

PENELITIAN

Pestisida Efek Toksik dan Nasibnya di Lingkungan

Oleh : Achmad Mursyidi



Dr. Achmad Mursyidi, M.Sc, Apt., lahir di Boyolali, 8 Agustus 1944. Sarjana Farmasi 1972 (UGM) Apoteker, 1973 (UGM), Graduate Diploma Food & Drug Analysis, 1978 (UNSW-Sydney); M.Sc, 1979 (UNSW-Sydney); Ph.D, 1987 (UNSW-Sydney). Guru SMA Muh. I (1967-1973), dosen Fak. Farmasi UGM (1973 - sampai sekarang).

Publikasi (5 tahun terakhir) Photochemical Reaction of Thisamides (J.Photochem. Photobial, 1990); Oxidation of Thioureas with Photochemically, generated singlet Oxygen (J. Photochem and photobial., 1992); Fotooksidasi Terpacu DDT (Majalah Farmasi Indonesia, 1992); Photochemistry of some Organosulphur Pesticides (J. Photochem Photobiol., 1992); Fotodegradasi Senyawa Organoklorin dengan Katalis Titandioksida (Majalah Farmasi Indonesia., 1994).

Pendahuluan

Penggunaan pestisida untuk pertanian, utamanya insektisida, fungisida, dan herbisida, cenderung selalu meningkat. Langkah itu memang mampu meningkatkan produksi pangan, namun dalam jangka panjang terbukti telah menimbulkan dampak lingkungan yang cukup meresahkan.

Beberapa pestisida, utamanya insektisida organoklorin yang dikenal sangat stabil di lingkungan, dilaporkan telah mengkontaminasi bahan pangan di beberapa daerah (Noegrohati, dkk, 1984). Akibat stabilitasnya yang sangat tinggi, insektisida organoklorin dapat tersebar luas, mencapai organisme non-target jauh dari tempat aplikasinya (Peakal. 1970).

Dilaporkan bahwa burung Pinguin dari Kutub Selatan mengidap DDT cukup tinggi.

Satu hal yang patut dicatat ialah bahwa keberadaan pestisida di lingkungan merupakan hasil kegiatan manusia secara sengaja dan berkesinambungan. Oleh karena itu nasib pestisida di lingkungan : penyebaran, peruraian, interaksinya dengan faktor lingkungan, dan sebagainya, perlu diketahui sebagai landasan upaya pelestarian lingkungan yang lebih baik.

Pestisida dapat didefinisikan sebagai bahan kimia yang digunakan untuk membasmi organisme yang tidak dikehendaki.

Berdasarkan jenis organisme target, pestisida dibedakan sebagai insektisida, fungisida, herbisida, nematosida,

rodentisida, molusida dan virusida.

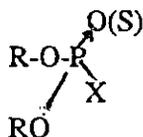
Secara kimiawi pestisida dibedakan atas pestisida anorganik dan organik. Pestisida anorganik banyak digunakan dimasa lampau; antara lain Na-arsenat, tembaga arsenat basa, dan timbal arsenat (insektisida); sulfur, bubuk Bordeaux, tembaga klorida, tembaga-seng-kromat, timerosal dan senyawa Hg-organik (fungisida); ferisulfat, amonium sulfamat, boraks, K-sianat (herbisida).

Kebanyakan pestisida yang digunakan saat ini adalah senyawa organik, utamanya senyawa sintetik. Beberapa pestisida organik alamiah (diperoleh dari tanaman) dapat disebutkan misalnya piretrin, rotenon, nor-nikotin, anabasin dan rianodin (Buchel, 1983).

Pestisida organik sintetik biasanya dibedakan atas 4 golongan yaitu organoklorin, organofosfat, karbamat dan golongan lain.

Pestisida organoklorin umumnya merupakan senyawa poliklor, bersifat non polar, sangat stabil dan larut dalam lemak. Pestisida ini meliputi jenis senyawa sangat luas (alifatik, aromatik, heterosiklik, alisiklik), demikian pula penggunaannya (insektisida, fungisida, herbisida). Oleh sifatnya yang sangat stabil, pestisida golongan ini banyak menimbulkan problema lingkungan, utamanya DDT, aldrin, lindan dan analognya.

Pestisida organofosfat yang mula-mula dikembangkan oleh Gerhard Schrader mempunyai struktur umum.

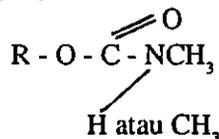


X dapat berupa gugus alifatik, aromatik, maupun heterosiklik.

Sifat kimia dan fisika pestisida organofosfat sangat bervariasi, bergantung pada variabilitas X.

Berdasarkan sifat ini insektisida organofosfat dapat digunakan sebagai insektisida kontak (mevinphos, tetraetilfosfat), insektisida sistemik (dimetoat, formation), dan fumigan (diklorofos, sulfotep).

Sementara itu pestisida karbamat mempunyai rumus umum.



Kalau atom O pada gugus karbonil diganti dengan atom S, senyawa analog ini dikenal sebagai tiokarbamat yang turunannya banyak digunakan sebagai fungisida.

Pestisida ini dikembangkan berdasarkan senyawa alamiah fisostigmin yang terdapat dalam tanaman *Physostigma* sp.

Kebanyakan turunan karbamat digunakan sebagai insektisida, molusida, dan nematosida, sedangkan turunan tiokarbamat (sulfur-analog karbamat) digunakan sebagai fungisida.

Seperti halnya organofosfat, variabilitas aktivitas pestisida karbamat bergantung pada variasi gugus R. Dilaporkan bahwa ribuan turunan karbamat telah disintesis dan diuji aktivitasnya, tetapi hanya beberapa yang dapat dikembangkan secara komersial.

Selain ketiga golongan diatas masih ada pestisida turunan urea (linuron, monuran dan diuron), turunan anilin (trifluralin), turunan benzimidazol

(tiabendazol), dan insektisida piretroid (analog piretrin).

Pembahasan

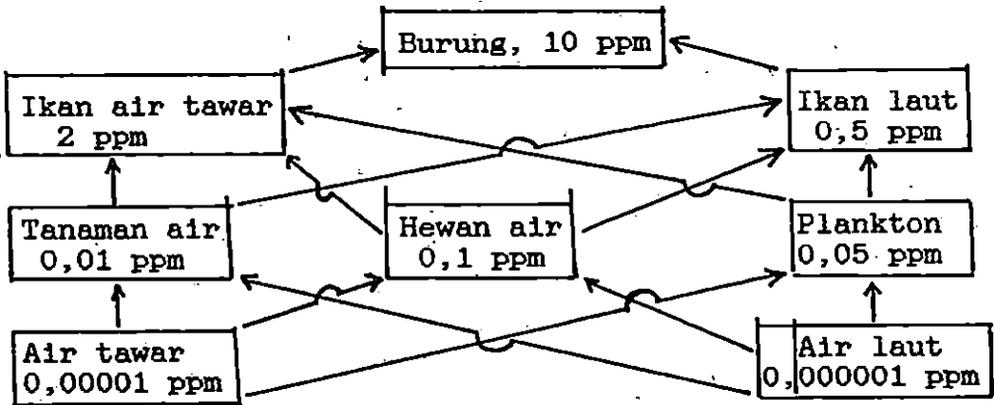
1. Toksikologi Pestisida

Diantara pestisida yang paling banyak mendapatkan perhatian para ahli toksikologi lingkungan adalah insektisida organoklorin. Sebagai agen neurotoksik, sebenarnya insektisida ini tidak terlalu toksik dibanding insektisida lain (LD-50 relatif besar). Namun demikian, oleh sifatnya yang sangat stabil dan kelarutannya yang besar dalam lemak, insektisida organoklorin, utamanya DDT, dapat mengalami biokonsentrasi berantai dan tersebar ke seluruh permukaan bumi. Oleh proses ini, kandungan DDT dalam jaringan lemak burung dapat mencapai 10 ppm (Peakal, 1970) dan dapat mencapai burung pinguin di Kutub Selatan.

DDT diketahui menghambat enzim karbonik anhidrase, menyebabkan gangguan metabolisme unsur Ca sehingga telur yang dihasilkan sangat rapuh. Kenyataan ini menyebabkan pecahnya telur sebelum saatnya menetas dan diduga sebagai penyebab menurunnya populasi burung Pelikan di P. Bermuda.

Pada hewan mamalia, dan diduga berlaku pula pada manusia, DDT menginduksi enzim lever yang mengakibatkan menurunnya kadar hormon estrogen. Selain itu DDT dan organoklorin menghambat ATP-ase sehingga terjadi gangguan metabolisme glukose. Sementara itu dilaporkan oleh National Cancer Institute bahwa DDT mempercepat kanker lever, paru dan limfa (Peakal, 1970).

Proses biokonsentrasi berantai DDT dapat dilukiskan dengan skema sebagai berikut (Edwards, 1973).



Berbeda dengan DDT, senyawa poliklor yang digunakan sebagai herbisida (MCPA, 2-4, D) relatif lebih mudah mengalami degradasi di lingkungan. Namun demikian, beberapa herbisida golongan ini dikawatirkan bersifat teratogenik. (Khera and Mc. Kinley, 1972).

Kalau organoklorin bekerja sebagai neurotoksik, organofosfat dikenal sebagai inhibitor enzim kolin esterase. Insektisida ini lebih toksik dibanding organoklorin, tetapi lebih kecil dampak negatifnya di lingkungan karena insektisida organofosfat lebih cepat mengalami degradasi. Waktu paro insektisida organofosfat hanya beberapa jam sampai beberapa hari (Buchel, 1983), sedangkan waktu paro organoklorin dapat mencapai beberapa tahun.

Selain itu toksisitas organofosfat terhadap manusia (mamalia) biasanya lebih rendah dibanding terhadap serangga karena

jarak antara gugus anionik dan esterik yang merupakan bagian aktif pada enzim kolin esterase pada serangga (5,0 - 5,5 Å) lebih besar dibanding pada manusia (4,3 - 4,7 Å). Sedangkan jarak gugus anionik dan esterik pada insektisida organofosfat mirip dengan yang ada pada serangga, sehingga interaksinya lebih kuat.

Seperti halnya insektisida organofosfat, insektisida karbamat juga berfungsi sebagai inhibitor enzim kolin esterase. Perlu dicatat toksisitas insektisida ini relatif tinggi (aldicarb : LD-50 : 1 mg/kg), namun masih dianggap lebih aman dibanding organofosfat. Hal ini dikarenakan kompleks antara karbamat dengan enzim kolin esterase lebih cepat terhidrolisis (beberapa menit) dibanding kompleks organofosfat-enzim (beberapa jam-hari). Ini berarti bahwa sifat toksik insektisida karbamat tidak bersifat kumulatif (Buchel, 1983).

Daftar LD-50 (mg/kg tikus)

Organoklorin	LD-50	Organofosfat	LD-50	Karbamat	LD-50
DDT	250-500	Etion	96	Dimetilen	54
Lindan	76-250	Timet	2	Primikarb	147
Klordan	283-590	Paration	6,4	Karbaril	850
Heptaklor	90-135	Diazinon	108	Aminokarb	30-50
Endosilfan	100	Fenamifos	15-20	Propoksur	90-128
Aldrin	67	Difonat	8-17	Promekarb	74-90
Dieldrin	40-87	Mevinfos	3,7	Karbofuran	8-14
Endrin	7,5-17,5	Fosfamidon	10	Aldikarb	0,93

2. Nasib Pestisida di Lingkungan

Pada umumnya pestisida akan mengalami degradasi (peruraian) di lingkungan. Kecepatan degradasi tersebut sangat bergantung pada faktor inheren (kelarutan, polaritas, struktur dan ukuran molekul dsb) dan faktor lingkungan (cuaca, suhu, cahaya, air, mikroba dan sebagainya). Hasil degradasi pestisida biasanya kurang toksik, tetapi beberapa produk degradasi terbukti lebih toksik dibanding pestisida asli.

Pada dasarnya degradasi pestisida di lingkungan dapat berlangsung lewat tiga cara yaitu :

- a. Degradasi kimiawi yang dipengaruhi oleh adanya senyawa kimia tertentu di lingkungan.
- b. Degradasi mikrobial yang dipengaruhi oleh mikroorganisme.
- c. Degradasi fotokimia yang dipengaruhi oleh cahaya

a. Degradasi kimiawi

Kecepatan degradasi pestisida sangat dipengaruhi oleh senyawa organik maupun anorganik yang ada di dalam tanah. Reaksi yang mungkin berlangsung dapat berupa hidrolisis, oksidasi, reduksi dan isomerisasi.

Herbisida klor-triazin misalnya diketahui mengalami hidrolisis lebih cepat dalam tanah dari pada dalam air tanpa tanah. Lebih lanjut diketahui bahwa hidrolisis ini dikatalisis oleh proses sorpsi pada bahan organik tanah (Russel et al : 1968)

Reaksi hidrolisis juga lazim dialami oleh insektisida organofosfat. Kecepatan hidrolisis ini sangat dipengaruhi oleh pH. Selain itu juga dipengaruhi oleh sorpsi, suhu dan kekuatan ion. Sementara itu hidrolisis malation, berlangsung dalam suasana basa sedangkan hidrolisis diazinon

sangat dipengaruhi oleh sorpsi dan dipercepat oleh kenaikan suhu. Selain itu reaksi oksidasi dialami oleh aldrin menghasilkan dieldrin (Decker and Biggar, 1965) dan paration menghasilkan paraokson yang lebih toksik (Guesi and Beard, 1967). Terbentuknya paraokson dilaporkan sebagai penyebab terjadinya keracunan pada para petani yang menggunakan paration sebagai pembasmi hama. Reaksi reduksi terjadi pada degradasi DDT menjadi DDE, yang lebih lanjut diketahui bahwa reaksi reduksi tersebut dikatalisis oleh ion besi (II) (Glass, 1972).

b. Degradasi mikrobial (biodegradasi)

Degradasi tipe ini sangat penting dalam proses lenyapnya pestisida di lingkungan. Degradasi mikrobial memungkinkan sepenuhnya degradasi pestisida menghasilkan produk nontoksik karena berbagai jenis mikroorganisme dapat saling bekerja sama. Bahkan ada yang mampu memanfaatkan pestisida sebagai sumber energi (co-metabolisme). Mikroorganisme yang banyak terlibat pada proses degradasi mikrobial antara lain : *Arthrobacter*, *Aspergillus*, *Corynebacterium*, *Flavobacterium*, *Fusarium*, *Nocardia*, *Penicillium*, *Pseudomonas*, dan *Trichoderma* (Goring et al. 1975)

Beberapa tipe reaksi degradasi mikrobial a.l. dehalogenasi, hidrolisis, oksidasi, dan reduksi.

Dehalogenasi merupakan proses biodegradasi yang lazim dialami oleh pestisida organoklorin. DDT mengalami deklorinasi menghasilkan DDE, sedangkan BHC oleh bakteri diuraikan menghasilkan benzen. Reaksi deklorinasi juga terjadi pada

metoksiklor dan lindan.

Seperti halnya degradasi kimiawi, proses hidrolisis juga merupakan degradasi mikrobial insektisida organofosfat. Malation misalnya dihidrolisis oleh *Pseudomonas* dan *Trichoderma*. Sementara itu hidrolisis herbisida urea dipengaruhi oleh berbagai bakteri (*Pseudomonas*, *Xanthomonas*, *Bacillus*) dan fungi (*Penicillium* dan *Aspergillus*), sedangkan hidrolisis herbisida karbamat dipengaruhi oleh *Arthrobacter* dan *Achromobacter*.

Oksidasi mikrobial banyak dialami oleh pestisida organoklorin menghasilkan senyawa hidroksi yang lebih mudah larut yang memungkinkan proses degradasi lebih lanjut. Mikroorganisme yang banyak terlibat dalam degradasi ini adalah *Nocardia* yang mampu mensintesis enzim oksigenase.

Reduksi mikrobial banyak dijumpai pada pestisida dengan gugus nitro, misalnya paration, fenition, trifuralin, dan PCBN. Pada proses ini gugus nitro direduksi menghasilkan gugus amina.

c. Degradasi fotokimiawi (fotodegradasi)

Fotodegradasi berawal dari absorpsi cahaya (matahari) oleh suatu molekul, menghasilkan molekul tereksitasi dengan energi tinggi. Molekul ini tidak stabil dan cenderung kembali ke keadaan dasar via reaksi fotokimia. Tipe reaksi kimia yang terjadi bergantung pada struktur molekul dan lingkungan.

Pada penggunaannya, pestisida dilingkungan akan terekspose cahaya matahari. Oleh karena itu fotodegradasi merupakan proses yang sangat mungkin terjadi pada pestisida. Kemungkinan itu

lebih besar di daerah tropik yang memiliki intensitas cahaya matahari cukup tinggi.

Pestisida + hu ---> Pestisida* ---> fotodegradasi

Kenyataan juga menunjukkan bahwa pestisida yang mengabsorpsi cahaya di daerah uv (dieltrin 215 nm dan 2-4, D 230 nm) mengalami fotodegradasi di lingkungan. Padahal radiasi cahaya matahari yang mencapai permukaan bumi lebih besar 290 nm. Ini berarti bahwa telah terjadi transfer energi oleh agen pemeka cahaya (sensitizing agent) terhadap molekul pestisida. Reaksi sensitisasi ini dapat dilukiskan :

Pc+hu ---> Pc*+Pestisida ---> Pc+Pestisida* ---> fotodegradasi

Dengan prinsip seperti itu berbagai tipe reaksi fotodegradasi dialami oleh pestisida, a.l. : dehalogenasi, hidrolisis, oksidasi, substitusi, dealkilasi, kondensasi.

Dehalogenasi (deklorinasi) merupakan reaksi fotodegradasi kebanyakan pestisida organoklorin. Oleh pengaruh cahaya, DDT akan diuraikan secara lambat menghasilkan DDE yang kurang toksik. Oleh adanya oksigen dan pemeka cahaya, DDT terdegradasi menghasilkan DDD, DDE dan DDCO. Reaksi semacam itu dikenal sebagai fotooksidasi terpacu dan berlangsung relatif cepat. (Mursyidi, 1992)

Dalam larutan, dieltrin mengalami deklorinasi membentuk pentaklorodieltrin, sedangkan dalam keadaan padat akan menghasilkan foto dieltrin.

Beberapa jenis herbisida

organoklorin mengalami deklorinasi dan diikuti substitusi hidroksilasi menghasilkan polifenol yang lebih lanjut berkondensasi membentuk asam humat (humic acid). Proses ini memungkinkan herbisida organoklorin lebih cepat lenyap di lingkungan dibanding golongan DDT.

Reaksi foto-hidrolisis merupakan proses degradasi yang dominan pada insektisida organofosfat. Selain itu, oleh pengaruh cahaya matahari, debu paration mengalami fotooksidasi menghasilkan paraokson yang lebih toksik.

Seperti halnya organofosfat, fotodegradasi yang dominan pada insektisida karbamat adalah hidrolisis. Metil-2-benzimidazol karbamat misalnya, akan terhidrolisis menghasilkan karbometoksi guanidin, karbometoksi guanin, dan guanidin. Selain hidrolisis, fungisida tiokarbamat dan juga fungisida lain yang mengandung unsur belerang (folpet, kaptan, dan kaptafol) mengalami fotooksidasi menghasilkan belerang dioksid. Reaksi fotooksidasi semacam ini juga dialami berbagai senyawa organosulfur dan akan dipercepat oleh adanya agen pemeka cahaya (Mursyidi, 1992).

Oleh karena di lingkungan banyak terdapat agen pemeka cahaya (misalnya klorofil), maka fotooksidasi terpacu merupakan proses fotodegradasi yang paling mungkin dialami oleh pestisida. Proses ini dapat menyerang segala macam jenis pestisida, karena oksigen singlet yang dihasilkan pada peristiwa transfer energi sistem ini sangat reaktif. Oleh sebab itu dapat dipahami kalau proses degradasi di daerah tropik berjalan lebih cepat dibanding daerah beriklim sedang. Dalam kaitan ini dilaporkan bahwa DDT di daerah tropik

dapat lenyap hanya dalam beberapa bulan (Mustofa, et al., 1989).

Satu tipe fotodegradasi lain yang dialami pestisida adalah dealkilasi. Reaksi ini banyak dijumpai pada pestisida turunan anilin yang mengandung gugus alkil pada atom N, misalnya monuron dan linuron.

Kesimpulan

Di lingkungan, secara alamiah pestisida akan mengalami degradasi. Sekalipun begitu, karena percepatan penambahannya melebihi kemampuan lingkungan melakukan degradasi, efek toksik sulit dihindarkan.

Efek toksik pestisida di lingkungan sangat ditentukan oleh stabilitas kimianya. Insektisida organoklorin sangat stabil sehingga efek toksik dapat tersebar jauh dari tempat aplikasinya.

Degradasi pestisida di lingkungan, baik degradasi kimiawi, mikrobial maupun fotokimiawi menghasilkan senyawa yang memiliki struktur molekul yang berbeda dari senyawa aslinya. Oleh karena toksisitas (juga aktivitas) suatu senyawa berkaitan erat dengan struktur molekulnya, maka perubahan tersebut memungkinkan perubahan toksisitasnya.

Produk degradasi pada umumnya kurang toksik dibanding senyawa aslinya. Namun demikian tidak tertutup kemungkinan terbentuknya senyawa lebih toksik (misalnya paraokson).

Untuk memperkecil dan memperpendek dampak negatif, penggunaan dan pengembangan pestisida organosulfur merupakan alternatif yang cukup menjanjikan, karena senyawa ini sangat peka terhadap fotooksidasi sehingga memungkinkan lenyapnya pestisida di lingkungan.

Daftar Pustaka

- Buchel, K.H; (Ed), 1983, *Chemistry of Pesticids*, John Wiley dan & Co, New York, 92, 154.
- Decker, G.C., and Bigger, J.H., 1965; *Accumulation or dissipation of Residues Resulting from the use of aldrin in soil*, J. Econ and Entamol., 58,266.
- Edwards, C.A; 1973, *Persistent Pesticids in the Environment Second Edition*, CRC Press. Inc. San Francisco.
- Glass, B;I; 1972; *Relation between the degradion of DDT and the iron redox system in soil*; J.Agr.Food Chem, 20, 324.
- Goring, C.A. '1972; Laskwoki, D.A.; Hamaker, J.W.; and Meikle, R.W; 1975; dalam "*Enviromental Dinamics of Pesticides*"; Haque. R and Freed, H. V. (Eds); Plenum Press, New York, 135.
- Guenzi W.D. and Beard, W.E.; 1967; *Volatilation of lindone and DDT from soil*, Science, 156, 1116.
- Khera, K.S. and Mc. Kinley, W.P; 1972 *Pre-and postnatal Studies on 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid, 2,4-dichlorophenoxy acetic acid, and their derivatves in Rats*; Toxicol and Appl, Pharm; 22,14.
- Mursyidi, A; 1992; *Fotooksidasi Terpacu DDT*, Majalah Farmasi Indonesia, Vol. 3 No. 1,17.
- Mursyidi, A; 1992; *Photochemistry of some Organosulphur Pesticides*, J. Photochem, Photobial., A.Chem. ; 289 - 297.
- Mustofa, I,Y, Zayed, S.M; and El-Arab, A.E. 1989, *Studies on Disspation and Degradation of DDT in Egyption soil under Field Contitions*.
- Noegrohati S; Priatmoko, dan Haryono; 1984, *Analisis Residu DDT dalam tanah di daerah Sleman, Kulon Progo, Bantul dan Gunung Kidul, simposium HKI*, Yogyakarta.
- Peakal, D. 1967; *Pesticides and Reproduction of Bird*; Scientific american; July, 1967, 13-17.
- Russel, J.D; Cruz.M and White. J.L; 1968, *Made of Chemical degradation of S-triazin by montmorilomite*; Science, 160, 1340.