

Bab 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Sifat kimia deterjen dan surfaktannya

Deterjen adalah bahan pengemulsi (*emulsifier*) yang dapat berpenetrasi dan memisahkan lapisan minyak atau lemak kemudian bergabung dengan partikel kotoran, bertindak sebagai bahan pembasah (*wetting agent*) untuk membantu menghanyutkannya (Parker, 1993).

Bahan dasar deterjen yang berupa senyawa organik bersifat sebagai zat aktif permukaan dalam medium cair disebut surfaktan (Sawyer and Mac Carty, 1987).

Dalam pengertian umum, deterjen diartikan sebagai bahan pembersih yang terbuat dari campuran surfaktan, bahan pembersih khusus (*specifically cleaning*), bahan pengharum, bahan pemutih atau bahan pengkilat warna (Grayson, 1983).

Sifat-sifat fisik surfaktan antara lain :

- (1) *berstruktur ampifatik*, artinya bahwa molekul surfaktan merupakan senyawa bertipe minyak dengan hidrokarbon rantai panjang dengan gugus-gugusnya yang mudah larut dalam air (Noller, 1990);
- (2) *teradsorpsi pada permukaan*, artinya bahwa pada keadaan setimbang konsentrasi larutan surfaktan pada fase permukaan lebih besar daripada konsentrasi bagian terbesar larutannya (Grayson, 1983; Egli, 1990);

- (3) *lapisan tunggal pada permukaan*, molekul surfaktan dan bentuk ionnya berorientasi sebagai lapisan tunggal pada permukaan (Grayson, 1983);
- (4) *berformasi micelle*, artinya agregat koloidal dari molekul atau ion yang menyebabkan konsentrasi larutan surfaktan dalam bagian terbesar larutannya menjadi terbatas, keadaan ini disebut *Critical Micelle Concentration (CMC)* (Noller, 1990 ; Ariens, *et al.*, 1986);
- (5) *bahan pengemulsi (emulsifier)*, artinya surfaktan deterjen dapat bertindak sebagai pendispersi minyak dalam air dan sebaliknya pada kondisi stabil (Sax and Lewis, 1987, Parker, 1993).

Gugus hidrofil terdapat di bagian luar misel, sedang gugus hidrofob yang sulit larut dalam air tertimbun di bagian dalam atau dalam lipofil misel. Misel dapat terjadi dalam beberapa bentuk tergantung pada kondisi dan komposisi dari sistem, antara lain bentuk : bola, cakram, batang dan kebalikannya (*reversed*), diameter masing-masing bentuk sekitar 2 nm (Ariens *et al.*, 1985 ; Parker, 1993).

Pada media polar, bagian yang bersifat polar mudah terionisasi, pada keadaan ini misel mengandung kira-kira 30% gugus bersifat ampifil pada keadaan terionisasi yang dapat menghasilkan partikel bermuatan tinggi membentuk awan "counterion" (muatan lawan ion misel) (Parker, 1993). Pada media non polar, seperti benzene, gugus ampifil di

sekeliling tetesan-tetesan air pada suatu sistem dapat membentuk bentuk kebalikan (reversed) *micelle* (Parker, 1993).

Pada kondisi teremulsi tersebut, molekul air saling menarik kuat karena sifat dipolnya. Hasil penarikan timbal balik ini ialah adanya kecenderungan untuk membentuk permukaan sekecil mungkin. Sejumlah besar air berusaha membentuk bola atau tetesan. Bila struktur molekul air pada permukaan tetesan dipecahkan oleh deterjen atau surfaktannya maka tegangan permukaan dan tahanan terhadap perluasan permukaan berkurang. Hal ini terlihat pada mudahnya pembentukan busa (Ariens *et al.*, 1985).

2.1.1 Macam-macam deterjen

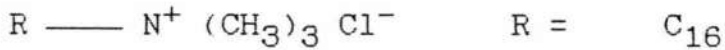
Berdasarkan surfaktannya deterjen dibagi menjadi : deterjen anionik, deterjen kationik, dan deterjen non-ionik.

Deterjen anionik adalah senyawa yang bermuatan negatif, contohnya *ABS*.



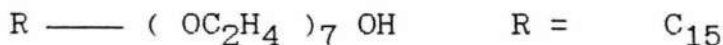
Deterjen anionik merupakan bahan yang sifat adsorpsinya terhadap air terbaik daripada golongan yang lain sehingga dapat menembus dengan baik pada bahan-bahan tekstil *wool*, *cotton* dan *silk*.

Deterjen kationik adalah senyawa yang bermuatan positif, contohnya :



Deterjen kationik merupakan bahan germisida dan pembersih logam yang mahal harganya.

Deterjen non-ionik adalah senyawa yang tidak bermuatan atau netral, contoh grup-grup etilen oksida.



Deterjen non-ionik dapat berpenetrasi pada tekstil golongan *polyester*. Di pabrik berguna sebagai "water repelling" yang menghasilkan buih rendah, sehingga baik digunakan untuk pencucian otomatis (Grayson, 1983).

2.2 Pembuatan deterjen

2.2.1 Pembuatan deterjen alami secara umum

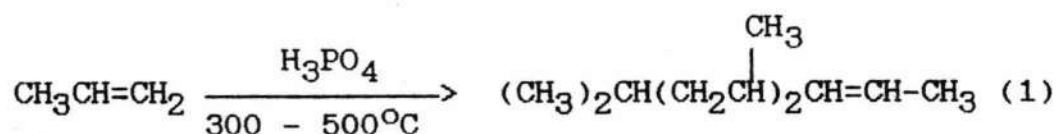
Pembuatan deterjen alami dilakukan berdasarkan prinsip penggabungan senyawa polar dengan bagian ujung rantai karbon non-polar. Deterjen anionik dibuat dengan menggunakan bahan polar asam sulfonat (RSO_3^-), kadang-kadang juga digunakan alkil sulfat ($R-OSO_3^-$), sedang bahan non-polarnya adalah asam-asam lemak alami.

Deterjen kationik dibuat dengan bahan non polar dari kelompok amonium kuarterner ($\text{RN}(\text{CH}_3)_3^+$) dan deterjen non-ionik dibuat dengan bahan polar senyawa yang kaya gugus hidroksil (OH), sedang bahan non polarnya masing-masing adalah asam lemak alami.

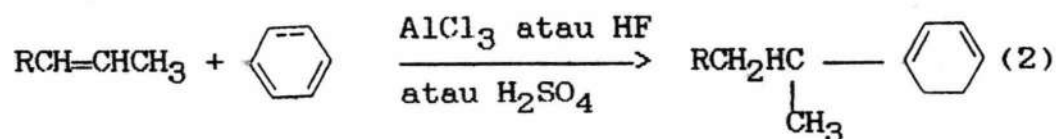
Pada tahun 1962, telah dijual 70 merek deterjen anionik ABS dibuat dengan bahan dasar alami yaitu dengan menggabungkan propena yang diperoleh dari pemecahan (*cracking*) hidrokarbon serta benzene yang berasal dari katalisis *petroleum* (Bailey *et al.*, 1989).

2.2.2 Pembuatan deterjen ABS sintetis

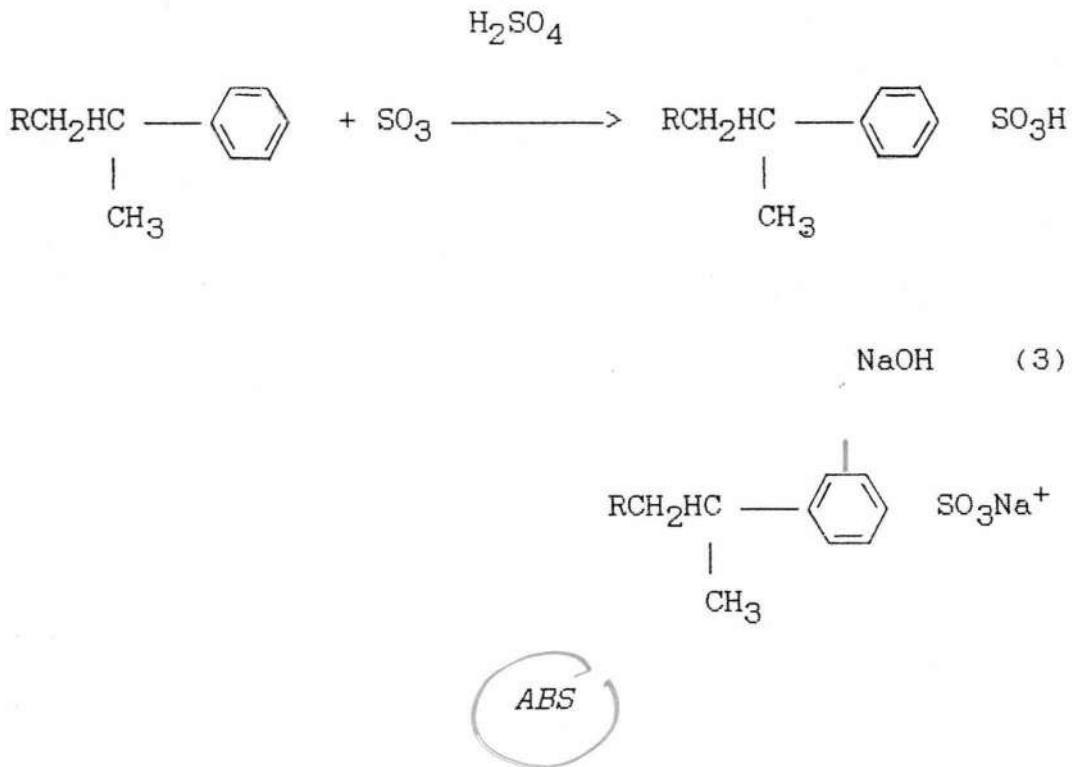
Pembuatan deterjen ABS secara garis besar disajikan pada persamaan reaksi kimia di bawah ini (persamaan 1 sampai dengan 3), awalnya dari oligomerisasi dari propena.



Hasil oligomerisasi propena kemudian direaksikan dengan benzene :



Hasil reaksi ke 2 selanjutnya digabungkan dengan gugus *sulfonate*, kemudian dengan Natrium hidroksida akhirnya terbentuklah *ABS* :



2.3 Kelainan-kelainan pada hewan dan manusia akibat deterjen

2.3.1 Kelainan pada hewan

2.3.1.1 Kelainan pada marmut akibat LAS

Kelainan yang terjadi pada marmut akibat LAS dipakai sebagai suatu model karena senyawa ini mirip dengan ABS, hanya berbeda percabangan rantai karbonnya saja. LAS rantai karbonnya lurus sedang pada ABS rantai karbonnya bercabang. Jadi kejadian yang timbul dapat diasumsikan sama.

Mathur *et al.*, (1992) melaporkan tentang penelitian yang dilakukan oleh Pusat Penelitian Toksikologi Industri di Lucnow, India (*Industrial Toxicology Research Centre, Lucnow, India*). Penelitian dilakukan pada 40 ekor marmut dengan berat 250 g yang diperlakukan dengan LAS (60 mg/kg dilarutkan dalam akuades), *hexachlorocyclohexane* (HCH) dilarutkan dengan aseton, dan LAS dicampur dengan HCH (60 m/kg ditambah 100 mg/kg).

Marmut dipelihara secara terpisah dan dijaga ketat dari pengaruh bahan-bahan kimia lain selain bahan kimia yang diperlakukan. Hati dan ginjalnya akibat perlakuan dan kontrol diamati setelah 30 hari.

Pengamatan dilakukan pada jaringan organ-organ yang sudah dihomogenkan dalam 0,25 M larutan sukrose (10% w/v) dingin untuk uji-uji biokimia dan larutan 0,15 M KCl untuk uji peroksidase lipida menggunakan *Potter Elvehjem type homogenizer*.

Uji-uji biokimia pada hati dan ginjal meliputi β -glucoronidase (β -Glu), *gamma glutamyl transpeptidase* (GGT), *5-nucleotidase* (5-ND), dan *sorbitol dehydrogenase* (SDH). Uji lainnya adalah peroksidasi lipida (*lipid peroxidation*, LPO), uji *glutathione*, dan uji histopatologik.

2.3.1.1.1 Kelainan-kelainan pada hati marmut

Hasil penelitian setelah selang waktu 30 hari diperlakukan terhadap hati marmut menunjukkan bahwa LAS, *hexachlorohexane*, dan LAS dicampur dengan *hexachlorohexane* berpengaruh secara bermakna terhadap enzim-enzim pada hati.

Aktivitas β -glucoronidase meningkat secara bermakna baik pada perlakuan pemberian *hexachlorocyclohexane* demikian juga dengan LAS yang dicampur *hexachlorocyclohexane*.

Aktivitas *gamma glutamyl transpeptidase* juga meningkat setelah perlakuan pemberian LAS, *hexachlorocyclohexane*, dan LAS dicampur dengan *hexachlorocyclohexane*.

Enzim *5-nucleotidase*, aktivitasnya juga meningkat secara bermakna, hal yang serupa juga terjadi pada aktivitas enzim *sorbitol dehydrogenase*. Paparan tersebut disajikan pada Tabel 2.1 di bawah ini,

Tabel 2.1 Pengaruh LAS, hexachlorocyclohexane (HCH), dan LAS dicampur dengan hexachlorocyclohexane pada hati marmut setelah 30 hari diperlakukan.

Parameter	Kontrol	LAS	HCH	LAS + HCH
β -Glu (U/mg jaringan)	42,66 \pm 2,80	39,50 \pm 3,11	53,16 \pm 2,95	62,07 \pm 3,26
GGT(μ m NADH/menit/mg)	11,07 \pm 2,17	42,23 \pm 4,50	42,56 \pm 4,12	42,80 \pm 3,86
5 ND (U/mg jaringan)	2,08 \pm 0,15	2,52 \pm 0,12	5,76 \pm 0,47	7,05 \pm 0,22
SDH(μ m NADH/menit/mg)	19,56 \pm 1,78	29,00 \pm 1,82	47,70 \pm 1,92	48,32 \pm 3,24
LPO (nmole/jam/g)	26,54 \pm 2,54	27,99 \pm 1,48	29,61 \pm 2,16	50,33 \pm 2,58
GSH(μ m/g jaringan)	10,45 \pm 0,19	9,30 \pm 0,65	11,84 \pm 0,37	7,11 \pm 0,56

Sumber : Mathur, AK *et al*, (1992).

Pada jaringan hati ditemukan bahwa LAS menyebabkan adanya perubahan pada globulus lemak yang mencolok, terjadi pembesaran gelembung-gelembung (lobule) dan adanya bentukan sinusoidal yang membesar.

2.3.1.1.2 Kelainan-kelainan pada ginjal marmut

Hasil penelitian setelah selang waktu 30 hari perlakuan, ternyata LAS, hexachlorocyclohexane, dan LAS dicampur dengan hexachlorocyclohexane berpengaruh secara bermakna terhadap enzim-enzim pada ginjal.

Aktivitas β -glucuronidase meningkat secara bermakna dari perlakuan pemberian LAS, hexachlorocyclohexane dan LAS dicampur dengan hexachlorocyclohexane. Gamma glutamyl trans-peptidase juga meningkat aktivitasnya setelah perlakuan.

Enzim 5-nucleotidase, aktivitasnya juga meningkat secara bermakna, hal yang serupa juga terjadi pada aktivitas enzim sorbitol dehydrogenase. Paparan tersebut disajikan

pada Tabel 2.2 di bawah ini,

Tabel 2.2 Pengaruh *LAS*, *hexachlorocyclohexane* (*HCH*), dan *LAS* dicampur dengan *hexachlorocyclohexane* terhadap ginjal marmut setelah 30 hari diperlakukan.

Parameter	Kontrol	<i>LAS</i>	<i>HCH</i>	<i>LAS</i> + <i>HCH</i>
β -Glu (U/mg jaringan)	13,42 \pm 1,27	17,77 \pm 0,73	20,86 \pm 0,80	26,16 \pm 0,34
GGT(μ m NADH/menit/mg)	16,30 \pm 1,56	18,80 \pm 1,29	23,96 \pm 0,86	23,50 \pm 0,35
5 ND (U/mg jaringan)	4,26 \pm 0,54	5,63 \pm 0,94	11,27 \pm 1,09	17,55 \pm 0,34
SDH(μ m NADH/menit/mg)	20,33 \pm 1,38	32,72 \pm 1,68	26,65 \pm 3,65	37,47 \pm 1,34
LPO (nmole/jam/g)	11,60 \pm 0,90	14,25 \pm 1,22	20,34 \pm 1,47	19,53 \pm 1,06
GSH(μ m/g jaringan)	17,62 \pm 1,10	16,01 \pm 1,01	18,92 \pm 1,28	17,72 \pm 0,91

Sumber : Mathur, AK *et al*, (1992).

Pada jaringan ginjal ditemukan adanya kerusakan-kerusakan akibat *LAS* pada bagian kulit luar ginjal setelah 30 hari pengamatan.

Hexachlorocyclohexane menyebabkan peningkatan terjadinya kerusakan pembuluh darah, termasuk sel-sel darah merah, ada kerusakan sedang pada sel-sel epitel pembuluh darah, dan terjadi akumulasi benda-benda bentuknya tak beraturan (*amorphous*) di dalam lumen pembuluh darah.

LAS dan *hexachlorocyclohexane* menyebabkan perluasan kerusakan bagian epitel pembuluh-pembuluh darah dan jaringan *interstitial*. Pada lokasi tersebut terakumulasi sel-sel mononukleus disekitar kapsul Bowman, sedang di lokasi lain terdapat sejumlah besar sel dan terjadi radang (*inflammation*) secara kronis di dalam jaringan *interstitial*.

2.3.1.1.3 Terjadinya kelainan pada hati dan ginjal marmut

Kelainan-kelainan pada hati dan ginjal marmut yang diperlakukan dengan *LAS*, *hexachlorocyclohexane*, dan kombinasi *LAS* dengan *hexachlorocyclohexane* disebabkan karena pengaruh langsung adanya absorpsi bahan-bahan kimia ke dalam organ sasaran melalui lapisan luarnya.

Temperatur dan kelembaban merupakan penentu terjadinya absorpsi pestisida. Adanya tambahan faktor lain pada deterjen berpengaruh terhadap kecepatan penetrasi bahan tersebut ke dalam kulit organ.

Toksisitas bahan kimia yang diberikan mungkin dipengaruhi oleh kecepatan absorpsi, translokasi, dan metabolisme *LAS* dan *hexachlorocyclohexane* setelah menjangkau hati dan ginjal.

Perubahan yang terjadi pada enzim β -glucuronidase pada lisosom dan enzim 5-nucleotidase pada membran sitoplasma merupakan tanda terdapatnya kelainan pada jaringan organ sasaran.

Adanya perubahan pada aktivitas enzim *gamma glutamyl transpeptidase*, yang mengkatalisis grup γ -glutamyl peptida kepada peptida lain atau reseptor asam amino, menunjukkan adanya indikasi bahwa terjadinya kerusakan sel-sel parenkim hati dan ginjal disebabkan oleh bahan xenobiotik atau metabolitnya.

Bahan xenobiotik juga dapat mengakibatkan terganggunya

aktivitas enzim *sorbitol dehydrogenase* dalam menjalankan proses reaksi oksidasi, reduksi, dan interkonversi *fructose* dan *sorbitol*.

Peningkatan *lipid peroksidation (LPO)* pada grup-grup yang diperlakukan dengan *LAS* dan *hexachlorocyclohexane* menunjukkan bahwa bahan kimia tersebut membentuk radikal bebas yang bersifat toksik terhadap organ sasaran.

Bahan xenobiotik yang diberikan dalam bentuk tunggal me rusak ikatan membran ikatan enzim (*membrane-bound enzymes*), tetapi jika digunakan secara simultan (bersambung) menyebabkan kerusakan jaringan, dan apabila *LAS* dan *hexachlorocyclohexane* digunakan secara bersamaan menyebabkan kerusakan yang lebih berat pada jaringan hati dan ginjal.

Para peneliti juga membuktikan kebenaran pernyataannya bahwa hasil penelitiannya sangat mendukung terjadinya kerusakan pada hati dan/atau ginjal bagi para pekerja di industri dan/atau pertanian yang dipengaruhi langsung oleh bahan-bahan xenobiotik tersebut (Mathur *et al.*, 1992)

2.3.1.2 Perubahan morfologis dan ultrastruktural pada ikan *Ictalurus*

Zeni *et al.*, (1992) melakukan penelitian terhadap ikan *Ictalurus* sp yang diperoleh di pasaran panjang 15 - 18 cm. Ikan dimasukkan ke dalam akuarium berisi air minum (*tap water*) ditambah ^{LAS} *ABS* dengan konsentrasi 3 ppm, kemudian diamati perubahan morfologis dan ultrastruktur organ menyeru

pai kuncup yang peka rasa (*barbel taste buds*) setelah 3, 6, 9, 12 dan 15 hari.

Pada mulanya ikan dikondisikan pada suhu 18-21°C selama 15 hari pada air minum (*tap water*) yang telah dihilangkan kandungan khlornya. Makanan dalam bentuk pelet tetap diberikan setiap hari. Sebagai kontrol digunakan *LAS* bebas pengaruh air minum dengan kadar sama. Air yang digunakan untuk akuarium diganti setiap 24 jam dan kadar *LAS* dipertahankan konstan.

Organ yang diteliti maupun kontrol dianastesi menggunakan *ethyl-m-aminobenzoate* MS-222 SIGMA kemudian dipotong-potong menjadi fragmen kecil-kecil. Selanjutnya difiksasi glutaraldehid 2,5 % dalam bufer fosfat 0,1 M, pH diatur pada 7,4 dan dicuci dengan bufer.

Dicuci lagi menggunakan *osmium tetroxide* dengan bufer yang sama. Setelah dikeringkan dengan campuran alkohol dan propilen oksida fragmen-fragmen ditanam di dalam araldite.

Hasil irisan agak tipis menggunakan mikrotom-ultra kemudian diwarnai dengan toulidin biru (*toulidine blue*), hasilnya diamati dengan mikroskop.

Ikan *Ictalurus* sp yang telah dipelihara pada air minum yang mengandung *LAS* 3 ppm diamati morfologi kulit organ perasa sensitifnya.

Fakta menunjukkan bahwa pada pengamatan hari ke 3 secara umum masih serupa dengan kontrol, jadi belum terjadi

perubahan bagian-bagian badan yang berarti, namun aktivitas kehidupan *light cells* dan *dark cells* mulai terhenti.

Pada hari ke 6 sudah tampak adanya kerusakan-kerusakan yakni adanya pembesaran pembuluh-pembuluh darah yang berarti, yaitu menjadi stasis.

Setelah 9-12 hari dipelihara dalam air minum yang mengandung lapisan LAS 3 ppm telah terjadi kerusakan lapisan epidermis yang bersifat germinatif dan tampak ada bekas pembesaran pembuluh darah. Dari 500 organ yang diamati terdapat 30% yang telah rusak.

Pada hari ke 15 sudah terjadi kerusakan 32 %, epidermis menjadi lebih tipis, dan morfologi organ perasa sensitif menjadi sangat sulit diamati.

2.3.1.2 Terjadinya perubahan morfologis dan ultrastruktur pada ikan *Ictalurus*

Pada hari ke 6 mulai terjadinya respons peradangan (*inflammation*) yang bertipe pelebaran pembuluh darah, stasis pembuluh darah, dan peningkatan sirkulasi limfosit. Hal ini benar-benar disebabkan oleh pengaruh LAS yang diperlakukan.

Pada hari ke 9-15 terjadi kerusakan ultrastruktur di bagian puncak dan seluruh epidermis organ sensitif.

Bahan aktif deterjen jelas mempunyai hubungan terhadap penipisan lapisan epitelial.

2.3.1.3 Toksisitas LAS pada udang *Penaeus monodon*

Pengujian efek toksik LAS pada larva dan juvenil udang *Penaeus monodon* menunjukkan bahwa nilai LC 50 selama 24 jam pada *the zoea 2nd substage*, hasil perbanyakan fase *mysis 2nd substage*, dan *post larva* berturut-turut sebesar 0,06; 0,10; dan 3,11 ppm. Nilai LC₅₀ setelah 48 jam pada ketiga jenis larva adalah pada 0,07; 1,03, dan 4,36 ppm. Terbentuknya *hepatopancreatic glutathione (GSH)* pada juvenil larva setelah kadar LAS melebihi 1,0 ppm.

Setelah kadar LAS melebihi 10,0 ppm aktivitas malat dehidrogenase serum juvenil larva meningkat secara bermakna (Hwang, 1993).

2.3.2 Penyakit pada manusia akibat LAS

Pada manusia surfaktan LAS dapat menyebabkan gangguan-gangguan sebagai berikut

2.3.2.1 Gangguan pada kulit

2.3.2.1.1 Gangguan akibat bekerja di industri tekstil dan produk-produknya

Gangguan yang sering terjadi pada manusia adalah terjadinya gejala klinis penyakit yang sebagian besar alergi. Hal ini ternyata sering ditemui adalah timbulnya *intoleran atopik* bagi pekerja pada pabrik *wool* dan serat sintetik, dan alergi dermatitis akibat kontak umumnya disebabkan karena proses "penyelesaian" (*finishes*) dan "pematian" (*dyes*) pada

kewarnaan

waktu proses pembuatan bahan tekstil, meskipun terjadinya alergi mungkin tidak hanya disebabkan oleh LAS tetapi juga dapat disebabkan oleh wool dan serat sintetik.

Bahan "pemati" *Disperse Blue 106* dan *124* secara khusus dapat berpotensi sebagai bahan yang sangat sensitif penyebab "*legins dermatitis*".

Terjadinya penyakit karena tekstil dapat dicegah antara lain bila kondisi suhu dan kelembaban di sekitar mampu mencegah kerusakan dan tidak ada bahan karsinogenik, toksik dan penyebab alergi.

Apabila pada bahan tekstil dan kosmetiks digunakan substansi yang secara potensial menyebabkan alergi maka harus ada peraturan yang jelas kadar pemberiannya (Elsner, 1994).

2.3.2.1.2 Gangguan pada pekerja di industri dan di rumah-tangga

Deterjen yang digunakan sebagai pembersih di industri dan di rumah-tangga menyebabkan iritasi dan alergi pada kulit akibat kontak langsung.

Bahan pembersih (*cleaning agents*) yang digunakan di Jerman pernah didata oleh *the Danish Product Register Data Base (PROBAS)* ternyata terdaftar 2350 jenis bahan pencuci dan pembersih yang mengandung 1250 jenis bahan kimia yang pernah dijual di Jerman pada bulan Pebruari tahun 1992.

Di antara 49 jenis ^{Bahan} alergi kontak di dalam 16 macam produk bahan pencuci dan pembersih yang terdaftar tersebut. Selanjutnya beberapa penelitian lain menunjukkan bahwa bahan pencuci ada yang menyebabkan eksim (eczema), yang jumlahnya tidak dilaporkan.

Bahan preserfatif dan bahan aktif permukaan (*surface active agents*) merupakan penyebab utama terjadinya alergi akibat kontak. Bahan preservatif dan juga bahan aktif permukaan *iso thiazolinones*, *formaldehyde* dan *diethanolamide* terdaftar sebagai bahan penyebab alergi akibat kontak dengan bahan pembersih pada umumnya, pembersih kulit, pembersih rambut ("*hair shampoos*"), pembersih lantai ("*floor polishes*") (Flyvholm, 1993).

Pada penelitian yang dilakukan terhadap pekerja di rumah sakit menunjukkan bahwa prevalensi iritasi dermatitis karena kontak dapat mencapai 44 %, alergi dermatitis akibat kontak 17 % dan dermatitis atopik 15 % (Flyvholm, 1993).

Pada penelitian lain yang dilakukan terhadap pekerja pembersih pakaian lainnya menunjukkan bahwa di antara 1237 pekerja dilaporkan 12 % mengalami gejala kerusakan pada kulit, kemudian setelah beberapa bulan meningkat menjadi 30 %. Pada umumnya gejala kerusakan disebabkan karena kontak langsung dengan bahan pencuci berbentuk basah (Flyvholm, 1993).

Jumlah keseluruhan bahan pembersih yang diteliti oleh

MILIK
PERPUSTAKAAN
UNIVERSITAS AIRLANGGA
SURABAYA

PROBAS pada bulan Pebruari 1992 mencapai 5500 jenis, setengahnya terbukti menyebabkan alergi akibat kontak (Flyvholm, 1993).

Data dan keterangan tersebut di atas diperoleh dari luar negeri karena di dalam negeri belum ada data terinci mengenai penyakit yang timbul akibat *LAS* dan/atau *ABS*, namun demikian data tersebut dapat digunakan sebagai bahan untuk mengantisipasi tentang akan timbulnya akibat yang serupa di Indonesia apabila tidak ada usaha pencegahan penurunan kadar *ABS* di lingkungan khususnya lingkungan perairan yang dilakukan sejak dini.

2.4 Biodegradasi surfaktan dan deterjen

Biodegradasi adalah terjadinya perubahan senyawa kimia menjadi komponen yang lebih sederhana melalui bantuan mikroorganisme.

Adanya perkembangan berbagai konteks pengertian tentang biodegradasi maka *Standard Method Committee-Subcommittee on Biodegradation*, 1967 menentukan dua batasan tentang biodegradasi.

Biodegradasi tahap pertama (*Primary biodegradation*) adalah perubahan sebagian molekul menjadi komponen lain yang lebih sederhana dan **biodegradasi tuntas** (*Ultimate biodegradation*) yaitu perubahan senyawa secara lengkap sampai terbentuk CO_2 , H_2O dan senyawa anorganik lain

(Gledhill, 1974).

Terjadinya biodegradasi tahap pertama pada surfaktan dapat diketahui dari reaksi *ABS* dengan *methylene blue* (*Methylene Blue Active Substances, MBAS*). *Methylene blue* dapat bereaksi dengan surfaktan anionik membentuk garam *methylene blue*-surfaktan anionik. Terjadinya oksidasi grup terminal metil pada rantai alkil menjadi karboksil grup karboksil atau berpindahnya gugus *sulfonate* dari cincin benzene dapat mengeliminasi kekuatan reaksi *methylene blue* dengan *ABS* (Longwell dan Maniece, 1955 dalam Perlman 1974).

Di laboratorium, adanya biodegradasi surfaktan ditandai oleh adanya penurunan nilai absorbansi *methylene blue* perlakuan dibandingkan dengan kontrol, sehingga persentase degradasi dapat ditentukan dengan rumus di bawah ini.

$$\text{Persentasi degradasi} = (A_k - A_p) \times A_k^{-1} \times 100 \%$$

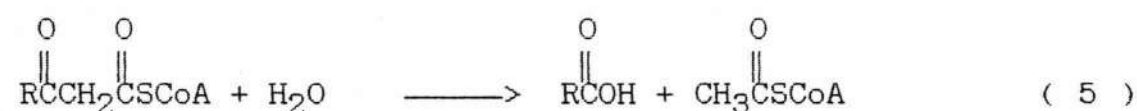
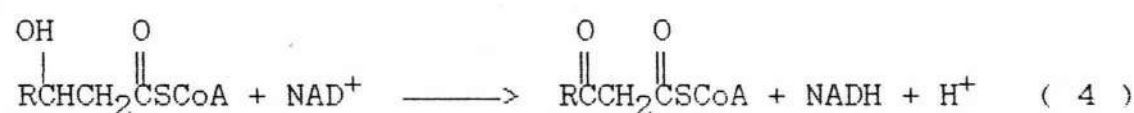
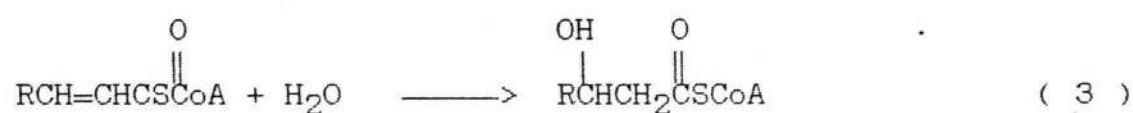
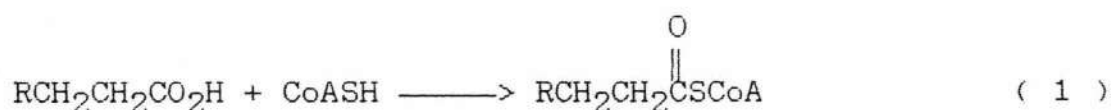
A_k = Absorbansi kontrol

A_p = Absorbansi perlakuan

2.4.1 Model pendekatan biodegradasi *LAS*

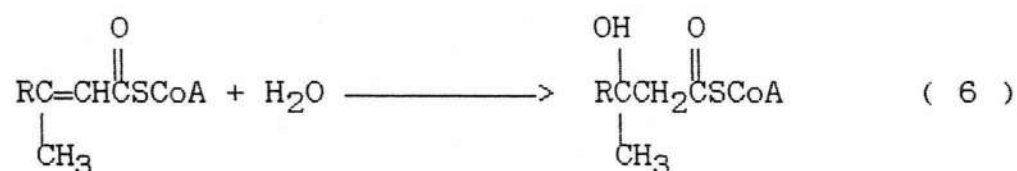
Surfaktan *ABS* rantai lurus yang mirip dengan rantai bercabang jelas dapat dibiodegradasi dan mulai dapat diketahui dengan baik metabolisme biodegradasinya, digunakan sebagai model pendekatan karena biodegradasi *ABS* rantai bercabang belum diketahui, sehingga model biodegradasi tersebut dapat digunakan untuk memprediksi metabolisme biodegradasi *ABS* rantai bercabang.

Urut-urutan reaksi oksidasi asam lemak secara garis besar disajikan pada reaksi No. 1 sampai dengan 5. Reaksi-reaksi tersebut dikatalisis oleh enzim,



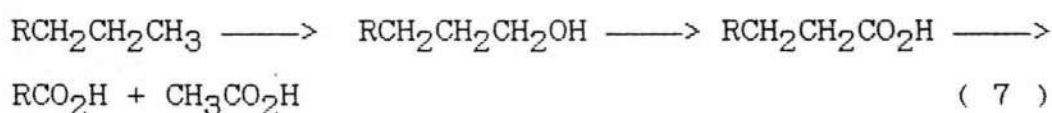
Sumber : Bailey *et al.*, (1989).

Skema tersebut menunjukkan, mengapa ABS rantai bercabang sulit sekali terbiodegradasi. Apabila rantai asam teroksidasi akan terbentuk alkohol tersier (persamaan reaksi 6) yang ekuivalen dengan persamaan reaksi 1. Alkohol tersier tersebut tidak dapat dioksidasi menjadi keton, karena dihambat oleh sisi-sisi rantai percabangan.



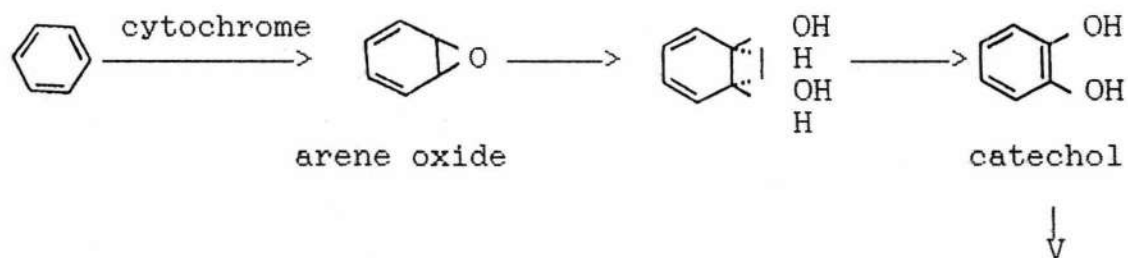
Degradasi deterjen dan minyak bumi pada umumnya dimulai dari ujung rantai hidrokarbon sehingga disebut ω -oksidasi. Oksidasi yang menghasilkan asam karboksilat tersebut dimulai dari rantai karbon β mengikuti jalur β -oksidasi (Cain, 1976 dalam Anonim, 1991).

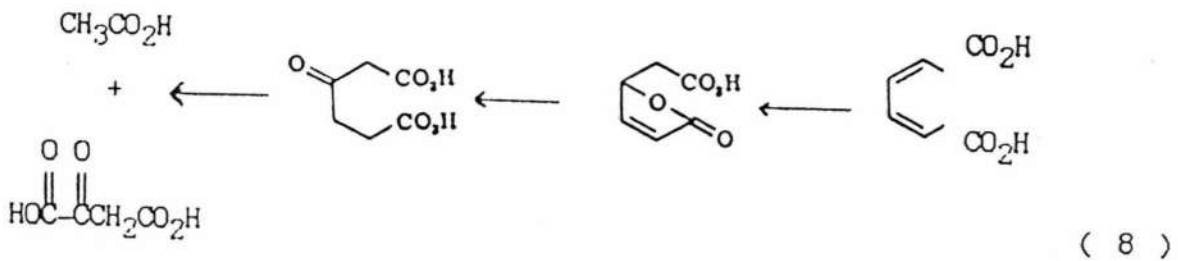
Pada proses tersebut terdapat alkohol dan aldehid sebagai senyawa antara, karenanya dua senyawa disinfektan tersebut tidak akan terlarut sebagai metabolit (Bailey, 1989).



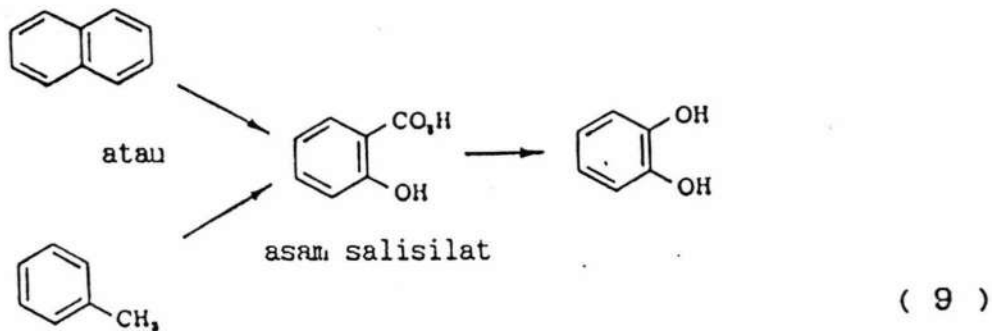
Molekul-molekul oksigen sebagai pengoksidasi diaktifkan oleh enzim *cytochrom P-450* yang mengandung Fe.

Oksidasi mikrobiologis cincin aromatis deterjen dan minyak juga dikatalisa oleh enzim *cytochrom P-450*. Pada oksidasi cincin aromatik benzene, sebagai senyawa antara adalah arene kemudian dioksidasi lebih lanjut menjadi asam salisilat atau *catechol* dan akhirnya oksaloasetat.





Residu asam sulfonat yang masih tertinggal merupakan subyek hidrolisis bakteri-bakteri akuatik. Gugus-gugus pada asam sulfonat mudah terdegradasi di alam karena sebagai gugus polar yang mudah larut dalam air (Grayson, 1983 ; Bailey, 1989; Anonim 1991 ; Parker, 1993).



2.5 Mekanisme masuk-keluarnya molekul deterjen dalam sel bakteri

Molekul deterjen yang telah dapat terabsorpsi pada dinding sel kemudian dengan sistim transport aktif dapat menembus membran sitoplasma.

Di dalam membran sitoplasma molekul-molekul tersebut mengalami oksidasi. Proses oksidasi dan hidrolisa juga dapat dilakukan oleh lisosom, yang kaya dengan ensim-ensim pencernaan dan pengoksidasi.

Hasil metabolisme kemudian dikeluarkan dari sel melalui lisosom yang bergerak mendekati plasmolemma. Pada daerah plasmolemma kemudian terbentuk cekungan, akibat reaksi

antara lubang vesikula yang bersatu dengan lubang plasmolemma. Di tempat ini sisa metabolisme dikeluarkan, proses keluarnya zat dari dalam sel disebut *eksositosis* (Davis, et al., 1990).

2.5.1 Membran sel bakteri tempat pengaturan masuk-keluarnya zat

Bakteri memiliki membran sel yang selektif permeabel (*semi permeabel*), artinya hanya dapat ditembus oleh zat tertentu dan tidak tembus oleh zat lain (*impermeabel*).

Zat yang dapat tembus adalah molekul sederhana dan lemak, serta zat yang larut dalam lemak, sedangkan yang tidak tembus adalah molekul kompleks, namun tidak semua molekul sederhana dapat tembus, sebaliknya tidak semua molekul kompleks tidak dapat tembus. Kepermeabelan pada saat tertentu dapat berubah atau ada kekecualian (Finer et al., 1980).

Kekhususan kepermeabelan membran sel ditentukan oleh beberapa faktor, seperti : besar molekul, kelarutan dalam air atau lemak, perbedaan muatan listrik.

Molekul sederhana dan kecil dapat tembus sedangkan molekul besar tidak, karena itu molekul besar harus dirombak terlebih dahulu menjadi molekul kecil, sehingga permeabel bagi membran sel. Kerja membran semacam, juga terjadi pada membran khloroplas (Schlegel, 1992).

Membran biologik pada umumnya mengandung 40% lipida selain itu membran mengandung berbagai jenis protein antara

lain : protein struktural untuk membantu mempertahankan stabilitas membran, sebagai enzim yang berfungsi katalis dalam reaksi-reaksi yang berhubungan dengan fungsi membran, protein pengangkut yang berfungsi sebagai perantara dalam pemindahan material menembus penghalang membran (Brock, 1991).

Di dalam sistem cair, lipida polar membran secara spontan terdispersi membentuk *micelle*, dengan ekor hidrokarbon yang hidrofobik lipida tersembunyi dari lingkungan cair sedangkan kepala hidrofilik yang bermuatan listrik terbuka pada permukaan, bersinggungan langsung dengan medium cair. Misel tersebut dapat mengandung ribuan molekul lipida yang membentuk suatu lapisan dengan ketebalan satu molekul yaitu : lapisan tunggal (Schlegel, 1992).

Lipida polar lapis tunggal bila bertemu dengan jenis yang sama, secara spontan dapat membentuk lapisan ganda yang amat tipis yang memisahkan dua kompartemen cair (Atlas, 1990).

Ekor hidrokarbon molekul lipida dapat memanjang ke bagian dalam dari permukaan untuk membentuk suatu inti hidrokarbon yang di bagian dalam secara berkesinambungan, sedangkan kepala hidrofilik menghadap keluar, memanjang ke fase cair (Schlegel, 1992).

Lapisan ganda fosfo-lipida kira-kira 6 sampai dengan 7 nm, tergantung sifat alamiah asam lemak pada lipida. Molekul ini tidak kaku, berbentuk "cair" dan amat lentur (fleksibel) (Davis, *et al.*, 1990).

2.5.2 Protein pembawa molekul deterjen

Beberapa penelitian yang dilakukan terhadap bakteri *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus megaterium*, *Pseudomonas putida* dan *Proteus mirabilis* menunjukkan adanya bukti yang kuat bahwa molekul surfaktan deterjen termasuk ABS dapat masuk ke dalam sel-sel bakteri di atas dengan bantuan protein pembawa laktosa (lactose carrier protein) disebut juga lactose permease atau "M-Protein" yang terdapat di dalam membran sel bakteri (Overath dan Wright, 1980 ; Kaback *et al.*, 1983).

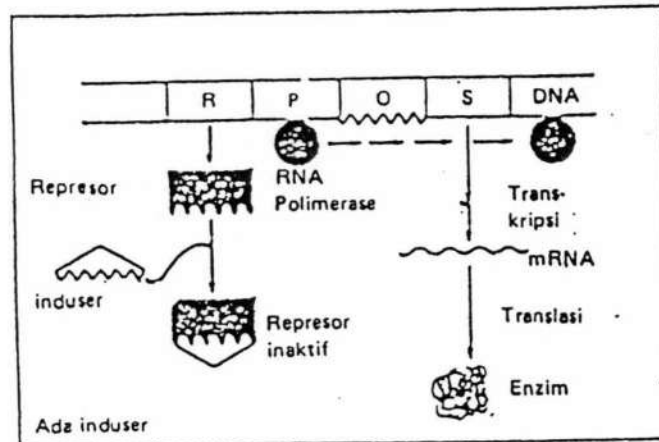
Protein pembawa laktosa ini dapat bekerja berdasarkan prinsip "proton galactoside symporter".

Protein pembawa tersebut dapat membentuk agregat dengan berbagai macam senyawa deterjen, karena dapat berkaitan sangat sensitif dengan bahan tersebut (Overath dan Wright, 1980).

Keberadaan protein pemcawa *lac* dalam sel bakteri disintesis berdasarkan kerja Operon laktosa (*lactose operon*).

Teori operon yang diperkenalkan oleh Jacob dan Monod pada tahun 1961 menerangkan regulasi sintesa berdasarkan sistem represi-induksi. Represi adalah kerja menghambat atau menekan, sedang induksi adalah kerja memacu atau mendorong.

Sistem dalam *lac*-operon mengandung seperangkat gen yaitu : (1) gen operator, (2) gen promotor, (3) gen regulator dan (4) gen struktur. Tata letak dan peran dan sistem kerjanya dijelaskan pada Gambar 2.1 di bawah ini,



Gambar 2.1 Model Jacob dan Monod untuk sistem enzim dengan induktor (inducer) (Jacob dan Monod, 1961)

Gen operator adalah gen penghasil *zat operator* yang mendorong gen struktur bertranskripsi. Gen operator ini berdekatan dengan gen promotor yang tempat kedudukan enzim RNA-polimerase yang mengawali katalisis transkripsi DNA ke dalam RNA pembawa (Mesenger RNA ; m-RNA) (Watson *et al.*, 1983).

Gen regulator yang menghasilkan *zat represor*. Zat ini berfungsi khas dalam operon laktosa. Jika zat represor aktif akan mengemblok operasi gen operator sehingga zat represor dapat menjadi non aktif, *zat induktor* bersenyawa dengan zat

represor, selanjutnya jika zat induktor itu terurai zat represor aktif kembali maka operon dapat beroperasi mensintesis protein pembawa *lac* (Kaback *et al.*, 1983).

Gen struktural adalah gen yang mengkode sintesis satu molekul polipeptida dengan jalan transkripsi.

Sintesis satu jenis protein dikode oleh beberapa gen struktural (3 atau lebih). Tiga gen struktural tersebut adalah (1) gen Z, mengkode β - galaktosidase, (2) gen Y, mengkode lactose - carrier dan (3) gen A, mengkode thiogalaktosida transasetilase (Kaczorowski *et al.*, 1980).

Pada operon laktosa tersebut, yang dapat bertindak sebagai induktor adalah : laktosa, berarti kehadiran laktosa dalam sel mendorong operon untuk bertranskripsi, sehingga terjadi sintesa protein, termasuk juga protein pembawa *lac*. Sebaliknya, jika ada induktor protein pembawa berhenti disintesis (Jacob dan Monod, 1961).

Induktor terbalik bagi Lac-operon adalah isopropil β -D-thiogalaktodida (IPTG). Sel yang telah diinduksi dapat dilepas dalam medium lain yang sesuai untuk memproduksi protein pembawa *lac* (Overath dan Wright, 1980).

2.5.3 Transport zat

Pada metabolisme sel bakteri ada zat yang harus dimasukkan ada pula yang harus dikeluarkan dari sel. Zat yang dimasukkan ke dalam sel meliputi air, ion, metabolit, molekul zat tertentu, oksigen dan zat regulator (sebagai

pengatur aktivitas sel jaringan), yang harus dikeluarkan dari sel meliputi sisa dan atau potongan metabolisme butiran yang dikeluarkan badan sisa pasca kerja lisosom.

Ada zat yang disintesis sel perlu dikeluarkan. Pengeluaran zat produksi itu disalurkan lewat lisosom, dikeluarkan dalam bentuk vesikula.

Dalam kehidupannya, sel melakukan transport zat secara terus-menerus baik ke dalam maupun ke luar. Transport yang dilakukan lewat membran sel, melewati dua daerah yaitu cairan intrasel dan cairan ekstrasel. Cairan intra sel adalah cairan sitoplasma, cairan ekstra sel adalah cairan yang berada di luar tubuh individu. Bagi sel bakteri yang terdapat di dalam medium cair adalah lingkungan bakteri itu sendiri.

Kompleksnya struktur membran menyebabkan bagian ini tidak tembus molekul dan ion polar, maka untuk keperluan translokasi atau gerakan khusus menembus halangan membran, harus tersedia mekanisme yang dapat memasukkan zat ke dalam sel (Kaczorowski *et al.*, 1980).

Secara umum ada dua cara proses transport atau pengangkutan zat ke dalam sel yaitu transport aktif dan transport pasif. Transport aktif memerlukan energi untuk mendorong proses yang bersifat endergonik, sedang transport pasif tidak memerlukan energi (Davis *et al.*, 1990).

Pada transport aktif zat yang diangkut terikat pada protein pembawa. Jumlah molekul yang dapat diangkut oleh

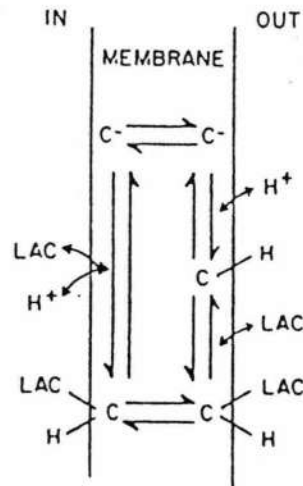
sistem demikian persatuan waktu, bergantung pada kepastian kapasitas sistem, dengan demikian bergantung pada jumlah tempat ikatan dan angka pertukaran dari tiap tempat ikatan. Bila konsentrasi zat dalam sistem transport meningkat terus-menerus akhirnya tercapai suatu titik penunjuk bahwa sistem sudah menjadi jenuh. Jadi laju transport tidak terus-menerus meningkat dengan meningkatnya konsentrasi (Schlegel, 1992).

Bagi beberapa zat yang diangkut secara transport aktif dapat mengalami hambatan dengan zat yang diangkut secara difusi, karena terjadi kompetisi untuk menduduki molekul pembawa.

Transport aktif melawan gradient konsentrasi suatu zat. Berarti zat itu merembes dari ruang yang mengandung zat yang berkonsentrasi rendah ke ruang yang berkonsentrasi tinggi. Jadi melawan proses alamiah, karenanya hanya dimiliki oleh sel hidup. Perembesan zat ke dalam sel secara transport aktif disebut pula *absorpsi* (Brock, 1991).

Protein pembawa tersebut mengikat molekul zat bersama asam amino dan gula, kemudian ikatan dilepaskan lagi di bagian dalam membran (Kaszorowski *et al.*, 1980). Protein pembawa *lac* tersebut bersifat mirip enzim dapat mendorong proses dengan penggunaan enersi yang irit sekali. Enersi yang diperoleh dari pemecahan ATP oleh ATP-ase diaktifkan oleh kehadiran Mg^{2+} yang berada dalam membran sel. Kedinamikaan protein pembawa inilah yang menjadi penentu terciptanya transport aktif (Kaback *et al.*, 1983).

Molekul *ABS* dapat masuk dengan protein pembawa *lac* dengan mekanisme sebagai berikut



Gambar 2.2 Gambaran skematis mekanisme kerja protein pembawa *lac* menembus membran

2.5.4 Biodegradasi *ABS* di dalam sel bakteri

Biodegradasi molekul *ABS* rantai bercabang belum diketahui secara pasti, karena itu didekati dengan model biodegradasi *ABS* rantai lurus.

Molekul surfaktan deterjen yang masuk ke dalam sel bakteri, selanjutnya dikirim ke organel yang melakukan penguraian. Proses hidrolisis dan oksidasi dilakukan di dalam *lisosom*. Lisosom merupakan kantung atau gelembung bulat yang dikelilingi membran, tetapi biasanya tidak lebih besar daripada mitokondria (Kaback *et al.*, 1987).

Lisosom mengandung berbagai jenis enzim pencernaan, yakni

enzim yang mengoksidasi dan menghidrolisis senyawa-senyawa : protein, polisakarida, lipid dan kombinasi senyawa tersebut serta metabolit yang tidak dibutuhkan lagi (Kaczorowski *et al.*, 1980 ; Overath dan Wright, 1980 ; Kaback *et al.*, 1987). ABS akhirnya terurai menjadi potongan-potongan molekul karbon, natrium, sulfur dengan cincin aromatis yang sudah tercerai-berai sehingga sifat toksiknya menurun atau bahkan tidak ada lagi.

Metabolit tersebut akhirnya dikeluarkan dari sel dari golgi atau lisosom yang bergerak mendekati plasmolemma. Pada plasmolemma kemudian terbentuk cekungan, akibat reaksi antara lubang vesikula yang bersatu dengan lubang plasmolemma. Di tempat ini sisa metabolisme dikeluarkan, proses keluarnya zat dari dalam sel ini disebut *eksositosis*.

Ekskresi sisa metabolisme berlangsung secara difusi, setelah semua hasil pencernaan/penguraian diuraikan pasca lisosom (Swanson dan Webster, 1987).

2.5.4.1 Faktor-faktor yang berpengaruh selama mekanisme penguraian surfaktan deterjen oleh mikroorganisme

2.5.4.1.1 Faktor-faktor abiotik

2.5.4.1.1.1 pH

Penelitian yang dilakukan terhadap bakteri *Escherichia coli* dengan tujuan mencari kisaran pH pengurai surfaktan deterjen menunjukkan bahwa, kisaran pH yang baik antara 5,5 sampai dengan 7,6 dan optimal pada pH 6,6 (Kaczorowski, *et al.*, 1980).

2.5.4.1.1.2 Potensial listrik

Penelitian yang dilakukan pada *Escherichia coli* menunjukkan bahwa gradient potensial listrik yang baik untuk proses keluar-masuk dan pengurai molekul surfaktan deterjen berkisar 65 sampai dengan 75 mV dan optimal pada 70 mV (Kaczorowski, *et al.*, 1980).

2.5.4.1.1.3 Zat penghambat

Hasil penelitian menunjukkan bahwa D-laktat ternyata merupakan senyawa penghambat proses masuk-keluarnya zat asing dalam sel bakteri, hal tersebut disebabkan D - laktat dapat mengganggu kerja rantai sitokrom dalam menghasilkan enersi untuk metabolisme (Oxender dan Quay, 1989).

2.5.4.1.1.4 Induktor

Zat induktor adalah zat yang dapat memacu/mendorong proses sintesis protein pembawa molekul yang akan dimasukkan ke dalam sel, dalam hal ini protein pembawa *lac*. Zat ini mutlak perlu karena tanpa protein pembawa surfaktan deterjen tidak dapat masuk ke dalam sel bakteri untuk selanjutnya diuraikan. Zat induktor yang dapat digunakan antara lain : laktosa, TGD (β -D-galactopyranocyl-1-thio- α -D-galactopyranoside); β -NPG (O-nitrophenyl- β -D-galactopyranoside) ; IPTG(isopropyl-1-thio- β -D-galactopyranoside) α -NPG (p-nitrophenyl- α -D-galactopyranoside) ; DNS²⁻⁶S (O-Gal-dan syl-galactosides). Di antara yang disebutkan di atas IPTG

merupakan induktor terbaik (Overath dan Wright, 1980).

2.5.4.1.1.5 Suhu

Penelitian pada bakteri *Escherichia coli* menunjukkan bahwa bakteri *euritermik* ini dapat tumbuh pada kisaran suhu yang lebar antara 8-46°C, optimum pada suhu 28-32°C. Bagi *Staphylococcus epidermidis* dan *Eterobacter gergoviae* kisaran pertumbuhan optimalnya hampir sama dengan *Escherichia coli*, namun masih harus diteliti lebih lanjut suhu optimal pertumbuhannya, khususnya untuk proses penguraian deterjenya.

2.5.4.1.1.6 Ion mineral

Seperti halnya makhluk hidup lainnya bakteri mutlak memerlukan mineral sebagai koensim sebagai pembantu kerja enzim pada semua proses metabolisme pada tubuh bakteri.

Besi merupakan unsur kelumit lain yang paling banyak diketahui fungsi biologiknya antara lain untuk membantu kerja protein pembawa elektron *sitokrom-c*, *sitokrom P 450*, pemacu kerja katalase dan perioksidase, besi diperlukan dalam bentuk ion Fe^{2+} . Tembaga juga diperlukan oleh enzim-enzim *sitokrom oksidase* tembaga diperlukan dalam bentuk ion Cu^{2+} . Ion lain yang berkaitan dengan kerja enzim-enzim *sitokrom oksidase* adalah Zn^{2+} , Mn^{2+} .

Selain yang disebutkan Ion Mg^{2+} berfungsi pada sintesis klorofil, ion K^+ untuk memacu kerja ribosom, ion Co^{2+} untuk faktor pertumbuhan, ion Mo^{2+} berfungsi pada sisi aktif

dehidrogenasi flavin tertentu untuk memacu kerja reaksi redoks gugus prostetik FAD.

Sebagai faktor pertumbuhan yang penting diberikan dalam medium adalah beberapa vitamin (berdasarkan keperluan dan hanya diperlukan dalam jumlah kecil) serta unsur-unsur Natrium, Kalium, Kalsium, dan lain-lain.

2.5.4.1.2 Faktor biotik

Faktor biotik yang paling menentukan kerja proses pertumbuhan bakteri dan mekanisme mengurai surfaktan *alkylbenzene sulfonate* adalah faktor dalam (genetis) bakteri itu sendiri.

Gen-gen pada *lac operon* harus berada dalam keadaan baik (tidak mengalami mutasi), demikian juga gen-gen pembantunya seperti gen yang mengatur sintesis ribosom, enzim DNA polimerase, proses transkripsi dan replikasi protein, penghenti translasi.

Selain itu penentu yang harus diperhatikan bahwa membran sel bakteri harus dalam keadaan baik, organ lisosom dan golgi juga harus bekerja secara optimal.

Selama mengurai *ABS* tidak boleh terkontaminasi oleh mikroorganisme/organisme lain yang sifatnya antagonis, kompetitif, predator, parasit terhadap bakteri tersebut.

Keberadaan dan kerja yang optimal dari faktor biotik ini tidak dapat dilepaskan dari adanya pengaruh luar yang mendukung, jadi harus ada saling kerja sama yang baik.