

KIMIA OKSIGEN SINGLET: SENSITISER, CAHAYA DAN REAKTIVITASNYA TERHADAP ASAM LEMAK TAK JENUH

Edi Suryanto¹

¹Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam,
Universitas Sam Ratulangi, Manado

Diterima 03-09-2008; Diterima setelah direvisi 17-10-2008; Disetujui 24-10-2008

ABSTRACT

Suryanto, E, 2008. Chemistry of singlet oxygen: Sensitizer, Light and Its Reactivity on Unsaturated Fatty Acid.

Singlet oxygen chemistry and photooxidation reaction, in general, often require one or more critical reaction steps that involve a sensitizer and light for photochemistry production of singlet oxygen from a triplet state. Singlet oxygen can be formed chemically, enzymatically, and photochemically. However, the most well documented formation mechanism for singlet oxygen is photochemistry using sensitizers. Chlorophyll, riboflavin, myoglobin, porphyrins, erythrosine, rose bengal, methylene blue, bilirubin and retinal are well-known photosensitizer and can absorb energy from light and transfer it to triplet oxygen to form singlet oxygen. Photooxidation provides an important way to produced hydroperoxides from unsaturated fatty acids in presence of oxygen, light energy and photosensitizer. Hydroperoxide are the major initiation products of lipid oxidation chain reactions. Singlet oxygen participated in the initiation step of oil oxidation and the reaction rate of singlet oxygen with oleic, linoleic acid and linolenic are about 30.000, 1450 and 900 times greater than that of triplet oxygen. Therefore, this review discusses two important singlet oxygen mechanisms, the formation of singlet oxygen and double bond reaction in unsaturated fatty acid system.

Key word: Singlet oxygen, sensitizer, unsaturated fatty acids, hydroperoxides

PENDAHULUAN

Oksigen singlet (¹O₂) menimbulkan banyak ketertarikan sebagai suatu oksidan biologi. Oksidan ini bisa dihasilkan dalam berbagai sistem biologi dan fotoksidasi melalui penyerapan cahaya. Oksigen singlet adalah suatu jenis *reactive oxygen species* (ROS) yang non radikal elektrofilik. Oleh karena itu, oksigen singlet bisa mempengaruhi suatu proses oksidasi yang khas melalui penyerangan secara langsung kepada senyawa yang kaya elektron tanpa keterlibatan radikal bebas. Oksidasi komponen biologi yang terinduksi oleh oksigen singlet bisa dihubungkan dengan berbagai jenis peristiwa patologis seperti pigmentasi, katarak, penuan kulit dan kanker (Davies dan Goldberg, 1987; Shahidi, 1997; Haliwell dan Guttridge, 2001). Hal ini disebabkan reaktivitasnya terhadap molekul biologi seperti protein, lipida, vitamin dan DNA yang sangat peka terhadap fotoksidasi terutama bila fotosensitizer seperti klorofil dan riboflavin terdapat dalam sistem tersebut (Korycka-Dahl, M.B. dan T. Richardson, 1978; Jung *et al.*, 1998; King dan Min, 2002; Choe dan Min, 2005).

Jika oksigen triplet diaktivasi melalui pemberian cahaya, maka energi yang diserap

tersebut digunakan mengubah oksigen triplet yang semula memiliki dua elektron yang tidak berpasangan dan arah spin (s) paralel menjadi elektron terluarnya berpasangan dengan arah spin (s) berlawanan. Dalam kondisi seperti itu, oksigen disebut dalam bentuk singlet yang elektron terluarnya sudah berpasangan dan arahnya saling berlawanan. Kondisi ini menyebabkan oksigen singlet bersifat lebih mudah bereaksi dengan molekul organik yang biasanya juga memiliki elektron terluar berpasangan dengan spin (s) berlawanan.

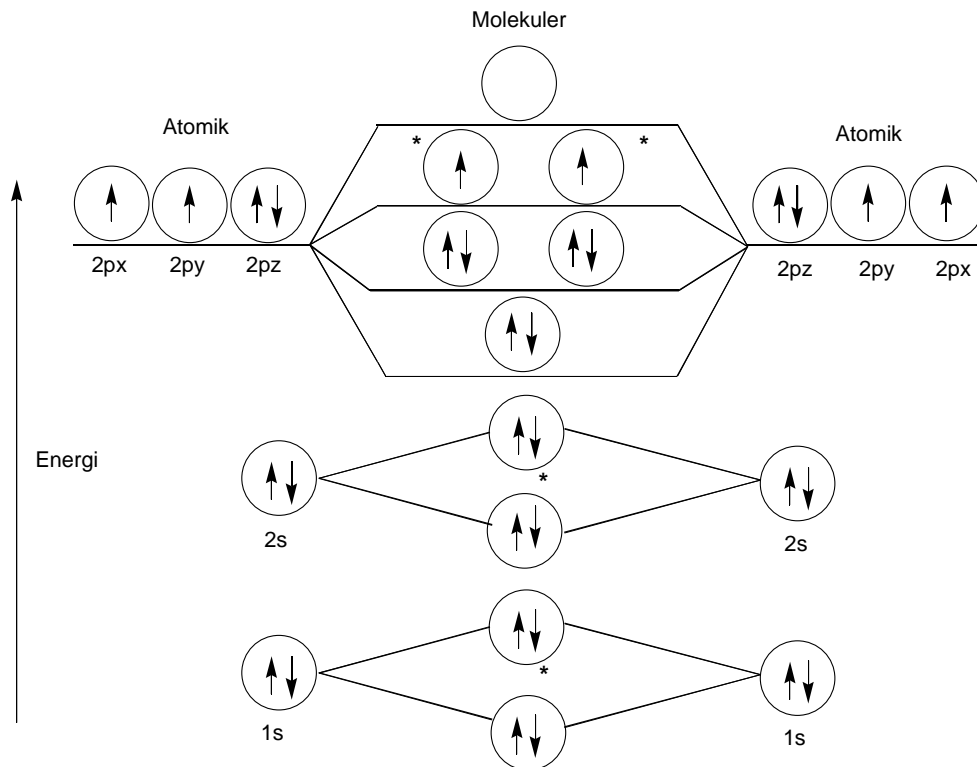
Kimia Oksigen Triplet dan Singlet

Ada dua tipe oksigen di dalam alam, yaitu satu dalam keadaan triplet dan yang lain dalam keadaan singlet di bawah medan magnet. Joseph Priestly menemukan oksigen triplet pada tahun 1775. Oksigen triplet merupakan bentuk oksigen paling berlimpah dan normal di udara untuk pernapasan makhluk hidup. Avogadro melaporkan dalam tahun 1811 bahwa oksigen adalah molekul diatomik dan di tahun 1848, Faraday melaporkan bahwa oksigen bersifat paramagnetik. Sifat

paramagnetik dari oksigen disebabkan spin yang paralel dari dua electron terluar dalam orbital (Min dan Boff, 2002). Orbital molekul oksigen triplet ditunjukkan dalam Gambar 1.

Setiap elektron dari suatu molekul memiliki spin yang dinyatakan sebagai bilangan kuantum spin ($s=1/2$). Nilai ini diberi tanda positif jika elektronnya dalam kondisi ke atas (\uparrow) dengan nilai $+1/2$ dan diberi tanda negatif jika kondisi spin elektronnya ke bawah (\downarrow) dengan nilai $-1/2$. Besarnya spin multiplisitas molekul oksigen dinyatakan sebagai $2s + 1$, dimana s adalah total bilangan kuantum spin. Dua elektron dikatakan

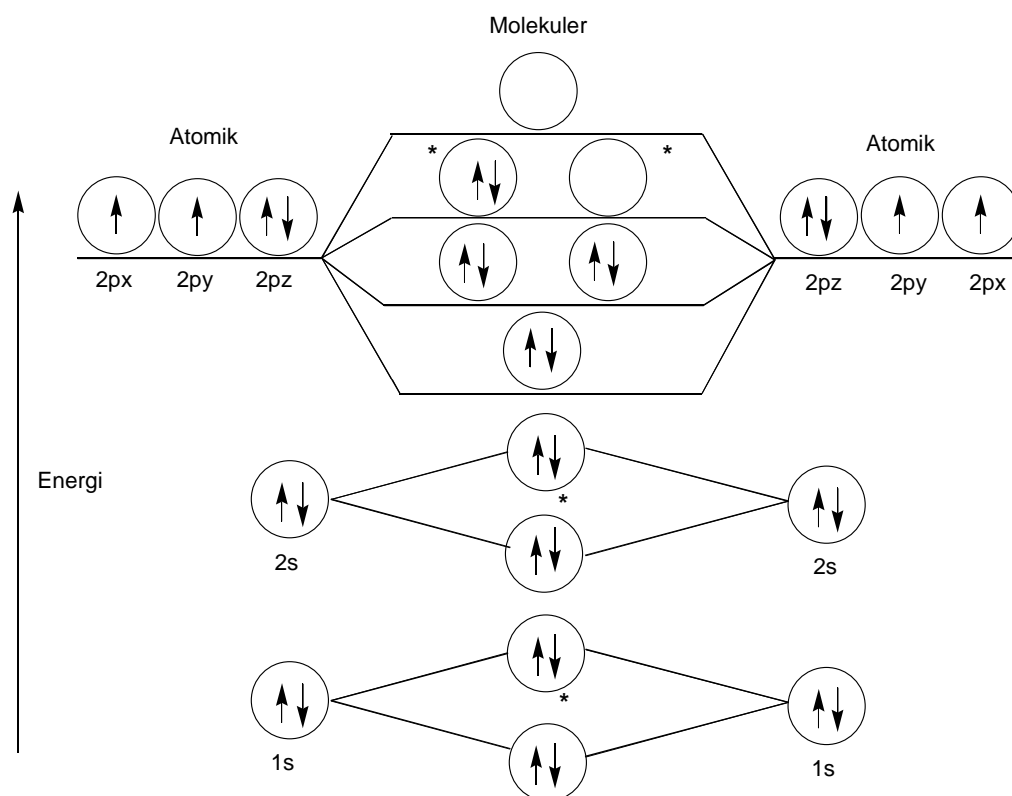
memiliki spin yang berpasangan jika spin kedua elektron tersebut antiparalel ($\uparrow\downarrow$) sehingga resultan dari momen angular adalah 0. Jika momen angular = 0 maka nilai spin multiplisitasnya adalah sama dengan 1 (singlet), namun jika spin kedua elektron yang tidak berpasangan tersebut posisinya paralel maka resultan dari momen angularnya sama dengan 1 sehingga nilai spin multiplisitasnya sama dengan 3 (triplet) (Min dan Boff, 2002).



Gambar 1. Orbital molekul oksigen triplet (${}^3\text{O}_2$)

Oksigen pada keadaan dasar mempunyai total bilangan kuantum spin adalah satu ($1/2+1/2$). Spin multiplisitas dari oksigen adalah 3 atau ($2 \cdot 1 + 1$) yang dapat ditunjukkan di bawah medan magnet sebagai keadaan energi yang berbeda. Oleh karena itu, keadaan dasar dari oksigen

tersebut disebut keadaan triplet dan merupakan senyawa diradikal. Senyawa radikal dapat sangat cepat bereaksi dengan senyawa radikal, sebaliknya senyawa non radikal bereaksi dengan senyawa non radikal (Lee, 2002).



Gambar 2. Orbital molekuler oksigen singlet ($^1\text{O}_2$)

Herzberg pada tahun 1934 dengan spektroskopi menemukan oksigen dengan tingkat energi lebih tinggi dan menyebut oksigen tersebut sebagai oksigen singlet. Oksigen singlet memiliki elektron yang berpasangan dalam orbital π anti ikatan. Pentingnya oksigen singlet dalam reaksi kimia tidak begitu diketahui dari tahun 1934 sampai 1963. Penemuan kembali oksigen singlet terjadi pada tahun 1964 saat penelitian fotooksidasi yang dilakukan oleh Foote dan Wexler serta Corey dan Taylor. Oksigen singlet dipelajari 30 tahun terakhir dalam bidang kimia pangan, biokimia, kedokteran, farmasi, kimia organik, kimia lingkungan (Min dan Boff, 2002).

Orbital molekuler oksigen singlet ditunjukkan pada Gambar 2. Orbital molekuler oksigen singlet berbeda dengan oksigen triplet, dimana elektron berpasangan dalam orbital π anti ikatan. Oksigen singlet merupakan keadaan non radikal. Total bilangan kuantum spin dari oksigen singlet adalah nol ($+1/2-1/2$), dimana setiap spin ada dalam

posisi berlawanan dan multiplisitasnya dalam keadaan sama dengan 1 di bawah medan magnet (Min dan Boff, 2002).

Singlet oksigen merupakan keadaan $^1\Delta$ dan tipe oksigen singlet ini mempunyai peran yang sangat penting dalam oksidasi makanan yang disebabkan waktu hidupnya relatif lama. Keadaan energi $^1\Delta$ oksigen singlet adalah 22,5 kkal/mol dan waktu hidupnya antara 50 sampai 700 μs tergantung terhadap jenis pelarut yang digunakan, selanjutnya oksigen singlet dapat bereaksi dengan komponen makanan yang memiliki molekul kaya elektron (Korycka-Dahl dan Richardson, 1987; Girotti, 1998). Energy aktivasi oksigen singlet adalah 0 sampai dengan 6 kkal/mol, yang mana cukup rendah untuk melakukan reaksi oksidasi tanpa pengaruh suhu (Yang dan Min, 1994). Perbandingan sifat-sifat oksigen triplet dan singlet disajikan dalam Tabel 1.

Tabel 1. Perbandingan karakteristik oksigen triplet dan singlet (Min dan Boff, 2002)

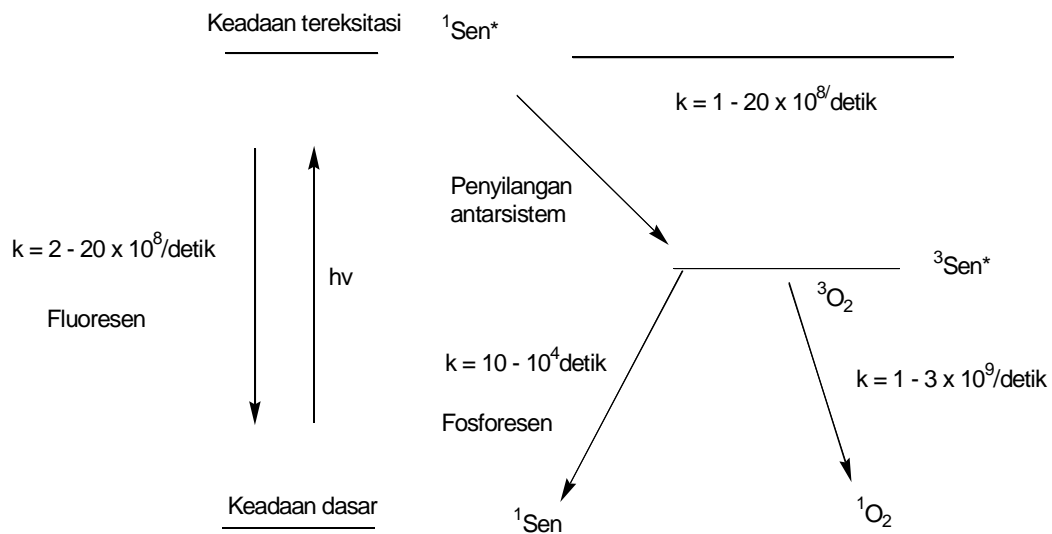
Karakteristik	Oksigen triplet ($^3\text{O}_2$)	Oksigen singlet ($^1\text{O}_2$)
Tingkat energi	0	22,4 kkal/mol
Sifat	diradikal	Senyawa kaya elektron
Reaksi	Senyawa radikal	Non radikal, eletrofilik

Pembentukan Oksigen Singlet

Oksigen singlet dapat dibentuk melalui reaksi enzim, reaksi kimia dan sensitiser yang disinari oleh cahaya (Krinsky, 1977). Mekanisme terbentuknya oksigen singlet yang utama adalah dengan menggunakan fotokimia sensitiser. Klorofil, riboflavin, mioglobin, porfirins, zat warna makanan dan zat warna tekstil terbukti berfungsi sebagai fotosensitiser dan dapat menyerap energi dari cahaya dan mentransfernya pada oksigen triplet menjadi oksigen singlet (Foote dan Danni, 1968; Stracke *et al.*, 1999; Lledias dan Hansberg, 2000; Min dan Boff, 2002; Pan *et al.*, 2005; DeRosa dan Crutchley, 2002; Bilgi dan Demir, 2005).

Mekanisme kimia untuk membentuk oksigen singlet dalam hadirnya sensitiser, cahaya dan triplet oksigen dapat dilihat pada Gambar 3. Menurut Min dan Boff (2002) mekanisme pembentukan oksigen singlet dapat dijelaskan sebagai berikut. Fotosensitiser menyerap energi

radiasi ultraviolet dan cahaya nampak secara cepat selanjutnya menjadi molekul tak stabil dan tereksitasi. Pada keadaan dasar sensitiser singlet (^1Sen) dapat menjadi suatu sensitiser singlet tereksitasi ($^1\text{Sen}^*$). Pada keadaan sensitiser singlet tereksitasi ($^1\text{Sen}^*$) dapat kembali ke keadaan dasar sensitiser (^1Sen) melalui emisi fluoresen atau berubah menjadi sensitiser triplet ($^3\text{Sen}^*$) melalui mekanisme penyilangan antarsistem (ISC). Sensitiser triplet tereksitasi ($^3\text{Sen}^*$) dapat kehilangan besar energi melalui energi fosforesen atau melalui reaksi dengan oksigen triplet. Oksigen singlet dapat dibentuk melalui reaksi tranfer energi dari $^3\text{Sen}^*$ ke oksigen triplet melalui mekanisme interaksi triplet-triplet. Waktu hidup sensitiser triplet tereksitasi ($^3\text{Sen}^*$) lebih lama daripada sensitiser singlet tereksitasi ($^1\text{Sen}^*$). Selanjutnya untuk kembali menjadi sensitiser pada keadaan dasar (^1Sen) dapat memulai siklus lagi untuk menghasilkan oksigen singlet.



Gambar 3. Mekanisme kimia untuk pembentukan oksigen singlet dalam hadirnya sensitiser, cahaya dan oksigen triplet (Min dan Boff, 2002)

Kochevar dan Redmond (2000) dan DeRosa *et al.*, (2002) melaporkan bahwa sebuah molekul sensitiser dapat menghasilkan 10^3 sampai 10^5 molekul oksigen singlet sebelum menjadi tidak aktif atau terdegradasi melalui *photobleaching* oleh oksigen singlet atau melalui proses lain.

Fotosensitiser

Menurut Min dan Boff, (2002), sensitiser merupakan suatu substansi yang dapat menyerap energi cahaya dan mentransfer kelebihan

energinya ke oksigen triplet untuk membentuk oksigen singlet dan kemudian bereaksi secara langsung dengan senyawa yang kaya elektron. Zat warna makanan atau tekstil dan vitamin dapat bertindak sebagai sensitiser. Zat warna makanan seperti ros bengal, eritrosin, phloxine, eosin biru, fluoresein dan zat warna tekstil seperti rhodamin, metilen biru, reaktif orange 16 serta vitamin B2 (riboflavin) dilaporkan sangat efektif sebagai fotosensitiser (Stracke *et al.*, 1999; Min dan Boff, 2002; DeRosa *et al.*, 2002; Bilgi dan Demir, 2005; Pan *et al.*, 2005;). Beberapa zat warna memiliki

keadaan triplet dan pendekatan energi untuk sensitasi oksigen dapat dilihat pada Tabel 2 di bawah.

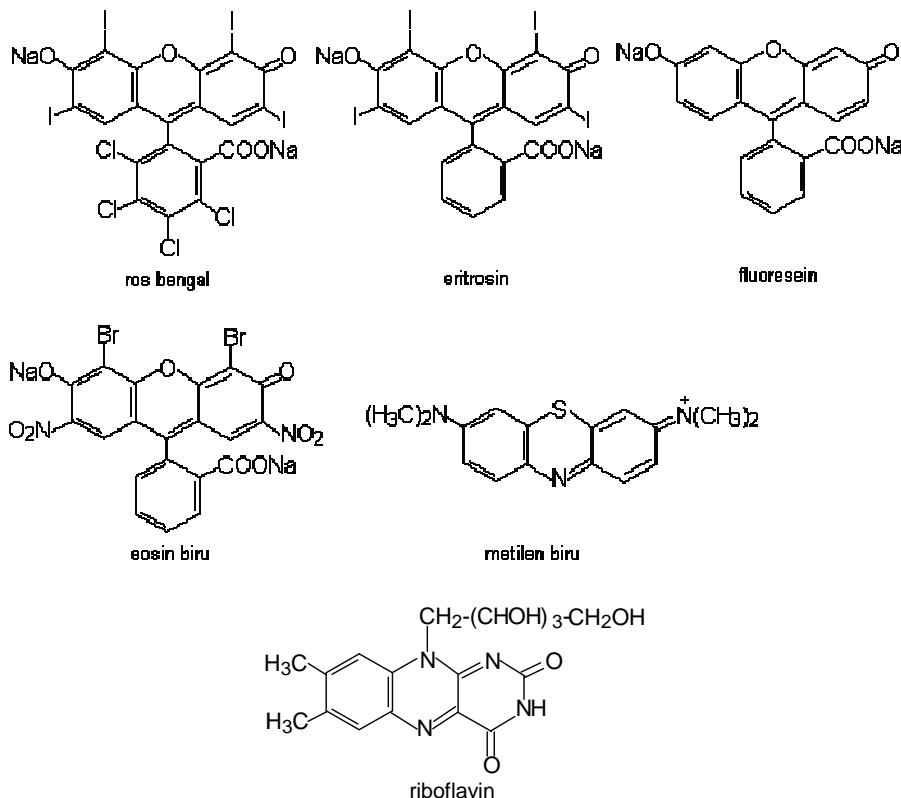
Tabel 2. Beberapa zat warna yang umum dan sifat-sifat fotofisiknya (DeRosa *et al.*, 2002)

Zat warna	Energi Triplet (E_T) kkal/mol	Φ_{Δ} (berair)		Φ_{Δ} (EtOH)	Φ_{Δ} (CH ₃ OH)
		D ₂ O	H ₂ O		
Ros bengal	42,0	0,76	0,75	0,68	0,76
Fluoresein	47,2	-	0,03	0,03	0,1
Eosin biru	45,5	-	0,52	0,37	-
Metilen biru	32,0	-	-	0,52	0,5
Eritrosin	-	-	0,63	0,69	-

Metilen biru (Mr = 319,86) merupakan zat warna fenotiazinium dengan absorbansi yang kuat dalam rentangan 550-700 nm dan rendemen kuantum signifikan adalah $\Phi_{\Delta} = 0,52$. Zat warna xantin seperti ros bengal dan eosin menunjukkan pita absorbansi yang kuat pada daerah hijau dari spektrum nampak (480-550 nm) dan menghasilkan oksigen singlet dengan rendemen yang tinggi. Ros bengal sebagai contoh mempunyai sebuah $\Phi_{\Delta} = 0,76$ (DeRosa *et al.*, 2002).

Peningkatan nomor atom dan massa atom dari substituen halogen terhadap kerangka xantin

menyebabkan pergeseran puncak maksimum menuju warna merah. Selanjutnya, adanya ketambahan jumlah atom halogen dapat meningkatkan rendemen dari penyilangan antarsistem (*intersystem crossing*, ISC) pada keadaan triplet dari zat warna dan merupakan kriteria dalam pemilihan fotosensitizer. Berdasarkan itu, derivat xantin tetra iodo seperti ros bengal (Mr = 1049,86) dan eritrosin (Mr = 879,86) secara umum lebih efisien sebagai fotosensitizer daripada derivat halogen lain seperti eosin biru (Mr = 624,06) dan fluoresein (Mr = 376,28) (DeRosa *et al.*, 2002).



Gambar 4. Beberapa struktur kimia yang dapat berfungsi sebagai sensitiser

Pan *et al.*, (2005) melaporkan bahwa ros bengal, eritrosin dan floksin memiliki kemampuan sebagai penghasil oksigen singlet. Struktur kimia ketiga zat warna ini memiliki kesamaan dengan sebuah kerangka xantin yang umum terdapat pada struktur kimianya. Perbedaan ketiga senyawa zat warna ini terdapatnya substituen atom halogen dan hidrogen pada kerangka xantin. Pada ros bengal dan eritrosin terdapat 4 atom iodo pada derivat kerangka xantin sehingga lebih efektif sebagai fotosensitizer daripada floksin.

Kekuatan sensitiser dapat diurutkan sebagai berikut fluoresein < eosin < floksin < eritrosin < ros bengal < metilen biru. Dilihat dari struktur kimia dan substituenya, nomor atom dan massa atom dari substituen halogen terhadap kerangka xantin sangat mendukung peningkatan sebagai fotosensitizer. Berbeda dengan metilen biru yang tidak memiliki karakter struktur yang sama dengan zat warna lain, tetapi memiliki kemampuan sebagai sensitiser paling kuat. Hal ini disebabkan karena metilen biru memiliki keadaan

triplet yang mendekati energi untuk sensitasi oksigen dan pita absorpsinya dalam spektrum nampak (480-550 nm) sehingga menghasilkan oksigen singlet yang tinggi (Foote *et al.*, 1970; Gutierrez dan Garcia, 1998; DeRosa dan Crutchley, 2002).

Perbandingan Oksidasi Oksigen Triplet dan Singlet pada Asam Lemak

Oksidasi oksigen triplet dan singlet berbeda tidak hanya mekanisme reaksi, tetapi laju reaksi juga. Oksigen triplet tidak dapat bereaksi secara langsung dengan ikatan rangkap, sebaliknya oksigen singlet dapat bereaksi. Laju reaksi oksigen triplet dan oksigen singlet dengan asam linoleat berturut-turut adalah $8,9 \times 10^1$ dan $1,3 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ det}^{-1}$ (Ralws dan Van Santen, 1970). Oksigen singlet dapat bereaksi 1450 kali lebih cepat dibandingkan dengan oksigen triplet dalam asam linoleat. Laju reaksi relatif oksigen singlet dan oksigen triplet disajikan pada Tabel 3.

Tabel 3. Laju oksidasi relatif oksigen triplet dan singlet terhadap asam oleat, linoleat dan linolenat (Min dan Boff, 2002)

Asam lemak	Perbandingan	
	Oksigen triplet	Oksigen singlet
Asam oleat (C ₁₈ : 1)	1	3×10^4
Asam linoleat (C ₁₈ : 2)	27	4×10^4
Asam linolenat (C ₁₈ : 3)	77	7×10^4

Oksigen singlet dapat bereaksi sangat cepat dengan ikatan rangkap dua dalam asam lemak tak jenuh disebabkan energi aktivasinya yang rendah (0-6 kkal/mol). Suhu tidak mempengaruhi laju reaksi oksigen singlet tetapi oksidasi oksigen triplet sangat signifikan terhadap suhu yang mana membutuhkan energi aktivasi yang cukup tinggi (Min dan Boff, 2002). Pembentukan posisi hidroperoksida dari asam oleat, linoleat dan linolenat dengan oksigen triplet dan oksigen singlet disajikan pada Tabel 3. Oksigen singlet dapat membentuk C9 dan C10 trans hidroperoksida dari asam oleat melalui reaksi *ena*, sedangkan oksigen triplet dalam asam oleat dapat membentuk posisi C8, C9, C10 dan C11 hidroperoksida. Frankel (1987) melaporkan bahwa C8 dan C11 hidroperoksida dibentuk dalam jumlah yang besar daripada C9 dan C10 hidroperoksida. Untuk asam linoleat, oksigen singlet dapat membentuk hidroperoksida pada

posisi C9, C10, C12 dan 13 hidroperoksida, sedangkan pada oksigen triplet dapat membentuk pada posisi C9 dan C13 hidroperoksida. Hidroperoksida dari oksidasi oksigen triplet adalah semua dalam bentuk terkonjugasi, sedangkan oksigen singlet dapat menghasilkan bentuk hidroperoksida terkonjugasi dan tak terkonjugasi. Oksigen singlet dapat membentuk pada posisi C9, C10, C12, C13, C15 dan C16 hidroperoksida dari asam linolenat, sedangkan pada oksigen triplet dapat menghasilkan pada posisi C9, C12, C13 dan C16 hidroperoksida terkonjugasi. Konsentrasi hidroperoksida pada posisi C12 dan C13 dari asam linolenat lebih rendah daripada pada posisi C9 dan C16 yang disebabkan terjadinya siklisasi (Frankel, 1987). Donor hidrogen dapat mencegah terjadinya siklisasi dan menghasilkan jumlah yang sama hidroperoksida pada posisi C9, C12, C13 dan C16 oleh oksidasi oksigen triplet.

Tabel 4. Pembentukan hidroperoksida oleh oksigen singlet dan oksigen triplet pada asam oleat, linoleat dan linolenat (Min dan Boff, 2002)

	Asam oleat	Asam linoleat	Asam linolenat
1. Oksigen singlet	9-OOH	-	-
	10-OOH	-	-
a. Hidroperoksida terkonjugasi	-	9-OOH	9-OOH
	-	13-OOH	12-OOH
	-	-	13-OOH
	-	-	16-OOH
b. Hidroperoksida tak terkonjugasi	-	10-OOH	10-OOH
	-	12-OOH	15-OOH
2. Oksigen triplet	8-OOH	-	-
	9-OOH	-	-
	10-OOH	-	-
	11-OOH	-	-
a. Hidroperoksida terkonjugasi	-	9-OOH	9-OOH
	-	13-OOH	12-OOH
	-	-	13-OOH
	-	-	16-OOH

Oksigen triplet diradikal dapat bereaksi dengan komponen radikal makanan. Komponen makanan bukan komponen radikal. Reaksi inisiasi

pembentukan radikal dalam makanan berada pada karbon yang membutuhkan energi untuk memindahkan atom hidrogen (Frankel, 1987).



↑
100 kkal/mol

↑
50 kkal/mol

↑
75 kkal/mol

Perpindahan hidrogen dari asam lemak jenuh memerlukan energi sekitar 100 kkal/mol. Energi yang diperlukan untuk penghilangan hidrogen pada atom karbon yang berbeda dari asam linoleat agak berbeda. Hidrogen pada posisi C11 dari asam linoleat paling mudah dihilangkan akibat adanya ikatan rangkap di dua sisinya dan memerlukan energi hanya sekitar 50 kkal/mol. Begitu hidrogen hilang, terbentuk intermediat radikal pentadienil antara C9 dan C12 dari asam linoleat. Radikal pentadienil memberikan campuran yang sama dari radikal C9 dan C13 diena terkonjugasi dan menghasilkan hidroperoksida posisi C9 dan C13 diena terkonjugasi dari reaksi dengan oksigen triplet (Min dan Boff, 2002).

KESIMPULAN

Fotooksidasi melibatkan proses non-radikal bebas dengan bantuan cahaya dan sensitiser. Dengan keberadaan sensitiser, sebuah ikatan ganda berinteraksi dengan oksigen singlet yang dihasilkan dari aktivasi oksigen triplet oleh cahaya. Oksigen singlet merupakan elektrofil

alam yang dapat menyerang molekul yang mempunyai densitas elektron tinggi seperti asam lemak tak jenuh. Oksigen singlet ini mampu berikatan kovalen langsung dengan asam lemak tidak jenuh membentuk hidroperoksida lemak melalui mekanisme non-radikal. Laju reaksi yang disebabkan oksidasi oksigen singlet jauh lebih besar dibandingkan oksidasi oksigen triplet. Hal ini ditunjukkan dengan fotooksidasi oksidasi oksigen singlet terhadap asam oleat yang berlangsung 30.000 kali lebih cepat dibandingkan oksigen triplet, sedangkan untuk asam linoleat dan linolenat bisa berlangsung 1000-1500 kali lebih.

DAFTAR PUSTAKA

- Bilgi, S. dan C. Demir. 2005. Identification of Photooxidation Degradation Product of C.I. Reactive Orange 16 Dye by Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Dyes and Pigment*. 66: 69-76.
- DeRosa, M.C dan R.J. Crutchley, 2002. Photosensitized Singlet Oxygen and its Applications. *Coordination Chemistry Reviews*. 234: 351-371.

- Footo C.S. dan R.W. Denny. 1968. Chemistry of Singlet Oxygen Quenching by β -Carotene. *J. Am. Chem. Soc.* 90: 6232-6238.
- Footo, C.S., T.T. Fujimoto dan Y.C. Chang. 1970. Chemistry of Singlet Oxygen. XV. Irrelevance of Azide Trapping to Mechanism of the Ene Reaction. *Tetrahedron Letters*. 1: 45-48.
- Frankel, E.N. 1987. Secondary Products of Lipid Oxidation. *Chemistry and Physics of Lipids*. 44: 73-85
- Girrotti, A.W. 1998. Lipid Hydroperoxide Generation, Turnover, and Effector Action in Biological Systems. *J. Lip. Res.* 39:1529-1542.
- Gutierrez, M.I. dan N.A. Garcia. 1998. Dark and Photoinduced Interactions Between Xanthene Dyes and Quinones. *Dyes and Pigment*. 38: 195-209.
- King, J.M. dan D.B. Min. 2002. Riboflavin-Photosensitized Singlet Oxygen Oxidation Product of Vitamin D₂. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 79: 983-987.
- Kochevar, I.E. dan R.W. Redmond. 2000. Photosensitized Production of Singlet. *Methods in Enzymology*. 319: 20-28.
- Korycka-Dahl, M.B. dan T. Richardson. 1978. Activated Oxygen Species and Oxidation of Food Constituents. *Crit. Rev. Food Sci. Nurt.* 10: 209-240.
- Krinsky, N. I. 1977. Singlet Oxygen In Biological Systems. *Trends Biochem Sci.* 2: 35-38.
- Lee, J.H. 2002. Photooxidation and Photosensitized Oxidation of Linoleic Acid, Milk, and Lard. *Dissertation*, The Ohio State University.
- Lledias, F. dan W. Hansberg. 2000. Catalase Modification as a Marker for Singlet Oxygen. *Methods in Enzymology*. 319: 110-119.
- Min, D.B. dan J.M. Boff. 2002. Chemistry and Reaction of Singlet Oxygen in Foods. *Food Science and Food Safety*. 1: 58-72.
- Pan, X., H. Ushio dan T. Ohshima. 2005. Effects of Molecular Configurations of Food Colorants on their Efficacies as Photosensitizers in Lipid Oxidation. *Food Chemistry*. 92:37-44.
- Rawls, H.R. dan P.J. Van Santen. 1970. Possible Role of Singlet Oxidation in the Initiation of Fatty Acid Autoxidation. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 47: 121-125.
- Stracke, F., Ma. Heupel dan E. Thiel. 1999. Singlet Molekular Oxygen Photosensitized by Rhodamine Dyes: Corelation with Photophysical Properties of the Sensitizers. *J. Photochem and Photobiol A: Chemistry*. 126: 51-58.
- Yang, W.T. dan D.B. Min. 1994. Chemistry of Singlet Oxygen Oxidation of Foods. In: C.T. Ho and T.G. Hartmand (eds.). *Lipids in Food Flavors*. Washington DC: American Chemical Society.