebinger, R., Bruins, M. J., Hoefl, B., Kraemer, K., & Urich, Z. (2014). Bioavailability of iron, zinc, folic acid, and vitamin A from fortified maize. *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 54–65. <https://doi.org/10.1111/nyas.12297>
- Murat A. TURAN, Barış B. AŞIK, Ali V. KATKAT, Hakan ÇELİK. The Effects of Soil-Applied Humic Substances to the Dry Weight and Mineral Nutrient Uptake of Maize Plants under Soil-Salinity Conditions
- NurHanisah M. R., O.H. Ahmed, K. Susilawati, N. M. Ab. Majid and M. B. Jalloh. 2008. Determination of Minimal Duration Essential for Isolation of Humic Acids From Soils in Forest Restoration Programmes *American Journal of Agricultural and Biological Sciences* 3 (3): 597-601, 2008.
- Paksoy, M., Ö. Türkmen and A. Dursun. 2010. Effects of potassium and humic acid on emergence, growth and nutrient contents of okra (*Abelmoschus esculentus* L.) seedling under saline soil conditions. *Afric. Jour. of Biotechnology* Vol. 9(33), pp. 5343-5346,
- Pettit R.E.. Organic Matter, Humus, Humate, Humic Acid, Fulvic Acid, And Humic: [Http://Www.Calciumproducts.Com/Articles/Dr._Pettit_Humate.Pdf](http://www.Calciumproducts.Com/Articles/Dr._Pettit_Humate.Pdf)
- Prihartin. 2003. Mikroorganisme Meningkatkan Efisiensi Pemupukan Fospat. Pusat Penelitian dan Pengembangan Tanah dan Agroklimatek. Bogor
- Rosliza S, O.H. Ahmed, K. Susilawati, N.M. Ab. Majid and M. B. J. Simple 2009. Rapid Method of Isolating Humic Acids from Tropical Peat Soils (Saprists). *American Journal of Applied Sciences* 6 (5): 820-823, 2009.
- Sihombing, 2000. total limbah ternak meliputi kotoran sisa hasil eternakan, from [http://](http://www.google.com) <http://www.google.com>_ jurnal+ limbah ternak + ruminansia, IHSS
- Spark, 2003. *Environmental Soil Chemistry*, Academic Press. 345 p
- Sparks, D. L., 2003. *Environmental Soil Chemistry*. Second Edition. University of Delaware. Academic Press
- Stuart E. Lebo, Jr., Schoield; Kevin R. Wirtz, Mosinee; Stephen L. Dickman, Wausau, 1997. Production Of Oxidized Humic Acids By An Oxygen-Alkali Process 5,688,999

- Subagyo, H., N. Suharta, dan A.B. Siswanto. 2000. Tanah-tanah pertanian di Indonesia. Hal. 21-66 dalam Sumber Daya Lahan Indonesia dan Pengelolaannya. Pusat Penelitian Tanah dan Agroklimat, Bogor.
- Tan, K.H. 1998. Principles of soil chemistry.3rd ed. 521p.
- Tan. K. H. 2003. Humic Matter in Soil and the Environment.Principles and Controversies.University of Georgia.Athens, Georgia, U.S.A.
- Tan, K. H., 1982. Principles of Soil Chemistry. Marcel Dekker, Inc., New York.
- Tenzer, A. I. L. Fla. 1987. Bioattvating System For Increased Plant Growth And Yields. Patent Number:4,666,497
- Theng, B.K.G. 2012. Humic Substances. Developments in Clay Science, vol. 4, : 391–456
- Yang X.E, W.R. Chen, Y Feng. 2007. Improving human micronutrient nutrition through biofortification in the soil-plant system: China as a case study. Environ Geochem Health 29: 413-228.



ISBN: 978-602-9372-38-08



Universitas Pembangunan Nasional "Veteran" Jawa Timur
2014