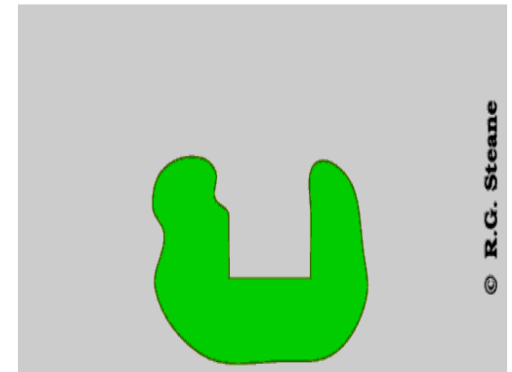


# Kimia Pangan

## Protein: Enzim

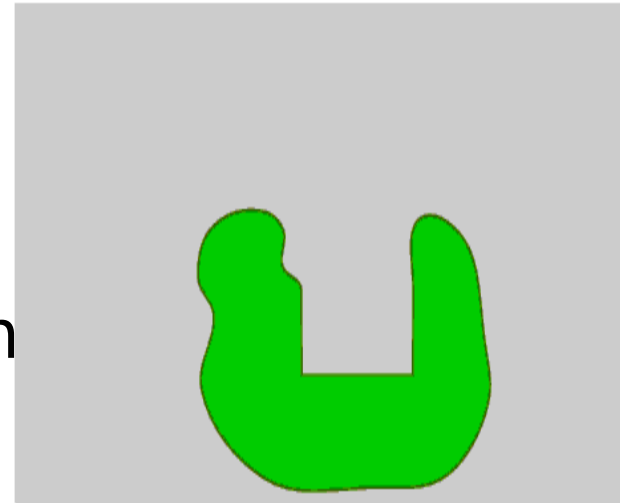


# MATERI KULIAH

Pokok Bahasan	TIK	Sub Pokok bahasan
Protein	Mahasiswa mampu menjelaskan struktur serta fungsi asam amino dan protein, termasuk enzim	<ul style="list-style-type: none"><li>• Struktur kimia asam amino dan protein</li><li>• Sifat fisikokimia asam amino dan protein</li><li>• Klasifikasi protein</li><li>• Denaturasi protein</li><li>• Sifat fungsional protein</li><li>• <b>Enzim (tatanama dan spesifisitas enzim)</b></li></ul>

# ENZIM ADALAH.....?

- Molekul protein spesifik yang dapat **mempercepat reaksi kimia** di dalam sel hidup (**katalis biologis**).
- Spesifik untuk substrat tertentu
- Tersusun dari 200-1000 residu asam amino amino yang terhubung dengan ikatan kovalen.
- Berat molekul: 12.000 – 1juta



# SUMBER ENZIM

- Tanaman
  - Kedelai: lipoksigenase
- Hewan
  - Sapi: renin
- Mikroba
  - Bakteri asam laktat: memproduksi enzim proteolitik → membantu degradasi protein keju

# Beberapa Fungsi Enzim

kofaktor	Ion inorganic dapat membantu mempercepat reaksi (sifat katalis) contoh: $\text{Cu}^{+2}$ ; $\text{Mg}^{+2}$ ; $\text{Mn}^{+2}$ , etc
Koenzime	Small, organic, non-protein ligands (such as $\text{NAD}^+$ , B-vitamins), which catalyze reaction most often by gaining/losing electron, transfers group or break bonds.
Reaction path	$\text{E} + \text{S} <---> \text{ES} <---> \text{E} + \text{P}$ sucrase reaction
Active site	Portion of enzyme protein that attaches to the substrate by means of weak chemical bonds (H-bonds, ionic bonds, hydrophobic forces, etc)

# PERANAN DALAM PROSES PENGOLAHAN PANGAN

- Dalam pangan:
  - Enzim pangan Indigenous, contoh : papain pada pepaya
  - Enzim yang dimodifikasi: konsentrat atau isolat
  - Enzim yang diproduksi oleh mikroba
- Important in food processing because of the roles they play in the composition, processing and shelf life of foods.

# HOW IMPORTANT IN FOOD PROCESSING?

## Diinginkan:

- Digunakan pada proses pengolahan:
  - Papain melunakkan daging
  - Amylase/glucoamylase digunakan untuk produksi sirup glukosa
  - Proteases digunakan pada pembuatan roti
- Mengukur tingkat kecukupan proses pengolahan
  - Phosphatase pada susu pasteurisasi dan catalase atau peroxidase pada proses blanching sayuran.

## Tidak diinginkan:

- Menyebabkan perubahan kualitas produk : warna, tekstur, flavor dan bau selama penyimpanan
  - Lipases menyebabkan ketengikan
  - Polyphenol oxidase menyebabkan proses pencoklatan
  - Lipoxigenase menghasilkan bau langu pada susu kedelai

## BEBERAPA CONTOH ENZIM PANGAN

Enzim	Jenis Reaksi
Amylase	Hidrolisis pati
Chlorophyllase	perubahan warna klorofil
Catalase	Dekomposisi hydrogen peroxide ( $H_2O_2$ )
Glucose oxidase	Oksidasi glukosa
Lactase	hidrolisis laktosa
Lipase	Hidrolisis trigliserida
Lipoxygenase	Oksidasi lemak tak jenuh
Pectinase	Modifikasi tekstur selai
Peptidase	Hidrolisis protein
Polyphenol oxidase (PPO)	Pencoklatan pada buah dan sayur
Proteases	Pelunakan daging
Rennet	Koagulasi protein susu
Sucrase	Hidrolisis sukrosa



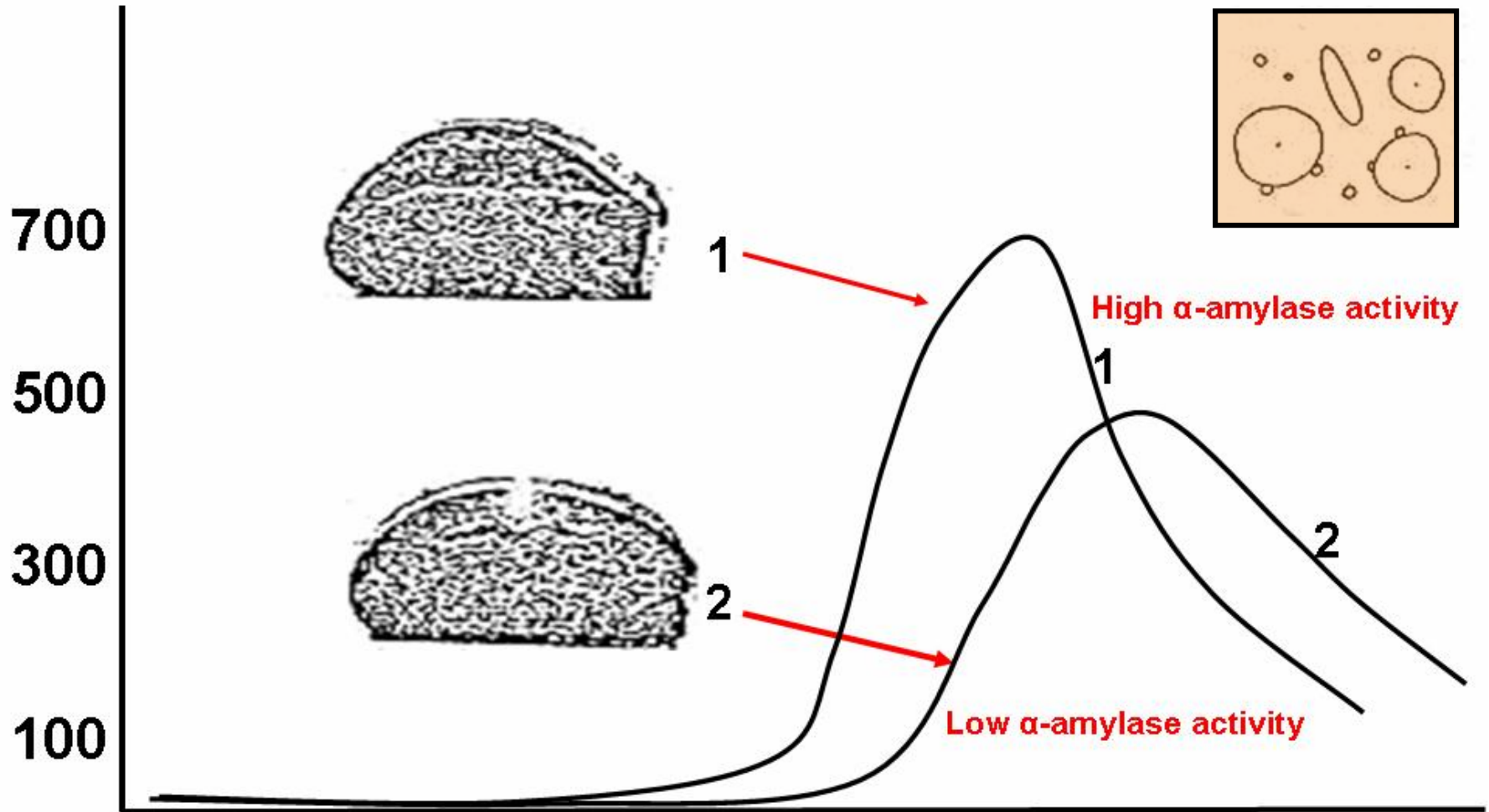
# BAU LANGU (BEANY FLAVOR)

- Disebabkan enzim lipoksigenase yang aktif dengan penghancuran jaringan
- Enzim lipoksigenase menghidrolisa asam lemak tidak jenuh menghasilkan senyawa volatil.
- **Pencegahan :**
  1. pemanasan untuk inaktivasi lipoksigenase,
  2. pH rendah untuk penghambatan aktivitas enzim,
  3. ekstraksi lemak

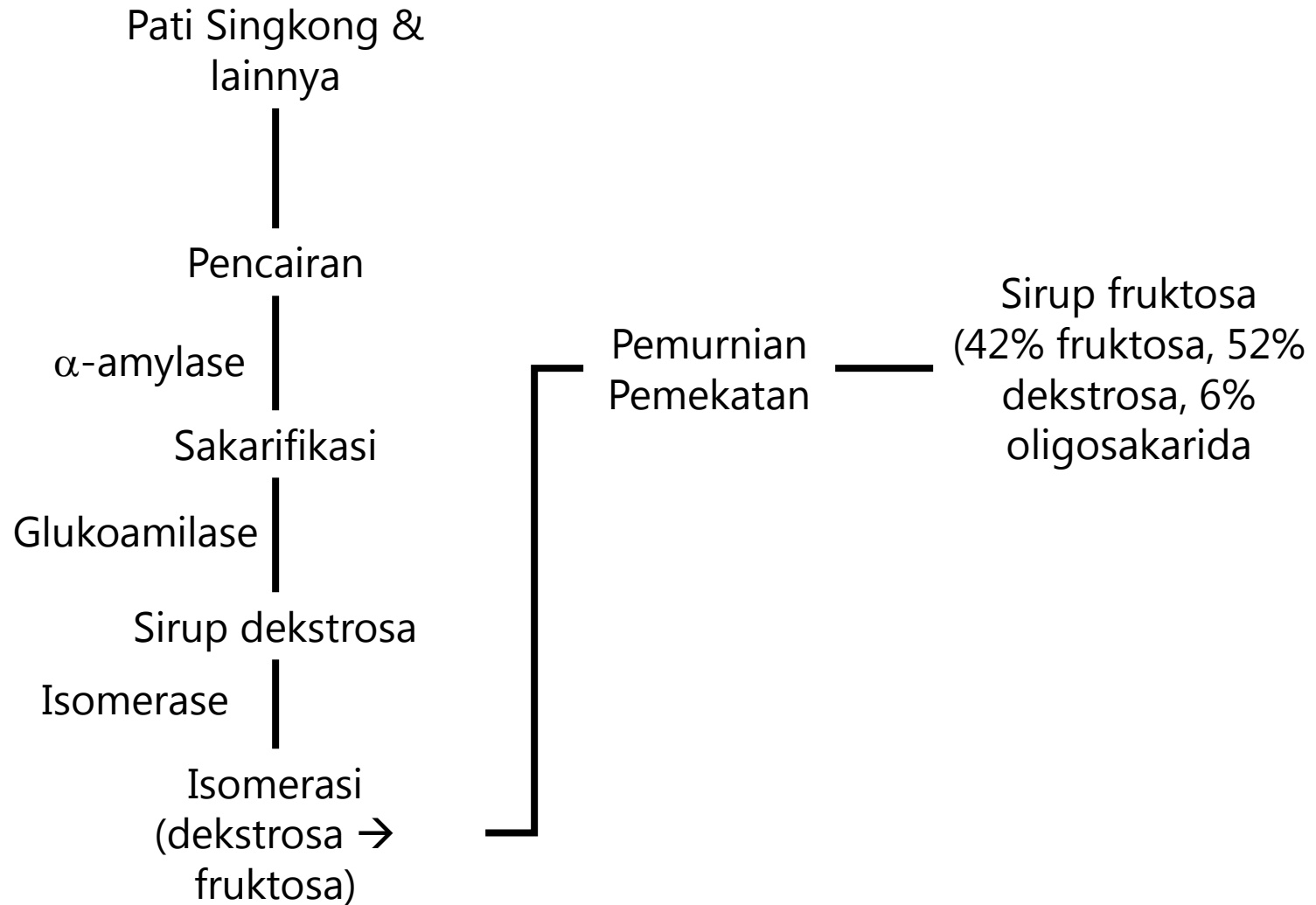
# PEMANFAATAN ENZIM DI INDUSTRI ROTI

- Adonan roti: kuat dan elastis yang dapat menahan gelembung gas → membentuk volume roti yang besar.
- Tepung terigu mengandung sedikit gula yang dapat difermentasi (0.5% mono dan disakarida) → tidak cukup untuk proses fermentasi untuk menghasilkan adonan yang baik dan volume roti yang besar.
- Ditambahkan  **$\alpha$ -amylase** untuk menghasilkan maltosa dari pati terigu → digunakan oleh *Sacharomyces cereviceae* untuk membentuk gas CO<sub>2</sub> dan etanol.

# Amilogram

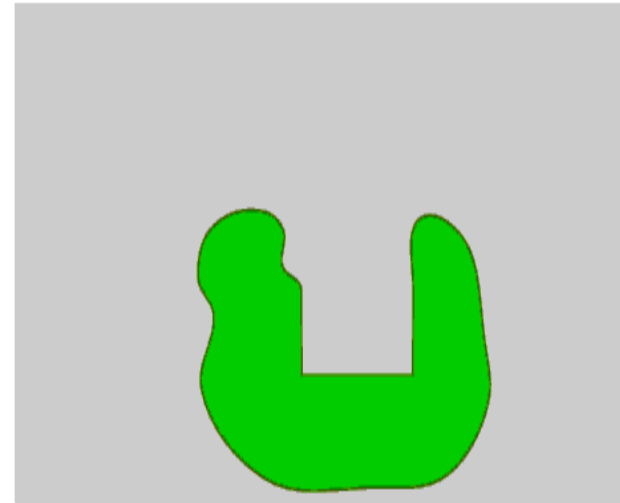


# SKEMA PEMBUATAN SIRUP FUKTOSA



# ACTIVE SITE OF ENZYME

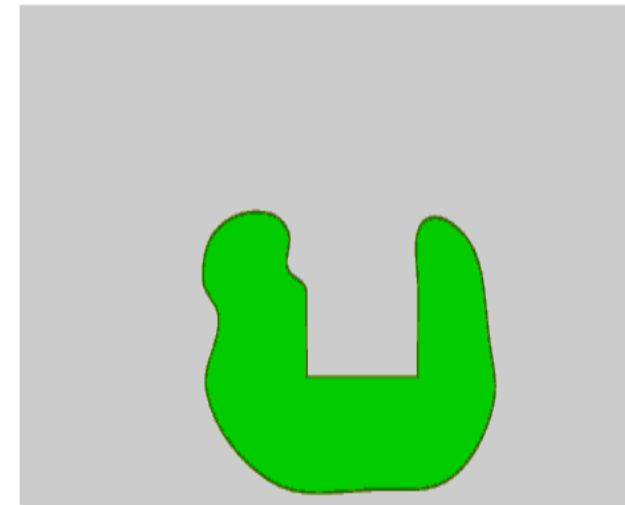
- **Sisi aktif:** bagian permukaan enzim dimana reaksi katalisis terjadi
- Sisi aktif suatu enzim terlibat dalam proses pengikatan substrat dan katalisis
- Merupakan lokasi dimana substrat akan terikat membentuk kompleks enzim-substrat: **transition state, reaction intermediate, or ES-complex**



# HOW AN ENZYME WORKS

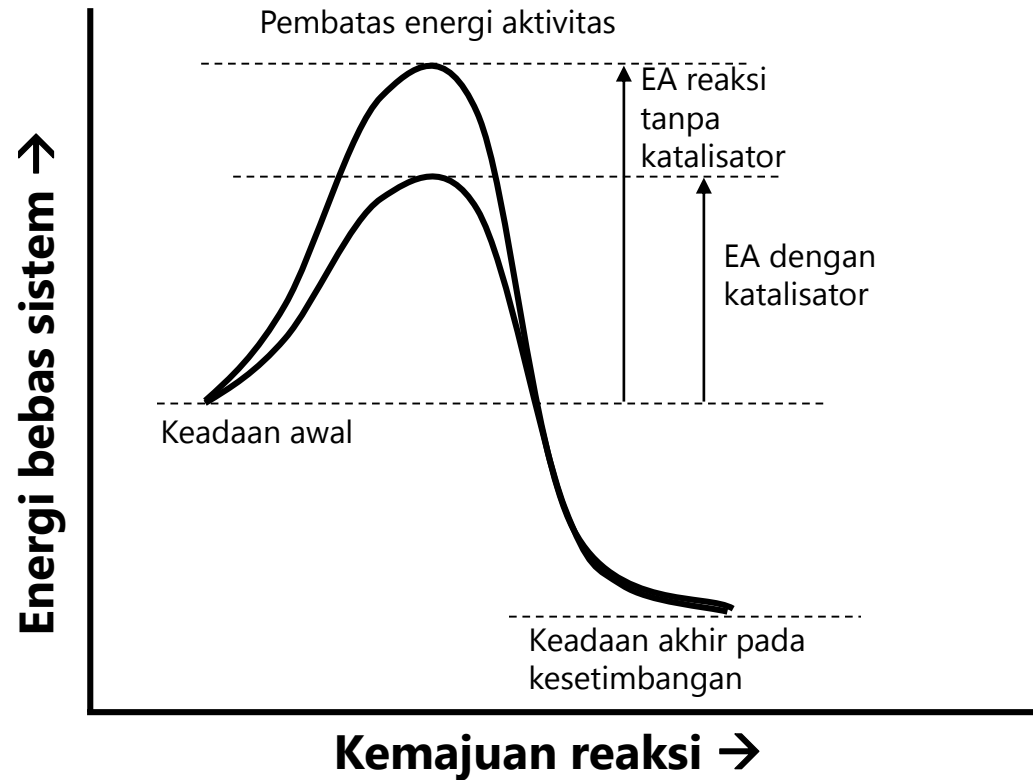


- Warna **Hijau** adalah enzim. Bentuknya tidak mengalami perubahan hingga akhir reaksi
- Warna **Oranye** adalah molekul substrat yang akan diubah oleh enzim. Akan mengalami perubahan struktur.
- Warna **Biru** adalah air. Terlibat dalam reaksi perubahan substrat.
- Energi aktivasi rendah → jumlah energi yang diperlukan untuk mengubah molekul substrat dari struktur dasar menjadi bentuk kompleks (ES).



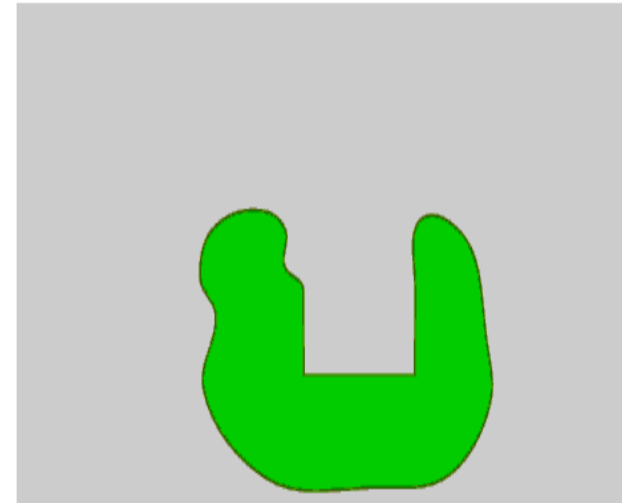
# ENZIM VS ENERGI AKTIVASI

- Transition state (pada puncak) dengan adanya enzim (ES) memiliki energi aktivasi yang lebih rendah dibanding transition state tanpa enzim



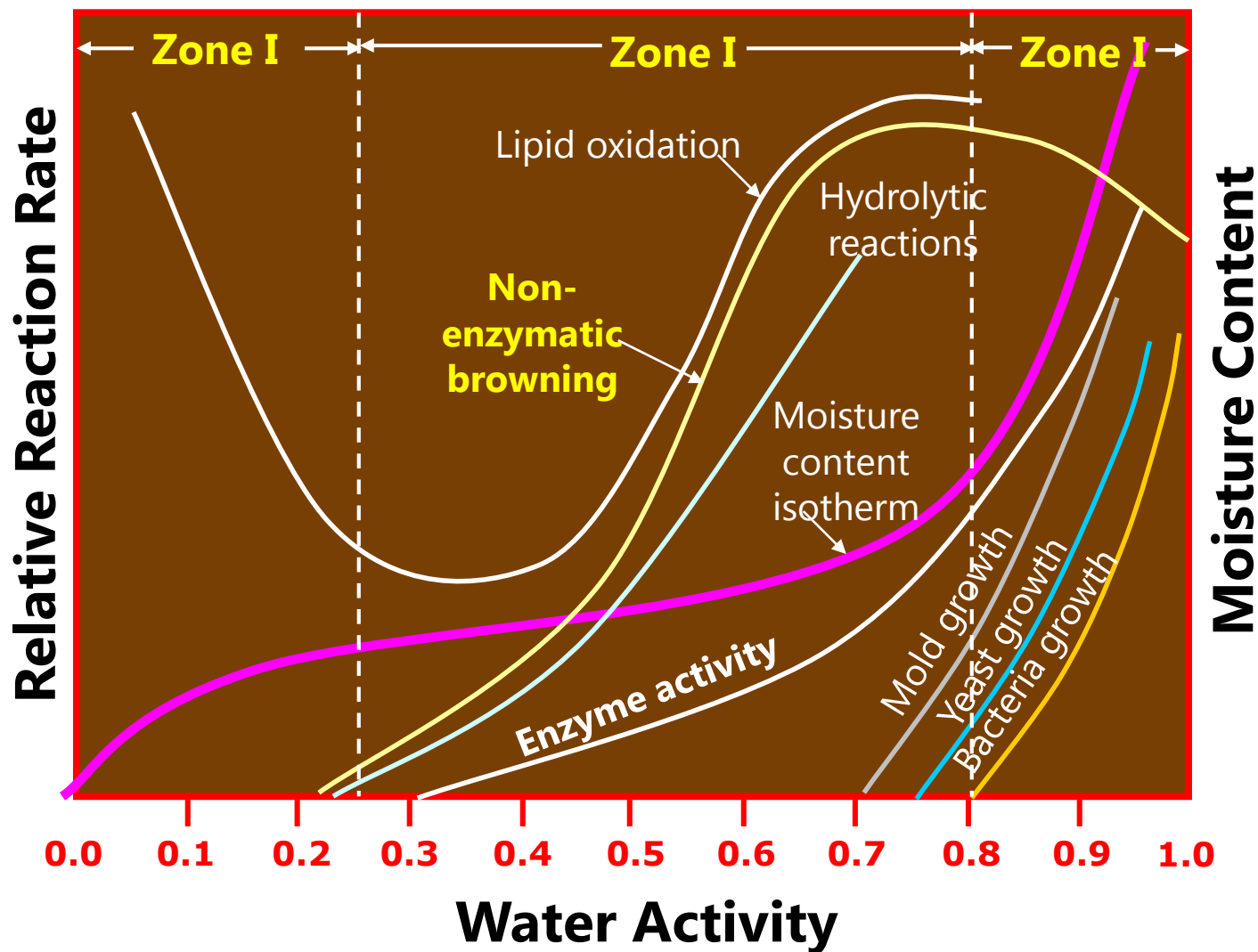
# How an Enzyme Works

- Molekul substrat (warna **orange**) akan masuk pada sisi aktif suatu enzim, kemudian setelah menempel, reaksi hidrolisis akan terjadi dengan bantuan air (warna **biru**), sehingga menghasilkan produk baru hasil pemecahan substrat (warna **merah** dan **kuning**)
- Proses ini akan berlangsung terus menerus hingga seluruh substrat dikonversi, bentuk molekul enzim tidak mengalami perubahan dari awal hingga akhir proses (warna **hijau**)





# REACTION RATES IN FOOD AS A FUNCTION OF WATER ACTIVITY



# BAGAIMANA MEMBERI NAMA ENZIM?

Dengan menambahkan kata “ase” pada enzim atau jenis reaksi, sebagai contoh:

- Urease: reaksi terhadap urea
- Glucose oxidase mengoksidasi glukosa menjadi asam glukoronat

Dengan menambahkan kata “in” pada sumber atau asal enzim. Sebagai contoh:

- Papain didapatkan dari tanaman pepaya

# INTERNATIONAL COMMISSION OF ENZYME

- Develop a systematic nomenclature and classification scheme for enzyme.
- Trivial name, systematic name, enzyme commission (EU) number, specific reaction.
  - For example: amylase
    - Trivial name:  $\alpha$ -amylase
    - Systematic name:  $\alpha$ -1,4-Glucan-4-glucanohydrolase
    - EC number: 3.2.1.1
    - Reaction: hydrolysis of  $\alpha$ -1,4-glucan links
- Enzyme is divided into six classes based on types of reactions they catalyze:
  - Oxidoreductase (1); Transferase (2); Hydrolase (3); Lyase (4); Isomerase (5); Ligase (6)

# OXIDOREDUKTASE (1)

- Enzim yang dapat mengkatalisis reaksi oksidasi atau reduksi suatu bahan.
- Yang utama:
  - **Oksidase:** mengkatalisis reaksi antara substrat dengan molekul oksigen.
    - Katalase, peroksidase, tirosinase, asam askorbat oksidase, lipoxidase (lipoxygenase)
  - **Dehidrogenase:** enzim yang aktif dalam pengambilan atom hidrogen dari substrat.
    - Suksinat dehidrigenase: memecah asam glutamat menjadi asam ketoglutarat dan  $\text{NH}_3$
    - Laktat dehidrogenase: memecah asam laktat menjadi asam piruvat.

# TRANSFERASE (2)

- Enzim yang ikut serta dalam reaksi pemindahan (transfer) suatu radikal atau gugus ( $AB + C \rightarrow A + CB$ ).
- Yang utama:
  - **Fosforilase**: memecah ikatan glikosida  $\alpha$ -1,4 pati dengan pertolongan ion fosfat membentuk  $\alpha$ -D-glukosa-1-fosfat.
  - **Transfosforilase**: memindahkan gugus fosfat dari suatu molekul ke molekul lainnya, misal memindahkan gugus fosfat dari ATP kepada heksosa menghasilkan heksosa-monofosfat dan ADP.

## TRANSFERASE (2)

- **Transaminase:** mengkatalisis reaksi antara asam amino  $\alpha$  dan asam  $\alpha$ -keto menghasilkan asam amino baru dan asam keto baru. Misal reaksi antara asam glutamat dan asam oksaloasetat menghasilkan asam  $\alpha$ -ketoglutarat dan asam aspartat.
- **Transmetilase:** mengkatalisis pemindahan gugus metil dari suatu molekul ke molekul lainnya. Contoh: memindahkan gugus metil dari metionin kepada asam guanidoasetat membentuk homosistein dan kreatin.
- **Transasetilase:** membentuk molekul bergugus asetil.

# HIDROLASE (3)

- Mengkatalisis reaksi hidrolisis suatu substrat atau pemecahan substrat dengan pertolongan molekul air.
- Yang utama:
  - **Lipase:** menghidrolisis ikatan ester pada lemak alami menjadi gliserol dan asam lemak.
  - **Glikosidase:** menghidrolisis ikatan glikosida
  - **Aminopeptidase (tripsin):** menghidrolisis ikatan peptida.
  - **Urease:** menghidrolisis urea menjadi amonia dan  $\text{CO}_2$ .

# LIASE (4)

- Enzim yang aktif dalam pemecahan ikatan C-C dan ikatan C-O dengan tidak menggunakan molekul air.
- Yang utama:
  - **Dekarboksilase:** memecah ikatan C-C
  - **Karbonat anhidrase:** memecah ikatan C-O



# ISOMERASE (5)

Enzim yang mengkatalisis reaksi perubahan konfigurasi molekul dengan cara pengaturan kembali atom-atom dalam molekul substrat, sehingga dihasilkan molekul baru yang merupakan isomer dari substrat, misal merubah aldosa menjadi ketosa.

- Yang utama:
  - **Fosfoheksosa isomerase:** mengubah glukosa 6-P (glukosa 6-fosfat) menjadi fruktosa 6-P
  - **Fosfomanosa isomerase:** merubah glukosa 6-P menjadi manosa 6-P

## LIGASE (6)

- Mengkatalisis pembentukan ikatan-ikatan tertentu, misalnya pembentukan ikatan C-O, C-C dan C-S dalam biosintesis ko-enzim A serta pembentukan ikatan C-N dalam sintesis glutamin.

# NOMOR KODE ENZIM (EC)

- Terdiri dari 4 digit:
  - Digit 1: Nomor urut dari salah satu 6 pembagian umum.
  - Digit 2: Subklas, substrat, atau jenis reaksi
  - Digit 3: Subklas, jenis reaksi yang lebih detail lagi, biasanya memerlukan NAD dan ko-enzim
  - Digit 4: nomor seri dalam subklas tersebut.

# PEDOMAN KLASIFIKASI ENZIM

## ○ Oksidoreduktase

- 1.1. Bekerja pada gugus -CHOH
- 1.2. Bekerja pada gugus keton atau aldehida
- 1.3. Bekerja pada gugus -CH-CH-
- 1.4. Bekerja pada gugus -CH-NH<sub>2</sub>
- 1.5. Bekerja pada gugus -C-NH-
- 1.11. Bekerja pada gugus H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

# PEDOMAN KLASIFIKASI ENZIM

## ○ **Tranferase**

- 2.1. Pemindahan (transfer) gugus satu carbon seperti metil atau karboksil
- 2.2. Pemindahan gugus aldehida dan keton
- 2.3. Pemindahan gugus asil
- 2.4. Pemindahan gugus glikosil
- 2.5. Pemindahan gugus alkil
- 2.6. Pemindahan gugus nitrogen
- 2.7. Pemindahan gugus yang mengandung fosfor
- 2.8. Pemindahan gugus yang mengandung sulfur

# PEDOMAN KLASIFIKASI ENZIM

## ○ Hidrolase

- 3.1. Bekerja pada ikatan ester
- 3.2. Bekerja pada senyawa glikosil
- 3.3. Bekerja pada ikatan ester-tio
- 3.4. Bekerja pada ikatan peptida
- 3.5. Bekerja pada ikatan C-N yang bukan peptida
- 3.6. Bekerja pada ikatan asam anhidrida
- 3.7. Bekerja pada ikatan C-C
- 3.8. Bekerja pada ikatan halida

# PEDOMAN KLASIFIKASI ENZIM

## ○ Liase

- 4.1. Bekerja pada  $\text{--C=C--}$
- 4.2. Bekerja pada  $\text{--C=O}$
- 4.3. Bekerja pada  $\text{C=N--}$
- 4.4. Bekerja pada  $\text{--C=S}$
- 4.5. Bekerja pada C-halida

# PEDOMAN KLASIFIKASI ENZIM

## ○ Isomerase

- 5.1. Rasemase dan epimerase
- 5.2. Cis-trans isomerase
- 5.3. Oksidoreduktase intramolekul
- 5.4. Transferase intramolekul
- 5.5. Liase intramolekul



# PEDOMAN KLASIFIKASI ENZIM

## ○ **Ligase**

- 6.1. Pembentukan ikatan C-O
- 6.2. Pembentukan ikatan C-S
- 6.3. Pembentukan ikatan C-N
- 6.4. Pembentukan ikatan C-C

# NOMENKLATUR ENZIM YANG PENTING DALAM PENGOLAHAN PANGAN

No. EC	Nama sistematisnya	Nama trivial
<b>1. Oksido-reduktase</b>		
1.1.3.4.	$\beta$ -D-glukosa: $O_2$ oksidoreduktase	Glukosa oksidase
1.10.3.1	o-difenol: $O_2$ oksidoreduktase	Katekol oksidase
1.11.1.6	$H_2O_2$ : $H_2O_2$ oksidoreduktase	Katalase
1.11.1.7	Donor: $H_2O_2$ oksidoreduktase	Lipoksigenase/lipoksidase

No. EC	Nama sistematisnya	Nama trivial
<b>2. Transferase</b>		
2.1.1.5.	$\alpha$ -1,6-glucan; D-fruktosa 2 glukosil transferase	Dekstran sukrase
2.4.1.19	$\alpha$ -1,4-glukan-4glisil transferase	Enzim B. macerans
<b>3. Hidrolase</b>		
3.1.1.1.	Karbolik ester hidrolase	Karboksil esterase
3.1.1.3.	Gliserol ester hidrolase	Lipase
3.1.1.11	Pektin pektin hidrolase	Pektin esterase
3.2.1.1.	$\alpha$ -1,4-glukan glukonohidrolase	$\alpha$ -amilase
3.2.1.2.	$\alpha$ -1,4-glukan maltohidrolase	$\beta$ -amilase
<b>4. Isomerase</b>		
5.3.1.9.	D-glukosa-6-fosfat ketol isomerase	Glukosa isomerase

# FAKTOR YANG MEMPENGARUHI AKTIVITAS ENZIM

## ○ Suhu

- Mula-mula dengan meningkat suhu, aktifitas enzim meningkat. Tetapi, pada suhu tertentu, enzim mengalami inaktivasi.
- Pada suhu rendah, laju inaktivasi enzim sangat lambat

## ○ pH

- Aktivitas maksimum: 4.5-8.0 (tergantung jenis enzim)
- Pada kisaran pH di luar kisaran tersebut, umumnya enzim mengalami inaktivasi.

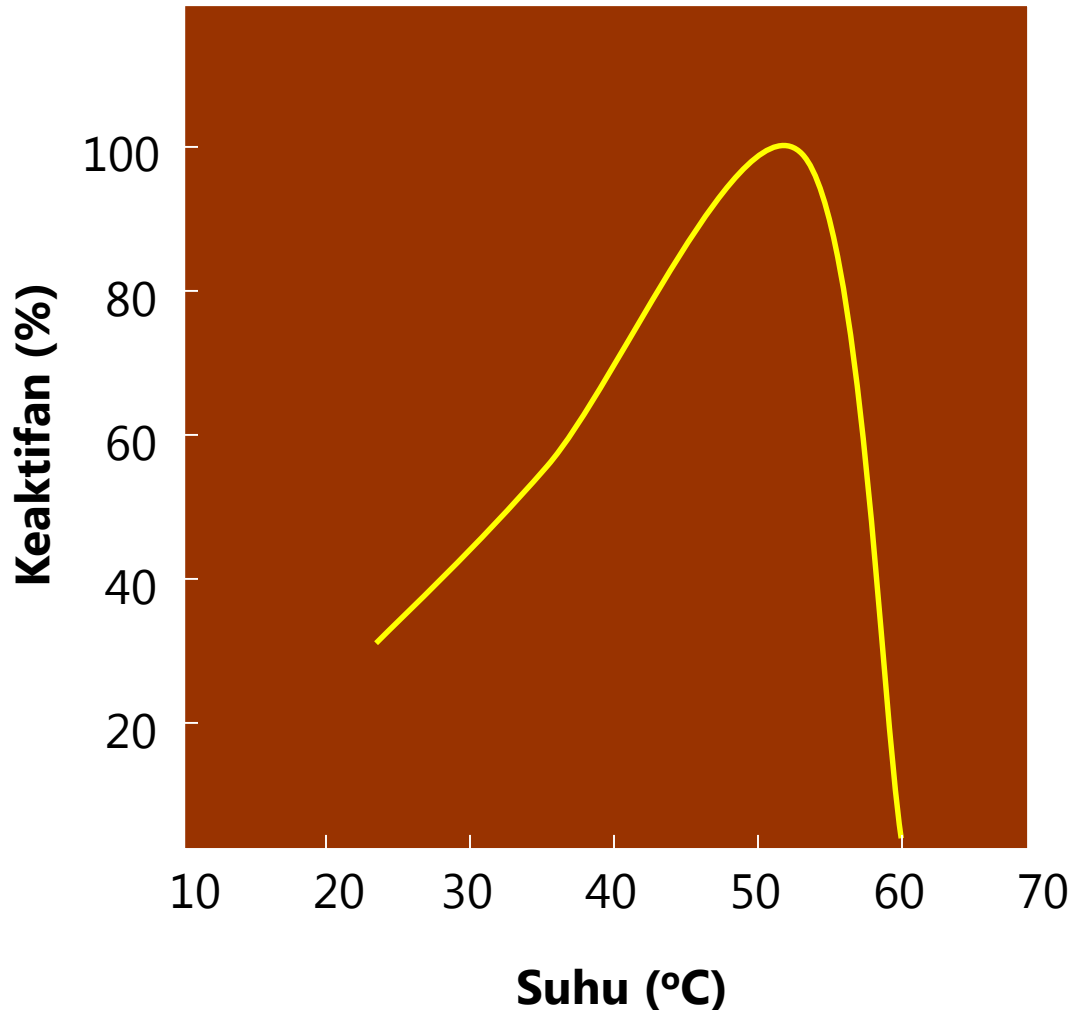
## ○ Aktivitas air

- Pada  $a_w$  yang rendah, enzim tidak aktif.
- Pada  $a_w$  tinggi, enzim aktif

## ○ Garam

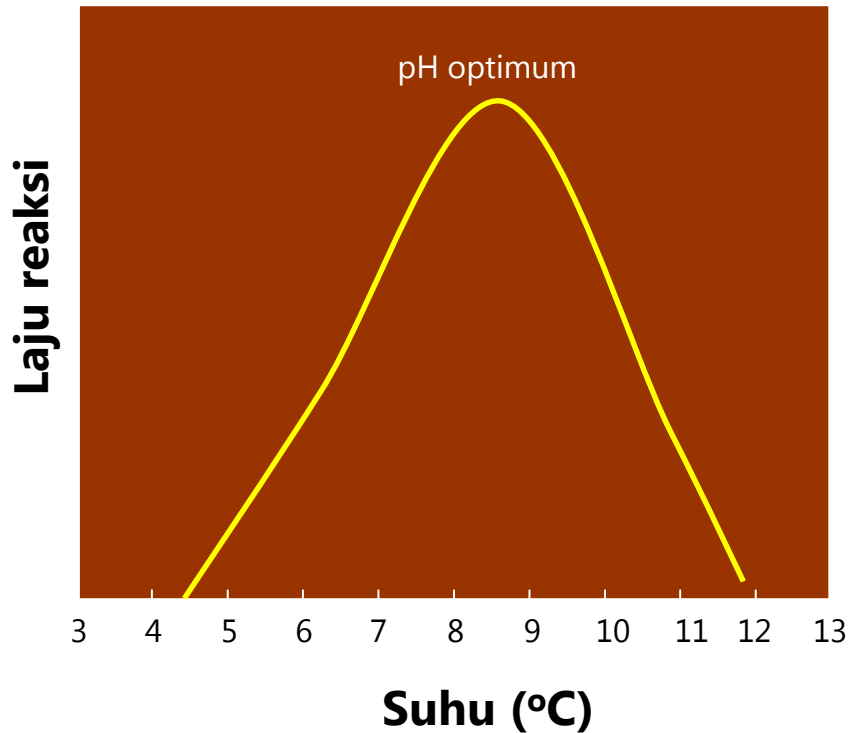
- Kadar elektrolit yang tinggi umumnya mempengaruhi kelarutan protein → mempengaruhi aktifitas enzim.

# PENGARUH SUHU



- Pada suhu rendah, aktivitas enzim lambat.
- Aktivitas enzim optimum: 45-55°C
- Pada suhu tinggi, laju inaktivasi enzim cepat sekali, sehingga reaksi enzimatik praktis berhenti sama sekali

# PENGARUH pH



- Enzim memiliki pH optimum yang khas, yaitu pH yang menyebabkan aktivitasnya maksimal. pH optimum: 4.5-8.0.
- Pada pH rendah aktivitas enzim rendah. Pada pH yang lebih tinggi aktivitas enzim menurun.

Contoh:

Terjadinya browning oleh enzim fenolase dapat dihambat dengan menurunkan pH larutan sampai pH 3.0, sebab pH optimal fenolase 6.5

# **pH OPTIMUM BEBERAPA ENZIM**

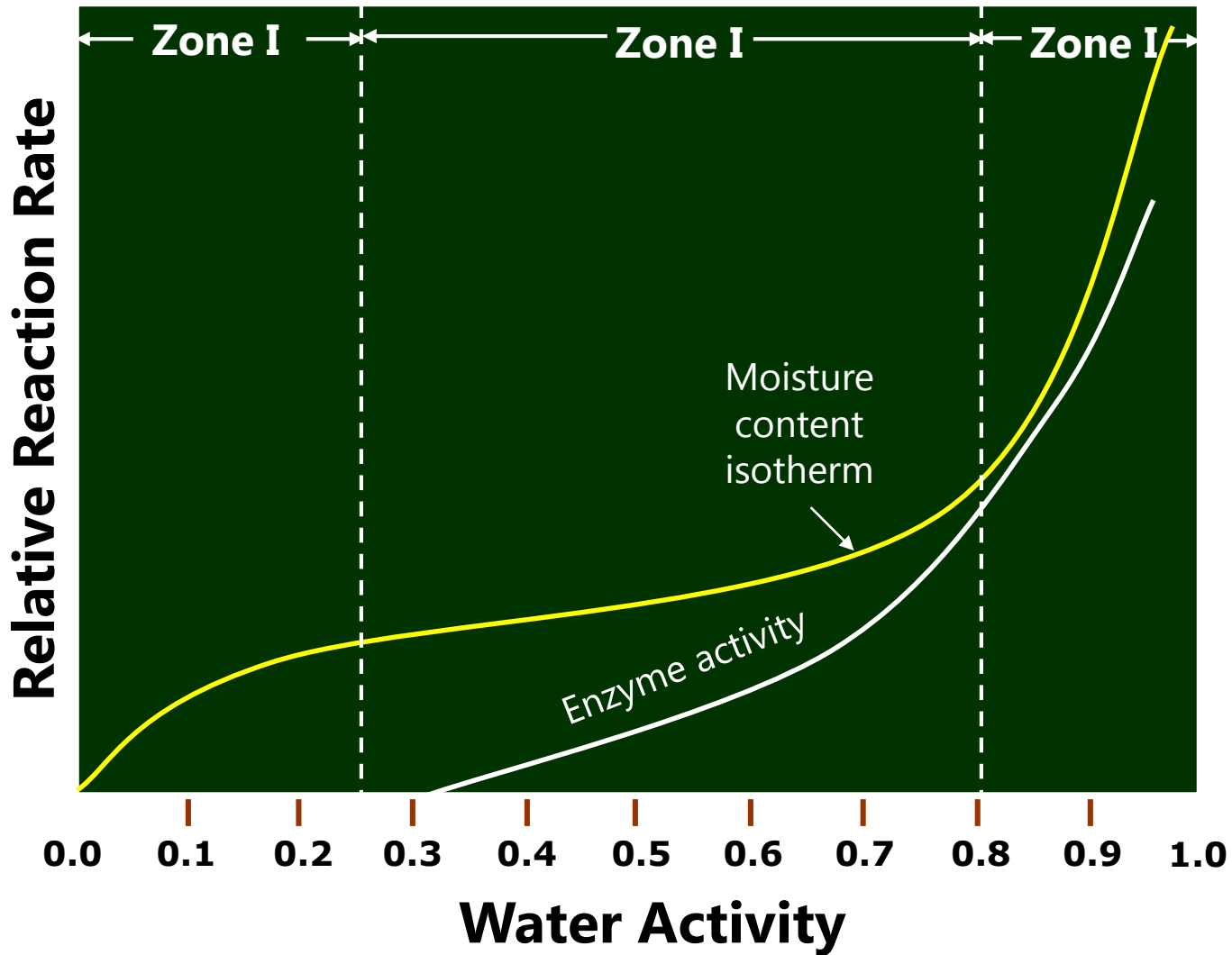
- Pepsin : 1.5
- Tripsin : 7,7
- Katalase : 7.6
- Arginase : 9,7
- Fumarase : 7,8
- Ribonuklease : 7,8

## ENZYMATIC REACTION VS $A_w$

- At low  $A_w$  ( $<0.2$ ), freely mobile water is not available to carry out the reaction, and so enzymatic reactions tend to be suppressed in the lower regions of the sorption isotherm.
- At high  $A_w$ , free water is available for the enzymatic reaction.
- For example: lipoxygenase starts to be active after dry soybean ( $MC=14\%$ ) is soaked in water → off-flavor



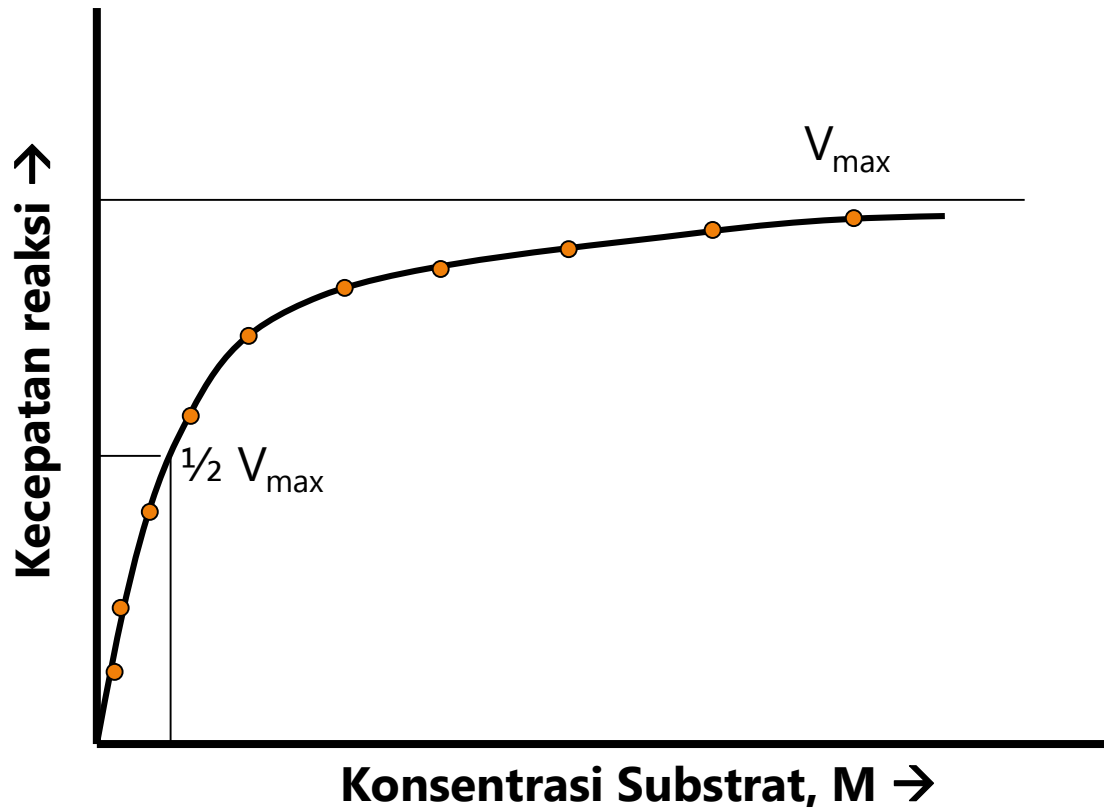
# RATE OF ENZYMATIC REACTION IN FOOD AS A FUNCTION OF WATER ACTIVITY



# **PENGARUH KONSENTRASI SUBSTRAT TERHADAP KECEPATAN REAKSI ENZIMATIK**

- Pada konsentrasi substrat yang amat rendah, kecepatan reaksi pun amat rendah.
- Kecepatan reaksi akan meningkat dengan meningkatnya konsentrasi substrat.
- Pada titik tertentu, peningkatan konsentrasi substrat tidak dapat meningkatkan kecepatan reaksi (enzim menjadi jenuh oleh substratnya dan tidak dapat berfungsi lebih cepat).
- Pada saat kecepatan reaksi tidak berubah lagi disebut mencapai kecepatan Maksimum ( $V_{\max}$ )

# PENGARUH KONSENTRASI SUBSTRAT TERHADAP KECEPATAN REAKSI ENZIMATIK



Persamaan Michaelis-Menten

$$V = \frac{V_{\max} [S]}{K_M + [S]}$$

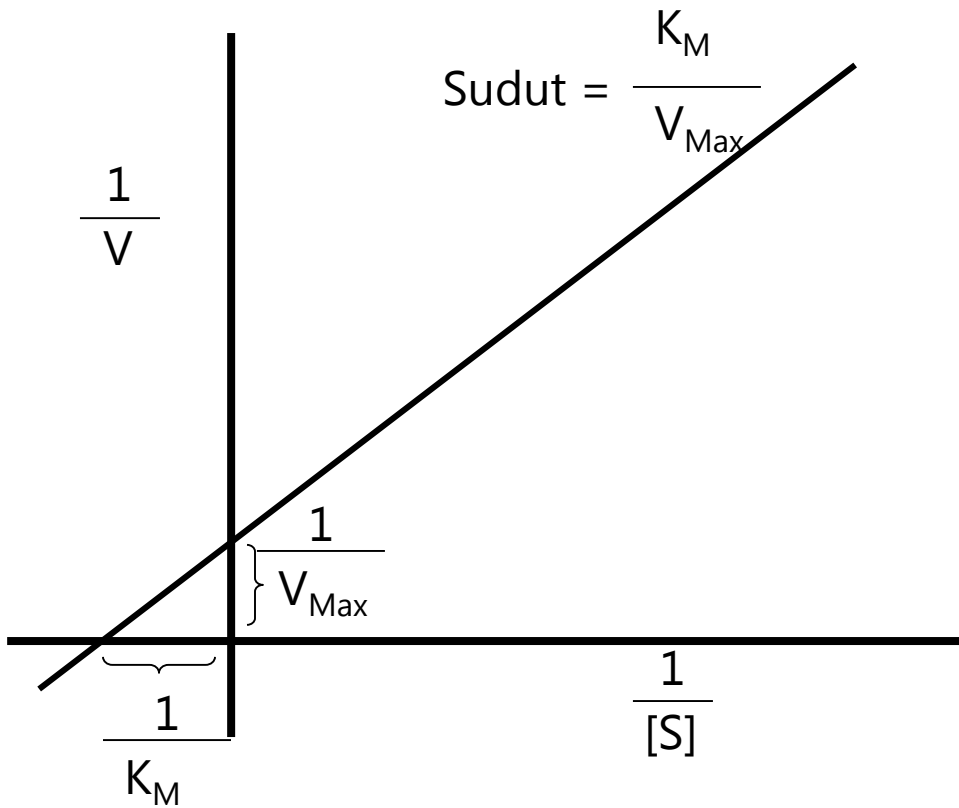
Dimana:

$V$  = kecepatan reaksi pada konsentrasi substrat  $[S]$

$V_{\max}$  = kecepatan maksimum

$K_M$  = tetapan Michaelis-Menten enzim bagi substrat tertentu

# Persamaan Michaelis-Menten



$$\frac{1}{V} = \frac{K_M}{V_{Max}} \frac{1}{[S]} + \frac{1}{V_{Max}}$$