

Modul Blok 3 Biologi Sel 1

Lipid
Struktur dan Fungsi

Dra. Adelina Simamora, MS, MSc (Pharm)

Fakultas Kedokteran dan Ilmu Kesehatan

Universitas Kristen Krida Wacana

Maret

2017

Daftar Isi

| | |
|-----------------------------|----|
| Ringkasan kuliah..... | 3 |
| I. Pendahuluan..... | 3 |
| II. Penggolongan lipid..... | 4 |
| III. Asam lemak..... | 5 |
| IV. Fosfolipid..... | 9 |
| V. Golongan steroid..... | 12 |
| VI. Peroksidasi lipid..... | 13 |
| VII. Lipid amfifatik | 14 |
| VII. Kesimpulan..... | 15 |
| Daftar Pustaka..... | 16 |

Lipid

Struktur dan Fungsi

Sasaran belajar

1. Mahasiswa mampu menjelaskan fungsi biologis lipid.
2. Mahasiswa mampu menjelaskan struktur dan sifat lipid penyimpan (cadangan makanan) yaitu asam-asam lemak jenuh dan tidak jenuh, serta trigliserida.
3. Mahasiswa mampu menjelaskan struktur dan sifat lipid pembangun membrane (gliseroposfolipid dan spingolipid).
4. Mahasiswa mampu menjelaskan struktur dan sifat signalling lipid (hormone, vit A, D, E, kolesterol).

Ringkasan kuliah

Lipid adalah kelompok makromolekul dengan struktur kimia yang paling beragam. Kelompok senyawaan ini diklasifikasikan dalam kelompok yang sama karena kesamaan sifatnya yaitu tidak larut dalam air. Selain keberagaman struktur, lipid juga memiliki fungsi yang amat beragam. Lemak dan minyak adalah kelompok lipid yang berfungsi sebagai penyimpan energi, termasuk di dalamnya adalah kelompok trigliserida yang dibentuk oleh asam-asam lemak (baik jenuh maupun tidak jenuh) dengan gliserol. Posfolipid dan sterol adalah lipid pembangun membran sel. Di samping itu masih banyak jenis lipid yang berfungsi sebagai hormon (golongan sterol, golongan eikosanoid), pigmen, agen pengemulsi (asam empedu), dan lain-lain.

I. Pendahuluan

Lipid merupakan kelompok makromolekul dengan jenis senyawaan yang beragam. Termasuk di dalam kelompok lipid adalah lemak, minyak, steroid, dan wax. Berbagai senyawaan ini dikategorikan ke dalam kelompok lipid bukan karena kemiripan struktur kimia tetapi karena kemiripan sifat fisik, yaitu: (1) sukar larut dalam air dan (2) larut dalam pelarut non polar seperti eter dan kloroform.

Lipid merupakan sumber nutrisi yang sangat penting bagi tubuh bukan hanya karena pembakarannya menghasilkan jumlah energi yang tinggi, tapi juga karena perannya dalam melarutkan vitamin yang hanya larut dalam lemak dan juga kandungan asam lemak esensial dalam lemak. Lemak disimpan dalam jaringan adiposa dimana ia dapat berperan sebagai insulator/selubung panas pada jaringan *subcutaneous* dan pelindung pada organ-organ tertentu.

Lipid nonpolar berperan sebagai insulator listrik, yang mempercepat depolarisasi gelombang sepanjang sel-sel saraf myelin. Kombinasi lipid dan protein (lipoprotein) berperan sebagai pengangkut lipid dalam darah.

Biokimia lipid penting untuk memahami berbagai aspek penting biomedik misalnya yang berkaitan dengan obesitas, diabetes melitus, aterosklerosis, dan pengaruh asam lemak tidak jenuh pada kesehatan dan nilai nutrisi makanan.

II. Penggolongan lipid

Lipid dikelompokkan menjadi lipid sederhana dan kompleks

Lipid sederhana adalah ester dari asam lemak dengan berbagai jenis alkohol. Lipid sederhana dibedakan menjadi lemak (fat), minyak (oil), dan lilin (wax). Lemak adalah ester dari asam-asam lemak dengan gliserol. Minyak merupakan bentuk liquid dari lemak. Sementara lilin (wax) adalah ester dari asam lemak dengan monoalcohol berbobot molekul tinggi.

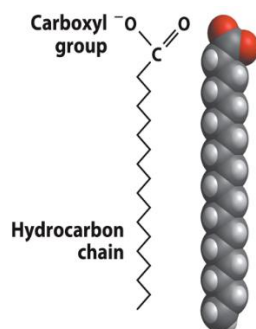


Figure 10-2a
Lehninger Principles of Biochemistry, Sixth Edition
© 2013 W. H. Freeman and Company

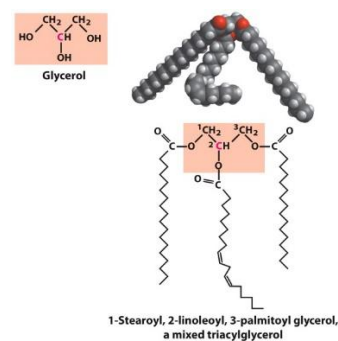
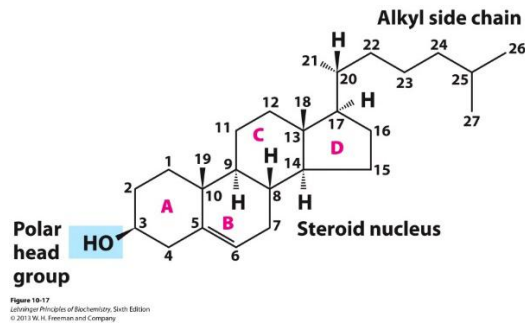


Figure 10-3
Lehninger Principles of Biochemistry, Sixth Edition
© 2013 W. H. Freeman and Company



Gambar 1 Beberapa contoh lipid: (a) asam lemak (b) triasilgliserol (c) golongan sterol

Lipid kompleks berbeda dari lipid sederhana yaitu selain dibentuk oleh ester dari asam-asam lemak dan alcohol, lipid kompleks juga mengandung gugus molekul lain. Contohnya adalah fosfolipid. Selain mengandung asam-asam lemak dan alcohol, di dalamnya mengandung residu asam posfat. Terkadang juga didalamnya mengandung gugus basa nitrogen dan gugus lain. Termasuk di dalam fosfolipid adalah gliserofosfolipid dimana gugus alkoholnya berupa gliserol, dan spingolipid dimana gugus alkoholnya adalah spingosin. Glikolipid adalah lipid yang terdiri dari asam lemak, spingosin, dan karbohidrat. Contoh lain dari lipid kompleks adalah sulfolipid, aminolipid, dan lipoprotein.

Molekul-molekul yang merupakan precursor (bahan pembentuk) dari lipid adalah sebagai berikut: asam-asam lemak, gliserol, steroid, alcohol, aldehid dari asam lemak, badan keton, hidrokarbon, vitamin yang larut dalam lipid, dan hormone.

Asilgliserol, kolesterol, ester kolesteril digolongkan sebagai lipid netral karena dalam strukturnya tidak mengandung muatan.

III. Asam lemak

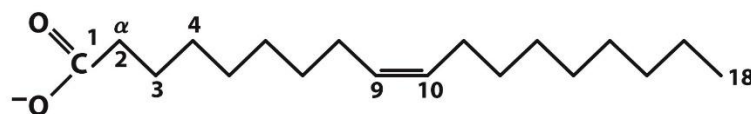
Asam lemak adalah asam karboksilat alifatik

Asam-asam lemak dalam tubuh umumnya ditemukan dalam bentuk ester, baik dalam lemak maupun minyak. Asam lemak yang terdapat dalam lemak alami merupakan asam lemak dengan jumlah atom karbon genap, dimana rantai karbonnya dapat berupa rantai jenuh (tidak mengandung ikatan ganda) ataupun tidak jenuh (mengandung satu atau lebih ikatan ganda).

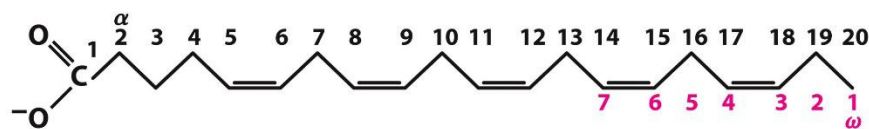
Asam lemak dinamakan berdasarkan hidrokarbon pembentuknya

Penamaan (nomenklatur) asam lemak yang paling umum digunakan adalah berdasarkan jumlah dan pengaturan hidrokarbon dalam asam lemak dan diakhiri dengan -oat. Pada asam lemak jenuh penamaannya diakhiri dengan -anoat, contohnya asam oktanoat, sementara asam lemak tidak jenuh diakhiri dengan -enoat, contoh asam oktadekanoat (asam oleat).

Atom karbon diberi nomor dari gugus fungsi karboksilat (atom C no 1). Atom karbon setelah atom C karboksilat (atom C nomor 2, 3, 4, dan seterusnya) dikenal juga sebagai atom C- α -, β -, γ -, dan seterusnya. Atom karbon dari gugus metil terminal (paling akhir) dikenal sebagai atom C- ω .



(a) 18:1(Δ^9) *cis*-9-Octadecenoic acid



(b) 20:5($\Delta^{5,8,11,14,17}$) Eicosapentaenoic acid (EPA),
an omega-3 fatty acid

Figure 10-1
Lehninger Principles of Biochemistry, Sixth Edition
© 2013 W. H. Freeman and Company

Gambar 2 Tata nama asam lemak

Selain penamaan di atas, dikenal juga penamaan memakai Δ yaitu untuk menggambarkan jumlah dan posisi ikatan ganda. Contohnya Δ^9 18:1 yang berarti pada asam lemak dengan jumlah atom C 18, terdapat satu ikatan ganda yang berada pada posisi 9 dan 10; ω^9 berarti ikatan ganda berada pada posisi C nomor 9 dari atom karbon ω (C- ω). Pada hewan, tambahan ikatan ganda hanya muncul di antara ikatan ganda yang sudah ada (misalnya ω^9 , ω^6 , dan ω^3), sehingga kemudian memunculkan tiga deret asam amino yang dikenal dengan asam ω^9 , ω^6 , dan ω^3 .

Asam lemak jenuh di dalamnya tidak mengandung ikatan ganda

Asam-asam lemak jenuh dapat dipandang sebagai turunan dari asam asetat ($\text{CH}_3\text{-COOH}$), dimana secara bertahap gugus -CH_2 ditambahkan antara gugus terminal -CH_3 dan gugus fungsi COOH . Contoh terdapat pada Tabel 1. Asam lemak dengan deret atom karbon yang sangat panjang (asam lemak tingkat tinggi) ditemukan terutama pada lilin. Dari beberapa tanaman dan hewan juga telah diisolasi asam lemak dengan rantai bercabang.

Asam lemak tidak jenuh mengandung satu atau lebih ikatan ganda

Asam-asam lemak tidak jenuh (Tabel 2) dapat dibagi lagi menjadi:

1. Asam lemak tunggal (monounsaturated fatty acid) mengandung satu ikatan ganda.
2. Asam lemak tidak jenuh ganda (polyunsaturated fatty acid) mengandung dua atau lebih ikatan ganda.
3. Eikosanoid: merupakan turunan dari asam lemak polienoat rantai 20 (eikosa). Eikosanoid terdiri dari prostanoid, leukotriene dan lipoksin. Termasuk di dalam prostanoid adalah prostaglandin, prostasiklin, dan tromboksan.

Prostaglandin ditemukan dalam setiap jaringan mamalia dan berperan sebagai hormone. Prostaglandin disintesis secara *in vivo* melalui pembentukan cincin (siklisasi) dari eikosanoid (asam lemak tidak jenuh ganda rantai karbon C-20). Misalnya pembentukan cincin siklopentana pada asam arakidonat. Pada tromboksan, cincin siklopentana yang terbentuk mengandung satu atom oksigen (cincin oksan).

Variasi jumlah ikatan ganda pada rantai samping menghasilkan deret eikosanoid yang berbeda, contohnya PG1, PG2, PG3. Demikian juga gugus fungsi yang menempel pada cincin akan menghasilkan deret prostaglandin dan tromboksan yang berbeda dan diberi label A, B, dan seterusnya. Prostaglandin tipe E mempunyai gugus keto pada posisi C nomor 9, sementara tipe F mempunyai gugus hidroksil pada C nomor 9 ini.

Lekotriena dan lipoksin adalah kelompok ketiga dari turunan eikosanoid yang dibentuk melalui jalur lipoksigenase. Kelompok senyawaan ini ditandai oleh tiga atau 4 ikatan ganda terkonyugasi. Leukotriena menyebabkan bronco-konstriksi dan merupakan agen pro-inflamasi dan berperan dalam asma.

Asam lemak tidak jenuh yang ditemukan di alam merupakan asam lemak -cis

Pada temperature rendah, rantai karbon pada asam lemak jenuh tersusun memanjang membentuk struktur zig zag. Namun pada temperature lebih tinggi, beberapa bagian dari rantai karbon tersebut dapat berotasi sehingga mengakibatkan pemendekan ikatan. Faktor inilah yang menyebabkan terjadinya penipisan membrane pada system biologis dengan semakin tingginya temperature.

Hal berbeda terjadi pada asam lemak tidak jenuh. Ikatan tidak jenuh tidak mengizinkan terjadinya rotasi bebas dalam rantai karbon. Karenanya penyusunan ruang asam lemak tidak jenuh mengakibatkan isomer geometris, yaitu bentuk -cis dan -trans. Bentuk geometri yang terjadi bergantung pada posisi atom atau gugus di sekitar ikatan ganda. Jika gugus-gugus berada sejajar disebut geometri cis, sementara jika bersebrangan disebut bentuk geometris -trans. Asam lemak yang ditemukan di alam umumnya merupakan asam lemak dengan konfigurasi -cis. Pada posisi ikatan ganda, rantai karbon melekuk membentuk sudut 120° . Asam oleat memiliki satu ikatan ganda dan mempunyai struktur berbentuk L, sementara asam elaidat yang tidak mempunyai ikatan ganda tetap berbentuk lurus. Penambahan jumlah ikatan ganda pada asam lemak akan mengakibatkan kemungkinan konfigurasi ruang yang beragam. Asam arakidonat yang mempunyai 4 ikatan ganda -cis mengakibatkan struktur molekul berbentuk U. Bentuk molekul ini memberikan dampak yang sangat besar terhadap penyusunan molekul dalam membrane sel, serta posisi asam lemak pada molekul yang lebih kompleks seperti fosfolipid. Perubahan bentuk cis ke trans akan secara signifikan mengubah penyusunan ruang asam-asam lemak dalam fosfolipid.

Asam lemak -trans terdapat dalam bahan makanan sebagai produk samping penjenuhan asam lemak. Proses hidrogenasi dilakukan dalam penjenuhan minyak (bentuk cair) menjadi margarin (bentuk padat). Sebagian kecil asam lemak -trans juga dapat bersumber dari pengolahan lemak binatang kelompok ruminant karena hasil kerja dari mikroorganisme pada rumen. Konsumsi asam lemak trans membahayakan bagi kesehatan dan dihubungkan dengan meningkatnya resiko penyakit kardiovaskular dan diabetes melitus. Dengan perkembangan teknologi saat ini, telah dimungkinkan diproduksinya margarin yang kadar asam lemak transnya rendah atau tidak ada sama sekali.

Sifat fisik dan fisiologis asam lemak dipengaruhi oleh panjang rantai dan tingkat ketidak jenuhan asam lemak

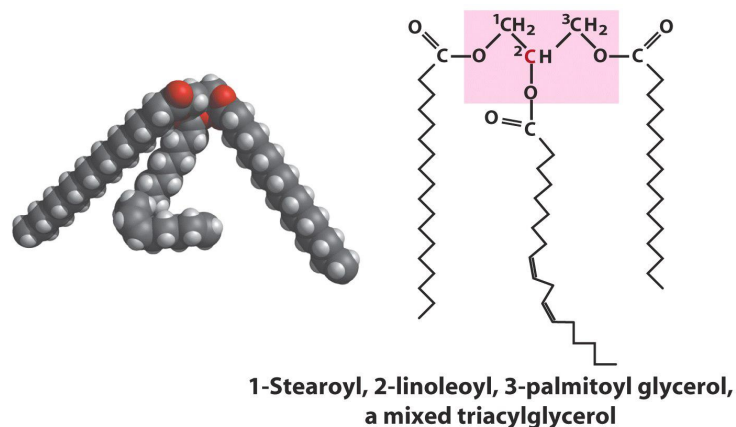
Titik lebur dari asam lemak meningkat dengan semakin panjangnya rantai karbon dan menurun dengan semakin banyaknya ikatan ganda dalam molekul tersebut. Triasilgliserol dengan asam-asam lemak jenuh C-12 atau lebih pada suhu tubuh berbentuk padat, sementara residu asam lemak 18:2 berbentuk cair sampai pada temperature 0°C . Pada umumnya, asilgliserol alami mengandung campuran asam-asam lemak jenuh dan tidak jenuh untuk memenuhi fungsi mereka. Lipid pada membrane harus bersifat fluid pada berbagai temperature lingkungan, karenanya mengandung asam lemak tidak jenuh lebih banyak dari pada lipid penyimpan. Lipid yang terdapat pada jaringan yang terpapar pada temperature dingin misalnya pada hewan-hewan yang berhibernasi mengandung lebih banyak asam lemak tidak jenuh.

Triasilgliserol (trigliserida) adalah bentuk utama penyimpanan asam lemak

Triasilgliserol adalah ester dari gliserol dan asam-asam lemak. Selain trigliserida, mono dan di-asil gliserol juga ditemukan di jaringan, di dalamnya mengandung satu atau dua asam lemak diesterifikasi dengan gliserol. Perbedaan di antara tri-, di-, dan mono asilgliserol berpengaruh sangat signifikan terhadap sintesis dan hidrolisis triasilgliserol.

Karbon 1 dan 3 pada gliserol tidak identic

Penomoran atom C nomor 1 dan 3 pada gliserol dilakukan menggunakan penomoran stereokimia (sn: stereochemical number). Perlu diingat bahwa C1 dan C3 pada gliserol tidak identic karena dalam penggambaran secara tiga dimensi kedua atom C tersebut berbeda, Gambar 3.



Gambar 3 Triasil gliserol yang mengandung asam lemak tidak jenuh.

Enzim dapat secara spesifik membedakan antara asam lemak C pada posisi 1 dan 3 dan bekerja pada salah satu dari asam lemak ini. Contohnya, gliserol oleh kerja gliserol kinase selalu terfosforilase pada posisi C-3 menghasilkan gliserol 3-fosfat dan bukan gliserol 1-fosfat.

IV. Fosfolipid

Fosfolipid adalah lipid utama pembangun membrane

Fosfolipid dapat dipandang sebagai turunan dari asam fosfatidat. Pada fosfolipid, fosfat diesterifikasi oleh gugus -OH dari alkohol yang berkesesuaian. Asam fosfatidat adalah intermediet dalam sintesis triasilgliserol dan fosfoliserol, namun tidak ditemukan dalam jumlah banyak di jaringan.

Fosfatidilkolin (lesitin) terdapat pada membrane sel

Fosfatidilkolin adalah fosfoasilgliserol yang mengandung kolin. Fosfatidilkolin merupakan jenis lipid yang paling berlimpah ditemukan pada membrane sel. Dengan demikian, fosfatidilkolin merupakan bentuk penyimpanan kolin terbesar. Kolin, dalam bentuk asetilkolin, berperan dalam transmisi pada sel saraf. Selain itu kolin juga berperan mengikat gugus metil yang labil menjadi bentuk yang lebih stabil. Contoh lain dari fosfatidilkolin adalah dipalmitoil lesitin. Molekul ini merupakan agen surfaktan yang efektif. Karena kemampuannya menurunkan tegangan permukaan, dipalmitoil lesitin mencegah menempelnya permukaan bagian dalam paru-paru. Pada bayi yang tidak memiliki dipalmitoil lesitin ini mengakibatkan sindrom gangguan pernafasan (respiratory distress syndrome). Kebanyakan fosfolipid mengandung asil yang jenuh pada posisi sn-1, dan asil yang tidak jenuh pada posisi sn-2.

Fosfatidiletanolamin dan fosfatidilserin (ditemukan pada kebanyakan jaringan) juga ditemukan di membrane sel. Fosfatidiletanolamin berbeda dari fosfatidilkolin pada bagian etanolamin dan serin yang menggantikan kolin. Fosfatidilserin juga berperan dalam apoptosis (kematian sel).

Fosfatidilinositol adalah bahan dasar pembawa pesan (messenger)

Inositol ada dalam fosfatidilinositol dalam bentuk stereoisomer myoinositol. Fosfatidilinositol 4,5-bisfosfat adalah komponen penting fosfolipid dalam membrane sel. Jika diberikan stimulasi oleh hormone agonis yang sesuai, molekul ini akan pecah menjadi diasilgliserol dan inositol-trifosfat, keduanya dapat bertindak sebagai pemberi signal internal atau pembawa pesan kedua.

Kardiolipin adalah lipid utama dalam membrane mitokondria

Kardiolipin dibentuk dari Asam fosfatidat adalah pembangun fosfatidilgliserol, yang kemudian akan menjadi kardiolipin. Jenis fosfolipid ini ditemukan hanya di mitokondria dan keberadaannya penting untuk menunjang fungsi mitokondria. Menurunnya tingkat kardiolipin atau rusaknya struktur

menyebabkan disfungsi mitokondria. Keadaan ini ditemukan pada kondisi penuaan dan kondisi patologis seperti gagal jantung, hipotiroid dan syndrome Barth.

Lisofosfolipid adalah molekul antara dalam metabolisme fosfolipid

Adalah fosfoasilgliserol yang hanya mengandung satu residu asil yaitu lisofosfatidilkolin (lisolesitin). Penting dalam metabolisme dan interkonversi fosfolipid. Ditemukan juga dalam lipoprotein yang teroksidasi dan diindikasikan meningkatkan aterosklerosis.

Plasmogen ditemukan di otak dan otot

Sebanyak 10% dari fosfolipid yang terdapat di otak dan otot merupakan fosfolipid jenis plasmogen. Secara struktur, plasmogen mirip dengan fosfatidiletanolamin namun jembatan ester pada sn-1 digantikan dengan jembatan eter. Umumnya, radikal alkilnya berupa alkohol jenuh. Dalam beberapa molekul, etanolamin digantikan oleh kolin, serin, atau inositol.

Spingomyelin ditemukan di dalam sistem saraf

Spingomyelin ditemukan dalam jumlah besar di jaringan otak dan saraf. Hidrolisis spingomyelin menghasilkan asam lemak, asam fosfat, kolin, dan spingosin (kompleks amino alkohol). Spingomyelin tidak mengandung gliserol. Kombinasi spingosin dan asam lemak disebut sebagai ceramide. Ceramide juga ditemukan di glikosfingolipida.

Glikolipid (glikosfingolipid) berperan penting pada jaringan saraf dan membrane sel

Glikolipid tersebar luas di setiap jaringan dalam tubuh, terutama di jaringan saraf seperti di otak. Glikolipid terutama terdapat di bagian luar membrane plasma, yaitu sebagai bagian dari karbohidrat pada permukaan sel.

Glikolipid yang ditemukan pada jaringan hewan terutama adalah glikosfingolipid. Di dalam glikosfingolipid mengandung seramida dan satu atau lebih molekul gula. Galaktosilseramida adalah jenis glikosfingolipid yang banyak ditemukan pada jaringan otak dan saraf, dan ditemukan dalam jumlah kecil di bagian tubuh lain. Galaktosilseramida mengandung sejumlah asam-asam lemak C24, misalnya asam serebronat.

Galaktoseramida dapat diubah menjadi sulfogalaktosilseramida (sulfatide), yang merupakan bentuk yang ditemukan dalam jumlah besar di myelin. Glukosilseramida adalah molekul glikosfingolipid sederhana yang paling banyak ditemukan di jaringan saraf namun juga terdapat dalam jumlah kecil di otak. Ganglioside adalah glikosfingolipid kompleks yang berasal dari turunan glukosilseramida yang mengandung satu atau lebih molekul asam sialat. Asam neuraminat adalah asam sialat yang banyak ditemukan dalam jaringan tubuh. Ganglioside juga ditemukan di jaringan saraf dalam konsentrasi tinggi. Mereka bertindak sebagai reseptor dan fungsi lain. Ganglioside yang paling sederhana yang ditemukan adalah GM3 yang mengandung seramida, satu molekul glukosa, satu molekul galaktosa. G mewakili ganglioside, M: residu yang mengandung mosialo, dan subskrip 3 menunjukkan migrasi molekul ini pada kromatografi...

V. Golongan steroid

Steroid mempunyai banyak peran fisiologis yang penting

Kolesterol merupakan contoh steroid yang paling umum dikenal karena efek negatifnya terhadap kesehatan, misalnya aterosklerosis dan penyakit jantung. Namun demikian, kolesterol juga sangat dibutuhkan tubuh karena merupakan bahan pembangun untuk sejumlah besar steroid penting misalnya asam empedu, hormon-hormon adrenokortisol, hormone-hormon seks, vitamin D, glikosida jantung, golongan sterol tumbuhan, dan beberapa alkaloid.

Semua steroid mempunyai struktur dasar yang sama yaitu struktur menyerupai fenantren (cincin A, B, dan C), dimana cincin siklopentana (cincin D) menempel. Penomoran posisi karbon tampak di gambar XX. Biasanya, terdapat rantai samping pada posisi C-17, seperti pada kolesterol. Rantai cabang metil sering ditemukan pada posisi C-10 dan 13. Jika senyawaan mengandung satu atau lebih gugus fungsi -OH, maka senyawaan tersebut dinamakan sebagai sterol, dan nama diakhiri dengan akhiran -ol.

Karena bentuk asimetri dari molekulnya, steroid memiliki banyak kemungkinan stereo isomer

Setiap cincin C-6 yang ada dalam inti steroid dapat berada dalam konformasi tiga dimensi, baik konformasi kursi ataupun perahu (Gambar XX). Steroid yang ditemukan di alam berada dalam konformasi kursi, yang merupakan konformasi yang lebih stabil dibandingkan perahu. Antara satu cincin dengan cincin yang lain dapat berada dalam posisi cis- dan trans-. Pada steroid yang ditemukan di alam, ikatan antara cincin A dan B dapat berada dalam posisi cis dan trans. Sedangkan antara cincin

B dan C berposisi trans, demikian juga antara cincin C/D. Untuk substituen yang menempel pada cincin, rantai samping yang berada pada posisi di atas bidang datar disebut dengan α -, sedangkan di bawah bidang datar disebut $-\beta$. Posisi substituen 5α - pada cincin A selalu berada pada posisi trans dengan cincin B, dan berposisi cis dengan suatu steroid yang memiliki substituen 5β . Gugus metil yang terikat pada C nomor 10 dan 13 kebanyakan berkonfigurasi β .

Kolesterol adalah konstituen yang banyak ditemukan pada kebanyakan jaringan

Kolesterol terdistribusi secara luas dalam semua sel tubuh tetapi terutama di sel saraf. Kolesterol merupakan konstituen utama pada membrane plasma dan lipoprotein plasma. Sering ditemukan dalam bentuk derivat sebagai ester kolesterol, dimana gugus OH pada C-3 teresterifikasi dengan asam lemak panjang. Bentuk seperti ini ada dalam sel hewan, namun tidak ditemukan pada tanaman atau bakteri.

Ergosterol adalah prekursor vitamin D

Ergosterol ditemukan pada tanaman dan ragi dan merupakan precursor dari vitamin D. ketika diiradiasi dengan sinar UV, cincin B pada vitamin D akan membuka membentuk vitamin D₂. Proses yang dilalui mirip dengan pembentukan vitamin D₃ dari 7-dehidroksikolesterol di kulit.

Poliprenoid mempunyai struktur induk yang sama dengan kolesterol

Walaupun bukan termasuk golongan steroid, poliprenoid mempunyai kemiripan dengan kolesterol. Keduanya sama-sama disintesis dari unit isopren (C-5). Termasuk dalam senyawaan poliprenoid adalah ubiquinon, yang merupakan molekul yang berpartisipasi dalam respirasi selular di mitokondria. Dolikol adalah alcohol dengan rantai C panjang (C-95) yang terlibat dalam sintesis glikoprotein, yaitu dalam transfer residu karbohidrat ke residu asparagin pada rantai polipeptida. Isoprenoid yang berasal dari tanaman di antaranya karet, kamfer, vitamin yang larut dalam lemak (A, D, E, dan K), dan beta karoten (provitamin A).

VI. Peroksidasi lipid

Reaksi peroksidasi lipid menghasilkan radikal bebas

Peroksidasi (auto-oksidasi) dari lipid terjadi akibat paparan oksigen pada lipid. Peroksidasi merupakan reaksi yang bertanggung jawab terhadap terjadinya ketengikan dan rusaknya bahan makanan. Peroksidasi mengakibatkan rusaknya jaringan dalam tubuh. Peroksidasi yang terjadi terus menerus dikaitkan dengan terjadinya kanker, penyakit inflamasi, aterosklerosis, dan penuaan. Proses perusakan jaringan disebabkan oleh radikal bebas (ROO, RO, and OH) yang dihasilkan selama proses peroksidasi dari asam lemak tidak jenuh. Peroksidasi melibatkan asam-asam lemak tidak jenuh yang mengandung ikatan ganda di antara metilen. Bentuk ini merupakan bentuk asam lemak yang umum ditemukan di alam. Peroksidasi lipid merupakan reaksi rantai yang terjadi secara terus menerus sehingga menjadi sumber terbentuknya radikal bebas. Selanjutnya radikal bebas akan menginisiasi peroksidasi lebih lanjut karenanya mengakibatkan efek yang merusak.

Pemberian antioksidan dapat mengontrol dan mengurangi peroksidasi dari lemak. Propil galat, butyl hidroksi toluene, dan butyl hidroksi anisol, adalah contoh antioksidan sintetis yang digunakan sebagai aditif makanan. Antioksidan yang terdapat di alam contohnya vitamin E yang larut dalam lemak, vitamin C yang larut dalam air. Beta karoten adalah antioksidan pada keadaan tekanan oksigen rendah. Berdasarkan mekanisme kerja penghambatan terhadap peroksidasi lemak, antioksidan diklasifikasikan menjadi dua kelas, yaitu: antioksidan yang mencegah terjadinya peroksidasi dan (2) antioksidan yang memutus reaksi rantai pada tahap propagasi. Antioksidan preventif termasuk di dalamnya katalase dan peroksidase lain contohnya glutathion peroksidase yang bereaksi dengan ROOH; selenium yang merupakan glutathion peroksidase dan meregulasi aktifitasnya, pengkelat EDTA dan DTPA. Di dalam sel, antioksidan yang bekerja memutus rantai reaksi peroksidasi contohnya superoksida dismutase yang bekerja pada fase air dan memadamkan radikal urat dan vitamin E yang bekerja pada fase lemak untuk memadamkan radikal ROO.

Peroksidasi dikatalisis dalam sel oleh senyawaan yang mengandung heme dan oleh liposigenase yang ditemukan pada platelet dan leukosit. Produk lain dari auto-oksidasi atau oksidasi

VII. Lipid amfifatik

Dalam campuran minyak:air, lipid amfifatik membentuk membran, misel, liposom, dan emulsi

Secara umum, lipid tidak larut dalam air karena strukturnya didominasi oleh gugus hidrokarbon yang nonpolar. Namun demikian, kebanyakan lipid juga mempunyai gugus yang bersifat polar, contohnya gugus fungsi -OH, -COOH, -PO₄³⁻, -NH₂, dan lain-lain. Berbagai jenis lipid asam-asam lemak, asam

empedu, fosfolipid, spingolipid, dan kolesterol mengandung gugus polar tersebut. Karenanya, bagian dari molekul lipid bersifat hidrofobik dan bagian lain bersifat hidrofilik. Senyawaan yang mengandung gugus bersifat nonpolar dan polar dalam satu molekul disebut senyawaan **amfifatik**. Molekul amfifatik akan terorientasi pada lapisan minyak: air, dimana gugus polar akan mengarah ke fase air sementara gugus yang nonpolar akan mengarah ke sisi minyak. Orientasi ini terjadi pada membrane sel lipid bilayer. Lipid amfifatik bilayer merupakan komponen utama membrane sel biologis. Bagian kepala yang bersifat polar mengarah ke sisi cairan ekstraselular dan intra selular, sedangkan bagian nonpolar berada di bagian dalam, tidak bersentuhan dengan media cair yang merupakan komponen terbesar cairan intra atau ekstra selular.

Selain membentuk membrane sel, lipid amfifatik dapat membentuk misel, liposom dan emulsi. Jika berada dalam air, lipid amfifatik dapat membentuk misel. Sementara liposom akan terbentuk jika lipid amfifatik yang ada dalam media air di-sonikasi. Pada liposom, lapisan air terjebak di antara lipid bilayer.

Asam empedu berperan penting dalam penyerapan dan metabolisme lemak di usus. Penyerapan lemak dipermudah melalui pembentukan misel dan liposom dengan bantuan asam empedu. Liposom juga berperan penting sebagai pembawa obat dalam sirkulasi dalam tubuh yang menyampaikan obat kepada target organ yang spesifik. Sediaan obat dalam bentuk liposom dapat membawa obat ke antibodi spesifik dalam jaringan, ataupun kepada organ target yang spesifik, misalnya dalam terapi kanker. Liposom juga digunakan sebagai pembawa obat-obatan atau kosmetik yang diberikan secara topical dan transdermal.

Emulsi merupakan partikel yang lebih besar dari liposom, biasanya dibentuk oleh lipid nonpolar dalam media cair. Emulsi distabilkan oleh agen peng-emulsi seperti lipid amfifatik (misalnya lecitin), yang dapat membentuk lapisan permukaan yang memisahkan dari material non polar (Gambar XX).

VII. Kesimpulan

1. Berbagai molekul yang digolongkan sebagai lipid mempunyai kemiripan sifat, yaitu relative tidak larut dalam air (hidrofobik), dan larut dalam pelarut nonpolar. Lipid amfifatik didalamnya mengandung satu atau lebih gugus polar, karenanya lipid amfifatik cocok menjadi konstituen membrane pada lapisan minyak:air.
2. Lipid yang berperan penting secara fisiologis, di antaranya adalah asam-asam lemak dan bentuk esternya, kolesterol dan berbagai steroid.
3. Asam-asam lemak didalamnya mengandung rantai karbon yang panjang, yang dapat merupakan asam lemak jenuh, ataupun asam lemak tidak jenuh (terdapat satu atau lebih

ikatan ganda). Fluiditasnya menurun dengan semakin panjang rantai karbon dan semakin tinggi tingkat ketidakjenuhan (jumlah ikatan ganda).

4. Eicosanoid dibentuk oleh asam lemak C-20 tidak jenuh. Eicosanoid yang berperan penting secara fisiologis dan farmakologis, misalnya prostaglandin, tromboksan, leukotriene, likosin.
5. Bentuk lipid yang paling banyak ditemukan dalam tubuh adalah triasilgliserol, yaitu ester dari gliserol dan asam lemak. Triasilgliserol (disebut juga lemak) merupakan konstituen utama lipoprotein dan bentuk utama lipid penyimpan dalam jaringan adiposa. Fosfoasilgliserol merupakan triasilgliserol yang bersifat amfifatik. Fosfoasilgliserol mempunyai berbagai peranan penting misalnya sebagai konstituen utama membrane, membentuk lapisan luar dari lipoprotein, sebagai surfaktan di paru-paru, sebagai prekursor molekul pembawa pesan, dan konstituen jaringan saraf.
6. Glikolipid juga merupakan konstituen penting dari jaringan saraf, seperti otak. Glikolipid ditemukan pada bagian luar membrane sel dimana bersama dengan karbohidrat menempati bagian permukaan dari membrane sel.
7. Kolesterol termasuk jenis lipid amfifatik. Kolesterol merupakan komponen penting pada membrane sel. Kolesterol juga merupakan struktur induk untuk mensintesis berbagai steroid dalam tubuh, termasuk di dalamnya sintesis berbagai hormone seperti hormone adrenokortikal, dan hormone seks, vitamin D, dan asam empedu.
8. Reaksi peroksidasi lipid pada asam-asam lemak tidak jenuh mengakibatkan pembentukan radikal bebas yang dapat merusak jaringan dan mengakibatkan berbagai jenis penyakit.

Daftar Pustaka

1. Chatterjea M, Shinde R. Textbook of medical biochemistry: Life Goes On; 2011.
2. Lieberman M, Marks AD, Peet A. Marks basic medical biochemistry: Wolters Kluwer Health/Lippincott Williams & Wilkins; 2013.
3. Lundblad RL, Macdonald F. Handbook of biochemistry and molecular biology: CRC Press; 2018.
4. Murray RK, Granner DK, Mayes PA, Rodwell VW. Harper's illustrated biochemistry: Mcgraw-hill; 2014.
5. Smith JG. General, organic, and biological chemistry 2010.