

Peranan Asam Oksalat Dalam Degradasi Lignoselulosa

Erman Munir

Departemen Biologi, FMIPA USU
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Sumatera Utara

Disampaikan pada :

SEMINAR NASIONAL KIMIA II

Tanggal 14 April 2005

Hotel Garuda Plaza Medan

Peranan Asam Oksalat Dalam Degradasi Lignoselulosa

Erman Munir

Departemen Biologi, FMIPA USU
Jl. Bioteknologi No. 1, Kampus USU Medan 20155

Abstrak

Asam oksalat (oxalic acid (COOH)₂) sebagai asam karboksilat sederhana ditemukan hampir pada seluruh jenis organisme termasuk tumbuhan, hewan dan jamur. Jamur kelas basidiomycetes sebagai agen utama dalam degradasi kayu (lignoselulosa) menghasilkan sejumlah besar asam oksalat selama mengkolonisasi kayu. Kultur jamur busuk coklat seperti *Coniophora puteana*, *Laetiporus sulphureus*, *Posti placenta*, dan *Tyromyces palustris* menghasilkan asam oksalat sampai 75 mM. Asam ini diketahui memiliki peranan yang sangat penting dalam degradasi komponen-komponen kayu. Asam oksalat yang dihasilkan jamur berfungsi sebagai sumber proton dalam hidrolisis selulosa kayu baik secara enzimatis maupun non-enzimatis dengan penurunan pH kayu dan mempercepat tingkat depolimerisasi selulosa sehingga menyebabkan hilangnya kekuatan kayu. Pada jamur busuk putih seperti pada *Phanerochaete cryosporium*, *Ceriporiopsis subvermispora* dan *Coriolus versicolor*, asam oksalat berperan dalam sistem lignin peroksidase dan manganase peroksidase dalam degradasi komponen lignin dan sebagai sumber elektron dalam pembentukan NADH yang diperlukan dalam dekomposisi lignin.

Dari sisi pengawetan kayu, jamur-jamur penghasil asam oksalat merupakan ancaman yang cukup serius. Sifat pengikat logam yang cukup kuat dari asam oksalat menyebabkan bahan pengawet seperti copper-chrome-arsenate (CCA) yang digunakan secara luas dalam pengawetan kayu menjadi tidak efektif untuk menghindari serangan jamur. Oleh karena itu kesuksesan dalam menemukan inhibitor spesifik penghambat biosintesa asam oksalat pada jamur merupakan suatu yang sangat bermanfaat.

Kata kunci : asam oksalat; lignoselulosa; jamur busuk putih; jamur busuk coklat.

Pendahuluan

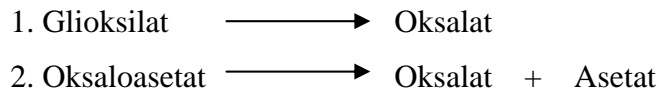
Asam oksalat (COOH)₂ merupakan asam organik (dikarboksilat) yang paling sederhana dan ditemukan pada hampir seluruh jenis organisme termasuk tumbuhan, hewan, bakteri dan jamur (Hodgkinson 1977). Peranan asam oksalat pada berbagai jenis organisme telah dipejari dari berbagai aspek dari yang menguntungkan organisme itu sendiri seperti pada jamur, sampai pada efek yang membahayakan bagi kehidupan seperti pembentukan dan penumpukan kristal kalsium oksalat yang menyebabkan penyakit ginjal pada manusia.

Luasnya kajian tentang peranan asam oksalat dalam berbagai disiplin ilmu tidak terlepas dari sifat yang dimilikinya, yakni:

1. Sebagai sumber elektron.
2. Sebagai sumber proton.
3. Sebagai pengikat ion logam yang sangat kuat.

Biosintesa ezimatik asam oksalat

Biosintesa asam oksalat telah dipelajari pada berbagai golongan organisme, dan yang paling banyak dilaporkan dan dipelajari adalah sintesa asam oksalat pada tumbuhan dan mikroorganisme termasuk protozoa, bakteri dan jamur. Pada jamur oksalat disintesis oleh dua jenis enzim intraseluler, yaitu glioksilat dehidrogenase (GLOXDH) dan oksaloasetase (OXA). Enzim-enzim ini menggunakan senyawa-senyawa perantara yang terlibat dalam siklus asam karboksilat (siklus Krebs) dan glioksilat (siklus Kornberg). Reaksi yang dikatalisis oleh kedua enzim ini adalah:



Reaksi yang pertama adalah reaksi oksidasi, dimana enzim GLOXDH mengoksidasi glioksilat untuk membentuk oksalat sedangkan reaksi yang kedua adalah reaksi hidrolisis, dimana enzim OXA menghidrolisis oksaloasetat yang memiliki empat atom karbon dan menghasilkan oksalat dan asetat yang masing-masingnya memiliki 2 atom karbon. Kedua jenis enzim ini telah banyak dipejari dan dimurnikan dari jamur yang menghasilkan asam oksalat termasuk dari kelas basidiomistes dan askomisetes.

Jamur-jamur penghasil asam oksalat

Jamur-jamur kelas basidiomycetes, terutama sekali jamur busuk coklat, menghasilkan sejumlah besar asam oksalat ke lingkungannya. Sedangkan jamur busuk putih diketahui memiliki mekanisme tertentu untuk mendekomposisi oksalat. Beberapa askomisetes juga diketahui sebagai penghasil asam oksalat yang cukup potensial seperti *Aspergillus niger*.

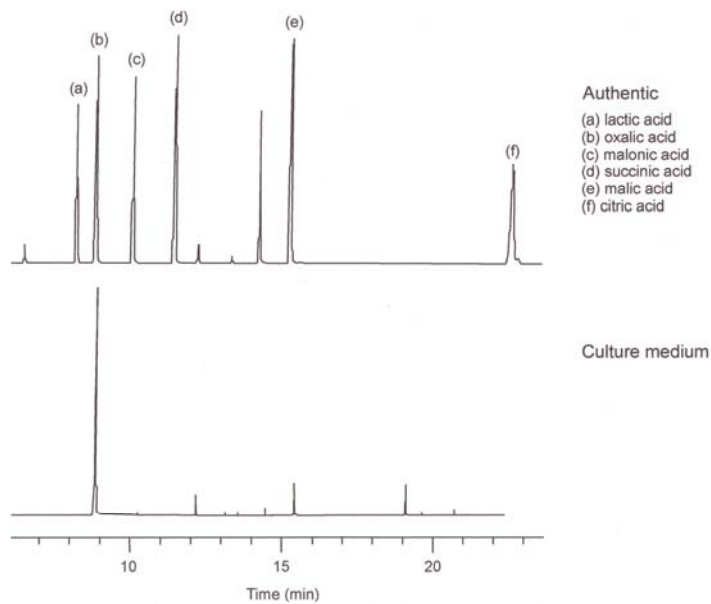
Tabel berikut menunjukkan beberapa jenis jamur busuk coklat dan jamur busuk putih yang banyak dipelajari dalam hubungannya dengan pembentukan dan akumulasi asam oksalat baik selama pengkulturan maupun selama kolonisasi material lignoselulosa atau kayu.

Tabel 1. Jamur pembusuk kayu

No.	Jamur busuk coklat	Jamur busuk putih
1	<i>Coniophora puteana</i>	<i>Ceriporiopsis subvermispora</i>
2	<i>Daedalea dickinsii</i>	<i>Coriolus versicolor</i>
3	<i>Fomitopsis palustris</i>	<i>Flammulina velutipes</i>
4	<i>Gloeophyllum trabeum</i>	<i>Ganoderma applanatum</i>
5	<i>Laetiporus sulphureus</i>	<i>Ganoderma lucidum</i>
6	<i>Poria cocos</i>	<i>Grifora frondosa</i>
7	<i>Postia placenta</i>	<i>Lentinula edodes</i>
8	<i>Serpula lacrymans</i>	<i>Phanerochaete chrysosporium</i>
9		<i>Pholiota nameko</i>
10		<i>Pleurotus cornucopie</i>
11		<i>Pleurotus eringii</i>
12		<i>Pleurotus ostreatus</i>
13		<i>Stereum hirsutum</i>
14		<i>Schizophyllum commune</i>

Belakangan ini diketahui bahwa jamur busuk coklat *Fomitopsis palustris* memiliki mekanisme sendiri dalam biosintesa asam oksalat. Tidak seperti halnya pada respirasi aerob yang lazim ditemukan pada sel-sel aerob, jamur ini mengoksidasi glukosa yang dikonsumsi menjadi asam oksalat yang terakumulasi dalam medium sampai 11,5 g/liter. Penurunan kandungan glukosa dalam medium sejalan dengan penumpukan asam oksalat dan dengan penurunan pH (Munir et al., 2001).

Tingginya efisiensi jamur ini dalam mengkonversi glukosa menjadi asam oksalat dianalisis dengan gas kromatografi (GC) dan melalui analisis enzimatik. Analisis gas kromatografi (GC) terhadap kandungan asam organik dalam medium pertumbuhan jamur *F. palustris* menunjukkan bahwa tidak terdapat jenis asam organik lainnya selain puncak (peak) untuk asam oksalat, seperti terlihat pada gambar berikut (Nagai 1999). Asam asetat yang diperkirakan tidak dapat dideteksi dengan menggunakan GC, dianalisis dengan menggunakan kit enzim, dan menunjukkan tidak adanya akumulasi asetat dalam medium.



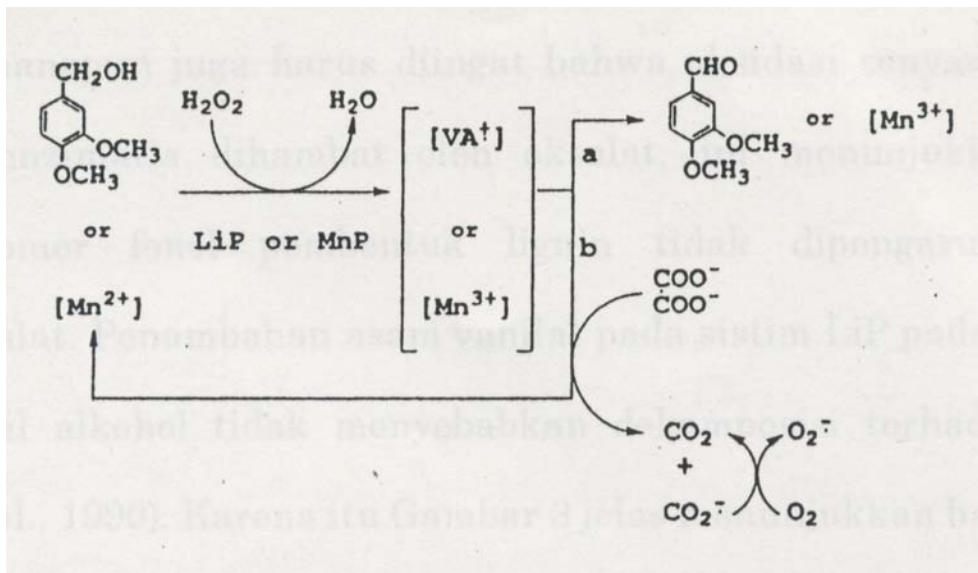
Gambar 1. Kromatogram (GC) dari kandungan asam organik dalam medium pertumbuhan *F. palustris*. Atas, standar dan bawah, medium pertumbuhan.

Asam oksalat dalam degradasi lignoselulosa

Asam oksalat memiliki peranan yang cukup penting dalam degradasi kayu (lignoselulosa) oleh jamur pembusuk kayu. Pada tahap awal serangan, enzim-enzim ekstraseluler yang dikeluarkan oleh jamur seperti enzim kelompok selulase terlalu besar untuk dapat melewati pori-pori dinding sel yang ukurannya lebih kecil. Kalsium yang merupakan bahagian yang cukup penting pada lamela tengah dalam bentuk kalsium pektat, diikat oleh asam oksalat yang dihasilkan jamur, yang selanjutnya dapat merusak integritas dinding sel dan menyebabkan terbukanya pori-pori dinding sel untuk memberi kesempatan pada enzim-enzim selulase untuk bereaksi. Disamping itu penurunan pH akibat penumpukan asam oksalat yang dihasilkan jamur dapat menyebabkan terjadinya degradasi selulosa secara non-enzimatis melalui pembentukan radikal-radikal oksigen. Green et al (1991) *Postia placenta* menyebabkan penurunan pH kayu sampai 1.6 hidrolisis kayu secara non-enzimatis mungkin lebih penting pada pebusukan kayu oleh jamur busuk coklat. Sehingga pada beberapa jamur busuk coklat terdapat

hubungan yang erat antara kemampuan menghasilkan asam oksalat dengan kemampuan menyerang kayu (Micales & Highley 1991).

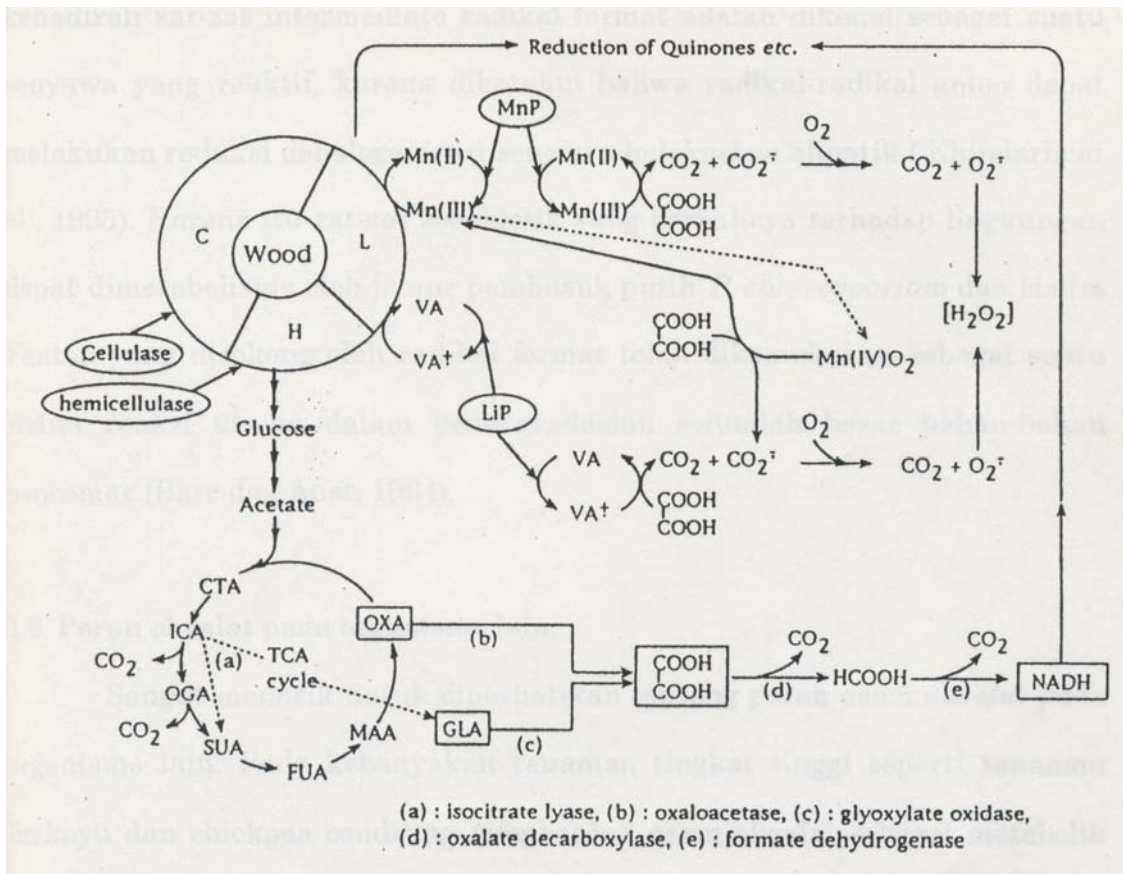
Pada jamur busuk putih, asam oksalat dapat menghambat proses degradasi lignin, karena asam oksalat menghambat reaksi-reaksi yang dikatalisis oleh enzim-enzim ligninolitik, lignin peroksidase (LiP) dan manganese peroksidase (MnP). Jadi sepanjang terdapat asam oksalat, reaksi degradasi lignin akan terhambat. Atau dengan kata lain kadar oksalat merupakan faktor penentu dalam mengontrol kecepatan degradasi lignin. Untuk menghindari hal ini, jamur-jamur busuk putih memiliki mekanisme khusus dengan menghasilkan enzim-enzim yang dapat mengoksidasi oksalat, seperti oksalat oksidase, oksalat dehidrogenase, dan format dehidrogenase. Gambar berikut menunjukkan penghambatan aktivitas LiP dan MnP oleh oksalat (Akamatsu et al., 1990).



Gambar 2. Penghambatan aktivitas Lip dan MnP oleh oksalat

Disamping itu, selama pembusukan kayu, karbohidrat dirobak menjadi gula sederhana sebagai sumber energi untuk pertumbuhan dan biosintesa berbagai senyawa termasuk veratril alkohol dan asam oksalat. Oksalat disintesa dari oksaloasetate dan glioksilat. Enzim oksalat dekarbosisilase memiliki peranan yang sangat penting dalam dekomposisi asam oksalat

menjadi karbon dioksida dan format. Selanjutnya, asam format (HCOOH) yang terbentuk dioksidasi menjadi karbondioksida dan NADH oleh format dehidrogenase. Koenzim (NADH) yang terbentuk berperan dalam reduksi senyawa-senyawa quinon (lignin), seperti terlihat pada ilustrasi berikut (Shimada et al., 1997).



Gambar 3. Peranan asam oksalat dalam degradasi kayu oleh jamur busuk putih.

Alternatif pengendalian kayu akibat serangan jamur penghasil asam oksalat

Kesukaran dalam mengendalikan kayu dari serangan jamur pembusuk coklat disebabkan karena kemampuan jamur-jamur ini untuk menghasilkan asam oksalat yang dapat menginaktivkan zat aktif yang terkandung dalam pengawet-pengawet kayu. Banyak studi melaporkan tentang inaktivasi copper (Cu) yang terkandung dalam pengawet kayu seperti copper-chrome-arsenate (CCA) dan copper-citrate (CC) oleh asam oksalat yang dihasilkan oleh jamur busuk coklat, termasuk *Fomitopsis palustris*, *Postia placenta*, *Coniophora*

puteana, *Wolfiporia cocos* dan lain-lain. Dengan diketahuinya metabolisme biosintesa asam oksalat pada beberapa jamur busuk coklat (Munir et al., 2001) dan dipelajarinya enzim-enzim yang memiliki peranan penting dalam sintesa asam oksalat (Munir et al., 2002a, Munir et al 2002b), maka diharapkan dengan pengembangan lebih lanjut dari studi-studi ini dapat ditemukan inhibitor spesifik penghambat biosintesa asam oksalat.

Daftar Pustaka

- Akamatsu Y., Ma DB., Higuchi T & Shimada M (1990) A novel enzymatic decarboxylation of oxalic acid by lignin peroxidase system of white-rot fungus *Phanerochaete chrysosporium*. FEBS Lett. 296: 261-263.
- Green F & Clausen CA (2001) Oxalic acid production of fifteen brown-rot fungi in copper citrate treated southern yellow pine. IRG/WP01-1-388. pp. 1-9.
- Green F., Hacney JRL., Clausen CA., Larsen MJ., Highley TL (1991) The role of oxalic acid in short fiber formation by brown-rot fungus *Postia placenta*. IRG/WP93-10-028. pp. 1-9.
- Hodgkinson A (1977) Oxalic Acid in Biology and Medicine. Academic Press, London.
- Micales JA & Highley TL (1991) Factors associated with decay capacity of the brown rot-fungi *Postia placenta*. Dalam: Biodeterioration Research III. Plenum. New York. pp.285-302.
- Munir, E., Yoon JJ., Tokimatsu T., Hattori T & Shimada M (2001) A physiological role of oxalic acid biosynthesis in the wood-rotting basidiomycete *Fomitopsis palustris*. Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 98: 11126–11130.
- Munir, E., Hattori T & Shimada M (2002a) Purification and characterization of isocitrate lyase from the wood-destroying basidiomycete *Fomitopsis palustris* grown on glucose. Arch. Biochem. Biophys. 399: 225-231.
- Munir E., Hattori T & Shimada M (2002b) Purification and characterization of malate synthase from the glucose-grown wood-rotting basidiomycete *Fomitopsis palustris*. Biosci. Biotech. Biochem. 66: 576-581.
- Nagai Y (1999) Internal oxygen transfer in glyoxylate dehydrogenase of the brown-rot fungus *Tyromyces palustris*. Master thesis: Faculty of Agriculture, Kyoto University, Kyoto Japan.
- Shimada M., Akamatsu Y., Tokimatsu T., Mii K & Hattori T (1997) Possible biochemical role of oxalic acid as a low molecular weight compound involved in brown-rot and white-rot wood decays. J. Biotechnol. 53: 103-113.