

KERUSAKAN OKSIDATIF (PEROKSIDASI) MINYAK DAN LEMAK

11th Lecture of Fat and Oil Technology

By

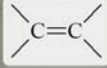
Dr. Krishna P. Candra

PS Teknologi Hasil Pertanian

Faperta UNMUL

Krishna Purnawan Candra 2008

PENDAHULUAN

- Peroksidasi lipid adalah kerusakan oksidatif dari minyak dan lemak yang mengandung ikatan karbon-karbon rangkap ().
- Gejala ini sudah sejak abad ke-15 diketahui melalui kerusakan minyak zaitun selama penyimpanan.
- Pada sekitar tahun 1800, Nicolas-Theodore de Saussure seorang ahli kimia Swiss, mengamati bahwa minyak walnut dapat menyerap oksigen 150 kali jumlah oksigennya sendiri. Perubahan yang terjadi adalah minyak menjadi lebih kental dan menimbulkan bau yang tak sedap.
- Berzellius kemudian mengemukakan bahwa oksidasi terjadi pada wool yang dilumuri dengan minyak biji lin, yang ditandai dengan terbakarnya wool secara spontan.

Krishna Purnawan Candra 2008

PENDAHULUAN

- Tahun 1940-an, studi tentang oksidasi lipid mulai dilakukan secara sistematis, dan kemudian diketahui bahwa hidroperoksida merupakan hasil oksidasi lipid.
- Lipid hidroperoksida merupakan senyawa antara non-radikal turunan dari asam lemak tak jenuh, fosfolipid, glikolipid, ester kholesterol, dan kholesterol.
- Lipid hidroperoksida terbentuk dari reaksi enzimatik atau non-enzimatik yang melibatkan “senyawa oksigen reaktif” (*reactive oxygen species / ROS*).
- ROS memberikan efek toksik pada makhluk hidup melalui pengrusakan jaringan.
- ROS sekarang dikenal sebagai “radikal bebas”, terdiri dari:
 - Radikal hidroksil.
 - Oksil lipid atau radikal peroksil.
 - Oksigen singlet.
 - Peroksi nitrit.

Krishna Purnawan Candra 2008

PENDAHULUAN

- Radikal bebas terbentuk dari senyawa non-radikal yang kehilangan atau mendapat tambahan satu elektron.
- Ada dua mekanisme:
 - Fusi homolitik : ikatan rangkap rusak akibat satu elektron dari tiap pasangan atom tetap pada atom-atomnya. Di air, terbentuknya radikal bebas OH^\cdot .
 - Fusi heterolitik : ikatan rangkap rusak akibat satu atom menerima kedua elektron bersamanya (pasangan elektron), sehingga bermuatan negatif, sedangkan yang lain menjadi atom bermuatan positif.
- Oksigen dalam jumlah berlebih merupakan racun
 - Menghambat pertumbuhan jaringan tanaman dan hewan, serta pertumbuhan bakteri.
 - Menyebabkan kanker.
 - Kebutaan dan kematian bayi prematur pada tahun 1940 sampai 1950-an terjadi karena diletakkan pada inkubator dengan kadar oksigen yang tinggi.

Krishna Purnawan Candra 2008

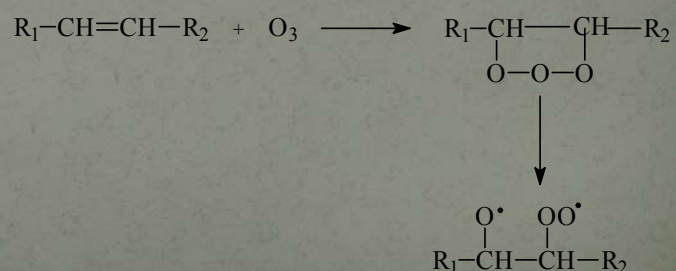
RADIKAL OKSIGEN BEBAS

1. Radikal superoksida ($O_2^{\cdot -}$), radikal ini terbentuk bila oksigen menerima satu elektron. Superoksida ini dapat menjadi H_2O_2 melalui reaksi enzimatik.
2. Hidrogen peroksida (H_2O_2), berasal dari reaksi enzimatik radikal superoksida di mikrosom, peroksisom, dan mitokhondria.
3. Radikal hidroksil ($\cdot OH$), terbentuk dari H_2O_2 dengan katalis Fe^{2+} sesuai reaksi Fenton (1894).
$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + \cdot OH + OH^-$$
4. Nitrioksida ($\cdot NO$), bereaksi dengan oksigen membentuk nitrogen dioksida ($\cdot NO_2$) atau bereaksi antar sesamanya membentuk N_2O_3 . Reaksinya dengan $O_2^{\cdot -}$ membentuk peroksinitrit ($ONOO^-$) yang sangat reaktif.

Krishna Purnawan Candra 2008

RADIKAL OKSIGEN BEBAS

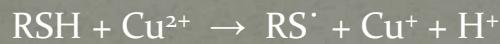
5. Oksigen singlet (1O_2), rumus bangun oksigen tidak menunjukkan sifat-sifat radikal tetapi menjadi radikal bebas yang penting bila terkena sinar UV (320-400 nm). Tingkat bahayanya meningkat bila terkena senyawa yang dapat tereksitasi dengan adanya cahaya (*photoexcitable*), dinamakan *sensitizer*, seperti tetrapirrol (bilirubin), flavin, klorofil, hemoprotein, dan NADH.
6. Ozon (O_3), senyawa alami yang terdapat pada atmosfer yang tinggi atau pada atmosfer rendah dari kota-kota yang penuh polusi. Ozon terbentuk dari reaksi fotokimia antara hidrokarbon dan nitrogen oksida. Ozon bukanlah radikal bebas, tetapi darinya dapat terbentuk singlet oksigen yang dapat menyebabkan peroksidasi lipid. Reaksinya dapat digambarkan sebagai:



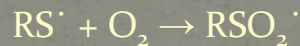
Krishna Purnawan Candra 2008

RADIKAL OKSIGEN BEBAS

7. Radikal thiyl ($RS\cdot$), senyawa thiol (RSH) sering teroksidasi dengan adanya ion besi atau perak sesuai reaksi



Radikal thiyl sangat reaktif bereaksi dengan O_2



Dapat mengoksidasi NADH menjadi $NAD\cdot$, asam ascorbat dan menghasilkan beberapa macam radikal bebas ($\cdot OH$ dan $O_2\cdot^-$)

8. Radikal dengan pusat karbon ($\cdot CCl_3$), yang bereaksi dengan oksigen membentuk beberapa radikal peroksil ($\cdot O_2CCl_3$)

Krishna Purnawan Candra 2008

PEROKSIDASI LIPID

Peroksidasi lipid dapat terjadi secara non-enzimatis (peroksidasi non-enzimatis), terbagi menjadi dua, yaitu:

1. Autooksidasi (oksidasi oleh radikal bebas), terdiri dari 3 tahap:
 - Inisiasi
 - Propagasi
 - Terminasi
2. Foto-oksidasi (oksidasi oleh oksigen singlet)

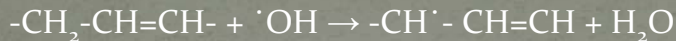
Atau secara enzimatis (peroksidasi enzimatis), dilakukan oleh 2 macam enzim

1. Lipoxygenase
2. Cyclooxygenase

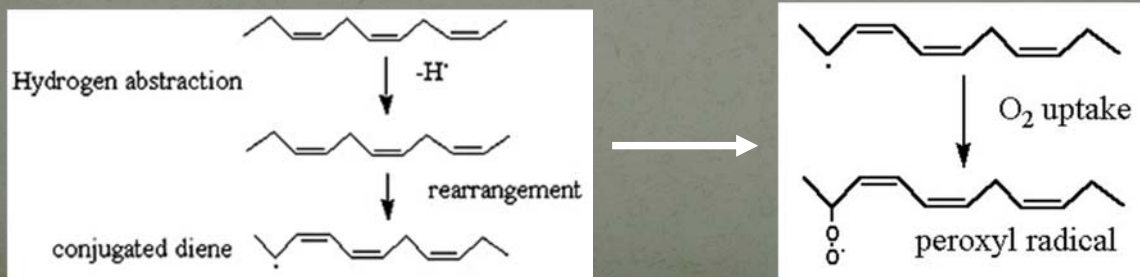
Krishna Purnawan Candra 2008

AUTOOKSIDASI – Inisiasi-

- Radikal bebas mengambil hidrogen dari gugus metilen (-CH₂-) menghasilkan radikal bebas pada asam lemak tidak jenuh tersebut. $\cdot\text{OH}$ lebih reaktif dari pada $\text{O}_2\cdot$ pada proses ini.



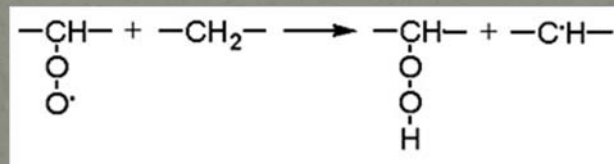
- Proses peroksidasi ini dihambat oleh tocopherol, mannitol, dan format.
- Ikatan rangkap membuat ikatan atom H pada atom C yang berikatan dengan atom C berikatan rangkap menjadi lemah sehingga membuat H lebih mudah lepas.
- Radikal karbon menjadi stabil setelah terjadi pengaturan molekular rantai asam lemak menjadi diene konjugat.
- Pada kondisi aerobik, diene dapat berkombinasi membentuk peroxy (atau peroxy) radikal, $\text{ROO}\cdot$.



Krishna Purnawan Candra 2008

AUTOOKSIDASI –propagasi dan terminasi-

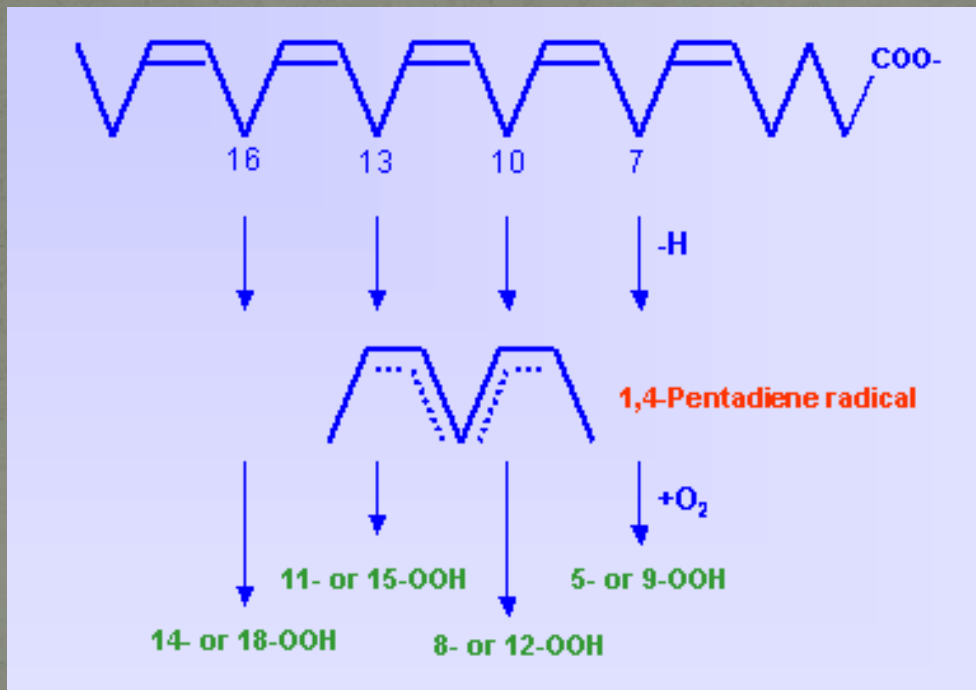
- **PROPAGASI:** pada tahap ini, radikal peroksi dapat menarik H dari molekul lipid yang lain, terutama bila terdapat tembaga atau besi, sehingga menyebabkan terjadinya reaksi rantai autokatalisis. Radikal peroksil tersebut berkombinasi dengan H membentuk lipid hidroperoksida (peroksida). Reaksinya adalah:



- **TERMINASI** (terhentinya pembentukan hidroperoksida), dicapai bila peroksi radikal bereaksi dengan α -tocopherol. Selbihnya radikal bebas lipid ($\text{L}\cdot$) dapat beraksi dengan peroksida lipid ($\text{LOO}\cdot$) membentuk senyawa yang tidak dapat diinisiasi atau dipropagasi karena telah membentuk senyawa dimer yang stabil (LOOL) atau dua molekul peroksida saling berikatan membentuk turunan yang terhidroksilasi (LOH).

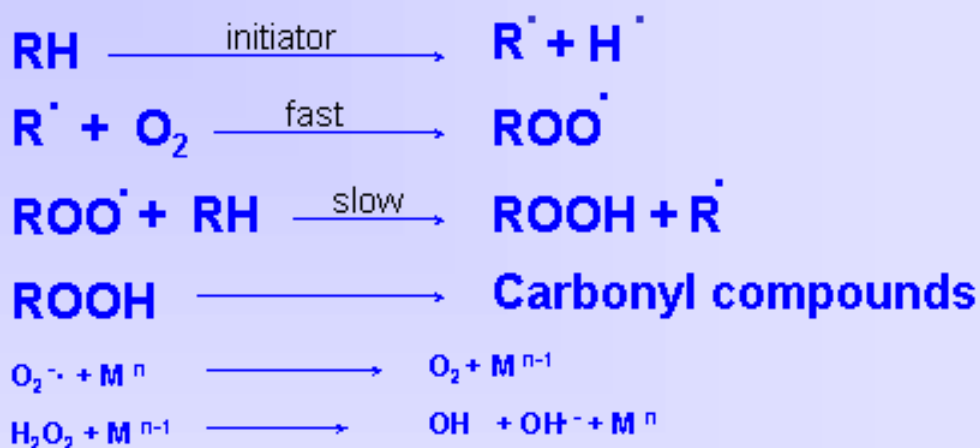
Krishna Purnawan Candra 2008

REAKSI AUTO-OKSIDASI DARI ASAM EICOSA PENTAENOAT DAN ISOMER HIDROKPEROKSIDANYA



Krishna Purnawan Candra 2008

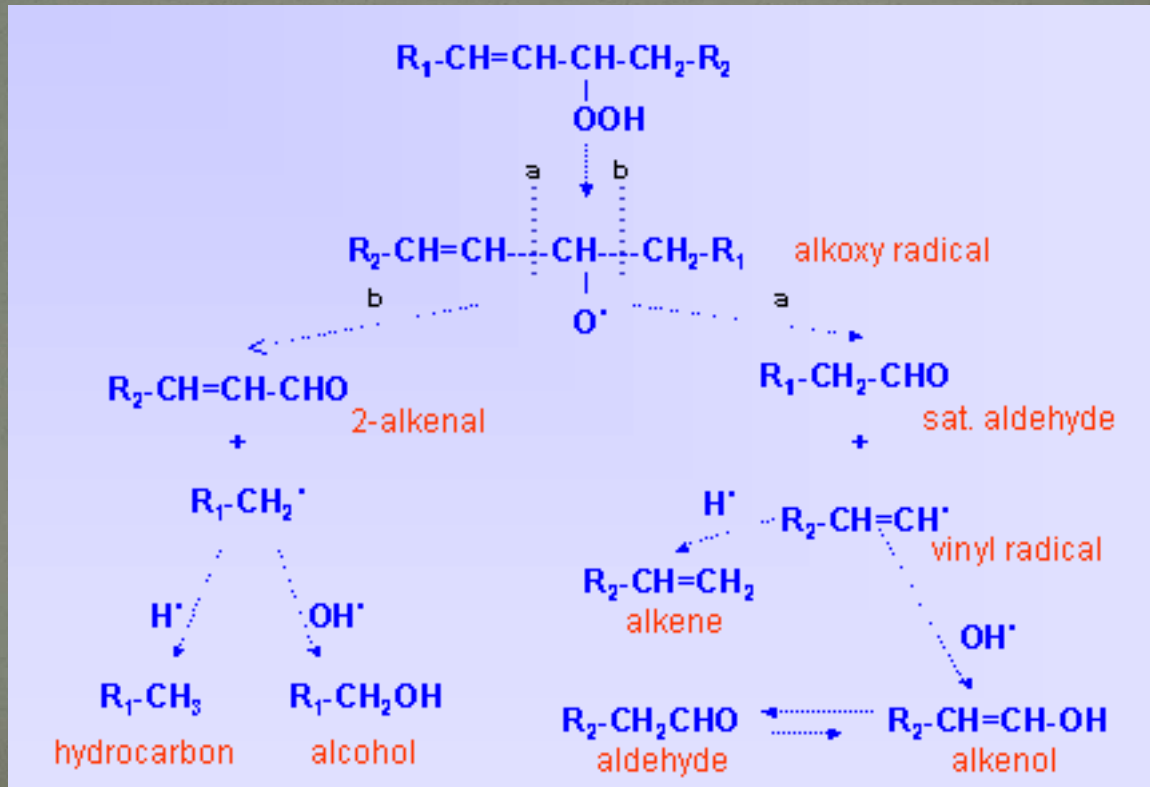
RINGKASAN AUTO-OKSIDASI LIPID



18:1	18:2	18:3	20:5	22:6	(as ester)
1	40-50	100	520	850	(O ₂ uptake)
1	12	25	-	-	(peroxide)

Krishna Purnawan Candra 2008

PEMISAHAN HOMOLITIK DARI HIDROPEROKSIDA DAN PEMBENTUKAN KARBONIL



Krishna Purnawan Candra 2008

FOTO-OKSIDASI

- Oksigen singlet (1O_2) sangat elektrofilik sehingga sangat reaktif dengan lipid tidak jenuh, sedangkan mekanisme reaksi oksidasinya berbeda dibanding reaksi auto-oksidasi.
- Oksigen singlet dihasilkan dari O_2 yang terekspos UV, dan dengan adanya sintesizer (klorofil, porphirin, mioglobin, riboflavin, bilirubin, erithrosin, rose bengal, methylene blue, dll).
- Oksigen ditambahkan pada ujung ikatan rangkap sehingga terbentuk konfigurasi trans. Sebagai gambaran, reaksi antara oksigen singlet dengan ikatan rangkap antara C_{12} dan C_{13} dari suatu asam lemak akan menghasilkan 12- dan 13-hidroperoksida.

Krishna Purnawan Candra 2007

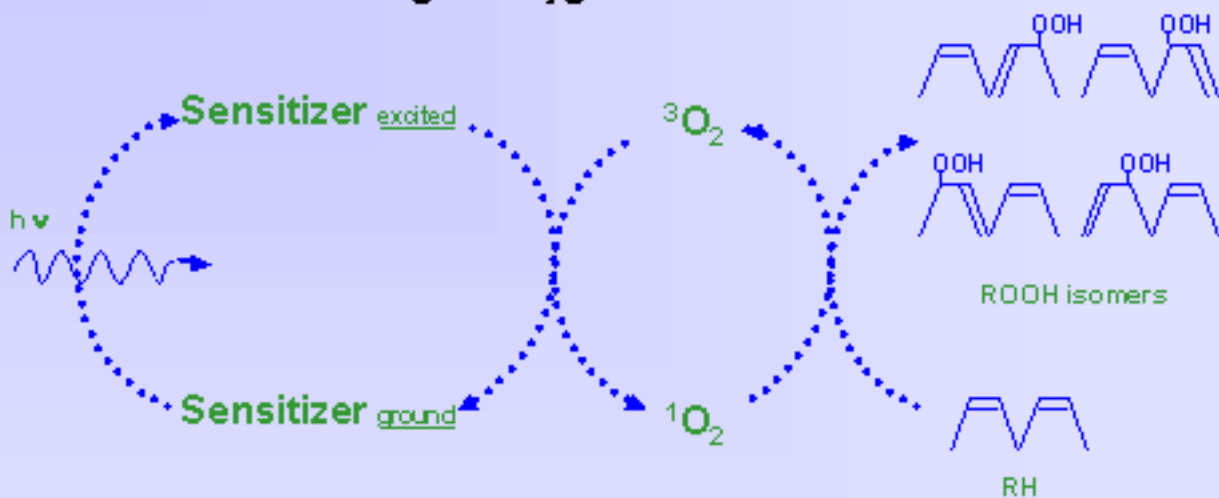
FOTO-OKSIDASI

- Proses foto-oksidasi lebih reaktif sampai dengan 30.000 kali dibanding proses auto-oksidasi.
- Foto-oksidasi dapat dihambat secara efisien oleh karotenoid, protektor alami yang sangat berperan pada tumbuhan hijau. Mekanismenya adalah karotenoid ini mengganggu terbentuknya oksigen singlet dari oksigen. Sebaliknya tocopherol menghambat foto-oksidasi ini dengan membuat oksigen singlet menjadi bentuknya yang stabil.
- Tidak seperti sifatnya dalam keadaan sendiri-sendiri, ternyata karotenoid tidak dapat menghambat fotooksidasi minyak nabati bila tidak berada bersama-sama dengan tocopherol.

Krishna Purnawan Candra 2008

FOTO-OKSIDASI

Singlet Oxygen Oxidation

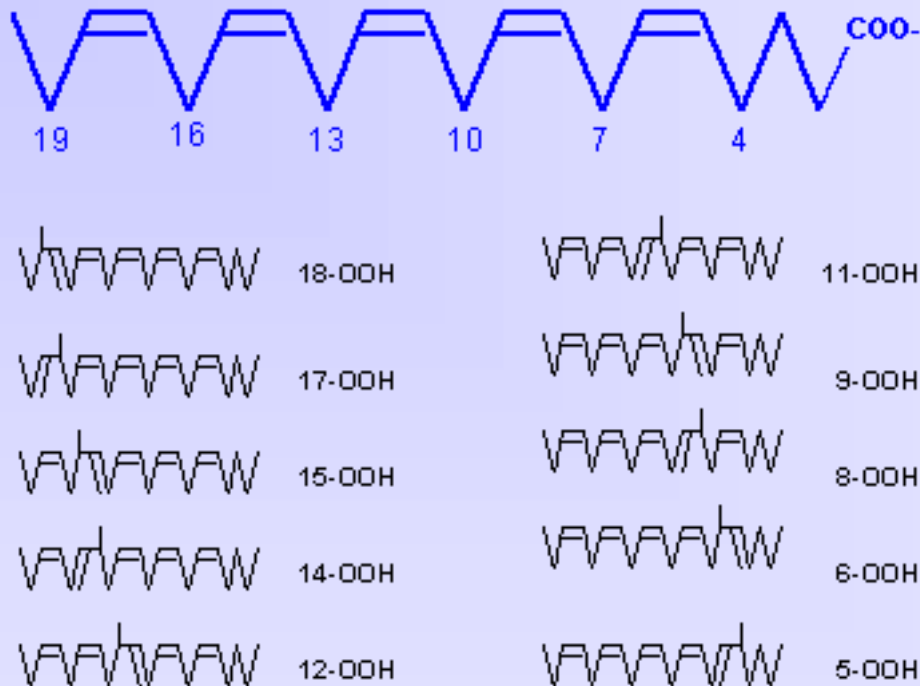


	18:2Me
Free radical oxidation	1
Singlet oxygen oxidation	1500

Krishna Purnawan Candra 2008

OKSIDASI OKSIGEN SINGLET DARI EICOSA PENTAENOAT (EPA) DAN BEBERAPA ISOMER HIDROKSIPEROKSIDANYA

Singlet Oxygen Oxidation of EPA and Hydroperoxide Isomers



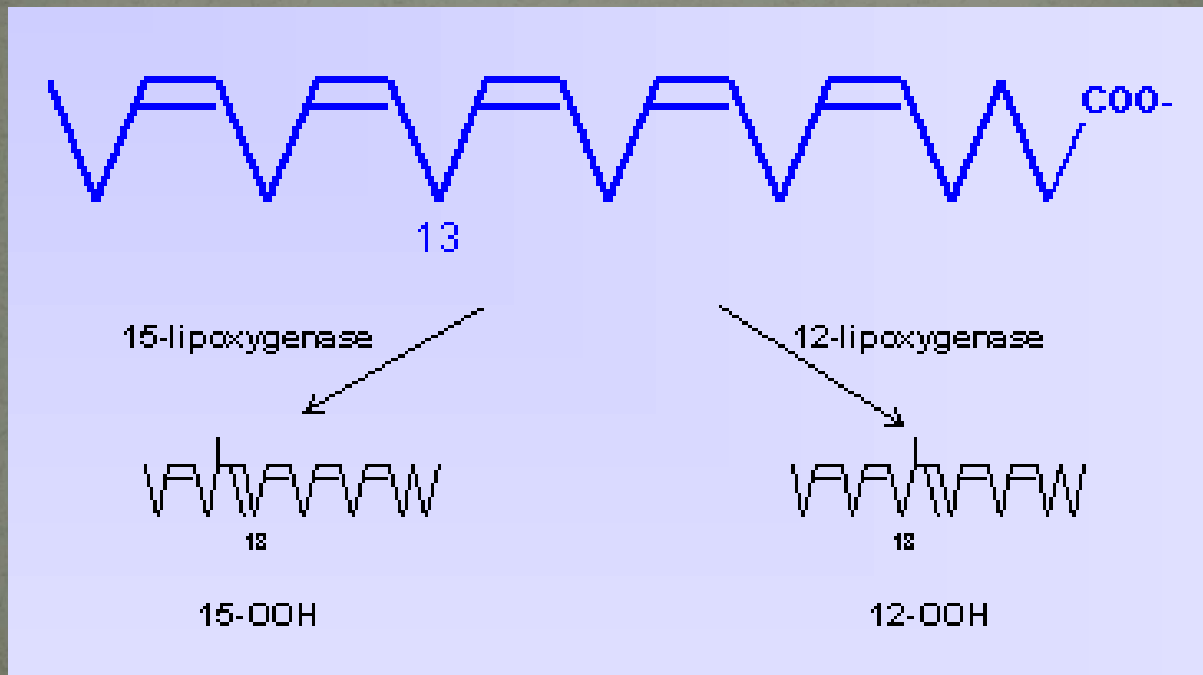
Krishna Purnawan Candra 2008

OKSIDASI ENZIMATIS -lipoxygenase/cyclooxygenase-

- Lipoxygenase mengkatalisis reaksi oksigen dengan asam lemak tak jenuh seperti asam arakhidonat (20:4 n-6). Hidroksiperoksidanya dikenal sebagai HpETEs yang dapat ditransform menjadi produk hidroksi (HETEs).
- Enam hidroksi peroksida yang terbentuk dari asam arakhidonat adalah 5-, 8-, 9-, 11-, 12-, dan 15-HpETEs.
- Cyclooxygenase mengkatalisis reaksi oksigen dengan berbagai jenis asam lemak tak jenuh menghasilkan biomolekul aktif yang dinamakan endoperoksida (PGG, PGH).
- Enam hidroksi peroksida yang terbentuk dari asam arakhidonat adalah 5-, 8-, 9-, 11-, 12-, dan 15-HpETEs.

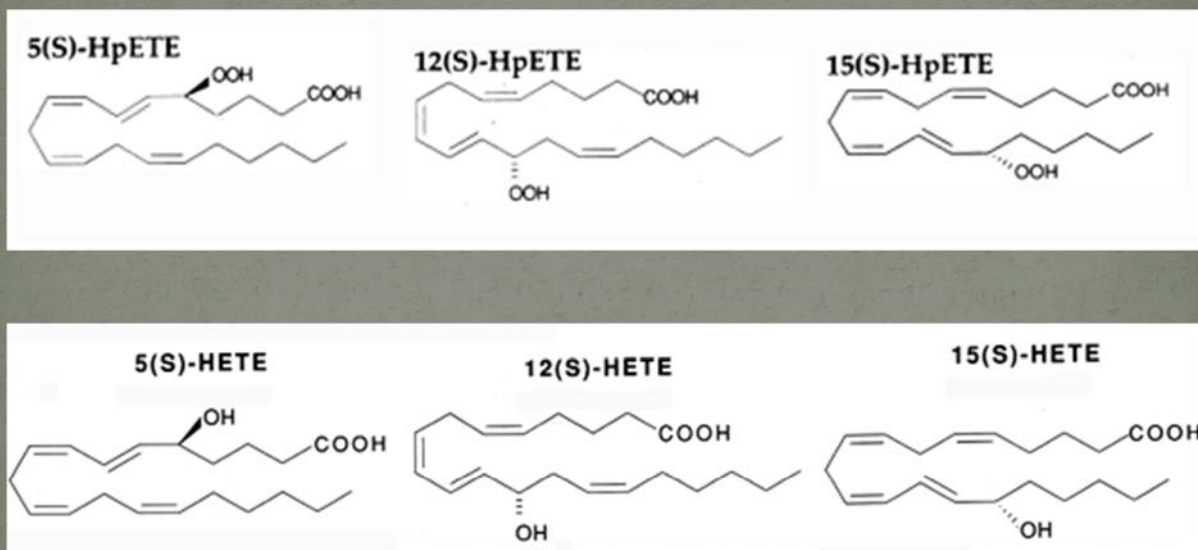
Krishna Purnawan Candra 2008

PEROKSIDASI LIPOXYGENASE DARI EICOSA PENTAENOAT (EPA) DAN ISOMER HIDR' OPEROKSIDANYA



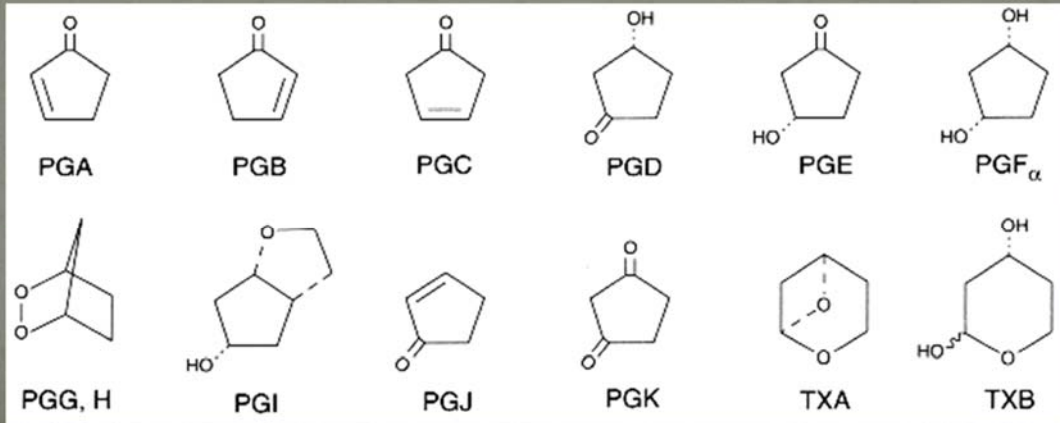
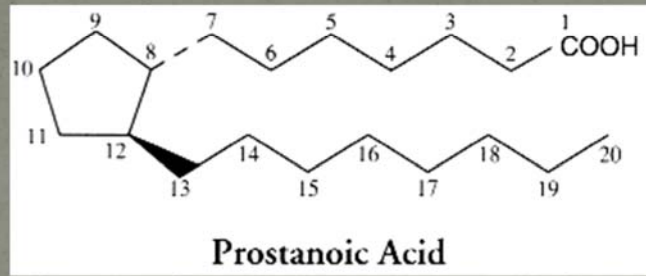
Krishna Purnawan Candra 2008

PRODUK LIPOXYGENASE -HpETE dan HETE-



Krishna Purnawan Candra 2007

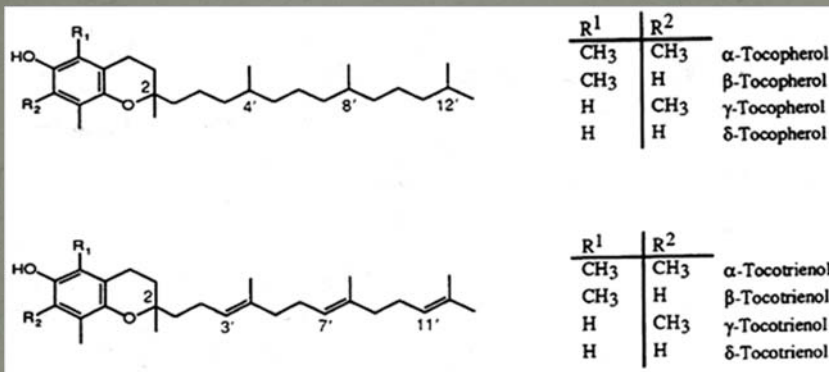
PRODUK CYCLO-OXYGENASE -asam prostanoat dan prostaglandin-



Krishna Purnawan Candra 2008

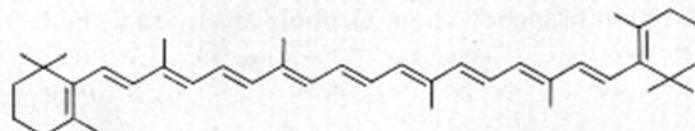
ANTI OKSIDAN (penghambat peroksidasi minyak/lemak)

- Alami: vitamin E, vitamin A, rosemary extract, polifenol teh
 - Vitamin E, ada 8 macam dan yang paling aktif sebagai anti oksidan adalah α -tocopherol.



- Vitamin A, β -karoten merupakan pro vitamin A yang paling penting.

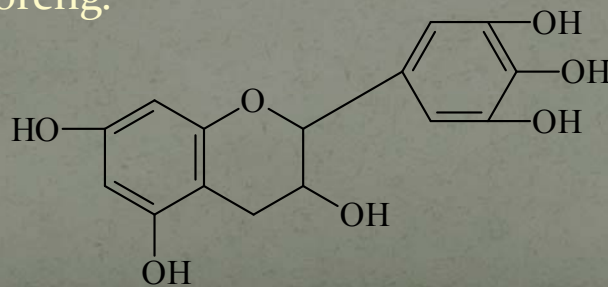
β -carotene (C₄₀H₅₆ orange; λ_{max} , 463 nm)



Krishna Purnawan Candra 2008

ANTI OKSIDAN (penghambat peroksidasi minyak/lemak)

- Alami: vitamin E, vitamin A, *rosemary extract*, dan polifenol teh.
- Rosemary ekstrak, mengandung asam rosmarinat, diterpen, karnosol, asam karnosat.
- LSTP (*Lipid Soluble Tea Polyphenol*), kandungan utamanya adalah katekin, berasal dari ekstrak teh hijau cina. Ditambahkan dengan kadar 50-1000 ppm pada minyak goreng.



Krishna Purnawan Candra 2008

ANTI OKSIDAN (penghambat peroksidasi minyak/lemak)

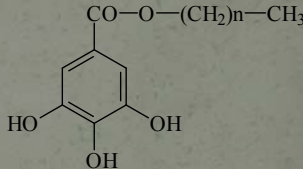
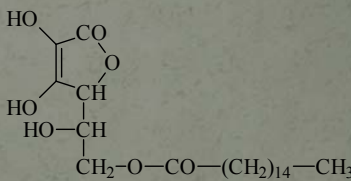
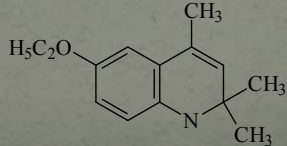
- Sintetik, ada beberapa jenis

Nama sintetik	Nama lain/formula	Kons maks	Rumus bangun
2- <i>tert</i> -butil-4-hydroxyanisole dan 3- <i>tert</i> -butil-4-hydroxyanisole	Butylated hydroxyanisole (BHA) / $C_{11}H_{16}O_2$		
3,5-di- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxytoluene; methyl di- <i>tert</i> -butyl phenol; 2,6-di- <i>tert</i> -butyl- <i>para</i> -cresol	Butylated hydroxytoluene (BHT) / $C_{15}H_{24}O_2$		
2-(1,1-Dimethylethyl)-1,4-benzenediol	Tert-Butylhydroquinone (TBHQ) / $C_{10}H_{14}O_2$	100 mg/kg	

Krishna Purnawan Candra 2008

ANTI OKSIDAN (penghambat peroksidasi minyak/lemak)

- Sintetik, ada beberapa jenis

Nama sintetik	Nama lain/formula	Kons maks	Rumus bangun
Propyl (n=2); octyl (n=7); dodecyl (n=11) gallate			
	Ascorbyl palmitat		
6-Ethoxy-1,2-dihydro-2,2,4-trimethylquinoline	Ethoxyquin		

Krishna Purnawan Candra 2008

Nilai Antioxidant Factor (AF) dari beberapa antioksidan (0,02 %) pada lemak hewan

Antioksidan	AF	Antioksidan	AF
d- α -Tocopherol	5	Octyl gallate	6
dl- γ -Tocopherol	12	Ascorbyl palmitat	4
BHA	9,5	BHA dan BHT*)	12
BHT	6		

*) Setiap jenis antioksidan ditambahkan dalam jumlah 0,01 %

Krishna Purnawan Candra 2008