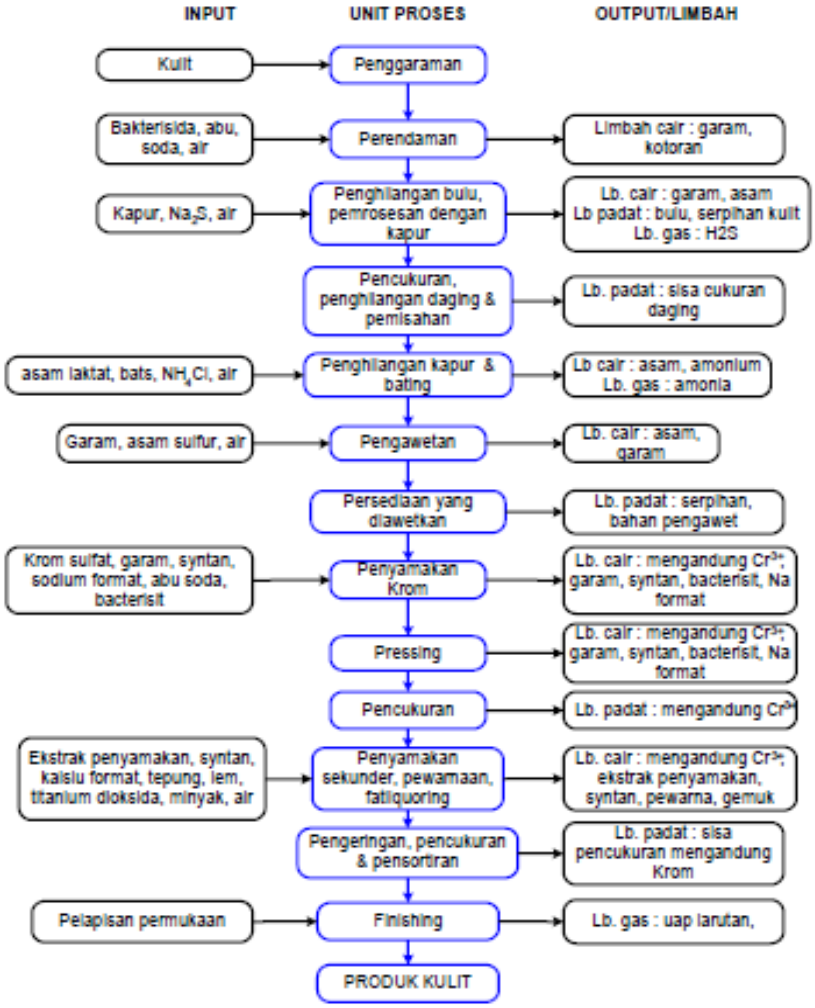
BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Limbah Industri Penyamakan Kulit

Industri penyamakan kulit adalah kegiatan ekonomi yang mengolah bahan mentah, bahan baku, barang setengah jadi dan/atau barang jadi menjadi bahan mentah untuk pembuatan barang berbahan kulit (Perda DIY No. 7 tahun 2016).



Gambar 2.1 Proses Produksi dan Hasil Limbahnya
Sumber : Setiyono, 2014

Selain limbah cair, industri penyamakan kulit juga menghasilkan limbah padat yang dihasilkan dari aktivitas produksi berupa limbah *shaving*. Limbah *shaving* adalah limbah padat dari kulit tersamak yang berupa serutan kulit. Limbah tersebut memiliki volume yang cukup besar dalam proses penyamakan kulit, limbah tersebut bersifat ringan, tidak mudah terdegradasi, tidak mudah rusak (Sutyasmi, 2012).

Industri penyamakan kulit merupakan salah satu industri yang menghasilkan limbah cair dalam kuntitas yang besar. Pada penyamakan 1 ton kulit basah diperlukan air ± 40 m^3 dan kemudian dibuang kebadan air sebagai limbah cair yang tercampur dengan bahan kimia lainnya sisa proses (Paul et al, 2013). Penyamakan kulit juga merupakan salah satu sumber utama kromium masuk kedalam lingkungan akuatik (Pawlisz et all, 1993). Kegiatan industri penyamakan kulit yang menghasilkan bahan pencemar berupa zat – zat yang dapat menyebabkan perubahan kuliatas perairan dan menimbulkan gangguan pada ekosistem perairan (Catur, 2013).

Menurut Peraturan Daerah Istimewa Yogyakarta No. 7 tahun 2016 limbah cair adalah sisa dari suatu usaha dan/atau kegiatan yang berwujud cair. Limbah cair (penyamakan kulit) adalah sisa dari suatu usaha dan/atau kegiatan yang berwujud cair dari aktivitas industri penyamakan kulit. Pada umunya limbah dari aktivitas produksi industri penyamakan kulit memiliki karakteristik yaitu terkadang berbusa pada *influent*, kandungan sulfida yang cukup tinggi, kandungan padatan tersuspensi (*Total Suspended Solid*) yang tinggi, pH berkisar 3 – 12, kandungan bahan organik yang tinggi, berbau busuk, dan kandungan warna yang cukup pekat (Setiyono, 2014).

Ada 2 regulasi pemerintah untuk kualitas air limbah yang diperbolehkan dibuang kebadan air yaitu Peraturan Menteri Lingkungan Hidup Republik Indonesia Nomor 5 Tahun 2014 tentang Baku Mutu Air Limbah dan Peraturan Daerah Daerah Istimewa Yogyakarta Nomor 7 Tahun 2016 tentang Baku Mutu Air Limbah. Regulasi tersebut dibuat agar kualitas air limbah yang dibuang kebadan air tidak mencemari lingkungan. Regulasi untuk kualitas limbah tersebut juga mewajibkan pemiliki usaha agar mematuhi standar kualitas air limbah sebelum dibuang kebadang air. Berikut ini

baku mutu air limbah khususnya industri penyamakan kulit tersaji pada Tabel 2.1 dan Tabel 2.2.

Tabel 2.1 Baku Mutu Air Limbah Industri Penyamakan Kulit (Permen LH No 5 Tahun 2014)

Parameter	Proses Penyamakan Kulit Menggunakan Krom		Proses Penyamakan Kulit Menggunakan Daun - Daunan	
	Kadar Paling Tinggi (mg/L)	Beban Pencemaran Paling Tinggi (kg/ton)	Kadar Paling Tinggi (mg/L)	Beban Pencemaran Paling Tinggi (kg/ton)
BOD_5	50	2	70	2,8
COD	110	4,4	180	7,2
TSS	60	2,4	50	2
Kromium Total	0,6	0,024	0,1	0,004
Minyak dan Lemak	5	0,2	5	0,2
Nitrogen Total	10	0,4	15	0,6
Amonia Total	0,5	0,02	0,5	0,02
Sulfida	0,8	0,032	0,5	0,02
pH	6 - 9		6 - 9	
Debit limbah paling tinggi	40 m^3 per ton bahan baku		40 m^3 per ton bahan baku	

Tabel 2.2 Baku Mutu Air Limbah Industri Penyamakan Kulit (Perda DIY No 7 Tahun 2016)

Parameter	Proses Penyamakan Kulit Menggunakan Krom		Proses Penyamakan Kulit Menggunakan Daun - Daunan	
	Kadar Paling Tinggi (mg/L)	Beban Pencemaran Paling Tinggi (kg/ton)	Kadar Paling Tinggi (mg/L)	Beban Pencemaran Paling Tinggi (kg/ton)
BOD_5	50	2	70	2,8
COD	110	4,4	180	7,2
TSS	50	2	50	2
Kromium Total	0,5	0,02	0,1	0,004
Minyak dan Lemak	5	0,2	5	0,2
Nitrogen Total	10	0,4	15	0,6
Amonia Total	0,5	0,02	0,5	0,02
Sulfida	0,5	0,02	0,5	0,02
TDS	2000	80	2000	80
Suhu	±3°C terhadap suhu udara		±3°C terhadap suhu udara	
pH	6 - 9		6 - 9	
Debit limbah paling tinggi	40 m^3 per ton bahan baku		40 m^3 per ton bahan baku	

2.2. Instalasi Pengelohan Air Limbah Industri Penyamakan Kulit

Pada umumnya Instalasi Pengolahan Air Limbah (IPAL) untuk penyamakan kulit menggunakan proses fisika-kimia dan biologi. Proses fisika dalam pengolahan limbah penyamakan kulit bertujuan untuk menyaring atau memisahkan padatan atau benda – benda yang terbawa oleh air limbah. Proses kimia biasanya menggunakan bahan – bahan kimia dalam proses pengolahan limbahnya. Pencampuran bahan kimia dalam proses tersebut bertujuan untuk menurunkan kandungan pada limbah penyamakan kulit. Sedangkan proses biologi dalam pengolahan limbah penyamakan kulit biasanya menggunakan mikroorganisme atau hewan lainnya. Masuknya

mikroorganisme dalam pengolahan berfungsi membantu dalam penurunan kandungan dari limbah penyamakan kulit, selain mikroorganisme ada hewan lain yang digunakan dalam proses pengolahan seperti ikan. Ikan digunakan dalam proses pengolahan air limbah sebagai hewan pemantau (kolam pantau atau kolam indikator) sebelum air limbah yang telah mengalami pengolahan dibuang kebadan air. Tujuan dari kolam pantau yang menggunakan ikan dengan rentang umur 3 – 6 minggu yaitu agar limbah dapat dinyatakan aman atau tidaknya sebelum dibuang kebadan air (Setiyono, 2014).

Adapun penilitian sebelumnya oleh (Sunaryo dan Sri, 2010) yang melakukan analisa terhadap kulitas air limbah penyamakan kulit di BBKKP dan kulitas air sungai pada badan air penerima buangan air limbah setelah diolah tersebut. Berikut hasil penelitiannya, tersaji pada table 2.3 dan table 2.4.

Tabel 2.3 Kualitas Air Limbah Penyamakan Kulit

Parameter	Satuan	Influent	Kualitas Air Sungai Sebelum BBKKP	Kualitas Air Sungai Sesudah BBKKP (Effluent)	Baku Mutu
BOD	mg/L	1.44 - 2750	24.3	25	5
COD	mg/L	2.748 - 3132	99.98	63.32	10
TSS	mg/L	569 - 2505	830	950	50
Kromium	mg/L	183 - 270	Tidak terdeteksi	Tidak terdeteksi	0.4
Minyak & Lemak	mg/L	100 - 171	Tidak terdeteksi	Tidak terdeteksi	5
N Total	mg/L	-	-	-	-
Amonia	mg/L	17.92 - 25.24	5.04	5.11	0.4
Sulfida	mgS^{2-}/L	51 - 110.5	9.98	10.41	0.5
pH	-	3.5 - 4	7	7	6.9

Tabel 2.4 Efisiensi Instalasi Pengolahan Air Limbah

Parameter	Satuan	Bulan 1	Bulan 2	Bulan 3
BOD	%	97.5	98	97
COD	%	97	97	97.3
TSS	%	97.6	96	98
Kromium	%	100	100	100

Tabel 2.4 Efisiensi Instalasi Pengolahan Air Limbah (Lanjutan)

Parameter	Satuan	Bulan 1	Bulan 2	Bulan 3
Minyak & Lemak	%	97	97	97.6
N Total	%	-	-	-
Amonia	%	100	99.7	99.8
Sulfida	%	100	100	100

Hasil dari penelitian ini cukup baik, terlihat dari parameter yang diuji mengalami penurunan yang sangat drastis. Hasil penelitian ini juga menjadi bahan uji banding dengan penelitian kualitas air limbah penyamakan kulit yang dilakukan peneliti.

2.3. Toksisitas

Toksikologi merupakan kajian atau cabang ilmu tentang efek berbahaya berbagai jenis bahan kimia terhadap makhluk hidup. Toksikologi juga membahas tentang penilaian kuantitatif tentang berat dan kekerapan efek tersebut terhadap makhluk hidup. Toksisitas dapat diistilahkan dengan perbandingan suatu zat kimia dengan zat kimia lainnya, dengan membandingkan tingkatan toksiknya antar zat (Wirasuta, 2006).

Terdapat tiga jenis pengujian toksisitas yaitu uji toksititas akut, uji toksisitas subkronis, dan uji toksisitas kronis. Uji toksititas akut biasanya dilakukan selama 48 – 96 jam dalam 1 kali pengujiannya. Tujuan dari uji toksisitas akut yaitu untuk menentukan konsentrasi limbah yang menyebabkan kematian hewan uji selama paparan jangka pendek (*Wisconsin Department of Natural Resources Bereau of Watershed Management*, 2014). Uji toksisitas subkronis merupakan pemberian senyawa secara terus menerus (harian). Uji toksisitas subkronis biasanya dilakukan selama 3 bulan dengan menggunakan senyawa yang sama dengan dua spesies yang berbeda. Uji toksisitas subkronis mengamati berat badan hewan tiap minggunya, menganalisa air seni, menganalisa darah, dan perubahan pada organ. Sedangkan uji

toksisitas kronis biasanya dilakukan selama masa hidup hewan tersebut, dengan durasi 2 – 7 tahun tergantung pada umur hewan tersebut. Spesies yang digunakan biasanya sudah mengalami uji subkronis sebelumnya. Uji toksisitas kronis mengamati berat badan hewan, menganalisa air seni, menganalisa darah, dan perubahan pada organ. Pengamatan tersebut biasanya dilakukan interval 3 – 6 bulan sekali (Wirasuta, 2006).

Proses kerja toksik pada umumnya mengalami 3 fase yaitu fase eksposisi, fase toksikokinetik, dan fase toksodinamik. Fase ekposisi yaitu fase dimana organisme atau hewan uji mengalami kontak langsung maupun tidak langsung dengan senyawa asing yang tidak ada dilingkungan kecuali radioaktif. Paparan tersebut terjadi melalui dermal, oral, dan inhalasi. Fase toksikokinetik biasanya terjadi didalam tubuh organisme atau hewan uji yang sudah terpapar oleh senyawa. Pada fase toksikokinetik terdapat 2 porses yaitu proses pertama dimana senyawa yang masuk kedalam tubuh hewan uji mengalami absorpsi, perpindahan senyawa kimia (transport), dan senyawa mengalami penyebaran keorgan – organ hewan uji (distribusi) dan proses kedua dimana senyawa yang masuk kedalam tubuh mengalami penurunan kadar melalui reaksi biotransformasi (metabolisme) atau ekskresi. Fase toksodinamik ialah fase dimana hewan yang terpapar senyawa mengalami efek samping dari senyawa tersebut. Efek yang ditimbulkan seperti kerusakan saraf, kerusakan hati, pertumbuhan sel yang tidak normal, gangguan sistem imun, hingga mengalami kematian (Wirasuta, 2006).

Lethal Concentration 50 (LC_{50}) merupakan hasil pengujian atau nilai konsentrasi (dosis) dari uji toksisitas. Konsentrasi (dosis) yang dimaksud yaitu konsentrasi (dosis) yang dapat menyebabkan kematian 50% organisme atau hewan uji (Nugroho, 2004). Penentuan LC_{50} dapat dilakukan dengan menggunakan Metode *Grafis*, *Probit*, *Spearmen-Karber*, dan *Trimed Spearmen-Karber* (EPA, 2002).

Whole Effluent Toxicity merupakan efek toksik dari agregat dari *effluent* yang diukur secara langsung melalui uji toksisitas pada perairan. Metode ini digunakan karena dinilai efektif untuk mengetahui tingkat bahaya dari campuran kombinasi senyawa kimia yang ada didalam suatu limbah. Metode ini cocok digunakan untuk menguji toksisitas suatu limbah dikarenakan tingkat kesalahan hanya sebesar 0,05 dari

hasil pengujian. Dalam keadaan tertentu bahkan nominal tingkat kesalahan dapat dikurangi hingga 0,01. Pada tanggal 26 Oktober 1995 USEPA mengumumkan bahwa sebuah peraturan *The Clean Water Act* yang menambahkan metode *Whole Effluent Toxicity* masuk kedalam daftar metode yang berlaku skala internasional untuk uji toksisitas (EPA, 2000).

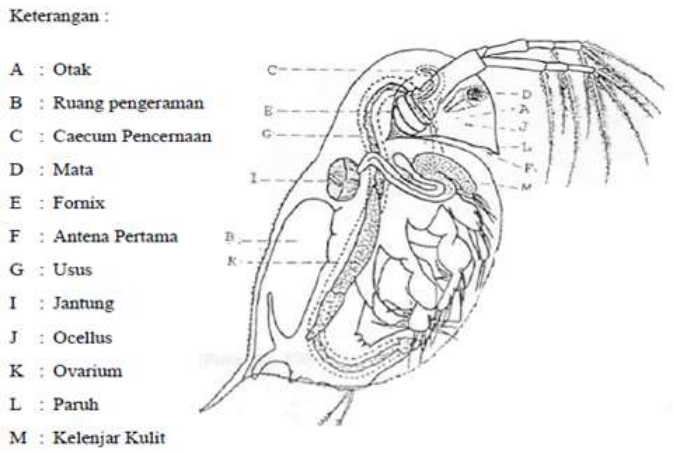
Peran dari metode *Whole Effluent Toxicity* untuk mengidentifikasi dan menganalisa efek racun dari limbah yang akan dibuang kebadan air. Sehingga dapat menjadi alat evaluasi efek toksisitas terhadap senyawa yang akan dibuang kelingkungan. Metode ini juga mampu mengidentifikasi dampak toksik pada lingkungan setelah limbah tersebut dibuang kelingkungan (Chapman, 2000).

2.4. Hewan Uji

Kriteria hewan uji yang dapat digunakan dalam uji toksisistas harus hewan yang sensitif terhadap berbagai polutan, hewan yang digunakan sehat, berperilaku normal, memiliki mortalitas yang rendah pada saat budidaya, mudah dibudidayakan di lingkungan laboratorium, umumnya tersedia sepanjang tahun, tersedia dalam jumlah yang cukup dengan distribusi yang luas di alam, mewakili ekosistem yang mungkin menerima dampak, dan peka terhadap perubahan lingkungan (EPA, 2002). Salah satu spesies yang memenuhi syarat sebagai hewan uji untuk pengujian toksisitas yaitu *Daphnia* sp. Spesies *Daphnia* sp merupakan komponen utama *zooplankton* air tawar, hewan tersebut cukup berlimpah pada sungai dan danau. *Daphnia* sp memiliki peran penting pada rantai makanan akuatik, karena *Daphnia* sp menjadi salah satu sumber makanan atau sebagai produsen sekunder dari hewan kecil. Siklus hidup yang sangat singkat menjadikan hewan ini mudah berkembangbiak. Hewan ini memiliki ukuran tubuh yang cukup kecil sehingga tidak membutuhkan volume air yang banyak untuk tempat perkembangbiakannya (*Wisconsin Department of Natural Resources Bereau of Watershed Management*, 2014).

Daphnia sp memiliki 20 spesies di alam bebas dan hidup pada perairan tawar, terutama pada daerah subtropis. *Daphnia* sp memiliki ukuran 1 – 2 mm, dengan tubuh

berbentuk pipih, lonjong, dan terdapat segmen atau ruas – ruas. *Daphnia* sp dapat hidup dengan baik pada suhu 22°C – 32°C, dengan pH 6 – 8, kandungan amonia 0,35 ppm – 0,61 ppm, dan oksigen terlarut (DO) lebih dari 3,5 ppm. Karakter dari *Daphnia* sp pada umumnya hewan yang aktif bergerak. *Daphnia* sp juga memiliki warna yang berbeda – beda tergantung pada habitatnya. Tidak mempunyai warna atau berwarna abu – abu berhabitat di daerah limnetic, sedangkan yang berwarna coklat kekuningan, coklat kemerahan, kelabu, sampai warna hitam hidup pada daerah litoral.



Gambar 2.2 Morfologi *Daphnia* sp.
Sumber : Raohati, 2014

Siklus hidup dari *Dapnia* sp bisa dibilang cukup singkat karena waktu maksimal hidup seekor *Daphnia* sp hanya bertahan hingga 12 hari. Hewan ini juga mempunyai perkembangbiakan yang cukup baik, terdapat dua cara perkembangbiakan *Daphnia* sp yaitu *parthenogenesis* (tanpa perkawinan) dan *seksual* (memalui perkawinan). Hewan ini mampu menghasilkan telur sejumlah 10 – 20 butir pada saat kondisi lingkungan yang baik (Raohati, 2014).

Cara makan dari *Daphnia* sp yaitu menyaring air (*filter feeder*) untuk mendaptkan asupan makanan berupa makhluk bersel satu seperti algae, dan protozoa. *Daphnia* sp membutuhkan vitamin dan mineral dari dalam air untuk pembentukan cangkangnya. *Daphnia* sp menggerak – gerakkan kaki untuk menimbulkan arus sehingga membawa makanan kebagian mulut. Laju penyaringan akan menurun apabila

pergerakan dari kaki *Daphnia* sp melambat, hal tersebut dapat menyebabkan jumlah makanan yang masuk kedalam tubuh *Daphnia* sp berkurang dan bisa mnyebabkan kematian (*Wisconsin Department of Natural Resources Bereau of Watershed Management*, 2014). *Daphnia* sp yang digunakan dalam uji toksisitas harus melalui aklimatisasi terlebih dahulu guna beradaptasinya hewan uji dengan lingkungan sekitar. Aklimatisasi biasanya dilakukan selama 1 -3 hari. *Daphnia* sp yang digunakan untuk uji toksititas berjumlah 5 – 10 ekor pada setiap perlakuan dengan variabel konsentrasi yang berbeda – beda (Fabatina, 2013).

2.5. Penelitian Terdahulu

Berikut beberapa penelitian yang pernah dilakukan untuk uji toksisitas limbah industri penyamakan kulit dan uji toksisitas menggunakan *Daphnia* sp tersaji pada Tabel 2.3.

Tabel 2.5 Penelitian Terdahulu Terkait Toksisitas dan *Daphnia* sp.

No	Nama Penulis	Kesimpulan Pengujian
	(1)	(2)
1	Rusiana. (2007)	Nilai LC50-48 yaitu 0,3%. Hasil tersebut dikatagorikan kedalam toksisitas rendah. Limbah industri penyamakan kulit mampu menurunkan produktifitas hewan uji.
2	Catur. (2013)	Nilai LC50-48 pada hasil uji yaitu sebesar 0,35%. Hasil tersebut termasuk katagori toksisitas rendah.
3	Putra. (2017)	Limbah cair UPTD Pengolahan Kulit Padang Panjang menimbulkan kematian pada ikan nila. Nilai LC50 dari hasil pengujian yaitu 25,85%.
4	Oral, et all. (2007)	Hasil uji dari limbah *influent* mentah (R) yaitu menghambat fungsi pernafasan *Daphnia* sp, dari limbah koagulasi/flokulasi (CF) yaitu menurunkan tingkat toksisitas akan tetapi masih belum sempurna, sehingga hasil uji toksisitas dari pengolahan biologis (B) mempengaruhi pertumbuhan hewan uji.

Tabel 2.5 Penelitian Terdahulu Terkait Toksisitas dan *Daphnia* sp. (Lanjutan)

No	Nama Penulis	Kesimpulan Pengujian
	(1)	(2)
5	Heinlaan, et all. (2008)	Dari hasil pengujian zat ZnO, CuO, dan TiO_2 menyatakan bahwa zat tersebut bersifat toksik, dan mempengaruhi pertumbuhan dari hewan uji terutama pada rusaknya selaput sel dari hewan uji.
6	Geuilhermino, et all. (2000)	Dari pengujian yang dilakukan pada *Daphnia magna* menunjukan bahwa *Daphnia magna* merupakan hewan yang sangat sensitif dan cocok untuk dijadikan uji toksititas. Karena tingkat kesensitifan atas pengujian toksisitasnya yaitu sebesar 83,3%.

Berdasarkan penelitian terdahulu uji toksisitas dengan sampel limbah cair terdahap hewan uji memberikan efek negatif terhadap hewan uji. Limbah cair memiliki tingkat toksisistas berbeda – beda sesuai dengan sumber limbah tersebut berasal.