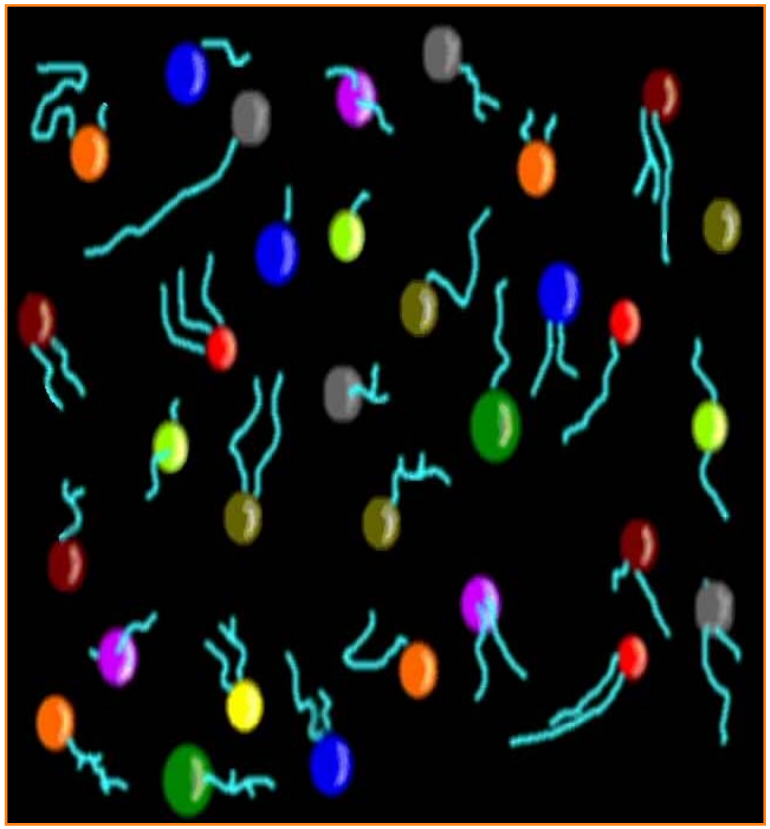


Lipid

- Laboratorium Biokimia
  - Fakultas Biologi UGM

LIPID

- Merupakan senyawa biomolekul yang susunan kimia dan fungsinya bervariasi
- Komponen utama lipid adalah senyawa hidrokarbon yang bersifat **nonpolar** hidrofobik (menolak air)
- Sifat utama lipid adalah ketidak larutannya dalam air tetapi larut dalam **pelarut nonpolar atau pelarut organik (ethanol, kloroform,ether dll)**

Fungsi umum

- Sebagai cadangan energi pada hewan (lemak) dan pada tumbuhan (minyak)
- Sebagai komponen utama biomembran : fosfolipid dan sterol
- Berperan penting a.l : sebagai kofaktor enzim, pembawa elektron, pigmen-pigmen penyerap cahaya, agen pengemulsi dan hormon.

Klasifikasi lipid

berdasarkan senyawa-senyawa penyusunnya

- Asil gliserol
- Lilin (wax)
- Fosfolipid
- Sfingolipid
- Glikolipid
- Alkil gliseril eter
- Lipid terpenoid

Berdasarkan strukturnya, lipid dapat dibagi menjadi 2 :

1. Lipid dengan rantai hidrokarbon terbuka.

   → asam lemak, TAG, spingolipid, fosfoasilgliserol, glikolipid

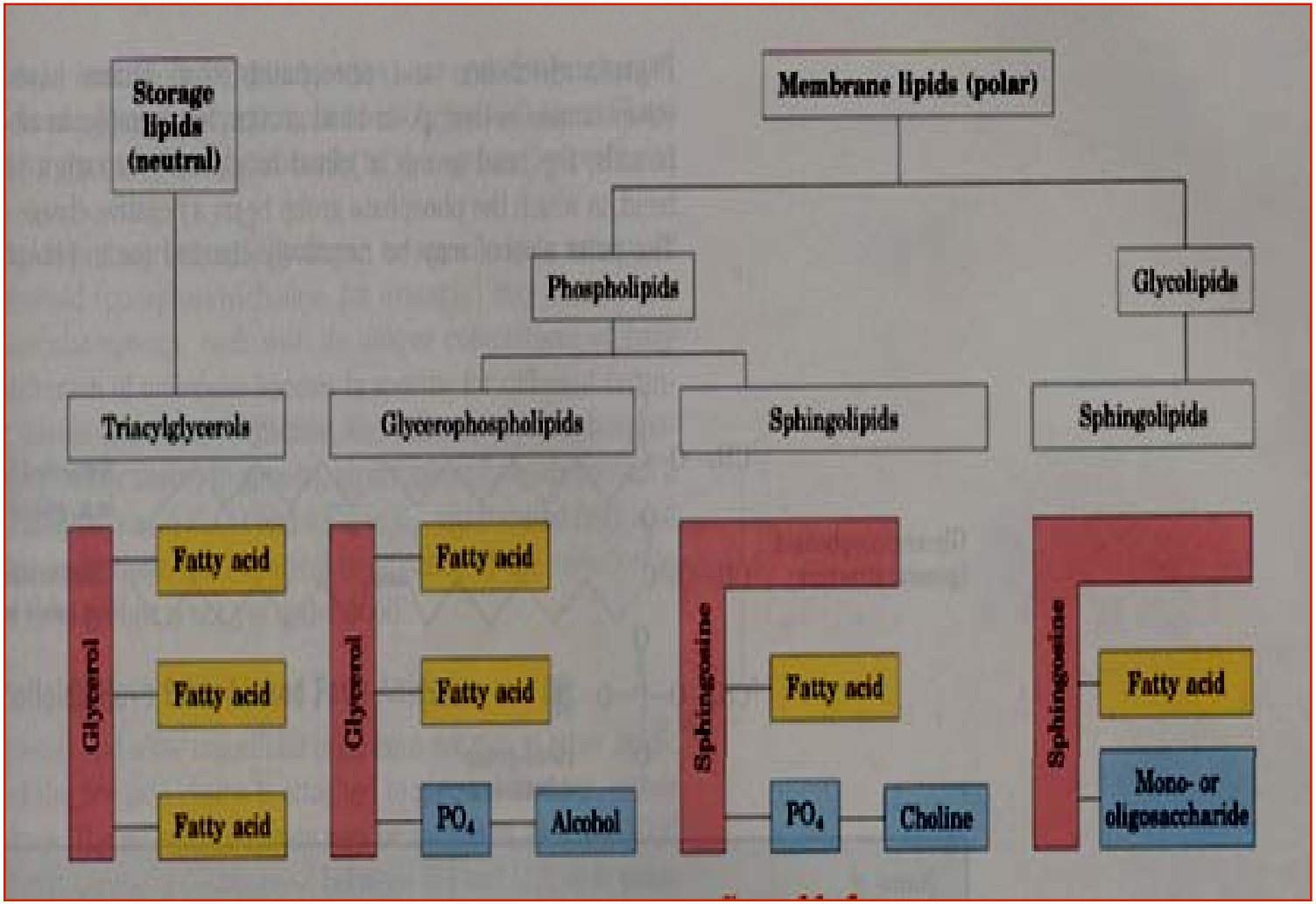
2. Lipid dengan rantai hidorkarbon siklis → steroid (kolesterol)

Berdasarkan fungsinya, lipid dapat dibagi menjadi :

- **Lipid simpanan (storage lipid) :Asam lemak**

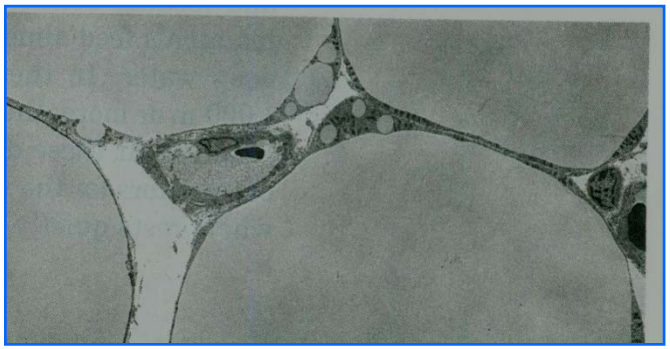
Triasilgliserol (TAG)/ trigliserida, Wax

- **Lipid struktural (penyusun membran) : fosfolipid,glikolipid**
- **Lipid fungsional (sbg tanda / signal, kofaktor dan pigment) :sfingolipid (banyak diproduksi oleh sel syaraf), lipoprotein (sebagai senyawa pengangkut lipid dalam sistem peredaran)**

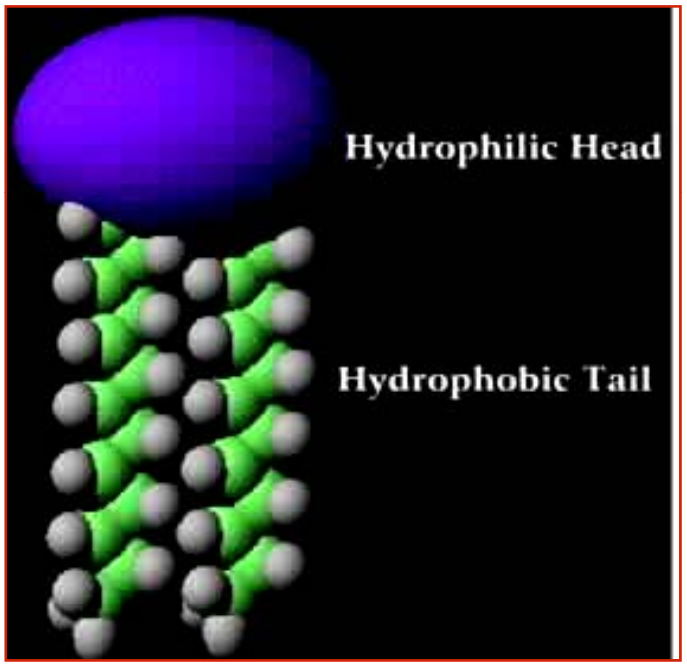

Storage lipids (neutral)
Membrane lipids (polar)
Phospholipids
Glycolipids
Triacylglycerols
Glycerophospholipids
Sphingolipids
Sphingolipids
Glycerol
Fatty acid
Fatty acid
Fatty acid
Glycerol
Fatty acid
Fatty acid
PO4
Alcohol
Sphingosine
Fatty acid
PO4
Choline
Sphingosine
Fatty acid
Mono- or oligosaccharide

Lipid sebagai simpanan energi :

- Asam lemak
- Triasilgliserol (TAG)/ trigliserida
- Wax



Asam Lemak



Struktur umum asam lemak:

Kepala : hidrofilik

Ekor : hidrofobik

Sehingga asam lemak dikatakan mempunyai sifat amfipatik

Asam lemak yang sering ditemui di alam pada umumnya mempunyai jumlah karbon genap

Berdasar ada tidaknya ikatan rangkap, dapat digolongkan menjadi 2:

- **Asam lemak jenuh = tidak mempunyai ikatan rangkap pada rantai hidrokarbonnya**
- **Asam lemak tak jenuh = mempunyai ikatan rangkap pada rantai hidrokarbonnya. Asam lemak tak jenuh umumnya bersifat esensial bagi manusia (diperlukan dalam konsumsi karena tubuh tidak mampu mensintesis), namun jenis asam lemak ini mudah teroksidasi**

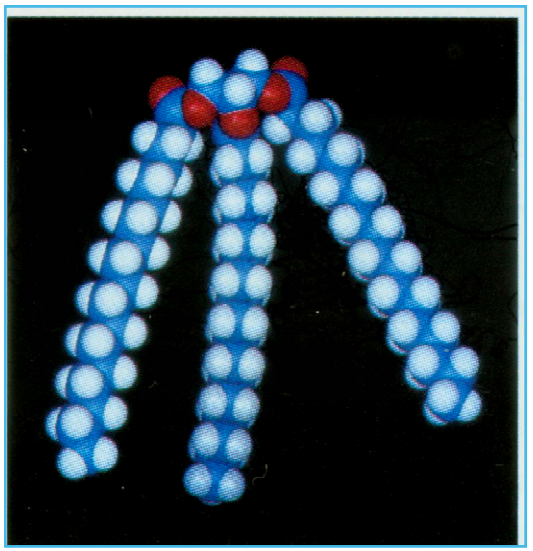
- Sifat kimia asam lemak dan senyawa yang mengandung asam lemak ditentukan terutama oleh
  - Panjang rantai hidrokarbon
  - Derajad ketidak jenuhan dari rantai hidrokarbon

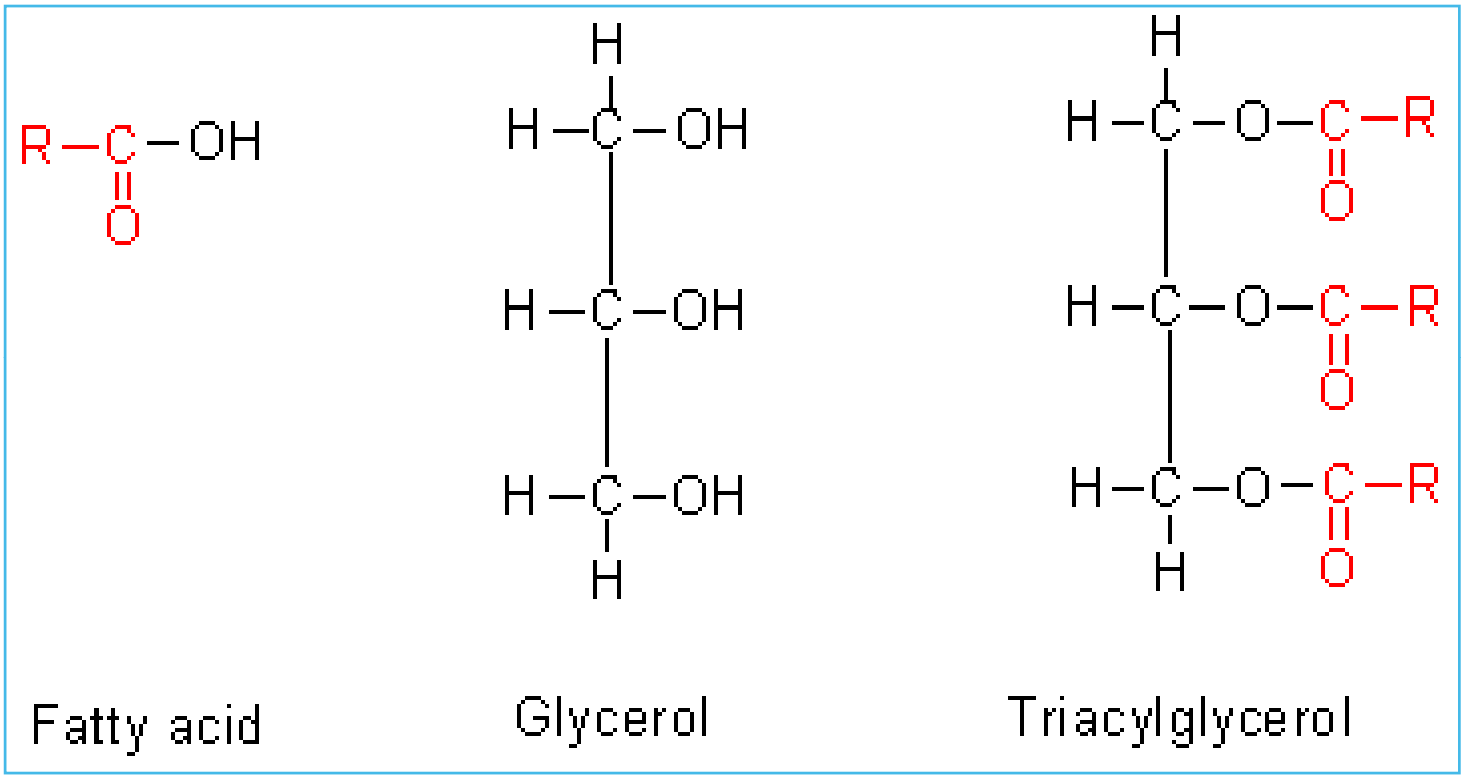
- **Semakin panjang rantai asam lemak**
- **Semakin sedikit ikatan rangkap**

Smkn rendah kelarutan nya di air

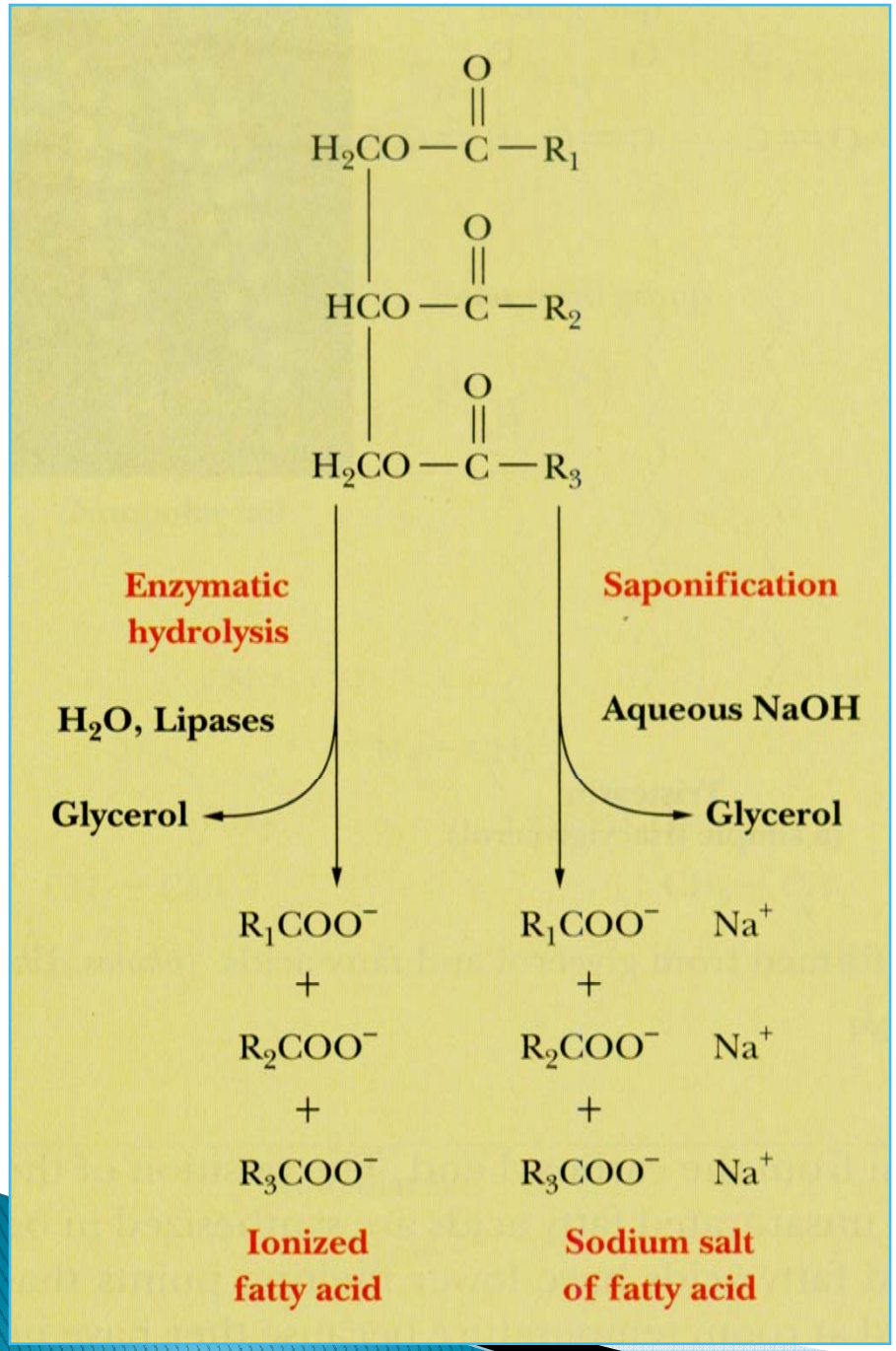
Triasilgliserol (TAG)

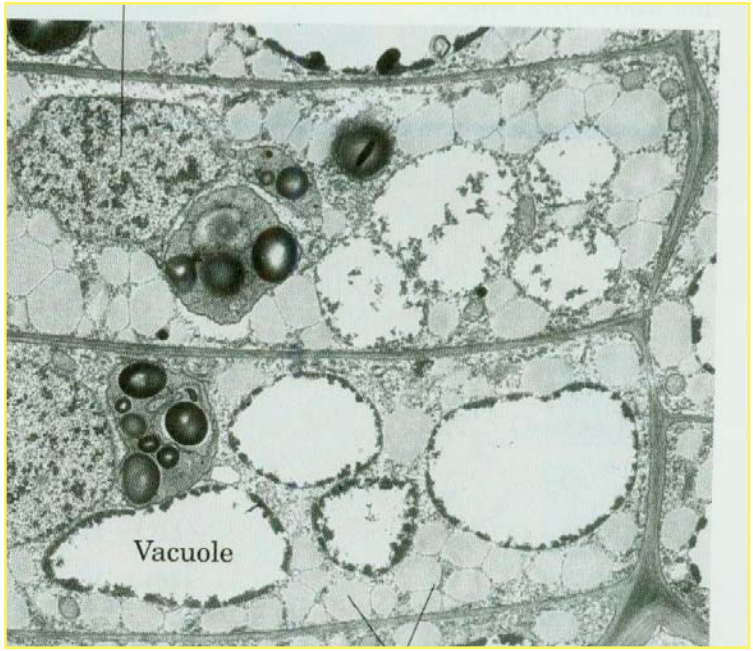
- **Merupakan senyawa yg terdiri dari gliserol dan tiga asam lemak yang dihubungkan oleh ikatan ester**




Fatty acid
Glycerol
Triacylglycerol

- tidak terdapat sbg komponen membran tetapi terakumulasi di dalam jaringan adiposa
- Oksidasi lengkap = menghasilkan 9kcal/g
- Ketika akan digunakan, ikatan ester dihirolisis dengan enzim lipase
- Scr in vitro = hidrolisis dpt dgn asam atau basa
- Dengan basa (NaOH atau KOH) → menghasilkan gliserol dan garam Na / K → Saponifikasi


Enzymatic hydrolysis
H2O, Lipases
Glycerol
Saponification
Aqueous NaOH
Glycerol
R1COO−
+
R2COO−
+
R3COO−
Ionized fatty acid
R1COO− Na+
+
R2COO− Na+
+
R3COO− Na+
Sodium salt of fatty acid


Vacuole

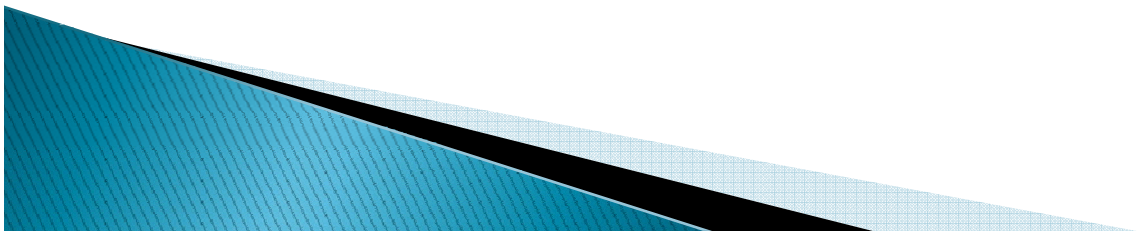
Wax

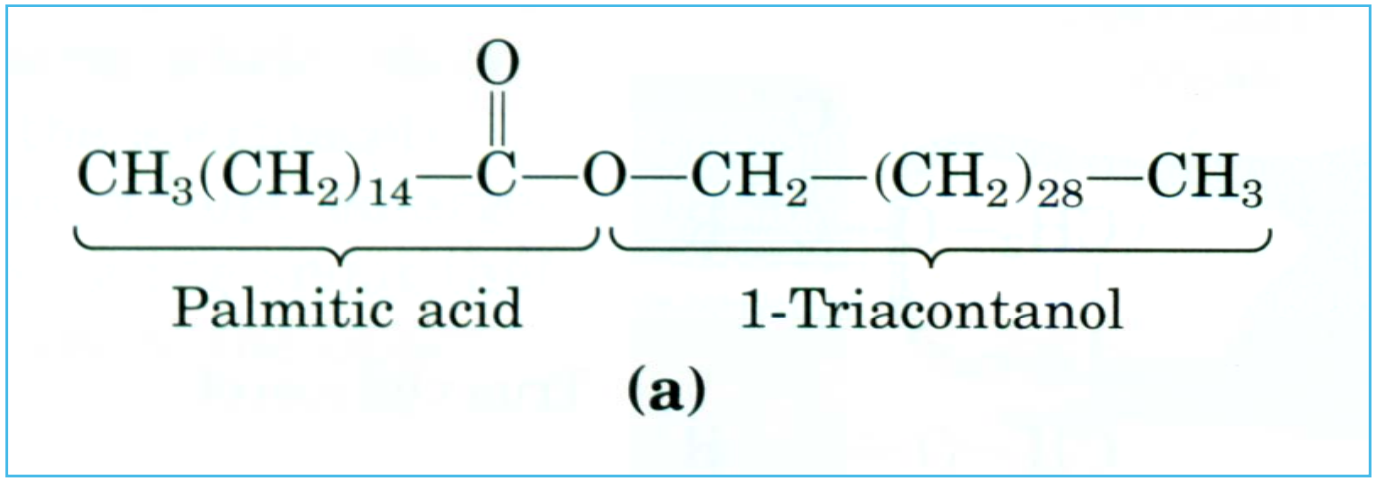
- Lilin merupakan senyawa ester dari asam lemak rantai panjang dengan derivat oksigenat (alkohol dan keton) rantai panjang (C_{14}-C_{36}) baik jenuh atau tak jenuh dengan alkohol rantai panjang (C_{16}-C_{30})

- Lilin banyak dijumpai pada tumbuhan, terutama pada permukaan daun dan buah, yang berfungsi sebagai pelindung terhadap pengaruh lingkungan (mencegah penguapan dan masuknya air).

- Pada beberapa insekta (lebah), lilin disekresikan dari tubuhnya untuk membuat rumah.

- Pada burung, bulu dilapisi senyawa lilin untuk mencegah air membasahi tubuhnya.



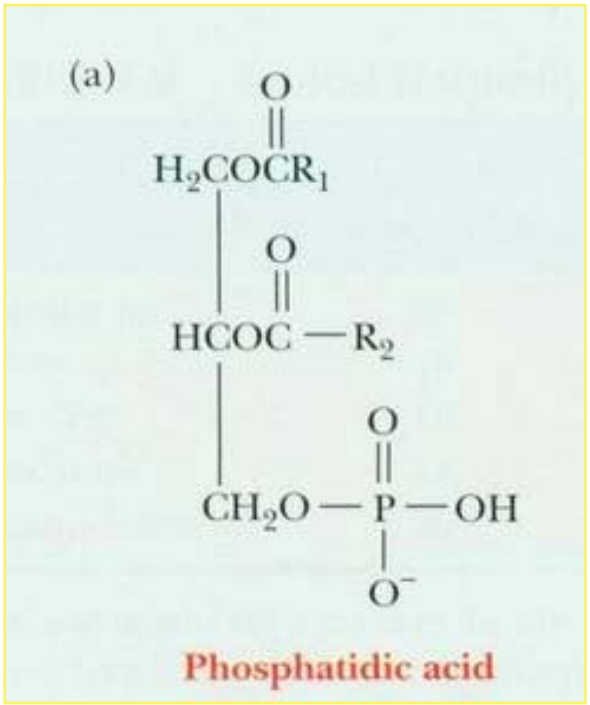


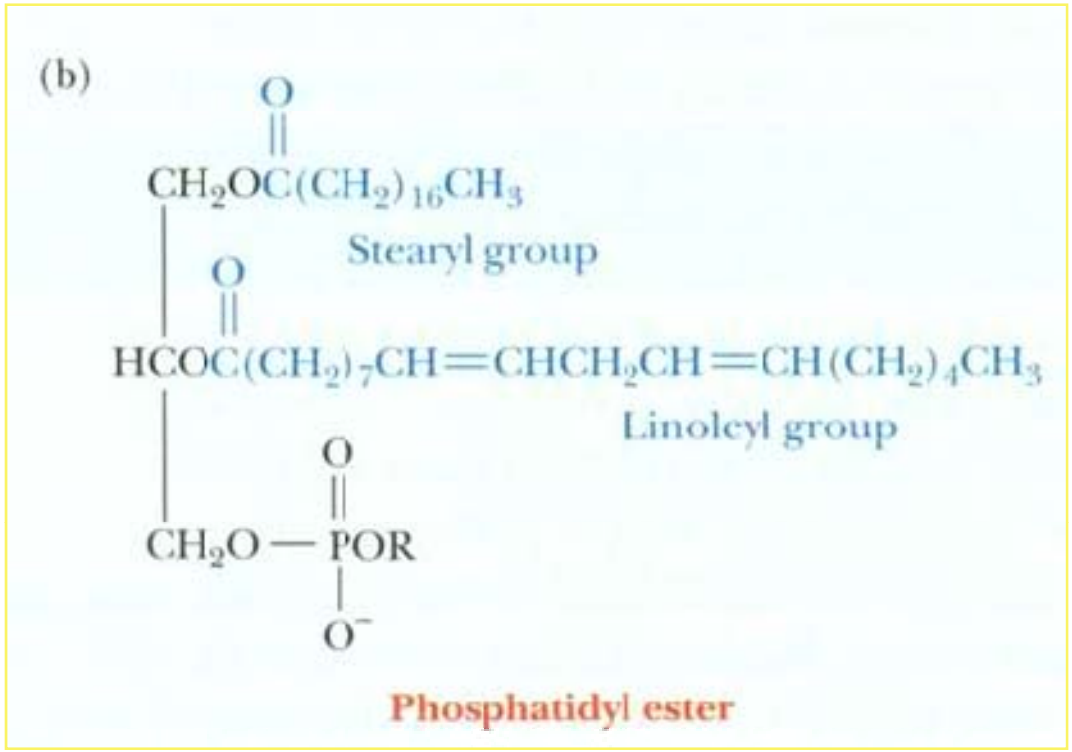
- **karena kemampuannya sbg *water repellents* & bentuknya yang padat → banyak dijumpai sebagai lapisan pelindung baik pada hewan dan tumbuhan. Contoh: rambut, bulu dan kulit burung. Pd bbrp jenis tumbuhan juga tdpt pd lapisan atas daun, buah-buahan dll**

Gliserofosfolipid / fosfogliserat

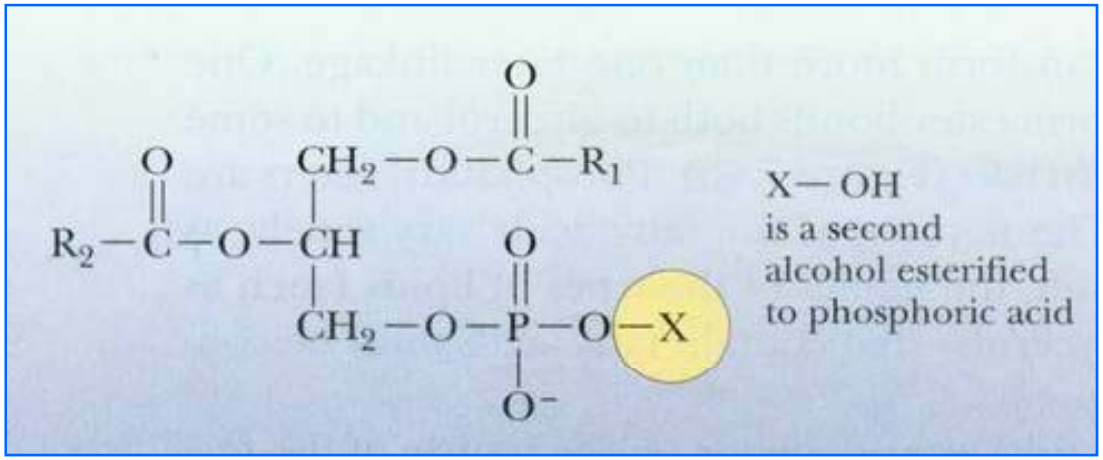
- Ketika salah satu dari gugus alkohol dr gliserol diesterifikasi oleh asam fosfat → asam fosfatidat

- **asam fosfat mampu membentuk lebih dr 1 iktn ester shg mampu mengikat molekul alkohol lain →** **fosfogliserat**





fosfatidil ester merupakan anggota dari kelas fosfoasilgliserol



- **Penamaan dari berbagai jenis fosfatidil ester ditentukan oleh molekul ke 2 yang diikat oleh gugus fosfatnya.**

Contoh:

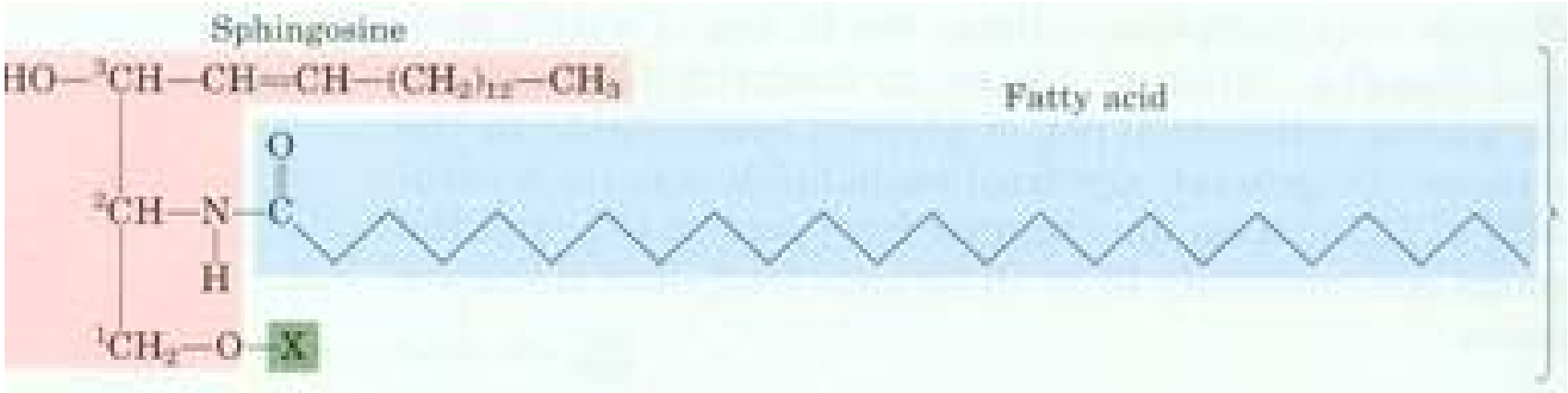
Etanolamin → fosfatidiletanolamin

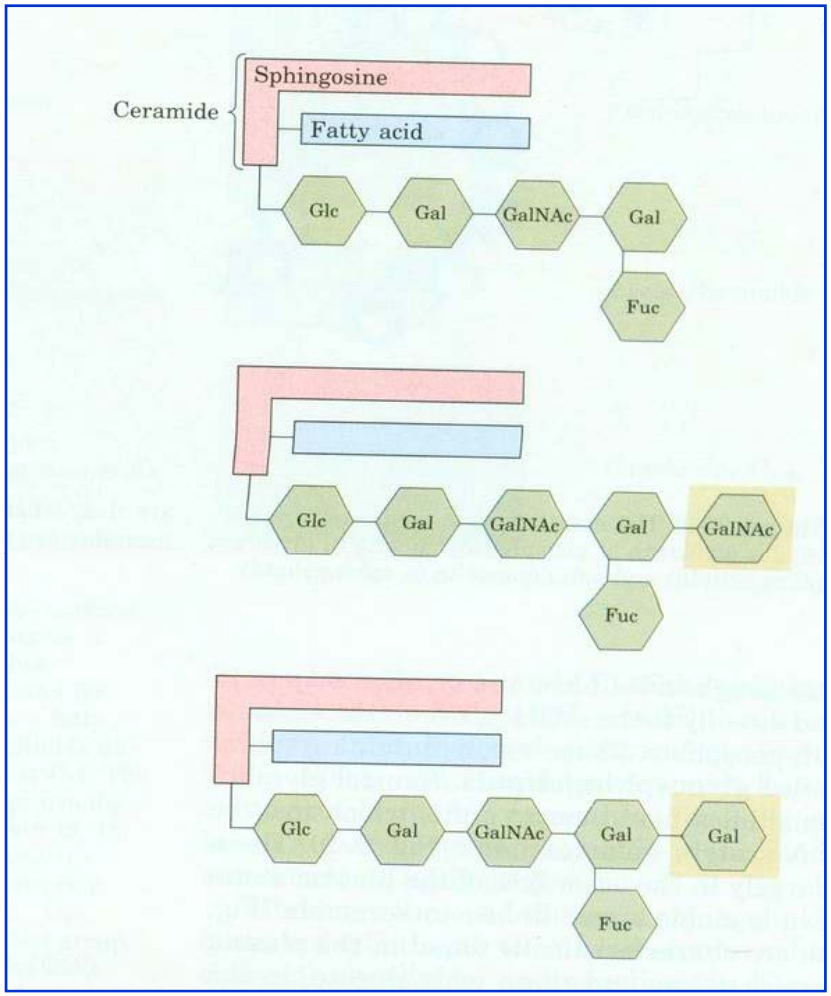
Kolin → fosfatidilkolin

Serin → fosfatidilserin dll

Spingolipid

- Merupakan derivat spingosin
- Tidak mengandung gliserol
- Mengandung spingosine (amino alkohol berantai panjang)
- Ditemukan baik pd tumbuhan dan hewan
- Banyak ditemukan pd sistem saraf
- Yg paling sederhana = ceramids → 1 asam lemak terhubung dengan gugus amino dari spingosine dengan ikatan amida


Sphingosine
HO—³CH—CH=CH—(CH₂)₁₂—CH₃
Fatty acid
O
²CH—N—C
H
¹CH₂—O—X



O antigen

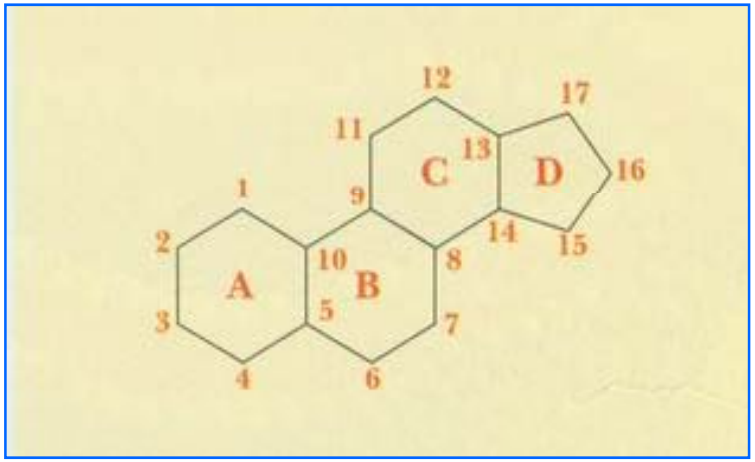
A antigen

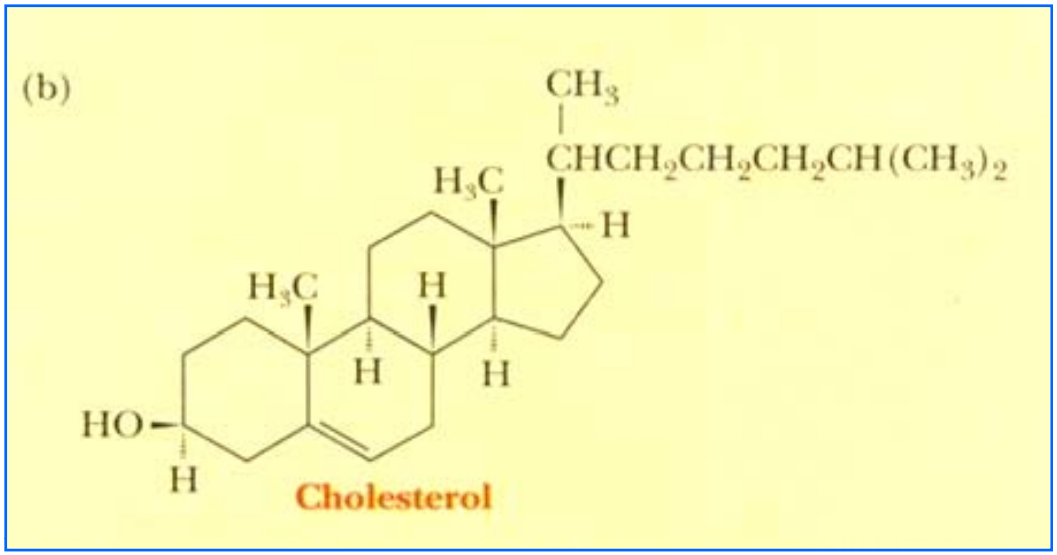
B antigen

glikospingolipid → penentu golongan darah manusia A, B dan O

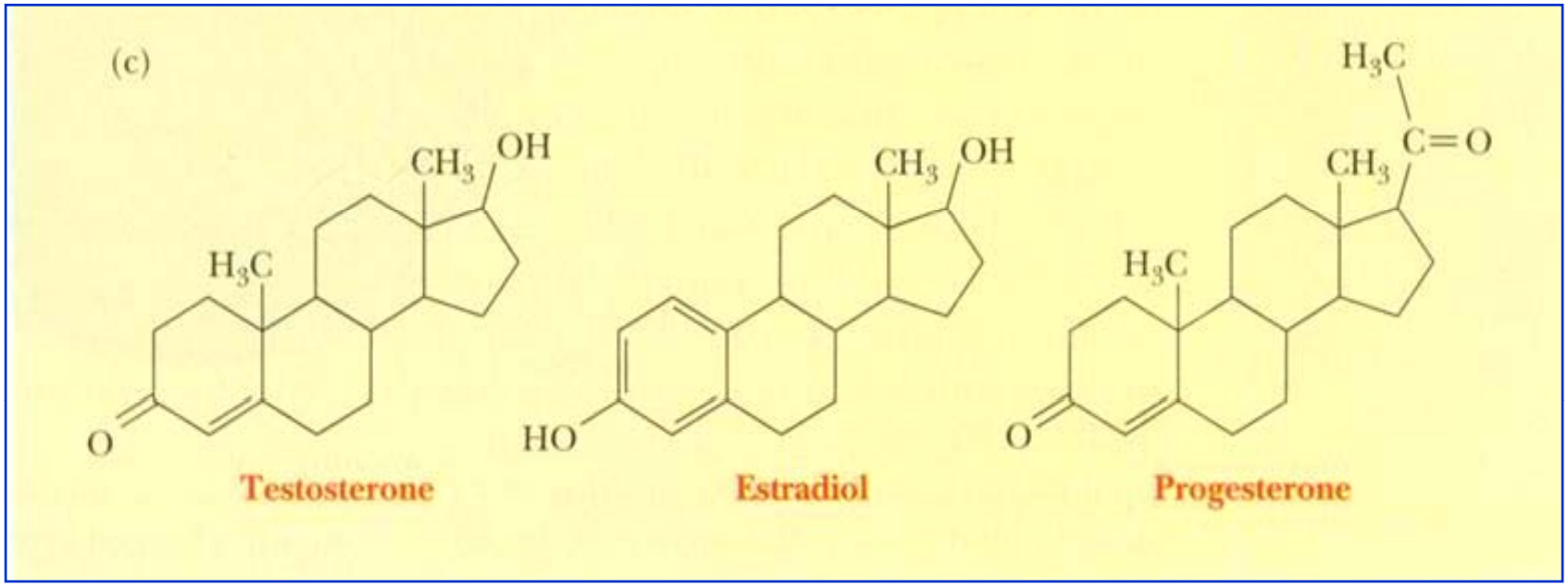
Steroid

- Terdiri dari 4 cincin hidrokarbon yang menyatu :
  - 3 cincin mempunyai 6 karbon
  - 1 cincin mempunyai 5 karbon





- **Steroid / sterol utama pada hewan**
- **Gugus yg bsft hidrofilik → C3 (gugus hidroksil) → shg sangat hidrofobik**
- **Sebagai penyusun membran**
- **Prekursor steroid yang lain dan vit D_3**
- **Dikenal mempunyai efek buruk utk kesehatan manusia**

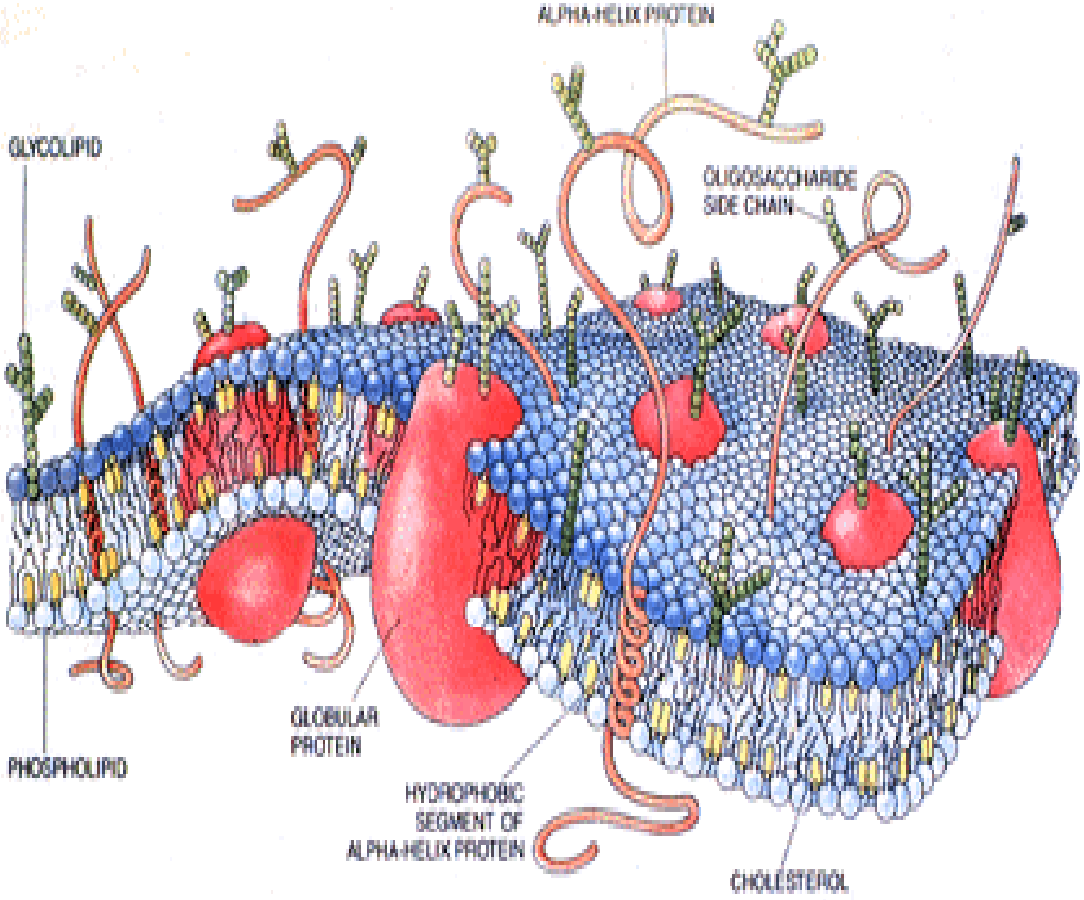


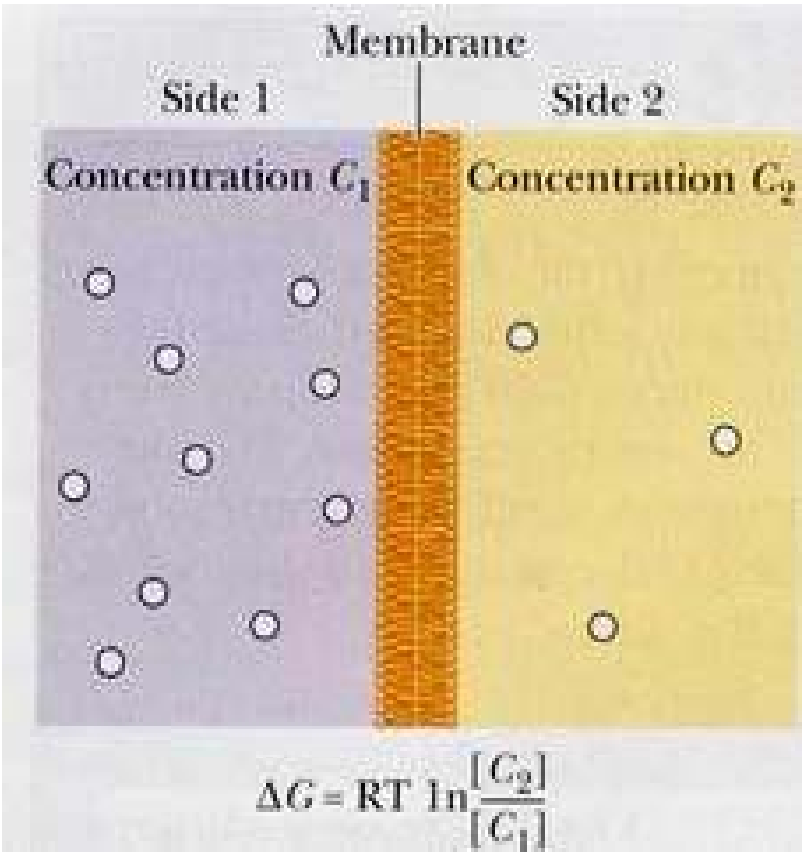
- **Sebagai prekursor berbagai senyawa penting spt asam empedu, sex hormone dll**

Fosfolipid

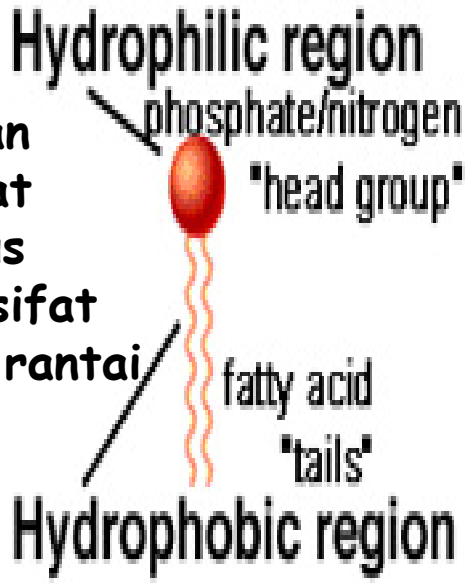
- **Fosfolipid merupakan komponen utama membran sel yang mampu mengatur keluar-masuknya ion dan molekul pada sel. Membran sel terdiri dari dua lapis membran yang menghadap kedua permukaan yakni sitoplasma dan lingkungan luar sel. Untuk dapat keluar-masuk, ion dan molekul memerlukan sejumlah energi untuk menembus lapisan membran atau melalui protein transporter yang terdapat pada membran.**

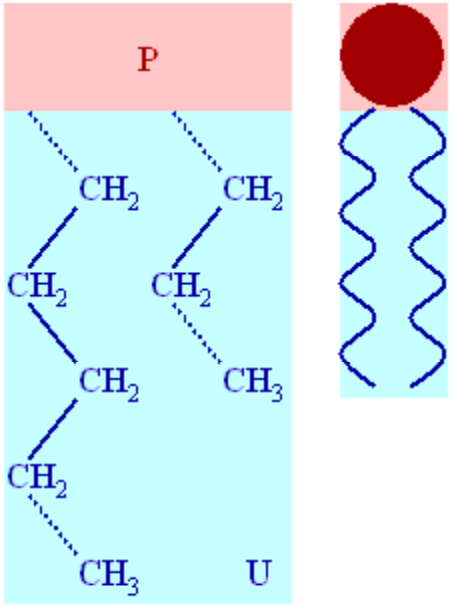
Pada sel hewan, molekul-molekul yang ada pada membran sel juga berfungsi sebagai tempat berkomunikasi antar sel maupun dengan lingkungannya

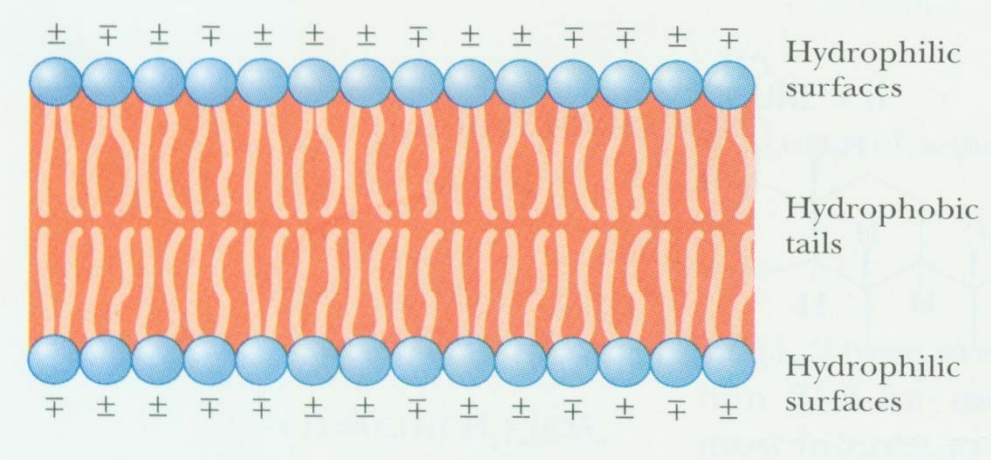


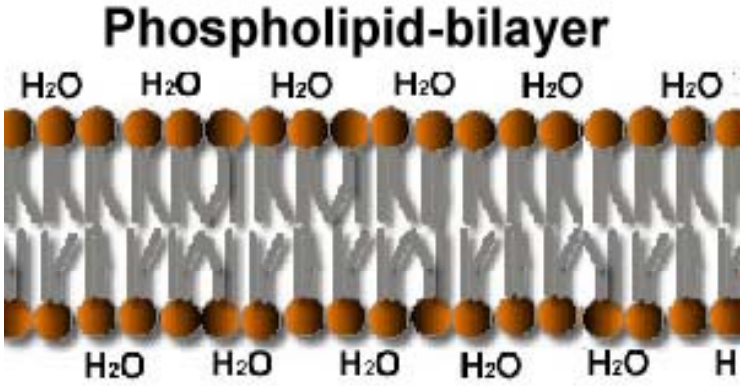


❑ **Sifat khas dari fosfolipid membran yakni pada bagian permukaan bersifat polar (hidrofilik) karena adanya gugus fosfat, sedangkan bagian dalam bersifat nonpolar (hidrofobik) karena adanya rantai hidrokarbon.**

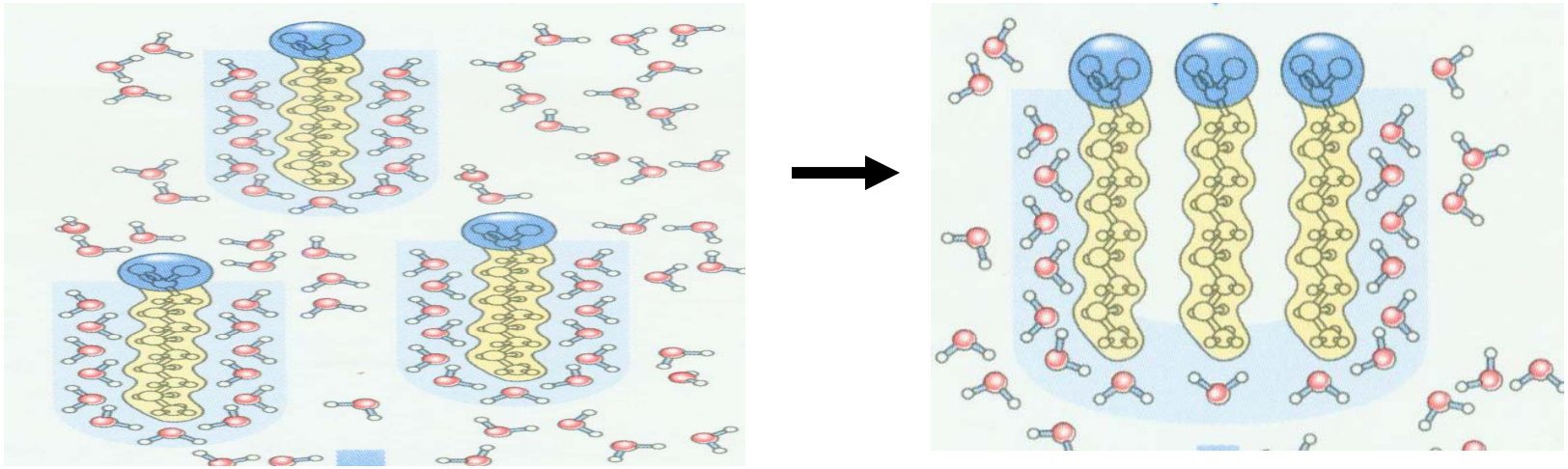


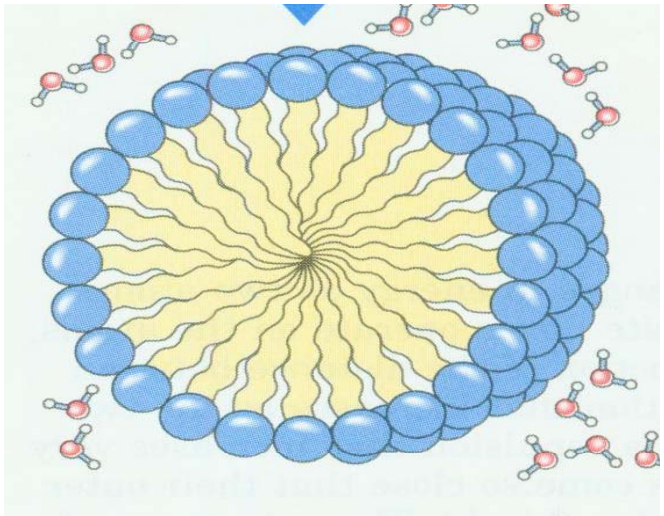


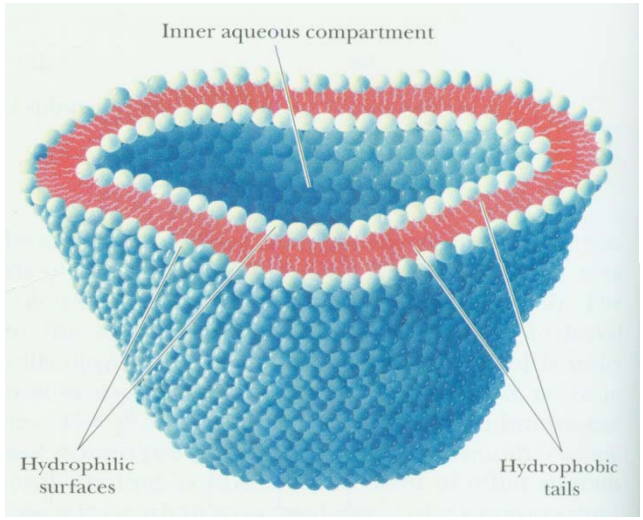


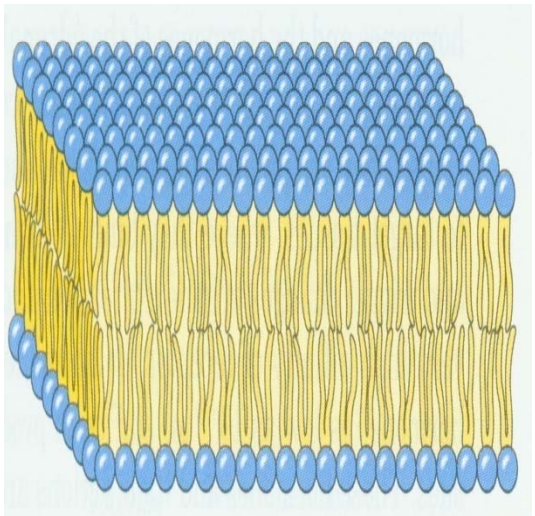


- **Karakter hidrofobik pada fosfolipid atau asam lemak menyebabkan adanya gaya tarik menarik antara bagian nonpolar dari masing-masing lipid (interaksi hidrofobik), sehingga akan terbentuk struktur misel (butiran kecil lemak), vesikel (kantung lemak) atau membran dua lapis.**

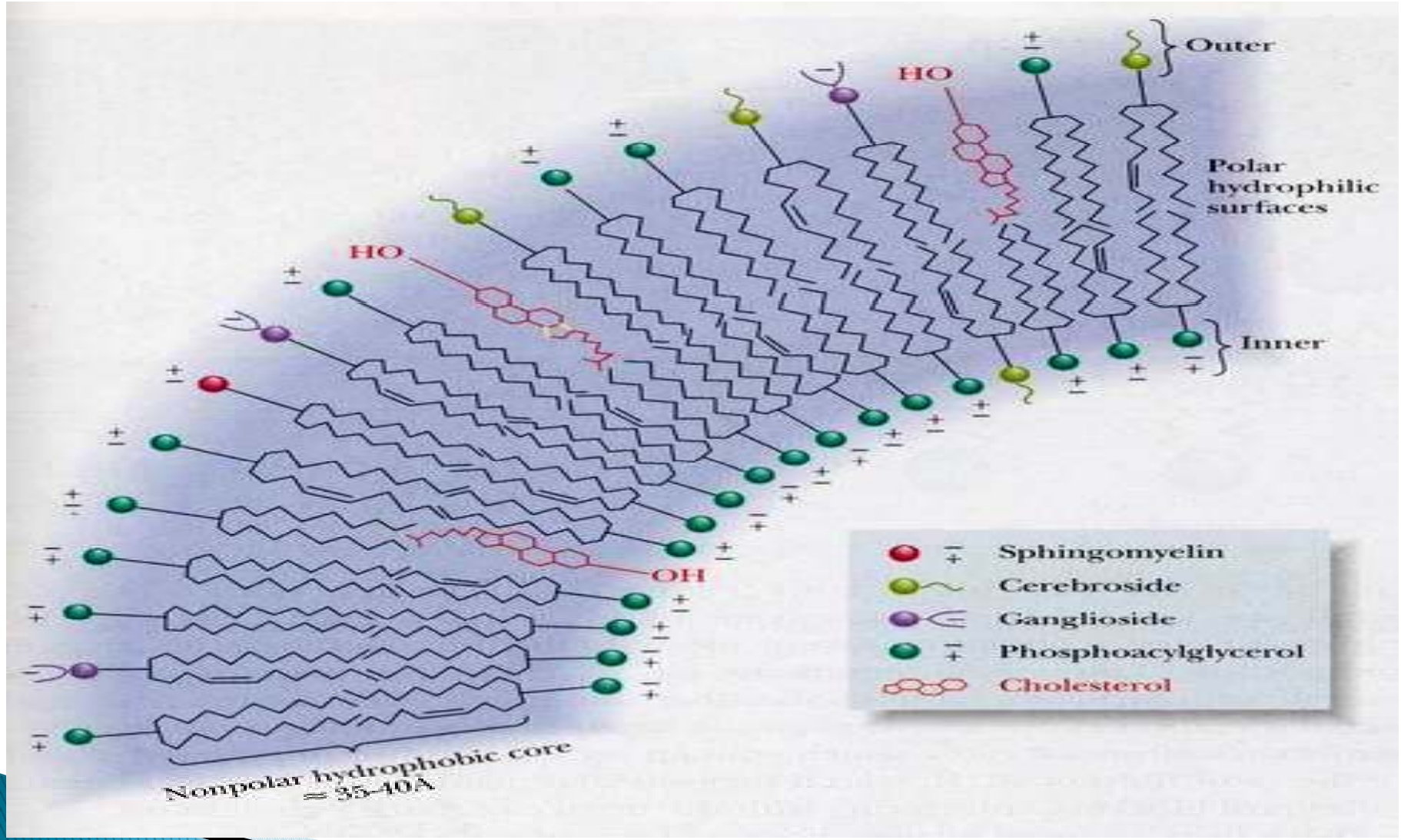








❑ **Lipid pada membran sel hewan/manusia lebih bervariasi, antara lain adanya kolesterol (sebagai penguat membran, kolesterol tidak dijumpai pada membran sel tumbuhan, karena sudah ada dinding sel sebagai penguat membran)**



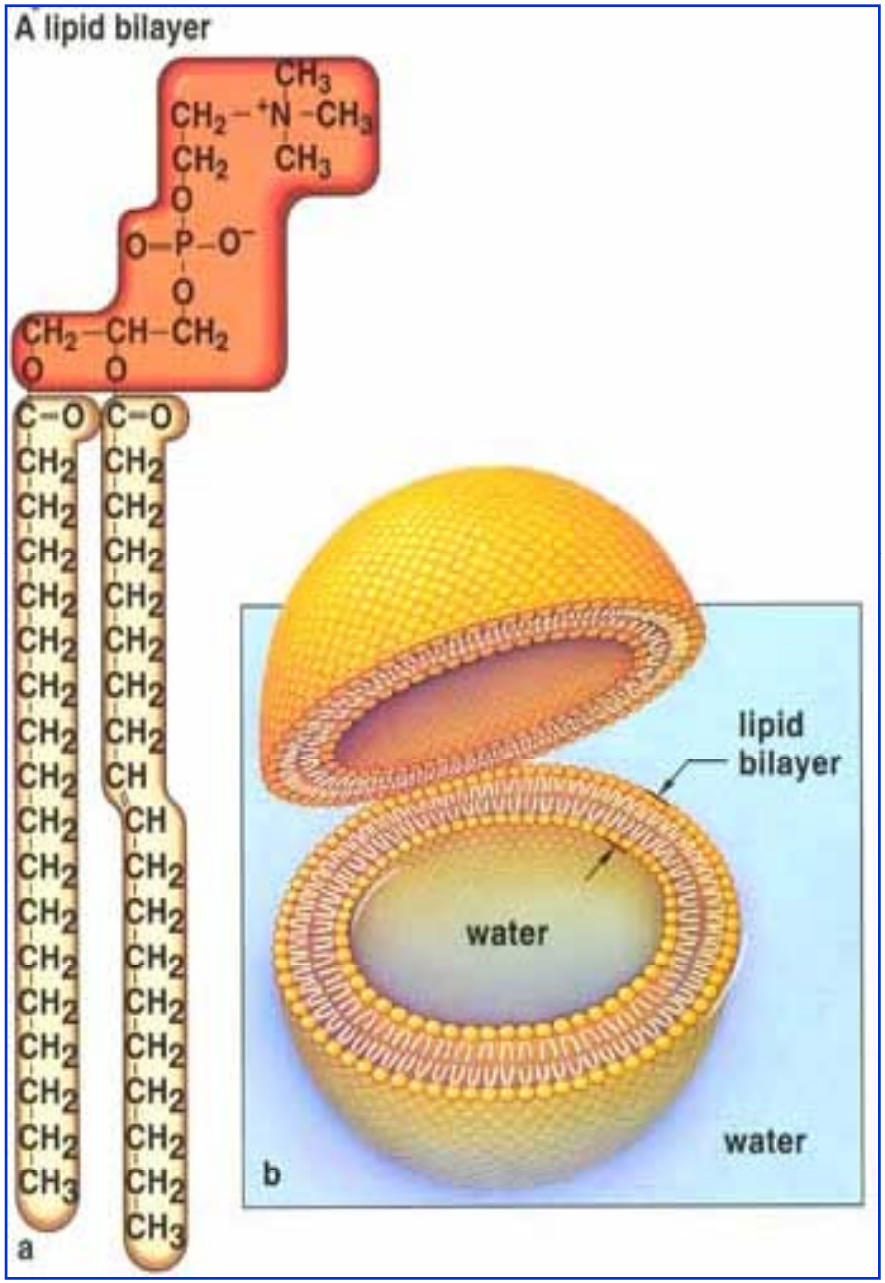
Lipid bilayer

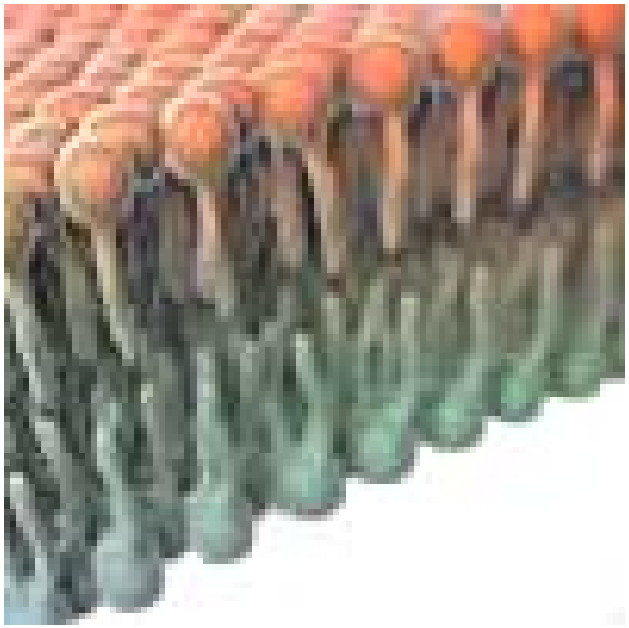
Setiap sel mempunyai membran sel

Dasar molekular membran → protein dan lipid penyusunnya

Membran berfungsi

1. **Memisahkan dr lingkungan luar / pembatas**
2. **Transport substansi ttt, ke dlm atau ke luar sel**





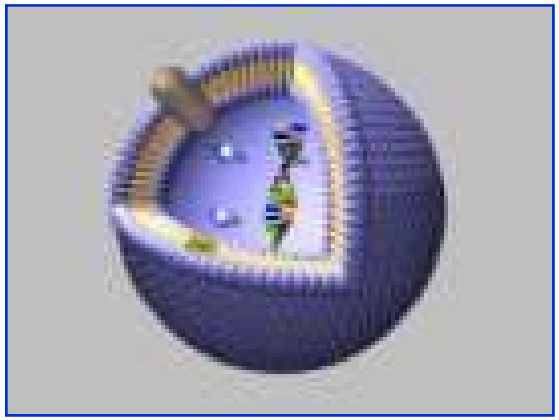
Struktur yg cenderung dibentuk oleh fosfolipid dan glikolipid : lipid bilayer.

Kenapa fosfolipid dan glikolipid tidak membentuk misel?

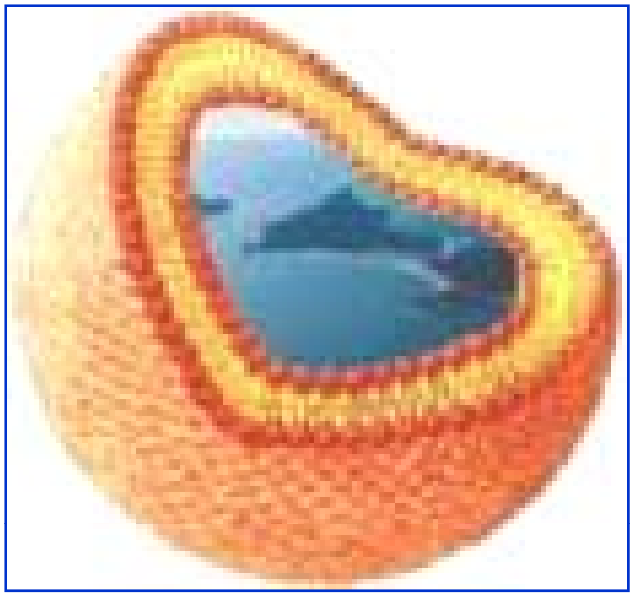
Fosfolipid dan glikolipid memiliki 2 asil lemak → shg terlalu besar untuk membentuk misel. Misel hanya dibentuk oleh asam lemak bebas

Fosfolipid dan glikolipid merupakan bagian dr membran yang penting karena kemampuannya membuat lapisan biomembran dgn sendirinya

- Pembentukan lipid bilayer → proses spontan (self assembly process)
- Kekuatan utama yang mendorong pembentukan bilayer lipid adalah
  - Interaksi hidrofobik
  - Ikatan van der Waals antara ikatan hidrokarbonnya → close packing of tails
  - Ikatan hidrogen dan elektrostatik interaksi antara gugus kepala polar dengan molekul air



- Plasma membran → menyebabkan sel mempunyai individualitas yaitu terpisah dari lingkungan sekitarnya
- Plasma membran → selective permeabel →sistem transport khusus yg mengatur komposisi molekular dan ionik di intraselular

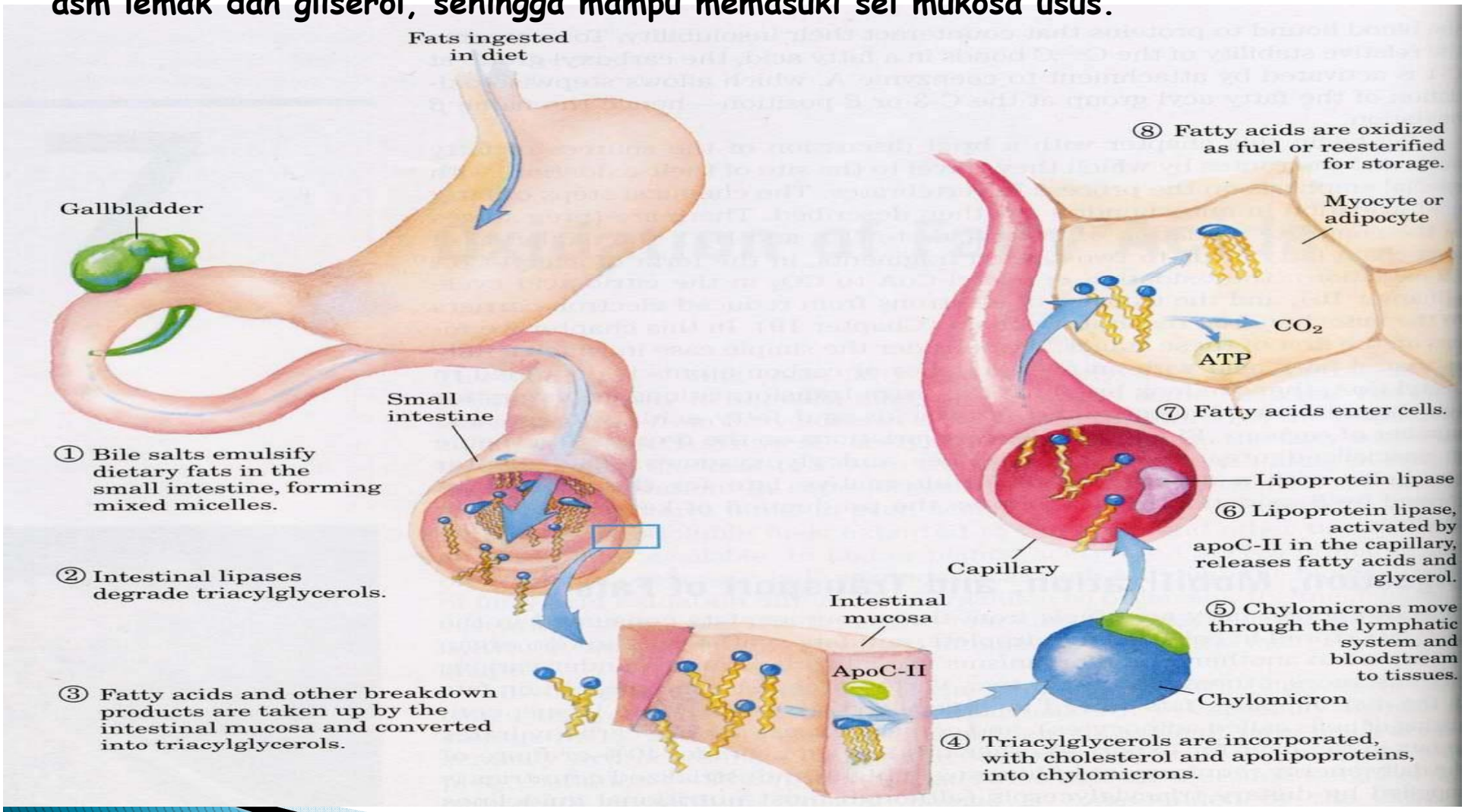


Lipid bilayer → sangat tidak impermeabel terhadap ion-ion dan kebanyakan molekul polar → kcl air

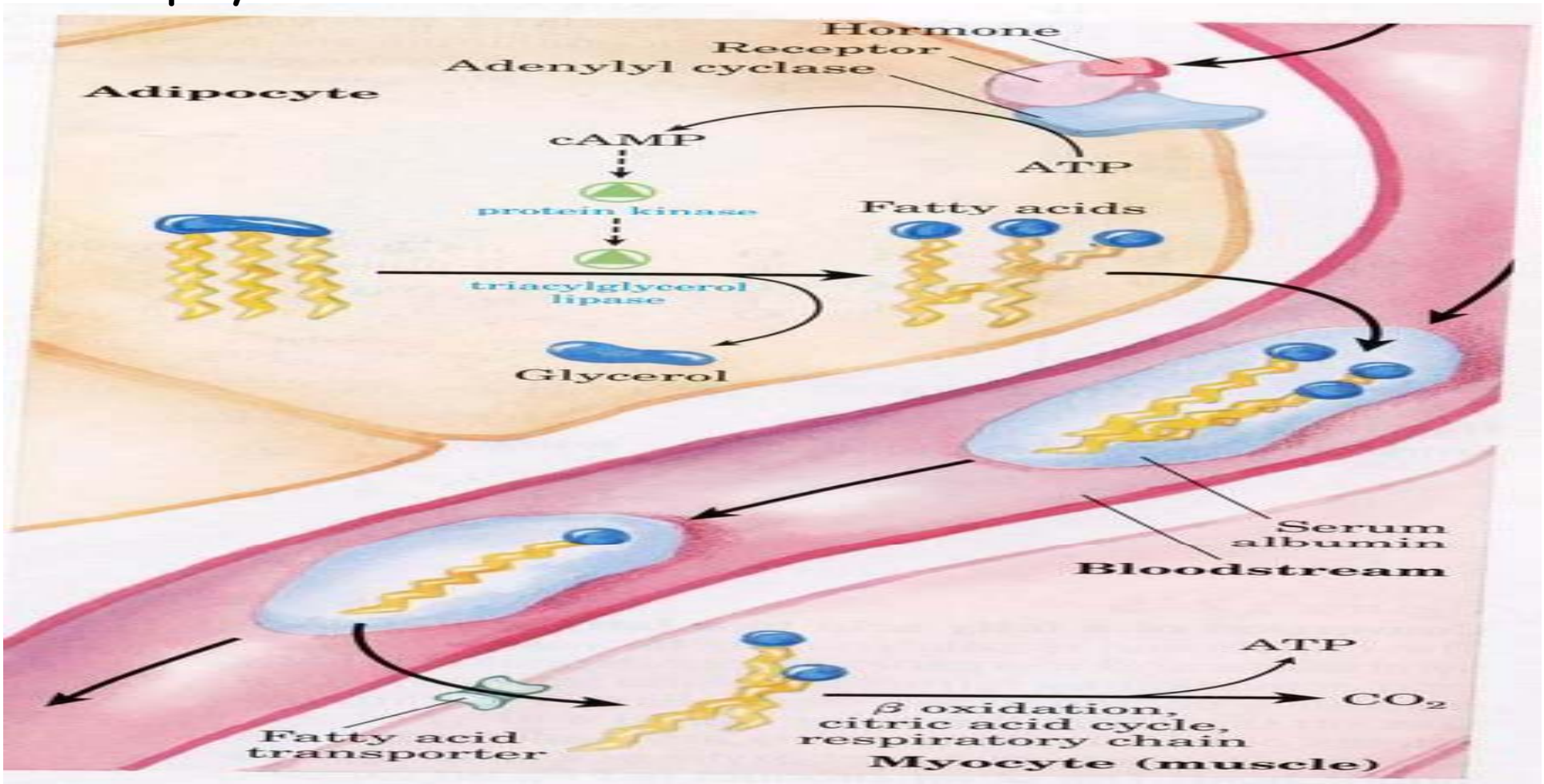
Molekul kecil dapat melewati lipid bilayer, dgn cara:

Molekul kecil akan diselubungi air , dapat difuse ke hidrokarbon membran → kedalam sel → selubung air dilepas lagi.

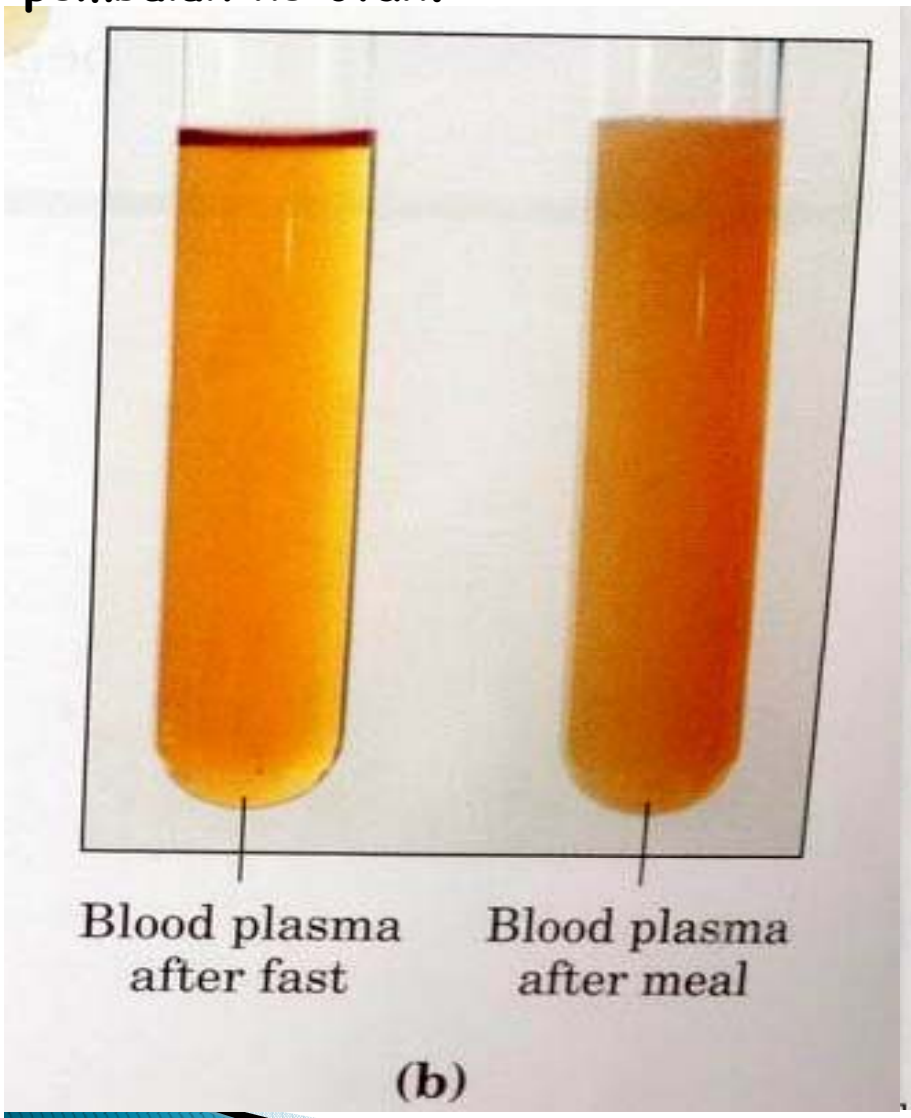
❑ **Lipid diperlukan manusia untuk pertumbuhan dan menggantikan sel-sel yang rusak, Selain itu, digunakan sebagai cadangan energi yang digunakan setelah cadangan karbohidrat sangat rendah. Lipid dalam makanan memiliki sifat yang sulit larut sehingga perlu pengemulsian oleh cairan empedu. Butiran lipid akan dicerna oleh lipase menjadi asm lemak dan gliserol, sehingga mampu memasuki sel mukosa usus.**

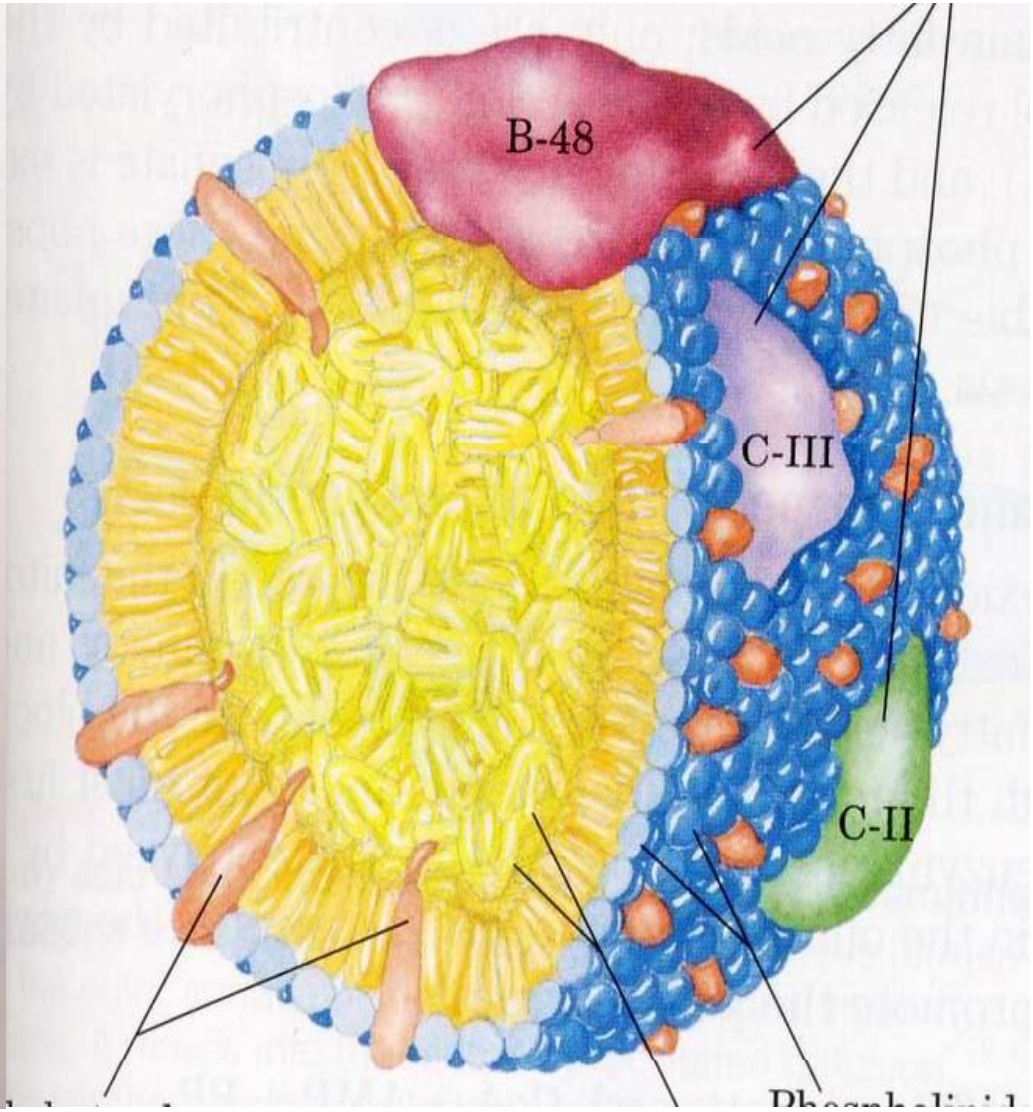


- **Selanjutnya, lipid akan diangkut menuju jaringan adipose (lemak) melalui sistem peredaran darah dengan bantuan lipoprotein (HDL, LDL.VLDL). Hal ini dikarenakan sifat lipid yang sulit larut dalam cairan darah. Kandungan lipoprotein LDL dan VLDL yang tinggi dalam darah menyebabkan pengendapan lipid pada dinding pembuluh darah, sehingga pembuluh mengalami penyempitan atau penyumbatan**

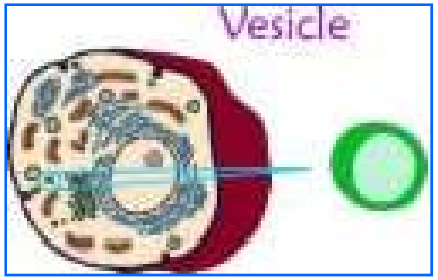


▪Kandungan lipid yang tinggi dalam darah beresiko terhadap penyumbatan pembuluh koroner jantung (serangan jantung koroner) atau strok (penyumbatan pembuluh ke otak.





Analisis Lipid



Untuk mengetahui fungsi lipid pd proses biologis → diperlukan mengetahui lipid apa saja yang ada.

Karena lipid tidak larut dalam air → ekstraksi lipid dari jaringan menggunakan pelarut organik

Secara umum, campuran komplek lipid dipisahkan berdasarkan perbedaan polaritas atau kelarutannya pada pelarut non polar.

Lipid netral → TAG, lilin, pigmen → mudah diektraksi dari jaringan dgn : etil eter, kloroform, atau benzen

Membrane lipid → lebih mudah diekstrak dengan pelarut yang lebih polar → etanol atau metanol

- Mengurangi interaksi hidrofobik rantai hidrokarbon
- Melemahkan ikatan hidrogen dan interaksi elektrostatik yang mengikat lipid dengan protein membran

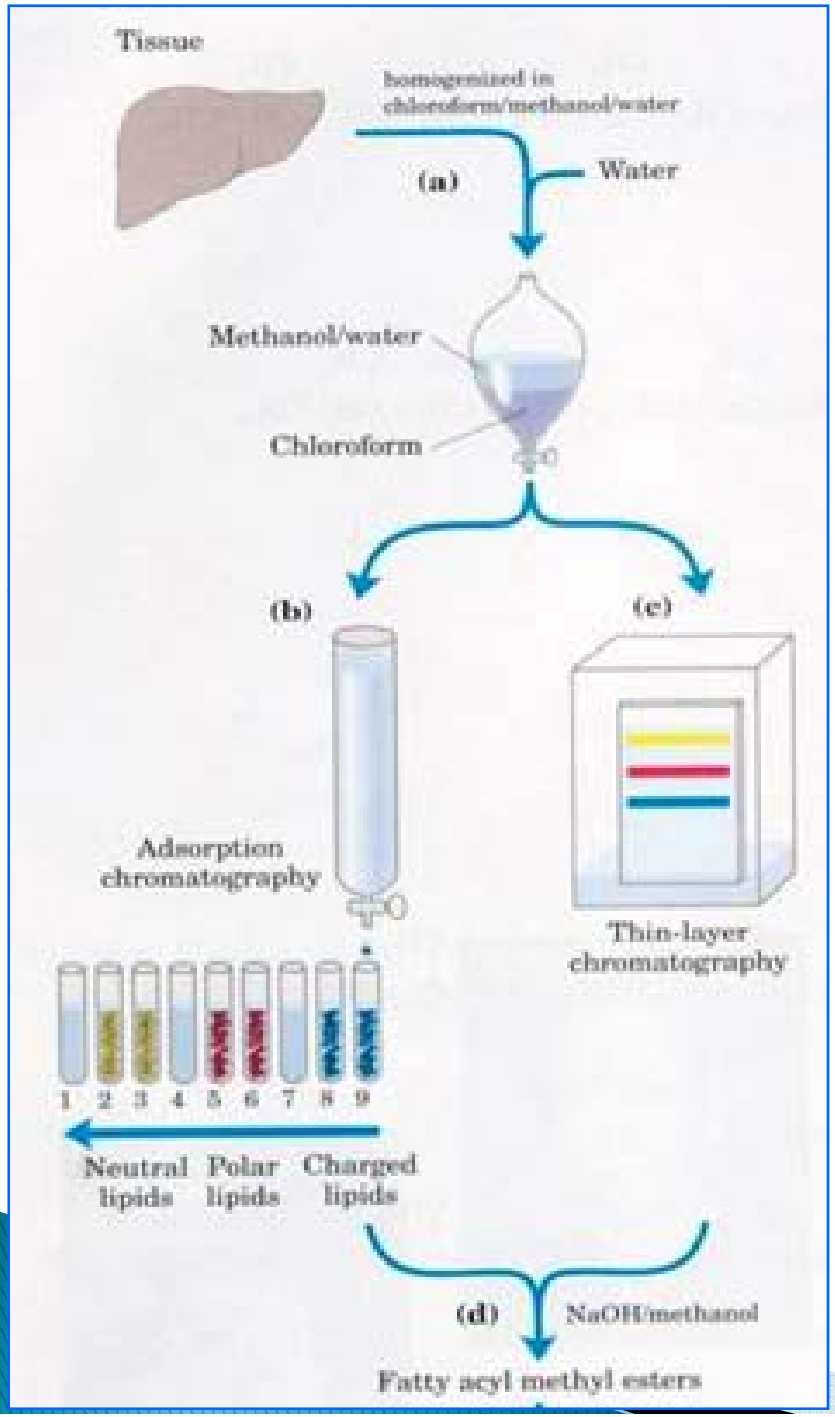
Campuran pelarut yang biasa digunakan :

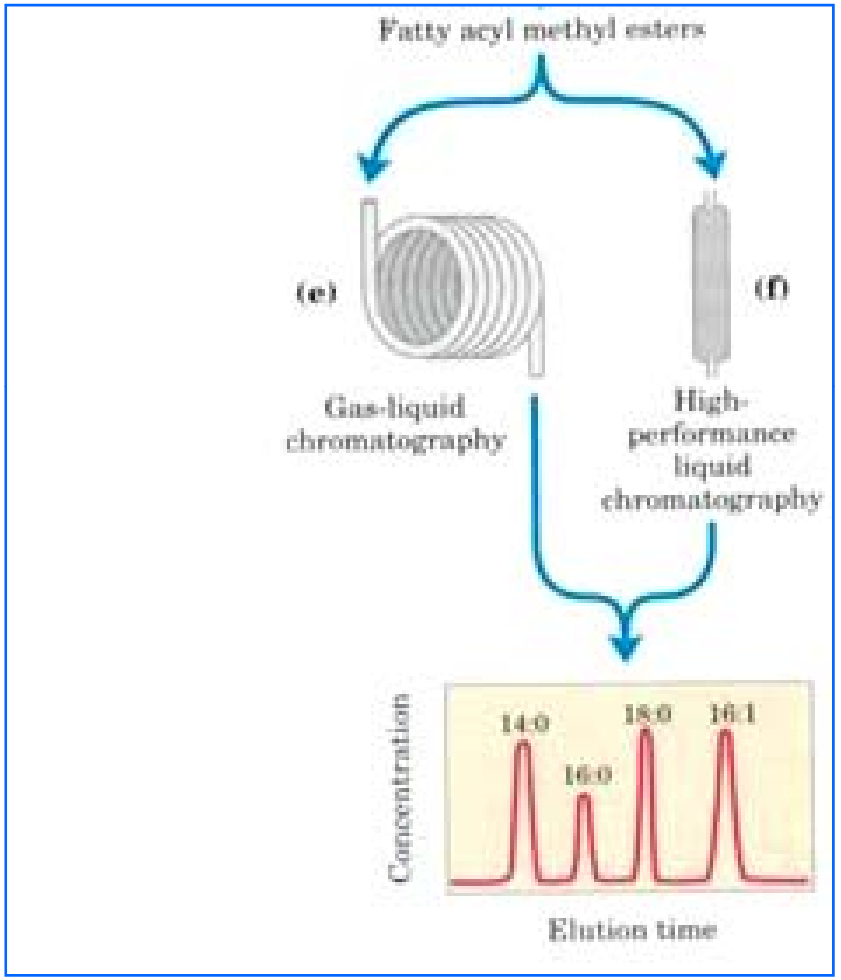
klorofom : metanol : air → 1:2:0.8

→menghasilkan single phase

→Untuk mengekstrak semua lipid → ditambahkan air

→Menghasilkan 2 fase : metanol/air dan kloroform


Tissue
homogenized in chloroform/methanol/water
(a)
Water
Methanol/water
Chloroform
(b)
(c)
Adsorption chromatography
Thin-layer chromatography
1 2 3 4 5 6 7 8 9
Neutral lipids
Polar lipids
Charged lipids
(d)
NaOH/methanol
Fatty acyl methyl esters


Fatty acyl methyl esters
(e)
(f)
Gas-liquid chromatography
High-performance liquid chromatography
Concentration
14:0
16:0
18:0
16:1
Elution time

- Campuran lipid dapat difraksinasi lebih lanjut → kromatografi berdasarkan perbedaan polaritas setiap klas lipid
- Adsorbsi kromatografi → digunakan material polar tidak larut → silika gel yang dipak pada kolom gelas yang panjang dan tipis → campuran lipid dlm pelarut kloroform dituangkan dr atas

  lipid yang lebih polar akan terikat kuat pada material sedangkan lipid yang netral → langsung keluar. Lipid yang polar dikeluarkan dengan cara mencuci material tsbt dgn solvent yang lebih polar.

  → aseton → metanol

➢ Lipid kaitannya dengan kesehatan dan Lingkungan

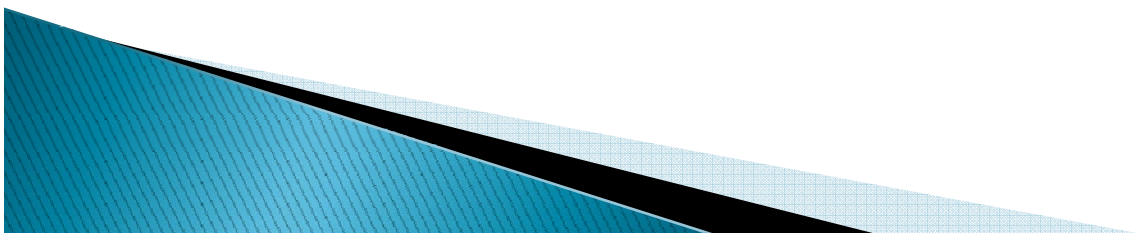
- **Kerusakan pada membran lipid, dapat disebabkan oleh oksidasi senyawa hidro-Karbon tak jenuh, sehingga sel kehilangan integritasnya (sel pecah dan mati)**

- **Lingkungan yang banyak mengandung senyawa radikal (reaktif) atau oksidan dapat berakibat buruk terhadap sel, Sel cepat mengalami penuaan atau kematian Untuk mencegah senyawa perusak tsb perlu adanya senyawa antioksidan (misal: Vitamin E dan *C*)**

- **Sebagai senyawa cadangan energi yang efisien bagi tubuh (jumlah kalori paling tinggi dibandingkan KH dan protein, lebih ringan karena sulit mengikat air) lipid cenderung disimpan dalam bentuk jaringan lemak. Namun metabolisme lipid yang tinggi dapat menyebabkan gangguan kesehatan, misal darah tinggi, jantung koroner dan stroke)**

- **Pemahaman yang baik tentang lipid terutama kaitannya dengan kesehatan dapat meningkatkan kualitas hidup.**

- **Lipid yang berupa minyak tumbuhan dapat digunakan sebagai bahan bakar pengganti BBM.**

- **Lipid sulit larut dalam air, sehingga banyaknya lipid yang mencemari perairan akan menutupi permukaan air dan menurunkan kualitas air, sehingga mengganggu kehidupan biota air.**

- **Beberapa jenis insektisida sifatnya nonpolar sehingga larut dalam lipid, (misal DDT), hal ini dapat menyebabkan akumulasi senyawa tsb pada jaringan lemak.**