

PAIR/T.381/98

PENGURAIAN INSEKTISIDA DIAZINON DALAM
AIR DENGAN IRADIASI GAMMA

Winarti Andayani*, Ermin K. Winarno*,
Agustin N.M. Bagyo*, dan Hendig Winarno*

PENGURAIAN INSEKTISIDA DIAZINON DALAM AIR DENGAN IRADIASI GAMMA

Winarti Andayani*, Ermin K. Winarno*, Agustin N. M. Bagyo*, dan Hendig
Winarno*

ABSTRAK

PENGURAIAN INSEKTISIDA DIAZINON DALAM AIR DENGAN IRADIASI GAMMA. Telah dilakukan iradiasi larutan diazinon dengan aerasi maupun tanpa aerasi. untuk mempelajari pengaruh oksigen pada penguraian diazinon. Iradiasi dilakukan pada berbagai pH (3, 5, 7, 9 dan 12) dengan dosis iradiasi 0 sampai dengan 15 kGy, dan laju dosis 5 kGy/jam. Larutan hasil iradiasi diukur serapannya dengan spektrofotometer uv-vis, sisa diazinon dianalisis dengan KCKT, penurunan pH diukur dengan pH meter, dan asam-asam organik ditentukan dengan KCKT. Hasilnya menunjukkan bahwa aerasi selama iradiasi berlangsung mempercepat penguraian diazinon. Penguraiannya lebih cepat terjadi pada pH 5, 7, dan 9 daripada pH 3 dan 12. Senyawa hasil penguraian diazinon adalah asam oksalat, asam suksinat, asam formiat dan asam propionat. Pada dosis lebih besar dari 2 kGy, asam suksinat tidak terdeteksi.

ABSTRACT

DEGRADATION OF DIAZINON INSECTICIDE IN AQUEOUS SOLUTION BY GAMMA IRRADIATION. Irradiation of diazinon solutions in aerated and non-aerated conditions have been conducted to study the effect of oksigen on degradation of diazinon. Irradiation was carried out at various pH (3, 5, 7, 9 and 12) with absorbed dose up to 15 kGy, at a dose rate of 5 kGy/h. Absorption of the solutions were determined using uv-vis spectrophotometer, the residue of diazinon was analyzed using HPLC, the decreasing of pH was measured using pH-meter, and the formation of organic acids were measured using HPLC. The result showed that aeration during irradiation enhanced degradation of the diazinon molecules. Degradation was more significant at pHs 5, 7, and 9 rather than at pHs 3 and 12. Degradation products of diazinon were found to be oxalic, succinic, formic and propionic acids. At dose higher than 2 kGy, succinic acid was not detected.

PENDAHULUAN

Sebagai akibat perkembangan yang pesat dari bermacam-macam industri dan pertumbuhan yang cepat dari populasi dunia, maka pengadaan air bersih semakin sulit diperoleh. Penggunaan bermacam-macam pestisida dan bahan kimia lain untuk pupuk pada pertanian modern akan menyebabkan tercemarnya air tanah, sehingga pencemaran terhadap lingkungan meningkat.

Diazinon dengan nama kimia o,o-dietil o-(2-isopropil-4-metil-6-pirimidinil) fosforotioat merupakan insektisida golongan organofosfat. Insektisida ini digunakan petani untuk mengendalikan hama pada tanaman kedelai, kelapa, kubis, dan sawi (1). Insektisida ini bersifat racun dengan LD₅₀ (oral akut) terhadap tikus 300-400 mg/kg (2). Dari berbagai percobaan dilaporkan bahwa waktu paruh senyawa pestisida organofosfat di lingkungan mencapai beberapa bulan, akibatnya dapat mencemari lingkungan (3). Oleh karena itu keberadaan senyawa ini di lingkungan perlu dikontrol secara serius.

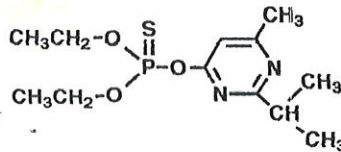
Penguraian secara sempurna senyawa yang mengandung diazinon dengan cara biologi sulit dilakukan, karena senyawa ini resisten terhadap mikroorganisme. Oleh karena itu perlu dipelajari metode lain yang dapat menguraikan insektisida ini menjadi senyawa yang kurang beracun. Studi mengenai penguraian senyawa aromatis seperti benzen, toluen dan silen dengan cara iradiasi telah dipelajari oleh NICHELSEN *et al.* (4) dan KURUCZ (5). Senyawa-senyawa tersebut telah terurai > 99% setelah diiradiasi dengan berkas elektron. Senyawa-senyawa pencemar dalam air seperti senyawa alifatik dan aromatis terklorinasi, anisol dan bifenil telah dapat diuraikan dengan cara iradiasi gamma (6). Senyawa tersebut terurai menjadi asam-asam organik. Senyawa diazinon mengandung gugus aromatis, sehingga dengan cara iradiasi gamma diharapkan senyawa ini akan terurai menjadi asam-asam organik.

Tujuan penelitian ini adalah mempelajari pengaruh iradiasi gamma pada larutan diazinon dalam air pada berbagai pH. Penurunan serapan, konsentrasi sisa

senyawa diazinon, perubahan pH larutan, dan terbentuknya asam-asam organik juga dipelajari.

BAHAN DAN METODE

Bahan. Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah insektisida basudin 60 EC yang diperoleh dari toko insektisida. Insektisida ini mengandung bahan aktif diazinon (Gambar 1) dengan konsentrasi 600 g/l dan digunakan tanpa pemurnian lebih lanjut. Sebagai pelarut digunakan akuades, diklormetan teknis dan metanol berkualitas HPLC *grade*. Bahan kimia lain yang digunakan adalah asam oksalat, asam suksinat, asam formiat, asam propionat dan asam asetat. Bahan-bahan ini berkualitas p.a.



Gambar 1. Struktur molekul diazinon

Peralatan. Peralatan yang digunakan antara lain sumber radiasi Cobalt-60 (44 kCi = $1,928 \times 10^{15}$ Bq pada bulan April 1996), tabung gelas (tinggi 22 cm, diameter 5,5 cm), pompa udara, *rotary evaporator*, pH meter, spektrofotometer uv-vis 160 merk Shimadzu, kromatografi cair kinerja tinggi (KCKT) merk Shimadzu LC-9A yang dilengkapi dengan detektor uv, chromatopac CR-4A, kolom Li-chrosorb RP 18, kolom asam organik shodex KC-811, dan peralatan gelas.

Cara Iradiasi. Larutan diazinon 60 ppm, disiapkan dengan melarutkan 0,1 ml basudin 60 EC dalam 1 l akuades. pH larutan divariasi yaitu pada pH 3, 5, 7, 9 dan 12 dengan penambahan larutan asam sulfat atau natrium hidroksida. Larutan diazinon yang telah ditepatkan pH-nya ditempatkan dalam tabung gelas (volume larutan sekitar 250 ml) dan diiradiasi dengan sinar gamma pada suhu ruang (35°C). Laju dosis 5 kGy/jam ditentukan dengan dosimeter Fricke ($G(\text{Fe}^{3+})=15,6$, dosis

iradiasi 0, 2, 4, 6, 8, 10 dan 15 kGy. Iradiasi dilakukan tanpa aerasi dan juga dengan aerasi dengan mengalirkan udara ke dalam larutan melalui dasar tabung gelas. Iradiasi diulang sebanyak tiga kali.

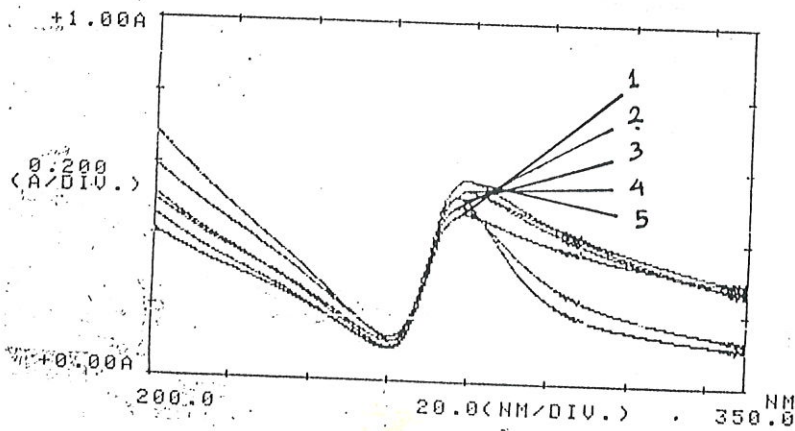
Analisis Larutan Basudin 60 EC. Larutan sebelum dan sesudah diiradiasi dianalisis dengan alat spektrofotometer uv-vis untuk mengetahui penurunan serapan larutan, karena serapan larutan sebanding dengan konsentrasi senyawa diazinon dan senyawa aditif dalam larutan basudin 60 EC. Untuk mengetahui penurunan konsentrasi diazinon dalam larutan yang telah diiradiasi, maka larutan diekstraksi dengan diklormetan, diuapkan, dan dilarutkan dalam metanol. Sampel tersebut dianalisis dengan KCKT yang dihubungkan dengan detektor uv pada λ 275 nm dengan kolom Li-chrosorb C-18, eluen asetonitril : air = 6 : 4, dan kecepatan alir 1 ml/menit. pH larutan sebelum dan sesudah diiradiasi diukur dengan alat pH meter, untuk mengetahui perubahan pH larutan. Untuk mengetahui senyawa hasil penguraian diazinon oleh iradiasi gamma, maka larutan setelah diiradiasi juga dianalisis dengan KCKT yang dihubungkan dengan detektor uv pada λ 210 nm, menggunakan kolom asam organik shodex KC-811, eluen H_3PO_4 0,1%, dan kecepatan alir eluen 1 ml/menit.

HASIL DAN PEMBAHASAN

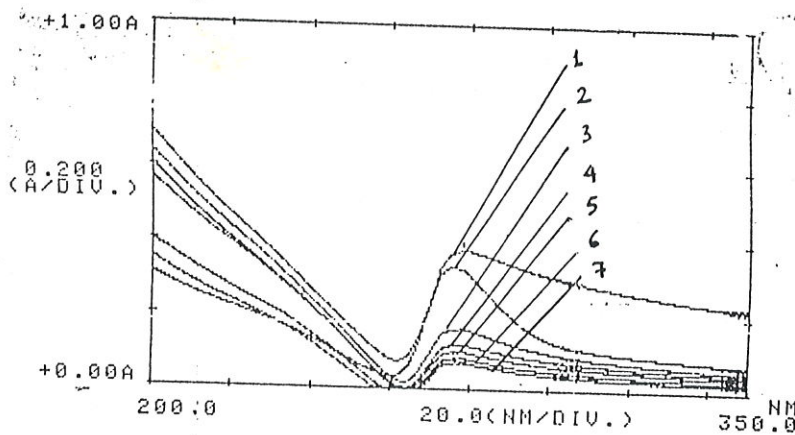
Perubahan Serapan Larutan Basudin 60 EC Akibat Iradiasi. Diazinon mempunyai puncak serapan pada panjang gelombang 278 nm pada daerah uv, yang merupakan cincin aromatis tersubstitusi. Gambar 2 menunjukkan perubahan spektrum setelah iradiasi tanpa aerasi. Iradiasi yang dilakukan tanpa aerasi tidak mengakibatkan terjadinya penurunan serapan, karena gugus aromatis mempunyai persistensi yang cukup tinggi. Bahkan iradiasi tanpa aerasi menyebabkan serapan larutan lebih tinggi dibandingkan dengan kontrol. Hal ini mungkin disebabkan oleh adanya polimerisasi cincin aromatis.

Perubahan spektrum setelah iradiasi dengan aerasi ditunjukkan pada Gambar 3. Iradiasi dengan aerasi menyebabkan penurunan puncak serapan pada λ

278 nm. Penurunan ini meningkat dengan bertambahnya dosis iradiasi dari 2 kGy sampai dengan 15 kGy. Dari hasil tersebut terbukti bahwa penguraian larutan diazinon dan bahan pengisi lainnya



Gambar 2. serapan larutan yang diiradiasi tanpa aerasi (1=0 kGy, 2= 2 kGy, 3=5 kGy,4= 10 kGy, 5= 15 kGy)

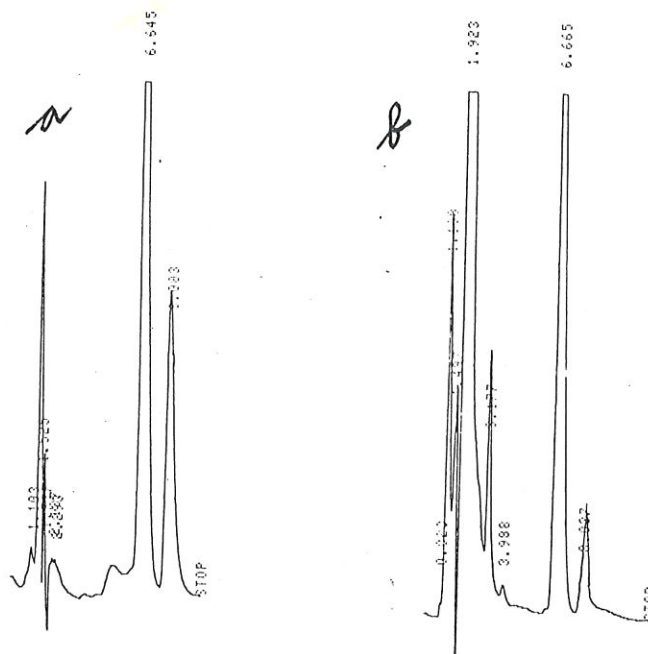


Gambar 3. Serapan larutan yang diiradiasi dengan aerasi (1= 0 kGy, 2= 2 kGy, 3= 4kGy, 4= 6 kGy, 5= 8 kGy, 6 = 10 kGy, 7 = 15 kGy) .

terjadi pada iradiasi dengan aerasi, sedangkan pada iradiasi tanpa aerasi, penguraiannya sulit terjadi. Interaksi radiasi pengion (sinar γ , elektron) dengan air akan menghasilkan beberapa spesies yang sangat reaktif ($\bullet\text{OH}$, e_{aq}^- , $\bullet\text{H}$) dan molekul (H_2 , H_2O_2). Radikal OH dan molekul H_2O_2 merupakan spesies

pengoksidasi, sedangkan e_{aq}^- dan $\bullet H$ merupakan spesies pereduksi. Jika selama iradiasi berlangsung dilakukan aerasi, berarti di dalam air terdapat banyak oksigen. Oksigen ini akan bereaksi dengan zat pereduksi $\bullet H$ dan e_{aq}^- kemudian diubah ke bentuk zat pengoksidasi yaitu radikal perhidroksil ($HO_2\bullet$) dan anion radikal perhidroksida ($O_2\bullet^-$). Radikal ini akan menambah jumlah zat pengoksidasi dalam larutan sehingga penguraian senyawa diazinon dan zat pengisi lainnya lebih cepat terjadi.

Penurunan Konsentrasi Diazinon Akibat Iradiasi. Untuk mengetahui sisa diazinon di dalam larutan basudin 60 EC yang diiradiasi dengan sinar gamma, maka larutan sebelum dan sesudah diiradiasi dianalisis dengan KCKT. Gambar 4a dan 4b, masing-masing adalah kromatogram larutan sampel yang tidak diiradiasi (kontrol) dan kromatogram larutan sampel yang diiradiasi dengan dosis 2 kGy. Dari kromatogram tersebut terlihat bahwa senyawa diazinon mempunyai waktu retensi 8,083. Puncak dengan waktu retensi 8,083 terlihat menurun setelah diiradiasi dengan dosis 2 kGy.



Gambar 4. Kromatogram KCKT (a=kontrol, b= iradiasi 2 kGy)

Dari kromatogram tersebut bisa dihitung sisa konsentrasi diazinon dalam larutan. Sisa konsentrasi diazinon dalam larutan setelah diiradiasi dapat dilihat pada Tabel 1.

Dari Tabel 1 terlihat bahwa bertambahnya dosis iradiasi menyebabkan konsentrasi diazinon dalam larutan menurun. Pada dosis ≥ 8 kGy, diazinon dalam larutan sudah tidak terdeteksi lagi. Hal ini berarti diazinon dalam larutan sudah habis terurai. Jika dibandingkan dengan Gambar 3, pada iradiasi dengan dosis ≥ 8 kGy (kurva 5, 6 dan 7) masih terlihat adanya serapan pada λ 278 nm. Jadi serapan ini menunjukkan serapan dari zat pengisi dalam larutan basudin 60 EC, karena diazinon dalam larutan sudah habis terurai.

Tabel 1. Sisa konsentrasi diazinon setelah diiradiasi dengan sinar gamma, pada pH awal larutan 5, konsentrasi awal diazinon 60 ppm, laju dosis 5 kGy/jam

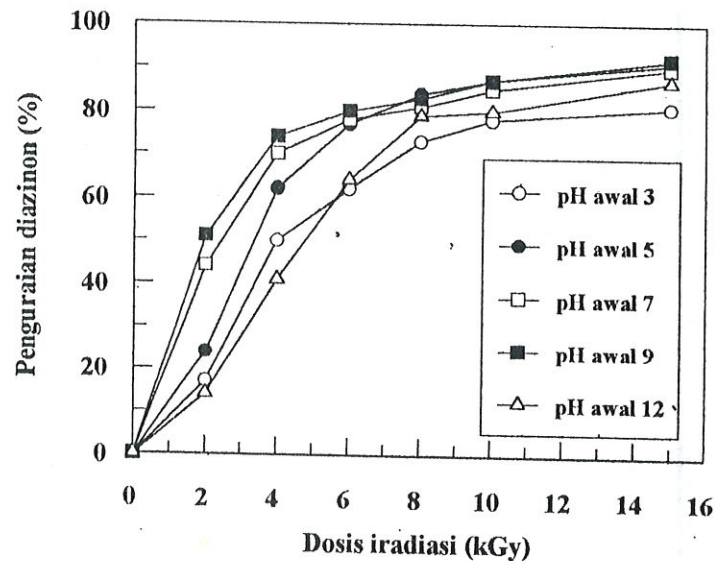
| Dosis (kGy) | Konsentrasi Diazinon (ppm) |
|-------------|----------------------------|
| 0 | 60 |
| 2 | 32 |
| 4 | 18 |
| 6 | 11 |
| 8 | ttd * |
| 10 | ttd * |
| 15 | ttd* |

*ttd = tidak terdeteksi

Pengaruh pH pada Radiolisis Diazinon. Hasil radiolisis larutan Basudin 60 EC yang mengandung senyawa diazinon 60 ppm, pada pH asam, netral, dan basa dapat dilihat pada Gambar 5.

Dari Gambar 5 terlihat bahwa pada semua pH, yaitu pH 3, 5, 7, 9 dan 12 penguraian diazinon meningkat dengan makin tingginya dosis iradiasi. Penguraian diazinon dalam larutan yang diiradiasi, lebih cepat terjadi pada pH antara 5 sampai dengan 9, yaitu $> 90\%$ pada dosis 15 kGy. Pada pH 3 dan 12, penguraiannya lebih lambat. Hal ini dikarenakan pada radiolisis air, $G(e_{aq}^-)$ pada $pH < 1 \approx 0$, penambahan pH menyebabkan $G(e_{aq}^-)$ berangsur-angsur meningkat, dan pada pH antara 5 dan 11 nilai $G(e_{aq}^-)$ mencapai $\approx 2,5$. $G(OH)$ pada $pH < 10 \approx 3$, kemudian menurun drastis pada $pH > 10$ (6). Hal ini berarti jumlah populasi e_{aq}^- dalam larutan lebih banyak pada $pH > 5$, sedangkan jumlah populasi $\bullet OH$ dalam larutan lebih banyak pada pH antara 5 dan 10. Hal ini mengakibatkan penguraian

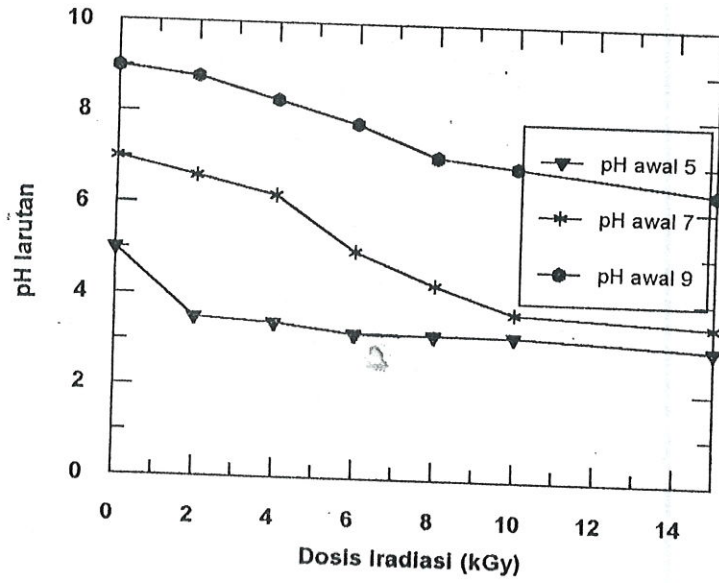
lebih cepat terjadi pada pH 5, 7 dan 9, karena yang berperan aktif dalam penguraian senyawa diazinon adalah $\bullet\text{OH}$, $\text{HO}_2\bullet$ dan $\text{O}_2\bullet^-$.



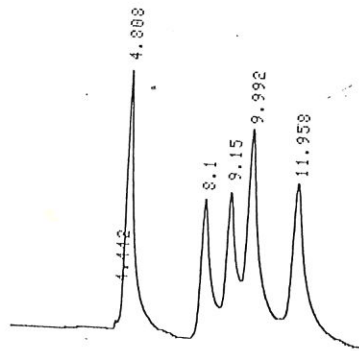
Gambar 5. Pengaruh pH awal larutan pada radiolisis diazinon laju dosis 5 kGy/jam, konsentrasi diazinon 60 ppm

Analisis Senyawa Hasil Penguraian. Nilai pH larutan diazinon setelah iradiasi secara umum menunjukkan adanya penurunan (Gambar 6). Penurunan ini terjadi karena terbentuknya asam-asam organik sebagai hasil penguraian senyawa diazinon.

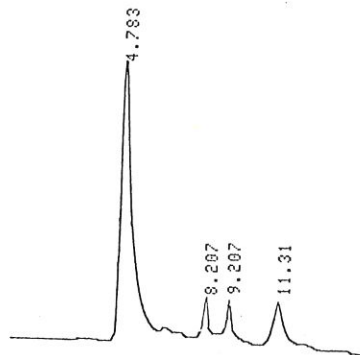
Larutan diazinon yang diiradiasi dengan tambahan perlakuan aerasi mengalami penguraian menjadi senyawa lain yang diduga sebagai asam oksalat, suksinat, formiat dan propionat. Identifikasi senyawa dalam larutan dilakukan dengan KCKT untuk mengetahui adanya senyawa-senyawa tersebut. Gambar 7a adalah kromatogram larutan standar asam-asam dengan waktu retensi masing-masing asam oksalat 4,804 menit, asam suksinat 8,1 menit, asam formiat 9,15 menit, asam asetat 9,992 menit dan asam propionat 11,958 menit. Gambar 7b adalah kromatogram larutan sampel hasil penguraian. Berdasarkan pendekatan waktu retensi senyawa hasil penguraian dengan waktu retensi senyawa standar asam-asam, maka dapat diasumsikan bahwa puncak dengan waktu retensi 4,783; 8,207; 9,207; dan 11,31 menit masing-masing adalah asam oksalat, suksinat, formiat dan propionat.



Gambar 6. Perubahan pH larutan diazinon yang diiradiasi pada kons. awal 60 ppm



Gambar 7(a). Kromatogram asam-asam organik standar (asam oksalat = 4,808, asam suksinat = 8,1, asam formiat = 9,15, asam asetat = 9,992, asam propionat = 11,958 menit)



Gambar 7 (b). Kromatogram senyawa hasil penguraian

Hasil perhitungan secara kuantitatif konsentrasi asam-asam organik tersebut dapat dilihat pada Tabel 2. Dari Tabel 2 terlihat bahwa pada dosis 2 kGy sampai dengan 4 kGy, konsentrasi asam oksalat dalam larutan menurun dari 5 ppm menjadi 2 ppm, tetapi meningkat lagi pada dosis 6 sampai dengan 15 kGy. Pada dosis 2 kGy, di dalam larutan terdapat asam suksinat dengan konsentrasi yang cukup tinggi yaitu 77 ppm, tetapi pada dosis yang lebih tinggi asam suksinat dalam larutan tidak terdeteksi lagi.

Tabel 2. Konsentrasi asam organik hasil penguraian diazinon

| Dosis (kGy) | Asam oksalat (ppm) | Asam suksinat (ppm) | Asam formiat (ppm) | Asam propionat (ppm) |
|-------------|--------------------|---------------------|--------------------|----------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 5,0 | 77 | 4,5 | 362,0 |
| 4 | 2,0 | - | 11,4 | 310,0 |
| 6 | 4,0 | - | 14,0 | 310,0 |
| 8 | 5,0 | - | 25,0 | 51 |
| 10 | 6,0 | - | 27 | 51 |
| 15 | 9,0 | - | 29 | 25 |

Hal yang sama juga terjadi pada asam propionat, yaitu dengan penambahan dosis menyebabkan menurunnya konsentrasi asam propionat dalam larutan. Sebaliknya konsentrasi asam formiat dalam larutan meningkat dengan bertambahnya dosis iradiasi. Hal ini disebabkan pada dosis yang lebih tinggi kemungkinan asam suksinat dan asam propionat terurai lebih lanjut menjadi asam formiat dan asam oksalat. Asam oksalat dalam larutan tidak stabil dan mudah terurai menjadi CO_2 , sehingga konsentrasi asam ini dalam larutan relatif rendah.

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian ini dapat diambil kesimpulan sebagai berikut :

Aerasi selama iradiasi berlangsung mempercepat penguraian diazinon. Penguraian lebih cepat terjadi pada pH 5, 7, dan 9 daripada pH 3 dan 12. Pada dosis ≥ 8 kGy senyawa diazinon dalam larutan tidak terdeteksi lagi. Hasil radiolisis diazinon adalah asam oksalat, asam suksinat, asam formiat, dan asam propionat. Pada dosis > 2 kGy, asam suksinat tidak terdeteksi lagi.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih pada saudara Syurhubel dan saudara Armanu, atas bantuannya selama penelitian ini berlangsung.

DAFTAR PUSTAKA

1. DEPARTEMEN PERTANIAN, Pestisida untuk Pertanian dan Kehutanan, Komisi Pestisida, Deptan, Jakarta (1995).
2. MEISTER, R.T., "Farm chemical handbook", Pesticide Dictionary, Melster Publishing Co. (1982).
3. LARTIGES, S.B., and GARRIGUES, P.P., Degradation kinetics of organophosphorus and organonitrogen pesticides in different waters under various environmental conditions, *Environ. Sci. Technol.* **29** (1995) 1246.
4. NICKKELSEN, M. G., and COOPER, W.J., Removal of benzene and selected alkyl-substituted benzenes from aqueous solution utilizing continuous high-energy electron irradiation, *Environ. Sci. Technol.* **1**, **26** (1992) 144.
5. KURUCZ, C.N., WAITE, T.D., and COOPER, W.J., The Miami electron beam research facility a large scale wastewater treatment application, *Radiat. Phys. Chem.* **2**, **47** (1995) 299.
6. GETOFF, N., Radiation- induced degradation of water pollutants- state of the art, *Radiat. Phys. Chem.* **4**, **47** (1996) 581.