

Pelarutan P dan K dari batuan leusit dan apatit menggunakan kombinasi senyawa humat-BPF-BPK

Dissolution P and K of leucite and apatite rocks using a combination of humic compounds-PhSB-PSB

M Jimmy KURNIANTA¹⁾, Tri Candra SETIAWATI^{2)*} & Jay JAYUS³⁾

¹⁾ Program Studi Bioteknologi, Pasca Sarjana Universitas Jember, 68121, Indonesia

²⁾ Program Studi Ilmu Tanah, Fakultas Pertanian, Universitas Jember, 68121, Indonesia

³⁾ Fakultas Teknologi Pertanian, Universitas Jember, 68121, Indonesia

Diterima tgl 31 Maret 2019/ disetujui tgl 6 Oktober 2019

Abstract

Due to the limited availability of potassium and phosphate in soil and the high price of their synthetic mineral fertilizers, the importance of minerals-solubilizing microorganisms has been increasingly significant aimed at sustainable agriculture achievement. Apatite and leucite are considerably abundant minerals; however, their solubility is low. This study was aimed to study the effects of the combination of phosphate-and potassium-solubilizing bacteria (PhSB and PSB) and humic acid of cassava as bioleaching agents in the solubilization process of potassium and phosphate from agromineral material. Some leucite agromineral materials were obtained from Situbondo and Pati, while apatite materials were obtained from Tuban and Ciamis, Indonesia. The minerals were treated with 2.10×10^7 CFU/g PhSB and 1.61×10^7 CFU/g PSB isolates, combined with 100 ppm organic C humic compounds from cassava as the media. The minerals solubility was monitored every two weeks for 12 weeks of observation, which includes the concentration of dissolved K and P, as well as the pH of the media. The presence of organic acids was observed to monitor the bacterial activity by using HPLC, while the physical changes of the rock surface due to bacterial dissolution were scanned by using scanning electron microscopy (SEM). The results showed that the highest dissolution of P was recorded at week 4 (344.23 ppm) released from Tuban apatite with the combination of PhSB and PSB under the humic compound. In contrast, the highest K dissolution was obtained at week 6 for Situbondo leucite (44.21 me/100 g) with a combination of humic cassava compound and PSB only. Statistical analyses showed a mark different on both minerals for dissolution of K and P. The SEM result indicates breakage of the rock surface after a three month observation period indicating that the dissolution minerals occurred. Selected organic acids such as citric, ferulic, coumaric,

syringic, and malic acids were detected during the treatment.

[Keywords: leucite, apatite, humic compounds, organic acid]

Abstrak

Ketersediaan kalium (K) dan fosfat (P) dalam tanah terbatas, dan harga pupuk sintetik relatif mahal, menjadikan mikroorganisme pelarut mineral memegang peranan penting dalam menunjang pertanian berkelanjutan. Batuan mineral apatit dan leusit merupakan sumber daya mineral dengan ketersediaan tinggi tetapi mempunyai kelarutan mineral rendah. Penelitian bertujuan untuk mempelajari pengaruh kombinasi bakteri pelarut fosfat (BPF), bakteri pelarut kalium (BPK), dan humat singkong sebagai agen *bioleaching* dalam proses pelarutan K dan P dari bahan agromineral. Bahan agromineral leusit diperoleh dari Kabupaten Situbondo dan Pati, sedangkan bahan apatit berasal dari Kabupaten Tuban dan Ciamis, Indonesia. Bahan mineral diperlakukan dengan $2,10 \times 10^7$ CFU/g BPF dan $1,61 \times 10^7$ CFU/g BPK, dikombinasikan dengan 100 ppm C organik senyawa humat dari singkong sebagai media. Kelarutan mineral diamati setiap dua minggu sekali selama 12 minggu meliputi kelarutan K dan P, dan pH media. Produksi asam organik dianalisis untuk mengamati aktivitas bakteri menggunakan HPLC dan perubahan fisik permukaan batuan akibat pelarutan bakteri dipindai menggunakan SEM. Hasil penelitian menunjukkan bahwa pelarutan fosfat tertinggi tercatat pada minggu ke 4 (344,23 ppm) yang dilepaskan dari apatit Tuban dengan kombinasi BPF dan BPK dengan senyawa humat, sedangkan pelarutan kalium tertinggi diperoleh pada minggu ke 6 dari leusit Situbondo (44,21 me / 100 g) dengan kombinasi senyawa humat singkong dan BPK. Secara statistik pada kedua mineral pelarutan K dan P menunjukkan berbeda nyata. Hasil analisis dengan menggunakan SEM terjadi kerusakan

permukaan batuan setelah periode pengamatan tiga bulan yang menunjukkan bahwa terjadi pelarutan mineral. Selama percobaan dideteksi beberapa asam organik seperti asam sitrat, ferulat, kumarat, siringat dan malat.

[Kata kunci: leusit, apatit, senyawa humat, asam organik]

Pendahuluan

Indonesia merupakan negara agraris yang sebagian besar penduduknya bekerja pada sektor pertanian. Para petani dalam bercocok tanam membutuhkan pupuk NPK dalam jumlah yang besar sedangkan bahan baku yang digunakan selama ini masih diimport terutama untuk K, 100% masih mengimpor dari Kanada dan Rusia. Kebutuhan pupuk K, terutama KCl, diproyeksikan meningkat hingga tahun 2020 (Irawan *et al.*, 2017).

Sumberdaya alam, potensi hayati dan bahan-bahan mineral yang memiliki deposit K banyak tersebar di Jawa, Sumatera dan Sulawesi. Provinsi Jawa Tengah dilaporkan memiliki *K-feldspar* dengan jumlah yang lebih besar dibandingkan dengan wilayah lainnya. Kabupaten yang berpotensi memiliki *K-feldspar* di Jawa Tengah adalah Kabupaten Banjarnegara sebesar 60 juta ton, Jepara 30 juta ton, Wonogiri 3 juta, dan Wonosobo 27 juta ton. (Tekmira, 2017). Deposit *K-feldspar* di Indonesia dibagi menjadi *K-feldspar* terukur, teraka, dan terindikasi dengan jumlah masing-masing sebesar 4.827 juta ton, 3.621 juta ton dan 409 juta ton sedangkan impor K adalah sekitar 435.000 ton/tahun. Mineral K tersebar dalam bentuk mika, *K-feldspar*, dan leusit K, sedangkan apatit berdasarkan proses pembentukannya termasuk dalam fosfat primer dan dibedakan atas klor-apatit dan flour-apatit (Straaten, 2002). Mineral seperti batuan fosfat, dan leusit, merupakan batuan mineral yang mengandung P dan K_2O yang relatif cukup tinggi yaitu 5-10% K_2O di daerah Kabupaten Pati, Jawa Tengah dan bisa mencapai 14 % di gunung Ringgit Kabupaten Situbondo dan dapat dipertimbangkan sebagai alternatif pengganti pupuk.

K dan P merupakan unsur hara makro yang sangat penting untuk tanaman terutama dalam proses metabolisme, biokimia, dan biofisika. Tanaman dapat menyerap K tersedia dengan kisaran 1 – 10 mg/L (Xiao *et al.*, 2017). K mengaktifkan 60 enzim untuk metabolisme karbohidrat dan protein dalam proses biokimia, sedangkan proses biofisika kalium dapat mengatur tekanan osmosis dan turgor tanaman yang mempengaruhi pertumbuhan dan perkembangan sel serta membuka dan menutupnya stomata (Johnston, 2013). Kekurangan K dapat menyebabkan lemahnya jaringan batang dan meningkatkan kerusakan tanaman yang

disebabkan oleh bakteri, jamur, serangga, nematoda dan virus sedangkan tanaman yang kekurangan unsur P mengakibatkan hambatan pada proses metabolisme, seperti proses sintesis protein, yang akan mengakibatkan terjadinya akumulasi karbohidrat dan ikatan-ikatan nitrogen (Nugroho, 2015).

Beberapa teknik dalam mengolah mineral alumino-silikat adalah aktivasi mekanis, pelindian, peleburan dengan alkali dan pelepasan mineral. Mekanisme pelepasan mineral dilakukan mikroorganisme dengan cara menyerang permukaan mineral. Hal ini membuat lingkungan mikro dengan konsentrasi ligan, kemasaman dan aktivitas redoks yang dapat meningkatkan inisiasi sehingga terjadi reaksi pertukaran. Bakteri, fungi dan tumbuhan lain juga memproduksi senyawa yang dapat berinteraksi dengan permukaan mineral untuk melarutkan elemen tertentu (Badar *et al.*, 2006).

Kajian mengenai pemanfaatan mineral berbasis K dan P untuk pupuk memang masih jarang terutama menggunakan bakteri dengan teknik *bioleaching* (Wahyudi & Wahyudi, 2013). Hasil penelitian Shanware *et al.* (2014) aplikasi bakteri banyak digunakan pada tanah dan tanaman baik identifikasi jenis bakteri maupun mekanisme pelepasan mineral. Beberapa bakteri dalam tanah (BPK) dilaporkan mampu mempercepat proses pelapukan *K-feldspar* (Etesami *et al.*, 2017). Huang *et al.* (2013) melaporkan aktivitas BPK dapat merusak permukaan *K-feldspar* sehingga menjadi lebih berlubang dan melepaskan kalium. Selain itu, BPK dilaporkan mampu mempercepat proses pelepasan kalium dari *K-feldspar* melalui produksi asam-asam organik (Basak & Biswas, 2012).

Mekanisme pelarutan P secara kimia dilakukan mikroorganisme dengan cara mengekskresikan sejumlah asam organik berbobot molekul rendah kemudian bereaksi dengan bahan pengikat fosfat seperti Al^{3+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , atau Mg^{2+} membentuk khelat organik yang stabil sehingga mampu membebaskan ion P. BPK yang telah diidentifikasi meliputi *Bacillus mucilaginosus*, *Bacillus edaphicus*, *Bacillus circulans*, *Pseudomonas fluorescens* dan *Azospirillum brasilense* (Glick, 2012; Parmar & Sindhu, 2013; Padma & Sukumar, 2015). Pada tanah aluvial, gambut, dan PMK ditemukan 5 genus BPF diantaranya *Acetobacter*, *Bacillus*, *Micrococcus*, *Pseudomonas*, dan *Staphylococcus*. (Marista *et al.*, 2013), sedangkan pada lahan pertanian di Indonesia ditemukan 2 genus, yaitu *Enterobacter* dan *Mycobacterium* (Ginting *et al.*, 2016). Topografi perubahan karena pengaruh asam sitrat, malat, askorbat, dan asam fumarat yang berasal dari buah mangga pada porselen fluor dapat diamati pada fotomikrograf SEM, sedangkan pencucian ion diamati berdasarkan analisis ICP-OES (Kukiattrakoon, 2010).

Beberapa penelitian mengenai pelarutan mineral yang memanfaatkan mikroba telah dilaporkan. Antara lain, penelitian Santi *et al.* (2000) yang menggunakan *Aspergillus niger* BCC F 194 yang memproduksi asam oksalat, asam sitrat, dan asam glukonat dan melarutkan P alam lokal, yaitu FA Cileungsi dan Madura. Hasil serupa dilaporkan oleh Widiastuti *et al.* (2000) dengan menggunakan fungi pelarut P indigenous asal pulau Madura yang mampu melarutkan P alam dari beberapa deposit. Kemudian pelarutan silika dari mineral kuarsa dapat dilakukan menggunakan isolat *Bukholderia cenocepacia* KTG, *A. punctata* RJM3020, dan *Bukholderia vietnamiensis* ZEO3 dan ketiga isolat memproduksi asam sitrat, oksalat, dan asetat dengan waktu inkubasi optimum yang bervariasi (Santi & Goenadi, 2017).

Penelitian ini bertujuan mencari pelarut fosfat dan kalium terbaik dari batuan leusit dan apatit menggunakan kombinasi senyawa humat dan bakteri. Kedepannya dari hasil penelitian ini diharapkan dapat digunakan dalam memproduksi pupuk sehingga dapat mengurangi impor.

Bahan dan Metode

Bahan mineral

Bahan mineral meliputi: leusit Ringgit dari Gunung Ringgit-Situbondo dan leusit Pati dari Gunung Muria-Jawa Tengah, sedangkan apatit berasal dari Ciamis dan Tuban. Senyawa humat berasal dari ketela pohon dengan spesifikasi kandungan C organik 2133 ppm, kemudian dibuat konsentrasi C organik 100 ppm. Hasil ini merupakan hasil terbaik dari penelitian sebelumnya tentang penggunaan beberapa senyawa humat dengan variasi konsentrasi C organik (Setiawati *et al.*, 2017). BPF yang digunakan $2,10 \times 10^7$ CFU/g dan BPK $1,61 \times 10^7$ CFU/g, isolat merupakan koleksi dari Laboratorium Biologi Tanah Fakultas Pertanian Universitas Jember. Mikroba pelarut fosfat direkayasa pada media selektif Pikovskaya, sedangkan mikroba pelarut K direkayasa pada media selektif Aleksandrov yang dimodifikasi.

Perlakuan dan pengukuran (asam organik, pH, fosfat, dan kalium)

Batuan fosfat dan leusit yang berupa bongkahan dihaluskan, diautoklaf pada 121 °C selama 20 menit, dan dikeringkan di desikator selama 1 jam. Selanjutnya uji pelarutan K dan P dilakukan dengan menambahkan 0,25 g agromineral ke dalam cawan petri, diinokulasi dengan 1 mL NB yang mengandung sel isolat sesuai dengan perlakuan (Gambar 1).

Tahapan selanjutnya mengambil sebanyak 25 g agromineral dimasukkan ke dalam botol kaca, diinokulasi dengan 50 mL NB yang mengandung sel isolat sesuai dengan perlakuan. Senyawa humat singkong ditambahkan ke dalam botol kaca sehingga diperoleh konsentrasi C organik sebesar 100 ppm tiap botol. Medium total dari tiap botol

500 mL mengandung 0,1 M NaCl, 0,4 % (w/v) glukosa, dan 0,1 % (w/v) ekstrak *yeast*.

Pengukuran asam organik dilakukan menggunakan HPLC pada awal penelitian Setiawati & Mutmainnah (2016) dengan memodifikasi pertumbuhan isolat BPK pada media Aleksandrov cair, dan BPF menggunakan Pikovskaya. Analisa pH dilakukan menggunakan pH meter, sedangkan untuk analisis K dan P menggunakan spektrofotometer. Pengamatan untuk ketiga analisa tersebut dilakukan periodik setiap 2 (dua) minggu sekali selama 12 minggu. Analisa permukaan leusit dan apatit menggunakan SEM pada awal dan akhir. Proses analisis dilakukan di Laboratorium Biologi, Kesuburan Tanah Fakultas Pertanian dan Laboratorium Farmasi Universitas Jember.

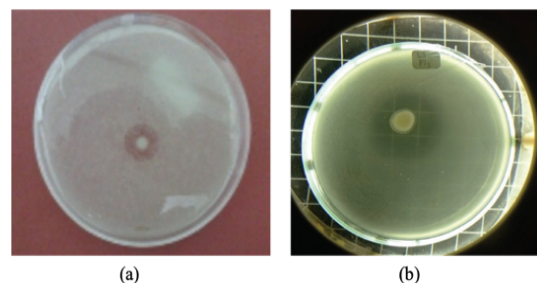
Rancangan percobaan

Penelitian ini menggunakan Rancangan Acak Lengkap (RAL) dengan faktor tunggal. Leusit Situbondo, pati, apatit Tuban, dan Ciamis yang dikombinasikan dengan humat ketela pohon, BPF, dan BPK. Tiap perlakuan diulang tiga kali sehingga diperoleh 48 sampel. Data hasil pengamatan akan dianalisis lanjut secara statistika dengan sidik ragam. Jika terdapat perlakuan yang berbeda nyata perlu dilakukan uji lanjut dengan menggunakan uji *Duncan Multiple Range Test* (DMRT) pada taraf kepercayaan 95%.

Hasil dan Pembahasan

Pelarutan batuan leusit dan apatit

Pelarutan adalah suatu proses terbaginya zat secara halus ke dalam zat air. Reaksi kimia utama pada pelarutan adalah melalui reaksi hidrolisis, kemudian dipacu dengan adanya asam yaitu asidolisis dan kompleksolisis. Reaksi asidolisis ditekankan pada peran H^+ dan kompleksolisis pada peran asam atau anion organik. Ion H dapat diha-



Gambar 1. Uji pelarutan P dan K di cawan petri dengan isolat BPF (a) dan BPK (b)

Figure 1. Dissolution test of P and K in the petri dish with BPF (a) and BPK (b) isolates

silkan dari disosiasi asam-asam organik yang dihasilkan bakteri pelarut P dan K. Leusit merupakan mineral silikat dan mempunyai permukaan kristal berupa tektosilikat, dimana mempunyai muatan netto negatif. Air yang mempunyai dwikutub terorientasi sedemikian hingga kutub positif air berhadapan dengan permukaan kristal. Hasil orientasi air membentuk selubung negatif dan menarik lagi molekul air tetangganya sehingga menyebabkan terjadi kelebihan muatan positif. Kelebihan muatan ini dialihkan pada permukaan kristal. Kelebihan muatan ini diimbangi dengan penetrasi ion H masuk kedalam ruang yang ditempati K, Na atau Ca. Ion H mempunyai kemampuan masuk ke dalam kisi kristal dan menggantikan kation penyeimbang (reaksi hidrolisis). Kemampuan ini disebabkan ion H ukurannya kecil ($r = 0,3A$) tetapi potensial ionnya (q/r) besar. Penetrasi ion H menyebabkan terjadinya persaingan dengan ion K, Na, Ca dalam menggunakan atom O untuk membentuk ikatan koordinasi. Jika dibandingkan; ion H mempunyai koordinasi 2 sedangkan K mempunyai 12. Koordinasi menentukan kuat tidaknya suatu ikatan, semakin kecil koordinasinya maka semakin kuat ikatannya. Ikatan antara O-H lebih kuat dari O-K (O-Na atau O-Ca), dan sisa atom oksigen akan saling menolak dan

menyebabkan lepasnya atom K, Na atau Ca. (Ismangil & Hanudin, 2005).

Penggunaan media humat mempermudah interaksi ion logam, oksida, hidroksida dan mineral organik yang ada dalam media. Bentuk senyawa organik terdiri atas senyawa terhumuskan (asam humat (AH), asam fulfat (AF), dan turunan hidroksi bensoat asam humat) dan belum terhumuskan (asam format, asam asetat, asam sitrat, asam khumarat, asam siringat). Dari hasil pengukuran perlakuan mineral dengan penambahan humat singkong, BPF dan BPK diperoleh 5 jenis asam organik yang sama yaitu asam sitrat, ferulat, kumarat, siringat, dan malat. Hasil jenis dan kuantifikasi asam-asam organik disajikan pada Tabel 1.

Hasil penelitian ini lebih besar dalam melepaskan P dan K. Sebagai perbandingan hasil penelitian Nath *et al.* (2017) menunjukkan BPF-56 melepaskan P setelah 21 hari masa inkubasi sebesar $13,7\mu\text{g/ml}$, sedangkan untuk K BPF-56 melepaskan K terbesar $7,2\mu\text{g/ml}$. Saha *et al.* (2016) menunjukkan BPK dari strain *Bacillus licheniformis* BHU 18 dan *Pseudomonas azotoformens* BHU 21 dapat melepaskan K sebesar $7,22$ dan $6,03\mu\text{g/ml}$. Hasil penelitian ini P dapat dilepaskan sebesar $344\mu\text{g/ml}$ ($344,23\text{ ppm}$) dan melepaskan K $17241,90\mu\text{g/ml}$ ($44,21\text{ me/100 g}$).

Tabel 1. Konsentrasi asam-asam organik yang dihasilkan
Table 1. Results of analysis of the types and quantifications of organic acids

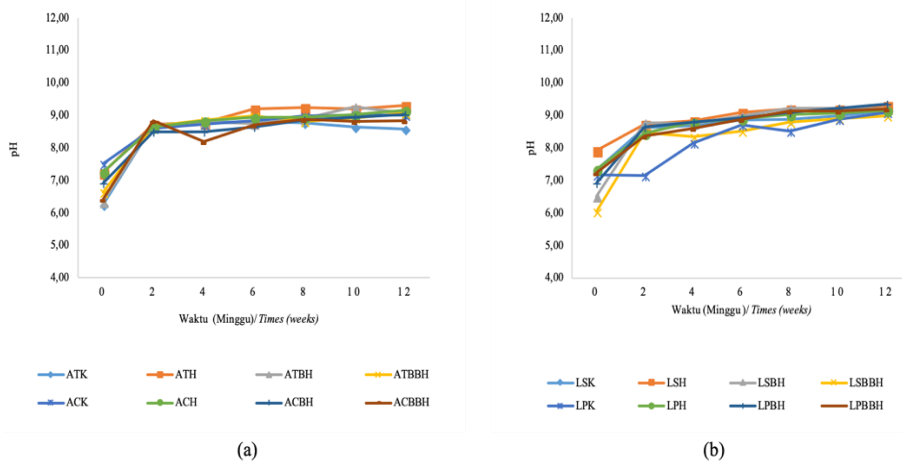
Kode perlakuan Sample code	Konsentrasi asam organik (ppm) Organic acid concentration (ppm)				
	Sitrat Citric	Ferulat Ferulic	Kumarat Choumaric	Siringat Syringic	Malat Malic
Apatit Ciamis BPF <i>Apatite of Ciamis PhSB</i>	80,62	67,35	106,21	52,75	31,19
Apatit Ciamis BPK <i>Apatite of Ciamis PSB</i>	71,73	68,39	75,18	21,53	27,91
Apatit Ciamis BPF-BPK <i>Apatite of Ciamis PhSB-PSB</i>	60,41	67,86	78,09	25,79	50,83
Apatit Tuban BPF <i>Apatite of Tuban PhSB</i>	113,77	114,72	110,92	52,57	36,32
Apatit Tuban BPK <i>Apatit of Tuban PSB</i>	117,78	79,91	95,54	27,84	34,94
Apatit Tuban BPF-BPK <i>Apatite of Tuban PhSB-PSB</i>	104,33	118,32	75,07	35,83	38,39
Leusit Situbondo BPF <i>Leucite of Situbondo PhSB</i>	84,75	61,11	84,21	39,18	39,78
Leusite Situbondo BPK <i>Leucite of Situbondo PSB</i>	86,79	59,63	70,11	31,35	38,76
Leusit Situbondo BPF-BPK <i>Leucite of Situbondo PhSB-PSB</i>	106,14	53,26	77,84	34,65	29,39
Leusit Pati BPF <i>Leucite of Pati PhSB</i>	114,15	51,99	74,47	38,39	30,09
Leusit Pati BPK <i>Leucite of Pati PSB</i>	92,22	45,81	71,59	33,56	39,18
Leusit Pati BPF-BPK <i>Leucite of Pati PhSB-PSB</i>	62,74	68,69	74,82	21,88	24,36
Humat singkong <i>Cassava Humic</i>	81,84	98,12	55,88	27,67	51,12

Jenis dan jumlah gugus asam organik serta konsentrasinya mempengaruhi efektivitas proses pelepasan kalium dalam leusit dan apatit. Jumlah gugus karboksil menentukan jumlah proton yang dapat dilepaskan, seperti asam malat melepaskan 2 proton sedangkan sitrat dapat melepaskan 3 proton. Dengan konsentrasi yang besar maka jumlah proton yang dilepaskan juga meningkat, akibatnya intensitas penyerangan proton terhadap ikatan mineral juga meningkat. Dari data di atas diperoleh asam sitrat tertinggi oleh apatit Tuban-BPK sebesar 117,780 ppm, ferulat tertinggi oleh apatit Tuban BPF-BPK sebesar 118,320 ppm, kumarik tertinggi oleh apatit Tuban-BPF sebesar 110,921 ppm, siringat tertinggi oleh apatit Ciamis sebesar 52,754 ppm, dan malat tertinggi oleh humat singkong sebesar 51,121 ppm.

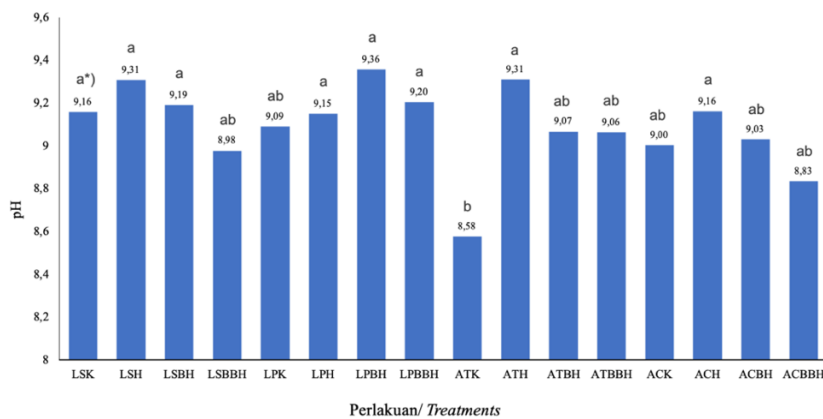
Perubahan pH

Berdasarkan pengujian pH (Gambar 2) diperoleh peningkatan nilai dari awal aplikasi

hingga akhir pengamatan, namun dari analisa Anova diperoleh berbeda tidak nyata untuk batuan leusit dan apatit. Perubahan pH mempengaruhi pelepasan proton. Pada pH >3 semua asam organik menjadi tertekan dan menyebabkan menjadi tidak bermuatan, sedangkan pH 3-9 merupakan daerah disosiasi gugus karboksil, dan pH >9 disosiasi OH fenolat. Pada penelitian ini diperoleh pH 7-9 sehingga dapat dikatakan terjadi disosiasi gugus karbonil. leusit Situbondo mempunyai kandungan Ca 12 %, K 14,7%, sedangkan leusit Pati Ca 14,1 % dan K 15,5 %. Apatit Tuban kandungan Ca 73,5 % dan apatit Pati 63,1%. Dengan kandungan logam alkali (K, Na) dan alkali tanah (Mg, Ca) relatif tinggi menyebabkan terjadi kenaikan ion OH⁻ sehingga pH larutan cenderung basa. Dari data hasil Anova diminggu ke 12 (Gambar 3) diperoleh hasil berbeda tidak nyata untuk perubahan pH, ini menunjukkan masing-masing perlakuan memberikan hasil yang relatif sama.



Gambar 2. Perubahan pH pada pelarutan (a) leusit Situbondo dan Pati, (b) apatit Tuban dan Ciamis
 Figure 2. pH changes during treatment in (a) leucite Situbondo and Pati, (b) apatite Tuban and Ciamis



Gambar 3. Pengaruh faktor tunggal terhadap pelarutan leusit dan apatit
 *)Huruf yang sama menunjukkan perbedaan nilai rerata tidak signifikan berdasarkan uji jarak berganda Duncan dengan $\alpha \leq 0,05$

Figure 3. Effect of a single factor on the dissolution of leucite and apatite
 *)Same letters indicate that values are not significantly different according to Duncan's multiple range test at $\alpha \leq 0.05$

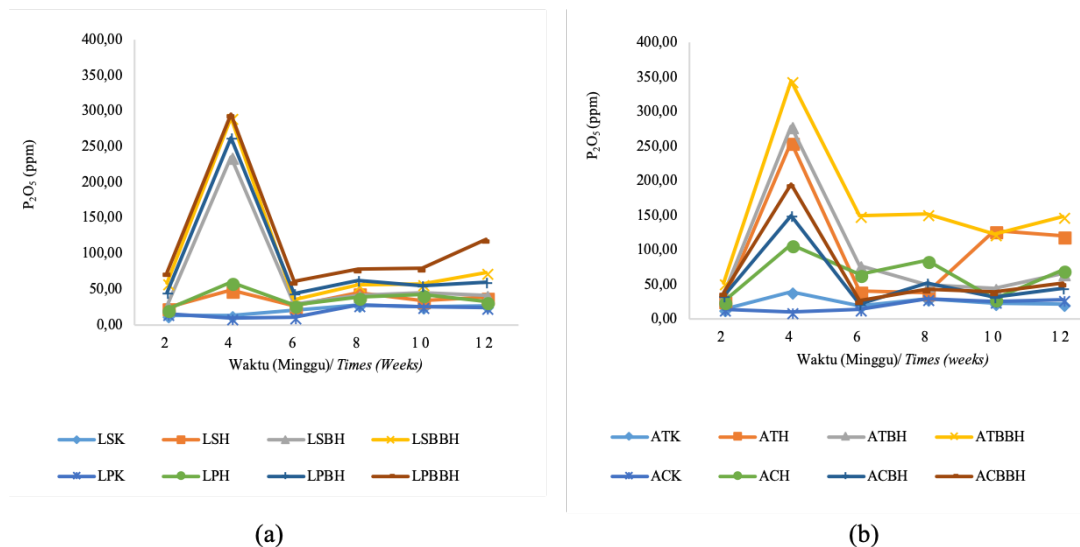
Pelarutan P larut air pada leusit dan apatit

Dari hasil pengukuran P tersedia larut air diperoleh kecenderungan nilai yang fluktuatif sampai 12 minggu masa penelitian (Gambar 4). Pengukuran P tersedia terbesar untuk masing-masing perlakuan diperoleh pada minggu ke 4 kemudian terjadi penurunan untuk minggu berikutnya. Nilai pelarutan terbesar diperoleh pada kombinasi senyawa humat singkong +BPK+BPF untuk apatit Tuban sebesar 344,23 ppm diikuti leusit Pati 295,1 ppm, leusit Situbondo 291,05 ppm, dan apatit Ciamis 194,84 ppm. Terjadinya peningkatan pelarutan P pada minggu ke 4 menunjukkan terjadi fase eksponensial (log) dimana laju penambahan sel sebanding dengan jumlah sel pada waktu tertentu. Pada fase ini mikroorganisme mencapai pembelahan sel maksimum. Dari hasil penghitungan kembali bakteri dengan media spesifik pada saat tersebut terjadi kenaikan jumlah bakteri dari 10^7 menjadi 10^9 CFU/g. Dengan peningkatan jumlah bakteri maka produksi asam-asam organik juga meningkat. Asam organik dalam proses pelarutan ditentukan oleh gugus karboksil (COO^-) dan gugus hidroksil (OH^-). Jumlah gugus karboksil menentukan jumlah proton yang dapat dilepas. Konsentrasi yang meningkat menentukan jumlah proton yang dilepas sehingga intensitas penyerangan proton terhadap ikatan mineral meningkat, akibatnya banyak terjadi pelepasan

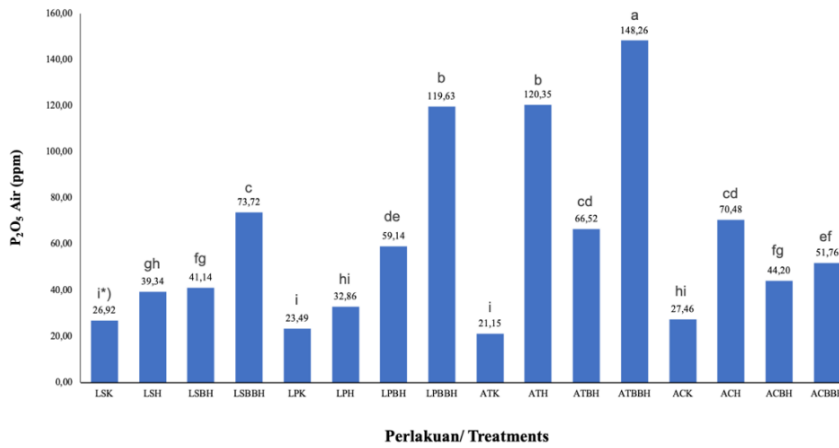
fosfor. Dari data hasil Anova diminggu ke 12 (Gambar 5) diperoleh hasil terbaik pada apatit Tuban dengan kombinasi BPF, BPK dan humat singkong (ATBBH).

Pelarutan P larut Olsen pada leusit dan apatit

Pada hasil penelitian untuk P larut air dan Olsen terjadi perbedaan nilai pelarutan dari 12 minggu penelitian. Pada minggu ke 4 diperoleh hasil pengukuran P tersedia terbesar untuk masing-masing perlakuan kemudian terjadi penurunan pada minggu ke 8 sampai ke 12 (Gambar 6). Pelarutan terbesar diperoleh pada kombinasi senyawa humat singkong+BPK+BPF untuk apatit Tuban sebesar 735,45 ppm, diikuti leusit Pati 685,42 ppm, leusit Situbondo 615,01 ppm, dan apatit Ciamis 438,24 ppm. Hasil ini sama dengan larut air yaitu pada minggu ke 4 karena jumlah bakteri yang meningkat sehingga produksi asam organik juga meningkat, akibatnya proses pelepasan juga naik. Penambahan larutan pengekstrak Olsen (NaHCO_3) pada ekstrak sampel yang diambil membuat P dalam larutan yang masih berikatan dengan atom lain menjadi terlepas dan menyebabkan jumlah P Olsen yang terlepas lebih banyak daripada P larut air. Dari data hasil Anova di minggu ke 12 (Gambar 7) diperoleh hasil terbaik pada apatit Tuban dengan kombinasi BPF, BPK, dan humat singkong (ATBBH).

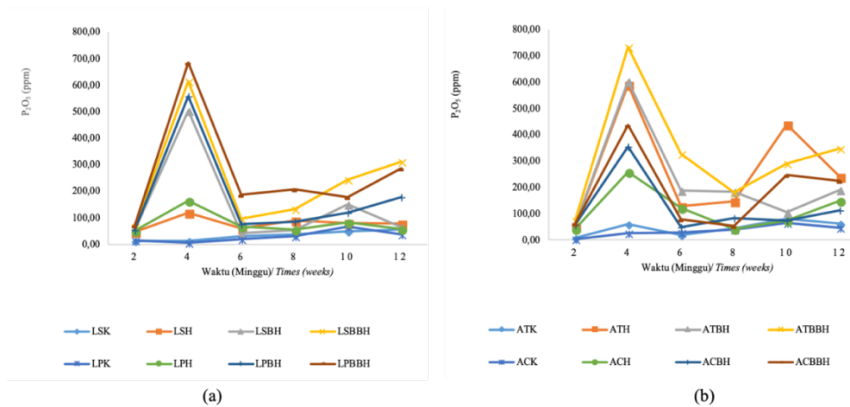


Gambar 4. Kadar fosfor larut air pada (a) leusit Situbondo dan Pati, (b) apatit Tuban dan Ciamis
 Figure 4. Water-soluble phosphorus level on (a) leucite Situbondo and Pati, (b) apatite Tuban and Ciamis

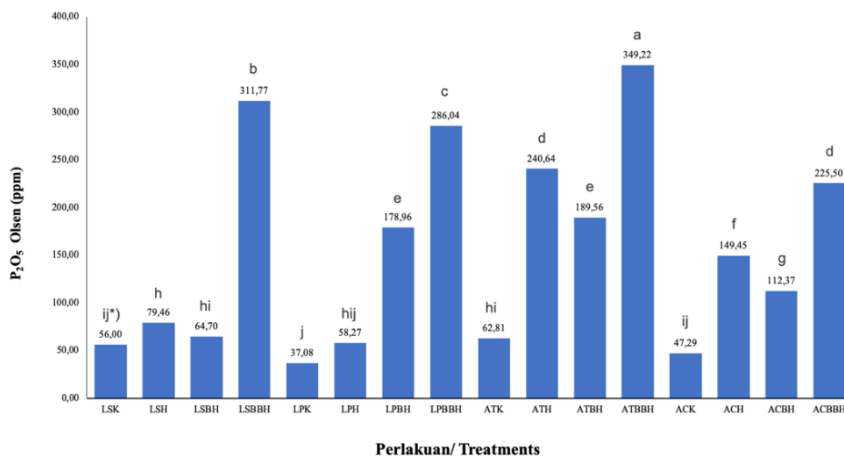


Gambar 5. Pengaruh faktor tunggal terhadap pelarutan fosfat larut air pada leusit dan apatit
 *)Huruf yang sama menunjukkan perbedaan nilai rerata tidak signifikan berdasarkan uji jarak berganda Duncan dengan $\alpha \leq 0,05$

Figure 5. Effect of a single factor on the dissolution of water-soluble phosphates in leucite and apatite
 *)Same letters indicate that values are not significantly different according to Duncan's multiple range test at $\alpha \leq 0.05$



Gambar 6. Kadar fosfor terekstrak olsen pada (a) leusit Situbondo dan Pati, (b) apatit Tuban dan Ciamis
 Figure 6. Olsen soluble phosphorus level on (a) leucite Situbondo and Pati, (b) apatite Tuban and Ciamis



Gambar 7. Pengaruh faktor tunggal terhadap pelarutan fosfat larut olsen pada leusit dan apatit
 *)Huruf yang sama menunjukkan perbedaan nilai rerata tidak signifikan berdasarkan uji jarak berganda Duncan dengan $\alpha \leq 0,05$

Figure 7. Effect of a single factor on the dissolution of olsen-soluble phosphate in leucite and apatite
 *)Same letters indicate that values are not significantly different according to Duncan's multiple range test at $\alpha \leq 0.05$

Pelarutan kalium larut air pada leusit dan Apatit

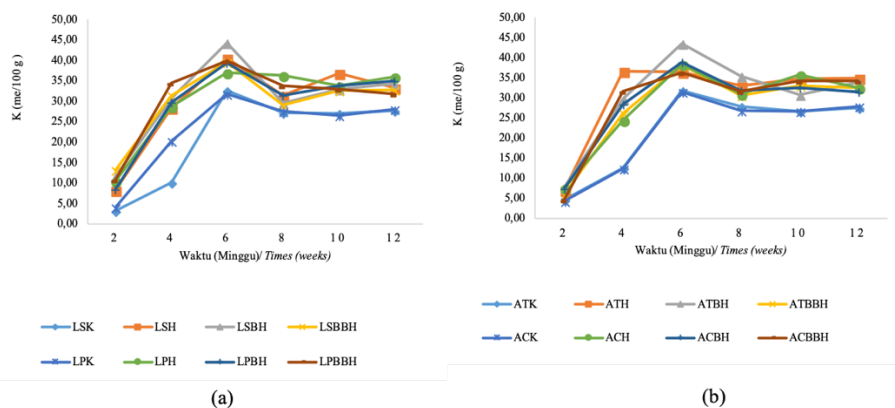
Asam organik seperti sitrat, format, malat, dan oksalat yang berasal dari dekomposisi bahan organik dapat meningkatkan pelepasan senyawa potasium dengan menyuplai proton dan dengan mengomplekskan ion Ca^{2+} . Sifat asam organik dalam pelarutan mineral ditentukan oleh faktor konsentrasi dan kereaktifan. Kereaktifan asam merupakan daya gabung dari anion organik dengan kation yang berada pada permukaan mineral dan yang terlepas dari kristal. Kereaktifan dibedakan menjadi dua kelompok yaitu asam organik yang daya gabungnya ditentukan gugus COOH dan asam organik yang ditentukan gugus COOH dan OH fenolatnya.

Mekanisme gugus COOH dan OH adalah melalui pengasaman dan interaksi (berupa ikatan elektrostatis dari gaya coulomb, pembentukan kelat, dan jembatan air). Semakin besar kereaktifan logam dalam mineral terhadap asam humat maka kelat yang terbentuk semakin mantap dan memudahkan pelarutan dari struktur kristal. Penelitian yang dilakukan Sheng & He (2006) menunjukkan senyawa organik yang dihasilkan oleh mikroorganisme, seperti asetat, sitrat dan oksalat dapat meningkatkan pemecahan ikatan kimia mineral di tanah.

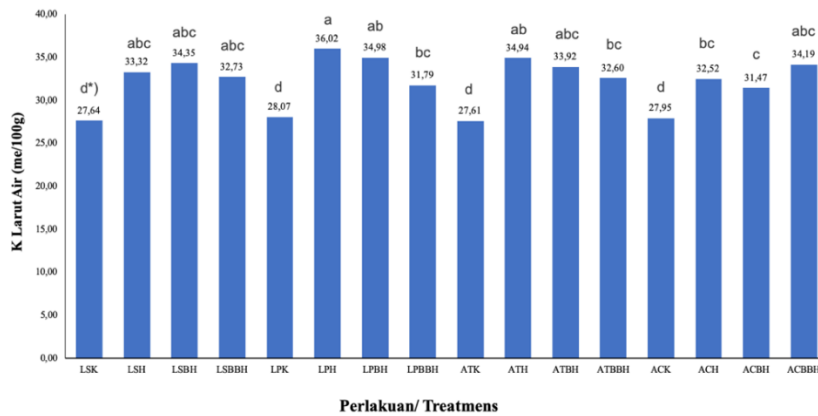
BPK melarutkan K dalam tanah dalam bentuk batuan larut dan mineral silikat (mika, illit dan orthoklas) dengan cara memproduksi dan mengekskresikan asam organik yang baik secara langsung dilepaskan pada batuan K atau ion silikat yang dapat membuat K larut, sehingga dapat diserap oleh tanaman (Parmar & Sindhu 2013).

Pelarutan illit dan *feldspar* selain disebabkan oleh produksi asam organik seperti asam oksalat dan asam tartrat, juga oleh produksi polisakarida yang membantu pemutusan ikatan kimia mineral untuk melepaskan K (Sheng & He, 2006). Berdasarkan hasil pengukuran K larut air diperoleh kecenderungan nilai yang fluktuatif sampai 12 minggu masa penelitian. Pada minggu ke 6 diperoleh hasil pengukuran kalium tersedia terbesar untuk masing-masing perlakuan kemudian terjadi penurunan pada minggu ke 8 sampai ke 12 (Gambar 8).

Ketahanan mineral terhadap pelarutan asam organik tergantung pada struktur mineral, kereaktifan asam, dan energi pembentukannya (Ismangil & Hanudin, 2005). Proses pelarutan mineral dimulai dari tepian kristal menuju kelapisan lebih dalam. Pada group filosilikat kation dalam kerangka oktahedron melarut lebih besar daripada kation dalam tetrahedron. Leusit mempunyai kerangka tetrahedron SiO_4 sehingga memerlukan waktu yang lebih lama untuk terjadi proses pelarutan. Pelarutan terbesar diperoleh pada kombinasi senyawa humat singkong+BPK untuk leusit Situbondo sebesar 44,21 me/100g, sedangkan leusit Pati kombinasi senyawa humat, BPK+BPF sebesar 39,94 me/100g, apatit Tuban diperoleh 43,48 me/100g dan Ciamis diperoleh pada senyawa kombinasi humat singkong dan BPF sebesar 38,85 me/100g. Dari data hasil Anova di minggu ke 12 (Gambar 9) diperoleh hasil terbaik pada leusit Pati dan humat singkong (LPH).



Gambar 8. Pelarutan kalium larut air pada (a) leusit Situbondo dan Pati, (b) apatit Tuban dan Ciamis
 Figure 8. Water-soluble potassium dissolution in (a) leucite Situbondo and Pati, (b) apatite Tuban and Ciamis



Gambar 9. Pengaruh faktor tunggal terhadap pelarutan kalium larut air pada leusit dan apatit
 *)Huruf yang sama menunjukkan perbedaan nilai rerata tidak signifikan berdasarkan uji jarak berganda Duncan dengan $\alpha \leq 0,05$

Figure 9. Effect of a single factor on the dissolution of water-soluble potassium on leucite and apatite
 *)Same letters indicate that values are not significantly different according to Duncan's multiple range test at $\alpha \leq 0.05$

Pelarutan K larut sitrat pada leusit dan apatit

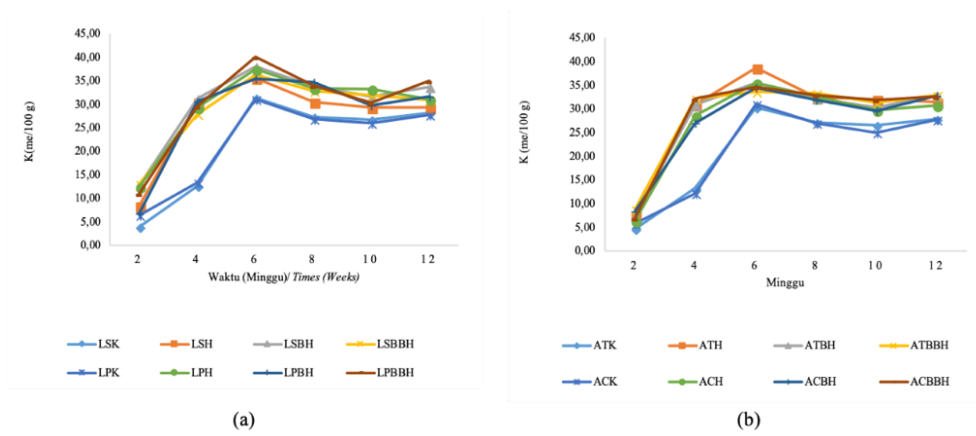
Dari hasil pengukuran K larut sitrat diperoleh kecenderungan nilai yang fluktuatif sampai 3 bulan masa penelitian. Pada minggu ke 6 diperoleh hasil pengukuran K tersedia terbesar untuk masing-masing perlakuan kemudian terjadi penurunan pada minggu ke 8 sampai ke 12 (Gambar 10). Pelarutan terbesar diperoleh pada leusit Pati kombinasi senyawa humat, BPK+BPF sebesar 40,03 me/100g, apatit Tuban sebesar 38,66 me/100g kombinasi humat singkong, leusit Situbondo sebesar 38,00 me/100g kombinasi senyawa humat singkong+BPK, sedangkan apatit Ciamis sebesar 35,46 me/100g kombinasi humat singkong. Dari data hasil Anova di minggu ke 12 (Gambar 11) diperoleh hasil terbaik leusit Pati dengan kombinasi BPK, BPF, dan humat singkong (LPBBH).

Analisa SEM

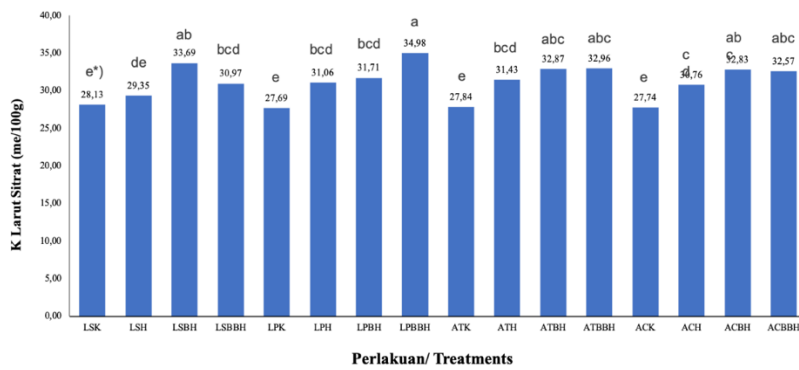
Pelarutan suatu mineral merupakan suatu reaksi difusi dimana terjadi penyingkiran atom penyusun pada permukaan mineral. Perubahan struktur ini dapat diketahui menggunakan pemindaian SEM, untuk mengetahui terjadinya pelarutan dengan membandingkan permukaan mineral batuan sebelum dan sesudah perlakuan (Gambar 12).

Gambar 12 menunjukkan terjadinya kerusakan permukaan batuan leusit. Permukaan leusit yang lebih berpori diindikasikan terkorosi akibat bereaksi dengan asam-asam organik yang diproduksi oleh

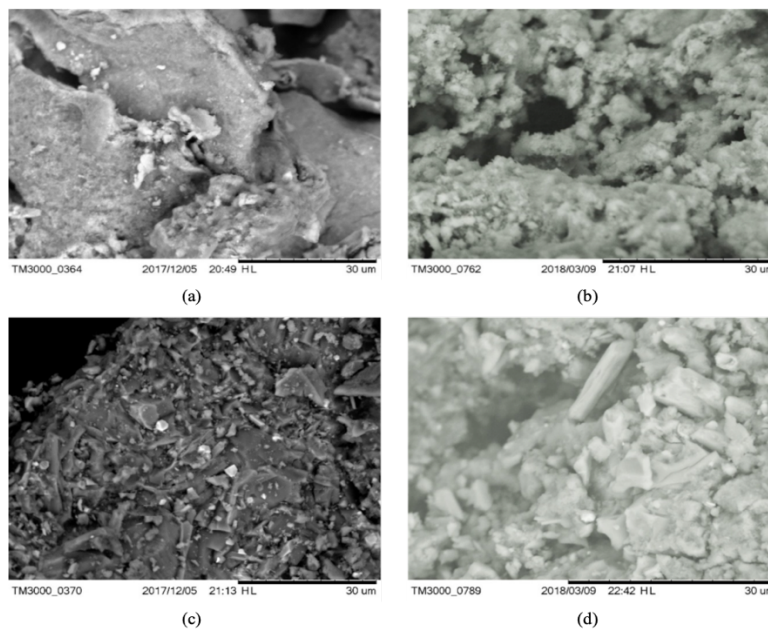
BPK. BPK mengeluarkan produk sampingan hasil metabolisme berupa enzim ekstraseluler (Liu *et al.*, 2006; Archana *et al.*, 2012). BPK memproduksi polimer-polimer ekstraseluler, seperti protein dan polisakarida yang berfungsi sebagai bahan pekat pada struktur permukaan *K-feldspar* yang dapat membantu terkorosinya leusit. Hasil penelitian Man *et al.* (2014) menyatakan bahwa pembentukan biofilm pada permukaan *K-feldspar* meningkatkan pelarutan *K-feldspar* melalui proses pelepasan K, Si dan Al dalam lingkup kontak bakteri-mineral. BPK memproduksi polimer ekstraseluler dan biofilm untuk membantu pelarutan *K-feldspar* dan mengurangi terjadinya denudasi dengan melindungi permukaan antara mineral-rambut akar secara protektif, sehingga pertumbuhan tanaman dapat lebih terjaga (Shelobolina *et al.*, 2012; Anjanadevi *et al.*, 2016). Dalam penelitian lain juga disebutkan bahwa BPK yang berada dalam kontak langsung dengan permukaan *K-feldspar* dapat mempercepat pelarutan *K-feldspar* (Meena *et al.*, 2016). Selain itu, kolonisasi BPK pada permukaan *K-feldspar* mampu mempercepat proses pelepasan K dan meningkatkan 20 kali lipat konsentrasi K terlarut pada *K-feldspar* (Mo & Lian, 2011). Zhang & Kong (2014) mengungkapkan bahwa *B. cepacia* dapat melarutkan *K-feldspar* sekitar 0,59 mg/L hingga 4,4 mg/L. Pada penelitian ini tidak dilakukan pengamatan terhadap protein, polisakarida dan biofilm, namun dilakukan pengamatan terkait perubahan bentuk permukaan mineral sebelum dan sesudah perlakuan.



Gambar 10. Pelarutan kalium larut sitrat pada (a) leusit Situbondo dan Pati, (b) apatit Tuban dan Ciamis
 Figure 10. Solubility of citrate-soluble potassium in (a) leucite Situbondo and pati, (b) apatite Tuban and Ciamis



Gambar 11. Pengaruh faktor tunggal terhadap pelarutan kalium larut sitrat pada leusit dan apatit
 *)Huruf yang sama menunjukkan perbedaan nilai rerata tidak signifikan berdasarkan uji jarak berganda Duncan dengan $\alpha \leq 0,05$
 Figure 11. The Effect of a single factor on the dissolution of citrate-soluble potassium in leucite and apatite
 *)Same letters indicate that values are not significantly different according to Duncan's multiple range test at $\alpha \leq 0.05$



Gambar 12. Hasil analisa SEM sebelum perlakuan (a dan c), dan sesudah perlakuan (b dan d)
 Figure 12. Result of SEM analysis (a and c) before treatment, (b and d) after treatment

Kesimpulan

Telah dikembangkan pelarutan batuan leusit dan apatit menggunakan kombinasi senyawa humat dan bakteri untuk unsur P dan K. Pelarutan P tertinggi diperoleh pada minggu ke 4 sebesar 344,23 ppm untuk apatit Tuban dengan kombinasi senyawa humat ketela pohon, BPK dan BPF, sedangkan pelarutan K terbesar larut air diperoleh pada minggu ke 6 untuk leusit Situbondo 44,21 me/100 g dengan kombinasi senyawa humat singkong dan BPK. Hasil ini diperkuat dengan hasil SEM yang menunjukkan terjadi kerusakan permukaan batuan setelah masa penelitian 12 minggu dan dihasilkannya asam-asam organik seperti asam sitrat, ferulat, kumarat, siringat, dan malat.

Daftar Pustaka

- Anjanadevi IP, NS John, KS John, ML Jeeva & RS Misra (2016). Rock inhabiting potassium solubilizing bacteria from Kerala, India: characterization and possibility in chemical K fertilizer substitution. *J Basic Microbiol* 56(1), 67-77.
- Archana DS, MS Nandish, VP Savalagi & AR Alagawadi (2012). Screening of potassium solubilizing bacteria (KSB) for plant growth promotional activity. *Life Sci* 9(6), 627-630.
- Badar MA, AM Shafei & ESH Sharaf (2006). The dissolution of K and P-bearing minerals by silicate dissolving bacteria and their effect on sorghum growth. *J Agric Biol Sci* 2(2), 5-11.
- Basak BB & DR Biswas (2012). *Modification of Waste Mica for Alternative Source of Potassium: Evaluation of Potassium Release in Soil from Waste Mica Treated with Potassium Solubilizing Bacteria (KSB)*. India, LAP LAMBERT Academic Publishing.
- Etesami H, S Emami & HA Alikhani (2017). Potassium solubilizing bacteria (KSB): Mechanisms, promotion of plant growth, and future prospects. *J Soil Sci Plant Nutr* 17(4), 897-911.
- Ginting RCB, R. Saraswati & E Husen (2016). Bakteri pelarut fosfat (Pengantar). Diunduh dari <http://www.anakagronomy.com/2016/01/bakteri-pelarut-fosfat-pengantar.html>. [15 Mei 2016].
- Glick BR (2012). Plant growth-promoting bacteria: mechanisms and applications. *Scientifica* 2(1), 34-39.
- Huang Z, L He, XF Sheng & Z He (2013). Weathering of potash feldspar by *Bacillus* sp. L11. *Acta Microbiol Sin* 5(3), 1172-1178.
- Irawan, D Setyorini & S Rochayati (2017). *Proyeksi kebutuhan pupuk sektor pertanian melalui pendekatan sistem dinamis*. Bogor, Balai Penelitian Tanah.
- Ismangil & E Hanudin (2005). Degradasi mineral batuan oleh asam-asam organik. *J Ilmu Tanah dan Lingkungan* 5 (1), 1-17.
- Johnston AE (2013). *Understanding potassium and its use in agriculture*. United Kingdom, European Fertilizer Manufacturers Association.
- Kukiattrakoon B, C Hentrakool & UK Leggat (2010). Elemental and surface changes of fluorapatite-leucite porcelain upon immersion in acidic agent. *J Dental Sci* (5), 189-200.
- Liu W, X Xu, X Wu, Q Yang, Y Luo, P Christie (2006). Decomposition of silicate minerals by *Bacillus mucilaginosus* in liquid culture. *Env Geochem Health* 28 (1), 133-140.
- Man LY, XY Cao & DS Sun (2014). Effect of potassium-solubilizing bacteria-mineral contact mode on decomposition behavior of potassium-rich shale. *China J Nonferrous Met* 2(4), 48-52.
- Marista E, K Siti & L Riza (2013). Bakteri pelarut fosfat hasil isolasi dari tiga jenis tanah rizosfer tanaman pisang nipah (*Musa paradisiaca var nipah*) di Kota Singkawang. *Protobiont* 2 (2), 93-101.
- Meena VS, BR Maurya, JP Verma, & RS Meena. 2016. *Potassium Solubilizing Microorganisms for Sustainable Agriculture*. India, Springer India.
- Mo B & B Lian (2011). Interaction between *Bacillus mucilaginosus* and silicate minerals (weathered adamellite and feldspar): weathering rate, products, and reaction mechanisms. *Chinese J Geochem* 30(1), 187-192.
- Nath D, BR Maurya & VS Meena (2017). Documentation of five potassium and phosphorus solubilizing bacteria for their K and P-solubilization ability from various minerals. *Biocatal Agric Biotechnol* 10, 174-181.
- Nugroho PA (2015). Dinamika hara kalium dan pengelolaannya di perkebunan karet. *Warta Perkaratan* 34(2), 89-102.
- Padma SD & J Sukumar (2015). Responses of mulberry to inoculation of potash mobilizing bacterial isolate and other bio-inoculants. *Global J Biosci Biotechnol* 4(1), 50-53.
- Parmar P & SS Sindhu (2013). Potassium solubilization by rhizosphere bacteria: influence of nutritional and environmental conditions. *J Microbiol* 3(1), 25-31.
- Setiawati TC & L Mutmainnah (2016). Solubilizing of potassium containing mineral by microorganisms from sugarcane rhizosphere. *Procedia*. 9, 108-117.

- Setiawati TC, M Mandala & MH Pandutama (2017). *Bioleaching agromineral fosfat dan kalium oleh mikrobia fungsional dan asam humik guna peningkatan ketersediaan hara P dan K tanah. Penelitian Unggulan Perguruan Tinggi*. Jember. Universitas Jember.
- Saha M, BR Maurya, VS Meena, I Bahadur & A Kumar (2016). Identification and Characterization of potassium solubilising bacteria (KSB) from indo-gangetic Plains of India. *Biocatal Agric Biotechnol* 7, 202-209.
- Santi LP & DH Goenadi (2017). Solubilization of silicate from quartz mineral by potential silicate solubilizing bacteria. *Menara Perkebunan* 85(2), 95-104.
- Santi LP, DH Goenadi, Siswanto, I Sarlah & Isroi (2000). Solubilization of insoluble phosphates by *Aspergillus niger*. *Menara Perkebunan* 68(1), 39-52.
- Shanware AS, SA Kalkar & MM Trivedi (2014). Potassium solubilisers: occurrence, mechanism and their role as competent biofertilizers. *Curr Microbiol App Sci* 3 (9), 622-629.
- Shelobolina E, H Xu, H Konishi, R Kukkadapu, T Wu, M Blothe & E Roden (2012). Microbial lithotrophic oxidation of structural Fe (II) in biotite. *App Env Microbiol* 78(1), 5746-5752.
- Sheng XF & LY He (2006). Solubilization of potassium bearing minerals by a wild- type strain of *Bacillus edaphicus* and its mutants and increased potassium uptake by wheat. *Can J Microbiol*. 52(1), 66-72.
- Straaten, VP (2002). Rocks for crops: Agrominerals of sub-saharan Africa. Canada, University of Guelph.
- Tekmira (2016) Teknologi mineral dan batubara. Feldspar [internet]. Diunduh dari :<http://www.tekmira.esdm.go.id/data/Feldspar/ulasan.asp?xdir=Feldspa&commId=12&comm=Feldspar> [31 November 2017].
- Wahyudi A & T Wahyudi (2013). Literature study of benefiting k-bearing silicate rocks as raw materials for potassium fertilizer. *Indonesian Mining J* 16(2), 101 – 110.
- Widiastuti H, DH Goenadi, T Panji, LP Santi, P Faturachim, N Mardiana, I Harianto & Isroi. (2000). Bioactivation of phosphate rocks by Indigenous phosphate-solubilizing fungi. *Menara Perkebunan* 68(1), 39-52.
- Xiao Y, X Wang, W Chen & Q Huang (2017). Isolation and identification of three potassium-solubilizing bacteria from rape rhizospheric soil and their effects on ryegrass. *Geomicrobiol J* 1(1), 1-8.
- Zhang C & F Kong (2014). Isolation and identification of potassium-solubilizing bacteria from tobacco rhizospheric soil and their effect on tobacco plants. *Appl Soil Ecol* 82(1), 18-25.