

## Review: Oksigen Singlet ( $^1O_2$ ) dan Efek Fotooksidasi pada Produk Pangan

*Singlet Oxygen ( $^1O_2$ ) and Effects of Photooxidation on Food Products*

**Posman Sibuea**

Program Studi Teknologi Hasil Pertanian Universitas Katolik Santo Thomas

### ABSTRACT

*From a number of intensive studies, it was revealed that singlet oxygen ( $^1O_2$ ) is a new threat to food safety. Singlet oxygen, which is a non-radical component, reacts directly with non-radicals, and electron-rich components with double bonds without the formation of free radicals. Photooxidation reactions driven by singlet oxygen are very fast in foods due to the low activation energy required for chemical reactions to occur. Sequentially, the reaction rates of singlet oxygen and triplet oxygen ( $^3O_2$ ) with linoleic acid are  $1.3 \times 10^5 M^{-1}S^{-1}$  and  $8.9 \times 10^1 M^{-1}S^{-1}$ . Thus, the reaction rate of singlet oxygen with linoleic acid is about 1450 times faster than triplet oxygen with linoleic acid. The importance of the role of singlet oxygen in food quality degradation has been widely recognized recently, especially regarding the oxidation of fats, vitamins and proteins, which are sensitive to oxidative damage.*

**Keywords:** *singlet oxygen, fotooksidasi and food quality degradation*

### ABSTRAK

Dari sejumlah penelitian yang dilakukan secara intensif, terungkap oksigen singlet menjadi ancaman baru keamanan pangan. Oksigen singlet, yang merupakan komponen bukan radikal, bereaksi langsung dengan nonradikal, dan komponen kaya elektron dengan ikatan rangkap tanpa pembentukan radikal bebas. Reaksi fotooksidasi yang didorong oleh oksigen singlet sangat cepat pada makanan akibat rendahnya energi aktivasi yang dibutuhkan untuk terjadinya reaksi kimia. Secara berurutan, laju reaksi oksigen singlet dan oksigen triplet ( $^3O_2$ ) dengan asam linoleat adalah  $1,3 \times 10^5 M^{-1}S^{-1}$  dan  $8,9 \times 10^1 M^{-1}S^{-1}$ . Dengan demikian, laju reaksi oksigen singlet dengan asam linoleat sekitar 1450 kali lebih cepat dibandingkan oksigen triplet dengan asam linoleat. Pentingnya peran oksigen singlet terhadap penurunan kualitas makanan telah banyak diketahui belakangan ini, terutama menyangkut oksidasi lemak, vitamin dan protein, yang sensitif terhadap kerusakan oksidatif.

Kata kunci: singlet oksigen, fotooksidasi, dan degradasi kualitas pangan

### PENDAHULUAN

Oksigen triplet merupakan bentuk oksigen paling banyak dan stabil di atmosfer. Perbedaan sifat kimia antara oksigen triplet dan oksigen singlet dapat digambarkan melalui orbital molekuler keduanya (Gambar 1). Multiplisitas yang

digunakan untuk menerangkan tingkat putaran molekul digambarkan sebagai  $2S + 1$ , dimana S adalah jumlah total putaran kuantum. Setiap elektron dari suatu molekul memiliki spin yang dinyatakan sebagai spin angular momentum kuantum number ( $S=1/2$ ). Nilai S ini diberi tanda positif (+1/2) jika elektronnya berada dalam kondisi

spin-up ( $\uparrow$ ) dan diberi tanda negatif ( $-1/2$ ) jika kondisi spin elektronnya spin-down ( $\downarrow$ ). Dua elektron dikatakan memiliki spin berpasangan ketika spin kedua elektron tersebut antiparalel ( $\uparrow\downarrow$ ) yang satu memiliki spin-up dan satu lagi memiliki spin-down, sehingga resultan dari angular momentumnya ( $S$ ) sama dengan nol. Jika  $S=0$  maka nilai spin multiplisitasnya sama dengan 1 (satu) maka disebut singlet. Sedangkan jika kedua elektronnya yang tak berpasangan tersebut posisinya paralel (ke atas semua atau ke bawah semua) maka resultan dari angular momentumnya sama dengan 1, dengan demikian nilai spin multiplisitasnya sama dengan 3, atau disebut kondisi triplet (Min dan Boff, 2002b)

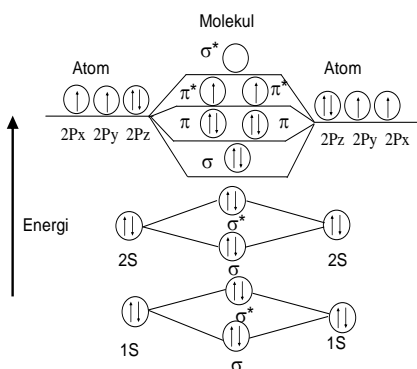
dalam bentuk singlet. Oksidasi oksigen triplet dipicu oleh pembentukan komponen makanan radikal. Komponen radikal bereaksi dengan oksigen triplet diradikal. Orbital molekuler oksigen singlet berbeda dengan oksigen triplet dengan elektron pada orbital luar berpasangan (Sibuea, *et al.* 2005).

Oksigen singlet merupakan molekul dengan energi tinggi. Energi oksigen singlet adalah 22,5 kcal di atas tingkatan dasar oksigen triplet dan terdapat cukup lama untuk bereaksi dengan molekul singlet lainnya (Girotti, 1998). Umur oksigen singlet berkisar antara 50 hingga 700 mikro-detik, bergantung pada sistem pelarut dari makanan. Suhu saat terjadinya reaksi berpengaruh kecil terhadap laju oksidasi oksigen singlet dengan makanan dengan rendahnya aktivasi 0 hingga 6 kcal/mol (Yang and Min, 1994). Ringkasan dari sifat kimia oksigen triplet dan oksigen singlet ditunjukkan pada Tabel 1.

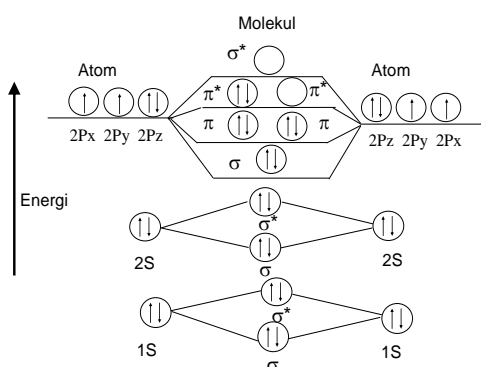
Table 1. Perbandingan oksigen singlet dan oksigen triplet

Tingkat	Oksigen Triplet	Oksigen Singlet
energi	0	22.5 Kcal/mol
Sifatnya	Diradikal	Non-Radikal, Electrophillic
Reaksi	Dengan senyawa radikal	Dengan senyawa yang kaya elektron

### Orbital Molekul Oksigen Triplet



### Orbital Molekul Oksigen Singlet



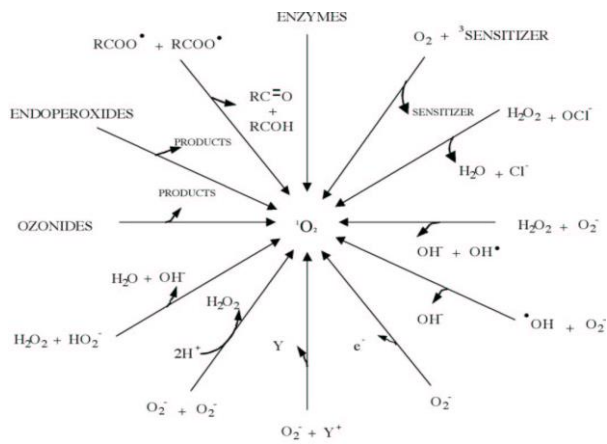
Gambar 1. Orbital molekuler oksigen triplet dan orbital molekuler oksigen singlet

Pada makanan, oksigen triplet dapat langsung bereaksi dengan komponen radikal lainnya. Namun demikian, sebagian besar komponen makanan adalah nonradikal dan Review:Oksigen Singlet (1O2) dan Efek Fotooksidasi pada Produk Pangan Oleh: Posman Sibuea

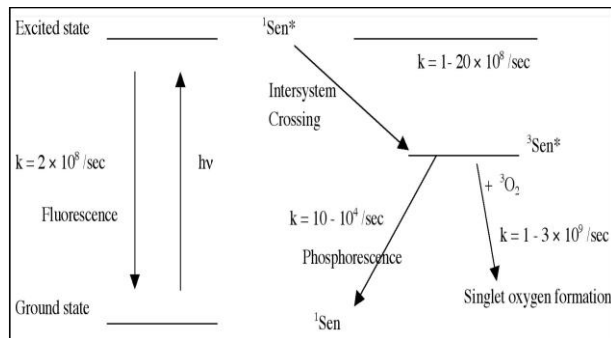
### Pembentukan oksigen singlet

Oksigen singlet dapat terbentuk secara kimiawi, enzimatis, dan fotokimiawi seperti terlihat pada Gambar 2. Beberapa mekanisme ini memerlukan penelitian lebih lanjut untuk membuktikannya. Komponen fotosintesa seperti klorofil, feofitin, riboflavin, mioglobin, eritrosin dan pewarna sintetik lainnya dapat menyerap energi cahaya dan memindahkannya ke oksigen triplet untuk membentuk oksigen singlet. Mekanisme kimia dengan adanya sensitizer, cahaya, dan oksigen triplet menjadi mekanisme penting pembentukan oksigen singlet dalam makanan. Fotosensitizer menyerap ultraviolet atau energi radiasi visible secara cepat dan menjadi tidak stabil, tereksitasi, molekul tingkat singlet ( $^1Sen^*$ ). Fotosensitizer singlet tereksitasi kehilangan

energinya oleh konversi internal, emisi cahaya, atau persilangan antar-sistem seperti terlihat pada Gambar 3.



Gambar 2. Pembentukan oksigen singlet



Gambar 3. Mekanisme pembentukan oksigen singlet secara kimiawi dengan bantuan sensitiser, cahaya dan oksigen triplet

Konversi internal melibatkan transformasi dari tingkatan energi lebih tinggi ke lebih rendah dengan melepas energi sebagai panas. Emisi fluorescen merubah sensitizer singlet tereksitasi menjadi sensitizer singlet tingkat dasar. Sensitizer tereksitasi juga dapat mengalami persilangan antar-sistem dari molekul singlet tereksitasi menjadi sebuah molekul triplet tereksitasi ( $^3\text{Sen}^*$ ). Emisi fosforesens merubah sensitizer triplet tereksitasi menjadi sensitizer singlet tingkat dasar. Umur dari  $^3\text{Sen}^*$  lebih besar daripada  $^1\text{Sen}^*$ . Komponen  $^3\text{Sen}^*$  bereaksi dengan  $^3\text{O}_2$  untuk membentuk  $^1\text{O}_2$  dan  $^1\text{Sen}$ . Sensitizer akan kembali ke tingkat dasar ( $^1\text{Sen}$ ) dan dapat memulai siklus kembali untuk menghasilkan oksigen singlet. Sensitizer dapat

menghasilkan  $10^3$  hingga  $10^5$  molekul  $^1\text{O}_2$  sebelum menjadi inaktif (Min dan Boff, 2002b)

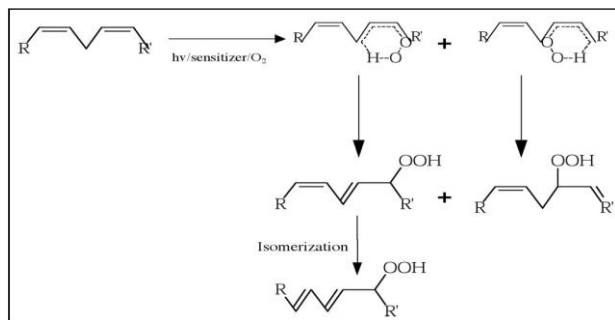
**Oksidasi oksigen singlet pada komponen makanan**

**Asam lemak**

Laju oksidasi pada makanan dipengaruhi oleh sejumlah faktor termasuk diantaranya suhu, ada tidaknya inhibitor atau katalisator, sifat dari lingkungan reaksi, dan sifat dari komponen yang terlibat (Frankel, 2005; Sibuea, 2013). Faktor-faktor ini penting dalam menjelaskan tingkat oksidasi singlet ataupun triplet pada makanan. Suhu tidak banyak berpengaruh terhadap oksidasi oksigen singlet, akan tetapi cukup berpengaruh pada oksidasi oksigen triplet yang membutuhkan energi aktivasi lebih tinggi. Asam lemak tidak jenuh dengan ikatan rangkap lebih dari satu (*polyunsaturated fatty acids/PUFA*) lebih rentan terhadap oksidasi oksigen triplet yang dipicu radikal dibandingkan asam lemak tidak jenuh dengan ikatan rangkap tunggal (*monounsaturated fatty acids*), hal ini disebabkan lebih rendahnya energi aktivasi untuk awal pembentukan radikal bebas pada PUFA dibandingkan asam lemak tidak jenuh ikatan rangkap tunggal. Jenis dari PUFA tidaklah begitu penting dalam oksidasi oksigen singlet. Jumlah total ikatan rangkap lebih penting dalam oksidasi oksigen singlet dibandingkan tipe ikatan itu sendiri seperti non-konjugasi atau konjugasi diena atau triena, dimana hal-hal tersebut penting dalam oksidasi oksigen triplet.

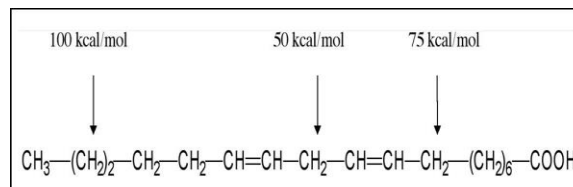
Salah satu karakteristik reaksi oksigen singlet yang paling penting adalah dapat langsung bereaksi dengan ikatan rangkap kaya-elektron dari molekul tidak jenuh. Reaksi oksigen singlet dengan asam linoleat atau linolenat akan membentuk hidroperoksida diena baik yang konjugasi maupun non-konjugasi (Gambar 4). Reaksi asam linoleat dan asam linolenat dengan oksigen triplet hanya menghasilkan hidroperoksida diena konjugasi. Reaksi langsung oksigen singlet dengan ikatan rangkap dapat menyebabkan pembentukan

hidroperoksida pada posisi 10 dan 12 untuk asam linoleat dan 10 dan 15 untuk asam linolenat. Hasil reaksi ini tidak akan terbentuk pada oksidasi oksigen triplet (Frankel et al., 2005). Kondisi tersebut dapat dimanfaatkan untuk mengetahui aktivitas oksigen singlet pada lemak dan menghasilkan komponen yang tidak ada dalam oksidasi oksigen triplet.



Gambar 4. Pembentukan hidroperoksida terkonjugasi dan non-terkonjugasi dari asam lemak tidak jenuh dengan dua ikatan rangkap melalui reaksi 'ene' oleh oksigen singlet (Min and Lee, 1999).

Laju reaksi oksigen singlet dengan asam oleat, linoleat, linolenat, dan arakidonat berturut-turut adalah 0,74; 1,3; 1,9; dan  $2,4 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$ . Peningkatan laju reaksi ini relatif sebanding dengan jumlah ikatan rangkap pada molekul asam lemak seperti ikatan rangkap konjugasi atau nonkonjugasi. Mulai terbenbuknya radikal dalam makanan adalah pada karbon yang memerlukan energi untuk pemindahan atom hidrogen (Frankel, 2005). Pemindahan hidrogen dari asam lemak jenuh memerlukan energi sekitar 100 kcal/mol. Energi yang diperlukan untuk penghilangan hidrogen pada titik karbon berbeda dari asam linoleat agak berbeda sebagaimana ditunjukkan Gambar 5. Hidrogen pada posisi 11 dari asam linoleat paling mudah dihilangkan akibat adanya ikatan rangkap di dua sisinya, memerlukan energi hanya sekitar 50 kcal/mol.



Gambar 5. Energi yang diperlukan untuk pemutusan hidrogen

Minyak kedele mengandung 1,0 hingga 1,5 ppm klorofil (Frankel, 2005), yang membuatnya amat sesuai sebagai oksigen singlet sensitizer. Min and Lee (1999) melaporkan bahwa terjadi kenaikan komponen volatil pada *headspace* minyak kedele seiring dengan ditambahkannya klorofil dari 0, 2, 4, dan 6 ppm hingga 8 ppm. Di bawah kondisi percobaan yang sama, jika klorofil pada minyak kedele dihilangkan dengan menggunakan kromatografi kolom, maka tidak akan menghasilkan komponen volatil di *headspace*-nya. Namun demikian, penambahan klorofil 0, 2, 4, 6, dan 8 ppm tidak akan memberikan pengaruh pada terbentuknya komponen volatil *headspace* jika minyak kedele disimpan dengan kondisi tanpa cahaya. Pembentukan komponen volatil *headspace* pada minyak kedele akan menurun seiring ditambahkannya  $\beta$ -karoten, dimana komponen tersebut sebagai penstabil oksigen singlet (Lee and Min, 1990). Sangat cepatnya pembentukan komponen volatil pada minyak kedele dengan kondisi adanya klorofil, cahaya, dan oksigen tidak lain adalah akibat oksidasi oksigen singlet.

Penelitian Posman Sibuea *et al* (2005) yang menguji pemberian eritrosin 0 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 150 ppm dan 200 ppm menunjukkan peningkatan angka peroksida minyak sawit secara signifikan. Eritrosin pada konsentrasi 0 ppm tidak menunjukkan peningkatan angka peroksida selama pencahayaan 2, 4, 6 dan 8 jam. Namun eritrosin pada konsentrasi 50, 100, 150 dan 200 ppm dapat meningkatkan angka peroksida secara bermakna baik pada sistem emulsi minyak sawit yang distabilkan Brij 700 dan Tween 20 maupun pada minyak sawit utuh. Eritrosin adalah bahan pewarna

makanan sintetik yang mampu berperan sebagai sensitiser. Dalam sistem yang diberi cahaya fluoresen, eritrosin mampu mensintesis oksigen singlet dari oksigen triplet. Adanya eritrosin yang ditambahkan dalam sistem emulsi minyak dalam air dapat meningkatkan pembentukan hidroperoksida karena sensitiser memiliki kemampuan untuk menyerap energi cahaya dan memindahkannya ke oksigen triplet guna membentuk oksigen singlet yang selanjutnya membentuk hidroperoksida melalui reaksi fotooksidasi.

### Protein

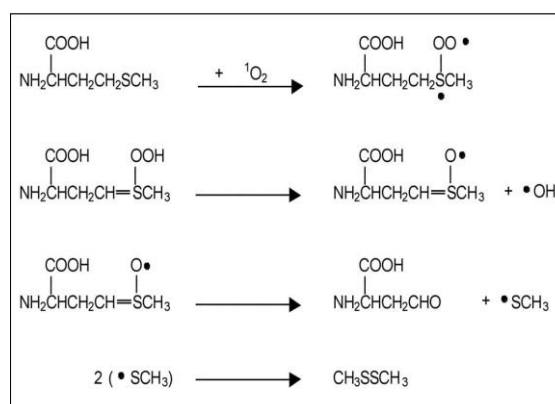
Sebagian besar penelitian oksidasi oksigen singlet dalam makanan telah melibatkan lemak. Sedangkan sebagian besar penelitian mengenai oksidasi oksigen singlet dari protein dilakukan di bidang kesehatan dan obat-obatan. Oksigen singlet utamanya bereaksi dengan 5 asam amino, yaitu triptofan, histidin, tirosin, methionin, dan cistein untuk membentuk peroksida (Michaeli and Feitelson, 1997). Laju reaksi dari protein dan oksigen singlet paling banyak dipengaruhi oleh jumlah dan jenis dari asam amino, yang memiliki ikatan rangkap atau atom sulfur kaya-elektron.

Asam amino lain bereaksi dengan oksigen singlet dengan kecepatan 2 hingga 3 kali lebih rendah dibandingkan triptofan, histidin, tirosin, methionin, atau cistein. Triptofan, histidin, dan tirosin memiliki ikatan rangkap dan dapat bereaksi langsung dengan oksigen singlet elektrofilik. Methionin dan cistein memiliki atom sulfur dengan 4 elektron bebas, yang mana dapat secara cepat bereaksi dengan oksigen singlet elektrofilik. Seiring dengan berubahnya asam amino oleh oksigen singlet, protein atau enzim akan terdenaturasi, kehilangan fungsinya, dan dapat mengalami penggumpalan. Informasi mengenai oksidasi oksigen singlet pada protein dapat dengan mudah ditemui. Beberapa asam amino sebagai penstabil dan penggunaan histidine dalam sejumlah teknik analisis yang melibatkan oksigen singlet telah dilaporkan (Song et al., 1999).

Kerusakan aroma (*off-flavor*) pada susu yang diinduksi cahaya, yang sering disebut dengan *sunlight flavor*, telah lama dikenal sebagai salah satu masalah utama dalam industri susu. White and Bulthaus (1982) melaporkan bahwa 53 dari 90 toko makanan memiliki sampel susu dengan karakteristik *off-flavor*, dimana susu tersebut dikemas plastik dan disimpan dengan kondisi terkena cahaya. Mekanisme terjadinya *sunlight flavor* pada susu telah dipelajari lebih dari 50 tahun.

Pemicu *off-flavor* atau *sunlight flavor* pada susu diakibatkan oleh oksidasi oksigen singlet karena pada susu terdapat riboflavin yang dapat berperan sebagai sensitiser. Kerusakan riboflavin pada susu skim dan susu murni merupakan reaksi orde pertama dalam hubungannya dengan lama waktu terkena cahaya.

Sejumlah penelitian menunjukkan bahwa methanethiol, dimetil sulfida, dan dimetil disulfida terbentuk di susu yang terkena cahaya dan bertanggungjawab terhadap munculnya *sunlight flavor*. Pengujian sensoris dengan panelis menyimpulkan bahwa dimetil disulfida adalah komponen kunci untuk munculnya *sunlight flavor* pada susu yang diinduksi oleh cahaya. Jung et al. (1995) mengemukakan mekanisme pembentukan dimetil disulfida oleh reaksi antara oksigen singlet dan methionin sebagaimana pada Gambar 6.



Gambar 6. Pembentukan dimetildisulfida dari metionin dan oksigen singlet.

## Vitamin D

Vitamin D penting untuk pertumbuhan dan mineralisasi tulang yang normal. Pada saat pandemik Covid 19, masyarakat memperkuat daya tahan tubuhnya dengan lebih banyak mengonsumsi produk pangan yang kaya vitamin D (Sibuea dan Nainggolan, 2021). Komponen tersebut berperan sebagai pheromone, di mana ketika terhidrolisa menjadi 1, 25-dihidroksi, vitamin D akan menstimulasi penyerapan kalsium pada usus. Susu adalah salah satu sumber penting kalsium untuk anak-anak dalam masa pertumbuhan dan umumnya diperkaya dengan vitamin D. Namun, vitamin D mudah sekali rusak selama penyimpanan yang terkena cahaya. Rinken and Watherson (1993) melaporkan bahwa vitamin D merupakan sebuah sistem asetonitril, dimana tidak mengandung riboflavin, tidak rusak dibawah cahaya, akan tetapi vitamin D dalam susu skim yang mengandung riboflavin akan rusak selama penyimpanan terang. Dalam penelitian lain, oksidasi vitamin D pada sebuah sistem model tidak terjadi dengan tidak adanya riboflavin ataupun cahaya. Penelitian ini secara sistematis mempelajari pengaruh cahaya, riboflavin, dan oksigen pada oksidasi oksigen singlet vitamin D yang diaktivasi cahaya.

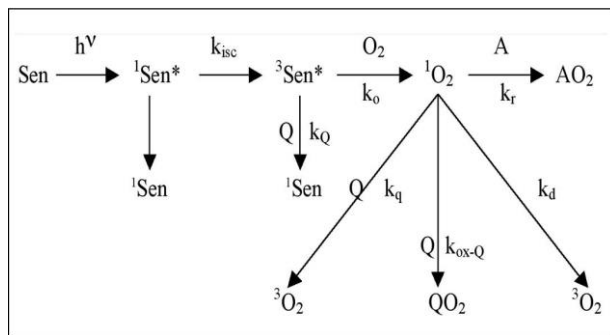
Oksidasi vitamin D pada sebuah sistem model yang terdiri dari 12% air, 88% aseton, dan 15 ppm riboflavin dibawah kondisi terang atau gelap diteliti dengan mengukur oksigen headspace yang tersisa di botol sampel yang tertutup. Riboflavin mempercepat oksidasi vitamin D oleh oksigen singlet dibawah kondisi terang akan tetapi tidak mempengaruhi oksidasi vitamin D jika dalam kondisi gelap. King dan Min (1998) memisahkan komponen hasil oksidasi vitamin D menggunakan HPLC dan dengan kombinasi spektrometri massa, infra merah, dan ultraviolet mengidentifikasinya sebagai vitamin D-5,6 epoksida.

## Mekanisme Quenching Oksigen Singlet

Molekul oksigen singlet yang sudah terbentuk melalui jalur reaksi kimia atau fotosensitisasi sangat reaktif terhadap senyawa organik yang memiliki elektron bebas dengan energi ionisasi rendah. Untuk menyebut contoh, oksigen singlet akan bereaksi dengan asam oleat 30.000 kali lebih cepat dibandingkan oksigen triplet. Namun, reaktivitas oksigen singlet ini bisa dideaktivasi melalui jalur quenching.

Di samping perlindungan dari cahaya dan mengurangi keberadaan oksigen, penggunaan senyawa quencher adalah cara yang paling baik untuk mengurangi oksidasi oksigen singlet. Komponen makanan alami seperti tokoferol, karotenoid, asam askorbat dan quercetin dapat berperan sebagai quencher oksigen singlet yang efektif (Sibuea, *et al* 2018). Efektivitas senyawa quencher banyak dilakukan baik pada produk-produk cair atau model larutan cair, paling sering dengan kondisi homogen. Penentuan keberadaan oksigen singlet dan reaksi yang mengikutinya menjadi lebih kompleks jika pada sistem heterogen dan pada jaringan.

Senyawa quencher dapat terlibat untuk meminimalkan perkembangan oksigen singlet di sejumlah tahapan oksidasi makanan. Gambar 7 menunjukkan aktivitas oksigen singlet dan reaksi lanjutannya dengan komponen (A) untuk membentuk produk oksidasi ( $AO_2$ ). Pada setiap tahap dari reaksi ini, paling tidak terdapat satu jalur alternatif yang dapat digunakan untuk meminimalkan oksidasi komponen (A). Tahap pertama mewakili kembalinya sensitiser singlet tereksitasi ( $^1Sen^*$ ) ke kondisi dasarnya ( $^1Sen$ ) tanpa mengalami silang antar-sistem (*intersystem crossing*) untuk membentuk sensitizer triplet tereksitasi ( $^3Sen^*$ ). Tahap kedua mewakili reaksi dengan sebuah senyawa quencher (Q) dengan laju  $k_Q$ , mengembalikan  $^3Sen^*$  ke keadaan dasarnya ( $^1Sen$ ) sebelum bereaksi dengan oksigen triplet. Sensitiser triplet tereksitasi ( $^3Sen^*$ ) dapat bereaksi dengan oksigen triplet ( $^3O_2$ ) untuk membentuk oksigen singlet ( $^1O_2$ ).



Gambar 7. Pembentukan oksigen singlet dan reaksinya dengan substrat A untuk menghasilkan produk teroksidasi  $AO_2$ . Pembentukan  $AO_2$  dapat dicegah dengan reaksi  $^3Sen^*$  atau  $^1O_2$  dengan senyawa quencher

Gambar 8 memperlihatkan ada 3 kemungkinan nasib dari oksigen singlet dalam makanan: (1) secara alami dapat berubah menjadi ke keadaan dasarnya (*ground state*) dengan laju perubahan disimbolkan dengan  $k_d$ ; (2) dapat bereaksi dengan komponen *singlet-state* (A) untuk membentuk produk oksidasi ( $AO_2$ ) dengan laju yang digambarkan sebagai  $k_r$ ; dan (3) dapat dihilangkan oleh senyawa quencher baik dengan cara mengombinasikan dengan quencher, dengan laju yang diwakili oleh  $K_{ox-Q}$  untuk membentuk produk  $QO_2$ , atau dengan cara memindahkan energinya ke senyawa quencher dan mengembalikan menjadi oksigen triplet bebas, dengan laju yang diwakili oleh  $k_q$ .

Dari pemahaman tersebut terdapat 3 titik dimana senyawa quencher dapat melakukan perannya, pertama-tama quenching sensitiser triplet tereksitasi, dan dua lainnya adalah quenching oksigen singlet baik dalam arti fisik atau kimia. Quenching kimia melibatkan reaksi oksigen singlet dengan senyawa quencher untuk menghasilkan produk oksidasi ( $QO_2$ ). Quenching fisik merupakan hasil pada reaksi kembalinya oksigen singlet menjadi oksigen triplet tanpa adanya konsumsi energi atau terbentuknya produk yang dilakukan baik dengan perpindahan energi atau perpindahan

muatan. Artinya, senyawa yang berinteraksi dengan oksigen singlet tidak mengalami perubahan yang permanen. Oleh karena itu, quencher oksigen triplet harus mampu memberikan elektron ataupun menerima 22,5 kkal di atas *ground state*. Salah satu contoh dari mekanisme yang terakhir adalah  $\beta$ -karoten yang memiliki keadaan energi singlet rendah dan oleh karenanya dapat menerima energi dari oksigen singlet (Lee *et al.* 2004). Asam askorbat adalah salah satu contoh komponen kimia yang mampu menstabilkan sensitiser tereksitasi. Salah satu faktor yang menentukan kecepatan *singlet oxygen quenching* adalah jumlah ikatan rangkap yang dimiliki quencher, seperti pada Table 2.

Kecepatan reaksi senyawa quencher jauh lebih tinggi dibandingkan dengan asam oleat, linoleat, linolenat dan arakidonat terhadap oksigen singlet. Kecepatan reaksi oksigen singlet makin meningkat terhadap asam oleat, linoleat, linolenat dan arakidonat yakni  $0,74; 1,3; 1,9$  dan  $2,4 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$  secara berturut-turut.

Tabel 2. Kecepatan reaksi berbagai quencher terhadap oksigen singlet

Quencher	Jumlah ikatan rangkap	VQuenching ( $\text{M}^{-1}\text{S}^{-1}$ )
$\beta$ -karoten	11	$4,6 \times 10^9$
Lutein	11	$5,7 \times 10^9$
Likopen	13	$6,9 \times 10^9$
Zeaxantin	11	$6,8 \times 10^9$
$\alpha$ Tokoferol	3	$2,7 \times 10^7$
Asam askorbat	1	$5,7 \times 10^8$
Askorbil	1	$1,0 \times 10^8$
palmitat	7	$4,3 \times 10^9$
Quercetin		

Sumber: Min dan Boff (2002a); Lee *et al.* (1997); Posman Sibuea *et al.* (2005)

### Pengukuran Laju Quenching Oksigen Singlet

Mekanisme quenching oksigen singlet dalam oksidasi yang diinduksi cahaya dapat diketahui dengan mengukur konstanta

laju quenching total, quenching fisik, dan quenching kimia. Senyawa quencher bekerja dengan berbagai cara untuk menghambat pembentukan produk oksidasi. Hasil reaksi fotokimia sama dengan perbandingan antara jumlah molekul dari produk yang terbentuk dengan jumlah foton cahaya yang diserap. Nilai ini digunakan untuk mengukur efisiensi relatif dari sebuah reaksi fotokimia. Hasil kuantum dari produk oksidasi yang terbentuk ( $\phi_{AO_2}$ ) dapat digambarkan oleh persamaan sebagai berikut (Min dan Boff, 2002a):

$$(1) \phi_{AO_2} = A \times B \times C$$

dimana A dan B mewakili perbandingan sensitiser singlet dan sensitiser triplet untuk pembentukan oksigen singlet, dan C adalah pembentukan produk oksidasi.

Jumlah quencher yang diperlukan untuk menghambat sejumlah sensitiser oksigen singlet cukup tinggi, dan umur dari sensitiser oksigen singlet sangat pendek. Untuk alasan ini, quenching sensitiser singlet tidak diperhitungkan dalam persamaan kondisi tetap (*steady state*). Oleh karena itu, A adalah konstan (K) yang sama dengan hasil kuantum dari persilangan antar-sistem. Huruf B mewakili laju pembentukan oksigen singlet, yang tergantung dari laju quenching sensitiser triplet dan laju annihilasi sensitiser triplet-triplet. Oleh karena itu:

$$(2) B = (k_O [\text{oksigen}]) / (k_O [\text{oksigen}] + k_Q [\text{quencher}])$$

di mana  $k_O$  adalah konstanta laju reaksi annihilasi triplet-triplet, dan  $k_Q$  ialah konstanta laju reaksi quenching sensitiser triplet. Huruf C mewakili pembentukan produk oksidasi, di mana tergantung dari konsentrasi dan sifat alami dari komponen, quencher fisik dan kimia oksigen singlet, demikian juga laju pengurangan alami dari oksigen singlet. Perhitungan faktor-faktor ini adalah seperti berikut:

$$C = (k_r [\text{komponen}]) / (k_r [\text{komponen}] + (k_{OX-Q} + k_q) [\text{quencher kimia + fisik}] + k_d)$$

di mana  $k_r$  adalah konstanta laju reaksi dari reaksi oksigen singlet dengan komponen,

Review: Oksigen Singlet (1O<sub>2</sub>) dan Efek Fotooksidasi pada Produk Pangan  
Oleh: Posman Sibuea

$k_{OX-Q}$  adalah konstanta laju reaksi dari quenching kimia,  $k_q$  adalah konstanta laju reaksi dari quenching fisik, dan  $k_d$  adalah konstanta pengurangan oksigen singlet. Jika agensia quencher diberikan untuk menghambat oksidasi yang diinduksi cahaya oleh oksigen singlet, maka persamaan kondisi tetap dapat dituliskan sebagai berikut:

$$(4) \phi_{AO} = K \{ (k_O [^3O_2]) / (k_O [^3O_2] + k_Q [Q]) \} \times \{ (k_r [A]) / (k_r [A] + (k_{OX-Q} + k_q) [Q] + k_d) \}$$

di mana K adalah hasil persilangan antar-sistem dari kondisi tereksitasi sensitiser singlet (huruf A dari pers. 1). Pada suatu sistem, jika hanya terdapat quenching oksigen singlet sehingga  $k_Q [Q] \ll k_O [^3O_2]$ , maka B sama dengan 1. Oleh karena itu, persamaan kondisi tetap menjadi:

$$(5) \phi_{AO} = K \{ (k_r [A]) / (k_r [A] + (k_{OX-Q} + k_q) [Q] + k_d) \}$$

Persamaan ini dapat diubah menjadi:

$$(6) \phi_{AO}^{-1} = K^{-1} [ 1 + \{ ((k_{OX-Q} + k_q) [Q] + k_d) / (k_r [A]) \} ]$$

sehingga dapat dalam bentuk persamaan garis (*slope-intercept*).

Alternatif lain, jika hanya terdapat quenching sensitiser triplet sehingga  $(k_{OX-Q} + k_q) [Q] \ll k_r [A] + k_d$ , maka bentuk persamaan garisnya akan menjadi:

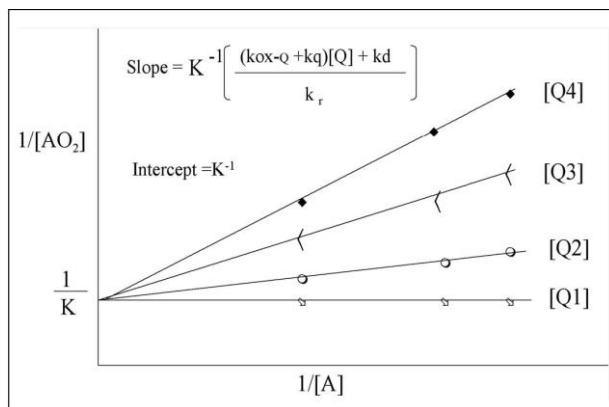
$$(7) \phi_{AO}^{-1} = K^{-1} [ 1 + \{ (k_Q [Q] / (k_O [^3O_2])) \} ] [ 1 + \{ k_d / (k_r [A]) \} ]$$

Signifikansi kedua persamaan tersebut adalah pertama menggambarkan sebuah sistem di mana quenching oksigen singlet dominan, dan yang lain menggambarkan sebuah sistem di mana sensitiser triplet adalah dominan. Karakteristik mekanisme quenching oksigen singlet dan sensitiser triplet ditunjukkan Gambar 8 dan 9.

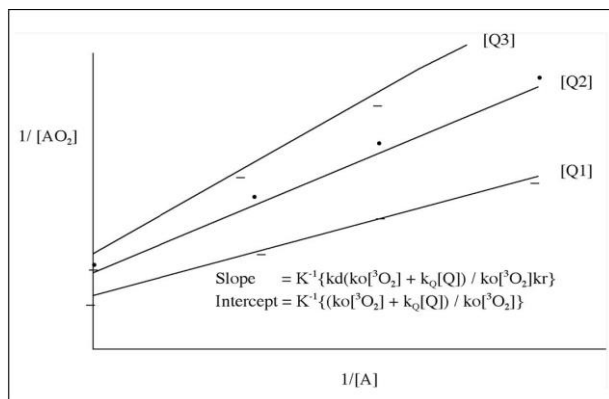
Sebuah plot dari  $[AO_2]^{-1}$  dengan  $[A]^{-1}$  pada perbedaan  $[Q]$  akan muncul salah satu



dari dua kemungkinan, bergantung dari mekanisme mana yang mendominasi sistem. Jika quenching oksigen singlet yang dominan (pers. 6), maka plot-plot dengan berbagai [Q] akan memiliki  $\gamma$ -intersep yang sama namun dengan kemiringan (slop) yang berbeda seperti ditunjukkan pada Gambar 8. Jika quenching sensitizer triplet yang dominan (pers. 7), maka baik intersep dan slop akan bervariasi seperti dilukiskan pada Gambar 9.



Gambar 8. Karakteristik grafik mekanisme quenching oksigen singlet



Gambar 9. Karakteristik grafik mekanisme quenching sensitiser triplet

### Penutup

Oksigen triplet merupakan bentuk oksigen paling banyak dan stabil di atmosfer. Mekanisme pembentukan oksigen singlet berlangsung melalui konversi internal yang melibatkan transformasi energi dari tingkatan lebih tinggi ke lebih rendah dengan melepas energi sebagai panas. Konversi energi ini akan mengubah sensitiser singlet tereksitasi menjadi sensitizer singlet tingkat

dasar. Dengan persilangan antar sistem, sensitiser tereksitasi berubah dari molekul singlet tereksitasi menjadi sebuah molekul triplet tereksitasi ( $^3\text{Sen}^*$ ) dan selanjutnya komponen  $^3\text{Sen}^*$  akan bereaksi dengan  $^3\text{O}_2$  untuk membentuk  $^1\text{O}_2$ . Sensitiser akan kembali ke tingkat dasar ( $^1\text{Sen}$ ) dan memulai siklus untuk menghasilkan  $^1\text{O}_2$ .

Proses oksidasi oksigen singlet pada bahan makanan berlangsung amat cepat, yakni sekitar 1450 kali lebih cepat dibandingkan oksigen triplet. Reaksi ini dapat memunculkan aroma yang tidak disukai, warna makanan kurang menarik, merusak zat gizi, seperti lemak, protein dan vitamin, dan menghasilkan senyawa-senyawa baru produk oksidasi yang acap membahayakan kesehatan konsumen, memicu proses penuaan dan munculnya penyakit degeneratif.

Sejumlah antioksidan seperti  $\beta$ -karoten, lutein, likopen, tokoferol, asam askorbat dan senyawa flavonoid seperti quercetin dan mericetin dapat berperan sebagai quenching oksigen singlet. Dengan penambahan berbagai antioksidan ini ke dalam produk pangan olahan diharapkan dapat menepis kedahsyatan kerusakan oksigen singlet terhadap bahan pangan

### DAFTAR PUSTAKA

- Choe, E., dan D. B. Min. 2005. Chemistry and Reactions of Reactive Oxygen Species in Foods. *Conc. Rev/Hypot. in Food Sci.* (70): R142 – R159
- Cuppett, S. 1998. Plant Production of Biochemical Compounds. *Inform* (9): 548 – 595.
- Doleiden, F.H., S.R Farenholtz, A.A. Lamola, and A.M. Trozzolo. 1974. Reactivity of Cholesterol and Some Fatty Acids toward Singlet Oxygen. *Photochem Photobiol* (20): 519-521.
- Foot CS. 1976. Photosensitized Oxidation and Singlet Oxygen: Consequences in Biological Systems. In: Pryor WA,

- Editor. *Free Radicals in Biology*. Vol. 2. New York: Academic Press. p 85.
- Frankel, E.N. 2005. *Lipid Oxidation*. 2<sup>nd</sup> ed. The Oily Press. Dundee, Scotland.
- Fukuzawa K. 2000. Singlet Oxygen Scavenging in Phospholipid Membranes. In: Packer L, Sies H, Editors. *Methods in Enzymology*. Vol. 319. New York: Academic Press. p 101-110.
- Girotti, A.W. 1998. Lipid Hydroperoxida Generation, Turnover and Efector Action in Biological Systems. *J. Lipid Res.* (39): 1529 – 1542.
- Jung, MY., SK Kim, and SY Kim. 1995. Riboflavin-sensitized Photooxidation of Ascorbic Acids: Kinetics and Amino Acids Effects. *Food Chem.* 53: 397 – 403.
- King, J.M and D.B. Min (1998). Riboflavin Photosensitized Singlet Oxygen Oxidation of Vitamin D. *J. Food Sci.* 63: 31 – 34.
- Lee, J., H. Koo, and D.B. Min. 2004. Reactive Oxygen Species, Aging, and Antioxidant Nutraceuticals. *Comp. Rev. Food. Sci. and Food Safety* (3): 21 – 33.
- Li, T.L, King J.M, and Min D.B. 2000. Quenching Mechanisms and Kinetics of Carotenoids in Riboflavin Photosensitized Singlet Oxygen Oxidation of Vitamin D<sub>2</sub>. *J Food Biochem* 24:477-492.
- Michaeli and Feitelson, 1997. Reactivity of Singlet Oxygen toward Amino Protein: The Effect of Structure in Basic Pancreatic Trypsin Inhibitor and Ribonuclease A. *Photochem Photobiol* 65: 309 - 315
- Min D.B. and H.O Lee. 1999. *Chemistry of Lipid Oxidation*. In: Teranishi R, Wick EL, Hornstein I, Editors. Flavor Chemistry: Thirty Years of Progress. New York: Kluwe Academic/Plenum Publishers. p 175-187.
- Min, D.B. and J.M. Boff. 2002<sup>a</sup>. Chemistry and Reaction of Singlet Oxygen in Foods. *Comp. Rev. Food Sci. and Food Safety*. (1): 58 – 72.
- Min, D.B. and J.M. Boff. 2002<sup>b</sup>. *Lipid Oxidation of Edible Oil*. In: Akoh C.C. and D.B. Min. Editor: Food Lipids: Chemistry, Nutrition, and Biotechnology. Marcel Dekker, Inc. New York, Basel.
- Rinken and Watherson (1993). Vitamin D Stability in Milk Product. *J. Food Sci.* 58: 552 – 556, 566
- Sibuea, P., Raharjo, S., Santoso, U and Noor, Z. 2005. Mekanisme dan Kinetika Kuenching Oksigen Singlet terhadap Efek Fotosensitasi Pewarna Makanan Sintetik Eritrosin dalam Oksidasi Minyak Sawit. *Jurn. Teknol dan Industri Pangan. Vol. XVI No.2 Th 2005*.
- Sibuea, P. 2013. *Fungsi Makanan Untuk Kesehatan*. Penerbit Bina Media Perintis, Medan.
- Sibuea, P., Raharjo, S., Pandiangan M., and Panjaitan D. 2018. The Role of Tocopherol on Photooxidation Reactions Palm Oil Emulsion in Water. *International Conference on Agribusiness, Food and Agro-Technology. IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science* 205 (2018) 012038.
- Sibuea, P. and Nainggolan, E Y. 2021. A Survey of Dietary Intake in the Medan City Community During the COVID-19 Pandemic. *E3S Web of Conferences* 332, 06001 (2021), <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202133206001>.
- Song YZ, J An, and L Jiang. 1999. ESR Evidence of the Photogeneration of Free Radicals (GDHB\*, O<sub>2</sub>\*) and Singlet Oxygen (<sup>1</sup>O<sub>2</sub>) by 15-Deacetyl-13-Glycine-Substituted Hypocrellin B. *Biochim Biophys Acta* 1472:307-313.

- White and Bulthaus (1982). Light Activated Flavor in Milk. *J. Dairy Sci.* 65: 489 – 494
- Yang WTS, DB Min. 1994. Chemistry of singlet oxygen oxidation of foods. In: Ho CT, Hartmand TG, Editors. *Lipids in Food Flavors*. Washington D.C.: American Chemical Society. p 15-29.