

## I. PENDAHULUAN

### I.I Latar Belakang

Fosfor (P) merupakan unsur hara makro yang dibutuhkan tanaman dalam jumlah besar. Bentuk P di dalam tanah terdiri dari bentuk organik dan anorganik. Bentuk P organik ditemukan dalam bentuk inositol fosfat terutama hesafosfat, sedangkan bentuk P anorganik antara lain terdiri dari Al-P, Fe-P, dan Ca-P. Fosfor yang dapat diserap langsung oleh tanaman adalah bentuk P yang tersedia dalam tanah. Yaitu dalam bentuk ion orthofosfat  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  dan  $\text{HPO}_4^{2-}$ . Ion orthofosfat dipengaruhi oleh kemasaman tanah. Pada tanah masam, tanaman menyerap fosfor dalam bentuk ion orthofosfat  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  sedangkan pada tanah basa, tanaman menyerap fosfor dalam bentuk  $\text{HPO}_4^{2-}$  (Hanafiah, 2007).

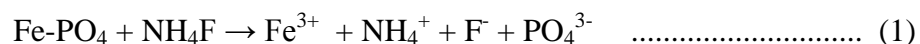
Defisiensi P merupakan pembatas utama dalam prosuktifitas Tanah Ultisol yang telah mengalami pelapukan lanjut. Karena retensi P yang tinggi oleh oksida Fe dan Al, ketersediaan P bagi tanaman menjadi rendah. Usaha yang dilakukan untuk meningkatkan ketersediaan P pada Tanah Ultisol yaitu dengan penambahan pupuk fosfat, seperti TSP dan batuan fosfat. Karena harga pupuk buatan mahal, diperlukan alternatif lain untuk mengatasi kekurangan pupuk yaitu dengan menggunakan batuan fosfat alam (Lastianingsih, 2008).

Pupuk fosfat alam merupakan bahan baku utama yang digunakan dalam pembuatan pupuk fosfat. Pupuk fosfat alam berasal dari batuan yang mengandung mineral apatit yang cukup tinggi. Penggunaan batuan fosfat secara langsung ke lahan tidak efektif dalam menyediakan kebutuhan unsur P bagi tanaman sebab P yang terkandung bersifat tidak larut atau tidak tersedia. Oleh karena itu diperlukan perlakuan pelarutan fosfor terlebih dahulu sebelum diaplikasikan ke lahan pertanian (Wahida dkk., 2007).

Dalam menentukan konsentrasi unsur hara di dalam tanah harus menggunakan metode analisis yang sesuai untuk tanah dan tanaman yang diusahakan. Terdapat beberapa metode analisis untuk menduga P tersedia. Setiap metode mempunyai sifat tersendiri dalam mengekstrak P. Beberapa metode penetapan P tersedia di antara lain Bray, Olsen, Mehlich, Soltanpour dan Schwab, Troug, ISFEIP, dan Drey. Dalam penetapan P tersedia diperlukan ekstraktan yang mampu mengekstrak P tersedia tanah. Menurut Fixen dan Grove (1990), beberapa ekstraktan P dalam penetapan P tersedia yaitu: (1) Bray dan Kurtz menggunakan ekstraktan  $0,03\text{ M NH}_4\text{F} + 0,0025\text{ M HCl}$ , (2) Olsen menggunakan ekstraktan  $0,5\text{ M NaHCO}_3$  pada pH 8,5, (3) Mehlich menggunakan ekstraktan  $0,05\text{ M HCl} + 0,0125\text{ M H}_2\text{SO}_4$ , (4) Soltanpour dan Schwab menggunakan ekstraktan  $1\text{ M NH}_4\text{HCO}_3 + 0,0005\text{ M DTPA}$  pada pH 7,5, (5) Troug menggunakan ekstraktan  $0,001\text{ M H}_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  pada pH 3, (6) ISFEIP menggunakan ekstraktan  $0,025\text{ NaHCO}_3 + 0,01\text{ M NH}_4 + 0,01\text{ EDTA}$  pada pH 8,5, dan (7) Drey menggunakan ekstraktan asam sitrat 1 % pada temperatur konstan.

Metode penetapan P tersedia yang digunakan pada penelitian ini adalah Bray, Mehlich, dan Olsen. Metode Bray digunakan untuk menetapkan kandungan P

tersedia pada tanah-tanah masam. Metode Bray menggunakan larutan pengestrak  $\text{NH}_4\text{F}$  dan  $\text{HCl}$ . Ekstraktan tersebut akan membebaskan ion-ion P yang terikat oleh reaksinya dalam metode Bray menurut Poerwowidodo (1991) sebagai berikut:

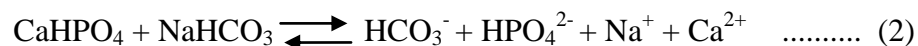


Metode Mehlich juga sesuai untuk menganalisis tanah asam. Metode ini dapat mengekstrak P dari bentuk AL-P, Fe-P, dan Ca-P. Ijhar dkk., (2012) menyatakan bahwa metode Mehlich merupakan metode yang terbaik karena nilai korealsi yang erat antara hasil relatif tomat dengan kandungan hara P di dalam tanah. Metode Mehlich secara umum digunakan di negara bagian Amerika Serikat merupakan pengestrak asam ganda yang cocok untuk orde Tanah Ultisol, Inceptisol, dan Spodosol.

Sedangkan Metode Olsen digunakan untuk tanah-tanah berkapur atau alkalin dan batuan fosfat yang menggunakan ekstraktan  $\text{NaHCO}_3$  dengan pH 8,5. Ekstraktan  $\text{NaHCO}_3$  menyebabkan terbentuknya  $\text{Ca}^{2+}$  sehingga fosfat dibebaskan. Dalam proses pewarnaan dalam penetapan P, anion fosfat dalam ekstrak bereaksi dengan ammonium molibdat dalam suasana asam membentuk asam fosmomolibdat, selanjutnya direduksi oleh asam askorbat sehingga membentuk warna biru molibdat (Priyono dan Kusuma, 2012).

Metode-metode ekstraksi P tersebut berlangsung dalam keadaan kesetimbangan dan biasanya digunakan untuk metode penetapan P tersedia. Pada reaksi kesetimbangan laju reaksi berlangsung dalam dua arah berlawanan dan tidak akan berubah setelah konstanta kelarutan pelepasan reaksi. Pada tanah berkapur dalam

keadaan setimbang, konsentrasi reaktan dan konsentrasi produk adalah sama dengan konstan.



Reaksi diatas berlangsung dalam kesetimbangan. Arah reaksi ditentukan dengan memeriksa nilai koefisien reaksi ( $Q_c$ ). Koefisien reaksi merupakan nisbah konsentrasi yang terbentuk sama dengan persamaan konsentrasi reaksi ( $K_c$ ). Apabila  $Q_c < K_c$ , berarti reaksi bergeser ke kanan, sedangkan  $Q_c > K_c$ , berarti reaksi bergeser ke kiri, dan  $Q_c = K_c$ , berarti reaksi sudah dalam keadaan setimbang (Patiha, 2006).

Namun metode penetapan P tersedia dalam keadaan kesetimbangan kurang tepat dalam menggambarkan ketersediaan unsur hara P, karena reaksi berlangsung pada keadaan tertutup dan konstan dan tidak terjadi perubahan yang dapat diamati berdasarkan waktu, sehingga reaksinya terhenti sesudah terjadi kesetimbangan. Oleh karena itu, perlu dilakukan uji kesetimbangan dan uji kinetika kecepatan pelepasan P yang menggambarkan pelepasan P dari koloid tanah secara terus menerus sesuai dengan penyerapan hara P oleh tanaman dengan menggunakan ketiga pengekstrak tersebut (Bray, Mehlich, dan Olsen). Dalam reaksi kinetik dengan waktu, kumulatif produk P yang diekstrak dari reaktor akan lebih tinggi dibandingkan dengan produk pada reaksi kesetimbangan.

## 1.2 Tujuan Penelitian

Tujuan penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Membandingkan konstanta kecepatan pelepasan P ( $k$ ) ketiga larutan pengestrak P Bray, Mehlich, dan Olsen dalam menetapkan P terekstrak pada tanah Ultisol dan batuan fosfat.
2. Membandingkan jumlah fosfat terekstrak dengan larutan pengestrak Bray, Mehlich, dan Olsen dalam keadaan kesetimbangan dan kinetika.

## 1.3 Kerangka Pemikiran

Jumlah kandungan fosfat yang tersedia dalam tanah harus ditentukan dengan metode yang tepat. Mulyanis (2009) menyatakan bahwa ketersediaan P dalam tanah dapat diketahui dengan adanya suatu metode analisis yang dapat menggambarkan dan mendeteksi ketersediaan P dalam tanah. Analisis P tersedia dalam tanah dapat diukur dengan menggunakan berbagai bahan pengestrak. Ada beberapa metode P terekstrak yang sering digunakan dalam penetapan P tersedia dalam tanah antara lain metode Bray, Mehlich, dan Olsen. Namun dari beberapa hasil penelitian dilaporkan bahwa tidak semua metode sesuai dengan semua jenis tanah, tanaman maupun kondisi lingkungan (Nasution, 2014).

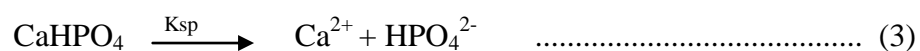
Ekstraksi fosfat dengan metode Bray dapat menunjukkan korelasi yang baik dengan hasil tanaman pada tanah-tanah masam dan netral. Pada tanah masam, fluoride (F) dalam ekstrak Bray dapat meningkatkan pelepasan P dari Al-P dengan mengurangi aktivitas Al dalam larutan melalui pembentukan berbagai kompleks Al-F. Fluoride juga efektif menekan readsorpsi dari larutnya P oleh

koloid tanah. Ekstraktan tersebut bersifat asam (pH 2,6) dan berkontribusi terhadap pelepasan P yang terikat oleh Al, Ca, dan Fe (Sims, 2009).

Sedangkan ekstraksi Mehlich memiliki kandungan ion  $H^+$  dan  $SO_4^{2-}$ . Ion tersebut merupakan ion penting dalam pembentukan P terekstraksi. Ion-ion penting berperan dalam pembentukan P terekstraksi yang akan bereaksi membentuk fosfor yang tidak tersedia (Ca-P, Fe-P, dan Al-P) menjadi fosfor tersedia  $H_2PO_4^-$ . Pengekstrak Mehlich ini efektif untuk mengekstraksi Ca-P dan Al-P (Sanchez, 1992).

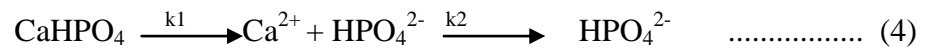
Fixen dan Grove (1990) menyatakan bahwa pengeksktrak Olsen menggunakan ekstraktan  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ , dan  $OH^-$  pada pH 8,5. Larutan 0,5 M  $NaHCO_3$  yang digunakan akan menurunkan konsentrasi larutan dari  $Ca^{2+}$  terlarut dengan terbentuk endapan  $CaCO_3$ . Reaksi-reaksi tersebut menyebabkan terjadinya peningkatan kelarutan P dalam tanah.

Reaksi ketiga bahan pengesktrak diatas berlangsung dalam reaksi kesetimbangan dimana terjadi dalam wadah yang tertutup pada suhu dan tekanan yang tetap. Ion fosfat berlangsung bolak balik dimana laju terbentuknya ekstraktan sama dengan laju terurainya ekstraktan sampai hasil kali kelarutan (ksp) terpenuhi sehingga fosfor tersedia dalam larutan tanah. Sebagai contoh reaksi kesetimbangan sebagai berikut:

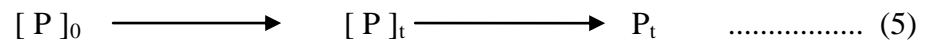


Namun reaksi kesetimbangan kurang tepat dalam menggambarkan ketersediaan unsur hara P. Oleh sebab itu, diperlukan uji kesetimbangan dan uji kinetika yang dapat menggambarkan ketersediaan unsur hara P yang diserap oleh tanaman.

Sebagai contoh reaksi kinetika yang terjadi secara terus menerus dengan waktu ekstraksi ditentukan sebagai berikut:



Analisis model kinetika dilakukan dengan menggunakan model kinetik untuk sistem “*liquid-solid*” yaitu model kinetik orde 1 (Sparks, 1989). Model orde 1 adalah model kinetika mekanisme pertama untuk sistem *liquid-solid* yang berbasis kapasitas solid. Model kinetik tersebut adalah salah satu persamaan kinetika yang telah diaplikasikan secara luas untuk mendeskripsikan sorpsi suatu zat terlarut dari larutan. Pada reaksi orde satu, kecepatan reaksi berbanding lurus dengan konsentrasi reaktan.



Dimana :  $[P]_0$  = fraksi P pada awal reaksi

$$[P]_t = \left(1 - \frac{Pt}{P\infty}\right) \dots\dots\dots (P1)$$

$P_t$  = konsentrasi P terekstrak pada waktu (t)

$P\infty$  = konsentrasi P terekstrak pada waktu (t) tak terhingga atau sama dengan maksimum P pada koloid tanah

Untuk kinetika berorde 1:

$$-\frac{d[P]}{dt} = k[P]^1 \dots\dots\dots (P2)$$

❖ k adalah konstanta kecepatan reaksi

$$-\frac{d[P]}{[P]^1} = k dt \dots\dots\dots (P3)$$

❖ Persamaan (3) diintegrasikan menjadi:

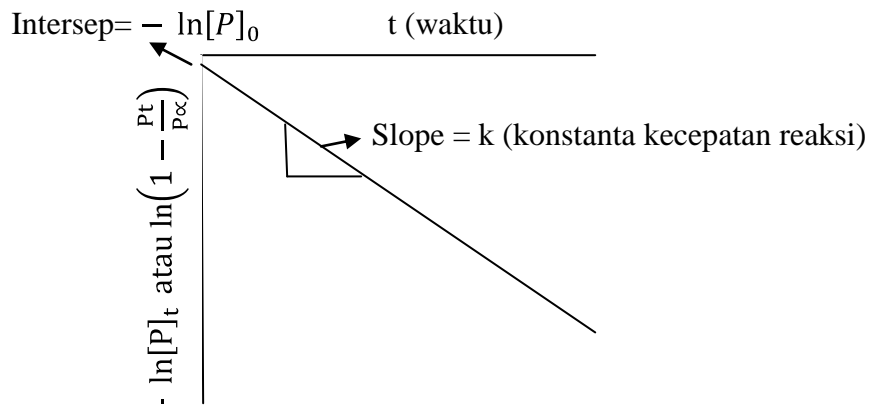
$$-\int_{[P]_0}^{[P]_t} \frac{d[P]}{[P]} = k \int_{[P]_0}^{[P]_t} dt \dots\dots\dots (P4)$$

$$-(\ln[P]_t - \ln[P]_0) = kt \dots\dots\dots (P5)$$

$$-\ln[P]_t + \ln[P]_0 = kt \dots\dots\dots (P6)$$

$$-\ln[P]_t = kt - \ln[P]_0 \quad \dots\dots\dots(P7)$$

Jika diplotkan  $-\ln[P]_t$  vs  $t$ , maka didapat grafik pada Gambar 1 (Sparks, 1989):



Gambar 1: Plot  $(-\ln[P]_t)$  vs  $t$  pada reaksi kintetika pelepasan P dari koloid tanah

#### 1.4. Hipotesis

Berdasarkan kerangka pemikiran yang telah dikemukakan maka dapat disusun hipotesis sebagai berikut :

1. Mehlich memiliki konstanta kecepatan pelepasan P ( $k$ ) yang lebih tinggi dibandingkan dengan Bray dan Olsen dalam menetapkan P terekstrak pada Tanah Ultisol dan batuan fosfat.
2. Jumlah P terekstrak dalam reaksi kesetimbangan lebih rendah dibandingkan P terekstrak dengan reaksi kinetika.