

Lipid

1. Pendahuluan

Lipid merupakan biomolekul yang sangat penting dalam kebutuhan makanan kita. Salah satu bentuk lipid adalah trigliserol dan lipoprotein. Trigliserol adalah sumber cadangan kalori yang memiliki energi tinggi. Jika dibandingkan, metabolisme karbohidrat dan protein akan menghasilkan energi sekitar 4 sampai 5 kkal/g, sedangkan trigliserol bisa menghasilkan 9 kkal/g. Fungsi biologi lipid tergantung pada struktur kimianya. Minyak dan lemak merupakan cadangan makanan pada banyak organisme. Fosfolipid dan sterol merupakan struktur primer pembentuk membran. Beberapa jenis lipid yang jumlahnya terbatas pada sel organisme memiliki fungsi sebagai kofaktor, electron carriers, pigmen pengabsorpsi cahaya, ujung hidrofobik protein, agen pengemulsi, hormon dan messenger intraselular. Sebagai bentuk umum lipid yang berfungsi sebagai cadangan makanan, minyak dan lemak memiliki bentuk sebagai asam lemak dan derivatnya. Asam lemak merupakan derivat hidrokarbon yang memiliki tingkat oksidasi rendah. Lipid relatif tidak bisa larut dalam air dan bisa larut dalam pelarut nonpolar seperti eter dan kloroform.

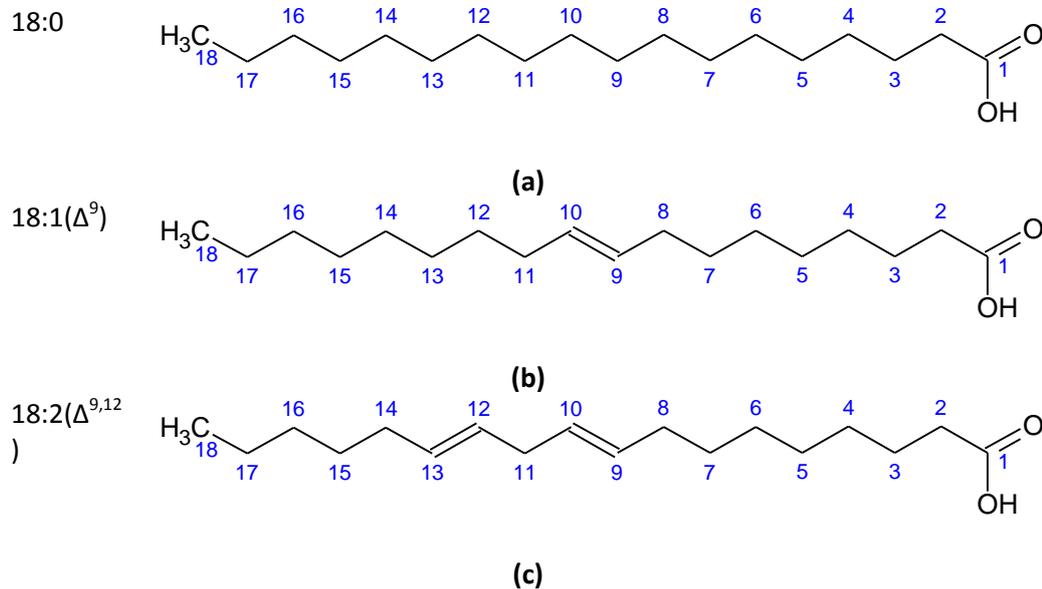
2. Klasifikasi Lipid

- 1) Lipid Sederhana. Ester yang terbentuk dari asam lemak dengan beberapa gugus alkohol.
 - a) Lemak. Bentuk ester asam lemak dengan gliserol. Minyak merupakan bentuk cair dari lemak.
 - b) Lilin. Bentuk ester asam lemak yang memiliki berat molekul besar dengan bentuk alkohol monohidrat.
- 2) Lipid Kompleks. Ester yang terbentuk dari asam lemak yang mengandung gugus lain yang teradisi pada gugus alkohol atau asam lemak.
 - a) Fosfolipid. Lipid yang mengandung residu asam fosfat. Molekul ini mengandung basa nitrogen dan substituen lainnya, misalnya gliserofosfolipid memiliki gugus alkohol berupa gliserol dan spingofosfolipid memiliki gugus alkohol berupa spingosin.
 - b) Glikolipid (glikospingolipid). Lipid yang mengandung asam lemak, spingosin dan karbohidrat.
 - c) Lipid kompleks lainnya. Misalnya sulfolipid, aminolipid dan lipoprotein.
- 3) Lipid prekursor dan derivat. Contoh lipid kategori ini adalah asam lemak, gliserol, steroid, aldehyd lemak, keton bodies, lipid yang terlarut pada vitamin dan hormon.

3. Asam Lemak

- 1) Nomenklatur Asam Lemak
Asam lemak merupakan komponen penyusun lipid yang memiliki bentuk berupa kepala dan ekor. Kepala asam lemak berupa gugus karboksil yang diberi nomor karbon 1 dan ekor berupa senyawa hidrokarbon jenuh atau tak jenuh. Karbon setelah gugus karboksil diberi nomor 2, 3, 4 dan seterusnya. Asam lemak memiliki karbon sekitar 4 sampai 36. Adanya ikatan rangkap pada rantai karbon penyusun asam lemak

sering dilambangkan dengan Δ (delta) yang diikuti dengan nomor karbon yang memiliki ikatan rangkap.



Gambar 4.1 (a) Asam stearat; (b) Asam Oleat; (c) Asam Linolenat

2) Asam Lemak Jenuh dan Tak Jenuh

Asam lemak jenuh adalah asam lemak yang rantai hidrokarbon pembentuknya tidak memiliki ikatan rangkap sedangkan asam lemak tak jenuh memiliki ikatan rangkap. Beberapa asam lemak jenuh dapat dilihat pada Tabel 4.1.

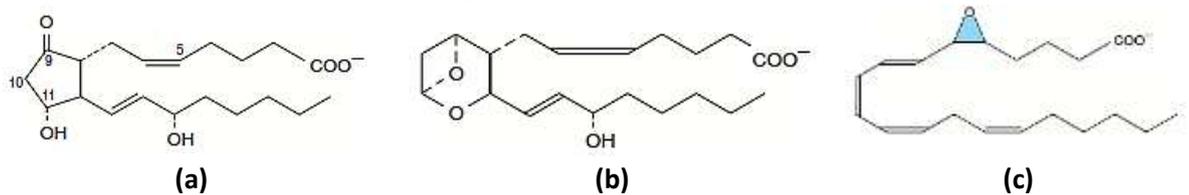
Tabel 4.1 Asam Lemak Jenuh

Nama	Karbon Skeleton	Keterangan
Asam asetat	2:0	Hasil akhir produk mayor fermentasi karbohidrat organisme rumen dan cecum herbivora
Asam propionat	3:0	Salah satu hasil akhir produk fermentasi karbohidrat organisme rumen dan cecum herbivora
Asam butirat	4:0	Jenis lemak pada butter. Salah satu hasil akhir produk fermentasi karbohidrat organisme rumen dan cecum herbivora
Asam valerat	5:0	
Asam kaproat	6:0	
Asam laurat (asam n-Dodekanoat)	12:0	Asam lemak pada kayu manis, biji palem, minyak kelapa, butter
Asam miristat (asam n-tetradekanoat)	14:0	Asam lemak pada pala, biji palem, minyak kelapa, butter
Asam palmitat (asam n-heksadekanoat)	16:0	Lemak yang umum pada tanaman dan hewan
Asam stearat (asam n-oktadekanoat)	18:0	
Asam arachidat (asam n-eikosanoat)	20:0	Asam lemak pada minyak kacang tanah

Asam behenat (asam n-dokosanoat)	22:0	Terdapat pada biji-bijian
Asam lignoserat (asam n-tetrakosanoat)	24:0	

Asam lemak tak jenuh dapat diklasifikasikan sebagai berikut:

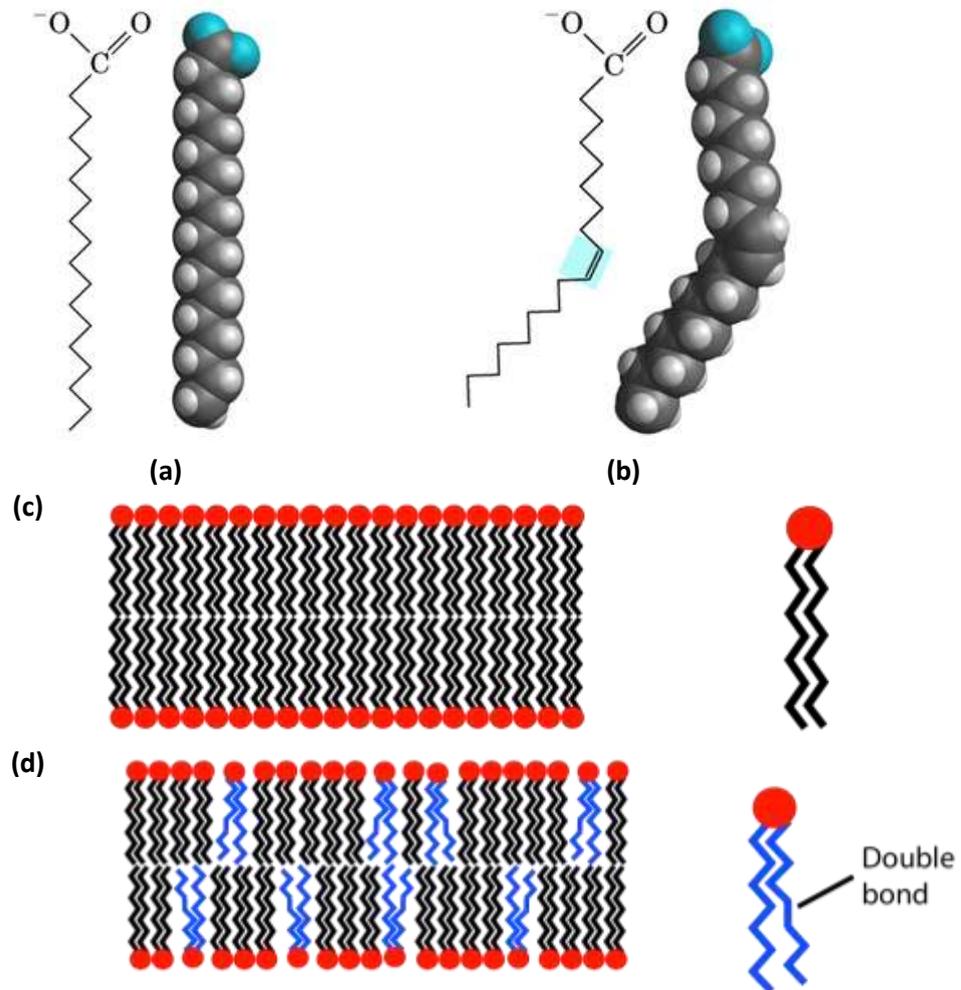
- Monounsaturated. Asam lemak ini memiliki satu ikatan rangkap. Misalnya asam oleat (omega 9).
- Polyunsaturated. Asam lemak ini memiliki dua atau lebih ikatan rangkap. Contohnya adalah omega 6 (asam lenoleat, Conjugated Linoleic Acid (CLA), Glucopyranocyl Lipid Adjuvant (GLA), dan asam arachidonat) dan omega 3 (asam linolenat, Eicosapentaenoic Acid (EPA) dan Docosahexaenoic Acid (DHA)).
- Eicosanoid. Senyawa ini merupakan derivat dari asam lemak eikosa polinoat yang terdiri dari 20 karbon. Misalnya prostanoat, leukotrien (LTs) dan lipoksin (LXs). Prostanoat meliputi prostaglandin (PGs), prostasiklin (PGIs) dan tromboksan (TXs).



Gambar 4.2 Prostaglandin E₂ (PGE₂); (b) Tromboksan A₂ (TXA₂); (c) Leukotriena A₄ (LTA₄)

Tabel 4.2 Asam Lemak Tak Jenuh

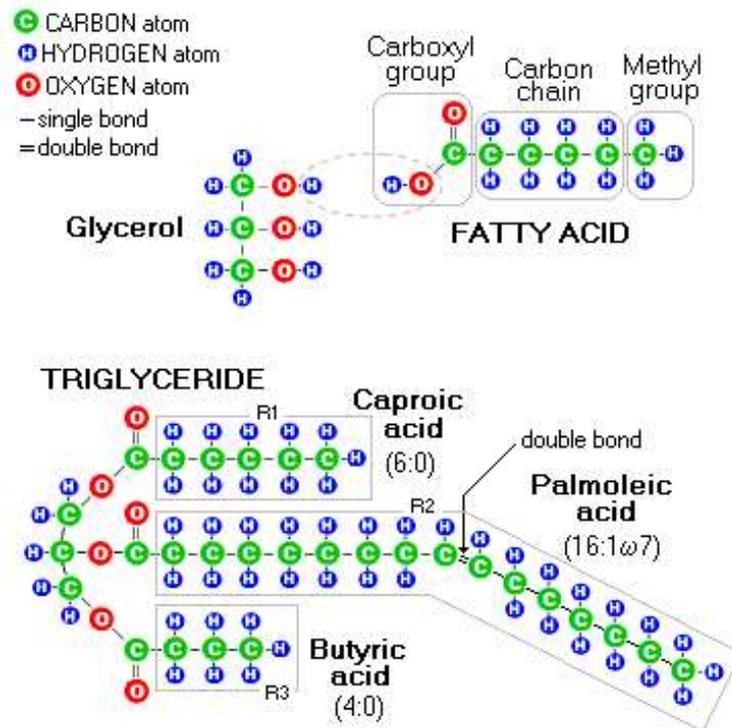
Nama	Karbon Skeleton	Keterangan
Asam monoenolat (satu ikatan rangkap)		
Asam palmitat	16:1(Δ^9)	Kandungan utama lemak
Asam oleat	18:1(Δ^9)	Kandungan utama lemak alami
Asam elaidat	18:1(Δ^9)	Hasil hidrogenasi dan lemak ruminansia
Asam dienolat (dua ikatan rangkap)		
Asam linoleat	18:2($\Delta^{9,12}$)	Jagung, kacang tanah, biji kapas, kacang hijau, dan minyak nabati
Asam trienolat (tiga ikatan rangkap)		
Asam γ-linolenat	18:3($\Delta^{6,9,12}$)	Sebagian besar terdapat pada minyak nabati seperti evening primrose oil dan borage oil. Sebagian kecil pada minyak hewani
Asam α-linolenat	18:3($\Delta^{9,12,15}$)	Terdapat pada minyak biji rami
Asam tetraenolat (empat ikatan rangkap)		
Asam arachidonat	20:4($\Delta^{5,8,11,14}$)	Terdapat pada lemak hewani dan minyak kacang tanah serta komponen penting penyusun fosfolipid pada hewan
Asam pentaenolat (lima ikatan rangkap)		
Asam timnodonat	20:5($\Delta^{5,8,11,14,17}$)	Komponen penting dalam minyak ikan seperti minyak ikan cod, makarel,menhaden dan salmon
Asam heksaenolat (enam ikatan rangkap)		
Asam servonat	20:6($\Delta^{4,7,10,13,16,19}$)	Terdapat pada minyak ikan dan fosfolipid pada otak



Gambar 4.3 (a) Struktur Asam Lemak Jenuh; (b) Struktur Asam Lemak Tak Jenuh (Monoenolat); (c) Lipid Bilayer yang Terdiri dari Asam Lemak Jenuh; (d) Lipid Bilayer yang Terdiri atas Campuran Asam Lemak Jenuh dan Tak Jenuh

4. Trigliserida

Lipid sederhana yang terdiri atas asam lemak adalah triasilgliserol atau trigliserida. Triasilgliserida terdiri atas tiga asam lemak yang tersambung dengan single gliserol. Asam lemak pembentuk trigliserida dapat terdiri dari jenis yang sama atau campuran dua atau lebih asam lemak. Gugus hidroksil polar pada gliserol dan gugus karboksil polar pada asam lemak akan membentuk ikatan ester. Trigliserida yang terbentuk bersifat nonpolar, hidrofobik dan tidak larut dalam air.



Gambar 4.4 Reaksi Pembentukan Trigliserida

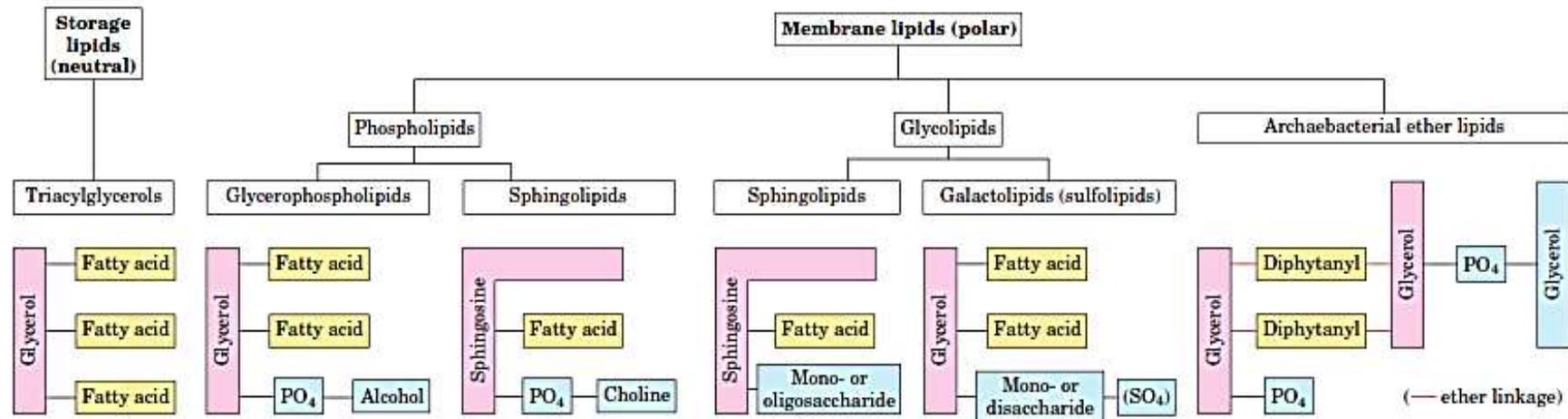
Trigliserida merupakan cadangan makanan yang kaya energi. Pada vertebrata, trigliserida disimpan dalam bentuk lemak di dalam sel. Sedangkan tumbuhan menyimpan trigliserida dalam benihnya. Enzim lipase dapat menghidrolisis trigliserida menjadi asam lemak untuk menghasilkan energi. Keuntungan trigliserida sebagai cadangan makanan dibandingkan dengan glikogen atau pati adalah:

- Atom karbon pada asam lemak lebih mudah direduksi daripada sakarida sehingga proses oksidasi trigliserida lebih banyak menghasilkan energi dua atau lebih kali lipat dibandingkan dengan polisakarida.
- Trigliserida bersifat hidrofobik dan anhidrat sehingga organisme yang menimbun lemak sebagai cadangan makanan tidak memiliki berat ekstra yang disebabkan oleh hidrasi air.

Pada tubuh manusia, kandungan trigliserida dalam aliran darah pada level yang tinggi dapat meningkatkan resiko serangan jantung dan stroke. Dampak negatif yang disebabkan oleh level trigliserida dapat diketahui lewat perbandingan LDL:HDL. Level trigliserida dalam tubuh dapat dilihat pada Tabel 4.3.

Tabel 4.3 Level Trigliserida

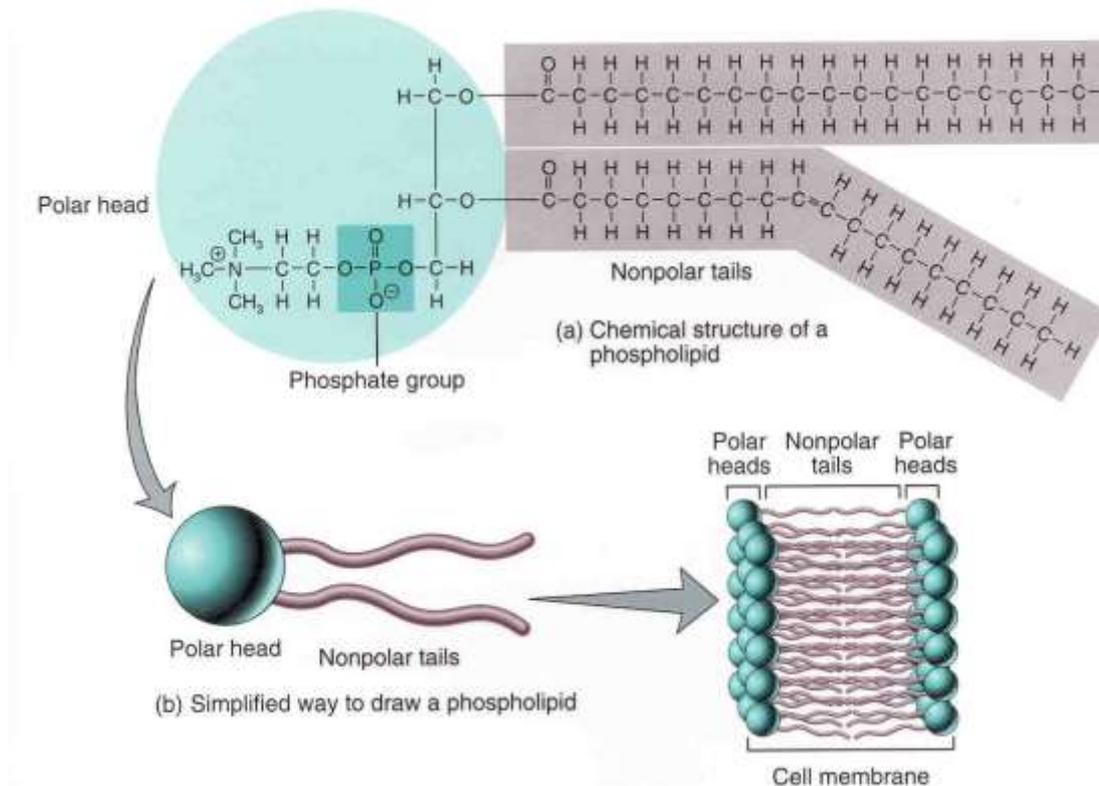
Level (mg/dL)	Level (mmol/L)	Keterangan
<150	<1,70	Normal – resiko rendah
150 – 199	1,70 – 2,25	Sedikit di atas normal
200 – 499	2,26 – 5,65	Beresiko
500 atau lebih tinggi	>5,65	Beresiko tinggi



Gambar 4.5 Beberapa Tipe Lipid yang Berfungsi sebagai Cadangan Makanan dan Membran

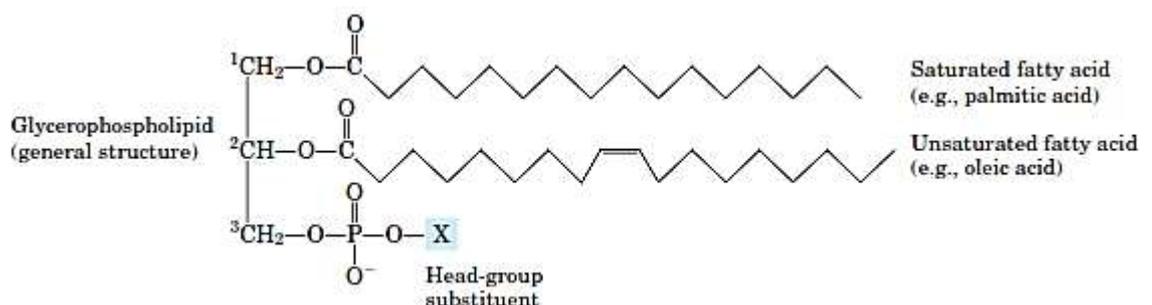
5. Fosfolipid

Fosfolipid merupakan komponen utama pembentuk membran yang tersusun atas double layer. Membran lipid tersebut bersifat amfipatik karena memiliki ujung yang bersifat hidrofobik dan ujung lainnya bersifat hidrofilik. Pada gliserofosfolipid dan beberapa spingolipid, molekul bagian kepala yang polar berikatan dengan gugus hidrofobik melalui ikatan fosfodiester.

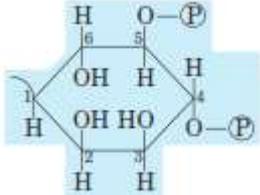
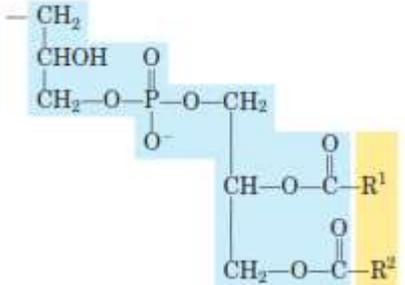


Gambar 4.6 Struktur Fosfolipid

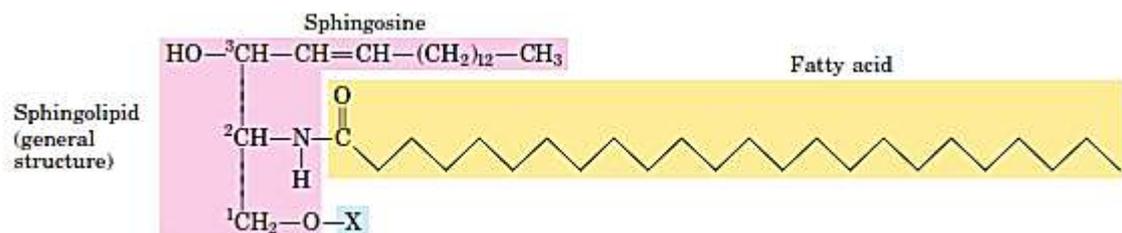
Gliserofosfolipid atau fosfoglisericida adalah membran lipid yang mengandung dua jenis asam lemak yang membentuk senyawa ester dengan karbon nomor satu dan dua pada gliserol. Karbon ketiga pada gliserol terikat dengan gugus fosfor yang memiliki kepolaran tinggi melalui ikatan fosfodiester. Secara umum, gliserofosfolipid mengandung asam lemak jenuh C16 atau C18 pada C-1 gliserol dan asam lemak tak jenuh C18 atau C20 pada C-2 gliserol.



Gambar 4.7 Rumus Umum Gliserofosfolipid

Nama Gliserofosfolipid	Nama X	Formula X
Asam fosfatidik	-	- H
Fosfatidiletanolamin	ethonamin	- CH ₂ -CH ₂ -NH ₃ ⁺
Fosfatidilkolin	Kolin	- CH ₂ -CH ₂ -N ⁺ (CH ₃) ₃
Fosfatidilserin	Serin	- CH ₂ -CH(NH ₃ ⁺) COO ⁻
Fosfatidilgliserol	gliserol	- CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ -OH
Fosfatidilinositol 4,5-bifosfat	Myo-inositol 4,5-bifosfat	
kardiolipin	fosfatidilgliserol	

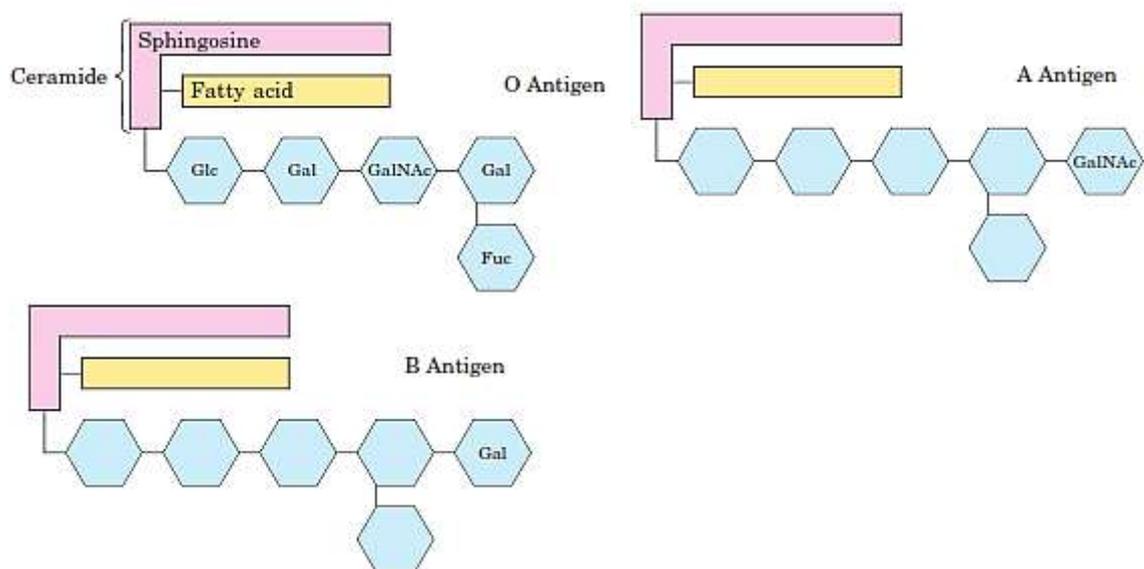
Spingolipid memiliki gugus yang mirip dengan gliserofosfolipid yaitu bagian kepala yang polar dan dua ekor nonpolar. Perbedaan spingolipid dan gliserofosfolipid adalah spingolipid tidak memiliki gliserol. Spingolipid mengandung molekul spingosin dan satu molekul asam lemak rantai panjang yang terikat melalui ikatan glikosidik ataupun fosfodiester. Ketika molekul asam lemak terikat dengan gugus amida (- NH₂) pada spingosin maka akan membentuk molekul seramida.



Gambar 4.8 Struktur Umum Spingolipid

Nama Spingolipid	Nama X	Formula X
Seramida	-	- H
Spingomiyelin	Fosfokolin	
Glikolipid netral glukosilcerebrosit	Glukosa	
Laktosilseramid	di-, tri-, atau tetrasakarida	
Gangliosida GM2	Oligosakarida kompleks	

Spingolipid banyak ditemukan dalam membran neuron dan sebagian ditemukan pada membran sel dengan fungsi spesifik. Pada membran darah manusia, jenis karbohidrat yang tersubstitusi pada struktur spingolipid menentukan golongan darah seseorang.



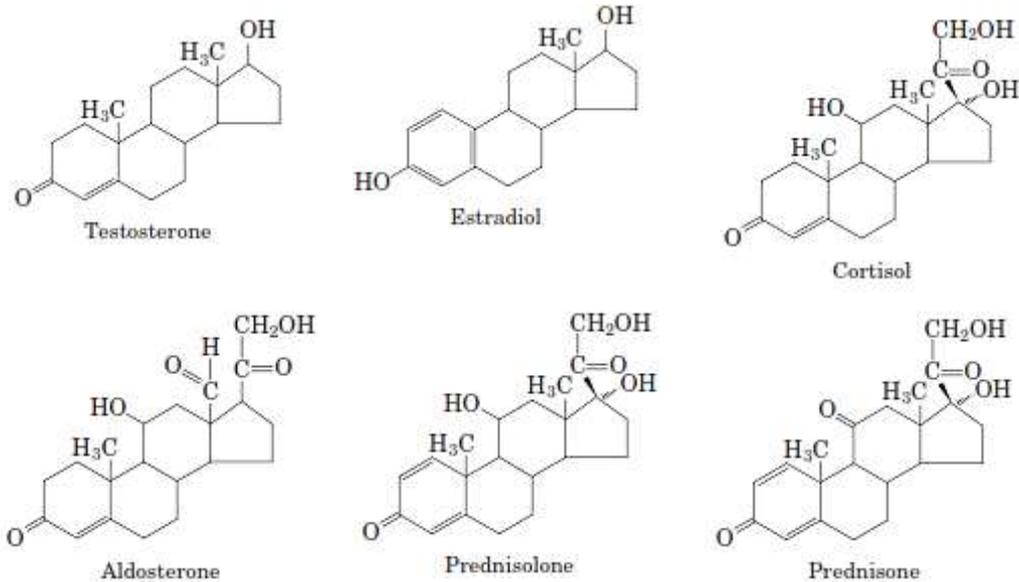
Gambar 4.9 Glikospingolipid Penyusun Golongan Darah O, A dan B

6. Jenis Lipid Lainnya

1) Hormon Steroid

Steroid merupakan turunan sterol yang memiliki kandungan kolesterol. Hormon steroid memasuki aliran darah menuju jaringan target. Ketiga steroid memasuki sel,

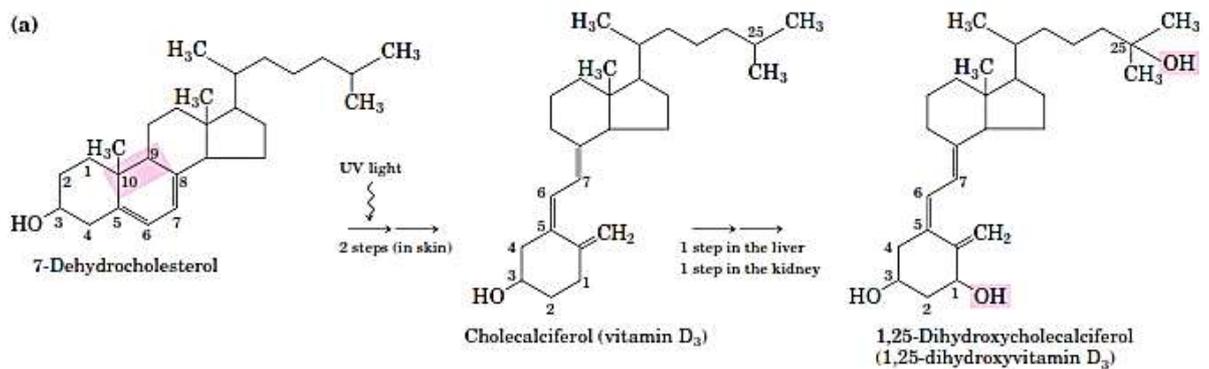
steroid akan berikatan dengan reseptor protein spesifik pada nukleus sehingga akan mengubah ekspresi gen dan metabolisme.



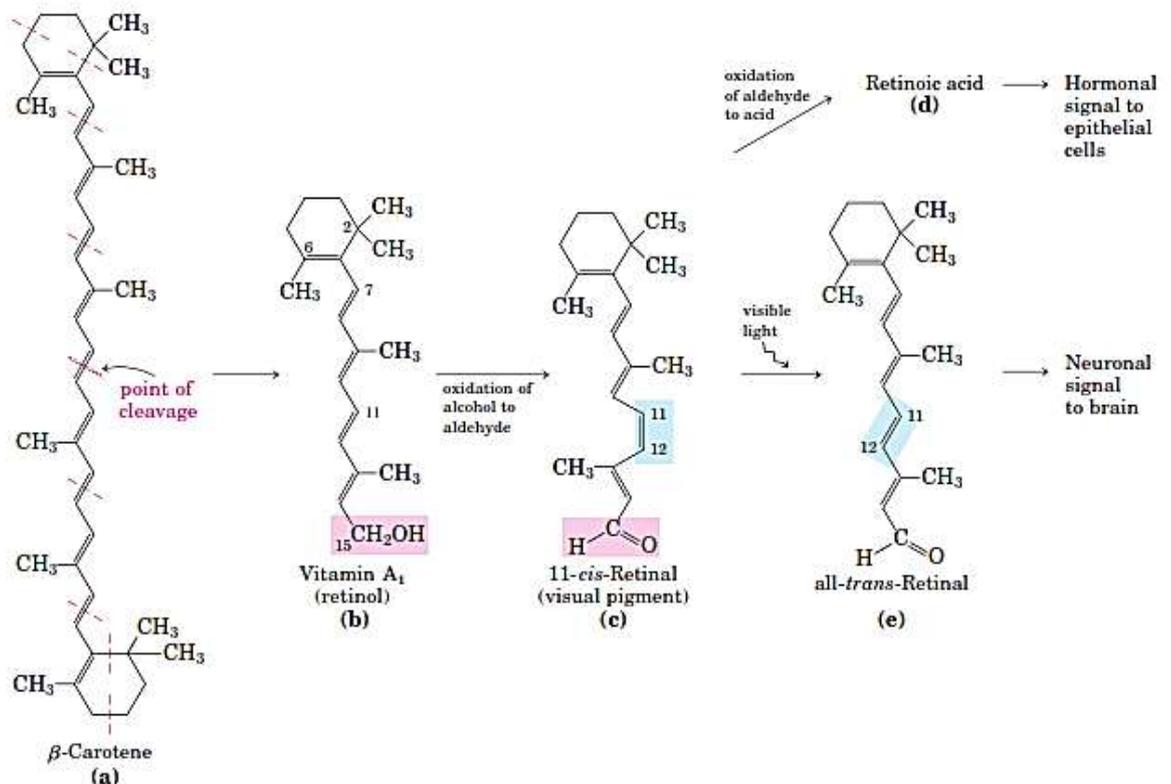
Gambar 4.10 Contoh Steroid

2) Vitamin

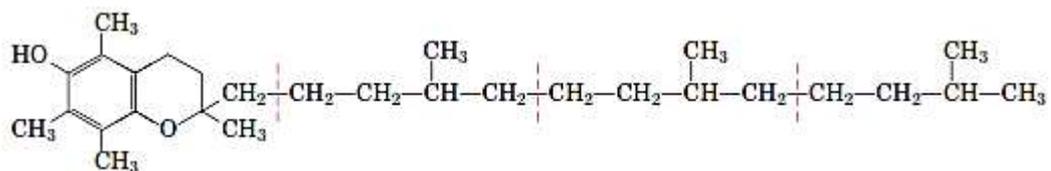
Vitamin merupakan senyawa esensial yang penting bagi tubuh tetapi tidak dapat disintesis di dalam tubuh sehingga harus diambil lewat makanan yang dikonsumsi. Vitamin D₃ (kolekalsiferol) dapat mengkonversi liver dan hati untuk memproduksi enzim 1,25-dihidroksikolekalsiferol yang berperan penting dalam regulasi kalsium pada hati dan tulang. Vitamin A (retinol) memiliki fungsi sebagai hormon dan pigmen visual pada mata vertebrata. Vitamin E adalah gabungan senyawa yang disebut dengan tokoferol yang berfungsi sebagai antioksidan. Vitamin K berperan aktif pada siklus oksidasi dan reduksi pada formasi protombin, protein esensial pada plasma darah.



Gambar 0.11 Produksi Vitamin D pada Kulit dengan Bantuan Sinar UV



Gambar 4.12 Prekursor Vitamin A



Gambar 4.13 Vitamin E sebagai Antioksidan

7. Analisis Kualitatif

1) Uji Kelarutan

Lipid dan senyawa derivatnya memiliki karakteristik kelarutan yang berbeda. Lipid tidak larut dalam air tetapi larut dalam pelarut organik seperti aseton, alkohol, kloroform atau benzena.

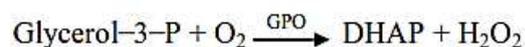
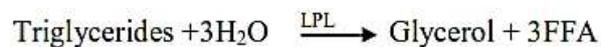
2) Uji Kobalt Asetat

Uji ini digunakan untuk membedakan lipid yang terdiri atas asam lemak jenuh dan tak jenuh. Uji ini dilakukan dengan mencampurkan beberapa tetes lipid ke dalam 3 mL dietil eter dan ditambahkan 3 mL kobalt asetat 1%. Campuran dibiarkan membentuk inversi tanpa dikocok sampai membentuk dua lapisan. Jika lipid yang diuji mengandung asam lemak jenuh maka lapisan atas akan jernih dan akan terbentuk endapan pada lapisan bawah. Sedangkan asam lemak tak jenuh akan membentuk lapisan atas berwarna biru kehijauan dan lapisan bawah tidak berwarna.

8. Analisis Kuantitatif

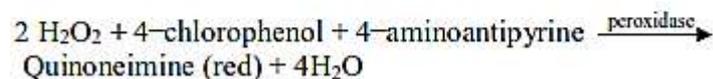
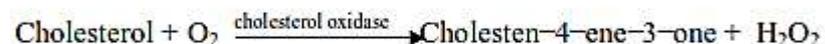
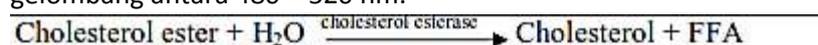
1) Penentuan Triasilgliserol secara Enzimatik-Colorimetry

Metode ini berdasarkan hidrolisis enzimatik triasilgliserol dalam serum atau plasma menjadi gliserol dan asam lemak (FFA) oleh lipoprotein lipase (LPL). Gliserol akan mengalami proses fosforilasi oleh ATP dengan bantuan glycerolkinase (GK) untuk membentuk glycerol-3-phosphate (G-3-P) dan ADP. G-3-P kemudian akan dioksidasi oleh glycerophosphate oxidase (GPO) untuk membentuk dihydroxyacetone phosphate (DHAP) dan hidrogen peroksida (H₂O₂). Hidrogen peroksida akan bereaksi dengan 4-aminoantipyrine (4-AA) dan fenol dengan bantuan peroxydase (PO) untuk menghasilkan senyawa berwarna merah. Intensitas warna yang terbentuk memiliki proporsi yang sama dengan trigliserida pada sampel dan dapat dianalisis dengan fotometer.



2) Penentuan Kolesterol Total secara Enzimatik-Colorimetry

Kolesterol ester dapat dianalisis secara kuantitatif dapat menggunakan hidrolisis dengan kolesterol esterase (CHE) menjadi kolesterol bebas dan asam lemak (FFA). Adanya oksigen menyebabkan oksidasi oleh kolesterol oxidase (CHO) menjadi cholesten-4-ene-3-one dan hidrogen peroksida (H₂O₂). Hidrogen peroksida akan bereaksi dengan 4-cholestrophenol dan 4-aminoantipyrine dengan bantuan peroxydase (POD) membentuk zat warna quinoneimine. Warna yang terbentuk setara dengan konsentrasi kolesterol dan dapat dihitung dengan fotometer pada panjang gelombang antara 480 – 520 nm.



3) Penentuan Konsentrasi Fosfolipid secara Fotoelektroklorimetri

Fosfolipid dapat diendapkan dengan penambahan asam trikloroasetat dengan protein. Endapan yang terbentuk ditambahkan dengan mineral dan garam fosfat anorganik. Fosfolipid dapat dihitung setara dengan asam fosfat dengan menggunakan metode fotoelektroklorimetri. Sampel yang akan dianalisis ditambahkan dengan TCA 10% kemudian endapan diperoleh dengan cara centrifuge. Larutan ditambahkan dengan asam klorit, amonium molibdat dan amino-naftol-asam sulfonat. Larutan kemudian dianalisis dengan FEC (Final Enrichment Culture) pada panjang gelombang 670 nm dan menggunakan kuvet 10 mm).