

# KERUSAKAN OKSIDATIF PADA MAKANAN

Sri Raharjo

GADJAH MADA UNIVERSITY PRESS

## DAFTAR ISI

<b>KATA PENGANTAR</b> .....	v
<b>BAB 1 PENDAHULUAN</b> .....	1
<b>BAB 2 OKSIGEN</b> .....	5
2.1. Oksigen dan Karakteristiknya .....	5
2.2. Sifat-sifat Kimia Oksigen Triplet dan Oksigen Singlet .....	6
2.3. Sebutan Singlet dan Triplet .....	8
2.4. Pembentukan Molekul Oksigen Singlet .....	9
2.5. Oksigen dan Kerabat Dekatnya .....	10
2.6. Deaktivasi Molekul Oksigen Singlet .....	12
2.7. Oksidasi Oksigen Triplet dan Oksigen Singlet dengan Asam Lemak .....	14
<b>BAB 3 LOGAM SEBAGAI KATALIS</b> .....	21
3.1. Mekanisme Reaksi Oksidasi yang Diinisiasi oleh Besi .....	22
3.2. Mekanisme Reaksi yang Tergantung pada $\bullet\text{OH}$ .....	22
3.3. Mekanisme Peroksidasi yang Tidak Tergantung pada Radikal Hidroksil .....	26
3.4. Ion Perferil .....	28
3.5. Ion Feril .....	29
3.6. Besi Fisiologis .....	30

<b>BAB 4</b>	<b>FOTOSENSITISASI OKSIDASI</b> .....	33
	4.1. Cahaya dan Sifat-sifatnya .....	33
	4.2. Absorpsi Cahaya .....	34
	4.3. Klorofil sebagai Sensitizer .....	38
	4.4. Riboflavin dalam Susu sebagai Sensitizer .....	39
	4.5. Pembentukan Oksigen Singlet .....	40
	4.6. Fotooksidasi Tipe I dan Tipe II .....	43
<b>BAB 5</b>	<b>PEROKSIDASI LEMAK</b> .....	48
	5.1. Mekanisme Oksidasi Asam Lemak .....	49
	5.2. Produk Primer Oksidasi Asam Lemak .....	53
	5.3. Produk Peroksidasi Sekunder dari Asam Lemak atau Lemak Lebih Kompleks .....	56
	5.4. Oksidasi Kolesterol .....	64
<b>BAB 6</b>	<b>KERUSAKAN FLAVOR KARENA OKSIDASI LEMAK</b> .....	69
	6.1. Kerusakan Aroma karena Reaksi Hidrolitik ....	70
	6.2. Kerusakan Aroma karena Reaksi Autooksidasi	72
	6.3. Kerusakan Aroma karena Reaksi Fotooksidasi...	75
	6.4. Dampak Senyawa Volatil Hasil Dekomposisi Hidroperoksida Lemak terhadap Aroma .....	81
<b>BAB 7</b>	<b>OKSIDASI PROTEIN, KARBOHIDRAT, DAN VITAMIN OLEH OKSIGEN SINGLET</b> .....	86
	7.1. Oksidasi Protein oleh Oksigen Singlet .....	86
	7.2. Oksidasi Protein Memicu Kerusakan Flavor pada Susu .....	88
	7.3. Oksidasi Oksigen Singlet pada Daging .....	91
	7.4. Reaksi Oksigen Singlet dengan Karbohidrat ...	91
	7.5. Oksidasi Vitamin D oleh Oksigen Singlet .....	92
	7.6. Oksidasi Riboflavin oleh Oksigen Singlet .....	93
	7.7. Oksidasi Asam Askorbat oleh Oksigen Singlet	95

<b>BAB 8 “WARMED-OVER FLAVOR” (WOF) PADA</b>	
<b>PRODUK DAGING</b> .....	99
8.1. Lemak pada Daging .....	100
8.2. Peran Lemak pada Pembentukan Bau Tengik dan WOF .....	102
8.3. Katalis Oksidasi Lemak .....	103
8.4. Kolesterol Oksida pada Produk Daging .....	104
8.5. Pengolahan dan Kaitannya dengan Ketengikan pada Produk Daging .....	105
8.6. Pencegahan Timbulnya WOF pada Produk Daging yang Dimasak .....	109
8.7. Mencegah atau Mengurangi WOF pada Produk Daging .....	115
8.8. Persepsi Konsumen terhadap WOF pada Produk Daging yang Dimasak .....	117
<b>BAB 9 PRODUK OKSIDASI LEMAK DAN PENYAKIT</b>	
<b>JANTUNG KORONER</b> .....	127
9.1. Tahapan Penyakit Jantung Koroner .....	128
9.2. Konsumsi Lemak dan Kadar Kolesterol dalam Darah .....	129
9.3. Peran <i>Modified Low Density Lipoprotein</i> (mLDL) .....	131
<b>BAB 10 OKSIDASI LEMAK PADA SISTEM EMULSI</b> ....	135
10.1. Emulsi pada Produk Makanan .....	135
10.2. Faktor yang Mempengaruhi Oksidasi Lemak pada Emulsi .....	138
10.3. Karakteristik Lapisan Antarmuka pada Emulsi .....	140
10.4. Karakteristik Globula Minyak .....	142
<b>BAB 11 PENGUKURAN OKSIDASI LEMAK</b> .....	147
11.1. Pengelompokan Pengujian Oksidasi Lemak ...	148
11.2. <i>Active Oxygen Method</i> (AOM) .....	148
11.3. <i>Oxidative Stability Index</i> (OSI) .....	149
11.4. Angka Iodin .....	149
11.5. <i>Oxygen Bomb Test</i> .....	150

11.6. <i>Electron Paramagnetic Resonance (EPR)</i> .....	150
11.7. Angka Peroksida .....	151
11.8. Nilai TBA .....	151
11.9 Nilai Anisidin .....	152
11.10.Nilai Heksanal .....	152
11.11.Profil <i>Head Space</i> .....	152
11.12.Asam Lemak Bebas .....	153
11.13.Uji Sensoris terhadap Flavor .....	153
11.14.Kombinasi Cara Obyektif dan Sensoris .....	155
11.15.Pemilihan Metoda Pengukuran .....	156

## DAFTAR GAMBAR

<b>Gambar 2.1.</b>	Orbital molekul $^3\text{O}_2$ (oksigen triplet) .....	7
<b>Gambar 2.2.</b>	Orbital molekul $^1\text{O}_2$ (oksigen singlet) .....	7
<b>Gambar 2.3.</b>	Struktur orbital elektron pada oksigen triplet, oksigen singlet, anion superoksida, dan ion peroksida .....	9
<b>Gambar 2.4.</b>	Skema konfigurasi elektron molekul dalam bentuk ion dan radikal .....	12
<b>Gambar 2.5.</b>	Reaksi oksigen singlet dengan 'ena', Diels-Alder (1,4 sikloadisi), dan dioxetana (1,2 siklo adisi) .....	14
<b>Gambar 2.6.</b>	Pembentukan hidroperoksida terkonjugasi dan non-konjugasi dari asam lemak tidak jenuh dengan dua ikatan rangkap melalui reaksi 'ena' oleh oksigen singlet .....	15
<b>Gambar 2.7.</b>	Energi yang diperlukan untuk pemutusan hidrogen dari asam linoleat. Hidrogen pada posisi C-11 yang paling mudah diputuskan ikatannya .....	16
<b>Gambar 3.1.</b>	Contoh ikatan C-H pada struktur rantai asam lemak tidak jenuh. Ikatan C-H memiliki energi disosiasi 75-80 kkal/mol untuk hidrogen pada posisi <i>bis</i> -alilik, 88 kkal/mol untuk hidrogen pada posisi monoalilik, dan sekitar 101 kkal/mol untuk hidrogen pada posisi alkil .....	23

<b>Gambar 3.2.</b>	Skema orbital elektron pada radikal hidroksil ( $\bullet\text{OH}$ ). Adanya elektron yang tidak berpasangan menyebabkan sifatnya yang reaktif. Elektron yang tidak berpasangan akan menarik elektron terluar dari molekul lain di dekatnya .....	24
<b>Gambar 4.1.</b>	Proses fisik setelah molekul organik mengabsorpsi photon dan menunjukkan proses fluoresensi, fosforesensi, dan <i>intersystem crossing</i> .....	36
<b>Gambar 4.2.</b>	Perubahan spin dari elektron terluar pada kondisi <i>ground state</i> dan <i>excited state</i> .....	37
<b>Gambar 4.3.</b>	Struktur molekul klorofil <i>a</i> .....	38
<b>Gambar 4.4.</b>	Struktur molekul riboflavin sebagai sensitiser	40
<b>Gambar 4.5.</b>	Pembentukan oksigen singlet melalui cara kimia, fotokimia, dan biologis .....	41
<b>Gambar 4.6.</b>	Mekanisme pembentukan oksigen singlet secara kimiawi dengan bantuan sensitiser, cahaya, dan oksigen triplet .....	42
<b>Gambar 4.7.</b>	Pembentukan sensitiser triplet tereksitasi ( $^3\text{Sen}^*$ ) dan reaksinya dengan substrat melalui jalur tipe reaksi I dan II .....	44
<b>Gambar 5.1.</b>	Pembentukan diena terkonjugasi dari asam lemak tidak jenuh .....	50
<b>Gambar 5.2.</b>	Pembentukan radikal peroksil pada diena terkonjugasi dari asam lemak tidak jenuh .....	50
<b>Gambar 5.3.</b>	Pembentukan hidroperoksida lemak dari radikal peroksil .....	51
<b>Gambar 5.4.</b>	Hidroperoksida asam oleat dari oksidasi oleh oksigen triplet (autooksidasi) .....	53
<b>Gambar 5.5.</b>	Hidroperoksida dari autooksidasi (A) ataupun foto-oksidasi (B) asam linoleat .....	54

<b>Gambar 5.6.</b>	Dihidroperoksida, hidroperoksi peroksida dan hidroperoksi diperoksida hasil oksidasi lebih lanjut dari monohidroperoksida .....	55
<b>Gambar 5.7.</b>	Hidroperoksida dari autoksidasi asam arakidonat .....	56
<b>Gambar 5.8.</b>	Jalur dekomposisi hidroperoksida asam lemak tidak jenuh .....	57
<b>Gambar 5.9.</b>	Degradasi hidroperoksida asam linoleat membentuk pentana .....	58
<b>Gambar 5.10.</b>	Degradasi lanjut hidroperoksida asam oleat membentuk dekenal .....	58
<b>Gambar 5.11.</b>	Dekomposisi hidroperoksida asam oleat menjadi dekanal .....	60
<b>Gambar 5.12.</b>	Dekomposisi hidroperoksida asam oleat menjadi 2-undekenal .....	60
<b>Gambar 5.13.</b>	Dekomposisi 13-hidroperoksida asam linoleat	61
<b>Gambar 5.14.</b>	Pembentukan malonaldehid dari oksidasi asam linolenat .....	63
<b>Gambar 5.15.</b>	Pembentukan malonaldehid dari oksidasi lanjut 2-enal atau 2,4-dienal asam linoleat .....	63
<b>Gambar 5.16.</b>	Kolesterol (C <sub>27</sub> H <sub>45</sub> OH) .....	65
<b>Gambar 5.17.</b>	7-OH kolesterol .....	65
<b>Gambar 5.18.</b>	7-keto kolesterol .....	66
<b>Gambar 5.19.</b>	5,6-epoksida kolesterol .....	66
<b>Gambar 5.20.</b>	Senyawa triol dari oksidasi kolesterol .....	66
<b>Gambar 5.21.</b>	5 hidroperoksikolesterol .....	67
<b>Gambar 6.1.</b>	Tahapan proses kerusakan flavor pada makanan mulai dari pemanenan hingga terdeteksinya aroma tengik atau apek saat akan dikonsumsi .....	70
<b>Gambar 6.2.</b>	Dekomposisi peroksida siklis hidroperoksi dari metil linoleat yang mengalami fotooksidasi .....	76

<b>Gambar 6.3.</b>	Dekomposisi peroksida siklis hidroperoksi dari metil linolenat yang mengalami fotooksidasi .....	77
<b>Gambar 6.4.</b>	Mekanisme pembentukan 2-pentenyl furan dari degradasi hidroperoksida asam linolenat	79
<b>Gambar 6.5.</b>	Mekanisme pembentukan 2-pentyl furan dari degradasi hidroperoksida asam linoleat .....	80
<b>Gambar 6.6.</b>	Mekanisme pembentukan 1-oktena dari degradasi hidroperoksida asam linoleat .....	81
<b>Gambar 6.7.</b>	Mekanisme pembentukan 2-heptenal dari degradasi hidroperoksida asam linoleat .....	81
<b>Gambar 7.1.</b>	Pembentukan dimetildisulfida dari metionin dan oksigen singlet .....	90
<b>Gambar 7.2.</b>	Dugaan mekanisme pembentukan 5,6-epoksida dari vitamin D <sub>2</sub> oleh oksigen singlet	93
<b>Gambar 10.1.</b>	Skema globula lemak dalam sistem emulsi minyak dalam air (O/W) .....	137
<b>Gambar 10.2.</b>	Skema posisi antioksidan hidrofilik atau hidrofobik pada sistem emulsi O/W dan dispersi udara dalam minyak .....	140

## DAFTAR TABEL

<b>Tabel 2.1.</b>	Perbandingan oksigen singlet dan oksigen triplet .....	8
<b>Tabel 2.2.</b>	Tatanama dan simbol penulisan oksigen dan kerabat dekatnya .....	11
<b>Tabel 2.3.</b>	Jenis hidroperoksida yang terbentuk melalui oksidasi asam lemak tidak jenuh oleh oksigen singlet dan oksigen triplet .....	17
<b>Tabel 5.1.</b>	Jenis hidroperoksida hasil autoksidasi dan foto-oksidasi asam linolenat .....	55
<b>Tabel 6.1.</b>	Senyawa volatil dari dekomposisi hidroperoksida metil oleat melalui pemanasan (autooksidasi) dan fotooksidasi .....	73
<b>Tabel 6.2.</b>	Senyawa volatil dari dekomposisi hidroperoksida metal linoleat melalui pemanasan (autooksidasi) dan fotooksidasi ....	74
<b>Tabel 6.3.</b>	Senyawa volatil dari dekomposisi hidroperoksida metil linolenat melalui pemanasan (autooksidasi) dan fotooksidasi ...	75
<b>Tabel 6.4.</b>	Senyawa volatile pada headspace tepung kedelai yang disimpan dengan atau tanpa cahaya selama 6 hari pada suhu 30°C .....	78
<b>Tabel 6.5.</b>	Nilai ambang deteksi aroma dari beberapa senyawa volatile .....	82

<b>Tabel 6.6.</b>	Kontribusi senyawa-senyawa volatil terhadap flavor minyak kedelai yang telah mengalami oksidasi pada suhu kamar yang memiliki angka peroksida 9,5 .....	83
<b>Tabel 10.1.</b>	Perbandingan radius, luas permukaan, dan jumlah globula minyak jika 1 gram minyak diemulsikan dalam air .....	138