

Buku kimia pangan ini berisi pengetahuan dasar tentang jenis ikatan, reaksi kimia yang terjadi pada bahan pangan, komponen pangan meliputi karbohidrat, lemak dan minyak, air, protein dan enzim serta penyusunnya.

Buku ini sangat cocok sebagai pegangan bagi mahasiswa teknologi pangan dan pemerhati pangan pada umumnya.



Mulono Apriyanto, lahir di Yogyakarta 27 April 1971. Menyelesaikan pendidikan SD dan SMA di Yogyakarta, sedangkan pendidikan SMP di Iember Jatim. Melanjutkan studi S-1 di Institut Pertanian STIPER Yogyakarta. Setelah lulus dari Instiper ia bekerja di perkebunan kelapa sawit hingga 2003, kemudian menjadi staf pengajar di Politeknik Pertanian di Tembilahan. Melanjutkan pendidikan Program Pascasarjana S-2 Teknologi Hasil Perkebunan-FTP UGM. Lulus tahun 2007. Ia kemudian melanjutkan pendidikan Doktoral Ilmu Pangan-FTP UGM, lulus Juli 2016. Penuis aktif di lembaga Mitra Mandiri Indonesia (LMMI) di Yogyakarta, juga sebagai pemateri di beberapa lembaga pendidikan.



Rujiah, lahir di Hidayat, 27 Agustus 1983. Menyelesaikan pendidikan SD di Hidayat, selanjutnya SMP sampai SMA di Tembilahan, Indragiri Hilir. Melanjutkan pendidikan S-1 Studi Teknologi Pangan di Universitas Islam Indragiri (UNISI) Tembilahan. Ia meniti karier bekerja pada bidang ketahanan pangan sejak 2010 hingga sekarang.



Jl. Dongkelan No. 157 Krapyak Kulon
Dorran Islamiyah Yogyakarta (DIY)
Phone: (011) 903 717 727 / 0821 34 797 661
Email: one.trusmediay@yahoo.com

ISBN 978-602-0992-69-3



Dr. Mulono Apriyanto, S.T.P., M.P.
Rujiah, S.Tp.

Dr. Mulono Apriyanto, S.T.P., M.P.
Rujiah, S.Tp.

KIMIA PANGAN

KIMIA PANGAN



KIMIA PANGAN

all rights reserved

Hak Cipta dilindungi Undang-Undang

**Sanksi Pelanggaran Pasal 72
Undang-Undang Nomor 19 Tahun 2002**

1. Barangsiapa dengan sengaja dan tanpa hak melakukan perbuatan sebagaimana dimaksud dalam pasal 2 ayat (1) atau pasal 49 ayat (1) dan ayat (2) dipidana penjara paling singkat 1 (satu) bulan dan/atau denda paling sedikit Rp1.000.000,00- (satu juta rupiah) atau paling lama 7 (tujuh) tahun dan/atau denda paling banyak Rp 5.000.000.000,00 (lima miliar rupiah)
2. Barangsiapa dengan sengaja menyiarkan, memamerkan, mengedarkan, atau menjual kepada umum suatu ciptaan dan barang hasil pelanggaran hak cipta atau hak terkait, sebagaimana dimaksud ayat (1) dipidana dengan pidana paling lama 5 (lima) tahun dan/atau denda paling banyak Rp 500.000.000,00 (lima ratus juta rupiah)

KIMIA PANGAN

Dr. Mulono Apriyanto, S.T.P., M.P.

Rujiah, S.Tp.



Copyright © 2017, Mulono Apriyanto & Rujiah

Hak cipta dilindungi oleh undang-undang.

Dilarang memproduksi atau memperbanyak seluruh atau sebagian dari buku ini dalam bentuk atau cara apa pun tanpa izin dari penulis dan penerbit

KIMIA PANGAN

Penulis:

**Dr. Mulono Apriyanto, S.T.P., M.P.
Rujiah, S.Tp.**

Editor/ Penyunting:

Minan Nuri Rohman

Cover:

Wakhyudin

Layout:

St. Navisah

Penerbit:

Trussmedia Grafika

Jl. Dongkelan No. 357 Krapyak Kulon,
Daerah Istimewa Yogyakarta (DIY)
Phone. 081 903 717 727/ 0857 291 888 25
Email: one_trussmedia@yahoo.com
www.trussmediagrafika.com

Cetakan I, Maret 2017

xii + 172 ; 14 x 20,5 cm

ISBN: 978-602-0992-69-3

KATA PENGANTAR

Pujian dan syukur penulis panjatkan ke hadirat Tuhan Yang Maha Kuasa atas segala berkat dan karunia-Nya sehingga penulisan buku ini dapat diselesaikan. Dalam rangka memperkaya pengetahuan mengenai kimia pangan bagi mahasiswa dan pemerhati pangan, maka penulis menghadirkan satu buku pegangan tentang kimia pangan.

Buku Kimia pangan ini berisi pengetahuan dasar tentang jenis ikatan, reaksi kimia yang terjadi pada bahan pangan, komponen pangan meliputi karbohidrat, lemak dan minyak, air, protein dan enzim serta penyusunnya. Oleh karena itu, buku kimia pangan ini sangat cocok sebagai pegangan bagi mahasiswa teknologi pangan dan pemerhati pangan.

Kepada semua pihak yang telah memberikan kontribusi dan bantuannya untuk terbitnya buku ini disampaikan terima kasih.

Tembilahan, Februari 2017

Penulis

DAFTAR ISI

KATA PENGANTAR ~ V

DAFTAR ISI ~ VII

BAB I

DASAR IKATAN DAN REAKSI KIMIA ~ 1

1.1. TEORI ATOM ~ 1

1.2. IKATAN KIMIA ~ 4

1.3. REAKSI KIMIA ~ 15

1.4. OKSIDASI DAN REDUKSI ~ 18

1.5. GUGUS FUNGSIONAL ~ 19

BAB II

AIR DAN LARUTAN ~ 25

2.1. AIR ~ 25

2.1.1. STRUKTUR MOLEKUL AIR ~ 26

2.1.2. IKATAN AIR ~ 27

2.1.3. SIFAT AIR ~ 28

2.1.4. DISOSIASI AIR ~ 30



2.2. LARUTAN ~ 33
2.2.1. JENIS LARUTAN ~ 33
2.2.2. KONSENTRASI ~ 36
2.2.3. SIFAT KIMIA LARUTAN ~ 38

BAB III PROTEIN ~ 47

3.1. ASAM AMINO ~ 48
3.2. PEPTIDA ~ 54
3.3. PROTEIN ~ 56
3.3.1. KLASIFIKASI PROTEIN ~ 56
3.3.2. STRUKTUR PROTEIN ~ 59
3.3.3. IKATAN PADA PROTEIN ~ 64
3.4. SIFAT KIMIA PROTEIN ~ 67
3.4.1. AMFOTER ~ 67
3.4.2. PENGIKATAN ION ~ 68
3.4.3. HIDRASI PROTEIN ~ 68
3.4.4. REAKSI PEWARNAAN ~ 69
3.4.5. HIDROLISA ~ 71
3.4.6. OKSIDASI – REDUKSI ~ 72
3.4.7. SIFAT KOLOID ~ 72
3.4.8. SIFAT SENSORIS ~ 74
3.5. DENATURASI ~ 75

BAB IV ENZIM DAN KINETIKA ENZIM ~ 77

4.1. ENZIM ~ 77

4.1.1. TATA NAMA ENZIM ~ 77
4.1.2. STRUKTUR ENZIM ~ 78
4.1.3. KLASIFIKASI ENZIM ~ 81
4.2. KINETIKA ENZIM ~ 84
4.2.1. KECEPATAN REAKSI ~ 85
4.2.2. ENERGI AKTIVASI ~ 85
4.2.3. PENGARUH SUHU ~ 88
4.2.4. PENGARUH PH ~ 89
4.2.5. KONSENTRASI ENZIM ~ 90
4.2.6. KONSENTRASI SUBSTRAT ~ 91
4.2.7. PENGARUH KANDUNGAN AIR ~ 91

BAB V KARBOHIDRAT ~ 93

5.1. MONOSAKARIDA ~ 95
5.1.1. STRUKTUR MONOSAKARIDA ~ 96
5.1.2. SIFAT FISIS MONOSAKARIDA ~ 102
5.1.3. SIFAT REAKSI MONOSAKARIDA ~ 103
5.2. OLIGOSAKARIDA ~ 106
5.2.1. DISAKARIDA ~ 106
5.2.2. TRISAKARIDA ~ 107
5.2.3. TETRASAKARIDA ~ 108
5.3. POLISAKARIDA ~ 108
5.3.1. HOMOPOLISAKARIDA ~ 109
5.3.2. HETEROPOLISAKARIDA ~ 113
5.3.3. POLISAKARIDA MAJEMUK ~ 115

BAB VI

LIPIDA ~ 117

6.1. KLASIFIKASI ~ 118

 6.1.1. LIPIDA SEDERHANA ~ 118

 6.1.2. LIPIDA CAMPURAN ~ 119

 6.1.3. DERIVAT LIPIDA ~ 120

6.2. ASAM LEMAK ~ 120

 6.2.1. TATA NAMA ~ 121

 6.2.2. ASAM LEMAK JENUH ~ 121

 6.2.3. ASAM LEMAK TIDAK JENUH ~ 125

 6.2.4. ASAM LEMAK SIKLIS, BERCABANG,
 TERSUBSTITUSI ~ 126

 6.2.5. ISOMERISASI ~ 127

6.3. LEMAK DAN MINYAK ~ 130

 6.3.1. KOMPOSISI ~ 130

 6.3.2. SIFAT FISIS ~ 131

 6.3.3. HIDROLISA ~ 132

 6.3.4. OKSIDASI ~ 134

6.4. WAXES ~ 142

6.5. FOSFOLIPIDA ~ 143

 6.5.1. LESITIN ~ 144

 6.5.2. SEFALIN ~ 145

 6.5.3. PLASMALOGEN ~ 146

6.6. STEROL (STEROID) ~ 146

BAB VII

REAKSI PENCOKLATAN ~ 147

- 7.1. PENCOKLATAN NON ENSIMATIS ~ 148
- 7.1.1. REAKSI MAILLARD ~ 149
 - 7.1.2. OKSIDASI ASAM ASKORBAT ~ 155
 - 7.1.3. KARAMELISASI ~ 156
 - 7.1.4. EFEK FAKTOR LINGKUNGAN ~ 157
- 7.2. PENCOKLATAN ENSIMATIS ~ 162
- 7.2.1. MEKANISME ~ 163
 - 7.2.2. PENCEGAHAN PENCOKLATAN ENSIMATIS ~ 165
- DAFTAR PUSTAKA ~ 171



BAB I

DASAR IKATAN DAN REAKSI KIMIA

1.1. TEORI ATOM

Teori-teori tentang atom, sebagai berikut:

- Democritus (400 SM): benda tersusun dari partikel yang sangat kecil disebut atom.
- Dalton (1808, Bapak atom): atom berupa partikel yang tidak dapat dipecah lagi, dan atom sejenis mempunyai sifat yang sama.
- J.J. Thomson (1900): atom adalah bola padat bermuatan positif yang di dalamnya tersebar elektron bermuatan negatif.
- Rutherford (1911): atom adalah bola berongga dengan inti (+) dan dikelilingi e^- (-).
- Niels Bohr (1913, memperbaiki teori Rutherford): elektron berada pada tingkat energi tertentu.
- Werner Heisenberg de Broglie (1926): berdasarkan mekanika gelombang mengatakan bahwa letak elektron tidak dapat dipastikan melainkan merupakan kebolehjadian.

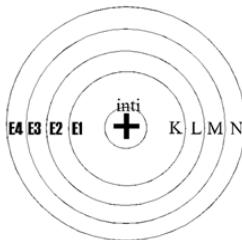
Pembahasan selanjutnya tentang teori atom didasarkan pada teori Niels Bohr, yaitu atom berupa bola dengan inti atom berada di psatnya dan dikelilingi oleh lintasan-lintasan elektron. Dalam hal ini masing-masing lintasan elektron memiliki tingkat energi tertentu yang diberi lambang “E” dan nomor lintasannya sebagai “nomor indeks”, dimana $E_1 < E_2 < E_3$. Makin jauh lintasan elektron dari intinya berarti tingkat energinya makin besar. Lintasan-lintasan elektron ini dikenal sebagai “kulit atom”.

Pokok-pokok teori atom Bohr, adalah sebagai berikut.

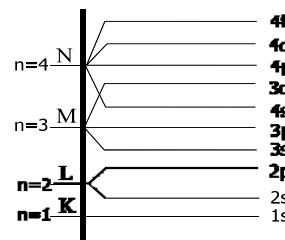
1. Elektron dalam atom bergerak pada lintasan tertentu dengan energi tertentu.
2. Elektron selama bergerak tidak memancarkan atau menyerap energi, jadi dalam keadaan stasioner.
3. Elektron jika diberi energi akan pindah ke tingkat energi yang lebih tinggi, elektron yang demikian ini disebut ter-eksitasi.
4. Elektron tereksitasi ini akan melepaskan energi sebesar energi yang diserap dan elektron tersebut akan kembali ke keadaan stasioner.

Pada atom yang mempunyai banyak elektron akan terjadi pemisahan elektron ke dalam sub-kulit, yang terdiri dari subkulit-subkulit s, p, d, f. Hal ini dikenal sebagai “efek Stark”. Masing-masing subkulit mempunyai jumlah atom terbatas, yaitu: $s \leq 2$ elektron, $p \leq 6$ elektron, $d \leq 10$ elektron, dan $f \leq 14$ elektron. Menurut Bohr, jumlah maksimum elektron dalam setiap kulit atom atau lintasan elektron dirumuskan sebagai $z n^2$ dimana n adalah bilangan kuantum utama. Bilangan kuantum utama adalah

bilangan penunjuk letak elektron, sebab bilangan kuantum utama menentukan letak elektron pada kulit atom dan menentukan besarnya jari-jari atom. Nilai bilangan kuantum utama (n) adalah 1, 2, 3, yang setara dengan kulit K, kulit L, dan seterusnya. Banyaknya subkulit yang dimiliki setiap kulit atom sama dengan nilai n dari kulit yang bersangkutan. Secara skematis lintasan elektron dapat diilustrasikan pada Gambar 1-1, sedangkan efek Stark dijelaskan dengan Gambar 1-2.



Gambar 1-1: Lintasan Atom



Gambar 1-2: Diagram Energi Kulit Atom

Susunan elektron untuk berbagai unsur seperti disajikan pada Tabel 1-1 berikut ini.

Tabel 1-1: Susunan Elektron

No.	Unsur	1	2	3	4	5	6	7
		s	s p	s p d	s p d f	s p d f	s p d	s
1	H	1						
3	Li	2	1					
4	Be	2	2					
5	B	2	2 1					
6	C	2	2 2					
7	N	2	2 3					
8	O	2	2 4					
9	F	2	2 5					
11	Na	2	2 6	1				
12	Mg	2	2 6	2				
13	Al	2	2 6	2 1				
14	Si	2	2 6	2 2				
15	P	2	2 6	2 3				
16	S	2	2 6	2 4				
17	Cl	2	2 6	2 5				

19	K	2	2	6	2	6	-	1								
20	Ca	2	2	6	2	6	-	2								
21	Sc	2	2	6	2	6	1	2								
22	Ti	2	2	6	2	6	2	2								
23	V	2	2	6	2	6	3	2								
24	Cr	2	2	6	2	6	5	1								
25	Mn	2	2	6	2	6	5	2								
26	Fe	2	2	6	2	6	6	2								
27	Co	2	2	6	2	6	7	2								
28	Ni	2	2	6	2	6	8	2								
29	Cu	2	2	6	2	6	10	1								
30	Zn	2	2	6	2	6	10	2								
31	Ga	2	2	6	2	6	10	2	1							
32	Ge	2	2	6	2	6	10	2	2							
33	As	2	2	6	2	6	10	2	3							
34	Se	2	2	6	2	6	10	2	4							
35	Br	2	2	6	2	6	10	2	5							
37	Rb	2	2	6	2	6	10	2	6	-	-	1				
53	I	2	2	6	2	6	10	2	6	10	-	2	5			
55	Cs	2	2	6	2	6	10	2	6	10	-	2	6	-	-	1
57	La	2	2	6	2	6	10	2	6	10	-	2	6	1	-	2
58	Ce	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2	6	-	-	2
59	Pr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	2	6	-	-	2
60	Nd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6	-	-	2
61	Pm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6	-	-	2
62	Sm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6	-	-	2
63	Eu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	-	-	2
64	Gd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	1	-	2
65	Tb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	2	6	-	-	2
66	Dy	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	2	6	-	-	2
67	Ho	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	2	6	-	-	2
68	Er	2	2	6	2	6	10	2	6	10	12	2	6	-	-	2
69	Tm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13	2	6	-	-	2
70	Yb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	-	-	2
71	Lu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1	-	2

Tabel 1-1: Susunan Elektron (lanjutan)

No.	Unsur	1 s	2 s	2 p	3 s	3 p	3 d	4 s	4 p	4 d	4 f	5 s	5 p	5 d	5 f	6 s	6 p	6 d	7 s
85	At	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	-	2	5		
87	Fr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	-	2	6	-	1

1.2. IKATAN KIMIA

Pada dasarnya ikatan kimia merupakan tarik menarik antara dua atom atau lebih dalam suatu molekul. Ikatan antar atom melibatkan elektron-elektron pada kulit terluarnya. Pada

hakekatnya setelah berikatan akan susunan elektron masing-masing atom akan mencapai kestabilan. Menurut teori oktet dari Lewis, kestabilan ini akan dicapai apabila mempunyai susunan elektron seperti gas mulia, yaitu apabila pada kulit terluarnya terdapat 8 elektron, kecuali atom He.

Contoh:	He	: 2
	₂ Ne	: 2, 8
	₁₀ Ar	: 2, 8, 8
	₁₈ Kr	: 2, 8, 18, 8
	₃₆ Xe	: 2, 8, 18, 18, 8

Susunan elektron seperti gas mulia ini akan diperoleh melalui dua cara, yaitu cara *serah terima elektron* dan *persekutuan elektron*. Sebagai gambaran atom-atom yang menyerahkan atau menerima elektron seperti pada Tabel 2-2 berikut ini.

Tabel 1-2: Kemampuan Menyerahkan atau Menerima Elektron

Golongan Atom Menurut Sistem Berkala Unsur					
VIA	VIIA	VIIIA	IA	IIA	IIIA
		He			
O	F	Ne	Li	Be	B
S	Cl	Ar	Na	Mg	Al
Sc	Br	Kr	K	Ca	
Te	I	Xe	Rb	Sr	
		Rn	Cs	Ba	
			.		
menerima elektron			memberikan elektron		

a. Ikatan ionik/Elektrovalen

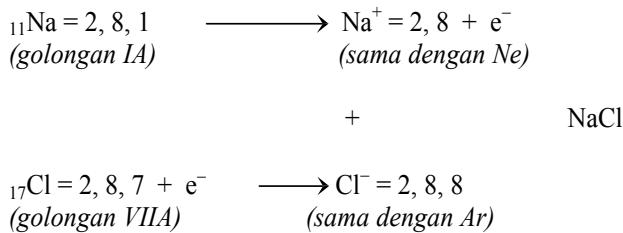
Dasar ikatan ionik adalah *serah terima elektron* valensi. Ikatan ionik adalah ikatan kimia yang terbentuk antara ion-ion

yang mempunyai muatan berlawanan. Jadi ikatan ion tersusun atas ion positif (logam) dan ion negatif (bukan logam). Ikatan ion umumnya terjadi antara unsur-unsur golongan IA dengan golongan VIIA atau antara unsur-unsur golongan IIA dengan golongan VIIA. Terjadinya ikatan ionik disebabkan oleh adanya gaya elektrostatika antara ion positif (kation) dan ion negatif (anion).

Kation akan terbentuk apabila suatu atom telah *melepaskan* satu elektron valensinya atau lebih sehingga atom tersebut bermuatan *positif* karena kekurangan elektron, pada umumnya berupa unsur logam, yaitu unsur golongan IA dan golongan IIA.

Anion akan terbentuk apabila suatu atom telah *menerima* satu elektron atau lebih pada kulit terluarnya, sehingga atom tersebut bermuatan *negatif* karena kelebihan elektron, pada umumnya berupa unsur bukan logam, yaitu unsur-unsur golongan VIA sampai golongan VIIA.

Contoh: Pengikatan antara Na dan Cl



Na berusaha untuk mempunyai susunan elektron sama dengan Ne, maka Na akan melepaskan satu elektronnya yang berada pada subkulit $3s^1$ agar kulit kedua jumlah elektronnya menjadi delapan. Akibatnya Na bermuatan positif karena kekurangan elektron. Na cenderung melepaskan elektron karena

termasuk dalam golongan IA. Sedangkan Cl berusaha untuk mempunyai susunan elektron sama dengan Ar, maka jumlah elektron pada subkulit $3p^5$ perlu ditambah satu elektron agar menjadi $3p^6$ sehingga kulit ketiga jumlah elektronnya menjadi delapan. Akibatnya Cl bermuatan negatif karena kelebihan elektron. Cl cenderung menerima elektron karena termasuk unsur dalam golongan VIIA.

Sifat persenyawaan elektrovalen / ionik adalah sebagai berikut.

1. Ikatannya tidak kuat, karena hanya merupakan ikatan akibat gaya tarik menarik antara dua muatan listrik yang berlainan.
2. Persenyawaan ionik berbentuk kristal, apabila dilarutkan dalam air akan mengalami disosiasi, yaitu ion-ion akan terpisah antara satu dengan lainnya.
3. Persenyawaan ionik umumnya berbentuk padat yang sukar menguap karena pasangan ion dalam ikatan ionik mempunyai dipolmomen listrik yang besar sehingga melekat kuat pada pasangan ionnya.
4. Persenyawaan ionik larut dalam pelarut polar, misalnya air dan larutan yang dihasilkan dapat menghantarkan arus listrik.

Suatu persenyawaan mempunyai bentuk ikatan ionik/ elektrovalen apabila sebuah elektron atau lebih di antara salah satu atom penyusunnya dapat meninggalkan lintasannya dan masuk ke dalam lintasan atom lain pasangannya. Kemampuan elektron untuk melepaskan diri meninggalkan lintasannya dipengaruhi oleh:

- a. Kekuatan medan listrik yang ditimbulkan oleh intinya masing-masing. Hal ini tergantung kepada:
 - 1). Jari-jari ion
semakin besar jari-jarinya, maka semakin kecil kekuatan medan listrik yang ditimbulkan dan sebaliknya.
 - 2). Konfigurasi elektron
apabila konfigurasi elektron menyelubungi (*screening*) inti terhadap sekelilingnya, maka kekuatan medan listriknya kecil. Misalnya gas inert mempunyai konfigurasi elektron menyelubungi intinya, maka kekuatan medan listriknya kecil.
- b. Stabilitas konfigurasi elektron kedua atom penyusunnya setelah pemindahan elektron. Apabila kekuatan medan listrik yang ditimbulkan oleh intinya terhadap sekelilingnya kecil akan terbentuk kation (ion positif), karena ion yang terlepas tidak akan tertarik kembali. Dalam hal ini, atom tersebut bertindak sebagai donor elektron. Apabila medan listrik positif ada di sekeliling intinya besar akan terbentuk anion (ion negatif) karena elektron yang telah masuk ke dalam orbitnya, yaitu pada lintasan atau kulit terluarnya tidak dapat terlepas. Dalam hal ini atom tersebut bertindak sebagai akseptor elektron.

b. Ikatan Kovalen/Homopolar

Dasar ikatan kovalen adalah persekutuan elektron atau penggunaan elektron secara bersama-sama. Hal ini terjadi pada

atom-atom yang kemampuan terionnya kecil, maka pengikatan akan terjadi dengan cara pemakaian bersama-sama sepasang elektron atau lebih oleh dua atom yang berikatan.

Masing-masing atom yang berikatan akan menyumbangkan satu atau lebih elektronnya yang berada pada kulit terluarnya untuk dipakai secara bersama-sama dengan atom pasangannya. Ikatan kovalen banyak terjadi antara atom-atom unsur bukan logam. Pemakaian elektron secara bersama-sama ini tujuannya agar masing-masing atom penyusun persenyawaan mempunyai susunan elektron sama dengan gas mulia atau jumlah elektron pada kulit terluarnya menjadi delapan (oktet).

Pengikatan kovalen dapat terjadi melalui dua cara, yaitu: *persekutuan dua pihak* dan *persekutuan sepihak*. Ikatan persekutuan dua pihak dapat berbentuk ikatan tunggal, ikatan rangkap dua, dan ikatan rangkap tiga.

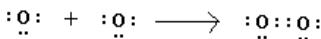
Contoh:

a. **Ikatan persekutuan dua pihak**

- 1). **Ikatan tunggal**, misalnya F_2 , Cl_2 , H_2 .



- 2). **Ikatan rangkap dua**, misalnya O_2



- 3). **Ikatan rangkap tiga**, misalnya N_2

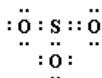


b. Ikatan persekutuan sepihak

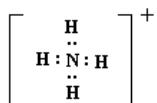
1). Molekul SO_3

$_{16}^S = 2, 8, 6$ (elektron valensinya = 6)

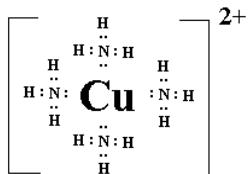
$_{8}^O = 2, 6$ (elektron valensinya = 6)



2). Molekul NH_4^+



3). Molekul $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$



VALENSI

Valensi suatu unsur adalah banyaknya atom H yang dapat diikat oleh satu atom suatu unsur untuk membentuk satu molekul senyawa.

atau :

Valensi suatu unsur adalah banyaknya $\frac{1}{2}$ atom O yang dapat diikat oleh satu atom suatu unsur untuk membentuk satu molekul senyawa.

Contoh:

- 1). Dalam satu molekul HF, maka 1 atom F mengikat 1 atom H, sehingga valensi F = 1.
- 2). Dalam satu molekul Fe₂O₃, maka 1 atom Fe mengikat 3 × ½ atom O, sehingga valensi Fe = 3.

Cara menghitung:

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ artinya } 2 \times \text{Fe} = 3 \times \text{O}$$

$$\text{Fe} = 3/2 \times \text{O}$$

$$\text{Fe} = 3/2 \times (2 \times 1/2 \text{O})$$

$$\text{Fe} = 3/2 \times 2 (1/2 \text{O})$$

$$\text{Fe} = 3 \times 1/2 \text{O}$$

Jadi valensi Fe = 3

- 3). Dalam satu molekul SiO₂, maka 1 atom Si mengikat 4 × ½ atom O, sehingga valensi Si = 4

Cara menghitung:

$$\text{SiO}_2 \text{ artinya } 1 \times \text{Si} = 2 \times \text{O}$$

$$\text{Si} = 2 \times \text{O}$$

$$\text{Si} = 2 \times (2 \times 1/2 \text{O})$$

$$\text{Si} = 4 \times 1/2 \text{O}$$

Jadi valensi Si = 4

Beberapa valensi unsur-unsur penting seperti disajikan pada Tabel 2-3. Cara penulisan rumus molekul suatu senyawa yang disusun oleh dua atom misalnya atom "A" dengan valensi "a" dan atom "B" dengan valensi "b", maka rumus molekulnya adalah A_b^a. Apabila "a=b", maka penulisan indeks a dan b dalam rumus molekul tersebut ditiadakan, sehingga rumus molekulnya AB saja.



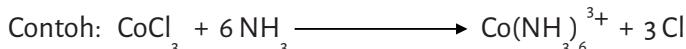
Tabel 2-3: Daftar Valensi Beberapa Unsur

No. Atom	Unsur	Valensi	No. Atom	Unsur	Valensi
47	Ag	1	80	Hg	1, 2
13	Al	3	53	I	1, 3, 5, 7
79	Au	1, 3	19	K	1
33	As	3, 5	12	Mg	2
85	Al	1, 3	25	Mn	2, 3, 4, 6, 7
5	B	3	7	N	2, 3, 4, 5
56	Ba	2	11	Na	1
35	Br	1, 5	28	Ni	2, 3
6	C	4	8	O	2
20	Ca	2	15	P	3, 4, 5
27	Co	1, 2	82	Pb	2, 4
17	Cl	1, 3, 5, 7	16	S	2, 4, 6
24	Cr	2, 3, 6	51	Sb	3, 5

c. Ikatan Kompleks (Ikatan Koordinasi)

Ikatan kompleks pada suatu senyawaan terbentuk karena terjadi ikatan antara ion dengan ion lain atau antara ion dengan molekul netral. Menurut Werner, atom logam akan diikat langsung oleh atom-atom atau kelompok atom maupun molekul. Dasar terbentuknya senyawa kompleks adalah terjadinya ikatan antara *ligand* dan ion logam sebagai pusatnya. Ligand adalah gugus koordinasi atau ion yang terikat pada ion pusat berupa logam pada senyawa kompleks. Gugus koordinasi berupa ion atau molekul yang dapat memberi pasangan elektron bebas atau sebagai donor elektron. Ion pusat adalah ion penerima pasangan elektron bebas atau sebagai akseptor elektron.

Banyaknya gugus koordinasi yang terikat pada ion pusat suatu senyawa kompleks disebut bilangan koordinasi atau valensi koordinasi.



atau



- Ketiga atom Cl tetap bebas, hal ini dapat dibuktikan misalnya ditambahkan AgNO_3 akan terbentuk endapan AgCl .
- Logam ion pusatnya adalah Co.
- Gugus koordinasinya (ligand) adalah NH_3 .
- Bilangan koordinasi (valensi koordinasi) = 6.
- Elektrovalensi Co = 3+, sedangkan valensi Co = 1
- Valensi ion kompleks = 3+
- Elektrovalensi NH_3 = 0 (netral)

Pada contoh di atas merupakan bentuk pengikatan kompleks antara logam (Co) dengan molekul (NH_3) membentuk ion kompleks $\{\text{Co}(\text{NH}_3)_6\}^{3+}$. Senyawa atau ion kompleks dapat berupa ion kompleks positif dan ion kompleks negatif. Ion kompleks positif misalnya $\{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\}^+$ yang disusun oleh ion pusat Ag^+ dan gugus koordinasi (ligand) NH_3 . Ion kompleks negatif misalnya $\{\text{CoF}_6\}^{3-}$ yang disusun oleh ion pusat Co^{3+} dan gugus koordinasi (ligand) F^- .

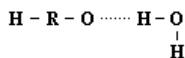
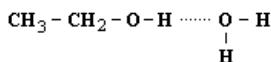
d. Ikatan Hidrogen

Dasar pengikatan hidrogen adalah adanya polaritas atau pengutuban atom-atom pembentuk molekul. Misalnya pada air

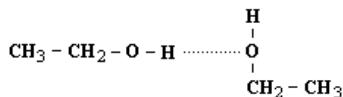
yang bersifat bipolar atau dwikutub sehingga memungkinkan terjadinya ikatan hidrogen antar molekul air. Sebenarnya ikatan hidrogen tidak terbatas pada molekul air dengan molekul air atau molekul air dengan molekul polar lainnya, tetapi juga antara atom hidrogen dalam molekul bukan air dengan molekul polar lainnya.

Contoh:

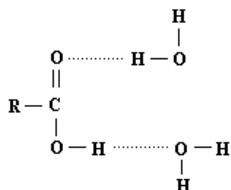
1). Ikatan hidrogen antara air dengan alkohol



2). Ikatan hidrogen antara dua molekul etanol



3). Ikatan hidrogen antara asam karboksilat dengan air

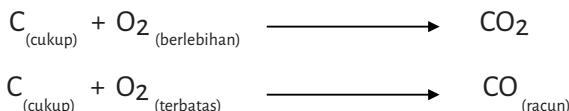


Ikatan hidrogen sangat lemah dibandingkan dengan ikatan kovalen, tetapi ikatan hidrogen memegang peranan penting dalam biokimia sebab mereka dapat dibentuk dalam jumlah besar. Ikatan hidrogen berperanan pada banyak molekul bipolar misalnya air, alkohol, DNA, dan protein.

1.3. REAKSI KIMIA

Reaksi kimia didasarkan pada hukum kekekalan massa, yaitu massa tidak dapat diciptakan atau dihancurkan. Oleh karena itu, dalam reaksi kimia harus berpedoman bahwa jumlah massa produk harus sama dengan jumlah massa reaktan. Hal ini penting misalnya untuk mengetahui reaktan mana yang harus tersedia berlebihan agar diperoleh produk sesuai dengan yang diinginkan.

Contoh: **Reaksi antara C + O₂**



Kelebihan jumlah reaktan yang tersedia tidak bereaksi dan jumlah produk tergantung pada tersedianya reaktan dalam jumlah relatif kecil.

Reaksi kimia ditulis dengan lambang-lambang dalam persamaan kimia, untuk menyatakan reaktan pereaksi dan produk yang terbentuk. Berdasarkan hukum kekekalan massa, maka berat sebelum dan sesudah reaksi harus sama, sehingga jumlah atom dari masing-masing unsur harus tetap. Oleh karena itu kadang-kadang diperlukan angka koefisien untuk menyatakan jumlah atom-atom tersebut.

Suatu reaksi kimia, khususnya untuk bahan organik ditandai adanya interaksi antar molekul. Dalam peristiwa ini akan terjadi pemutusan ikatan dalam molekul reaktan dan bersamaan itu pula terjadi pembentukan ikatan baru, sehingga terbentuk molekul baru. Adanya interaksi antar molekul akan terjadi gaya

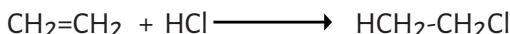
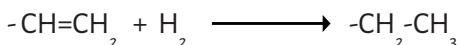
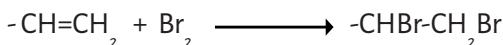
tarik menarik muatan, yaitu muatan negatif dan muatan positif yang terdapat dalam molekul yang berinteraksi. Setelah berinteraksi, kemudian melalui gerakan pasangan elektron akan terjadi perubahan-perubahan. Perubahan-perubahan ini disebut terjadi reaksi. Reaksi dapat digolongkan menjadi tiga, yaitu adisi, substitusi, dan eliminasi.

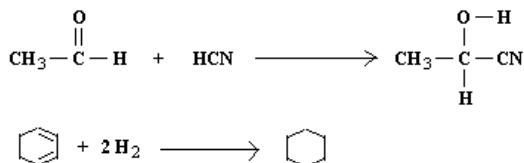
a. Adisi

Reaksi adisi terjadi pada senyawa tidak jenuh. Banyaknya atom atau gugus dari pereaksi yang teradisi tidak melebihi bilangan koordinasi maksimum dari atom molekul tak jenuh itu sendiri.

Ikatan rangkap yang sering mengalami reaksi adisi adalah ikatan rangkap dua karbon-karbon ($-C=C-$) dan ikatan rangkap tiga karbon-karbon ($-C\equiv C-$), serta ikatan rangkap dua karbon-oksigen ($-C=O$). Contoh pereaksi yang mengadisi pada ikatan tidak jenuh, misalnya brom (Br_2) dan hidrogen (H_2). Untuk pereaksi hidrogen memerlukan katalisator.

Contoh:

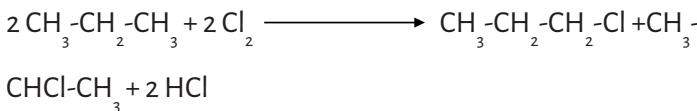
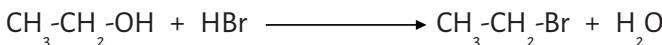




b. Substitusi

Reaksi substitusi terjadi apabila sebuah atom atau gugus yang berasal dari pereaksi menggantikan sebuah atom atau gugus dari molekul yang bereaksi. Reaksi substitusi dapat terjadi pada atom karbon jenuh atau tidak jenuh.

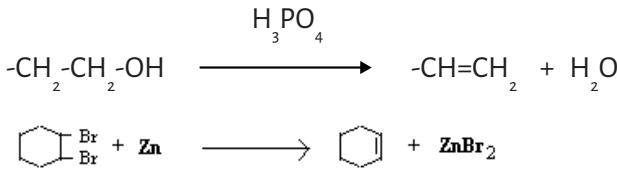
Contoh:



c. Eliminasi

Reaksi eliminasi adalah kebalikan dari reaksi adisi. Dalam reaksi ini bagian yang tereliminasi atau terpisahkan adalah atom bukan karbon.

Contoh:



1.4. OKSIDASI DAN REDUKSI

Secara klasik, oksidasi diartikan sebagai reaksi antara suatu zat dengan oksigen. Sedangkan reduksi diartikan sebagai reaksi antara suatu zat dengan hidrogen. Pada perkembangannya sesuai dengan teori elektron, maka yang dimaksud **oksidasi** adalah pelepasan elektron atau kenaikan bilangan oksidasi.

Sedangkan **reduksi** adalah pengikatan elektron atau penurunan bilangan oksidasi. Pengertian bilangan oksidasi adalah muatan listrik (positif atau negatif) yang seakan-akan dimiliki oleh unsur dalam senyawa atau ion. Aturan penentuan bilangan oksidasi adalah sebagai berikut.

1. Unsur bebas mempunyai bilangan oksidasi = 0
Unsur bebas adalah unsur yang tidak berikatan dengan unsur lain.
2. Bilangan oksidasi unsur O (dalam senyawa) = -2, kecuali:
 - a. dalam peroksida = -1
 - b. dalam superokсида = $-\frac{1}{2}$
 - c. dalam OF_2 = +2
3. Bilangan oksidasi unsur H (dalam senyawa) = +1, kecuali dalam hidrida = -1
4. Bilangan oksidasi ion sederhana = banyaknya muatan ionnya, ion sederhana adalah ion yang hanya terdiri dari satu atom.
5. Bilangan oksidasi setiap atom dalam ion kompleks = banyaknya muatan ionnya.
6. Jumlah bilangan oksidasi atom-atom dalam molekul netral = 0 hal ini sesuai dengan hukum kekekalan massa.

7. Bilangan oksidasi unsur golongan IA (dalam senyawa) = +1
8. Bilangan oksidasi unsur golongan IIA (dalam senyawa) = +2
9. Unsur golongan lain sesuai dengan valensinya dan diberi tanda +

Peristiwa perubahan kimia, dimana terjadi perpindahan elektron dari satu reaktan ke reaktan lainnya dalam waktu bersamaan disebut peristiwa oksidasi-reduksi yang juga dikenal sebagai reaksi **redox**. Ditinjau dari perubahan bilangan oksidasinya, maka peristiwa ini juga terjadi penambahan dan pengurangan bilangan oksidasi secara bersama-sama.

1.5. GUGUS FUNGSIONAL

Gugus fungsional adalah susunan spesifik dari elemen-elemen yang pada umumnya berupa (C, H, O, N, S, P) yang sifat kimia dan fisikanya telah dikenal dengan baik. Berikut ini akan dibahas tentang gugus fungsional pada alkohol, aldehid dan keton, asam karboksilat, serta amina.

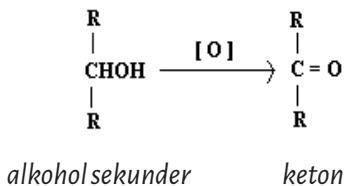
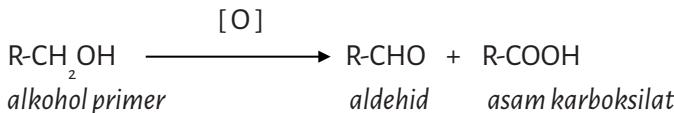
a. Alkohol

Senyawa alkohol mempunyai dua sifat sekaligus, yaitu bersifat polar dan nonpolar. Alkohol bersifat polar karena mempunyai gugus hidroksil (-OH), dan bila ditinjau dari gugus alkilnya, maka alkohol bersifat nonpolar. Beberapa senyawa alkohol yang penting dalam bahan pangan antara lain: gula, lipida tertentu, dan asam amino. Dalam peristiwa biokimia, alkohol dapat mengalami beberapa reaksi kimia, antara lain oksidasi, pengesteran, dan pengeteran.



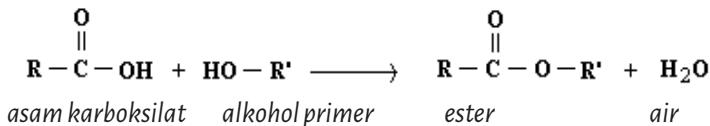
1. Oksidasi

Oksidasi terjadi bila zat pengoksidasi kuat. Alkohol primer akan teroksidasi menjadi aldehid dan asam. Alkohol sekunder akan teroksidasi menjadi keton. Alkohol tersier tidak dapat teroksidasi.



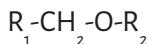
2. Pengesteran

Ester terbentuk apabila air dikeluarkan dari rekasi antara alkohol primer / alkohol sekunder / alkohol tersier dengan asam organik / asam anorganik.



3. Pengetaran

Eter merupakan derivat alkohol, dimana hidrogen dari gugus -OH diganti oleh gugus alkil (-R). Ikatan eter jarang ditemukan dalam jaringan hidup.

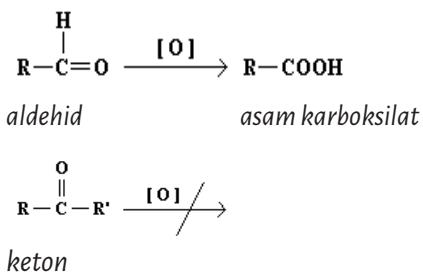


b. Aldehid dan Keton

Gugus karbonil ($>\text{C}=\text{O}$) dalam aldehid dan keton mempunyai sifat reduksi yang kuat. Aldehid mempunyai satu gugus alkil (RCOH) dan keton mempunyai dua gugus alkil (RCOR') yang terikat pada karbon bergugus karbonil. Contohnya gula merupakan alkohol polihidrat, baik dalam bentuk aldehid maupun keton. Reaksi aldehid dan keton yang penting antara lain oksidasi, reduksi, pembentukan hemiasetal atau asetal, dan kondensasi.

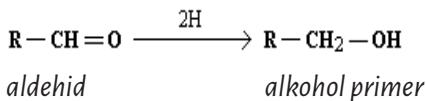
1. Oksidasi

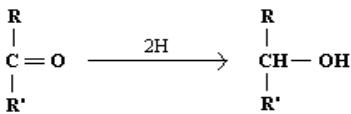
Aldehid teroksidasi menjadi asam karboksilat yang bersangkutan. Keton tidak dapat teroksidasi atau melepaskan hidrogennya tanpa merusak ikatan C-C nya, karena keton mempunyai struktur seperti alkohol tersier.



2. Reduksi

Aldehid tereduksi menghasilkan alkohol primer yang sesuai. Keton tereduksi menghasilkan alkohol sekunder yang sesuai.

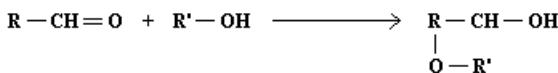




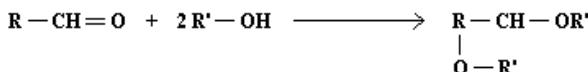
keton *alkohol sekunder*

3. Pembentukan Hemiasetal atau Asetal

Dalam kondisi asam, aldehid dapat bergabung dengan satu atau dua hidroksi (-OH) dari alkohol dan masing-masing membentuk hemiasetal atau asetal.



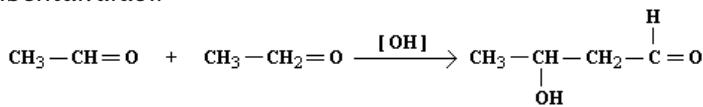
aldehid *alkohol* *hemiasetal*



aldehid *2 alkohol* *asetal*

4. Kondensasi

Pada kondisi alkali, aldehid dan beberapa keton mengalami kondensasi antara gugus karbonil dan atom-atom karbon alfa membentuk aldol.



aldehid *aldehid* *aldol*

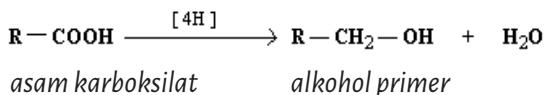
c. Asam Karboksilat

Asam karboksilat mempunyai gugus karbonil ($>\text{C}=\text{O}$) dan gugus hidroksil (-OH) pada atom karbon yang sama.

Beberapa reaksi yang penting antara lain reduksi, pengesteran (tioester), pembentukan anhidrida asam, pembentukan garam, pembentukan amida.

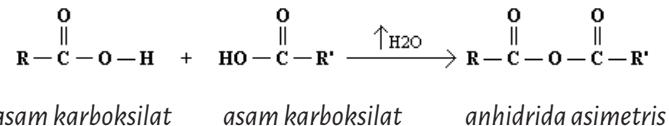
1. Reduksi

Reduksi asam karboksilat (askorbat) menghasilkan alkohol primer yang sesuai.



2. Pembentukan Anhidrida Asam

Molekul air dikeluarkan di antara dua molekul asam, maka akan terbentuk anhidrida asimetris (bila kedua asamnya sama) atau anhidrida campuran (bila kedua asamnya berbeda).



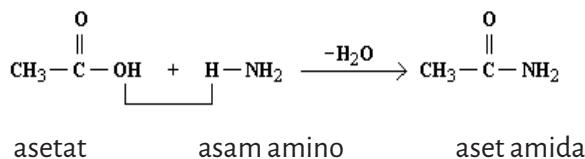
3. Pembentukan Garam

Asam karboksilat bereaksi secara stoikiometri (ekivalen demi ekivalen) dengan basa (Na atau K) membentuk garam-garam dari Na atau K.

4. Pembentukan Amida

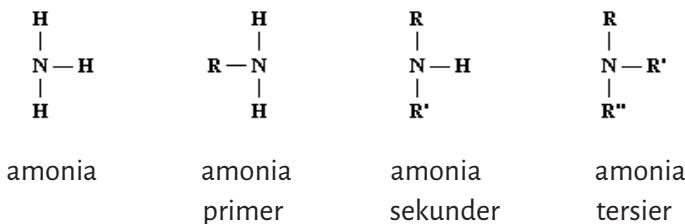
Pengeluaran molekul air antara asam karboksilat dan amonia atau amina membentuk amida. Amida yang penting adalah peptida yang dibentuk dari gugus

karboksil suatu asam amino dengan gugus amino dari asam amino lainnya.



d. Amina

Amina merupakan derivat alkil dari amonia. Amina berupa gas atau cairan yang mudah menguap dengan bau yang menyerupai amonia tetapi lebih amis.



BAB II

AIR DAN LARUTAN

2.1. AIR

Air merupakan komponen penting bagi kehidupan, baik bagi hewan maupun tumbuhan-tumbuhan. Dalam bahan pangan, air berpengaruh pada kenampakan, tekstur, rasa, menentukan kesegaran, dan daya tahan tubuh. Kandungan air berbagai bahan makanan tidak sama, sehingga kaitannya dengan sifat-sifat tersebut juga berbeda. Di dalam sel kebanyakan senyawa dan reaksi biokimia berada dalam lingkungan air. Air penting dalam reaksi biokimia dan menentukan sifat-sifat makromolekuler bahan pangan, misalnya protein. Dalam kehidupan, air berperan sebagai pembawa zat pangan, media reaksi dan sebagainya.

Dalam bahan pangan, baik hewani maupun nabati banyak mengandung air, kecuali beberapa bahan yang dibuat kristal yang hanya mengandung sedikit air, misalnya gula dan garam, dimana airnya hanya ter-absorb-si pada permukaan kristal. Pada sayuran hijau mengandung 90% air, bahkan lebih. Di dalam tanaman dan hewan, air terdapat di antara sel sebagai cairan interseluler dan air sel yang berada di dalam sel.

Air di dalam bahan pangan terdapat dalam berbagai bentuk, antara lain:

1. Sebagai air bebas yang terlarut atau terdispersi
contoh: cairan sitoplasma, cairan interseluler, cairan dalam jaringan.
2. Sebagai hidrat
contoh: dalam pati, protein, dan senyawa-senyawa garam organik.
3. Sebagai air yang terimbibisi dalam sel
contoh: pada bahan pangan berdaya serap air tinggi, kemudian terjadi swelling misalnya agar-agar.
4. Terabsorbsi pada permukaan zat padat
contoh: pada permukaan partikel padat atau kristal.

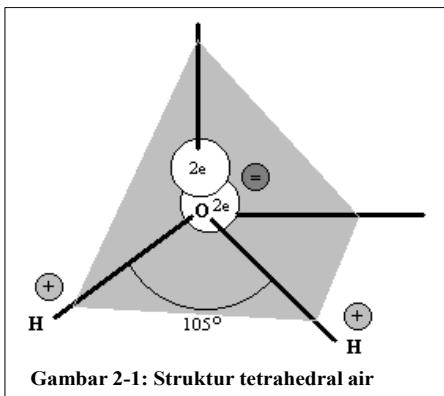
Air mempunyai karakteristik yang unik, karena mampu berada dalam berbagai bentuk. Molekul-molekul air dapat berada dalam bentuk kristal atau es, dalam bentuk cair atau air, dan dalam bentuk gas, yaitu berupa uap air.

2.1.1. STRUKTUR MOLEKUL AIR

Air murni tersusun oleh bagian terbesar berupa $H_2^{16}O$ dan sebagian kecil antara lain $H_2^{17}O$ dan $H_2^{18}O$. Tampak disini bahwa oksigen yang terikat adalah merupakan isotop. Untuk selanjutnya yang dimaksud air murni dalam pembahasan ini dirumuskan sebagai H_2O .

Molekul air mengandung dua atom H yang berikatan dengan satu atom O dan merupakan molekul nonlinier. Atom-atom hidrogen dalam molekul air berikatan dengan oksigen melalui

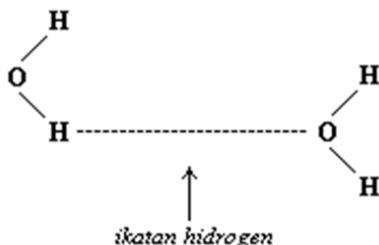
pasangan elektron-elektron secara kovalen. struktur tiga dimensi dari molekul air mirip dengan tetrahedral, struktur ini dikenal sebagai tetrahedron yang mempunyai sudut lebih kecil daripada tetrahedral. Pada struktur tiga dimensi ini, oksigen berada di pusatnya, sedang hidrogen berada pada dua sudutnya. Antara kedua atom H tersebut membentuk sudut 105° , sedangkan sudut tetrahedral sebenarnya adalah $109,5^\circ$. Oleh karena itu, tetrahedral pada air agak miring atau condong, akibatnya elektron-elektron dalam molekul air tidak tersebar merata. Pada sisi O yang berhadapan dengan H banyak tersebar elektron, sehingga pada O akan terbentuk muatan negatif setempat. Akibat selanjutnya pada sisi H yang terbuka akan membentuk muatan positif. Sehingga molekul air bersifat dwikutub atau dipole. Untuk lebih jelasnya dapat diperhatikan pada Gambar 2-1.



2.1.2. IKATAN AIR

Adanya sifat dwikutub dari molekul air akan mendorong hubungan antar molekul air sehingga berikatan satu sama lain. Pengikatan antar molekul air melalui jembatan hidrogen. Ikatan hidrogen antar molekul air ini sangat lemah dibandingkan ikatan kovalen antara hidrogen dan oksigen dalam molekul air yang bersangkutan. Meskipun demikian hal tersebut penting, karena

akan memberi sifat kepada air sehingga air dapat mengalir. Ikatan hidrogen antara air dengan senyawa berikut oksigen atau bergugus hidroksil ini akan membentuk hidrat. Ikatan antar molekul air seperti pada Gambar 2-2.



Gambar 2-2: Ikatan dua molekul air

2.1.3. SIFAT AIR

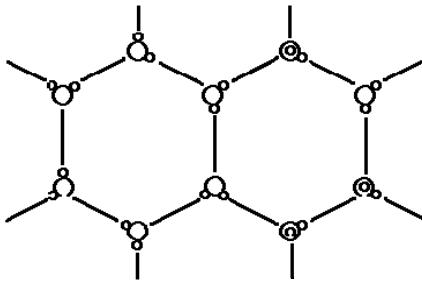
Sifat air dapat dikelompokkan menjadi dua kelompok, yaitu perubahan kimia dan perubahan fisika. Perubahan kimia misalnya hidrolisa sukrosa di dalam perut dan hidrolisa trigliserida di dalam intestine atau usus. Perubahan fisika air antara lain titik cair dan titik didih. Air mempunyai sifat fisik yang unik dibandingkan dengan senyawa lain. Apabila air dibandingkan dengan senyawa lain yang mempunyai berat molekul hampir sama, ternyata air mempunyai titik cair paling tinggi, yaitu 0°C dan titik didih juga paling tinggi, yaitu 100°C , sehingga kisaran suhunya paling panjang, yaitu $0^{\circ}\text{C} - 100^{\circ}\text{C}$, akibatnya air akan berada pada fase cair dalam berbagai macam suhu. Sebagai perbandingan, untuk beberapa jenis senyawa yang mempunyai berat molekul hampir sama dengan air tersebut disajikan pada Tabel 2-1.

Tabel 2-1:
Sifat Fisik air dan senyawa lain berberat molekul rendah

Substansi	Rumus	Berat Molekul	Titik Cair (°C)	Titik Didih (°C)
Metana	CH_4	16	-184	-161
Ammonia	NH_3	17	-78	-33
Air	H_2O	18	0	+100
Hidrogen fluorida	HF	20	-83	+20
Hidrogen sulfida	H_2S	34	-86	-61
Hidrogen klorida	HCl	36	-115	-85
Oksigen	O_2	36		-183
Nitrogen	N_2	28		-196

Pada suhu tertentu terjadi penyimpangan yang disebut anomali dari sifat fisika air. Anomali tersebut adalah apabila suhu air diturunkan sampai 4°C, maka air akan melepaskan panasnya. Akibatnya gerakan molekul air makin lambat dan volumenya semakin kecil. Bila suhu diturunkan dari 4°C sampai 0°C, panas dilepaskan lagi sehingga air menjadi es. Setelah suhunya mencapai 0°C akan terjadi kristal dan saat ini volumenya mendadak mengembang kurang lebih 110%-nya.

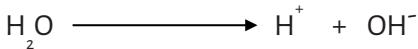
Mengembangnya volume ini karena antar molekul air tersusun dalam bentuk heksagonal simetris, sehingga terbentuk ruangan-ruangan dalam kristal es berupa saluran-saluran dalam jumlah sangat banyak. Oleh karena itu, volumenya mengembang. Gambar bentuk ikatan antar molekul air dalam kristal es seperti disajikan pada Gambar 2-3.



Gambar 2-3: Ikatan antar molekul air dalam es

2.1.4. DISOSIASI AIR

Konstanta disosiasi adalah kecenderungan asam dan basa lemah untuk berionisasi. Ionisasi air akan menghasilkan ion H^+ dan ion OH^- .



Ion yang terbentuk akan segera bergabung kembali membentuk molekul dan sebaliknya. Artinya suatu saat ia (hidrogen atau oksigen) adalah sebagai ion dan di saat lain ia (hidrogen atau oksigen) sebagai bagian molekul. Kemungkinan atau peluang hidrogen sebagai ion adalah $1,8 \times 10^{-9}$ atau 1,8 perbilliun kejadian. Sehingga kemungkinan hidrogen sebagai ion sangat kecil sekali. Oleh karena itu, hidrogen hampir selalu berada sebagai bagian dari molekul. Artinya pada setiap saat terdapat satu ion hidrogen dan satu ion hidroksil dalam $1,8 \times 10^{-9}$ molekul air. Kecenderungan air untuk berdisosiasi dirumuskan sebagai berikut.

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

Keterangan:

- $[H^+]$ = konsentrasi ion H^+ aktif
 $[OH^-]$ = konsentrasi ion OH^- aktif
 $[H_2O]$ = konsentrasi molekul H_2O yang tidak berdisosiasi
 K = konstanta disosiasi ($= K_{dis}$)

Untuk menghitung konstanta disosiasi air (1 liter air) sebagai berikut:

$$\begin{aligned}\text{Berat 1 liter air} &= \text{Volume (ml)} \times \text{Berat Jenis} \\ &= (1.000 \times 1) \text{ gram} \\ &= 1.000 \text{ gram}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Konsentrasi 1 liter air} &= \text{Berat 1 liter air (gram)} : \text{Berat Molekul air} \\ &= (1.000 : 18) \text{ molar} \\ &= 55,56 \text{ M}\end{aligned}$$

Konsentrasi H dalam 1 liter air, adalah:

$$\begin{aligned}&= \text{Konstanta disosiasi } H^+ \times \text{Konsentrasi 1 liter air} \\ &= (1,8 \times 10^{-9}) \times 55,56 \text{ molar} \\ &\gg 100 \times 10^{-9} \text{ molar} \\ &= 10^{-7} \text{ M}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Konsentrasi } OH^- &= \text{Konsentrasi } H^+ \\ &= 10^{-7} \text{ M}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}K &= \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} \\ &= (10^{-7} \times 10^{-7}) / 55,56 \text{ molar} \\ &= 10^{-14} / 55,56 \text{ molar} \\ &= 0,018 \times 10^{-14} \text{ molar} \\ &= 1,8 \times 10^{-16} \text{ M}\end{aligned}$$

Pengukuran ionisasi untuk air digunakan konstanta K_w (*ionization constant of water*), yang dijabarkan dari rumus K di atas sebagai berikut.

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

$$K \times [H_2O] = [H^+][OH^-]$$

dimana $K \times [H_2O]$ disebut K_w jadi:

$$K_w = K \times [H_2O]$$

$$= (1,8 \times 10^{-16} M) \times 55,56 M$$

$$= 100 \times 10^{-16} M^2$$

$$= 10^{-14} M^2$$

dan juga :

$$K_w = [H^+][OH^-]$$

$$= 10^{-14}$$

Nilai K_w pada berbagai suhu disajikan pada Tabel 3-2. Untuk menentukan titik netral atau pH netral digunakan basis suhu 22°C dimana nilai $K_w = 1,01 \times 10^{-14}$ dan konsentrasi ion H^+ atau OH^- adalah $1,00 \times 10^{-7}$.

Tabel 2-2: Nilai K_w pada berbagai suhu

Suhu (°C)	K_w	$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w}$
0	$0,05 \times 10^{-14}$	$0,22 \times 10^{-7}$
2	$0,16 \times 10^{-14}$	$0,40 \times 10^{-7}$
16	$0,63 \times 10^{-14}$	$0,79 \times 10^{-7}$
20	$0,86 \times 10^{-14}$	$0,93 \times 10^{-7}$
22	$1,01 \times 10^{-14}$	$1,00 \times 10^{-7}$
25	$1,27 \times 10^{-14}$	$1,13 \times 10^{-7}$
37	$3,13 \times 10^{-14}$	$1,77 \times 10^{-7}$
40	$3,80 \times 10^{-14}$	$1,95 \times 10^{-7}$
75	$16,90 \times 10^{-14}$	$4,11 \times 10^{-7}$
100	$48,00 \times 10^{-14}$	$6,93 \times 10^{-7}$

Rumus tersebut akan berguna pada perhitungan nilai pH dari larutan asam dan basa dalam air. Hal ini akan digunakan dalam pembahasan tentang sifat kimia larutan.

2.2. LARUTAN

Larutan adalah campuran homogen yang terdiri dari dua substansi atau lebih dimana bagian terlarutnya berupa ion atau molekul. Larutan terdiri dari *solvent* atau zat pelarut dan *solute* atau zat terlarut. Pada umumnya bagian larutan yang berjumlah banyak disebut pelarut dan yang berjumlah sedikit disebut terlarut. Baik solvent maupun solute dapat berbentuk padat, cair, dan gas. Beberapa contoh larutan beserta solvent dan solute penyusunnya disajikan dalam Tabel 3-3.

Tabel 2-3: Berbagai tipe larutan

Solute	Solvent	Contoh
gas	gas	udara (N_2 , H_2 , O_2 , dst.)
gas	cair	soft drink (CO_2 dalam air)
gas	padat	H_2 dalam platina
cair	cair	larutan cuka
cair	padat	Hg dalam emas
padat	cair	larutan gula
padat	padat	kuningan (Zn dalam Cu)

2.2.1.]JENIS LARUTAN

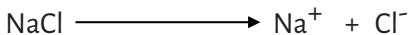
Seperti dijelaskan di atas bahwa solute dapat berbentuk ion atau molekul. Berdasarkan **bentuk**-nya, maka larutan dibedakan menjadi *larutan ionik* dan *larutan molekuler*.



a. LARUTAN IONIK

Larutan ionik terbentuk apabila solute terdispersi ke dalam solvent dalam bentuk ion.

Misalnya larutan NaCl larut dalam air.



Molekul-molekul air dapat memperkecil daya tarik menarik antara Na^+ dan Cl^- . Ion-ion tersebut kemudian terhidrasi, selanjutnya diungsikan oleh molekul-molekul air, sehingga NaCl larut dalam air atau garam larut dalam air.

b. LARUTAN MOLEKULER

Larutan molekuler terbentuk apabila solute terdispersi (tersebar) ke dalam solvent dalam bentuk molekul. Misalnya gula larut dalam air. Pada permukaan kristal gula terdapat gugus polar molekul gula. Kemudian gugus polar ini bergabung dengan molekul air melalui jembatan hidrogen. Peristiwa ini berlangsung terus sehingga seluruh permukaan molekul gula terselubungi air dan masing- masing molekul gula memisahkan diri dari kristal. Akibatnya gula larut dalam air.

Peningkatan suhu akan meningkatkan kelarutan gula, karena naiknya suhu menyebabkan ikatan antara molekul air melemah sehingga air mempunyai energi lebih tinggi. Peningkatan energi yang dimiliki air tersebut akan mempermudah untuk dapat mengatur daya tarik menarik antar molekul gula dalam kristal. Sehingga daya larut gula meningkat.

Berdasarkan **ukuran** dari bahan terlarutnya, maka larutan dapat dibedakan menjadi: *larutan, koloid, dan suspensi*.

a. LARUTAN

Partikel-partikel terdispersi yang ukurannya kurang dari 1 mm akan membentuk larutan. Kelarutan suatu bahan akan menurun apabila terjadi agregasi antar molekul-molekul atau ion-ion dalam larutan. Adanya agregasi akan memperbesar ukuran partikel, hingga pada ukuran tertentu (>1 mm) partikel tersebut tidak melarut lagi. Contoh kejadian ini misalnya pada denaturasi protein oleh panas pada protein terlarut. Proses agregasi ini disebut proses *kondensasi*. Sebaliknya partikel yang besar dapat dipecah menjadi partikel lebih kecil melalui cara mekanis, elektronis, atau kimiawi. Misalnya koagulasi albumin telur melalui perlakuan kimiawi dengan penambahan pepsin pada putih telur akan membentuk larutan koloid, peristiwa ini disebut *peptisasi*. Hubungan ketiga jenis larutan ini dapat dibagangkan seperti Gambar 2-4.

Gambar 2-4: Hubungan antara suspensi, koloid, dan suspensi



b. KOLOID (LARUTAN KOLOID)

Koloid terbentuk apabila suatu partikel tidak cukup kecil untuk larut dalam air, tetapi juga tidak cukup besar untuk dapat mengendap, maka akan membentuk suatu dispersi koloid atau

larutan koloid atau koloid. Contoh koloid misalnya protein, gelatin, susu yang menggumpal (hal ini terjadi karena kasein tidak stabil).

c. SUSPENSI

Suspensi terbentuk bila suatu partikel tidak cukup kecil untuk larut dalam air atau partikelnya berupa senyawa kompleks sehingga tidak dapat membentuk koloid, maka akan membentuk suatu suspensi. Contoh suspensi antara lain pati dalam air dingin.

2.2.2. KONSENTRASI

Konsentrasi dapat diekspresikan dalam berbagai bentuk antara lain:

a. MOLAR (M)

Molar adalah banyaknya grammolekul zat yang terlarut dalam satu liter larutan. Molar atau disingkat M atau gramol atau gmol adalah satuan konsentrasi, dimana $1\text{ M} = 6,023 \times 10^{23}$ partikel, besaran tersebut merupakan bilangan Avogadro.

Jadi:

$$\begin{aligned}\text{ }x\text{ M} &= \text{ }x\text{ gramol zat / liter larutan} \\ &= \text{ }x\text{ (gram zat / BM zat) / liter larutan} \\ &= \text{ }x\text{ }6,023 \times 10^{23} \text{ partikel / liter} \\ &= \text{ }x\text{ gramekivalen } x n \text{ zat / liter larutan}\end{aligned}$$

gramol	$= \text{gram zat / BM zat}$
1 gramol	$= 6,023 \times 10^{23} \text{ partikel}$
gramol	$= \text{gramekivalen zat} \times \text{ion valensizat}$
n	$= \text{valensizat}$

b. MOLAL (m)

Molal adalah banyaknya gramol zat yang terlarut dalam 1.000 gram pelarut.

Jadi:

$$\begin{aligned} \mathbf{x} \text{ m} &= \mathbf{x} \text{ gramol zat / 1.000 gram pelarut} \\ &= \mathbf{x} (\text{gram zat / BM zat}) / 1.000 \text{ gram pelarut} \\ &= \mathbf{x} (6,023 \times 10^{23} \text{ partikel}) / 1.000 \text{ gram pelarut} \\ &= \mathbf{x} \text{ grek } \times n \text{ zat / 1.000 gram pelarut} \end{aligned}$$

c. PERSEN BERAT (% BERAT)

Per센 berat adalah banyaknya gram zat yang terlarut dalam 100 gram larutan (*w/w dry basis*).

Jadi:

$$\mathbf{x} \% \text{ berat} = \mathbf{x} \text{ gram zat / 100 gram pelarut}$$

d. PERSEN VOLUME (%VOLUME)

Per센 volume adalah banyaknya gram zat yang terlarut dalam 100 mililiter larutan.

Jadi:

$$\mathbf{x} \% \text{ vol.} = \mathbf{x} \text{ gram zat / 100 mililiter pelarut}$$

e. NORMALITAS (N)

Normalitas adalah banyaknya gramekivalen zat yang terlarut dalam satu liter larutan.

Jadi:

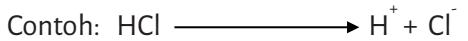
$$\begin{aligned} \text{z N} &= \text{z gramekivalen / liter larutan} \\ &= \text{z} \times (\text{gramol / valensi}) / \text{liter larutan} \\ &= \text{z} \times 1,008 \text{ gram H}^+ / \text{liter larutan (asam atau reduktor)} \\ &= \text{z} \times 17,008 \text{ gram OH}^- / \text{liter larutan (basa)} \\ &= \text{z} \times 8,000 \text{ gram O}^2 / \text{liter larutan (oksidator)} \\ &= \text{z} \times 6,023 \times 10^{23} \text{ elektron / liter larutan (reduktor)} \end{aligned}$$

2.2.3. SIFAT KIMIA LARUTAN

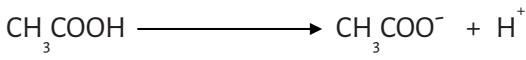
a. ASAM DAN BASA

Asiditas dan alkalinitas kaitannya dengan bahan pangan sangat penting, karena warna, tekstur, dan daya simpan bahan pangan sangat peka terhadap perubahan konsentrasi ion hidrogen. Terjadinya perubahan konsentrasi ion hidrogen berarti terjadi perubahan keasaman atau kebasaan, dengan kata lain terjadi perubahan pH.

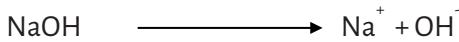
Menurut *Bronsted* dan *Bjerrum*, yang dimaksud **asam** adalah zat yang menghasilkan proton, dan **basa** adalah zat yang menerima proton. Sedang menurut *Lewis*, yang dimaksud **asam** adalah zat yang menerima elektron, dan **basa** adalah zat yang menghasilkan elektron. *Konsep lain* kaitannya dengan pH, yang dimaksud **asam** adalah zat yang menghasilkan ion H^+ di dalam larutan, sedangkan **basa** adalah zat yang menghasilkan ion OH^- di dalam larutan.



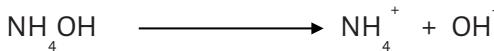
(*asam kuat, terdisosiasi sempurna*)



(asam lemah, terdisosiasi 1,3%)

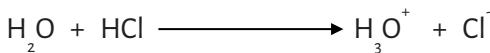


(basa kuat)

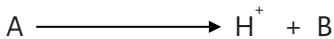


(basa lemah)

Perlu diketahui bahwa pada umumnya H^+ yang dihasilkan tidak terdapat dalam keadaan bebas, tetapi berada dalam keadaan terhidrat, misalnya:



Pada contoh di atas H^+ yang dihasilkan terhidrat membentuk ion H_3O^- atau ion hidronium. Menurut Bronsted, asam adalah zat yang melepaskan proton, dan basa adalah zat yang mengambil proton. Kalau diperhatikan reaksi asam A berikut ini:



Maka dalam hal ini, B adalah basa karena mengambil proton. Pasangan asam A dan basa B ini disebut pasangan asam-basa konyugasi, yaitu satu melepas ion H^+ dan lainnya mengambil ion H^+ .

b. DERAJAT KEASAMAN DAN KEBASAAN

1). DERAJAT KEASAMAN

Derasat keasaman ditunjukkan oleh banyaknya ion H^+ yang terdapat dalam larutan atau besarnya konsentrasi H^+

dalam larutan. Derajat keasaman dinyatakan dengan pH yang didefinisikan sebagai *logaritma negatif dari konsentrasi ion hidrogen*.

$$\text{Rumus: } \text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

Bahan yang asam banyak mengandung H^+ , karena bahan asam adalah penghasil ion H^+ . Akibatnya, bahan asam mempunyai pH rendah kurang dari 7 karena $[\text{H}^+] > 10^{-7}$. Ingat bahwa pH netral mempunyai konsentrasi ion $\text{H}^+ = 10^{-7}$. hal ini telah dibahas dalam pokok bahasan disosiasi air.

Contoh:

- 1). Berapa pH larutan yang mempunyai konsentrasi ion hidrogen $= 3,2 \times 10^{-4}$ molar ?

Penyelesaian:

$$\begin{aligned}\text{pH} &= -\log [\text{H}^+] \\ &= -(\log 3,2 + \log 10^{-4}) \\ &= -0,5 + 4 \\ &= 3,5\end{aligned}$$

- 2). Berapa pH larutan campuran yang terdiri dari larutan-larutan yang mempunyai pH=4 dan pH=5

Penyelesaian:

$$\begin{aligned}\text{larutan pH} &= 4, \text{artinya } [\text{H}^+] = 10^{-4} = 10 \times 10^{-5} \\ \text{larutan pH} &= 5, \text{artinya } [\text{H}^+] = 10^{-5} = 1 \times 10^{-5} \\ [\text{H}^+] \text{ rata-rata} &= \{(10 \times 10^{-5}) + (1 \times 10^{-5})\} / 2 \\ &= \{11 \times 10^{-5}\} / 2 \\ &= 5,5 \times 10^{-5}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{pH campuran} &= -\log (5,5 \times 10^{-5}) \\
 &= -\log 5,5 - \log 10^{-5} \\
 &= -0,740 + 5 \\
 &= 4,26
 \end{aligned}$$

Catatan:

$$\text{pH campuran} \neq \frac{1}{2}(4+5) \neq 4,5$$

2). DERAJAT KEBASAAN

Derajat kebasaan ditunjukkan oleh banyaknya ion OH^- yang terdapat dalam larutan atau besarnya konsentrasi OH^- dalam larutan. Derajat kebasaan dinyatakan dengan pOH yang didefinisikan sebagai *logaritma negatif dari konsentrasi ion hidroksil*.

$$\text{Rumus: } \text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$$

Bahan basa atau alkali konsentrasi OH^- nya tinggi, karena bahan basa adalah penghasil ion OH^- . Akibatnya konsentrasi H^+ rendah, sehingga pH-nya tinggi. Hal ini dapat diperjelas menggunakan rumus $[\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14}$ atau $[\text{H}^+] = 10^{-14} / [\text{OH}]$. Semakin besar $[\text{OH}^-]$ yang tentunya di atas netral artinya $[\text{OH}^-] > 10^{-7}$, sehingga $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ jadi pH basa > 7 .

Contoh:

Berapa pH larutan yang konsentrasi ion hidroksidanya $4,0 \times 10^{-4}$ molar?

Penyelesaian:

$$\begin{aligned}
 K_w &= [\text{H}^+][\text{OH}^-] &= 10^{-14} \\
 -\log [\text{H}^+] + (-\log [\text{OH}^-]) &= -\log 10^{-14} \\
 \text{pH} + \text{pOH} &= 14
 \end{aligned}$$

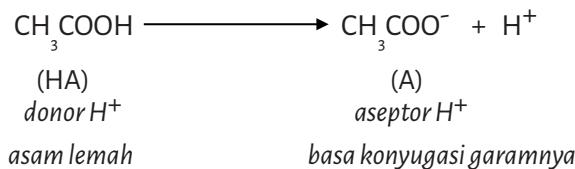


$$\begin{aligned}
 \text{diketahui } [\text{OH}^-] &= 4,0 \times 10^{-4} \\
 \text{maka } \text{pOH} &= -\log(4,0 \times 10^{-4}) \\
 &= -\log 4,0 - \log 10^{-4} \\
 &= -0,60 + 4 \\
 &= 3,4 \\
 \text{karena } \text{pH} + \text{pOH} &= 14 \\
 \text{Jadi: } \text{pH} &= 14 - \text{pOH} \\
 &= 14 - 3,4 \\
 &= 10,6
 \end{aligned}$$

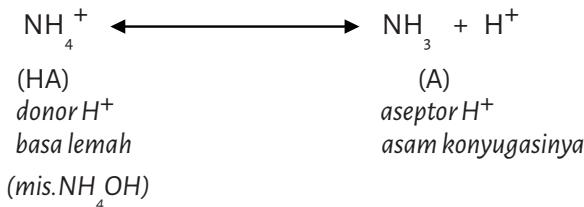
c. BUFFER

Buffer adalah larutan yang apabila kepadanya ditambahkan sejumlah kecil asam atau basa, maka tidak akan mengalami perubahan pH. Buffer merupakan campuran asam lemah dengan garamnya atau basa lemah dengan garamnya.

Contoh: Campuran asam lemah dengan garamnya.



Campuran basa lemah dengan garamnya.



Suatu buffer harus terdapat donor H^+ dan aseptor H^+ secara bersama-sama untuk mempertahankan pH konstan. Sehingga secara matematis dapat dirumuskan sebagai berikut.



$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

$$K_a = [H^+] \times \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$[H^+] = K_a \times \frac{[HA]}{[A^-]}$$

$$-\log [H^+] = \log K_a + \left\{ -\log \frac{[HA]}{[A^-]} \right\}$$

$$= \log K_a - \log \frac{[HA]}{[A^-]}$$

$$= \log K_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$[A^-]$	= konsentrasi garam (grol)
	= grek x valensi
	= volume x N x valensi
$[HA]$	= konsentrasi asam
	= volume x N x valensi

Contoh:

Hitunglah pH buffer suatu larutan buffer yang terdiri dari 50 ml 0,1 N asam asetat (CH_3COOH) dan 50 ml 0,1 N Na-asetat (CH_3COONa), apabila diketahui $K_a = 1,75 \times 10^{-5}$. Berapa pH buffer apabila ke dalam larutan tersebut ditambahkan 1 ml HCl 0,1 N ?

Penyelesaian:

Sebelum ditambah 1 ml HCl 0,1 N.

Rumus:

$$-\log [\text{H}^+] = -\log K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$\begin{aligned}\text{pH} &= -\log (1,75 \times 10^{-5}) + \log \frac{50 \times 0,1 \times 1}{50 \times 0,1 \times 1} \\ &= -\log 1,75 - \log 10^{-5} + \log 1 \\ &= 0,24 + 5 + 0 \\ &= +4,75\end{aligned}$$

$$[\text{A}^-] = \text{konsentrasi } \text{CH}_3\text{COONa}$$

$$= \text{volume} \times \text{N} \times \text{valensi}$$

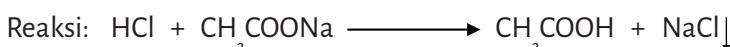
$$= 50 \times 0,1 \times 1$$

$$[\text{HA}] = \text{konsentrasi } \text{CH}_3\text{COOH}$$

$$= \text{volume} \times \text{N} \times \text{valensi}$$

$$= 50 \times 0,1 \times 1$$

Sesudah ditambah 1 ml HCl 0,1 N.



$$1 \text{ ml} \quad (50-1=49) \text{ ml}$$

$$(50+1=51) \text{ ml}$$

$$\text{Rumus: } -\log [H^+] = -\log K_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log (1,75 \times 10^{-5}) + \log \frac{49 \times 0,1 \times 1}{51 \times 0,1 \times 1} \\ &= -\log 1,75 - \log 10^{-5} + \log \frac{49}{51} \\ &= -\log 1,75 - \log 10^{-5} + \log 49 - \log 51 \\ &= -0,24 + 5 + 1,69 - 1,71 \\ &= +4,74 \end{aligned}$$

[A ⁻]	= konsentrasi CH ₃ COONa
	= volume x N x valensi
	= 49 x 0,1 x 1
[HA]	= konsentrasi CH ₃ COOH
	= volume x N x valensi
	= 51 x 0,1 x 1

Dari perhitungan, tampak bahwa interval perubahan pH = 4,76 - 4,74 = 0,002. Perubahan yang sedemikian kecil ini dapat diabaikan, sehingga dapat dianggap pH-nya tetap. []



BAB III

PROTEIN

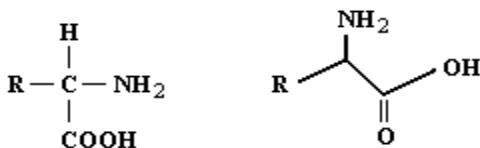
Protein berasal dari bahasa Yunani *proteos* yang artinya utama atau sangat penting. Pada hewan, protein merupakan penyusun otot, kulit, rambut, dan jaringan pengikat. Pada tanaman, protein banyak terdapat dalam kotiledon biji. Ensim dan hormon juga merupakan protein.

Protein mengandung C, H, O, N beberapa mengandung S, P, dan kadang-kadang Zn, Fe, Cu. Kadarnya bervariasi, dengan komposisi rata-rata: N (16%), H (7%), C (50%), O (22%), S (0,5-5%). Protein disusun terutama oleh asam-asam amino. Apabila protein dihidrolisa oleh asam kuat atau basa kuat atau dengan pertolongan ensim tertentu dapat terdekomposisi sempurna menjadi komponen-komponen penyusunnya. Protein merupakan polipeptida, selain mengandung asam amino juga banyak mengandung bahan bukan asam amino seperti heme, derivat vitamin, lipida, dan karbohidrat. Protein yang mengandung senyawa lain selain asam amino disebut protein kompleks, sedangkan protein yang hanya mengandung asam amino saja disebut protein sederhana.

Sel hidup menghasilkan berbagai macam makromolekul seperti protein, asam nukleat, dan polisakarida. Senyawa makromolekul tersebut berfungsi sebagai komponen struktural, biokatalisator, hormon, reseptor, dan sebagai tempat menyimpan informasi genetik. Protein makromolekuler merupakan biopolimer yang dibentuk dari unit monomer. Unit monomer protein berupa asam amino.

3.1. ASAM AMINO

Asam amino mempunyai dua gugus fungsional, yaitu gugus asam amino dan gugus asam karboksilat. Pada asam α -amino kedua gugus fungsional tersebut terikat pada atom C- α yang sama, seperti diperlihatkan pada Gambar 3-1. Protein pada umumnya disusun oleh asam α -amino.



Gambar 3-1: Struktur asam α -amino

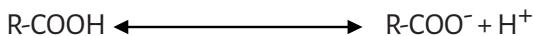
Dari gambar di atas tampak bahwa asam α -amino disusun oleh empat gugus yang berbeda-beda yang terikat pada C- α kecuali glisin karena pada glisin gugus R adalah berupa atom H. Gugus-gugus penyusun asam amino tersebut adalah R, NH₂, COOH, atom H. Keempat gugus yang terikat pada C- α itu berbeda-beda menyebabkan asam amino mempunyai aktifitas optik. Hampir semua asam amino bersifat L (*levorotatori*), meskipun ditemukan pula beberapa asam amino yang bersifat D (*dextrorotatori*) pada pH = 7,0.

SIFAT ASAM-BASA ASAM AMINO

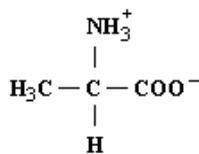
Pada setiap asam amino terdapat gugus amino sebagai akseptor proton dan gugus karboksilat sebagai donor proton. Dalam larutan, gugus amino berada dalam dua bentuk, yaitu satu dalam bentuk bermuatan dan lainnya dalam bentuk tidak bermuatan, yang keduanya terdapat dalam keseimbangan protonik.



Sedangkan gugus karboksilat dalam kesetimbangan sebagai berikut.



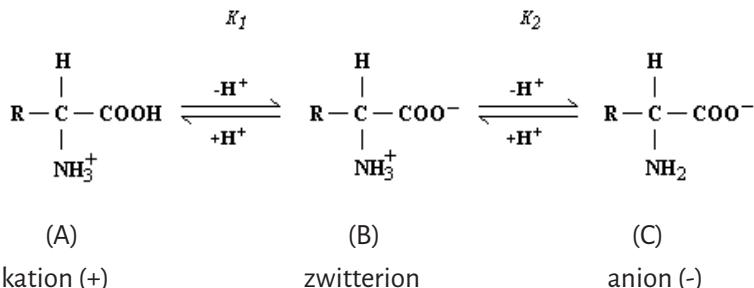
Dalam kesetimbangan di atas tergambaran bahwa RNH_3^+ dan RCOOH merupakan donor proton atau asam. Sedangkan RNH_2 dan RCOO^- merupakan akseptor proton atau basa konyugasinya dari asam yang bersangkutan atau yang sesuai. Hal ini memberikan ciri yang khas untuk asam amino, yaitu bersifat amfoter. Artinya asam amino dapat bertindak sebagai asam atau basa. Sebenarnya asam amino terdapat dalam *zwitterion*.



Gambar 3-2: Zwitterion Alanin

Dalam larutan encer, asam amino dalam kesetimbangan dinamis antara kation, anion, dan zwitterion. Kesetimbangan dinamis tersebut adalah seperti Gambar 3-3 berikut ini.





Muatan bersih asam amino tergantung pada pH atau konsentrasi proton larutan sekitarnya. Apabila suatu asam amino yang berada pH tertentu mempunyai muatan bersih seimbang, artinya jumlah aljabarnya sama dengan nol, maka ia dalam bentuk zwitter ion dan pH-nya disebut pH isoelektris disingkat pH_i. Pada pH terjadinya isoelektris disebut titik isoelektris. Dalam medium yang mempunyai pH di bawah pH_i, maka yang dominan adalah bentuk kation atau bermuatan positif. Sebaliknya, pada pH medium di atas pH_i, maka yang dominan adalah anion atau bermuatan negatif. Pada titik isoelektris, kelarutan asam amino di dalam medium pelarut sangat kecil bahkan tidak bergerak. Sifat ini kemudian digunakan sebagai dasar untuk identifikasi atau pemisahan asam-asam amino.

pH isoelektris merupakan pertengahan antara kedua nilai pK dari kedua jenis isoelektrisnya. Untuk menghitung pH isoelektris menggunakan rumus sebagai berikut.

$$\text{pH}_i = \frac{1}{2} (\text{pK}_1 + \text{pK}_2)$$

Contoh: Dari titrasi asam amino glisin diketahui pK₁ (RCOOH) = 2,35 dan pK₂ (RNH₃⁺) = 9,78.

Maka titik isoelektrisnya adalah:

$$\begin{aligned} \text{pI} &= \text{pHi} = \frac{1}{2} (\text{pK}_1 + \text{pK}_2) \\ &= \frac{1}{2} (2,35 + 9,78) \\ &= 6,065 \end{aligned}$$

Asam amino penyusun protein dengan beberapa sifat fisika dan sifat kimianya disajikan dalam Tabel 4-1. Asam-asam amino merupakan zat padat yang terdiri atas kristal bertitik lebur tinggi. Asam amino tidak larut dalam pelarut nonpolar seperti benzena, heksana, eter dan sebagainya; tetapi larut dalam pelarut polar misalnya pada larutan air atau etanol.

Untuk asam amino yang mengandung lebih dari dua gugus yang dapat berdisosiasi, maka perlu diperhatikan struktur ionnya, perhatikan Tabel 4-1 kolom rumus bangun. Dalam hal ini kita perhatikan rantai samping yang dimilikinya, apakah asam atau basa. Apabila mempunyai rantai samping asam maka pHi berada pada daerah asam dan sebaliknya apabila mempunyai rantai samping basa maka pHi berada pada daerah basa.

Tabel 3-1:
Asam-asam amino yang terdapat dalam protein

Tabel 3-1: Asam-asam amino yang terdapat dalam protein.

Nama	Singkatan	Titik lebur atau urai	Kela-rutan dlm air gr/100 ml, pd 25°C	pK ₁	pK ₂	pK ₃	pI = pHi	Rumus Bangun
1	2	3	4	5	6	7	8	9
<i>Rantai samping alifatik</i>								
Glisin	Gly (G)	223	25	2,35	9,78		6,07	$\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$
Alanin	Ala (A)	297	17	2,35	9,78		6,07	$\text{H}_3\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COO}^-$

Valin	Val (V)	315	9	2,29	9,72		6,00	
Leusin	Leu (L)	337	2	2,33	9,74		6,04	
Isoleusin	Ile (I)	284	4	2,32	9,76		6,04	

Rantai samping mengandung gugus hidroksil (OH)

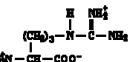
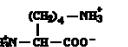
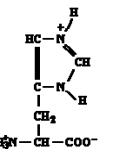
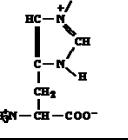
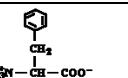
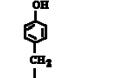
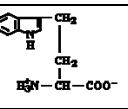
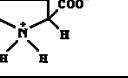
Serin	Ser (S)	228	5	2,21	9,15		5,68	
Treonin	Thr (T)	257	sangat tinggi	2,09	9,01		5,60	
Tirosin	Tyr (Y)	344	0,04	2,20	9,11	10,07	5,66	

Rantai samping mengandung atom belerang (S)

Sistein	Cys (C)		sangat tinggi	1,86	8,35	10,34	5,11	
Metionin	Met (M)	283	3	2,28	9,21		5,74	

Rantai samping mengandung gugus asam atau amida

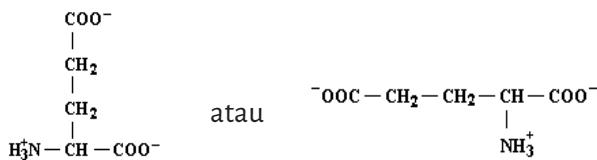
Asam aspartat	Asp (D)	289	0,4	2,10	3,86	9,82	2,98	
Asparagin	Asn (N)	236	2,4	2,02	8,80		5,41	
Asam glutamat	Glu (E)	247	0,7	2,10	4,07	9,47	3,08	
Glutamin	Gln (Q)	186	3,6	2,17	9,13		3,65	

<i>Rantai samping mengandung gugus basa</i>								
Arginin	Arg (R)	230	15	2,01	9,04	12,48	10,76	
Lisin	Lys (K)	255	sangat tinggi	2,18	8,95	10,53	9,74	
Histidin	His (H)	287	0,4	1,77	6,10	9,18	7,64	
<i>Mengandung cincin aromatik</i>								
Histidin	His (H)	287	0,4	1,77	6,10	9,18	7,64	
Fenilalanin	Phe (F)	283	3	2,58	9,24		5,91	
Tyrosin	Tyr (Y)	344	0,04	2,20	9,11	10,07	5,66	
Triptofan	Trp (W)	289	1	2,38	9,39		5,88	
<i>Asam amino</i>								
Prolin	Pro (P)	220	162	2,00	10,60		6,30	

Contoh:

Asam glutamat mempunyai $pK_1 = 2,00$; $pK_2 = 4,07$; $pK_3 = 9,47$ dengan rumus bangun:





Artinya mempunyai rantai samping asam, maka pH berada pada daerah asam:

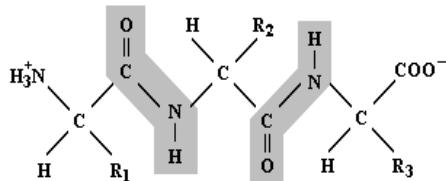
$$\begin{aligned}
 pI = \text{pH}_i &= \frac{1}{2} (\text{pK}_1 + \text{pK}_2) \\
 &= \frac{1}{2} (2,10 + 4,07) \\
 &= 3,08
 \end{aligned}$$

3.2. PEPTIDA

Reaksi terpenting dalam asam amino adalah pembentukan ikatan peptida. Pada prinsipnya pembentukan ikatan peptida adalah penggabungan gugus amino dan gugus karboksil dari dua asam amino dengan membuang satu molekul air.

Unsur asam amino penyusun peptida disebut *residu asam amino*. Suatu peptida yang terdiri dari dua asam amino atau lebih, antar residu asam amino dihubungkan oleh ikatan peptida (-CO-NH-) atau amida. Penamaan peptida didasarkan kepada banyaknya residu, bukan banyaknya ikatan peptida, misalnya peptida yang disusun oleh tiga residu disebut tripeptida. Peptida yang disusun oleh lebih dari sepuluh residu asam amino disebut polipeptida. Suatu jenis polipeptida mempunyai aktivitas fisiologis tertentu dan apabila dilakukan penggantian satu residu atau lebih, maka dapat mengurangi aktivitas fisiologis dari polipeptida tersebut.

Menurut perjanjian, struktur peptida ditulis dengan ketentuan: *residu N-terminal berada di sebelah kiri dan C-terminal berada di sebelah kanan*. Penulisan rumus bangun polipeptida seperti Gambar 4-4 berikut ini.



Gambar 3-4: Struktur polipeptida

Tulang punggungnya berupa rantai zig-zag yang menghubungkan antara gugus-gugus -NH_3^+ , -COO^- , dan C_α . Gugus C_α , CO, dan NH letaknya berselang-seling. R_1 , R_2 , R_3 merupakan gugus rantai samping yang sesuai.

Pada umumnya penulisan polipeptida tidak ditulis secara konvensional seperti di atas, tetapi ditulis dengan menggunakan singkatan kimianya, misalnya:

Glu-Lys-(Ala,Glu,Tyr)-His-Ala

atau ditulis:

E K(A,E,Y) H A

Pada struktur di atas N-terminal berupa Glutamat (Glu atau E) dan C-terminal berupa Alanin (Ala atau A). Antara nama asam amino dengan nama singkatan tiga huruf diberi tanda penghubung (-), sedangkan untuk nama singkatan satu huruf tidak diberi tanda penghubung. Nama-nama yang berada di

antara tanda kurung melambangkan bahwa strukturnya tidak pasti.

3.3. PROTEIN

Protein adalah polipeptida dengan berat molekul tinggi yang terdapat secara alami. Polipeptida yang hanya memiliki asam amino saja disebut **protein sederhana**, sedangkan polipeptida yang mengandung komponen bukan asam amino disebut **protein terkonyugasi**. Senyawa bukan asam mino yang terdapat dalam polipeptida disebut gugus prostetis.

3.3.1. KLASIFIKASI PROTEIN

Untuk mengklasifikasikan protein secara baku banyak mengalami kesulitan karena protein merupakan sistem yang rumit. Klasifikasi berikut ini mengikuti salah satu dari banyak kriteria yang dapat digunakan untuk pengelompokan protein. Berdasarkan **komponen penyusunnya**, protein dikelompokkan menjadi *protein sederhana* dan *protein kompleks*.

a. PROTEIN SEDERHANA

Protein sederhana adalah protein yang apabila dihidrolisa hanya akan menghasilkan asam-asam amino atau derivatnya saja. Berdasarkan **bentuk dan kelarutannya**, maka protein sederhana dikelompokkan menjadi dua, yaitu *protein globular* dan *protein fibrosa*.

1). PROTEIN FIBROSA (*SCLEROPROTEINS*)

Protein fibrosa adalah protein yang mempunyai rasio aksial (perbandingan panjang terhadap lebar) yang mempunyai nilai

lebih besar dari 10. Protein fibrosa mempunyai ciri-ciri, antara lain berbentuk benang atau fibriler, derajat kristalisasinya tinggi atau hampir tidak membentuk kristal dan tidak larut dalam pelarut netral atau larutan garam, di samping itu juga tahan terhadap sebagian besar ensim. Contoh kolagen pada jaringan pengikat dan epidermis, serta keratin pada rambut.

2). PROTEIN GLOBULAR (*SPHEROPROTEINS*)

Protein globular adalah protein yang mempunyai rasio aksial kurang dari 10 dan umumnya lebih dari 3-4. Protein ini berbentuk bola dan ditandai oleh rantai polipeptida yang penuh lipatan-lipatan dan berbelit. Berdasarkan **kelarutannya**, masih dikelompokkan lebih lanjut menjadi:

a). ALBUMIN

Albumin bersifat larut dalam air dan larutan garam. Albumin terkoagulasi oleh panas dan terendapkan oleh ammonium sulfat. Contoh ovalbumin dalam putih telur, laktalbumin dalam susu, albumin dalam serum darah, legumetin dalam kacang-kacangan, dan leucosin dalam gandum.

b). GLOBULIN

Globulin sedikit larut dalam air dan larut dalam larutan garam (dari asam kuat atau basa kuat). Globulin terkoagulasi oleh panas. Contoh myosin dalam otot, laktoglobulin dalam susu, glysin dalam kedelai, arachin dan conarachin dalam kacang tanah, plasma globulin dalam darah, ovoglobulin dalam kuning telur, dan legumetin dalam kacang-kacangan.



c). GLUTELIN

Glutelin tidak larut dalam pelarut netral tetapi larut dalam larutan asam atau basa. Contoh glutelin dalam gandum, dan oryzenin dalam jagung.

d). PROLAMIN

Prolamin bersifat larut dalam etanol (50-80)%. Contoh gliadin dalam gandum, zein dalam jagung, dan hordein dalam barley.

e). HISTONE

Histone larut dalam air, asam/basa encer, dan larutan garam, tetapi tidak larut dalam larutan amonia encer. Contoh histone dalam ikan paus, pankreas dan globin dalam darah.

f). PROTAMIN

Protamin larut dalam etanol (70-80)%, tetapi tidak larut dalam air dan etanol absolut. Protamin bersifat basa kuat, dengan asam akan membentuk garam kuat. Contoh salmin dalam salmon, klupein dalam herring, dan cyprinin dalam karper.

b. PROTEIN KOMPLEKS

Protein kompleks adalah protein apabila dihidrolisa selain menghasilkan asam-asam amino juga senyawa-senyawa bukan asam amino. Senyawa bukan asam amino sebagai gugus prostetis, misalnya lipida, karbohidrat, asam nukleat dan lain-lain. Pemberian nama protein sesuai dengan gugus prostetis yang ada

dalam protein, misalnya fosfoprotein, glikoprotein, lipoprotein, dan nukleoprotein.

Fosfoprotein mempunyai gugus prostetis berupa asam fosfat yang terkait dengan gugus hidroksil pada serine dan threonine melalui ikatan ester, misalnya kasein dan vitelin dalam kuning telur. Glikoprotein dan protein polisakarida mempunyai gugus prostetis berupa karbohidrat. Glikoprotein mempunyai gugus prostetis oligosakarida, sedang protein polisakarida mempunyai gugus prostetis rantai karbohidrat yang mengandung ratusan residu glikosil. Keduanya sebagai komponen struktural utama pada hewan, misalnya dalam jaringan pengikat tendomucin pada tendon, mucin (muco protein) pada kelenjar mukosa atau kelenjar air liur. Lipoprotein mengandung gugus prostetis berupa lipida terutama lesein dan kolesterol, misalnya lipoprotein dalam serum darah, kuning telur, susu dan sebagainya. Kromoprotein mengandung gugus prostetis berupa metaloporfirin seperti klorofil atau hemin dalam hemoglobin, termasuk juga ensim-ensim peroksidase, katalase, sitikrom dan myoglobin pada otot daging. Nukleoprotein dengan gugus prostetis asam nukleat yang berikatan dalam bentuk garam dengan protein.

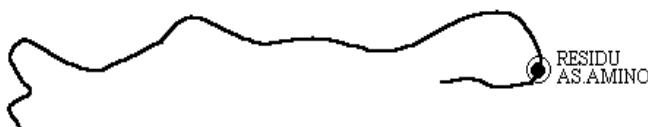
3.3.2. STRUKTUR PROTEIN

Struktur protein dikelompokkan menjadi empat, yaitu: *primer*, *sekunder*, *tersier*, dan *kuarterner*. Berdasarkan **konformasi dan pisisinya dalam molekul**, maka struktur protein dikelompokkan menjadi *sekunder*, *tersier*, dan *kuarterner*. Konformasi adalah susunan ruang atom-atom atau gugus-gugus rantai polipeptida, sedangkan yang dimaksud pisisinya

yaitu dalam kaitannya dengan hubungan masing-masing dalam molekul protein.

a. STRUKTUR PRIMER

Struktur primer merupakan protein rantai lurus tidak bercabang yang berikatan melalui peptida secara kovalen. Karena protein struktur primer disusun oleh protein rantai lurus, maka akan diperoleh protein berbentuk sangat panjang dan pipih. Protein struktur primer jarang sekali dijumpai di alam. Protein struktur primer seperti diilustrasikan pada Gambar 3-5.



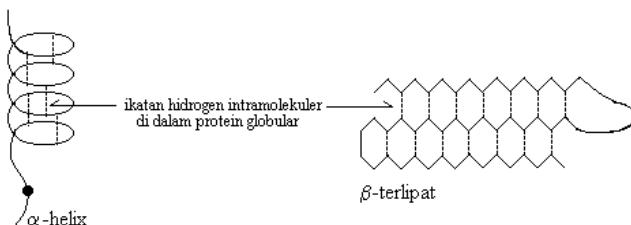
Gambar 3-5: Struktur primer

Berat molekul, komposisi asam amino, dan posisi residu asam amino dalam polipeptida penyusun protein sangat berperan dalam protein struktur primer. Pengukuran berat molekul dapat dilakukan dengan berbagai metode, antara lain metode *osmotic pressure*, *light scattering*, *diffusion and viscosity*, *gel filtration*, sedimentasi dengan *ultracentrifuge*, dan komposisi kimiawi. Setiap metode mempunyai kelebihan dan kekurangannya masing-masing. Pengukuran komposisi asam amino dalam protein antara lain dilakukan dengan cara hidrolisa, kromatografi dan reaksi warna, misalnya reaksi ninhidrin. Hidrolisa dapat dilakukan dengan asam misalnya HCl pekat (6N), basa dan ensim. Posisi residu asam amino dapat ditentukan dengan *sequential analysis*.

misalnya dengan menggunakan dinitrofluorobenzene. Senyawa tersebut akan berikatan dengan gugus amino dari asam amino membentuk dinitrophenyl (DNP). Selanjutnya N-terminal amino ini akan diidentifikasi dengan cara hidrolisa, demikian juga untuk C-terminal. Sequemtial analysis dapat juga dilakukan dengan hidrolisa ensimatis.

b. STRUKTUR SEKUNDER

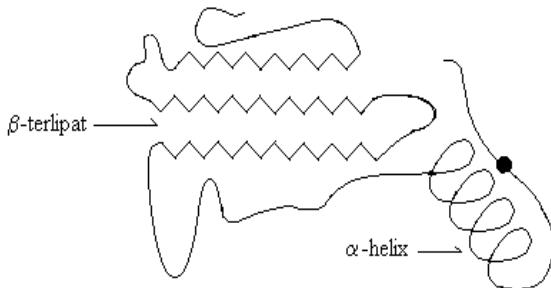
Protein struktur sekunder mempunyai bentuk molekul tiga dimensi dan mempunyai rantai-rantai cabang. Struktur sekunder mempunyai bentuk spiral (α -helix) dan bentuk lipatan (β -lembaran). Bentuk α misalnya terdapat pada wool, kolagen, sedang bentuk β misalnya terdapat pada benang sutera. Struktur sekunder merupakan bentuk berulang struktur primer, baik sebagai bentuk α maupun bentuk β . Pada tempat-tempat tertentu yaitu pada struktur primer yang berdekatan akan terbentuk ikatan silang. Contohnya ribonuklease pankreas sapi berupa rantai tunggal yang terdiri dari 124 residu asam amino membentuk ikatan silang di empat tempat melalui jembatan disulfida dengan N-terminal berupa Lys dan C-terminal berupa Val. Protein struktur sekunder diilustrasikan pada Gambar 3-6.



Gambar 3-6: Struktur sekunder

c. STRUKTUR TERSIER

Struktur tersier dibentuk oleh adanya interaksi antara rantai cabang dari struktur sekunder dengan residu asam amino. Struktur tersier merupakan gabungan dari berbagai interaksi, antara lain interaksi hidrofobik, ikatan disulfida, ikatan hidrogen, dan ikatan ionik. Interaksi hidrofobik mempunyai kemampuan yang besar untuk menstabilkan struktur tersier dari semua protein, misalnya leusin, valin, fenilalanin, metionin. Ikatan disulfida, hanya terdapat pada beberapa protein saja, misalnya sistein. Ikatan hidrogen antar ujung rantai polar, misalnya asam glutamat, asparagin, glutamin. Ikatan ionik atau ikatan garam, misalnya lisin, arginin, asam aspartat, asam glutamat. Protein struktur tersier diilustrasikan pada Gambar 3-7.

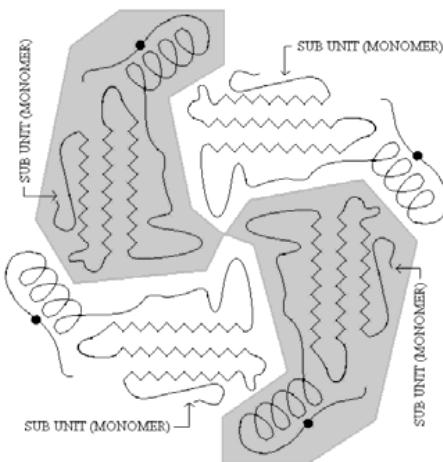


Gambar 3-7: Struktur tersier

d. STRUKTUR KUARTERNER

Struktur kuarterner disusun oleh dua rantai polipeptida atau lebih yang disatukan oleh gaya nonkovalen (yaitu bukan ikatan peptida atau sulfida). Gaya-gaya yang menstabilkan agregasi ini pada umumnya adalah ikatan hidrogen dan ikatan elektrostatis yang dibentuk antar residu pada permukaan rantai peptida.

protein hasil agregasi ini disebut oligomer, dan rantai polipeptida penyusunnya disebut protomer atau monomer atau subunit. Protein oligomer yang sering ditemukan mengandung 2 atau 4 monomer, misalnya hemoglobin disusun oleh 4 monomer, yaitu 2 monomer bentuk α dan 2 monomer bentuk β . Contoh lain ensim glikogen fosforilase yang disusun oleh 4 monomer, apabila keempat monomer itu berdiri sendiri, maka tidak mempunyai aktifitas ensim. Oligomer yang disusun oleh 2 monomer disebut *dimer* dan yang disusun oleh 4 monomer disebut *tetramer*. Protein kuarerner atau tetramer diilustrasikan pada Gambar 3-8.



Gambar 3-8: Struktur kuarerner (tetramer)

Struktur primer merupakan penentu pada struktur yang lebih tinggi. Jadi struktur primer menentukan struktur sekunder (lipatan regional spesifik) dan struktur tersier (interaksi spesifik), serta kuarerner (agregasi spesifik). Penentuan struktur sekunder dan tersier yang sekarang banyak dilakukan adalah dengan

metode kristalografi sinar-X, metode lainnya misalnya dispersi rotasi optik. Penentuan struktur kuarterner meliputi penentuan jumlah dan jenis monomer serta sifat interaksinya. Metode yang dapat digunakan antara lain ultrasentrifugasi, sentrifugasi gradien densitas sukrosa, filtrasi melalui ayakan molekul, dan Poly Acrylamide Gel Eletrophoresis (PAGE).

3.3.3. IKATAN PADA PROTEIN

Struktur protein dipertahankan melalui dua ikatan kuat dan lemah. Ikatan kuat yaitu ikatan peptida dan ikatan disulfida, sedangkan ikatan lemah yaitu ikatan hidrogen, ikatan hidrofobik, dan ikatan elektrostatik atau ikatan garam.

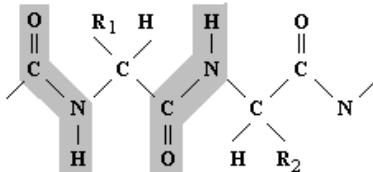
a. IKATAN PEPTIDA

Ikatan peptida dibentuk antara α -karboksil dan α -nitrogen. Ikatan C-N ini mempunyai ikatan rangkap parsial serta mempunyai sifat seperti bipolar. Atom-atom C dan N terletak di dalam bidang yang sama atau koplanar, termasuk juga atom O dan atom H. Pembentukan ikatan rangkap parsial diilustrasikan pada Gambar 4-9 dan ikatan peptida diilustrasikan pada Gambar 4-10.



Gambar 3-9: Pembentukan ikatan rangkap parsial

Bila suatu deret ikatan peptida yang terbentuk dari asam α -amino dirangkaikan menjadi satu, kedudukan keruangan rantainya akan bergantung kepada hubungan antara bidang gugus amidanya.



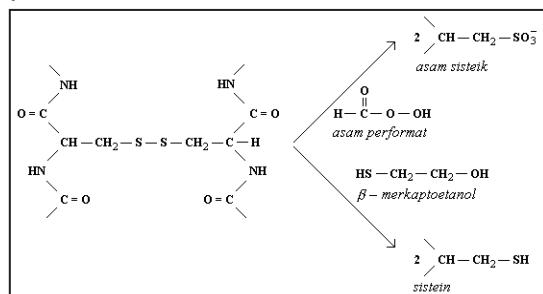
Gambar 3-10: Rantai polipeptida

Empat atom koplanar terdapat pada bidang yang diarsir, keempat atom ini membentuk ikatan peptida. Atom-atom yang tidak berada dalam bidang yang diarsir adalah atom C- α , atom H- α , dan gugus R- α asam amino tertentu. Jarak antara dua atom C- α yang berdekatan adalah 0,36 nm.

b. IKATAN DISULFIDA

Ikatan disulfida terbentuk antara dua residu yang saling berhubungan. Ikatan ini relatif stabil dan resisten terhadap penyebab denaturasi protein. Beberapa senyawa yang mampu memecah ikatan disulfida sistein, antara lain asam performat (oksidator pada ikatan S-S) menghasilkan dua asam sisteik, sedangkan β -merkaptoetanol (reduktor pada ikatan S-S) menghasilkan dua sistein. Ikatan disulfida dan pemecahannya oleh oksidasi asam performat dan oksidasi β -merkaptoetanol seperti dibagarkan pada Gambar 3-11.

Gambar 3-11:
Pemecahan ikatan disulfida oleh oksidasi asam performat dan β -merkaptoetanol



c. IKATAN HIDROGEN

Ikatan hidrogen terbentuk antara residu pengikat yang terdapat pada rantai samping ikatan peptida asam amino dan ikatan yang terbentuk antara atom hidrogen dengan oksigen ikatan peptida sendiri. Ikatan hidrogen penting untuk mempertahankan struktur primer. Ikatan hidrogen diilustrasikan pada Gambar 3-12.



Gambar 3-12: Ikatan hidrogen

Ikatan hidrogen antara ikatan peptida yang tidak berdekatan menghasilkan pembentukan struktur reguler seperti α -helix dan β -berlipat.

d. IKATAN HIDROFOBIK

Rantai samping nonpolar dari asam amino netral pada protein cenderung bersekutu. Meskipun persekutuannya tidak stoikiometri tetapi memegang peranan penting dalam mempertahankan struktur protein.

e. IKATAN ELEKTROSTATIK

Ikatan elektrostatik merupakan ikatan garam antara gugus yang bermuatan berlawanan pada rantai samping asam amino. Contohnya asam amino lisin mempunyai muatan bersih $1+$

(positif) dan aspartat atau glutamat mempunyai muatan bersih 1- (negatif), oleh karena itu keduanya saling bereaksi secara elektrostatika untuk menstabilkan struktur protein.

Selama denaturasi protein, ikatan hidrogen, ikatan hidrofobik, dan ikatan elektrostatik pecah, tetapi ikatan peptida dan ikatan disulfida tetap utuh tidak mengalami pemecahan.

3.4. SIFAT KIMIA PROTEIN

Beberapa sifat kimia protein yang penting antara lain sifat-sifat amfoter, pengikatan ion, hidrasi, reaksi pewarnaan, hidrolisa, oksidasi-reduksi, sifat koloid, dan sifat sensoris.

3.4.1. AMFOTER

Sifat amfoter merupakan kemampuan protein untuk dapat bereaksi dengan asam atau basa. Gugus karboksil bebas pada protein sangat lemah, namun demikian dapat bereaksi dengan basa. Gugus amino bebas pada sisi yang lain merupakan akseptor hidrogen dan dapat bereaksi dengan asam. Hanya beberapa molekul protein yang mempunyai gugus-gugus yang dapat bereaksi, di antaranya adalah gugus karboksil pada asam glutamat dan aspartat, serta gugus amino pada lisin.

Gugus-gugus karboksil dan amino pada asam amino terikat melalui ikatan peptida, misalnya glisin. Gugus-gugus amino pada histidin, triptofan, prolin, dan hidroksiprolin bukan merupakan gugus amino dasar, tetapi dapat mengikat hidrogen. Kemampuan protein untuk bertindak sebagai asam atau basa tidak hanya tergantung kepada jumlah gugus-gugusnya, tetapi juga posisinya, demikian juga apakah permukaan molekulnya terbuka atau tertutup.



3.4.2. PENGIKATAN ION

Melalui reaksi dengan gugus karboksil bebas dan amino bebas, protein dapat mengikat kation dan anion. Pada nilai pH di atas titik isoelektris, protein berada sebagai ion negatif dan karena itu dapat mengikat atau bereaksi dengan kation. Pada pH di bawah titik isoelektris, protein berada sebagai ion positif dan karena itu dapat mengikat atau bereaksi dengan anion. Pengendapan protein oleh ion logam berat tergantung pada susunan garam protein. Sejumlah ion logam mempunyai kemampuan membentuk senyawa koordinasi (ion kompleks) dan segera bereaksi dengan N-terminal, substitusi amin pada rantai peptida, dan N-imidasol. Cu, Ni, dan Fe merupakan logam-logam yang mampu membentuk senyawa kompleks dengan protein.

Dalam sebagian besar makanan, protein terdapat sebagai campuran, dan beberapa protein berada di bawah titik isoelektris, dan yang lain berada di atas titik isoelektris. Pada kondisi tertentu, kation akan mengikat beberapa protein dan anion mengikat yang lain.

3.4.3. HIDRASI PROTEIN

Protein dapat membentuk hidrat dengan air dan tipe reaksi ini sangat penting karena seringkali dijumpai dalam kimia pangan. Molekul protein mengandung gugus-gugus nitrogen atau atom oksigen yang mengandung pasangan elektron, dan sanggup membentuk ikatan hidrogen. Nitrogen baik dalam rantai peptida maupun dalam gugus amino bebas yang relatif negatif dapat menarik hidrogen pada molekul air.

Ikatan rangkap oksigen pada gugus karboksil (-COOH) atau karbonil (-CO) dalam rantai peptida lebih negatif dan mempunyai daya tarik terhadap hidrogen lebih besar daripada nitrogen. Ionisasi gugus yang terbentuk pada pH di bawah atau di atas titik isoelektris mempunyai afinitas atau daya gabung terhadap air lebih besar, akibatnya pembentukan hidrat lebih banyak terjadi pada pH di luar titik isoelektris. Molekul air yang telah terikat tersebut dapat menarik molekul air lainnya membentuk agregat. Agregat air dapat terbentuk di sekitar gugus polar pada molekul protein. Molekul protein yang terdispersi bersama-sama dengan senyawa lain, misalnya senyawa elektrolit, gula, alkohol, dan lain-lain, maka akan terjadi kompetisi pengikatan air untuk membentuk hidrat. Hal ini terjadi karena senyawa elektrolit, gula, alkohol mempunyai kecenderungan mengikat air dan membentuk hidrat. Besarnya hidrasi protein yang terdispersi tidak hanya tergantung pada konsentrasi protein yang terdispersi, tetapi juga tergantung pH, adanya senyawa-senyawa yang mengikat air dan juga suhu.

3.4.4. REAKSI PEWARNAAN

Beberapa reagen yang direaksikan dengan protein akan memberikan warna tertentu. Dalam banyak hal reaksi-reaksinya memerlukan adanya gugus-gugus tertentu dalam protein. Sejumlah reaksi dapat digunakan untuk penentuan protein secara kualitatif, beberapa di antaranya sebagai berikut:

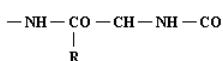
1). REAKSI XANTOPROTEIN

Apabila protein dipanaskan bersama-sama dengan asam nitrat pekat akan menghasilkan endapan putih

yang segera akan berubah menjadi orange. Reaksi ini disebabkan oleh adanya gugus aromatis. Gugus aromatis antara lain dimiliki oleh fenilalanin, tirosin, triptofan. Jadi reaksi ini dapat digunakan untuk penentuan asam amino yang mengandung gugus aromatis.

2). REAKSI BIURET

Apabila Cu-sulfat ditambahkan ke dalam larutan protein dalam alkali kuat, maka warnanya akan berubah dari purple (merah ungu) menjadi violet (ungu). Perubahan warna tersebut khas untuk senyawa yang mengandung dua gugus -NH-CO- yang berikatan secara langsung atau terpisah oleh atom C atau N. Perubahan warna itu disebabkan oleh ikatan peptida, tetapi perubahan warna itu juga dapat disebabkan oleh senyawa bukan peptida yang mempunyai struktur seperti protein, misalnya biuret.



ikatan peptida



senyawa biuret

Reaksi ini dapat digunakan untuk analisa kuantitatif berdasarkan pada ikatan peptida.

3). REAKSI NINHIDRIN (*TRIKETOHYDRINDENE*)

Apabila protein, peptone, atau asam amino bebas dipanaskan bersama-sama dengan ninhidrin akan memberikan warna biru. Reagen ini banyak digunakan untuk penentuan asam amino secara kuantitatif atau kualitatif. Apabila protein dipanaskan bersama

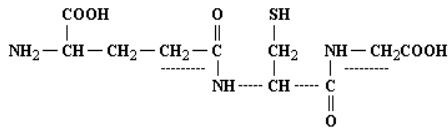
reagen yang mengandung β -naftoquinon sulfonat, akan memberikan warna merah. Penentuan asam amino secara kuantitatif dapat menggunakan metode spektrofotometri.

3.4.5. HIDROLISA

Ikatan peptida dalam protein terhidrolisa oleh asam kuat, alkali, dan ensim tertentu. Apabila protein dipanaskan beberapa jam dalam HCl 6N, maka akan terhidrolisa sempurna menjadi komponen asam-asam aminonya. Apabila protein dididihkan dalam NaOH 5N juga akan mengalami hidrolisa sempurna. Pemecahan ikatan peptida secara hidrolitik, juga dapat dikatalisis oleh ensim proteolitik.

Setiap ensim proteolitik mempunyai sifat khusus, yaitu akan memecah ikatan peptida tertentu. Endopeptidase akan memecah ikatan peptida yang berada di dalam rantai peptida. Eksopeptidase akan memecah ikatan peptida yang berdekatan dengan gugus N-terminal (disebut amino peptidase) atau yang berdekatan dengan gugus C-terminal (disebut karboksi peptidase). Perlakuan dengan larutan asam pada kondisi tertentu akan mengakibatkan pemecahan ikatan peptida pada asam aspartat, serin, dan treonin. Gugus amida pada glutamin dan asparagin juga mudah terhidrolisa. Hidrolisa parsial pada protein akan menghasilkan peptida rantai pendek yang mengandung residu-residu asam amino. Pepton diperoleh dari hidrolisa parsial terhadap protein oleh ensim pencernaan.

Sejumlah peptida sederhana yang dijumpai di alam misalnya glutathione. Glutathione adalah tripeptida yang mengandung asam glutamat, sistein, dan glisin.

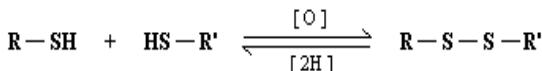


Glutathione

Berbeda dengan sebagian peptida, dalam glutathione ikatan peptida pada asam glutamat terbentuk pada gugus γ -karboksil.

3.4.6. OKSIDASI - REDUKSI

Molekul protein yang mengandung gugus SH paling mudah mengalami oksidasi misalnya sistein. Berikut ini merupakan reaksi antara dua gugus sulfhidril.



Pada umumnya reaksinya bersifat reversibel dan ikatan disulfida yang terbentuk dapat dipecah oleh reduktor. Ikatan disulfida dibentuk oleh dua gugus sulfhidril dari dua molekul sejenis atau dua molekul yang berbeda. Pembentukan ikatan disulfida ini akan meningkatkankekakuan atau kekerasan protein. Efek ini tampak jelas pada penggunaan bromat dan oksidator lain pada pemanggangan roti, akan menaikkan daya mekanis dari protein gandum. Apabila ingin mempertahankan atau memecah ikatan silang disulfida, maka ke dalam larutan protein perlu ditambahkan reduktor seperti sistein, merkaptoetanol, glutathione.

3.4.7. SIFAT KOLOID

Protein mempunyai berat molekul 10.000 sampai 1.000.000 merupakan partikel koloid. Dalam larutan, molekul

protein kemungkinan terjadi penggabungan dan membentuk agregat atau misela. Protein globular akan menyerap air dan menggelembung sekali. Bagian yang melakukan penyerapan terhadap air adalah ikatan peptida.

Untuk suspensi yang mengandung fase terdispersi berupa partikel protein berbentuk bola, viskositas sol proteinnya mengikuti persamaan *Einstein* untuk viskositas, sebagai berikut.

$$\eta_s = \eta_m (1 + 2,50 \phi)$$

dimana:

η_s = viskositas suspensi

η_m = viskositas solven (pelarut)

ϕ = volume fraksi komponen terdispersi

Persamaan tersebut dapat digunakan untuk mengestimasi deviasi dari protein yang berbentuk bola atau untuk menentukan tingkat pemecahan protein. Sifat amfoter suatu protein, yaitu muatan elektrostatis yang dimiliki partikel koloid dalam sol protein tergantung pada pH. Dengan demikian untuk mengendapkan protein dari solnya dapat dilakukan dengan pertolongan suatu koloid atau sejumlah besar ion yang bermuatan berlawanan. Efek ini digunakan untuk mendaur ulang protein dari limbah industri. Dasar tersebut digunakan untuk menguji bahan pewarna pada makanan dengan menggunakan wool sebagai bahan pengabsorbsinya.

Larutan protein dan terutama albumin cenderung membentuk busa yang berlimpah. Pembusaan putih telur merupakan sifat paling penting untuk bahan yang digunakan sebagai bahan dasar dalam pembuatan kembang gula dan roti.

Rantai yang panjang dari protein, sanggup melakukan ikatan hidrogen dan hidrasi. Protein dapat membentuk gel yang stabil asalkan rantainya meluas dan memungkinkan terjadinya pengikatan silang antar rantai. Gelatin adalah suatu gel dari protein yang diperoleh apabila kolagen diperlakukan dengan air panas, gelatin banyak digunakan dalam industri makanan.

Molekul protein pada saat yang sama mempunyai gugus-gugus baik hidrofobik maupun hidrofilik. Oleh karena itu, protein dapat diharapkan berperan sebagai stabilizer pada emulsi antara air dan lemak, misalnya emulsi pada kuning telur dan susu, dimana butir-butir lemak diselimuti suatu membran yang bagian utamanya berupa lipoprotein.

3.4.8. SIFAT SENSORIS

Protein murni tidak berasa, tidak berbau, dan tidak berwarna, kecuali monellin mempunyai rasa yang sangat manis. Rasa, warna atau bau dari protein kemungkinan berasal dari preparasi yang kurang bersih atau berasal dari gugus prostetis. Bahan pangan yang banyak mengandung protein dapat mengalami dekomposisi, membentuk bau busuk. Bau busuk tersebut dikarenakan hasil dekomposisi berupa molekul-molekul berberat molekul rendah yang mengandung N, S atau keduanya. Gugus sulfidril mudah dilepaskan dari protein membentuk H_2S misalnya pada pembusukan telur. Bau adonan terutama dikarenakan terbentuknya H_2S dari gluten yang terdapat dalam gandum yang terjadi selama adonan diuli.

3.5. DENATURASI

Secara kimia yang dimaksud denaturasi adalah kehilangan aktivitas biologis berupa perubahan sifat fisiko-kimia. Perubahan-perubahan tersebut antara lain hilangnya kemampuan melarut, artinya terjadi pengendapan, terbentuknya gel, terbukanya gugus reaktif (sulfhidril), lebih mudah mengalami hidrolisa ensimatis (sehingga daya cernanya lebih baik), perubahan defraksi atau pembiasan sinar X dan putaran optis.

Secara fisika, denaturasi diartikan sebagai suatu perubahan konformasi (bentuk, bangun) rantai polipeptida yang tidak mempengaruhi struktur primernya. Jadi kerusakan yang terjadi adalah pada struktur sekunder, tersier, dan kuarterner, karena ikatan yang bertanggung jawab untuk mempertahankan struktur tersebut sangat lemah, sehingga denaturasi merupakan destruksi ikatan valensi sekunder yang berperan pada konformasi protein. Tetapi hal itu bukan disebabkan oleh pecahnya ikatan kovalen, bukan pula karena proteolitis.

Denaturasi pada protein globular sering kali merusak jala-jala polipeptida karena lipatan-lipatan polipeptidanya akan terbuka sehingga berubah bentuk menjadi polimer *random coil*. Perubahan tersebut dapat digunakan untuk menerangkan pembentukan gel, koagulasi, naiknya reaktivitas. Kerusakan tersebut diakibatkan oleh adanya perlakuan asam atau basa kuat, panas, detergen ionik (amfitat), garam pekat (urea, guanidin), logam berat (Ag, Pb, Hg) pelarut-pelarut organik (etil alkohol, fenol).

Menurut Colvin, denaturasi diartikan suatu order-disorder transition atau perubahan dan pemulihan tatanan. Kenyataannya perubahan ini bersifat *irreversible* karena proses denaturasi jauh lebih lambat daripada proses renaturasi.

Denaturasi protein merupakan proses awal yang sangat penting pada teknologi makanan. Inaktivasi ensim oleh panas pada umumnya dikarenakan terjadi denaturasi. Denaturasi protein berpengaruh pada tekstur dan flavor makanan. Terbukanya gugus SH pada pengolahan makanan berprotein tinggi seperti susu dan telur akan menyebabkan flavor yang spesifik.□



BAB IV

ENZIM DAN KINETIKA ENZIM

4.1. ENZIM

Enzim adalah biokatalisator, sebagai katalisator organik yang dihasilkan oleh sel. Katalisator adalah zat yang mempercepat reaksi kimia tanpa mengubah struktur zat itu sendiri. Katalisator mengalami perubahan fisik selama reaksi, tetapi segera kembali pada kedudukan asalnya setelah reaksi selesai. Enzim adalah katalisator protein untuk reaksi kimia dalam sistem biologik. Setiap enzim menghasilkan sedikit reaksi, bahkan seringkali hanya satu reaksi, sehingga dengan demikian enzim merupakan katalisator untuk reaksi spesifik. Pada prinsipnya, semua reaksi biokimiawi dikatalisis oleh enzim. Bahan atau substansi yang mengalami perubahan oleh katalisator enzim disebut substrat. Enzim dapat diekstraksi dari dalam sel tanpa kehilangan aktivitas katalitiknya.

4.1.1. TATA NAMA ENZIM

Enzim biasanya diberi nama dengan membubuhkan akhiran *-ase* pada nama dasarnya untuk menunjukkan fungsinya atau membubuhkan nama substrat tempat enzim itu bekerja.

Pembubuhan akhiran *-ase* pada nama dasar misalnya *oksidoreduktase*, yaitu enzim yang mengkatalisis reaksi oksidasi-reduksi, *fosfatase* yaitu enzim yang mengkatalisis hidrolisa ester fosfat, *transferase* yaitu enzim yang bertindak memindahkan suatu gugus tertentu, *laktat-dehidrogenase* yaitu enzim yang mengkatalisis dehidrogenasi asam laktat.

Pembubuhan akhiran *-ase* ke nama substrat tempat ensim bekerja misalnya *amilasi*, yaitu enzim yang menghidrolisis senyawa pati atau *amylum*, yang lain *lipase* yaitu enzim yang menghidrolisis lemak atau *lipos*, demikian juga *proteinase* yaitu enzim yang menghidrolisis protein.

Ada beberapa perkecualian, misalnya untuk enzim pepsin, tripsin, tidak diakhiri dengan *-ase*. Seringkali juga dijumpai penamaan enzim tidak diakhiri dengan akhiran *-ase* tetapi diganti dengan *-asa*.

Banyak nama-nama enzim tetap dipakai sampai sekarang. Sejalan dengan itu jumlah enzim terus bertambah sehingga kadang-kadang membingungkan tentang enzim mana yang sebenarnya dimaksud. Untuk itu kemudian dilakukan usaha mengembangkan sistem klasifikasi dan tata nama yang secara kimiawi lebih rasional. Cara baru ini adalah Sistem Tata Nama IUB (*International Union of Biochemistry*) yang mulai dikembangkan sejak tahun 1972 dan secara periodik diperbarui.

4.1.2. STRUKTUR ENZIM

Kebanyakan enzim merupakan protein terkonyugasi, terdiri dari bagian protein dan bagian bukan protein. Bagian bukan protein ini terikat kurang kuat dengan bagian protein, sehingga dapat dipisahkan dengan dialisa. Bagian protein disebut

apoenzim sedangkan bagian bukan protein disebut **koenzim** (=gugus prostetis), sistem apoenzim-koenzim ini disebut **holoenzim**. Koenzim merupakan gugus fungsi yang juga disebut **kofaktor**, berupa molekul-molekul kecil dan umumnya berupa ion logam atau molekul organik. Koenzim yang berikatan secara kovalen dengan apoenzim disebut **gugus prostetik**. Koenzim kecuali berikatan secara kovalen dengan apoenzim juga dapat berikatan secara nonkovalen. Beberapa koenzim seperti disajikan dalam Tabel 4-1. Enzim yang memerlukan koenzim logam disebut **metaloenzim**.

Tabel 4-1.: Beberapa koenzim logam dan senyawa organik

No.	Kode	Nama kepanjangan	Memindah
<i>Koenzim logam:</i>			
1.	Zn ⁺⁺	Ion Zink	
2.	Mg ⁺⁺	Ion Magnesium	
3.	Fe ⁺⁺	Ion Fero	
4.	Fe ⁺⁺⁺	Ion feri	
5.	Cu ⁺⁺	Ion Cupri	
6.	Cu ⁺	Ion Cupro	
7.	K ⁺	Ion Kalium	
8.	Na ⁺	Ion Natrium	

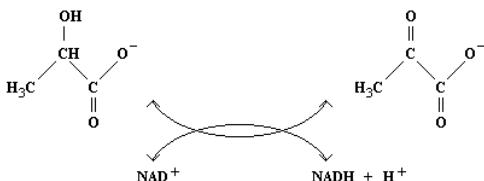
Tabel 4-1.: Beberapa koenzim logam dan senyawa organik (lanjutan)

No.	Kode	Nama kepanjangan	Memindah
<i>Koenzim senyawa organik:</i>			
1.	NAD ⁺	Nikotinamida Adenin Dinukleotida	hidrogen
2.	NADP	Nikotinamida Adenin Dinukleotida Phosphate	hidrogen
3.	FMN	Flavin Mono Nukleotida	hidrogen
4.	FAD	Flavin Adenin Dinukleotida	hidrogen
5.	KoQ	Koenzim-Qatau Quinon	hidrogen
6.	Sit	Sitokrom	elektron
7.	Fd	Ferrodoksin	elektron

8.	ATP	Adenosin Tri Phosphate	gugus fosfat
9.	PAPS	Phospho Adenil Sulfat	gugus sulfat
10.	UDP	Uridina Di Phosphate	gula
11.	Biotin	Biotin	karbonil
12.	KoA	Koenzim-A	asetil
13.	TPP	Tiamin Piro Phosphate	C ₂ -aldehida

Dari tabel di atas tampak bahwa koenzim dapat berperan sebagai pemindah H dan pemindah gugus lain selain H. Koenzim pemindah H antara lain NAD⁺, NADP, FMN, FAD, Asam lipoat, Koenzim-Q. Koenzim pemindah gugus selain H antara lain Fosfat gula, KoA-SH, TPP, Piridoksal fosfat, Koenzim folat, Biotin, Koenzim kobamida (B₁₂), Asam lipoat.

Banyak vitamin dalam bahan makanan merupakan koenzim. Koenzim oksidoreduktase yang paling penting ialah NAD⁺ yang dapat menerima hidrida untuk menjadi NADH. Koenzim NAD⁺ merupakan zat pengoksidasi, karena koenzim ini mendehidrogenasikan suatu substrat. Sumber NAD⁺ adalah vitamin niasin. Vitamin B₂ atau riboflavin merupakan calon FAD yaitu suatu koenzim oksidoreduktase juga. Vitamin B₁ atau tiamin berperan dalam dekarboksilasi asam α-keto, sedang vitamin B₆ atau piridoksal berperan dalam transaminasi sintesa asam amino. Sebagai ilustrasi peranan koenzim NAD dalam reaksi oksidoreduksi sebagai berikut.



Gambar 4-1: Peranan NAD dalam reaksi oksidoreduksi

4.1.3. KLASIFIKASI ENZIM

Menurut *Commission of Enzymes of the International Union of Biochemistry*, enzim diklasifikasikan menjadi enam kelas berdasarkan kepada tipe reaksinya. Keenam kelas tersebut yaitu oksidoreduktase, transferase, hidrolase, liase, isomerase, ligase atau sintetase.

a. OKSIDOREDUKTASE

Oksidoreduktase yaitu enzim yang mengkatalisis oksidoreduksi antara dua substrat, pada gugus-gugus C=CH-, CH-CH, C=O, CH-NH-, NADH, NADPH, CH-OH (sebagai donor elektron), CH-NH₂ (sebagai donor elektron), H₂O₂ (sebagai akseptor elektron). Termasuk oksidoreduktase contohnya dehidrogenase, reduktase, oksidase, oksigenase, hidroksilase, katalase. Beberapa di antaranya disajikan pada Tabel 4-2 berikut ini.

Tabel 4-2. : Enzim oksidoreduktase

No.	Substrat	Enzim	Hasil
1.	CH-OH (alkohol)	NAD oksidoreduktase (alkohol dehidrogenase)	aldehid atau keton + NADH + H ⁺
2.	CH-NH ₂ (glutamat)	NAD(P) oksidoreduktase (glutamat dehidrogenase)	α -ketoglutarat + NH ₄ ⁺ + NAD(P)H + H ⁺
3.	H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ -oksidoreduktase (katalase)	O ₂ + 2 H ₂ O

b. TRANSFERASE

Transferase yaitu suatu enzim yang mengkatalisa pemindahan bermacam-macam gugus fungsional, misalnya metil, asetil, aldehid, keton, amin, fosfat, sulfur, asil, alkil, glikosil,

dari suatu substansi ke substansi lainnya. Beberapa di antaranya disajikan dalam Tabel 4-3 berikut ini.

Tabel 4-3. : Enzim transferase

No.	Substrat	Enzim	Hasil
1.	kolin	Asetil Ko-A	KoA + O-asetilkolin
2.	D-heksosa	ATP	ADP + D-heksosa-6P

c. HIDROLASE

Hidrolase adalah enzim yang mengkatalisis pemecahan ikatan secara hidrolisa. Nama trivial enzim adalah dengan cara menambahkan akhiran *-ase* / *-asa* pada substratnya, misalnya lipase, proteinase, pektinase, amilase, maltase, dan sebagainya. Enzim ini mengkatalisis hidrolisis ikatan ester, eter, peptida, glikosil, anhidrida asam, C-C, C-halida, atau P-N. Beberapa diantaranya disajikan dalam Tabel 4-4 berikut ini.

Tabel 4-4. : Enzim hidrolase

No.	Substrat	Enzim	Hasil
1.	asilkolin (ester)	Asilkolin asil-hidrolase (pseudokolinesterase)	kolin + asam
2.	galatosida (glikosil)	β -D-Galaktosida galaktohidrolase (β -galatosidase)	alkohol + D-galaktosa

d. LIASE

Liase adalah enzim yang mengkatalisa pemecahan ikatan selain melalui hidrolisa. Enzim ini akan melepaskan gugus tertentu dari substratnya kemudian menempelkan gugus tersebut pada ikatan rangkap. Jadi, enzim ini mengadisi pada

ikatan rangkap misalnya karboksilase (dekarboksilase), aldolase, hidratase. Enzim ini bekerja pada ikatan C=C, C=O, C=N-, C-S, dan C-halida. Beberapa di antaranya adalah seperti dalam Tabel 4-5 berikut ini.

Tabel 4-5.: Enzim liase

No.	Substrat	Enzim	Hasil
1.	Ketosa-1P	Aldehida-liase (aldose)	dihidroksiasetonfosfat + aldehida
2.	L-Malat	L-Malat hidroliase (fumarase)	fumarat + H ₂ O

e. ISOMERASE

Isomerase adalah enzim yang mengkatalisa perubahan dari satu bentuk isomer ke bentuk isomer lainnya atau enzim yang mengkatalisa reaksi isomerisasi, misalnya rasemase dan epimerase.

Enzim ini mengkatalisis interkonversi isomer-isomer optik, geometrik atau posisi. Beberapa di antaranya seperti Tabel 4-6 berikut ini.

Tabel 4-6.: Enzim isomerase

No.	Substrat	Enzim	Hasil
1.	D-gliseraldehida-3P	D-gliseraldehid 3-fosfat ketoisomerase (triosafosfat isomerase)	dihidroksi aseton fosfat

f. LIGASE ATAU SINTETASE

Ligase berasal dari kata *ligare* artinya mengikat. Ligase adalah enzim yang mengkatalisa penggabungan dua molekul,

enzim ini mengkatalisa tipe sintesa tertentu. Penggabungan dua senyawa ini diikuti oleh pemecahan ikatan pirofosfat dalam ATP atau senyawa yang sejenis. Termasuk golongan ini ialah enzim yang mengkatalisis reaksi pembentukan ikatan C-O, C-S, C-N, dan C-C. Beberapa diantaranya seperti disajikan dalam Tabel 4-7 berikut ini.

Tabel 4-7.: Enzim ligase atau sintetase

No.	Substrat	Enzim	Hasil
1.	L-Glutamat + NH ₄ ⁺ + ATP	L-Glutamat amino ligase (ADP) (glutamin sintetase)	ADP + ortofosfat + L-Glutamin <i>ikatan C-N</i>
2.	Asetil-KoA + CO ₂ + ATP	Asetil-KoA CO ligase (ADP) (asetil KoA karboksilase)	Malonil-AkoA + ADP + P <i>ikatan C-C</i>

Berdasarkan tempat aktivitas enzim dan ditinjau dari sel yang membentuk, maka enzim dapat digolongkan menjadi **eksoenzim** dan **endoenzim**. Eksoenzim adalah enzim yang tempat aktivitasnya berada di luar sel, maka juga disebut enzim ekstraseluler. Enzim ini penting dalam pencernaan. Endoenzim adalah enzim yang aktivitasnya berada di dalam sel, ia juga dinamakan enzim intraseluler. Enzim ini penting dalam proses bioenergi dan biosintesa.

4.2. KINETIKA ENZIM

Berikut ini akan dibahas tentang faktor-faktor yang mempengaruhi kecepatan reaksi enzimatis. Faktor-faktor tersebut antara lain energi aktivasi, suhu, pH, konsentrasi enzim, konsentrasi substrat, dan kandungan air.

4.2.1. KECEPATAN REAKSI

Persamaan reaksi:



Pada suhu dan tekanan konstan, maka kecepatan reaksi (pembentukan C), sebanding dengan konsentrasi A dan B.

$$v = Kab$$

Keterangan:

v = kecepatan reaksi

a = konsentrasi A

b = konsentrasi B

K = konstanta kecepatan reaksi,

besarnya tergantung pada "order reaksi"

Salah satu faktor terpenting yang mempengaruhi K adalah suhu. Hubungan antara K dan suhu seperti persamaan dari Arrhenius berikut ini.

$$K = Ae^{-\frac{E}{RT}}$$

Keterangan:

A = konstanta

E = energi aktivasi

R = konstanta gas

T = suhu absolut

4.2.2. ENERGI AKTIVASI

Suatu reaksi molekul A menjadi molekul B, akan terjadi bila molekul A mempunyai cukup energi untuk mencapai keadaan



teraktivasi atau keadaan transisi. Saat mencapai keadaan transisi ini molekul memerlukan energi aktivasional paling tinggi.

$$v = Kab$$

Dari persamaan tersebut dapat diartikan bahwa makin besar nilai K, maka akan menghasilkan kecepatan reaksi (v) makin besar.

$$K = Ae^{-\frac{E}{RT}}$$

Dari persamaan tersebut dapat dimengerti bahwa untuk memperoleh nilai K yang besar diperlukan energi aktivasional (E) yang kecil. Makin kecil nilai (E) berarti nilai (e) makin besar. Sebagai dilustrasi disajikan data hitungan sebagai berikut.

$$\text{untuk } E=1, \text{ maka } e^{-\frac{E}{RT}} = 0,368$$

$$\text{untuk } E=2, \text{ maka } e^{-\frac{E}{RT}} = 0,135$$

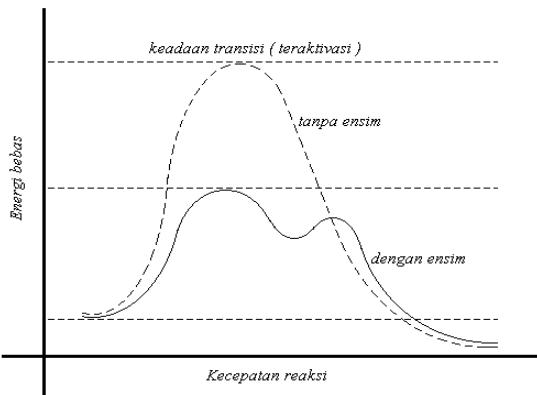
$$\text{untuk } E=3, \text{ maka } e^{-\frac{E}{RT}} = 0,050$$

$$\text{untuk } E=4, \text{ maka } e^{-\frac{E}{RT}} = 0,018$$

$$\text{untuk } E=5, \text{ maka } e^{-\frac{E}{RT}} = 0,007$$

Seperti telah dijelaskan sebelumnya bahwa enzim merupakan katalisator organik, sama juga dengan katalisator pada umumnya, yaitu berfungsi untuk mempercepat reaksi kimia dengan jalan menurunkan energi aktivasinya. Untuk ilustrasi pencapaian keadaan transisi dua keadaan yang berbeda, yaitu reaksi yang dikatalisa enzim dan reaksi tanpa katalisa enzim disajikan pada Gambar 4-2.

Gambar 4-2: Kurva energi untuk reaksi enzimatis



Enzim yang ada akan tergabung sementara dengan substrat membentuk Enzim-Substrat kompleks, sehingga akan mencapai keadaan transisi dengan energi aktivasi lebih rendah dibandingkan dengan reaksi tanpa katalisator enzim.

Energi aktivasi dari beberapa reaksi dengan enzim atau tanpa enzim, seperti tertera dalam Tabel 4-8.

Tabel 4-8: Energi aktivasi beberapa reaksi

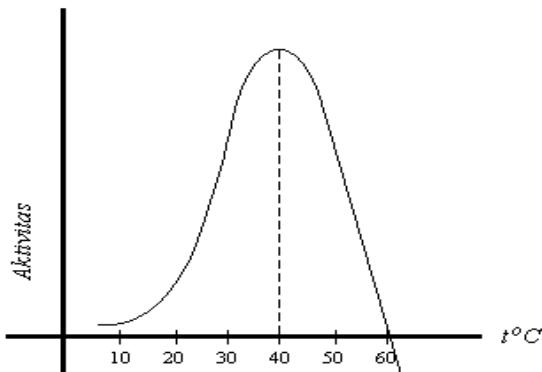
No.	Reaksi	Enzim	Energi aktivasi	
			Tanpa Enzim	Dengan Enzim
1.	Pemecahan H_2O_2	Katalase	18.000	5.000
2.	Hidrolisa sukrosa	Fruktosidase	26.000	11.000
3.	Hidrolisa koenzim	Tripsin	20.000	12.000
4.	Hidrolisa lipida	Lipase	13.200	4.200

Sumber: Z.Berk, 1976, *The Biochemistry of Foods*, hal.44.

4.2.3. PENGARUH SUHU

Dari persamaan Arrhenius tampak bahwa nilai K dipengaruhi oleh suhu, sedangkan nilai v berbanding langsung dengan K , sehingga v dipengaruhi oleh suhu. Suhu optimal untuk kebanyakan enzim berkisar antara $30-40^{\circ}\text{C}$. Adanya kenaikan suhu umumnya kecepatan reaksi akan naik. Setiap kenaikan 10°C maka kecepatan reaksi akan naik $2x$ atau $3x$. Tetapi pada daerah suhu tertentu justru berakibat sebaliknya, yaitu akan berakibat terjadi denaturasi enzim. Dari kenyataan itu, maka pengaruh suhu terhadap aktivitas enzim diilustrasikan pada Gambar 4-3.

Gambar 4-3: Kurva pengaruh suhu terhadap aktivasi



Sumber: Z.Berk, 1976, *The Biochemistry of Foods*, hal.46

Untuk kebanyakan enzim mempunyai suhu inaktivasi dekat dengan suhu optimumnya. Pada suhu $70-80^{\circ}\text{C}$ umumnya akan terjadi inaktivasi enzim sangat cepat. Tetapi pada suhu rendah masih terjadi aktivitas enzim meskipun kecepatannya sangat

lambat. Dari kenyataan inilah maka hasil industri makanan beku yang disimpan terlalu lama akan mengalami penurunan mutu karena terjadi kerusakan enzimatis. Suhu optimum untuk setiap enzim ini tidak konstan, masih ditentukan pula oleh waktu inkubasi, semakin lama waktu inkubasi maka suhu optimumnya makin rendah.

4.2.4. PENGARUH PH

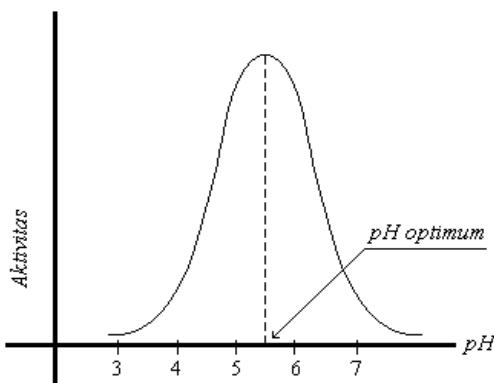
Setiap reaksi renzimatis mempunyai pH optimum, ini tergantung pada substrat dan kondisi reaksi, misalnya waktu inkubasi, suhu, konsentrasi substrat, konsentrasi ion, dan sebagainya. Efek pH terhadap kecepatan reaksi enzimatis ini sangat kompleks melalui beberapa tahap reaksi.

Tahap pertama, adanya kandungan gugus yang mudah terionisasi, misalnya gugus: -COOH bebas, -NH₂ bebas, -SH, -OH, besarnya ionisasi dan reaktivitas gugus tersebut tergantung pada pH.

Tahap kedua, pH akan mempengaruhi struktur dan reaktivitas “Enzim-Substrat kompleks” inhibitor atau aktivator yang ada dan seterusnya. Pada pH yang sangat tinggi atau sangat rendah berada jauh di bawah atau di atas pH optimum akan kehilangan aktivitasnya.

Sebagai ilustrasi pengaruh suhu terhadap aktivitas enzim disajikan dalam Gambar 4-4.

Gambar 4-4: Kurva pengaruh pH terhadap aktivitas enzim

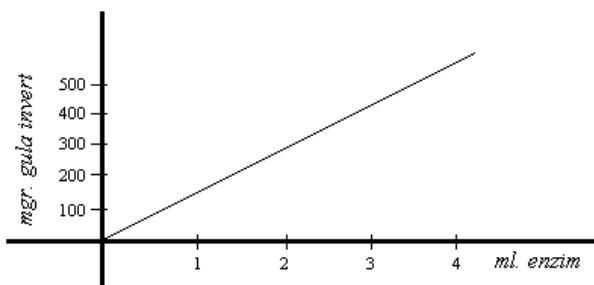


(Sumber: Z.Berk, 1976, *The Biochemistry of Foods*, hal.47)

4.2.5. KONSENTRASI ENZIM

Faktor lain yang mempengaruhi reaksi enzimatis adalah konsentrasi enzim, kecepatan reaksi berbanding langsung dengan konsentrasi enzim, seperti diilustrasikan pada Gambar 4-5.

Gambar 5-5: Grafik hubungan kecepatan reaksi dan konsentrasi

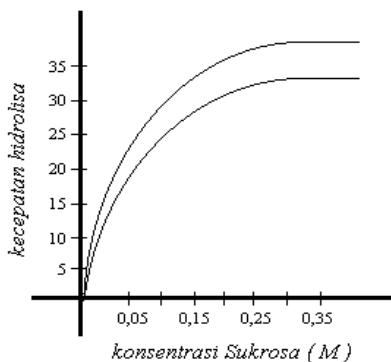


(Sumber: Z.Berk, 1976, *The Biochemistry of Foods*, hal.48)

4.2.6. KONSENTRASI SUBSTRAT

Kecepatan reaksi akan meningkat sejalan dengan naiknya konsentrasi sampai pada tingkat tertentu, setelah itu perubahan kecepatan reaksi sangat kecil (kurvanya hampir datar) akhirnya kecepatannya menjadi konstan. Pengaruh konsentrasi substrat terhadap reaksi enzimatis diilustrasikan pada Gambar 4-6.

Gambar 4-6: Grafik hidrolisa sukrosa oleh invertase pada berbagai konsentrasi substrat



(*Sumber:* Z.Berk, 1976, *The Biochemistry of Foods*, hal.49)

4.2.7. PENGARUH KANDUNGAN AIR

Aktivitas enzim akan naik apabila kandungan air bebas naik, (hal ini terjadi pada reaksi-reaksi hidrolitik maupun nonhidrolitik). Peranan air pada reaktan adalah sebagai aktuator penggabungan enzim dan substrat melalui hidrasi atau berperan sebagai medium pembawa atau medium transport. □

BAB V

KARBOHIDRAT

Karbohidrat atau hidrat karbon secara empiris dapat dirumuskan sebagai $C_n(H_2O)_n$, nilai n berkisar tiga sampai beberapa ratus. Karbohidrat merupakan senyawa organik yang banyak terdapat dalam semua hasil pertanian, dihasilkan dari fotosintesa CO_2 dan H_2O . Pada binatang, kebanyakan senyawa organik yang dijumpai berupa derivat karbohidrat, reaksinya dengan amonia akan menghasilkan asam-asam amino, selanjutnya disintesa menjadi molekul protein. Karbohidrat yang tersimpan dalam tumbuh-tumbuhan atau hewan dalam kondisi tertentu dapat diubah menjadi senyawa lain dan teroksidasi hingga menghasilkan tenaga atau energi.

Karbohidrat pada tumbuh-tumbuhan misalnya glukosa, pati, hemiselulosa, gum, glukosida, dan sebagainya. Karbohidrat pada binatang misalnya D-glukosa di dalam darah, laktosa dalam air susu, glikogen, D-ribosa di dalam asam nukleat.

Secara kimia, karbohidrat dapat didefinisikan sebagai suatu senyawa polihidroksi alifatis yang juga mengandung gugus-gugus karbonil (COH) atau karboksil ($COOH$) dan turunan-turunannya.

Berdasarkan pada **jumlah gula** yang dihasilkan apabila karbohidrat dihidrolisa, maka secara umum karbohidrat diklasifikasikan menjadi dua golongan besar,yaitu gula sederhana dan gula majemuk. Gula sederhana disebut juga monosakarida. Gula majemuk masih dibedakan menjadi dua, yaitu oligosakarida dan polisakarida. Secara umum, maka karbohidrat dapat diklasifikasikan sebagai berikut.

Gula sederhana (*monosakarida*)

Monosakarida terdiri dari pentosa dan heksosa. Pentosa meliputi arabinosa, silosa, ribosa. Heksosa dibedakan menjadi dua, yaitu *aldoheksosa* (galaktosa, glukosa) dan *ketoheksosa* (fruktosa).

Gula majemuk (*Oligosakarida dan Polisakarida*).

Oligosakarida

Oligosakarida terdiri dari *disakarida* dan *trisakarida*. *Disakarida* terdiri dari gula reduksi (maltosa, laktosa) dan nonreduksi (sukrosa). *Trisakarida* berupa gula nonreduksi (rafinosa, gentianosa).

Polisakarida

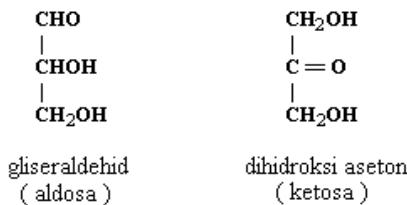
Polisakarida terdiri dari homopolisakarida, heteropolisakarida, dan polisakarida majemuk. *Homopolisakarida* disusun oleh satu jenis unit monosakarida, meliputi pentosan dan heksosan. Pentosan contohnya xilan dan araban. Heksosan dikelompokkan menjadi

empat, yaitu glukosan (pati, dekstrin, selulosa), fruktosan (inulin), manan, galaktan. *Heteropolisakarida* disusun oleh dua jenis unit monosakarida atau lebih, misalnya pektin, gum, musilage. Polisakarida majemuk yang mengandung N contohnya khitin.

5.1. MONOSAKARIDA

Monosakarida adalah karbohidrat yang tidak dapat dihidrolisa menjadi senyawa-senyawa yang lebih sederhana. Monosakarida atau gula sederhana bersifat netral, dapat mengkristal, dapat mendefusi, mudah larut dalam air, sedikit larut dalam alkohol dan tidak larut dalam ester.

Berdasarkan letak gugus karbonil dalam molekul, monosakarida dibedakan menjadi *aldosa* (polihidroksi aldehid) dan *ketosa* (polihidroksi keton).

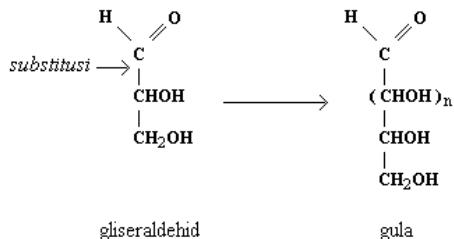


Gambar 5-1: Struktur monosakarida

Berdasarkan pada jumlah atom karbon dalam molekul, monosakarida dikelompokkan menjadi *biosa* (C_2), *triosia* (C_3), *treosa* (C_4), *pentosa* (C_5), *heksosa* (C_6), *heptosa* (C_7) dan seterusnya. Dalam monosakarida yang penting adalah heksosa dan pentosa.

5.1.1. STRUKTUR MONOSAKARIDA

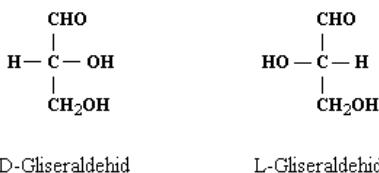
Monosakarida dianggap merupakan turunan dari gliseraldehid, yang mana gugus karbonil (*aldehid*) disubstitusi dengan gugus lain.



Gambar 5-2: Substitusi gliseraldehid

Pada gliseraldehid tampak bahwa pada C-sentral merupakan C-asimetris karena mengikat empat gugus yang berlainan, yaitu gugus-gugus -H, -OH, -CH₂OH, -CHO, sehingga gliseraldehid mempunyai $n=1$ (n adalah banyaknya C-asimetris), jadi, gliseraladeih mempunyai $2^n = 2^1 = 2$

stereoisomer. Untuk membedakan kedua isomer tersebut maka pada gugus -OH yang berada di sebelah kanan atom C-sentral diberi notasi D (Dextro = kanan) dan gugus -OH yang berada di sebelah kiri atom C-sentral diberi notasi L (Levo = kiri).



Gambar 5-3: Notasi D dan L

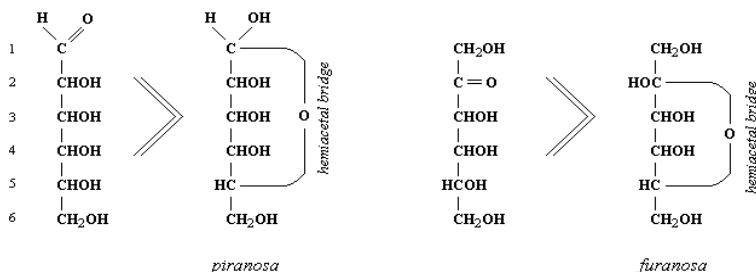
Notasi D dan L bukan untuk menunjukkan arah putaran bidang terpolarisasi (rotasi optis). Untuk menunjukkan arah rotasi optis diberi notasi (+) yang memutar bidang terpolarisasi ke kanan, dan diberi notasi (-) untuk yang memutar bidang terpolarisasi ke kiri.

Contohnya D(+)-glukosa, D(-)-fruktosa.

PENULISAN STRUKTUR CARA FISHER–TOLLENS

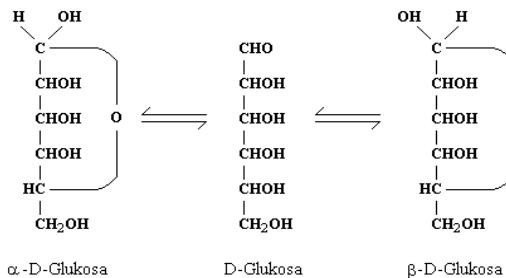
Kenyataannya rumus struktur heksosa tidak merupakan rantai lurus, tetapi antara gugus aldehid atau keton, yaitu pada atom C₁ pada aldehyd dan atom C₂ pada keton dengan gugus alkohol primer yaitu atom C₅ atau atom C- α terbentuk jembatan oksigen yang disebut *hemiacetal bridge* sehingga membentuk struktur cincin tertutup. Cincin tertutup ini mempunyai lima titik sudut, sehingga disebut cincin furanosa dan enam titik sudut disebut cincin piranosa.

Pedoman penulisan cara Fisher adalah aldehyd berada di atas, alkohol primer berada di bawah, hidrogen dan hidroksil berada di samping atom C-sentral.



Gambar 5-4: Penulisan hemiacetal bridge

Atom C pada gugus karbonil (C) adalah asimetris, sehingga mempunyai $2^n = 2^1 = 2$ isomer optis. Untuk membedakan kedua isomer optis tersebut diberi notasi α untuk (-OH) yang berada di sisi kanan C-asimetris, dan diberi notasi β untuk (-OH) yang berada di sisi kiri C-asimetris.



Gambar 5-5: Notasi α dan β

Cara lain untuk menentukan bentuk α dan β yaitu berdasarkan besarnya sudut rotasi atau rotasi spesifik dengan menggunakan notasi $[\alpha]$. Ketentuan yang digunakan adalah apabila rotasi positif yang makin menurun diberi notasi β , sedangkan apabila rotasi positif yang makin menaik diberi notasi α .

Contoh: D-Glukosa dengan notasi $[\alpha]_D^{20} = +19^\circ$

maka bentuknya adalah b, jadi namanya b-D-Glukosa.

D-Glukosa dengan notasi $[\alpha]_D^{20} = +112^\circ$

maka bentuknya adalah α , jadi namanya α -D-Glukosa

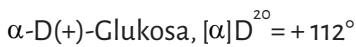
$[\alpha]^{20} = +112^\circ$

artinya: $[\alpha]$ = rotasi spesifik

- D = *-OH berada pada Dextro (kanan)*
 20 = *suhu pengamatan pada 20°C*
 $+112^\circ$ = *besarnya rotasi spesifik (rotasi positif= ke kanan)*

Misalkan satu jenis bahan mempunyai dua bentuk α dan β apabila dibiarkan akan mengalami perubahan rotasi spesifik sampai tercapai keseimbangan, perubahan rotasi ini disebut *mutarotasi*.

Contoh:



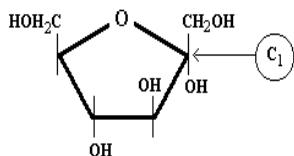
Akan mencapai keseimbangan pada $[\alpha]_D = +52^\circ$

Kebanyakan monosakarida dan beberapa disakarida mengalami mutarotasi. Mutarotasi ini dikatalisa oleh ion-ion H^+ dan OH^- dan enzim mutarotase yang diekstrak dari *Penicillium notatum*.

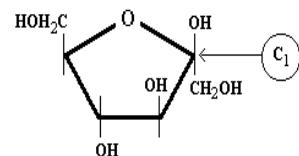
PENULISAN STRUKTUR MONOSAKARIDA CARA HAWORTH

Penulisan struktur cara Haworth berdasarkan pada penulisan struktur cara Fisher. penentuan bentuk α dan β pada cara Haworth didasarkan kepada letak gugus -OH pada atom C₁, apabila gugus -OH berada di bawah bidang cincin maka diberi notasi α atau berbentuk α , sedangkan apabila gugus -OH berada di atas bidang cincin diberi notasi β atau berbentuk β . Ketentuan tersebut adalah untuk cincin piranosa.

Demikian pula untuk cincin furanosa tergantung letak gugus -OH yang terikat pada atom C seletak dengan bentuk piranosa, akan mempunyai bentuk yang sama dengan ketentuan pada bentuk piranosa.



α -D(-)-Fruktofuranosa

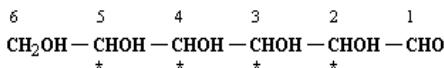


β -D(-)-Fruktofuranosa

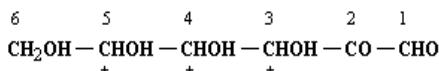
Penentuan bentuk D dan L pada cara Haworth didasarkan kepada letak C_6 , apabila berada di atas bidang cincin diberi notasi D, sedangkan apabila berada di bawah bidang cincin diberi notasi L.

a. HEKSOSA

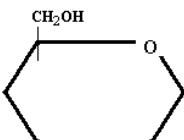
Heksosa yang terdapat dalam keadaan bebas pada tanaman dapat berupa aldosa dan ketosa. Pada aldosa terdapat empat atom C-asimetris yaitu C_2 , C_3 , C_4 , C_5 maka tiap molekul mempunyai kemungkinan isomer sebanyak $2^4 = 16$ buah isomer.



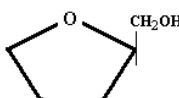
Pada ketosa terdapat tiga atom C-asimetris yaitu C_3 , C_4 , C_5 maka tiap molekul mempunyai kemungkinan isomer sebanyak $2^3 = 8$ buah isomer.



Di antara isomer-isomer yang banyak dijumpai dalam bahan pangan hanya lima buah, yaitu tiga di antaranya berupa *aldosa* (glukosa, manosa, galaktosa), dan dua yang lain berupa *ketosa* (fruktosa, sorbosa). Kebanyakan senyawa ini terdapat dalam bentuk siklis beratom C = 6 disebut piranosa dan yang lain beratom C = 5 disebut furanosa, yang banyak dijumpai di alam berbentuk piranosa.

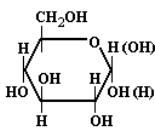


piranosa

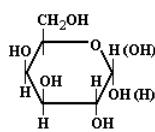


furano

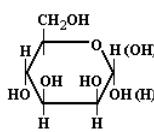
Glukosa adalah senyawa gula yang umum terdapat dalam anggur, apel, madu. Senyawa ini mudah mengadakan penetrasi pada buah-buahan yang diawetkan dengan sirup dan juga dapat mempertahankan bentuk, warna, flavor dari buah-buahan. Glukosa komersial dapat dibuat dengan cara hidrolisa pati jagung dengan HCl encer dan tekanan serta pemanasan. Glukosa dapat digunakan untuk industri kembang gula. Fruktosa atau levulosa disebut juga *fruit sugar* adalah berupa ketosa, terdapat dalam madu dan cairan buah dalam bentuk cincin piranosa. Walaupun demikian, bila terdapat bersama-sama dengan gula-gula yang lain misalnya sukrosa atau dalam polisakarida akan membentuk cincin furanosa. Beberapa struktur heksosa adalah sebagai berikut.



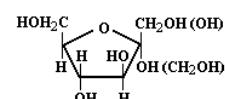
α - (β) -D-glukosa



α - (β) - D - galaktosa



α - (β) -D- manosa



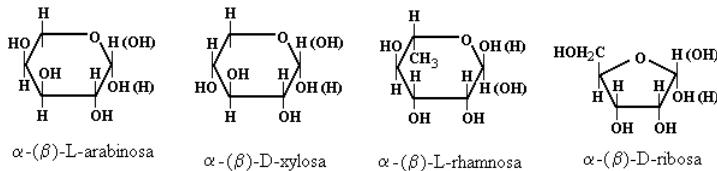
α - (β) -D-fruktosa

b. PENTOSA

Pentosa umumnya berbentuk majemuk, yaitu berupa polisakarida. Dalam senyawa molekul gula tunggal berbentuk piran, sedang dalam senyawa majemuk berbentuk furan. Pentosa yang penting dalam bahan pangan antara lain ribosa, xilosa, arabinosa, rhamnosa.

Pentosa terdapat sebagai pentosan dalam tepung serealia dan rumput laut dan juga merupakan penyusun glikosoda, asam nukleat, koenzim dan lain-lain. Arabinosa terdapat sebagai araban pada beberapa lembaga biji tanaman tertentu, pektin, bit, dan saponin (glukosida). Ribosa adalah penyusun nukleotida, glukosida, dan vitamin B₁₂. Rhamnosa adalah penyusun glukosida seperti selanin pada terung, hesperidin, nsringin pada jeruk, quersetin, dan antosianin.

Beberapa struktur pentosa sebagai berikut.



5.1.2. SIFAT FISIS MONOSAKARIDA

Sifat fisis monosakarida yang penting adalah kelarutan dan aktivitas optik. Monosakarida larut dalam air dan pelarut polar lainnya, tetapi tidak larut dalam eter serta pelarut-pelarut nonpolar. Masing-masing senyawa monosakarida mempunyai aktivitas optik tertentu, sifat ini disebut *rotasi optis*. Rotasi optis dapat berubah jika suatu larutan karbohidrat mengalami

konversi dari suatu isomer ke isomer lainnya, proses ini disebut *mutarotasi*.

5.1.3. SIFAT REAKSI MONOSAKARIDA

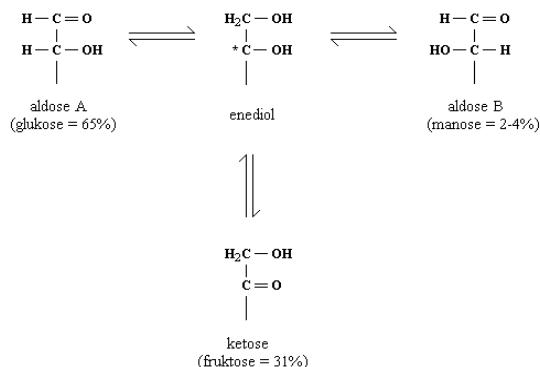
Reaksi yang penting dalam monosakarida adalah reaksi terhadap gugus karbonil dan reaksi terhadap gugus hidroksil.

a. REAKSI GUGUS KARBONIL

Gugus karbonil dapat mengalami beberapa reaksi antara lain enolisasi yang juga dikenal sebagai *Transformasi Lobry de Bruyn & Alberda Van Ekenstein*. Di samping itu juga oksidasi gugus karbonil, reduksi, pembentukan glikosida.

1). ENOLISASI

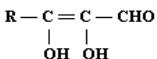
Apabila D-glukosa dipanaskan dalam suasana alkalis akan menghasilkan suatu keseimbangan antara tiga jenis gula, yaitu D-glukosa (65%), D-fruktosa (31%), D-manosa (2-4%) melalui fase intermedier berupa enediol dan yang mengalami transformasi hanya atom C₂ saja. Mekanisme reaksinya seperti Gambar 5-6.



Gambar 5-6: Reaksi enolisasi

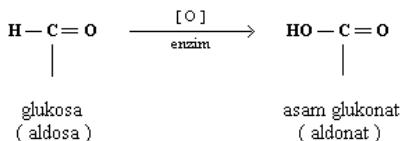
2). OKSIDASI GUGUS KARBONIL

Monosakarida yang dipanaskan dalam suasana alkalis akan membentuk enediol seperti dibagakan pada Gambar 5-6. Enediol merupakan senyawa yang mudah teroksidasi oleh oksigen dan oksidator akan menghasilkan redukton.



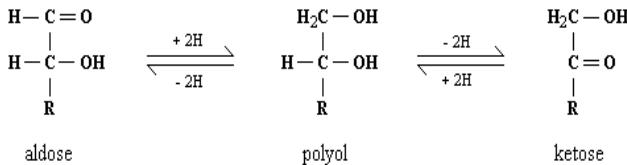
redukton

Glukosa dapat teroksidasi oleh enzim oksidase, yaitu glukosa oksidase, secara komersial menggunakan notatin yang dihasilkan oleh fungi. Oksidasi glukosa oleh enzim oksidase akan menghasilkan glukonat.



3). REDUKSI

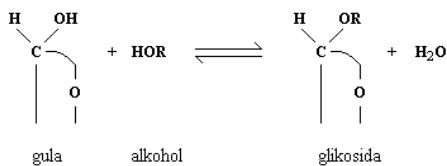
Senyawa monosakarida jika direduksi akan menghasilkan senyawa alkohol polihidrat (polyol). Polyol berupa kristal padat, larut dalam air, misalnya sorbitol dan manitol. Sorbitol digunakan sebagai pengganti gula bagi penderita diabetes dan juga digunakan dalam industri sorbose, asam sitrat, kembang gula. Ester dari sorbitol asam lemak digunakan sebagai emulsifier. D-sorbitol atau glusitol banyak dijumpai dalam buah-buahan seperti apel, pear, cherry, dan peach. Manitol banyak digunakan dalam industri farmasi.



Gambar 5-7: Reduksi monosakarida

4). PEMBENTUKAN GLIKOSIDA

Gugus hidroksil dari gula dapat berkondensasi dengan alkohol dengan cara melepaskan satu molekul air, mekanismenya sebagai berikut.



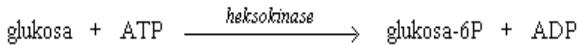
Hasil kondensasi berupa glikosida. Apabila gugus alkohol berupa gula, maka glikosidanya berupa disakarida. Apabila kondensasi berlanjut akan dihasilkan polisakarida. Kalau gugus alkohol bukan gula, maka glikosidanya berupa aglikon.

b. REAKSI GUGUS HIDROKSIL

Reaksi terhadap gugus hidroksil dalam monosakarida yang penting adalah esterifikasi dan oksidasi.

1). ESTERIFIKASI

Asetilasi dan metilasi sering digunakan untuk menjelaskan strukut kimia dari gula. Esterifikasi umumnya dikatalisa oleh enzim heksokinase.



2). OKSIDASI

Oksidasi gugus karbonil primer yaitu C₆ dari glukosa, galaktosa, dan sebagainya secara enzimatis dengan bantuan katalisator organik akan menghasilkan oksidasi berupa asam glukuronat, asam galakturonat. Asam galakturonat merupakan unit dasar penyusun *pectic substances* atau senyawa-senyawa pektin. Asam glukuronat penting sebagai bahan anti racun yang dapat mengikat bahan racun melalui ikatan glikosida.

5.2. OLIGOSAKARIDA

Oligosakarida berasal dari unsur kata oligo yang artinya beberapa. Oligosakarida merupakan persenyawaan yang terdiri dari dua sampai sepuluh monosakarida. Persenyawaan ini dapat disusun oleh monosakarida sejenis atau berbeda. Oligosakarida yang penting antara lain disakarida dan trisakarida.

5.2.1. DISAKARIDA

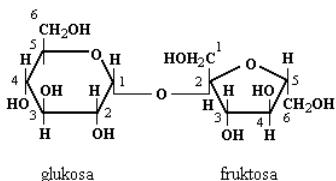
Disakarida merupakan rantai dua monosakarida melalui ikatan glikosida. Disakarida yang penting sebagai komponen bahan pangan ialah sukrosa, maltosa, laktosa, selobiosa. Sukrosa terdapat dalam gula tebu, gula bit, dan beberapa buah-buahan. Maltosa terdapat dalam kecambah/toge. Laktosa terdapat dalam susu. Selobiosa merupakan penyusun selulosa.

Struktur sukrosa disusun oleh glukosa dan fruktosa, maltosa disusun oleh glukosa dan glukosa, laktosa disusun

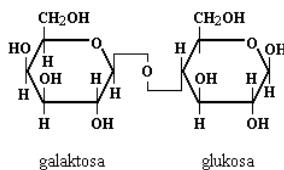
oleh glukosa dan galaktosa, selobiosa disusun oleh glukosa dan glukosa.

Disakarida yang terdapat dalam bentuk bebas di alam adalah sukrosa dan laktosa. Semua disakarida yang lainnya terdapat dalam bentuk polisakarida. Sukrosa sangat mudah terhidrolisa oleh asam dan enzim invertase akan dihasilkan glukosa dan fruktosa. Campuran kedua produk ini disebut *gula invert*. Sukrosa mempunyai putaran optis $[\alpha]_D = +66,5^\circ$, sedangkan gula invert mempunyai putaran optis sebesar $[\alpha]_D = -20^\circ$, dari kenyataan itu makan proses ini disebut **inversi**.

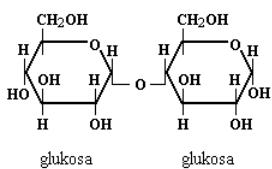
Struktur beberapa disakarida seperti berikut ini.



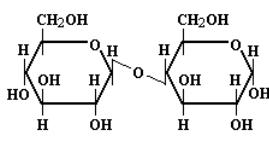
Sukrosa (β -D-fruktosyl α -D-glukosa)



Laktosa [β -D-galactosyl - (1-4)- α -D-glukosa]



Maltosa [β -D-glukcosyl - (1-4)- α -D-glukosa]



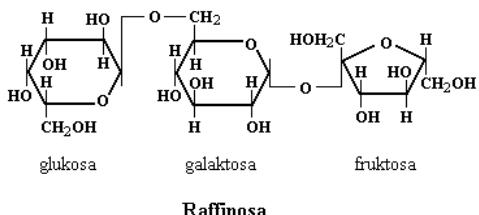
Selobiose [β -D-glukcosyl - (1-4)- α -D-glukosa]

5.2.2. TRISAKARIDA

Beberapa Trisakarida dapat dijumpai di alam. Yang penting antara lain rafinosa terdapat dalam cairan buah gula bit dan dalam kulit biji kapas. Rafinosa disusun oleh glukosa + galaktosa + fruktosa. Rafinosa dapat dihidrolisa oleh enzim rafinase

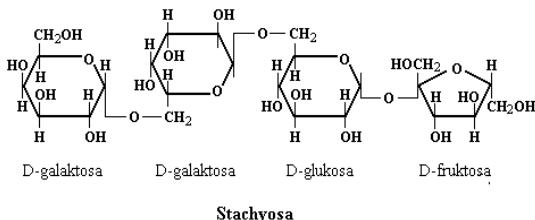


menghasilkan sukrosa dan galaktosa. Apabila suasannya asam akan terbentuk melibiosa dan fruktosa. Trisakarida lain yang juga terdapat di alam, misalnya gentianosa terdapat dalam akar gentian, melezitosa dalam madu tanaman, plantosa dalam tanaman plantago. Struktur rafinosa digambarkan berikut ini.



5.2.3. TETRASAKARIDA

Salah satu tetrasakarida adalah stachyosa, merupakan heteropolisakarida disusun oleh dua D-galaktosa + D-glukosa + D-fruktosa. Stachyosa banyak dijumpai dalam kedelai. Struktur stachyosa diilustrasikan berikut ini.



5.3. POLISAKARIDA

Polisakarida merupakan polimer dari monosakarida yang terikat melalui ikatan glikosida. Polisakarida adalah karbohidrat polimer yang terdiri lebih dari sepuluh monosakarida. Sebagian besar polisakarida disusun oleh beberapa ratus hingga ribuan unit monosakarida.

Polisakarida bersifat amorf, tidak berwarna dan hampir tidak berasa. Pada makhluk hidup, polisakarida merupakan konstituen jaringan struktur, misalnya selulosa dalam tanaman dan asam muramat pada dinding sel bakteri. Pada bahan pangan polisakarida sangat penting dalam kaitannya dengan karakteristik pangan, yaitu berupa karakteristik sensoris misalnya tekstur, viskositas, mouthfeel, konsistensi, gelation, toughness, dan sebagainya.

Struktur rantai polisakarida bisa dalam bentuk rantai lurus, misalnya amilosa, selulosa, atau dalam bentuk rantai bercabang misalnya amilopektin, glikogen.

Berdasarkan **struktur kimia**-nya polisakarida dapat diklasifikasikan menjadi tiga, yaitu *homopolisakarida*, *heteropolisakarida*, dan *polisakarida majemuk*. *Homopolisakarida* disusun oleh beberapa unit monosakarida sejenis, misalnya selulosa, pati, glikogen. *Heteropolisakarida* disusun oleh dua macam komponen atau lebih yang berbeda-beda, misalnya hemiselulosa, pektin, resin. *Polisakarida majemuk* disusun oleh sakarida dan protein atau lipida, misalnya glikoprotein, asam mukopolisakarida.

5.3.1. HOMOPOLISAKARIDA

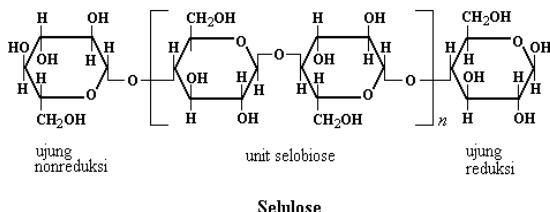
Beberapa homopolisakarida antara lain selulosa, pati, glikogen.

a. SELULOSA

Selulosa terdapat pada jaringan dinding sel bersama-sama xilan dan lignin. Selulosa tidak larut dalam air, sangat tahan terhadap reaksi kimia biasa dan tidak dapat dicerna disebut



crude fibre. Secara kimiawi selulosa merupakan polimer linier dari unit-unit D-glukosa yang berikatan melalui ikatan β -(1-4) sebagai selobiosa. Rumus struktur selulosa digambarkan berikut ini.



b. PATI

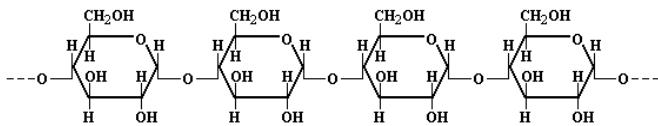
Rumus molekul pati secara pasti belum diketahui. Pati terdapat hampir di semua tanaman pada bagian akar, umbi akar, biji, batang, dan beberapa buah-buahan. Granula pati tidak larut dalam air dingin tetapi akan mengabsorbsi air dan membengkak perlahan-lahan, pembengkakan ini bersifat reversibel misalnya bila dikeringkan maka akan mengkerut.

Berbeda halnya bila pati diperlakukan dengan air mendidih maka pati akan membengkak maksimum hingga pecah, hancur dan dihasilkan bentuk pasta, peristiwa ini disebut **gelatinisasi**. Suatu dispersi atau pasta mengandung dua macam pati yaitu amilosa dan amilopektin. Apabila dilakukan hidrolisa parsial oleh asam akan dihasilkan campuran kompleks berupa dextrin, maltosa, dan glukosa. Apabila dilakukan hidrolisa sempurna akan dihasilkan D-glukosa. Dispersi koloid dari pati yang dihidrolisa oleh enzim amilase akan dihasilkan maltosa dan glukosa.

1). AMILOSA

Amilosa merupakan polimer rantai lurus yang terdiri dari 250 – 2.000 glukosa yang berikatan melalui ikatan

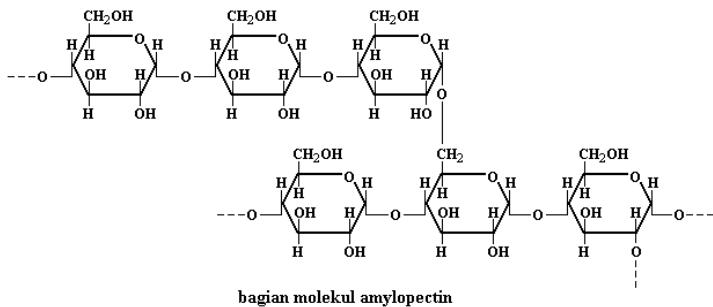
glukosida α -D-(1-4) dan merupakan pengulangan dari unit-unit maltosa. Kandungan amilosa dalam pati dari tanaman yang berbeda akan berbeda pula, misalnya tapioka (17%), kentang (22%), jagung (28%), kacang-kacangan (70%), beras ketan (70%). Amilosa dengan iodin akan membentuk warna biru cerah. Dalam larutan encer, amilosa-amilosa dengan mudah bergabung membentuk endapan. Molekul rantai lurus ini cenderung bergabung dengan molekul lainnya dalam susunan paralel berikatan melalui jembatan hidrogen sehingga afinitasnya terhadap air menurun, ukuran agregat ini makin membesar yang akhirnya membentuk endapan, peristiwa ini disebut *retrogradasi*.



bagian molekul amylosa

2). AMILOPEKTIN

Amilosa merupakan polimer rantai cabang, setiap cabang dari pengulangan cabang mengandung 15 – 25 glukosa yang berikatan α -(1-4) dengan titik-titik cabang ikatan α -(1-6). Amilopektin dengan iodin membentuk warna merah violet. Retrogradasi amilopektin berjalan sangat lambat sehingga amilopektin sangat tahan terhadap pembentukan gel, demikian juga sifat-sifat ikatannya terhadap air.



3). DEKSTRIN

Dextrin merupakan hasil degradasi oleh adanya aktivitas enzim, asam, dan panas.

Terdapat tiga macam dextrin hasil hidrolisa pati, yaitu: *amylodextrin* atau disebut *soluble starch*, *eritrodextrin*, dan *achroodextrin*. *Amylodextrin* bila direaksikan dengan Iodin akan memberikan warna biru. *Eritrodextrin* bila direaksikan dengan Iodin akan memberikan warna merah. Sedangkan *achroodextrin* bila direaksikan dengan Iodin akan memberikan hasil tidak berwarna. Secara komersial, *soluble starch* dibuat dengan memanaskan pati kering pada suhu $(230 - 260)^\circ\text{C}$. Dextrin larut dalam air dan membentuk endapan dalam larutan encer bila ditambah alkohol.

c. GLIKOGEN

Glikogen merupakan bahan makanan cadangan bagi hewan. Struktur glikogen sama dengan amylopectin, setiap cabang dari pengulangan cabang mengandung 12–18 glukosa yang berikatan α -(1-4) dengan titik cabang ikatan α -(1-6). Glikogen

berwarna putih, amorf, tidak berasa, apabila dihidrolisa akan menghasilkan dextrin, maltosa, dan glukosa. Glikogen larut dalam air, dengan iodin akan membentuk warna violet-coklat.

3.3.2. HETEROPOLISAKARIDA

Heteropolisakarida meliputi musilage, gum, hemiselulosa, dan zat-zat pektin.

a. MUSILAGE

Termasuk musilage adalah agar dan karagenan. Agar mempunyai sifat membentuk gel, contohnya agar-agar. Agar adalah suatu polisakarida sulfat yang dihasilkan rumput laut, strukturnya belum diketahui dengan pasti. Agar terdiri dari galaktosa, anhidrogalaktosa, dan sedikit ester sulfat. Agar tidak larut dalam air dingin dan alkohol. Agar apabila dipanaskan akan membentuk larutan yang *viscous*, bila didinginkan akan membentuk gel. Agar digunakan sebagai reagen pengental dalam pengolahan daging dan pengolahan susu.

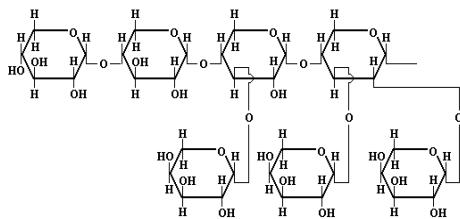
Komposisi dan sifat karagenan hampir sama dengan agar. Dalam industri susu coklat digunakan untuk mengurangi cocoa, untuk meningkatkan sup dan saus, ditambahkan dalam pie sebagai reagen pengental.

b. GUM

Gum adalah polisakarida yang mengandung heksosa dan pentosa bersama-sama asam uronat misalnya gum-arabic yang dihasilkan dari kulit kayu pohon akasia. Secara komersial digunakan dalam industri lem dan foam stabilizer pada pembuatan bir.

c. HEMISELULOSA

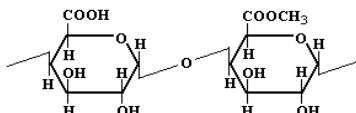
Hemiselulosa merupakan gabungan dari xilosa, arabinosa, glukosa, manosa, dan galaktosa. Hemiselulosa bersama-sama dengan lignin dan celulosa merupakan penyusun jaringan dinding sel. Ilustrasi potongan rantai hemiselulosa pada tepung gandum disajikan pada gambar berikut ini.



hemiselulosa tepung gandum (potongan)

d. PECTIC SUBSTANCES

Struktur kimia *pectic substances* atau zat-zat pektin belum diketahui dengan pasti. Pektin adalah asam poligalakturonat atau metil esternya. Ilustrasi potongan rantai pectic substance digambarkan berikut ini.



α -asam galakturonat metil α -galakturonat

rantai pectic substance (potongan)

1). PROTOPEKTIN

Protopektin tidak larut dalam air, merupakan induk senyawa pektin. Bila dihidrolisa menghasilkan asam pektinat.

2). ASAM PEKTINAT

Asam pektinat adalah koloid dari asam poligalakturonat yang banyak mengandung metil ester, dengan gula dan asam atau ion logam dapat membentuk gel.

3). PEKTIN

Pektin yaitu asam pektinat yang larut dalam air dengan berbagai jumlah kandungan metil-ester, dengan gula dan asam pada kondisi tertentu dapat membentuk gel.

4). ASAM PEKTAT

Asam pektat terdiri dari koloid asam poligalakturonat yang bebas metil ester.

3.3.3. POLISAKARIDA MAJEMUK

Beberapa contoh polisakarida majemuk adalah glikoprotein, dan asam mukopolisakarida. Glikoprotein disusun oleh protein sederhana dan bagian karbohidrat yang berikatan secara kovalen. Glikoprotein banyak terdapat dalam kacang kedele, gamma globulin, ovalbumin telur, hormon, dan ribonuklease.

Asam mukopolisakarida misalnya kondroitin sulfat, asam hialuronat dan heparin adalah mukopolisakarida yang berikatan secara kovalen dengan protein yang terdapat pada jaringan pengikat.[]



BAB VI

LIPIDA

Lipida adalah suatu substansi yang terdapat di alam yang berupa gugusan heterogen yang bersifat relatif tidak larut dalam air tetapi larut dalam pelarut organik seperti eter, khloroform, benzena, dan aseton. Lipida merupakan unsur makanan yang penting. Selain mempunyai energi yang tinggi, juga mengandung vitamin yang larut dalam lemak serta asam lemak esensiil. Lipida disusun oleh C, H, O, kadang-kadang N, P. Kebanyakan lipida berbentuk padatan yang lunak atau cair pada suhu kamar dan sulit mengkristal.

Lemak pangan atau *edible fat* adalah campuran dari trigliserida dan sedikit substansi lain yang terdapat di alam atau berasal dari proses pengolahan dan penyimpanan lemak. Umumnya lemak dan minyak terdiri dari trigliserida, digliserida, monogliserida, asam lemak, fosfolipida, sterol, vitamin yang larut dalam lemak, pigmen, hidrokarbon, hasil-hasil oksidasi, *trace metal* dan air.

Lemak yang terdapat di alam kebanyakan merupakan campuran trigliserida dengan sedikit monogliserida dan

digliserida serta sedikit asam lemak bebas. Sebaliknya lemak yang sudah mengalami proses pengolahan kemungkinan mengandung monogliserida dan digliserida lebih banyak, sampai lebih dari 20%. Untuk mengetahui adanya substansi tersebut, sangat penting misalnya adanya vitamin yang larut dalam lemak, sterol, fosfolipida merupakan penunjuk nilai nutrisi. Adanya asam lemak bebas merupakan penunjuk tingkat hidrolisa trigliserida. Adanya peroksidasi aldehid dan keton merupakan penunjuk jumlah kerusakan oksidatif yang terjadi dalam lemak. Adanya (sterol, fosfolipida, karotenoid, logam) tertentu akan mendorong terjadinya kerusakan oksidatif pada lemak.

6.1. KLASIFIKASI

Berdasarkan cara isolasi dan asal mula biogenetik secara garis besar lipida dapat diklasifikasikan menjadi tiga kelas, yaitu lipida sederhana, lipida campuran, dan derivat lipida.

6.1.1. LIPIDA SEDERHANA

Lipida sederhana merupakan ester asam lemak dengan berbagai alkohol yang dikelompokkan menjadi dua, yaitu lemak atau minyak dan lilin atau waxes.

a. LEMAK DAN MINYAK

Lemak dan minyak adalah ester antara asam lemak rantai panjang (asam mono karboksilat) dengan gliserol. Lemak adalah lipidan berbentuk padat pada suhu kamar, sedangkan minyak berbentuk cair pada suhu kamar.

b. WAXES (LILIN LIPIDA)

Waxes adalah ester antara alkohol monohidrat rantai panjang atau yang mempunyai berat molekul besar sebagai pengganti gliserol dengan asam lemak rantai panjang. Waxes mempunyai titik lebur tinggi. Waxes atau lilin di sini berbeda dengan lilin parafin yang dihasilkan dari minyak bumi.

6.1.2. LIPIDA CAMPURAN

Lipida campuran adalah ester asam lemak dengan asam lemak yang mengandung gugus tambahan selain alkohol atau lipida sederhana yang mengikat molekul-molekul bukan lipida.

a. FOSFOLIPIDA

Fosfolipida adalah ester asam lemak dan alkohol yang mengandung asam fosfat sebagai pengganti satu molekul asam lemak, di samping itu juga mengandung basa nitrogen. Misalnya asam fosfatidat merupakan gliserida yang disusun oleh satu mole asam fosfor dan dua mole asam lemak.

Contoh lainnya lesitin atau fosfatidil kholin dan sefalin atau fosfatidil etanol amin atau fosfatidil etanol serin.

b. GLIKOLIPIDA

Glikosida merupakan campuran antara asam lemak dengan karbohidrat. Glikolipida mengandung nitrogen tetapi tidak mengandung asam fosfat.

c. LIPOPROTEIN

Lipoprotein merupakan senyawa kompleks dari berbagai senyawa lipida dengan senyawa protein. Termasuk pula dalam lipoprotein adalah aminolipida.

6.1.3. DERIVAT LIPIDA

Derivat lipida merupakan zat yang diturunkan dari senyawa-senyawa golongan di atas dengan cara hidrolisa. Termasuk dalam derivat lipida antara lain asam-asam lemak (asam lemak jenuh dan asam lemak tidak jenuh), alkohol (alkohol rantai panjang atau alkohol siklis yang tidak larut dalam air misalnya sterol dan vitamin A), hidrokarbon-hidrokarbon (misalnya karotenoid), dan vitamin-vitamin yang larut dalam lemak (misalnya vitamin A, vitamin D, vitamin E, dan vitamin K).

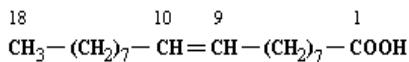
6.2. ASAM LEMAK

Komponen utama lipida adalah asam karboksilat alifatis berupa asam lemak. Asam lemak adalah asam karboksilat yang diperoleh dari hidrolisa ester, terutama gliserol dan kolesterol. Asam lemak dibedakan menjadi dua kelompok, yaitu asam lemak jenun (rantainya tidak mengandung ikatan rangkap) dan asam lemak tidak jenuh (rantainya mengandung satu ikatan rangkap atau lebih). Asam lemak yang terdapat di alam biasanya mengandung atom karbon genap dan merupakan derivat berantai lurus dengan rantai atom C antara 4 sampai 28 yang banyak dijumpai dalam lemak dan minyak. Asam lemak yang mempunyai rantai atom C lebih dari 28 banyak dijumpai dalam waxes. Asam lemak mempunyai rantai lurus, tidak bercabang,

dan tidak tersubstitusi walaupun substitusi -OH, sedangkan yang berbentuk siklis dan bercabang jarang dijumpai.

6.2.1. TATA NAMA

Tata nama sistemik yang paling sering digunakan adalah didasarkan atas nama asam lemak sesuai dengan jumlah karbon dari hidrokarbon yang dikandungnya. Untuk asam lemak jenuh namanya diakhiri dengan *-anoat*, sedang untuk asam lemak tidak jenuh diakhiri dengan *-enoat*. Atom-atom karbon diberi nomer mulai dari atom karbon karboksil (diberi nomer 1), sedangkan atom-atom yang berdekatan dengan karbon karboksil (diberi nomer 2) dan seterusnya. Atom karbon nomer 2 juga dikenal sebagai karbon- α , atom karbon nomer 3 disebut karbon- β dan seterusnya, sedang atom karbon yang terakhir dikenal sebagai karbon- ω . Sebagai gambaran penomeran atom karbon tersebut disajikan pada Gambar 6-1.



6.2.2. ASAM LEMAK JENUH

Beberapa asam lemak jenuh yang telah diisolasi disajikan dalam Tabel 6-1. Setiap asam lemak mempunyai sifat fisis yang berbeda-beda sesuai dengan jumlah atom C-nya. Asam lemak yang mempunyai atom C kurang dari 12 digolongkan sebagai asam lemak volatil atau mudah menguap, sementara yang mempunyai atom C lebih dari 10 mempunyai bentuk padat pada suhu kamar. Semakin panjang rantai atom C yang dimiliki, maka kelarutannya dalam air semakin kecil dan asam lemak yang mempunyai atom C lebih dari 10 secara praktis bersifat tidak larut dalam air.

Tabel 6-1: Klasifikasi asam lemak

No.	Jumlah atom	Nama Latin	Nama Sistemik	Rumus Molekul	Terdapat pada
I. ASAM LEMAK JENUH					
<i>A. Asam lemak rantai lurus:</i>					
1.	4	Butirat	Butanoat	CH ₃ -(CH ₂) ₂ -COOH	lemak mentega
2.	6	Kaproat	Heksanoat	CH ₃ -(CH ₂) ₄ -COOH	mentega, kelapa, dan minyak palm
3.	8	Kaprilat	Oktanoat	CH ₃ -(CH ₂) ₆ -COOH	m.kelapa, m.palm, dan mentega
4.	10	Kaprat	Dekanoat	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -COOH	m.kelapa, m.palm, dan mentega
5.	12	Laurat	Dodekanoat	CH ₃ -(CH ₂) ₁₀ -COOH	m.kelapa, m.palm, dan mentega
6.	14	Miristat	Tetradekanoat	CH ₃ -(CH ₂) ₁₂ -COOH	m.kelapa, palm, dan lemak hewani, naba-ti tertentu
7.	16	Palmitat	Heksadekanoat	CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -COOH	hampir semua lemak nabati dan hewani
8.	18	Stearat	Oktadekanoat	CH ₃ -(CH ₂) ₁₆ -COOH	lemak hewani, kom-ponen lemak nabati
9.	20	Arakhidat	Eikosanoat	CH ₃ -(CH ₂) ₁₈ -COOH	m. kacang tanah
10.	22	Behenat	Dokosanoat	CH ₃ -(CH ₂) ₂₀ -COOH	m.mustar, m.lobak,m. kacang tanah
11.	24	Lignoserat	Tetrakosanoat	CH ₃ -(CH ₂) ₂₂ -COOH	kebanyakan lemak, sedikit terdapat dlm. m. kacang tanah

12.	26	Asam Serotat	Heksakosanoat	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)^{24}-\text{COOH}$	lemak wool
-----	----	--------------	---------------	--	------------

B. Asam lemak rantai cabang:

1.	5	Isovalerat	3-Metil butanoat	$(\text{CH}_3)_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	lemak ikan dolphin, dan ikan porpoise
			11-Metil dodekanoat	$(\text{CH}_3)_2-\text{CH}-(\text{CH}_2)^9-\text{COOH}$	mentega
			13-Metil tetradekanoat	$(\text{CH}_3)_2-\text{CH}-(\text{CH}_2)^{11}-\text{COOH}$	mentega

II. ASAM LEMAK TIDAK JENUH

A. Asam monoetanoat (1 ikatan rangkap):

1.	10	Kaproleat	9-Desenoat	$\text{C}_9\text{H}_{17}-\text{COOH}$	lemak susu
2.	12	Lauroleat	9-Dodesenoat	$\text{C}_{11}\text{H}_{21}-\text{COOH}$	lemak susu
3.	14	Miristoleat	9-Tetradesenoat	$\text{C}_{13}\text{H}_{25}-\text{COOH}$	lemak hewani, susu
4.	14	Fiseterik	5-Tetradesenoat	$\text{C}_{13}\text{H}_{25}-\text{COOH}$	m.sardin, dolphin
5.	16	Palmitoleat	9-Heksadesenoat	$\text{C}_{15}\text{H}_{29}-\text{COOH}$	m. hewan laut
6.	18	Oleat	cis-9-Oktadesenoat	$\text{C}_{17}\text{H}_{33}-\text{COOH}$	L. hewani dan nabati
7.	18	Elaidat	trans-9-Oktadesenoat	$\text{C}_{17}\text{H}_{33}-\text{COOH}$	lemak hewani
8.	18	Petroselenat	6-Oktadesenoit	$\text{C}_{17}\text{H}_{33}-\text{COOH}$	m.biji peterseli, dan m. biji koriander
9.	18	Vassernat	trans-11-Oktadesenoat	$\text{C}_{17}\text{H}_{33}-\text{COOH}$	sedikit
10.	18	Vassernat	12-Oktadesenoat	$\text{C}_{17}\text{H}_{33}-\text{COOH}$	sedikit
11.	20	Gadoleat	9-Eikosenoat	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}-\text{COOH}$	minyak ikan dan binatang laut
12.	22	Setoleat	11-Dokosenoat	$\text{C}_{21}\text{H}_{41}-\text{COOH}$	m. hewan laut
13.	22	Erusat	13-Dokosenoat	$\text{C}_{21}\text{H}_{41}-\text{COOH}$	m.lobak, m.mustar



14.	24	Salakoleat	15-Tetrakosenoat	C ₂₃ H ₄₅ -COOH	minyak hati ikan, minyak hewan laut
<i>B. Asam dietanoat (2 ikatan rangkap):</i>					
1.	18	Linoleat	9,12-Oktadekadienoat	C ₁₇ H ₃₁ -COOH	m.kacang, m.biji-rami, m.biji kapas

Tabel 6-1: Klasifikasi asam lemak (lanjutan)

No.	Jumlah atom	Nama Latin	Nama Sistemik	Rumus Molekul	Terdapat pada
<i>C. Asam trietanoat (3 ikatan rangkap):</i>					
1.	18	Linoleat	9,12,15-Oktadekatrienoat	C ₁₇ H ₂₉ -COOH	m.bj.rami, m.bijian
2.	18	Oleostearat	9,11,13-Oktadekatrienoat	C ₁₇ H ₂₉ -COOH	lemak biji kacang
<i>D. Asam tetraetanoat (4 ikatan rangkap):</i>					
1.	18	Morostat	4,8,12,15-Oktadekatetraenoat	C ₁₇ H ₂₇ -COOH	minyak ikan
2.	20	Arakhidonat	5,8,11,15-Eikosatetraenoat	C ₁₉ H ₃₁ -COOH	sedikit lmk. hewani
<i>E. Asam polietanoat (banyak ikatan rangkap):</i>					
1.	22	Klupanodonat	4,8,12,15,19-Dokosapentaenoat	C ₂₁ H ₃₃ -COOH	minyak ikan
2.	24	Nisinat	4,8,12,15,18,21-Tetrakosaheksanoat	C ₂₃ H ₃₅ -COOH	minyak sardin, dan minyak ikan lainnya

III. ASAM LEMAK TIDAK JENUH MONOHIDROKSI					
1.	18	Risinoleat	12-Hidroksi-cis-9-Oktadesenoat	HOC ₁₇ H ₃₂ -COOH	minyak biji kacang, m.kastroli (m.jarak)
IV. ASAM LEMAK SIKLIS					
1.		Asam Laktobasilik	w-(2-n-Oktilsiklopropil)-asam oktanoat		mikroorganisme
2.		Asam Sterkulat	w-(2-n-Oktilsiklopropil-1-enil)- asam oktanoat		m. biji tanaman
3.		Asam Malvalat	w-(2-n-Oktilsiklopropil-1-enil)- asam heptanoat		m. biji tanaman

6.2.3. ASAM LEMAK TIDAK JENUH

Asam lemak tidak jenuh banyak dijumpai dalam minyak yang diperoleh dari sumber nabati. Umumnya berupa asam lemak rantai lurus dengan jumlah atom C antara 10–24. Beberapa di antaranya disajikan dalam Tabel 6-1.

Isomerisasi dapat terjadi pada asam lemak tidak jenuh yang dipengaruhi oleh jumlah ikatan angkap, posisi ikatan rangkap, dan bentuk cis dan trans.

Asam lemak yang mempunyai dua ikatan rangkap atau lebih disebut *polyunsaturated fatty acid* atau asam lemak tidak jenuh tinggi misalnya asam linoleat, asam linolenat, asam arakhidonat. Asam lemak tidak jenuh tinggi ini mempunyai

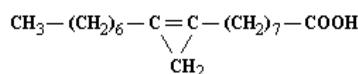


peranan tertentu dalam fungsi fisiologis, biasanya disebut asam lemak esensiil, di antaranya yang penting misalnya asam linoleat. Tetapi asam lemak esensiil tidak dapat disintesa dalam tubuh dengan cepat. Oleh karena itu, harus disediakan dari makanan yang dikonsumsi.

6.2.4. ASAM LEMAK SIKLIS, BERCABANG, TERSUBSTITUSI

a. ASAM LEMAK SIKLIS

Asam lemak berbentuk siklis hanya sedikit dijumpai di alam misalnya asam malvalat. Asam malvalat terdapat dalam minyak biji kapas dan minyak lain yang diperoleh dari tanaman *malvaceae*. Asam malvalat mempunyai gugus siklopropenil yang mempunyai rantai tertutup dan berada pada tengah-tengah rantai molekul. Rumus struktur asam malvalat (asam lemak siklis) disajikan pada Gambar 6-2.



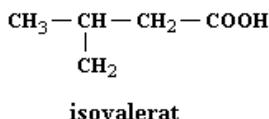
asam malvalat

Gambar 6-2: Asam lemak siklis

b. ASAM LEMAK BERCABANG

Asam lemak bercabang dapat dijumpai dalam minyak dolphin, porpoise, lemak domba, wool, mentega, dan beberapa lipida pada bakteri. Biasanya gugus cabangnya berupa metil, misalnya isovalerat atau b-metil butirat atau 3-metil butirat. Rumus struktur

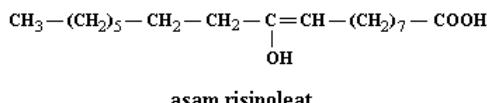
asam isovalerat (asam lemak bercabang) disajikan pada Gambar 6-3.



Gambar 6-3: Asam lemak bercabang

c. ASAM LEMAK TERSUBSTITUSI

Asam lemak tersubstitusi misalnya tersubstitusi hidroksil, contoh asam risinolenat. Asam risinolenat banyak terdapat dalam minyak kastor (80–85%). Karena gugus hidroksil ini reaktif, maka asam risinolenat sangat diperlukan sebagai bahan baku untuk sintesa polimer plastik tertentu. Rumus struktur asam risinoleat (asam lemak tersubstitusi) disajikan pada Gambar 6-4.



Gambar 6-4: Asam lemak tersubstitusi

6.2.5. ISOMERISASI

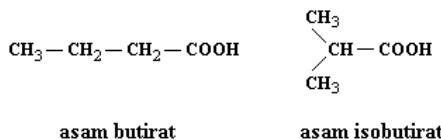
Isomerisasi geometrik tergantung pada orientasi atom atau gugus sekitar poros ikatan rangkap. Perbedaan antar senyawa isomer hanya pada orientasi bagian-bagian sekitar poros ini. Jika radikal-radikal sekitar poros terletak pada sisi yang sama, maka senyawa disebut *sis*, sedang jika terletak pada sisi yang berseberangan atau berlawanan, maka senyawa berbentuk



trans. Isomerisasi dapat terjadi karena berbagai sebab, yaitu yang diakibatkan oleh susunan rantai asam lemak (lurus atau bercabang), posisi ikatan rangkap, dan bentuk geometri.

a. SUSUNAN RANTAI ASAM LEMAK

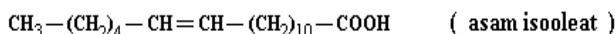
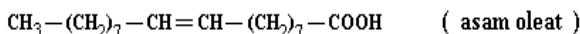
Isomerisasi yang disebabkan oleh susunan atom C dalam asam lemak yaitu mempunyai susunan lurus atau bercabang, misalnya pada asam butirat dan iso butirat. Rumus struktur bentuk isomer tersebut diilustrasikan pada Gambar 6-5.



Gambar 6-5: Isomer susunan rantai asam lemak

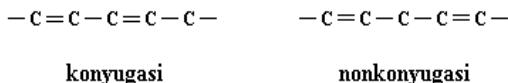
b. POSISI IKATAN RANGKAP

Isomerisasi dapat disebabkan oleh posisi ikatan rangkap dalam rantai asam lemak tidak jenuh, misalnya antara asam oleat dan isooleat. Rumus struktur bentuk isomer berdasarkan posisi ikatan rangkap diilustrasikan pada Gambar 6-6.



Gambar 6-6: Isomer posisi ikatan rangkap

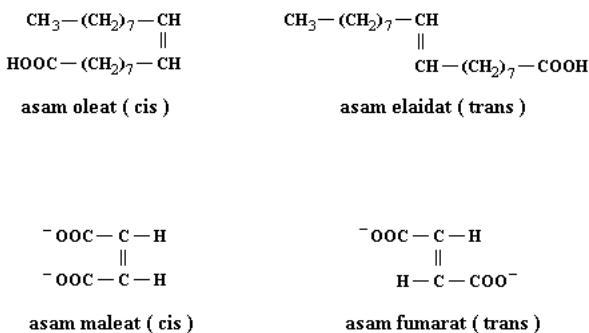
Apabila ikatan rangkapnya lebih dari satu dapat berbentuk konyugasi dan nonkonyugasi, seperti pada Gambar 6-7.



Gambar 6-7: Isomer konyugasi dan nonkonyugasi

c. BENTUK GEOMETRI

Isomerisasi pada asam lemak tidak jenuh yang disebabkan bentuk geometri adalah bentuk *cis* dan *trans*, misalnya antara asam oleat dan elaidat, antara maleat dan fumarat, dan sebagainya. Pada Gambar 6-8 diilustrasikan bentuk isomer antara asam oleat (*cis*) dan asam elaidat (*trans*), serta bentuk isomer asam maleat (*cis*) dan asam fumarat (*trans*).



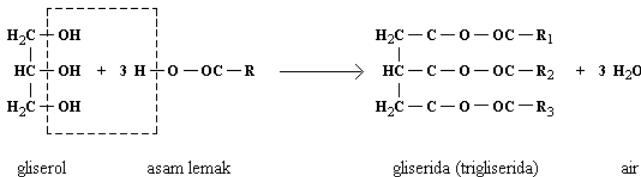
Gambar 6-8: Isomerisasi bentuk geometri

Di alam umumnya asam lemak tidak jenuh mempunyai bentuk *cis*, sementara bentuk *trans* sangat sedikit.

6.3. LEMAK DAN MINYAK

6.3.1. KOMPOSISI

Lipida pangan yang penting adalah lemak dan minyak berupa **gliserida**. Gliserida adalah ester antara gliserol (alkohol) dan asam lemak. Dalam lemak dan minyak ketiga gugus hidroksil (-OH) dalam molekul gliserol berikatan dengan asam lemak dengan ikatan ester, sehingga disebut **trigliserida** atau gliserida netral. Nama trigliserida ini menurut terminologi standar dari *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) dan juga dari *International Union of Biochemistry* (IUB) disebut **triasilgliserol**, demikian juga digliserida disebut **diasilgliserol** dan monogliserida disebut **monoasilgliserol**. Reaksi esterifikasi tersebut disajikan dalam Gambar 6-9.



Gambar 6-9: Esterifikasi trigliserida

Perbedaan antara lemak dan minyak adalah perbedaan bentuk pada suhu kamar. Lemak berbentuk padat pada suhu kamar, sedangkan minyak berbentuk cair pada suhu kamar.

Substansi yang larut dalam lipida antara lain pigmen, seperti klorofil dan karotenoid, hasil oksidasi seperti aldehid dan keton, asam lemak bebas, sterol, dan sebagainya. Dalam minyak pangan, komponen-komponen selain minyak perlu dihilangkan dengan cara proses *refining*, yaitu permurnian minyak.

Penentuan komposisi asam lemak dapat ditentukan melalui hidrolisa dengan alkali yang disebut *saponifikasi*. Dalam saponifikasi asam lemak berasidifikasi atau bereaksi dengan basa membentuk garam berupa sabun dan hasil lain berupa gliserol. Penentuan jenis atau macam asam lemak penyusunnya melalui reaksi kimia sangat sulit. Oleh karena itu, teknik yang memadai adalah dengan metode *Gass Liquid Chromatography* (GLC) dan *Thin Layer Chromatography* (TLC).

Dalam saponifikasi dikenal *angka saponifikasi*, yaitu banyaknya alkali yang dibutuhkan untuk menghidrolisa satu gram lemak. Saponifikasi ini terutama digunakan untuk mengukur berat molekul rata-rata dari asam lemak. Lemak yang banyak mengandung asam lemak berberat molekul rendah akan menghasilkan angka penyabunan lebih tinggi. Hal ini dapat dijelaskan bahwa pada berat molekul sama besarnya tentunya kandungan asam lemak yang berberat molekul lebih rendah, lebih banyak daripada yang mengandung asam lemak berberat molekul lebih tinggi, sehingga memerlukan lebih banyak alkali untuk reaksi hidrolisanya.

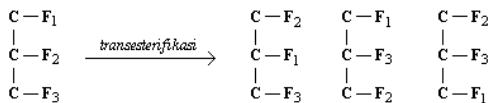
Penentuan banyaknya ikatan rangkap dapat ditentukan dengan cara *lodifikasi*, yaitu oksidasi ikatan rangkap pada asam lemak. Dalam hal ini dikenal ukuran *angka lodin*, yaitu jumlah halogen (misalnya lodin) yang dapat bereaksi dengan 100 gram minyak. Hal ini sebanding dengan banyaknya ikatan rangkap atau ikatan tidak jenuh.

6.3.2. SIFAT FISIS

Triglycerida murni tidak berwarna, tidak berasa, tidak berbau dan tidak larut dalam air. Adanya warna, bau, dan rasa pada

lemak dan minyak menunjukkan adanya komponen-komponen bukan trigliserida. Trigliserida yang banyak mengandung asam lemak tidak jenuh mempunyai titik cair lebih rendah. Gliserida dapat berada dalam bentuk kristal yang berbeda-beda disebut *polimorfisme*.

Karakteristik kristal dan sifat pencairan lemak tidak hanya dipengaruhi oleh komposisi asam lemak saja, tetapi juga dipengaruhi oleh penyebaran asam lemak di antara molekul-molekul trigliserida. Sehingga suatu campuran asam lemak atau minyak yang berbeda akan memberikan konsistensi dan sifat pencairan setiap campuran berbeda-beda pula. Sifat demikian ini dapat dimanfaatkan untuk mengembangkan produk baru dengan sifat fisik yang berbeda-beda yaitu dengan cara *transesterifikasi*. Ilustrasi transesterifikasi trigliserida disajikan pada Gambar 6-10.



$\text{F}_1, \text{F}_2, \text{F}_3 = \text{Fatty acid (asam lemak)}$

Gambar 6-10: Transesterifikasi trigliserida

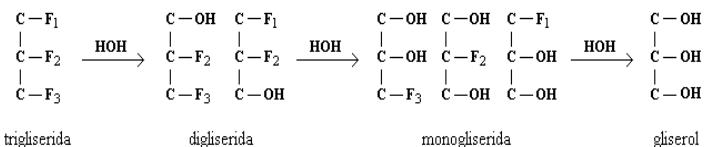
Kebanyakan lemak dan minyak dalam makanan berada dalam fase dispersi atau berbentuk tetes-tetes atau berbentuk globula-globula. Stabilisasi dispersi dilakukan oleh bahan pengemulsi misalnya protein, fosfolipida, digliserida, monogliserida.

6.3.3. HIDROLISA

Gliserida mudah dipecah menjadi asam lemak dan gliserol melalui pemanasan dalam suasana alkalis. Garam basa yang

dihasilkan oleh asam lemak berupa sabun, sehingga prosesnya disebut penyabunan. Penyabunan yaitu pemecahan lemak secara hidrolitis dan hidrolisa ini akan berlanjut sampai semua ester terhidrolisa.

Deesterifikasi trigliserida juga dikatalisis oleh enzim lipase. Enzim ini tersebar pada seluruh jaringan yang mengandung lipida. Lipase dari setiap sumber bersifat spesifik pada ikatan ester tertentu, misalnya lipase pankreas akan menyerang ikatan ester 1 dan 3. Skema deesterifikasi trigliserida diilustrasikan dalam Gambar 6-11 sebagai berikut.



Gambar 6-11: Deesterifikasi triglycerida

Adanya aktivitas lipase dalam bahan pangan akan menyebabkan timbulnya rasa getir yang merupakan akibat terbebaskannya asam lemak. Asam lemak rantai pendek yang bersifat volatil misalnya asam butirat juga menimbulkan bau yang khas. Kerusakan akibat hidrolisa ini disebut *hydrolytic rancidity* atau ketengikan akibat hidrolisa. Kerusakan ini sering terjadi pada olive, susu, krim, mentega, dan bangsanya kelapa.

Hasil antara (*intermediate product*) proses hidrolisa lemak berupa monoglycerida dan diglycerida yang dapat digunakan sebagai reagen atau bahan pengemulsi atau *emulsifier*. Monoglycerida dan diglycerida ini tidak diperoleh dari saponifikasi parsial dari asam lemak tetapi melalui esterifikasi parsial antara

glicerol dengan asam lemak. Monoglycerida dan digliserida sangat baik digunakan untuk menstabilkan emulsi, misalnya emulsi pada margarin, salad-dressing, mentega, kopi-krim dan sebagainya.

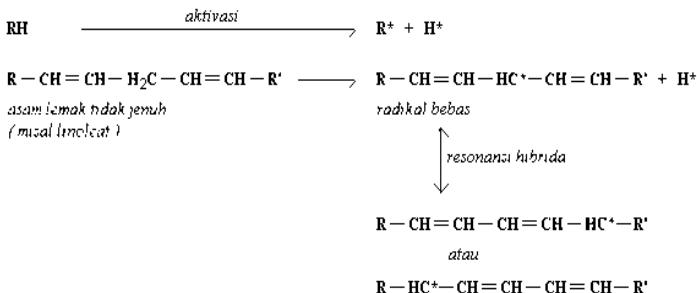
6.3.4. OKSIDASI

Terbentuknya off-flavor pada lemak pangan umumnya disebabkan oleh peristiwa *rancidity* atau ketengikan. Penyebab ketengikan makanan ini adalah reaksi autooksidasi komponen lipida. Autooksidasi adalah oksidasi nonenzimatis spontan dari substansi lipida yang kontak dengan udara. Kerusakan rancidity ini kadang-kadang diikuti dengan perubahan tekstur sebagai akibat terjadinya reaksi antara produk oksidasi lemak dengan protein.

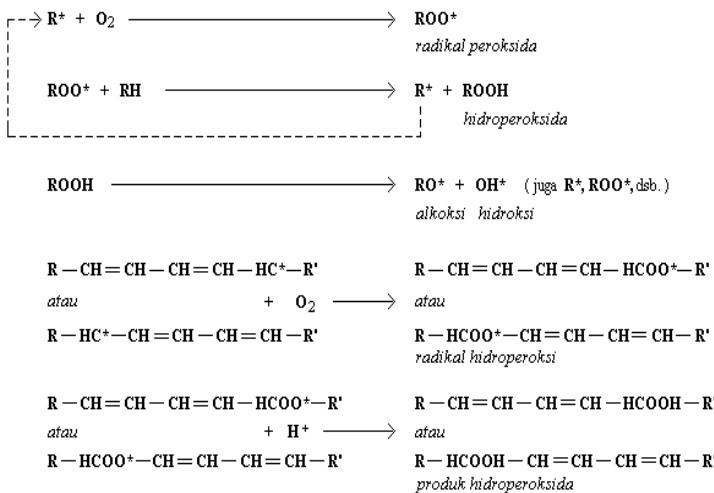
Oxydative rancidity merupakan jenis lemak pangan yang paling banyak dijumpai, khususnya bahan pangan yang mengandung komponen-komponen trigliserida tidak jenuh. Kerusakan oksidatif ini berakibat rusaknya vitamin-vitamin antara lain vitamin A, D, E, K, C, rusaknya asam lemak esensiil, dan timbulnya *off flavor* yang sangat tajam.

Asam-asam polietanoat lebih mudah mengalami autooksidasi seperti disajikan pada Gambar 6-12. Mekanisme reaksi autooksidasi secara garis besar dapat dikelompokkan menjadi tiga tipe tahapan reaksi, yaitu tahap inisiasi, propagasi, dan terminasi.

TAHAP I: INISIASI



TAHAP II: PROPAGASI



TAHAP III: TERMINASI

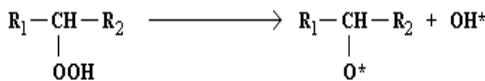


Gambar 6-12: Mekanisme reaksi autooksidasi

Pada tahap inisiasi, beberapa molekul lipida (RH) cukup teraktivasi oleh panas, cahaya, atau katalisator logam dan sebagainya. Kemudian RH akan terdekomposisi menjadi radikal bebas R* dan H*. Tidak semua ujung lipida mudah teraktivasi, hanya pada gugus metilen yang berdekatan dengan ikatan rangkap dari asam lemak bersifat labil. Radikal bebas yang terbentuk akan mengalami resonansi hibida membentuk radikal bebas turunan. Radikal bebas yang terbentuk akan cepat hilang melalui proses rekombinasi menjadi RH, RR, H₂, H₂O, dan sebagainya.

Pada tahap propagasi, karena adanya oksigen maka radikal bebas (R*) tidak melakukan rekombinasi, tetapi dengan hadirnya molekul oksigen mungkin akan terjadi pertemuan antara radikal bebas R* dengan O₂ yang akan menghasilkan radikal peroksida (ROO*). Radikal peroksida ini (ROO*) akan bereaksi dengan molekul lipida lainnya (RH) menghasilkan hidroperoksida (ROOH) dan radikal bebas R*. Sekarang radikal bebas secara kontinyu akan terbentuk tanpa bantuan aktuator lagi.

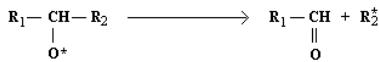
Sebenarnya hidroperoksida bukan senyawa volatil, tidak berbau, dan tidak berasa, tetapi dengan terakumulasinya senyawa tersebut akan memacu terjadinya autooksidasi. Hidroperoksida relatif tidak stabil. Naiknya konsentrasi hidroperoksida dalam sistem, mereka akan mengalami dekomposisi. Reaksi dekomposisi monomolekuler dari hidroperoksida akan menghasilkan radikal alkaksi (RO*) dan hidroksi (OH*) seperti dibagakan pada Gambar 6-13.



Gambar 6-13: Dekomposisi hidroperoksida

Lebih lanjut oksidasi bimolekuler antara dua molekul ROOH akan menghasilkan H_2O , ROO^* , RO^* . Berbagai kemungkinan reaksi lanjutan dari radikal alkoksi adalah terbentuknya aldehid, alkohol, keton, seperti dibagakan pada Gambar 7-14. Dalam reaksi alkoksi lanjutan akan terbentuk aldehid rantai pendek misalnya peroksida oleat akan menghasilkan aldehid C_8 , C_9 , C_{10} , C_{11} seperti disajikan pada Gambar 7-14 (1). Apabila radikal alkoksi bereaksi dengan molekul lipida lainnya akan menghasilkan alkohol dan radikal bebas R_3^* yang berperan pada propagasi rantai seperti disajikan pada Gambar 7-14 (2). Radikal bebas yang terbentuk dari reduksi alkohol tersebut akan bereaksi dengan radikal alkoksi lainnya membentuk keton seperti pada bagan Gambar 6-14 (3).

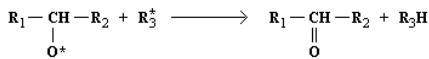
(1) Turunan aldehid :



(2) Reduksi alkohol :



(3) Pembentukan keton :



Gambar 6-14: Reaksi lanjutan radikal alkoksi

Pada tahap terminasi, hidroperoksida melalui reaksi berantai berkelanjutan akan banyak membentuk radikal bebas dan produk akhir yang stabil. Produk akhir ini termasuk senyawa karbonil rantai pendek yang sangat peka untuk membentuk flavor ransid dan reaksi sampingan akan menyebabkan kerusakan lipida.



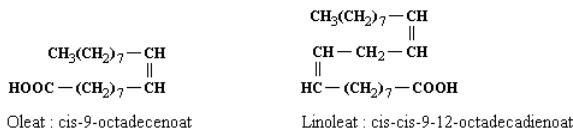
Reaksi ini akan berakhir apabila radikal bebas menangkap radikal bebas lainnya atau dengan radikal bebas inaktivator (x), akan menghasilkan senyawa stabil.

a. FAKTOR-FAKTOR YANG MEMPENGARUHI OKSIDASI

Beberapa faktor yang mempengaruhi oksidasi asam lemak pangan antara lain jumlah ikatan tidak jenuh, oksigen, cahaya, suhu, air, dan logam tertentu.

1). JUMLAH IKATAN TIDAKJENUH

Lemak yang banyak mengandung asam linoleat ($C_{17}^{17} H_{31} COOH$) lebih mudah teroksidasi daripada yang banyak mengandung asam oleat ($C_{17}^{17} H_{33} COOH$), dalam jumlah yang sama antara asam linoleat dan asam oleat. Hal ini disebabkan karena asam linoleat mempunyai ikatan rangkap lebih banyak daripada asam oleat. Sebagai gambaran ikatan rangkap pada oleat dan linoleat diilustrasikan pada Gambar 6-15.



Gambar 6-15: Ikatan rangkap pada oleat dan linoleat

2). OKSIGEN

Kecepatan oksidasi sebanding dengan besarnya tekanan oksigen, sehingga pencegahan oksidasi untuk makanan produk industri dilakukan dengan cara vakum atau hampa udara atau dengan cara memasukkan gas inert misalnya gas nitrogen.

3). CAHAYA

Semua bentuk radiasi cahaya dari ultra violet sampai infra merah mempengaruhi oksidasi lemak. Efek sinar ultra violet lebih nyata daripada sinar tampak, karena sinar ultra violet mempunyai energi lebih tinggi. Pengepakan dalam wadah yang kedap cahaya atau wadah berwarna gelap merupakan cara yang umum digunakan untuk menghindari kerusakan oleh cahaya.

4). SUHU

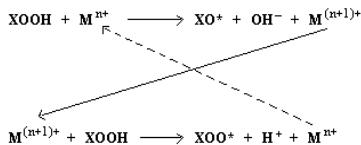
Suhu mempengaruhi kecepatan autooksidasi, karena kenaikan suhu berkaitan dengan kecepatan reaksi, sehingga cara yang sesuai untuk pencegahan autooksidasi adalah dengan cara penyimpanan pada suhu rendah.

5). AIR

Air nampaknya mencegah atau menghalangi autooksidasi lemak karena air akan menghalangi absorpsi oksigen.

6). LOGAM TERTENTU

Beberapa logam tertentu, terutama Cu dan Fe serta Mn bersifat pro oksidan dalam lemak. Ion logam berat dapat meningkatkan dekomposisi sisi hidroperoksida. Mekanisme reaksinya seperti Gambar 6-16.

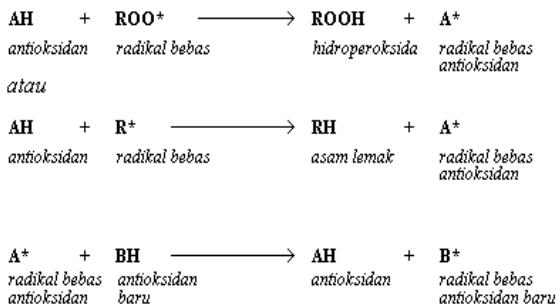


Gambar 6-16: Mekanisme reaksi pengaruh logam

b. ANTI OKSIDAN

Antioksidan adalah suatu substansi yang menghambat autooksidasi. Secara teoretis aktivitas antioksidan melalui berbagai jalan, antara lain pengikatan oksigen secara kompetitif, menahan tahap inisiasi, menghalangi tahap propagasi melalui perusakan atau pengikatan radikal bebas, menghindarkan diri dari katalisator (Fe, Cu, Mn), stabilisasi hidroperoksida, dan sebagainya.

Di antara berbagai jalan tersebut yang paling penting adalah menghalangi atau *blocking* tahap propagasi, dimana antioksidan (AH) berfungsi sebagai donor hidrogen (H) terhadap radikal bebas, misalnya ROO^{*} atau R^{*}, mekanismenya seperti dibagakan pada Gambar 6-17.



Gambar 6-17: Mekanisme reaksi antioksidan

Radikal bebas antioksidan (A^{*}) bersifat inaktif, kondisi ini dapat diperbaiki atau diperbarui apabila terdapat donor hidrogen sekunder (BH). Antioksidan dapat dikelompokkan menjadi antioksidan alami dan antioksidan sintetis. Lemak dan minyak terutama apabila belum dimurnikan atau *unrefine* bersifat

stabil terhadap oksidasi ketengikan. Stabilitas yang dimiliki ini disebabkan oleh adanya antioksidan alami yang terdapat di dalamnya. Antioksidan alami misalnya (α , β , γ)-tokoferol yang tersebar dalam jaringan hewan atau tanaman. Antioksidan tokoferol efektif untuk lemak hewani tetapi kurang efektif untuk lemak nabati. Tokoferol mudah teroksidasi menjadi tokoquinon yang tidak bersifat antioksidan. Tokoferol juga mudah rusak oleh panas, terutama pada suhu refining dan prosesing lemak serta minyak. Oleh karena itu, seringkali digunakan antioksidan yang lebih stabil. Antioksidan yang banyak digunakan adalah *Butylated Hydroxy Abisole* (BHA), *Butylated Hydroxy Toluene* (BHT), *Propyl Gallate* (PG), dan asam sitrat.

c. EFEK AUTOOKSIDASI

1). FLAVOR

Efek autooksidasi antara lain timbulnya odor dan flavor yang tidak disukai. Secara kimiawi ketengikan merupakan akibat dekomposisi peroksida yang menghasilkan karbonil rantai pendek. Timbulnya bau anyir dari minyak nabati disebabkan terjadinya reversi flavor yaitu apabila minyak disimpan pada suhu tinggi dan berhubungan dengan udara.

2). WARNA

Oksidasi lipida tidak mempunyai akibat langsung terhadap bahan makanan. Radikal bebas yang dihasilkan selama tahap propagasi dari oksidasi lipida, merupakan penyebab rusaknya pigmen karotenoid yang terdapat dalam bahan makanan secara oksidatif.



Di samping itu juga terjadi reaksi pencoklatan Maillard, yaitu reaksi antara protein dengan karbonil hasil pemecahan oksidasi lipida, inilah yang menyebabkan warna hasil gorengan menjadi kekuningan.

3). TEKSTUR

Protein mempunyai kecenderungan untuk membentuk radikal bebas. Atom H yang dilepaskan oleh protein akan diterima oleh radikal bebas lemak. Protein dan radikal bebas lemak tersebut cenderung saling berikatan melalui ikatan silang atau *cross linkage*. Agregasi inilah yang menyebabkan teksturnya menjadi keras.

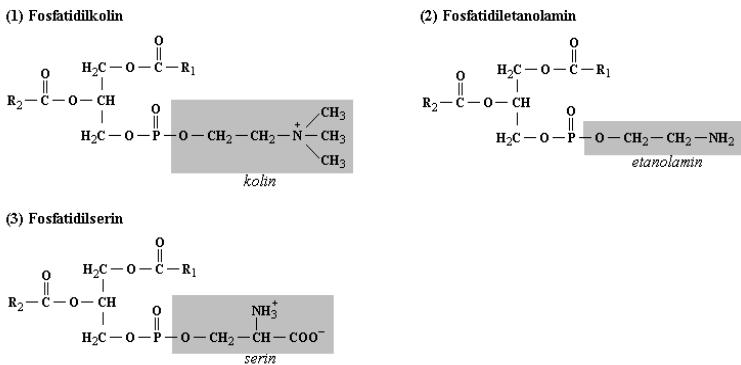
6.4. WAXES

Waxes atau lilin lipida adalah jenis lipida yang merupakan ester antara asam lemak dengan alkohol monohidrat berberat molekul besar yang mempunyai rantai atom C antara 29 sampai 36.

Waxes yang terdapat di alam mengandung parafin, asam lemak tidak jenuh, alkohol sekunder, keton dan hidrokarbon yang mempunyai jumlah atom C ganjil. Waxes bersifat lebih tahan terhadap hidrolisa daripada lemak, mempunyai titik cair (60–80)°C, tahan terhadap saponifikasi daripada lemak dan minyak, juga kurang mudah mengalami autooksidasi. Pada hewan waxes menutupi permukaan rambut, wool, dan bulu. Pada tanaman waxes menutupi permukaan tangkai, daun, dan buah. Waxes buah-buahan sering mengandung senyawa siklis jenis triterpenoid misalnya asam ursolat berupa lapisan putih yang menutupi permukaan buah anggur, apel, dan sebagainya.

6.5. FOSFOLIPIDA

Fosfolipida adalah lipida yang mengandung radikal bebas asam fosfat. Umumnya fosfolipida berupa diglycerida yang mengandung asam fosfat dan basa nitrogen berupa kolin (*fosfatidilkolin*), etanolamin (*fosfatidiletanolamin*), atau serin (*fosfatidilserin*). Sebagai gambaran rumus strukturnya diilustrasikan pada Gambar 6-18.



Gambar 6-18: Rumus struktur fosfat dengan (kolin, etanolamin, serin)

Fosfolipida dijumpai pada hampir semua lemak tumbuhan dan binatang. Dalam minyak nabati terdapat sekitar (1–2)% fosfolipida, sedangkan dalam lemak hewani kadarnya lebih tinggi misalnya kuning telur mengandung sekitar 20% fosfolipida. Untuk lemak dan minyak yang telah mengalami refining kadarnya sangat rendah, karena fosfolipida akan hilang selama proses refining.

Fosfolipida mempunyai fungsi biologi yang penting antara lain: (1) sebagai elemen struktur dalam sel hidup, (2) sebagai perantara transport, absorbsi, dan metabolisme asam lemak,

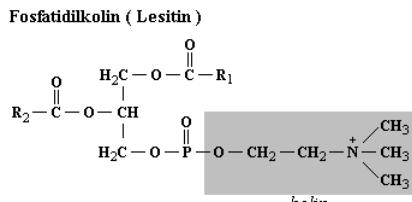
(3) sebagai penyimpanan asam lemak dan fosfat, (4) sebagai komponen penting dalam oksidasi biologi, (5) sebagai perantara penggunaan ion sodium atau Na^+ dan ion potassium atau K^+ , (6) dibutuhkan dalam pembekuan darah.

Fosfolipida meliputi fosfogliserida (lesitin, sefalin, plasmalogen), sfingolipid (sfingomielin), dan fosfoinositida.

6.5.1. LESITIN

Lesitin terdapat dalam jaringan syaraf, kuning telur, hati, kdedele, dan beberapa minyak nabati. Fungsinya dalam jaringan adalah untuk menjaga molekul nonpolar seperti sterol tetap dalam keadaan emulsi. Lesitin secara komersial digunakan sebagai emulsifier dan antioksidan dalam pengolahan makanan.

Lesitin mengandung gliserol dan asam lemak, seperti halnya lemak sederhana tetapi ia juga mengandung asam fosfat dan kolin. Sebagai ilustrasi disajikan pada Gambar 6-19. Lesitin mempunyai ciri seperti lilin, padat, tidak berwarna, apabila terkena Cahaya warnanya berubah menjadi kuning kemudian coklat.



R_1 = asam lemak jenuh
 R_2 = asam lemak tidak jenuh

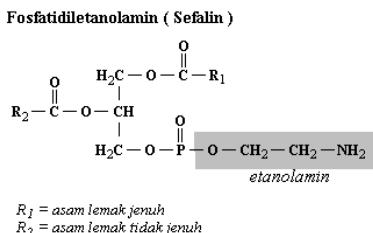
Gambar 6-19: Lesitin (Fosfatidilkolin)

Asam lemak yang terikat pada posisi a atau C_1 adalah asam lemak jenuh (R_1) misalnya asam palmitat atau asam stearat. Asam lemak yang terikat pada posisi b atau C_2 adalah asam lemak tidak jenuh (R_2) misalnya asam oleat, asam linoleat, asam linolenat, asam arakidonat.

Lesitin bersifat amfoter atau dipolar yaitu pada ujung nitrogen bermuatan positif (+) dan ujung fosfor bermuatan negatif (-), pada pH = 7 akan membentuk zwitter-ion.

6.5.2. SEFALIN

Sefalin atau fosfatidiletanolamin perbedaannya dengan lesitin adalah hanya pada penggantian kolin (dalam lesitin) digantikan dengan etanolamin. Sebagai ilustrasi disajikan pada Gambar 6-20. Sefalin lebih banyak mengandung ikatan rangkap dibandingkan dengan lesitin. Asam lemak yang terikat pada ujung C₁ hanya asam stearat jenuh.



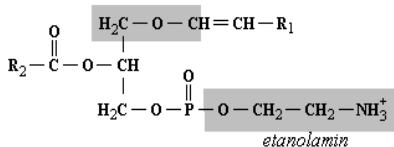
Gambar 6-20: Sefalin (Fosfatidiletanolamin)

Sefalin tidak berwarna yang dengan mudah akan terbentuk warna kegelapan sampai coklat kemerahan apabila berhubungan dengan udara dan terkena cahaya. Sefalin dapat diisolasi dari otak, hati, dan khamir. Sefalin bersifat larut dalam kebanyakan pelarut lemak tetapi tidak larut dalam alkohol.

6.5.3. PLASMALOGEN

Perbedaannya dengan lesin dan sefalin adalah asam lemak pada posisi α atau C₁ digantikan dengan eter tidak jenuh. Sebagai ilustrasi disajikan pada Gambar 6-21. Plasmalogen terdapat pada membran jaringan otot, otak, dan jantung.

Plasmalogen (Fosfatidiletanolamin)



Gambar 6-21: Plasmalogen

6.6. STEROL (STEROID)

Steroid sering ditemukan bersama-sama dengan lemak. Steroid dapat dipisahkan dari lemak setelah proses saponifikasi karena ia tidak dapat disabunkan. Sterol adalah alkohol berberat molekul besar, tidak dapat disaponifikasi, tidak larut dalam air, sedikit larut dalam alkohol dingin atau petroleum ether, mudah larut dalam lemak dan pelarut lemak pada umumnya.

Kerangka Cdaristerol adalah inti siklopentanoperhidrofenantren. Sterol terdapat dalam lemak nabati dan hewani. Sterol yang berasal dari nabati disebut *fitosterol* atau ergosterol, sedangkan yang berasal dari hewani disebut *zoosterol* atau kolesterol. Adapun yang berasal dari tumbuhan tingkat rendah seperti fungi atau jamur disebut *mycosterol*. Kolesterol tersebar luas dalam semua sel tubuh, terutama dalam jaringan syaraf. Ergosterol terdapat dalam tumbuh-tumbuhan dan ragi. Ergosterol penting sebagai prekursor vitamin D. []

BAB VII

REAKSI PENCOKLATAN

Pembentukan warna gelap dalam makanan selama proses pengolahan dan selama penyimpanan merupakan gejala yang sangat umum. Masalah ini menjadi perhatian utama karena tidak hanya menyangkut warna dan kenampakan, tetapi juga aroma dan nilai nutrisi.

Reaksi pencoklatan adalah suatu reaksi kompleks yang terjadi jika bahan makanan mengalami proses pengolahan atau dikenai suatu perlakuan. Proses pencoklatan yang terjadi pada bahan makanan selama pengolahan dan penyimpanan tidak selalu merupakan proses yang tidak dikehendaki, kadang-kadang justru diinginkan. Beberapa contoh proses pencoklatan yang dikehendaki misalnya penggorengan kopi, penggorengan kacang, pengolahan daun teh, dan lain-lain. Pencoklatan yang tidak dikehendaki misalnya pengeringan sayuran dan buah-buahan, pembuatan sari buah dan sebagainya.

Berdasarkan proses terjadinya, pencoklatan dapat dikelompokkan menjadi pencoklatan ensimatis dan pencoklatan nonensimatis. Pencoklatan ensimatis adalah proses pencoklatan

yang terjadinya dikatalisis oleh ensim. Sedangkan pencoklatan nonensimatis adalah pencoklatan yang umumnya terjadi selama penyimpanan atau dalam proses pengolahan.

7.1. PENCOKLATAN NON ENSIMATIS

Dalam pembentukan warna coklat diperkirakan terdapat tiga mekanisme reaksi pencoklatan yang berbeda-beda. Ketiga mekanisme tersebut yaitu, *reaksi Maillard*, *oksidasi asam askorbat*, dan *karamelisasi*. Reaksi Maillard tidak memerlukan oksigen dari udara, tetapi harus tersedia senyawa amino untuk memulai reaksi, dan reaksi lebih mudah terjadi dalam suasana alkalis. Oksidasi asam askorbat dapat terjadi langsung oleh adanya oksigen dari udara atau oleh bantuan ensim askorbat oksidase, dan reaksi lebih mudah terjadi dalam suasana asam. Karamelisasi tidak memerlukan oksigen dari udara dan gugus amino, tetapi memerlukan suhu tinggi dalam waktu cukup lama, dan reaksi dapat terjadi baik dalam suasana asam atau alkalis. Bahan makanan merupakan suatu sistem yang kompleks, maka peristiwa yang terjadi adalah kombinasi atau interaksi dari ketiga jalan reaksi tersebut.

Komponen bahan pangan yang paling berperan dalam reaksi pencoklatan nonensimatis adalah karbohidrat berberat molekul rendah dan derivatnya seperti gula, asam gula, asam askorbat. Asam-asam amino bebas dan gugus amino bebas dari protein dan peptida berperan dalam pembentukan pigmen coklat. Meskipun demikian, pencoklatan juga dapat terjadi tanpa adanya substansi nitrogen tersebut.

7.1.1. REAKSI MAILLARD

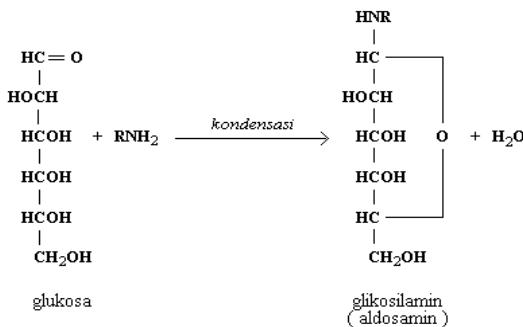
Senyawa karbonil atau polikarbonil sangat penting dalam reaksi pencoklatan tahap awal dari reaksi pencoklatan perubahan senyawa karbonil. Apabila bahan makanan yang telah melalui proses ekstraksi dan senyawa karbonil yang ada dihilangkan, maka pencoklatan dapat ditiadakan atau dikurangi.

Maillard, seorang ahli kimia bangsa Prancis merupakan orang yang pertama kali mempelajari kondensasi antara gula dan asam amino. Pada tahun 1912 ia melaporkan bahwa apabila campuran asam amino dan gula dipanaskan akan membentuk warna coklat. Semenjak itulah reaksi Maillard dijadikan panutan pada percobaan-percobaan berikutnya tentang proses pencoklatan nonensimatis dalam bahan makanan. Tahapan reaksi Maillard melalui lima tahapan, yaitu kondensasi karbonil amino, perubahan Amadori, pembentukan pigmen, degradasi Strecker, dan polimerisasi.

a. KONDENSASI KARBONILAMINO

Pada tahap ini terjadi reaksi antara gugus karbonil, baik aldehid maupun keton yang berasal dari gula reduksi, misalnya glukosa dengan gugus amino yang berasal dari asam amino, peptida, protein baik protein primer maupun protein sekunder misalnya asam amino glisin. Apabila reaktannya berupa senyawa amin dan aldosa misal glukosa, maka hasil reaksinya yaitu aldosamin (dari glukosa akan terbentuk glikosilamin). Sebelum terbentuk glikosilamin, lebih dahulu terbentuk basa Schiff, kemudian segera berubah menjadi glikosilamin dan reaksi ini disebut *reaksi karbonil amino*. Mekanismenya seperti disajikan

pada Gambar 7-1. Senyawa hasil reaksi ini masih tetap tidak berwarna. Aktivitas kedua reaktan tersebut satu sama lain tergantung pada baik tipe gula maupun tipe asam maino. Pentosa lebih reaktif daripada heksosa, aldosa pada umumnya lebih rekatif daripada ketosa, monosakarida lebih rekatif daripada disakarida.

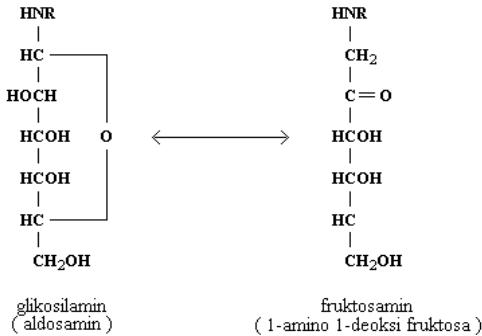


Gambar 7-1: Reaksi karbonil – amino

Reaksi kondensasi sendiri sifatnya reversibel dan senyawa glikosilamino mudah terhidrolisa oleh larutan asam. Adanya gugus NH₂ dari amin, asam amino atau protein akan menghambat reaksi kondensasi karena senyawa tersebut akan menurunkan pH. Oleh karena itu, diharapkan untuk menaikkan kecepatan reaksi kondensasi diperlukan pH tinggi atau pH alkalis.

b. AMADORI REARRANGEMENT

Glikosil amin mengalami perubahan atau *rearrangement* menjadi fruktosamin atau 1-amino 1-deoksi fruktosa. Perubahan dari aldosamin (dalam contoh ini glikosilamin) menjadi ketosamin (dalam contoh fruktosamin) disebut *Amadori rearrangement* atau perubahan Amadori. Mekanisme reaksinya seperti disajikan pada Gambar 7-2.



Gambar 7-2: Perubahan Amadori

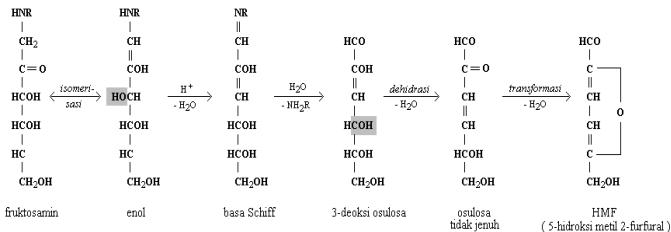
c. DEHIDRASI KETOSAMIN

Dehidrasi ketosamin merupakan tahap pembentukan pigmen. Pada tahapan ini hasil-hasil perubahan Amadori mengalami perubahan lebih lanjut melalui berbagai jalan dalam pembentukan pigmen warna, yaitu melalui jalan media asam atau netral dan melalui jalan media kering atau melalui redukton.

1). MELALUI MEDIA ASAM ATAU NETRAL

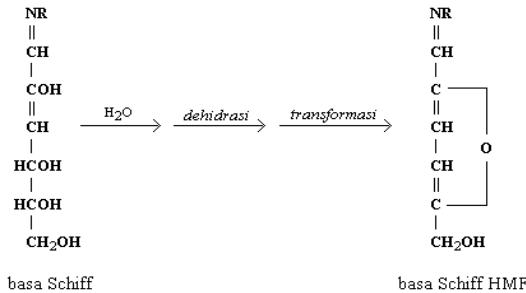
Ketosamin misalnya fruktosamin merupakan produk dari perubahan Amadori. Pertama-tama fruktosamin mengalami isomerisasi menjadi bentuk enol, reaksi ini bersifat reversibel. Sekarang gugus -OH pada C₃ tereliminasi membentuk basa Schiff. Selanjutnya basa Schiff mengalami hidrolisa menghasilkan 3-deoksi osulosa sebagai suatu enol. Kemudian senyawa tersebut mengalami eliminasi hidroksil pada C₄ melalui hidrolisa menghasilkan osulosa tidak jenuh. Osulosa tersebut akan mengalami transformasi

membentuk *Hydroxy Methyl Furfural* (HMF) dengan jalan mengeluarkan molekul air. Mekanisme dehidrasi ketosamin atau pembentukan pigmen ini disajikan pada Gambar 7-3.



Gambar 7-3: Perubahan Amadori (dehidrasi ketosamin)

Eliminasi gugus nitrogen dari basa Schiff itu tidak penting apabila gugus nitrogen masih tetap berada dalam molekul, maka yang dihasilkan bukan HMF, tetapi basa-Schiff- HMF. Mekanismenya seperti disajikan pada Gambar 7-4, yang hanya digambarkan senyawa awal dan produk akhirnya saja, sedangkan senyawa intermediernya tidak digambarkan.



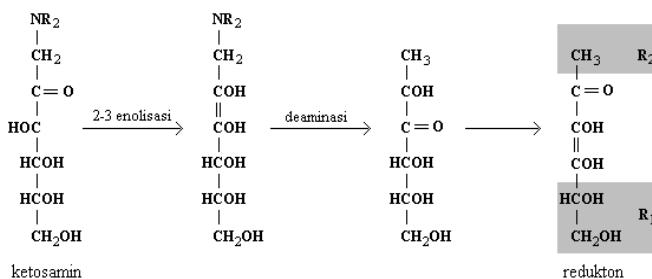
Gambar 7-4: Basa Schiff HMF

Dengan terakumulasinya HMF segera akan terbentuk pigmen berwarna gelap. Oleh karena itu, dengan menentukan

jumlah HMF menggunakan spektrofotometer dapat digunakan untuk memprediksi kecepatan pencoklatan suatu bahan pangan yang disimpan atau diolah.

2). MELALUI MEDIA KERING

Mekanisme melalui media kering ini dengan senyawa intermedier berupa redukton yang rumusnya $R_1\text{-COH=COH-CO-R}_2$, pembentukan senyawa redukton disajikan pada Gambar 7-5.



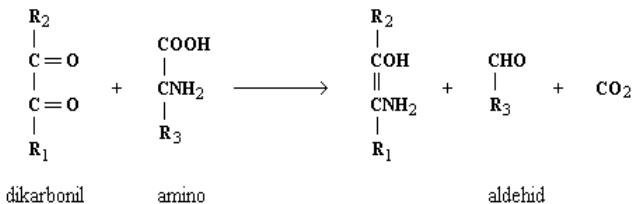
Gambar 7-5: Pembentukan redukton

Redukton mempunyai daya mereduksi sangat tinggi atau sangat kuat. Redukton mengalami dehidrasi, kondensasi dengan amin dan akhirnya terjadi polimerisasi membentuk melanoidin. Di samping itu juga terbentuk senyawa berberat molekul lebih kecil seperti diasetil, asam asetat, pirusvaldehid, dan sebagainya.

d. DEHIDRASI STRECKER

Adanya senyawa dikarbonil tertentu, maka asam amino akan mengalami dekarboksilasi dan deaminasi asam amino menjadi aldehid, reaksi ini disebut degradasi Strecker. Pada tahap ini

terjadi degradasi dan pemecahan. Aldehid yang terbentuk (yang berasal dari asam amino) jumlah atom C-nya berkurang sebuah dan terlepas sebagai CO_2 , mekanismenya disajikan pada Gambar 7-6.



Gambar 7-6: Degradasi Strecker

Terbentuknya aldehid dalam reaksi ini dapat menyebabkan terjadinya flavor tertentu sebagai akibat tercampurnya beberapa macam senyawa. Aroma yang terbentuk dalam campuran asam amino dan glukosa seperti disajikan pada Tabel 7-1.

Tabel 7-1: Aroma campuran asam amino dan glukosa

No.	Jenis asam amino yang dicampur dengan glukosa	Aroma yang timbul pada pemanasan	
		100°C	180°C
1.	tanpa asam amino	-	karamel
2.	asam amino valin	seperti roti	seperti coklat
3.	asam amino leusin	seperti kembang gula coklat	seperti keju terbakar
4.	asam amino prolin	seperti protein terbakar	sedap
5.	asam amino glutamin	seperti coklat	seperti mentega
6.	asam amino aspartat	seperti rock candy	seperti karamel
7.	asam amino lisin	-	seperti roti

e. POLIMERISASI

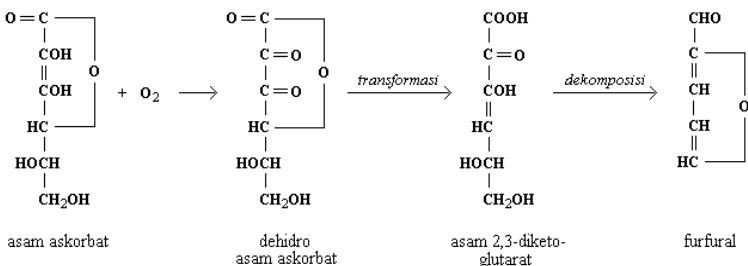
Senyawa intermedier seperti furfural dan derivatnya, deoksi osula dan osulosa tidak jenuh, aldehid dari degradasi Strecker, aldehid dan keton dari pemecahan gula dan sebagainya merupakan senyawa yang reaktif. Kemudian akan terjadi polimerisasi membentuk senyawa kompleks berberat molekul tinggi berwarna coklat yang disebut melanoidin. Senyawa melanoidin bersifat larut dalam air dan senyawa ini belum diketahui strukturnya.

7.1.2. OKSIDASI ASAM ASKORBAT

Dalam industri saribusah, proses pencoklatan yang disebabkan oleh oksidasi asam askorbat merupakan proses yang penting. Suatu larutan model yang terdiri dari asam askorbat dan asam amino ternyata lebih cepat berubah warna menjadi gelap daripada larutan model yang terdiri dari gula dan asam amino dalam kondisi yang sama. Pencoklatan juga terjadi dalam larutan asam askorbat murni terutama pada pH tinggi.

Dekomposisi asam askorbat terjadi oleh adanya udara atau di bawah kondisi oksidatif, dimulai dari terbentuknya dehidro asam askorbat. Kemudian akan mengalami transformasi menghasilkan asam 2,3-diketo-gulonat. Selanjutnya asam 2,3-diketo gulonat mengalami dekomposisi membentuk furfural sebagai suatu senyawa intermedier. Mekanismenya disajikan pada Gambar 7-6.



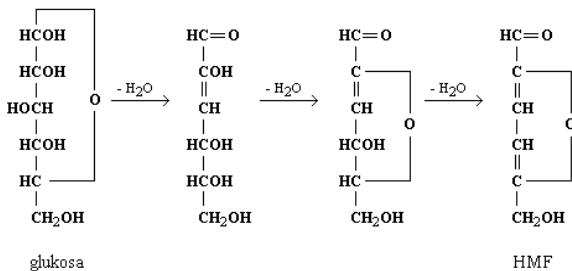


Gambar 7-6: Oksidasi asam askorbat

Asam askorbat adalah suatu redukton, maka ia dapat langsung masuk ke dalam tahapan polimerisasi dengan amine menghasilkan pigmen coklat. Tetapi pada tahap awalnya asam askorbat harus mengalami dekomposisi.

7.1.3. KARAMELISASI

Pada kenyataannya, gula dapat mengalami proses pencoklatan tanpa adanya senyawa amino, tetapi memerlukan suhu sangat tinggi. Gula murni dapat mengalami karamelisasi dengan cepat pada suhu di atas $100^{\circ}C$, dan beberapa senyawa bukan amino mempunyai aktivitas katalisator. Senyawa itu adalah berupa garam dari asam karboksilat (sitrat, fumarat, tartrat, malat) dengan fosfat, alkali, asam. Secara pasti mekanisme karamelisasi belum diketahui. Untuk itu, digunakan asumsi bahwa mekanismenya sama dengan pencoklatan gula-amino, melalui enolisasi, dehidrasi dan pemecahan. Mekanisme reaksi karamelisasi salah satu di antaranya diajukan oleh Wolfrom yang disajikan pada Gambar 7-7, dengan hasil akhir berupa HMF.



Gambar 7-7: Mekanisme karamelisasi Wolffrom

7.1.4. EFEK FAKTOR LINGKUNGAN

Kecepatan pencoklatan nonensimatis sangat tergantung kondisi lingkungan seperti suhu, pH, kadar air, adanya faktor pemacu, dan penghambat.

a. KONDISI LINGKUNGAN

Faktor pemacu proses pencoklatan nonensimatis yang paling banyak berpengaruh antara lain suhu, pH, kandungan air, oksigen.

1). SUHU

Energi aktivasi pada akumulasi HMF, interaksi gula-amino dan pembentukan pigmen sangat dipengaruhi oleh suhu. Pada prinsipnya, semakin tinggi suhu maka terjadinya perubahan warna coklat menjadi semakin cepat.

2). PH

Pengaruh pH terhadap kecepatan reaksi pencoklatan sangat kompleks. Untuk itu dapat digunakan patokan bahwa kondensasi gula-amino lebih baik terjadi pada

media dengan pH tinggi atau media yang alkali. Kenyataannya dalam medium selama terjadi proses pencoklatan juga mengalami perubahan pH. Oleh karena itu, ada kaitannya dengan larutan buffer. Dalam larutan buffer yang terdiri dari garam alkali dari asam karboksilat atau fosfat akan berfungsi sebagai katalisator, misalnya Na-fosfat, sehingga akan mempercepat reaksi pencoklatan.

3). KANDUNGAN AIR

Kecepatan reaksi pencoklatan menurun sejalan dengan menurunnya kandungan air dalam bahan pangan. Reaksi pencoklatan mempunyai kadar air optimum agar reaksi berjalan dengan baik, contoh yang pernah dicoba oleh **Lea dan Haunan** didapatkan bahwa kasein-glukosa mengalami reaksi pencoklatan paling baik pada kandungan air 13 persen.

4). OKSIGEN

Pada sebagian tipe reaksi pencoklatan berkaitan langsung dengan oksigen, misalnya reaksi oksidasi asam askorbat. Sedangkan reaksi Maillard tidak memerlukan oksigen.

5). FAKTOR PEMACU

Garam-garam dari fosfat dan asam karboksilat mempunyai kaitan dengan pencoklatan nonensimatis dan naiknya intensitas warna. Efek logam terhadap pencoklatan antara satu jenis dengan jenis lainnya tidak sama. Tembaga (Cu) menaikkan reaksi

pencoklatan pada asam askorbat terkait dengan oksidasi substansi itu di bawah cahaya.

Sedangkan besi (Fe) dan tembaga (Cu) pada reaksi Maillard sejauh yang diketahui mempunyai efek sebaliknya. Timah (Sn) tampaknya memperlambat reaksi pencoklatan nonensimatis, misalnya produk jeruk dalam kemasan kaleng atau gelas berwarna coklat lebih mudah mengalami reaksi pencoklatan daripada dalam kaleng berlapis timah. Efek penghambatan timah ini efeknya lebih baik dalam media pH rendah.

b. FAKTOR PENGHAMBAT

Perlakuan yang dapat dilakukan untuk mencegah atau menghambat proses pencoklatan nonensimatis antara lain suhu, kandungan air, derajat keasaman, pembungkusan dengan gas inert, penggunaan ensim, dan penggunaan zat kimia.

1). SUHU

Penyimpanan pada suhu rendah dapat mengurangi proses pencoklatan karena secara umum penurunan suhu akan memperlambat reaksi kimia. Oleh karena itu, penyimpanan makanan dalam suhu dingin misalnya dalam almari pendingin dapat menurunkan kecepatan reaksi pencoklatan.

2). KANDUNGAN AIR

Proses pencoklatan memerlukan kandungan air pada tingkat tertentu. Karena itu, dengan cara mengurangi kandungan air dari bahan makanan misalnya dengan



cara pengeringan akan dapat menghambat proses pencoklatan.

3). PH

Proses pencoklatan berlangsung lebih baik pada pH alkalis, maka penurunan pH merupakan salah satu cara untuk mencegah pencoklatan ensimatis.

4). GAS INERT

Udara dalam ruang *head space* dapat mempercepat pencoklatan karena udara mengandung O₂. Karena itu, mengeluarkan O₂ dan menggantinya dengan gas inert merupakan cara pencegahan yang baik. Hilangnya O₂ ini terutama mencegah oksidasi lipida yang menghasilkan aldehid dan keton, dimana senyawa itu dengan amino akan membentuk pigmen coklat.

5). PENGGUNAAN ENSIM

Jika bahan makanan sedikit mengandung reaktan yang berperan dalam interaksi gula-amino, maka reaktan tersebut harus dihilangkan atau dibuat tidak aktif. Misalnya untuk menghilangkan glukosa dari putih telur yang akan dikeringkan dengan menggunakan fermentasi yeast. Contoh lain penggunaan glukosa oksidase dan katalase untuk mengkonversi glukosa menjadi asam glukonat yang tidak dapat berinteraksi dengan gugus amino. Mekanisme reaksinya disajikan pada Gambar 7-8. Penggunaan glukosa oksidase mempunyai keuntungan lain, yaitu dapat menghilangkan O₂ pada *head space*.



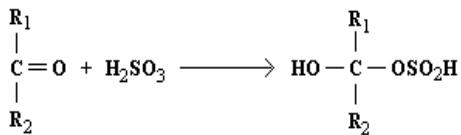
Gambar 7-8: Mekanisme reaksi ensimatis

6). PENGGUNAAN BAHAN KIMIA

Zat-zat kimia yang dapat menghambat proses pencoklatan dan telah dipakai untuk berbagai bahan makanan antara lain senyawa sulfit, bisulfit, thiol, dan garam kalsium.

a). SULFIT

Fungsi senyawa sulfit adalah untuk menghambat konversi glukosa menjadi HMF, menghambat konversi asam askorbat menjadi furfural, inaktivasi gugus karbonil dari gula reduksi, menghentikan aktivitas gugus dikarbonil hingga akibatnya mengurangi pembelahan CO_2 sebagai hasil degradasi Strecker. Asam belerang menghambat reaksi adisi pada gugus karbonil. Sulfur dioksida memblok gugus karbonil dari gula reduksi sehingga interaksi aldosa-amino terhambat. Mekanismenya seperti disajikan pada Gambar 7-9. Di samping itu, SO_2 juga bereaksi secara khusus bersatu dengan substansi karbonil seperti osulosa dan HMF yang terbentuk pada tahap akhir reaksi.



Gambar 7-9: Mekanisme blocking gugus karbonil

b). THIOL

Penggunaan thiol dalam bahan makanan ini terbatas karena sifat-sifatnya kurang disukai bagi bahan makanan. Contoh penggunaannya yaitu pada penambahan merkaptetoetanol dan merkaptoasetat yang dapat menghambat pencoklatan pada glukosaglisin. Selain itu, sistein dapat ditambahkan pada telur atau putih telur untuk menghambat reaksi pencoklatan.

c). GARAM KALSIUM

Penghambatan proses pemcoeklatan dengan CaCl_2 pernah diujicoba oleh Simon dan Burton pada kentang, meskipun telah diberi sulfit tetap mengalami pencoklatan. Tetapi setelah diberi CaCl_2 proses pencoklatannya terhambat.

7.2. PENCOKLATAN ENSIMATIS

Pencoklatan ensimatis banyak terjadi pada buah-buahan dan sayuran seperti kentang, apel, pisang, dan sebagainya. Jaringan buah dan sayuran yang terluka apabila berhubungan dengan udara maka jaringan tersebut akan segera menjadi coklat. Kadang-kadang pencoklatan ini dikehendaki misalnya

pada pengolahan teh dan cacao, tetapi kadang-kadang tidak dikehendaki misalnya pada apel, pisang, dan sebagainya.

Penelitian-penelitian tentang pencoklatan ensimatis antara lain yang telah dilakukan oleh Lindet (1895), Onslow (1920), Joslyn & Ponting (1951), menyimpulkan suatu asumsi bahwa dasar reaksi ensimatis yaitu reaksi oksidasi terhadap fenol atau polifenol oleh ensim-ensim. Penamaan ensim penyebab oksidasi fenol atau polifenol oleh ensim-ensim. Penamaan ensim penyebab oksidasi fenol atau polifenol ini belum dibakukan, seringkali hanya disebut fenol oksidase, polifenol oksidase, fenolase, polifenolase. Substrat dari ensim tidak sama untuk setiap buah-buahan atau sayuran, beberapa di antaranya katekol, tirosin, 3,4-dihidro-fenil alanin, asam-asam kafeat, klorogenat, galat, urusinol, hidroksiquinon, antosianin, dan flavonoida.

7.2.1. MEKANISME

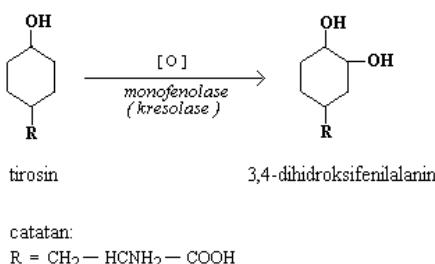
Terdapat dua tipe reaksi yang sering dijumpai dalam reaksi pencoklatan ensimatis, yaitu hidrolisa dan oksidasi.

a. HIDROLISA

Hidrolisa atau *cresolase activity* terjadi pada senyawa fenol yang hanya mengandung satu gugus hidroksil disebut monofenol misalnya tirosin. Reaksi ini akan menghasilkan ortho difenol atau katekol. Pada Gambar 7-10 dicontohkan *cresolase activity* terhadap tirosin oleh ensim katekolase menghasilkan 3,4-dihidroksifenilalanin (DOPA). Kresolase termasuk ensim transferase artinya ensim ini mempunyai aktivitas mentransfer oksigen ke substrat. Reaksi ini penting pada pencoklatan ensimatis pada jaringan kentang dan biosintesa melanin pada binatang.



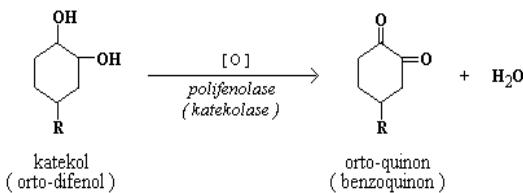
Substrat pada kentang yaitu asam amino tirosin. Pada binatang tirosin merupakan prekursor melanin yaitu pigmen pada rambut dan kulit binatang.



Gambar 7-10: Oksidasi monofenol

b. OKSIDASE

Oksidasi atau *catecholase activity* terjadi pada senyawa fenol dengan kandungan gugus hidrosil sebanyak dua buah disebut difenol, misalnya katekol. Reaksi ini akan menghasilkan orto-quinon. Gambar 7-11 memberi ilustrasi tentang reaksi katekol (ortho-difenol) oleh ensim polifenoloksidase atau katekolase atau polifenolase dengan hasil berupa orto-quinon.



Gambar 7-11: Oksidasi difenol

Polifenolase merupakan senyawa Cu-protein dengan berat molekul 25.000 – 35.000, mempunyai pH optimum dekat dengan 7, relatif tahan terhadap pemanasan, tetapi inaktif pada

pemanasan 100°C selama 2–10 menit. Pada teh substrat yang dominan adalah katekin, setelah mengalami oksidasi akan menghasilkan *theaflavin* yang berwarna oranye. Pada pisang substrat yang dominan adalah 3,4-dihidroksifeniletilamin suatu fenol yang mengandung nitrogen.

Perbedaan dari kedua reaksi tersebut yaitu terletak pada substratnya. Untuk reaksi hidrosilasi menggunakan substrat monofenol, sedangkan untuk reaksi oksidasi menggunakan substrat difenol. Urutan reaksi pencoklatan ensimatis secara keseluruhan antara lain tahap awal terjadi absorpsi oksigen yang sering juga terbentuk CO₂. Selanjutnya terjadi oksidasi secara nonensimatis terhadap monofenol oleh orto-quinon, di samping juga adanya aktivitas ensim kresolase menghasilkan polifenol. Kemudian polifenol oleh ensim polifenoloksidase akan diubah secara oksidatif menjadi orto-quinon.

Tahap berikutnya terjadi polimerisasi atau kondensasi orto-quinon membentuk melanin, yaitu pigmen berwarna merah-ungu-coklat-hitam.

7.2.2. PENCEGAHAN PENCOKLATAN ENSIMATIS

Pencoklatan ensimatis akan terjadi apabila terdapat tiga faktor, yaitu *substrat*, *ensim*, dan *oksigen*. Substrat berupa senyawa fenol, dan ensim yang aktif adalah fenoloksidase.

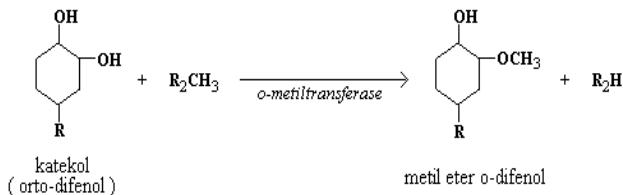
a. SUBSTRAT

Secara teoretis pencegahan pencoklatan adalah melakukan transformasi pada substrat menjadi derivatnya sehingga akan mengurangi kemungkinan terjadinya pencoklatan. Misalnya dengan cara metilasi pada orto-difenol menjadi metil eter orto-



difenol yang lebih tahan terhadap reaksi oksidasi daripada orto-difenol. Cara yang sering dilakukan adalah dengan metilasi.

Berdasarkan teori tersebut, Finkle kemudian mengusulkan cara pencegahan pencoklatan melalui metilasi pada polifenol dengan menggunakan ensim orto-metiltransferase. Mekanisme reaksi metilasi diilustrasikan pada Gambar 7-12.



Gambar 7-12: Metilasi difenol

Dalam praktik buah-buahan dan sayuran dimaserasi dalam larutan yang mengandung orto- metil-transferase dan donor metil yang cocok misalnya derivat metionin, serta larutannya dibuat sedikit alkalis.

b. ENSIM

Metode umum yang digunakan untuk pencoklatan ensimatis adalah dengan memperlakukan ensim dan oksigen. Prinsip pendekatannya antara lain inaktivasi ensim, membuat kondisi yang tidak cocok dengan aktivitas ensim, memperkecil kontak dengan oksigen, dan menggunakan antioksidan.

1). INAKTIVASI ENSIM

Perlakuan panas dapat digunakan untuk inaktivasi ensim fenolase. Metode yang umum digunakan adalah perlakuan *blanching*, misalnya buah atau sayuran diperlakukan dengan air panas atau uap panas sampai

ensim menjadi inaktif. Perlakuan panas ini akan mengakibatkan kesegaran menurun, demikian pula tekstur dan flavor menjadi kurang disukai daripada yang masih segar.

2). PENURUNAN PH

Fenolase dalam makanan mempunyai pH optimum 7, penurunan pH di bawah 4 akan memperlambat aktivitas fenolase. Asam sitrat banyak digunakan untuk menurunkan pH ini, meskipun sebenarnya asam malat lebih efektif dibandingkan dengan asam sitrat. Caranya yaitu buah-buahan atau sayuran dicelupkan ke dalam larutan asam sitrat atau menambahkannya langsung ke dalam sari buah, puree, dan sebagainya.

3). ASAM ASKORBAT

Asam askorbat atau isomernya seperti iso-asam askorbat dapat memperlambat pencoklatan ensimatis. Asam askorbat akan mereduksi orto-quinon kembali menjadi senyawa asal, yaitu orto-difenol. Dalam industri buah-buahan beku, asam askorbat sering digunakan bersama-sama dengan asam sitrat untuk menghalangi proses pencoklatan. Substansi perdekuksi lainnya seperti senyawa yang menghasilkan gugus -SH ternyata juga dapat mencegah pencoklatan ensimatis dengan cara mereduksi orto-quinon.

4). PENGGUNAAN SO₂

Sulfur dioksida, sulfit, dan bisulfit sangat efektif digunakan untuk mencegah pencoklatan ensimatis.

ketiga senyawa tersebut dapat digunakan pada konsentrasi sangat rendah, misalnya SO_2 -bebas hanya memerlukan beberapa ppm (*part per million*) saja. Sulfur dioksida dan sulfit selain banyak digunakan dalam proses pengolahan buah-buahan juga sebagai pengawet dalam menguliti dan pemotongan kentang. Seperti asam askorbat, maka sulfur dioksida juga dapat mereduksi orto-quinon. Menurut Ponting (1960) Na-bisulfit, Na-sulfit, SO_2 , dan Na-metabisulfit dapat mencegah fenolase. Zat-zat tersebut dapat dipakai dalam bentuk gas SO_2 atau larutan sulfit. Penggunaan SO_2 sebanyak 1-ppm dapat menghambat fenolase sebanyak 20% dan penggunaan 10-ppm dapat menghambat semua fenolase.

Keuntungan penggunaan sulfit antara lain tidak mengubah (tekstur, flavor, bau) karena tidak memerlukan panas, bersifat antiseptis, melindungi kerusakan vitamin C, bekerja efektif sebagai inhibitor, harganya murah.

Kerugian penggunaan SO_2 antara lain memberikan bau dan flavor tertentu, memudarkan warna, misalnya pigmen antosianin, mempercepat korosi kaleng, beracun pada dosis tinggi, bersifat merusak vitamin B₁.

5). PENGGUNAAN GARAM

Garam umumnya digunakan untuk sayuran dan buah-buahan dengan cara segera merendamnya setelah dikupas dan dipotong ke dalam larutan NaCl, cara ini dapat menghambat pencoklatan. Penggunaan pada kadar 0,1% sudah cukup dapat menghambat pencoklatan.

c. OKSIGEN

Mencegah bahan kontak dengan oksigen merupakan cara yang efisien untuk mencegah pencoklatan oksidatif. Contohnya untuk produk apokat, apabila inaktivasi ensim dengan panas akan menyebabkan timbul rasa pahit, apabila disimpan dalam almari pendingin menyebabkan timbul warna gelap pada permukaan yang terbuka, apabila dilakukan penurunan pH akan menyebabkan flavor yang tidak disukai. Oleh karena itu, pengepakan bersamaan dengan menggunakan nitrogen dapat mencegah perubahan warna pada permukaan. Cara lain dengan pengepakan hampa udara atau menggunakan larutan gula agar bahan tidak kontak dengan udara atau oksigen.[]

DAFTAR PUSTAKA

- Lillian Hoagland Meyer. 1973. *Food Chemistry*. New Delhi: Affiliated East-West Press Pvt. Ltd.
- L.W. Aurand and A.E. Woods. 1973. *Food Chemistry*. Westport, Connecticut: The AVI Publishing Company, Inc.
- David W. Martin, Jr., Peter A. Mayes, Victor W. Rodwell, Daryl K. Granner. 1985. *Biokimia Harper's Review of Biochemistry* (alih bahasa: Iyan Darmawan). Jakarta: EGC Penerbit Buku Kedokteran.
- Peter N. Campbell and Anthony D. Smith. 1988. *Biochemistry Illustrated*. New York: Churchill Livingstone.
- Z. Berk. 1976. *Introduction to The Biochemistry of Foods*. New York: Elsevier Scientific Company.
- K.A. Buckle, R.A. Edwards, G.H. Fleet, M.Wooton. 1985. *Food Science (Ilmu Pangan, terjemahan: Hari Purnomo dan Adiono)*. Jakarta: UI-Press.



