

PENGARUH KOMPOSISI LAPISAN PADA PERMUKAAN GLOBULA MINYAK EMULSI SEBELUM PENGERINGAN SEMPROT TERHADAP SIFAT-SIFAT MIKROKAPSUL TRIGLISERIDA KAYA ASAM LEMAK ω -3

[The Effect of the Composition of Adsorbed Layer at Globule Interface of ω -3 Fatty Acids Enriched Triglyceride Prior to Spray Drying on its Microcapsule Properties]

Teti Estiasih¹⁾, Moch. Adnan²⁾, Tranggono²⁾, dan Suparmo²⁾

¹⁾ Staf Pengajar Jurusan THP-FTP – Universitas Brawijaya

²⁾ Staf Pengajar Jurusan TPHP-FTP-UGM

Diterima 24 Desember 2004 / Disetujui 6 Juli 2005

ABSTRACT

Emulsification is the critical factor in microencapsulation by spray drying method. Sodium caseinate is a protein with good emulsifying properties. The properties could be improved by phospholipids addition in the emulsification. Phospholipids addition which stabilized oil globule might change the composition of adsorbed layer.

This research was conducted to analyze the changes in composition at oil globule interface by analyzing emulsion systems of triglyceride enriched by ω -3 fatty acids at 5% (w/v) stabilized by sodium caseinate (10% w/v) and addition of phospholipids at 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; and 2,5% (w/v). The changes in composition of adsorbed layer could be determined from the changes in phospholipids and adsorbed protein concentrations at oil globule interface. Analyses were done to measure the possibility of casein-phospholipids complex, phospholipids and protein adsorption concentration at interface, and adsorbed protein.

The increase of phospholipids concentration in the emulsions stabilized by sodium caseinate changed the composition of adsorbed layer at interface. There was phospholipids increase and adsorbed protein decrease at oil globule interface. These changes were caused by casein-phospholipids complex which that decreased surface activity and displacement protein by phospholipids that was adsorbed at oil globule interface.

Changes of composition of casein-phospholipids at oil globule prior to microcapsulation process caused changes in the properties of microcapsule produced. The increasing phospholipids and decreasing casein concentrations at oil globule interface decreased the quality of the microcapsule, including decreasing in microencapsulation efficiency, in oxidative stability, and decreasing in EPA+DHA content.

Key words : Emulsification, microencapsulation, adsorbed layer, surface activity, displacement

PENDAHULUAN

Asam eikosapentaenoat (C20:5 ω -3, EPA= *Eicosapentaenoic Acid*) dan asam do-kosaheksaenoat (C22:6 ω -3, DHA= *Docosahexaenoic Acid*) merupakan asam lemak ω -3 yang penting bagi kesehatan. Walaupun tubuh dapat mensintesis kedua jenis asam lemak tersebut dari asam linolenat, sintesis dilakukan secara lambat sehingga diperlukan asupan dari makanan.

Minyak yang mengandung asam lemak ω -3 dengan konsentrasi tinggi rentan terhadap oksidasi. Mikroenkapsulasi merupakan salah satu alternatif untuk memperbaiki stabilitas oksidasi trigliserida kaya asam lemak ω -3 (Garcia, 1998; Shahidi, 2002).

Sifat-sifat emulsi sebelum pengeringan semprot dapat ditingkatkan dengan me-nambahkan pengemulsi dengan berat molekul rendah (surfaktan). Surfaktan yang biasa digunakan dalam makanan adalah fosfolipida yang

disukai karena bersifat alami. Fosfolipida dari kuning telur telah diketahui mempunyai efek sinergis terhadap sifat-sifat emulsifikasi protein (Nakamura et al., 1988; Fang dan Dalglish, 1996a; Corredig dan Dalglish, 1998).

Pada sistem emulsi yang mengandung protein dan surfaktan, terbentuk hubungan antara protein dan surfaktan yang perilakunya tergantung dari aktivitas permukaan protein dan surfaktan. Hubungan tersebut dapat berupa adsorpsi kompetitif, proses pergantian, dan interaksi antara protein dan surfaktan.

Pada adsorpsi kompetitif, protein dan surfaktan berkompetisi untuk menempati antar permukaan, dimana yang mempunyai aktivitas permukaan paling tinggi atau molekulnya paling banyak akan mendominasi, dan tergantung dari rasio antara surfaktan dan protein dalam larutan. Pada proses pergantian, karena aktivitas permukaan surfaktan lebih tinggi, ia akan mengganti protein dari antar permukaan (Nylander dan Ericsson,

1997). Protein dan surfaktan dapat berinteraksi dalam larutan membentuk kompleks protein-surfaktan yang mempunyai sifat-sifat yang berbeda dengan protein murni dengan aktivitas permukaan meningkat atau menurun, atau menyebabkan penataan yang lebih efisien pada antar permukaan (Bos et al., 1997).

Pada penelitian ini akan diteliti pembuatan mikrokapsul trigliserida kaya asam lemak ω -3 sebagai penyedia EPA+DHA yang dapat diformulasikan pada bahan pangan lain. Enkapsulan yang digunakan adalah natrium kaseinat yang mempunyai kemampuan emulsifikasi yang lebih baik dari gelatin ikan (Euston dan Hirst, 2000), sehingga diharapkan dihasilkan mikrokapsul yang lebih baik dari mikrokapsul asam lemak ω -3 dengan enkapsulan gelatin ikan yang telah diproduksi dan digunakan secara komersial.

Pada penelitian ini akan dikaji perubahan komposisi lapisan yang teradsorpsi pada permukaan globula minyak dalam emulsi dengan cara menganalisis hubungan antara natrium kaseinat dan fosfolipida kuning telur dalam sistem emulsi. Perubahan komposisi lapisan yang teradsorpsi tersebut kemungkinan dapat menjelaskan perubahan sifat-sifat mikrokapsul yang dihasilkan dari sistem emulsi tersebut.

Manfaat yang diharapkan dari penelitian ini adalah diketahui keefektifan penambahan fosfolipida pada proses mikroenkapsulasi metode pengeringan semprot dengan enkapsulan natrium kaseinat.

METODOLOGI

Bahan dan alat

Bahan baku yang digunakan untuk pembuatan emulsi dan mikrokapsul adalah natrium kaseinat teknis (Sigma Co.), fosfolipida yang diekstrak dari kuning telur dengan metode Schneider (1989), dan trigliserida kaya asam lemak ω -3 yang dibuat dari minyak hasil samping pengalengan ikan lemuru (*Sardinella longiceps*) yang diambil dari Muncar-Banyuwangi. Trigliserida kaya asam lemak ω -3 dibuat dengan metode Moffat et al., (1993) yang dimodifikasi.

Bahan-bahan kimia yang digunakan adalah standar asam lemak, standar α , β , κ kasein, standar fosfolipida (fosfatidilkolin, fosfatidiletanolamin, fosfatidilinositol), glisin, akrilamida, bis akrilamida, tris, TEMED, amonium persulfat (Sigma Co.), aseton, etanol, NaOH (teknis), kloroform, petroleum eter, fenoltalein, H_2SO_4 , asam borat, metanol, KOH, benzena, SDS, merkaptotetanol, KCl, biru komasi, HCl, silika gel G60, etanol (semua untuk analisis, dari Merck), gas hidrogen dan nitrogen (PT Aneka Gas, Yogyakarta), dan es kering (PT Fujigas, Surabaya).

Peralatan yang digunakan adalah kromatografi gas (GC-14B, Shimadzu), integrator (Chromatopac C-RGA, Shimadzu), neraca analitik (HR-300, AND), alat-alat gelas, freezer, pengering semprot (Armfield SD04), densitoscan process visu-24 (Helena), alat rancimat (Metrohm), spektrofotometer (uv-1201v, Shimadzu), pengering beku (Modulyo), sentrifusa (T51-1, MLW), ultrasentrifusa (Beckman) di Laboratorium Kimia dan Biokimia Pangan – PAU Pangan dan Gizi – UGM, homogenizer (Altech) di Laboratorium Rekayasa Pangan – Jurusan TPHP – UGM, dan TLC scanner (TLC Scanner 3, Camag) di Laboratorium Kimia – Jurusan Kimia – UGM.

Pelaksanaan penelitian

Pembuatan dan analisis emulsi

Emulsi dibuat dengan cara mencampurkan larutan natrium kaseinat dan trigliserida kaya asam lemak ω -3. Fosfolipida ditambahkan pada berbagai taraf konsentrasi, sehingga campuran yang dihasilkan mempunyai komposisi natrium kaseinat 10% (b/v), trigliserida kaya asam lemak ω -3 5% (b/v) dan fosfolipida bervariasi tergantung perlakuan yaitu 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; dan 2,5% (b/v). Campuran dihomogenisasi pada tekanan 2500 psi selama 15 menit.

Emulsi yang dihasilkan dianalisis meliputi analisis kemungkinan pembentukan kompleks kasein-fosfolipida dengan *Polyacrylamide Gel Electrophoresis* (PAGE), ekstraksi fosfolipida dari fase krim (Courthaudon et al., 1991), konsentrasi fosfolipida dalam fase krim dengan kromatografi lapis tipis (Nzai dan Proctor, 1998), dan protein teradsorpsi (Euston et al., 1995).

Untuk menganalisis semuanya, globula-globula minyak dalam emulsi dipisahkan dari fase kontinyu dengan ultrasentrifugasi pada kecepatan 60.000 X g selama 30 menit. Globula-globula minyak dalam emulsi akan terpisah pada bagian atas tabung membentuk fase krim (Euston et al., 1995). Analisis konsentrasi fosfolipida pada fase krim dan protein teradsorpsi dilakukan untuk menganalisis kemungkinan proses pergantian protein oleh fosfolipida yang teradsorpsi pada permukaan globula minyak.

Pembuatan dan analisis mikrokapsul

Berbagai sistem emulsi tersebut diatas dibuat mikrokapsul dengan cara dikeringkan dengan pengeringan semprot dengan suhu pemasukan 120°C dan suhu pengeluaran 70°C. Sifat-sifat mikrokapsul yang dianalisis meliputi efisiensi mikroenkapsulasi (Young et al., 1993ab), proporsi minyak pada permukaan mikrokapsul (Young et al., 1993ab), stabilitas oksidasi dengan metode oksigen aktif (AOCS, 1989), bilangan peroksida metode Hills dan Thiels yang dimodifikasi oleh Chapman dan Mackay (cit Adnan, 1980), dan kadar EPA+DHA dengan kromatografi

gas (metilasi dengan metode Christopherson dan Glass, 1969).

Analisis statistik

Variabel yang diteliti pada pembuatan emulsi dan mikrokapsul adalah konsentrasi penambahan fosfolipida seperti telah dijelaskan di atas.

Rancangan percobaan yang digunakan pada penelitian ini adalah rancangan acak lengkap dua kali ulangan. Jika perlakuan berbeda nyata, dilakukan uji lanjut dengan DMRT (*Duncan Multiple Range Test*). Jika diperlukan dilakukan uji korelasi linear antar parameter-parameter yang dianalisis.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Perubahan komposisi lapisan dalam globula minyak emulsi

Emulsi yang dihasilkan adalah sistem emulsi trigliserida kaya asam lemak ω -3 yang distabilisasi natrium kaseinat dan ditambah fosfolipida dalam berbagai konsentrasi. Sistem emulsi dikarakterisasi untuk mengetahui hubungan antara natrium kaseinat dan fosfolipida dalam emulsi, apakah terjadi pembentukan kompleks kasein-fosfolipida yang dapat meningkatkan atau menurunkan aktivitas permukaan. Juga dianalisis apakah terjadi proses pergantian kasein oleh fosfolipida dalam proses adsorpsi pada permukaan globula minyak. Hubungan kasein-fosfolipida tersebut dapat menggambarkan perubahan komposisi lapisan yang teradsorpsi pada permukaan globula minyak.

Konsentrasi fosfolipida yang ditambahkan didasarkan pada pertimbangan bahwa pada rasio molar (R) fosfolipida terhadap natrium kaseinat yang rendah ($R < 10$), fosfolipida dapat meningkatkan stabilitas emulsi yang distabilisasi natrium kaseinat (Fang dan Dagleish, 1996a). Berat molekul natrium kaseinat adalah 23.000 Da (Euston et al., 1995) dan fosfatidilkolin kuning telur sebagai komponen fosfolipida kuning telur terbanyak adalah 716 Da (Dickinson dan Yamamoto, 1996), sehingga penambahan fosfolipida 0-2,5% menghasilkan R sebesar 0-8.

Analisis kemungkinan pembentukan kompleks kasein-fosfolipida

Analisis kemungkinan pembentukan kompleks kasein-fosfolipida dilakukan pada fase kontinyu karena diduga kompleks yang terbentuk mempunyai aktivitas permukaan yang menurun sehingga tidak teradsorpsi pada permukaan globula minyak dan larut pada fase kontinyu. Menurut Fang dan Dagleish (1996b), diduga terjadi reaksi spesifik antara dioleilfosfatidilkolin dengan kasein β yang

membentuk kompleks yang lebih hidrofilik dan mempunyai aktivitas permukaan yang menurun.

Protein kasein terdiri dari kasein α , β , dan κ (Robson dan Dagleish, 1987). Analisis dengan PAGE menunjukkan terdapatnya pita-pita yang biasa ditemukan dalam kasein yaitu pita kasein α , β , dan κ ; dan terdapat pita baru dengan jarak migrasi yang lebih pendek dari pita-pita α , β , dan κ kasein. Pita tersebut kemungkinan merupakan kompleks kasein-fosfolipida. Jarak migrasi yang lebih pendek dari kasein α , β , dan κ kemungkinan disebabkan berat molekul kompleks tersebut lebih besar dari ketiga berat molekul jenis kasein. Disamping itu netralisasi muatan kasein oleh fosfolipida sehingga pergerakan kompleks tersebut lebih lambat dari pergerakan masing-masing jenis kasein. Menurut Bos et al., (1997), interaksi elektrostatis terjadi antara protein-fosfolipida pada permukaan globula lemak.

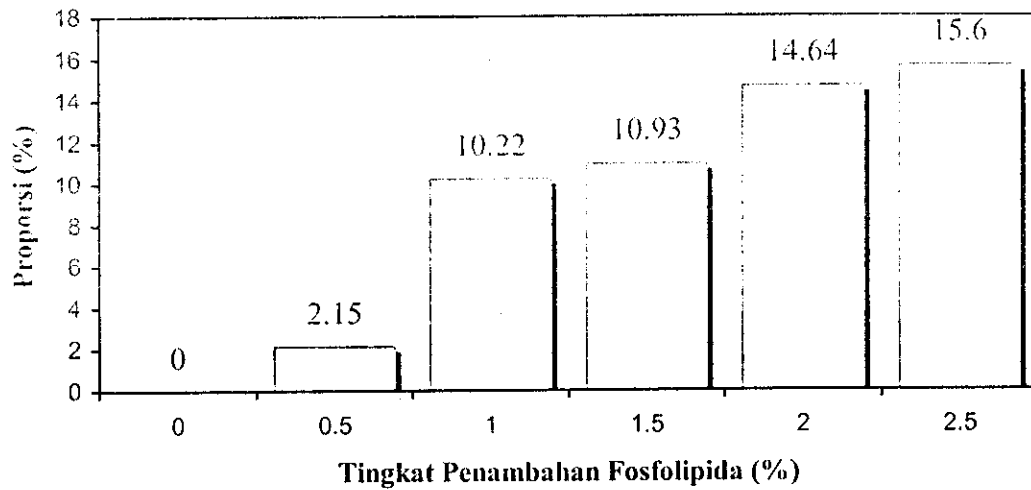
Kuantifikasi kompleks kasein-fosfolipida dilakukan dengan alat *densitoscan*. Proporsi kompleks kasein-fosfolipida merupakan persentase luas puncak kompleks tersebut terhadap luas semua puncak yang muncul pada elektroforegram. Proporsi kompleks kasein-fosfolipida pada fase kontinyu semakin meningkat dengan bertambahnya konsentrasi fosfolipida dalam emulsi (Gambar 1).

Peningkatan konsentrasi fosfolipida dalam sistem emulsi menyebabkan peningkatan proporsi kasein yang membentuk kompleks dengan fosfolipida. Pembentukan kompleks yang meningkat tajam pada penambahan fosfolipida 1,0% menunjukkan bahwa pada konsentrasi ini fosfolipida cukup tersedia untuk membentuk kompleks.

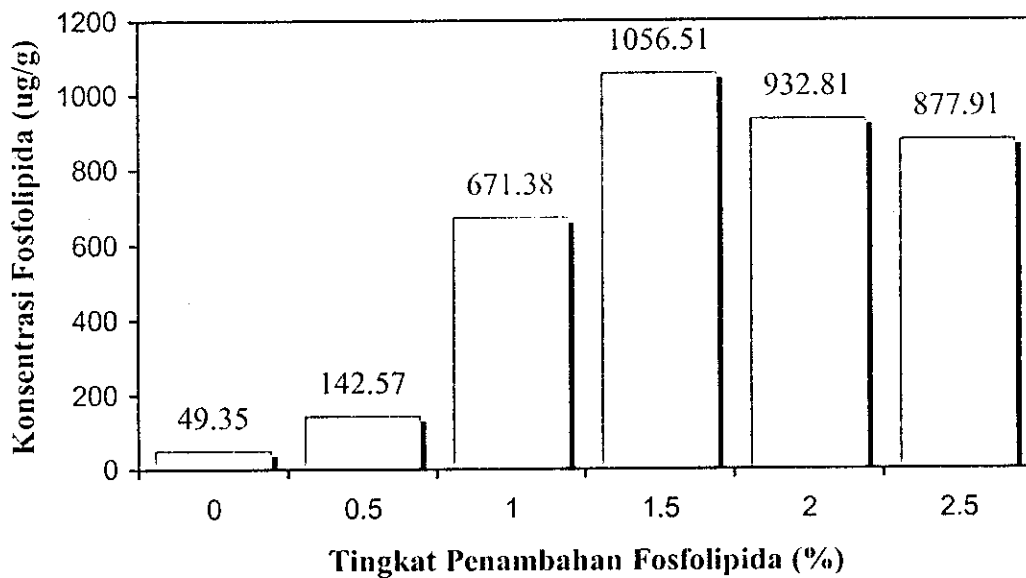
Analisis kemungkinan proses pergantian kasein oleh fosfolipida

Analisis kemungkinan proses pergantian kasein oleh fosfolipida dari permukaan globula minyak dapat diketahui dari perubahan konsentrasi fosfolipida dan kasein yang teradsorpsi pada permukaan globula minyak. Perubahan konsentrasi fosfolipida yang teradsorpsi pada permukaan globula minyak dapat diketahui dari perubahan konsentrasi fosfolipida pada fase krim, karena fase krim merupakan kumpulan globula minyak yang dipisahkan dari fase kontinyu dengan ultrasentrifugasi. Konsentrasi kasein yang teradsorpsi pada permukaan globula minyak ditunjukkan oleh protein teradsorpsi, yaitu massa protein yang teradsorpsi pada permukaan globula minyak per volume emulsi (mg/ml).

Peningkatan konsentrasi fosfolipida dalam sistem emulsi menyebabkan peningkatan konsentrasi fosfolipida pada fase krim sampai penambahan fosfolipida 1,5% (Gambar 2). Penambahan fosfolipida dalam emulsi lebih dari 1,5% menyebabkan konsentrasi fosfolipida fase krim yang secara statistik tidak berubah.



Gambar 1. Proporsi kasein yang membentuk kompleks dengan fosfolipida sebagai akibat penambahan fosfolipida pada saat emulsifikasi



Gambar 2. Konsentrasi fosfolipida pada fase krim sebagai akibat penambahan fosfolipida pada saat emulsifikasi

Perubahan konsentrasi fosfolipida pada fase krim selain disebabkan oleh pem-bentukan kompleks kasein-fosfolipida dengan aktivitas permukaan menurun juga kemungkinan disebabkan oleh fosfolipida menggantikan kasein untuk teradsorpsi pada permukaan globula minyak. Kemungkinan proses pergantian tersebut dapat diketahui dengan menganalisis perubahan protein teradsorpsi.

Peningkatan konsentrasi fosfolipida dalam sistem emulsi menyebabkan penurunan protein teradsorpsi (Gambar 3). Fosfolipida mendesorpsi protein yang teradsorpsi pada permukaan globula minyak melalui pembentukan kompleks kasein-fosfolipida yang larut pada fase kontinyu dan terjadi pergantian kasein oleh fosfolipida melalui proses adsorpsi selektif. Proses pergantian tersebut kemungkinan disebabkan aktivitas permukaan fosfolipida lebih tinggi dibandingkan natrium kaseinat, sehingga fosfolipida mempunyai preferensi untuk teradsorpsi. Menurut McClements (1999) molekul surfaktan mempunyai afinitas terhadap antar permukaan yang lebih tinggi dibandingkan afinitas protein dan cenderung untuk menggantikan protein dari antar permukaan.

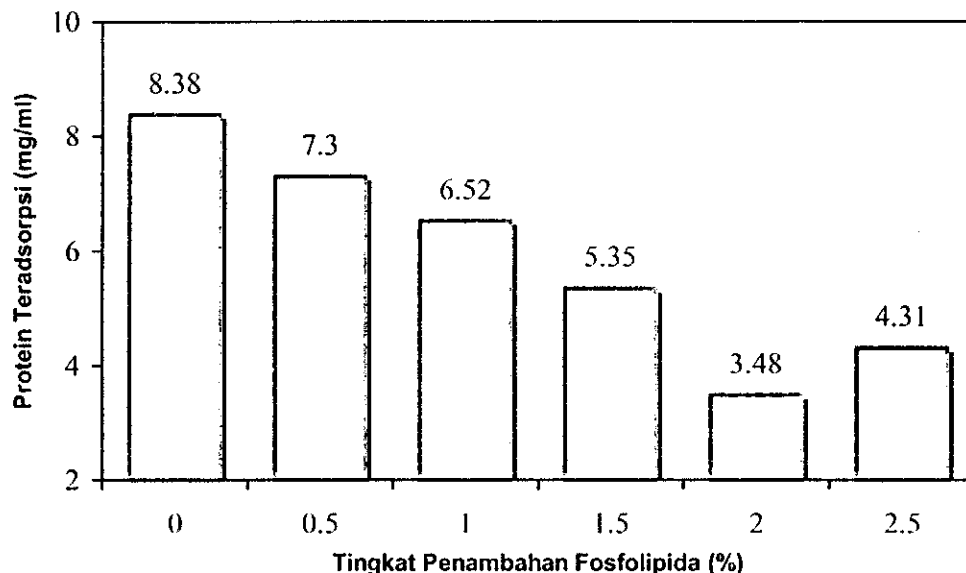
Bila dibandingkan dengan konsentrasi protein yang teradsorpsi (mg protein/g fase krim), konsentrasi protein pada fase krim tetap lebih tinggi dibandingkan konsentrasi fosfolipida pada fase krim, walaupun pada konsentrasi fosfolipida fase krim yang tertinggi. Keadaan ini menunjukkan bahwa natrium kaseinat tetap mendominasi antar permukaan.

Dari penelitian ini dapat disimpulkan bahwa penambahan fosfolipida pada sistem emulsi yang distabilisasi natrium kaseinat menyebabkan perubahan komposisi lapisan yang teradsorpsi pada permukaan globula minyak yaitu peningkatan fosfolipida dan penurunan kasein. Perubahan tersebut disebabkan oleh pembentukan kompleks kasein-fosfolipida dan proses pergantian kasein oleh fosfolipida yang teradsorpsi pada permukaan globula minyak. Implikasi perubahan komposisi lapisan pada permukaan globula minyak emulsi terhadap sifat-sifat mikrokapsul yang dihasilkan dari sistem emulsi tersebut akan dibahas berikut ini.

Perubahan sifat-sifat mikrokapsul

Efisiensi mikroenkapsulasi

Efisiensi mikroenkapsulasi merupakan metode untuk menunjukkan efektifitas mikroenkapsulasi. Pada penelitian ini efisiensi mikroenkapsulasi dianalisis berdasarkan metode Young et al., (1993ab), yaitu pengukuran persentase minyak yang tidak terekstrak dari mikrokapsul setelah diekstrak selama 15 menit dengan menggunakan pelarut lemak. Proporsi bahan isian yang dapat diekstrak terhadap total jumlah bahan isian menunjukkan proporsi bahan isian yang ada pada permukaan mikrokapsul (tidak terkapsulkan) dan proporsi bahan isian yang sebenarnya terkapsulkan tetapi mengalami proses pelepasan selama proses ekstraksi (Young et al., 1993ab).



Gambar 3. Protein teradsorpsi emulsi trigliserida kaya asam lemak ω -3 yang distabilisasi natrium kaseinat sebagai akibat penambahan fosfolipida

Efisiensi mikroenkapsulasi pada mikrokapsul tanpa penambahan fosfolipida adalah yang tertinggi, yaitu sebesar 74,68%. Efisiensi minyak kedelai dengan enkapsulasi protein whey adalah 59% (Hogan et al., 2001). Tingginya minyak pada permukaan mikrokapsul pada penelitian ini diduga karena bahan isian yang digunakan adalah minyak ikan yang mempunyai titik leleh sangat rendah dan selalu bersifat cair pada suhu ruang.

Pada konsentrasi fosfolipida 0,5%, desorpsi protein dari permukaan globula minyak hanya sedikit terjadi, karena jumlah fosfolipida terlalu rendah untuk menyebabkan desorpsi yang tinggi. Keadaan ini menyebabkan protein pada permukaan globula minyak masih mampu untuk mencegah minyak keluar menuju permukaan mikrokapsul.

Pada konsentrasi fosfolipida 1,5%, proses desorpsi protein meningkat, tetapi peningkatan proses desorpsi ini tidak menyebabkan penurunan efisiensi mikroenkapsulasi (Gambar 4). Pada konsentrasi fosfolipida ini walaupun terjadi penurunan protein teradsorpsi yang lebih besar dibandingkan dengan yang terjadi pada konsentrasi fosfolipida 1,0%, jumlah fosfolipida yang ditambahkan kemungkinan besar cukup untuk menutup permukaan globula minyak yang ditinggalkan oleh protein. Adanya fosfolipida dan protein pada permukaan globula minyak menyebabkan minyak terhalang untuk keluar menuju permukaan mikrokapsul, sehingga efisiensi mikroenkapsulasi meningkat. Menurut Corredig dan Dalgleish (1998), efek sinergis protein dan fosfolipida terlihat dari adsorpsi fosfolipida di celah celah pada antar permukaan yang terbentuk karena ketidakcukupan protein.

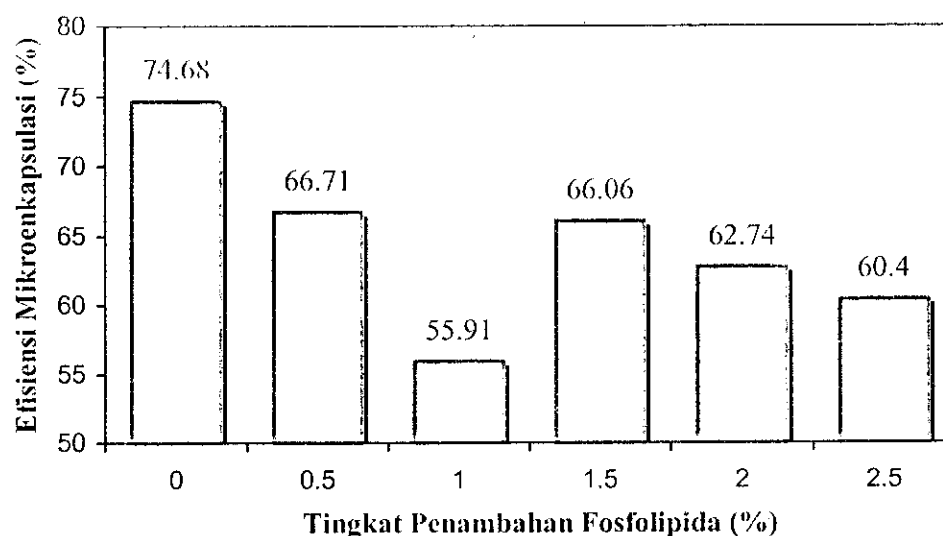
Peningkatan konsentrasi fosfolipida menjadi 2,0 dan 2,5% menyebabkan penurunan efisiensi mikroenkapsulasi yang sangat nyata. Penurunan jumlah

protein dan peningkatan jumlah fosfolipida pada permukaan globula minyak yang tinggi menyebabkan permukaan globula minyak yang tertutup oleh fosfolipida meningkat. Protein dan fosfolipida mempunyai struktur molekul yang berbeda. Menurut McClements (1999), biopolimer amfifilik seperti protein, cenderung mempunyai energi adsorpsi yang lebih tinggi dibandingkan molekul kecil surfaktan, sehingga adsorpsi bersifat lebih efisien. Molekul tunggal surfaktan mengalami perubahan keadaan teradsorpsi dan terdesorpsi yang lebih cepat. Perbedaan sifat antara protein dan fosfolipida ini kemungkinan menyebabkan perbedaan integritas dinding mikrokapsul sehingga minyak lebih mudah keluar menuju permukaan mikrokapsul jika sebagian besar globula minyak distabilisasi oleh fosfolipida.

Stabilitas oksidasi

Metode analisis stabilitas oksidasi mikrokapsul pada penelitian ini adalah metode oksigen aktif (*active oxygen method*) yang merupakan metode akselerasi. Pada metode akselerasi, proses oksidasi sampel dipercepat dengan pemanasan dan/atau aerasi ke dalam sampel.

Stabilitas oksidasi trigliserida kaya asam lemak ω -3 yang dijadikan bahan baku mikrokapsul adalah 166 menit atau 2,77 jam. Trigliserida kaya asam lemak ω -3 ini mengandung EPA+DHA 35,97%. Stabilitas oksidasi mikrokapsul tanpa penambahan fosfolipida adalah 420 jam yang menunjukkan stabilitas oksidasi yang tinggi, walaupun mikrokapsul ini mengandung trigliserida kaya asam lemak ω -3 yang rentan terhadap oksidasi. Proses mikroenkapsulasi berhasil meningkatkan stabilitas oksidasi trigliserida kaya asam lemak ω -3 sebesar 151 kali.



Gambar 4. Efisiensi mikroenkapsulasi sebagai akibat penambahan fosfolipida pada saat emulsifikasi

Penambahan fosfolipida menurunkan stabilitas mikrokapsul terhadap oksidasi (Gambar 5). Bila dihubungkan dengan efisiensi mikroenkapsulasi, penambahan fosfolipida juga menurunkan efisiensi mikroenkapsulasi. Hubungan antara stabilitas oksidasi mikrokapsul dengan efisiensi mikroenkapsulasi yang berarti ($\alpha=0,05$) dengan koefisien korelasi $r=0,89$. Efisiensi mikroenkapsulasi dan daya simpan mikrokapsul tergantung pada kemampuan lemak untuk diekstrak dan hal ini mempengaruhi kerentanan terhadap oksidasi (Pauletti dan Amestoy, 1999).

Penurunan efisiensi mikroenkapsulasi disebabkan oleh peningkatan proporsi minyak pada permukaan mikrokapsul. Proses oksidasi kemungkinan dimulai dari minyak yang ada pada permukaan mikrokapsul, karena minyak ini tidak terlindungi dari kontak dengan oksigen. Hubungan antara stabilitas oksidasi dengan proporsi minyak pada permukaan mikrokapsul menunjukkan adanya korelasi linear yang berarti ($\alpha=0,05$) dengan $r=0,89$.

Peningkatan proporsi minyak pada permukaan mikrokapsul disebabkan oleh fosfolipida yang menggantikan kasein untuk teradsorpsi pada permukaan globula minyak yang kurang mampu menahan minyak untuk tetap berada pada bagian dalam mikrokapsul. Berbeda dengan protein yang merupakan biopolimer fleksibel, fosfolipida merupakan surfaktan dalam bentuk molekul tunggal, sehingga kurang mampu untuk menahan minyak keluar menuju permukaan mikrokapsul. Integritas dinding mikrokapsul yang disalut oleh natrium kaseinat kemungkinan berbeda dengan dinding mikrokapsul yang disalut oleh fosfolipida.

Penurunan stabilitas oksidasi mikrokapsul karena penambahan fosfolipida 0,5% disebabkan oleh proses

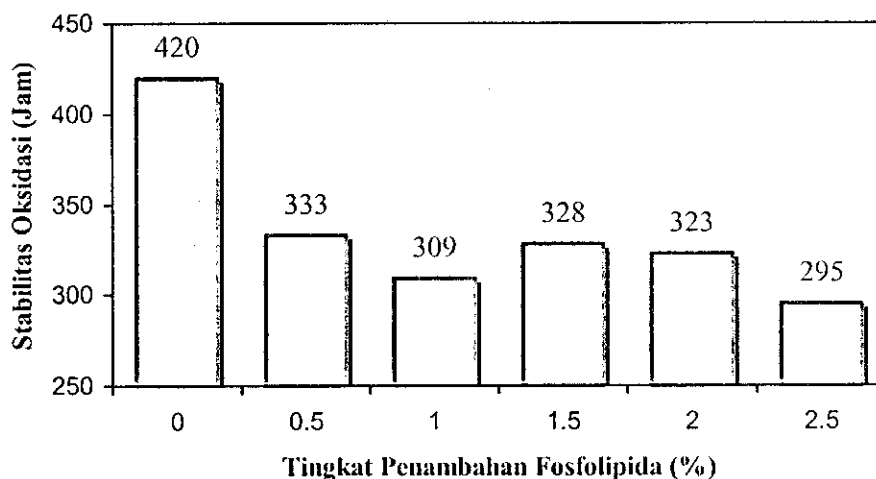
pergantian kasein oleh fosfolipida untuk teradsorpsi pada permukaan globula minyak. Fosfolipida yang ditambahkan tidak cukup untuk menggantikan natrium kaseinat yang terdesorpsi, sehingga sebagian permukaan globula minyak tidak disalut baik oleh kasein maupun fosfolipida. Keadaan ini menyebabkan peningkatan proporsi minyak pada permukaan mikrokapsul (Gambar 6) sehingga menurunkan stabilitas oksidasi mikrokapsul.

Penambahan fosfolipida lebih lanjut tidak menyebabkan perubahan stabilitas oksidasi mikrokapsul. Proses pergantian kasein oleh fosfolipida untuk teradsorpsi pada permukaan globula minyak menyebabkan sebagian globula minyak disalut oleh fosfolipida. Walaupun tidak seefektif kasein, fosfolipida mampu menahan minyak dari proses pelepasan menuju permukaan sehingga stabilitas oksidasi tidak berubah.

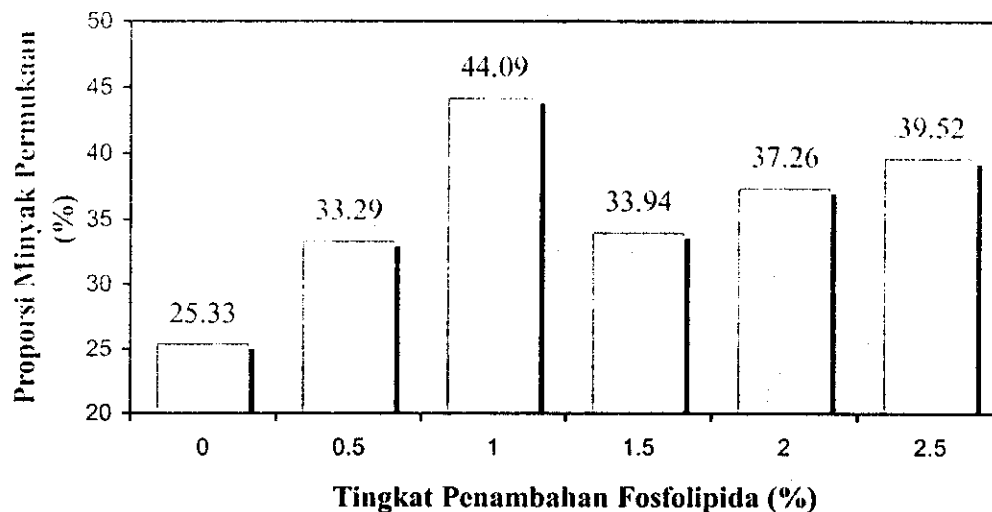
Tingkat oksidasi

Tingkat oksidasi mikrokapsul pada penelitian ini diukur dengan bilangan peroksida yang dinyatakan dalam meq/kg mikrokapsul. Bilangan peroksida dijadikan parameter tingkat oksidasi karena parameter ini biasa digunakan untuk standar minyak ikan untuk makanan (*food-grade fish oil*) (Bimbo, 1998).

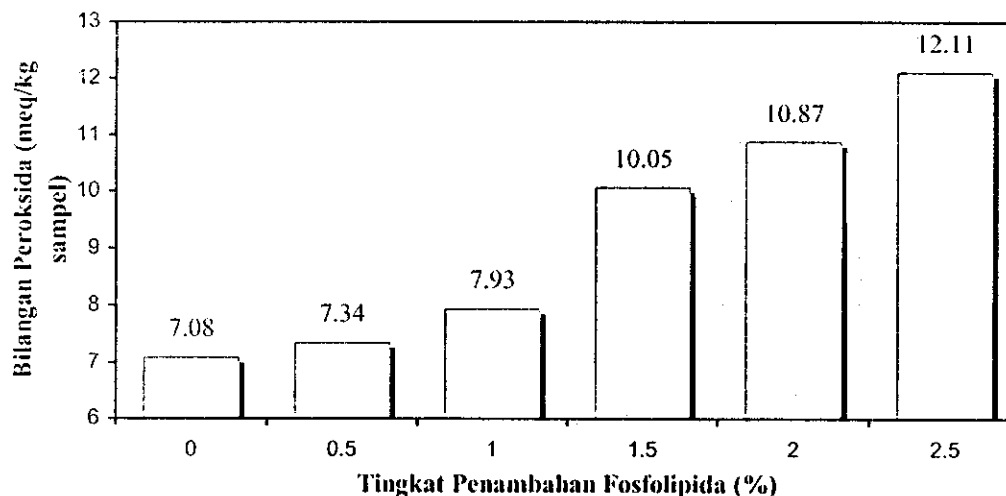
Penambahan fosfolipida menyebabkan peningkatan tingkat oksidasi mikrokapsul. Mikrokapsul yang tidak ditambah fosfolipida menunjukkan tingkat oksidasi terendah (Gambar 7). Penambahan fosfolipida pada konsentrasi 0,5 dan 1,0% tidak menyebabkan peningkatan tingkat oksidasi. Penambahan fosfolipida lebih dari 1,0% menyebabkan peningkatan tingkat oksidasi mikrokapsul yang sangat nyata.



Gambar 5. Stabilitas oksidasi mikrokapsul sebagai akibat penambahan fosfolipida pada saat emulsifikasi



Gambar 6. Proporsi minyak pada permukaan mikrokapsul sebagai akibat penambahan fosfolipida pada saat emulsifikasi



Gambar 7. Tingkat oksidasi mikrokapsul sebagai akibat penambahan fosfolipida pada saat emulsifikasi

Peningkatan tingkat oksidasi dengan bertambahnya konsentrasi fosfolipida yang ditambahkan pada saat emulsifikasi, disebabkan oleh semakin rendahnya protein yang teradsorpsi pada permukaan globula minyak. Hasil analisis regresi linear menunjukkan korelasi antara protein teradsorpsi dan tingkat oksidasi mikrokapsul yang sangat berarti ($\alpha=0,01$) dengan koefisien korelasi $r=-0,93$.

Menurut Magdassi dan Vinetsky (1996), adsorpsi molekul protein pada permukaan minyak-air dapat mempengaruhi emulsifikasi fase minyak dan keadaan dinding mikrokapsul. Penambahan fosfolipida menyebabkan protein teradsorpsi menurun, yang disebabkan oleh pembentukan kompleks kasein-fosfolipida

dan fosfolipida menggantikan protein yang teradsorpsi pada permukaan globula minyak. Pergantian ini menyebabkan sebagian globula minyak tidak tersalut oleh protein tetapi ditutupi oleh fosfolipida.

Menurut Rosenberg et al., (1985), porositas dan tingkat integritas mikrokapsul berhubungan dengan tingkat proteksi terhadap bahan isian. Diduga adanya fosfolipida pada dinding mikrokapsul menyebabkan dinding mikrokapsul tidak kompak dan integritasnya menurun, sehingga mikrokapsul lebih peka terhadap oksidasi. Berbeda dengan molekul protein yang merupakan biopolimer polipeptida, fosfolipida adalah molekul tunggal yang berukuran jauh lebih kecil dibandingkan molekul protein. Menurut Lin et al., (1995), struktur dinding

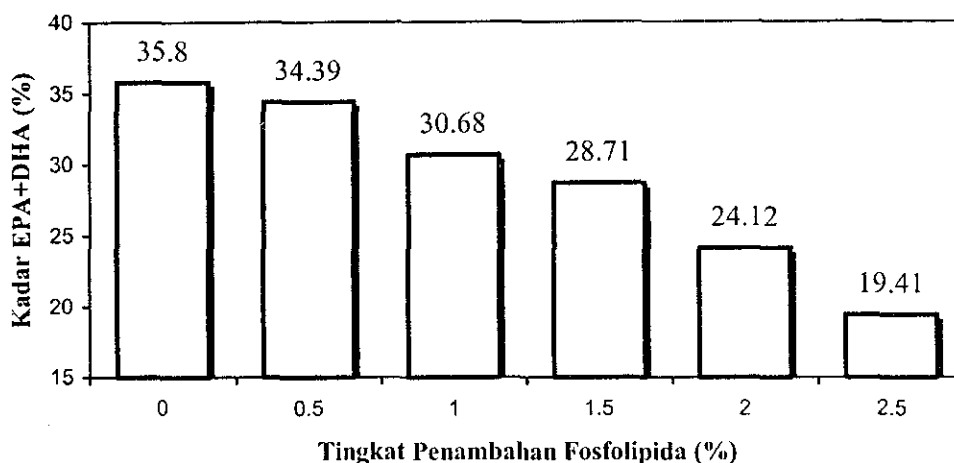
mikrokapsul yang kompak melindungi bahan isian dari proses oksidasi.

Kadar EPA+DHA

Mikroenkapsulasi trigliserida kaya asam lemak ω -3 dengan enkapsulan natrium kaseinat menunjukkan kadar EPA+DHA yang semakin menurun dengan meningkatnya konsentrasi fosfolipida seperti dapat dilihat pada Gambar 8. Peningkatan konsentrasi fosfolipida menyebabkan protein yang teradsorpsi pada permukaan globula minyak emulsi semakin menurun (Gambar 3). Keadaan ini menyebabkan sifat protektif kaseinat terhadap oksidasi menjadi menurun.

peningkatan proporsi minyak pada permukaan mikrokapsul (Gambar 6). Minyak pada permukaan mikrokapsul lebih mudah teroksidasi karena tidak terlindungi oleh dinding mikrokapsul. EPA+DHA merupakan asam-asam lemak yang paling tidak jenuh, sehingga oksidasi kemungkinan besar terjadi pada EPA+DHA yang menyebabkan kadarnya menurun.

Kadar EPA+DHA dalam mikrokapsul menunjukkan bahwa tidak ada perbedaan nyata antara perlakuan dengan tanpa penambahan fosfolipida 0,5%. Penambahan fosfolipida lebih besar dari 0,5% menyebabkan penurunan yang sangat nyata kadar EPA + DHA dari mikrokapsul. Penurunan kadar EPA+DHA



Gambar 8. Pengaruh penambah fosfolipida terhadap kadar EPA+DHA mikrokapsul

Oksidasi lebih mudah terjadi pada asam lemak yang sangat tidak jenuh seperti EPA dan DHA. Penurunan protein teradsorpsi disebabkan kasein terdesorpsi dari permukaan globula minyak. Fosfolipida kuning telur yang digunakan pada penelitian ini mengandung asam oleat dan asam arakhidonat yang mempunyai ikatan rangkap dan mudah teroksidasi. Digantikannya protein oleh fosfolipida menyebabkan peningkatan kerentanan trigliserida kaya asam lemak ω -3 terhadap oksidasi dan menyebabkan penurunan kadar EPA+DHA. Hasil uji regresi linear antara protein teradsorpsi dengan kadar EPA+DHA menunjukkan korelasi yang sangat berarti ($\alpha=0,01$) dengan koefisien korelasi $r=0,94$.

Fosfolipida yang menggantikan natrium kaseinat dari permukaan globula minyak tidak mampu memproteksi EPA+DHA dari proses oksidasi. Walaupun beberapa peneliti telah melaporkan sifat antioksidatif fosfolipida (King et al., 1992; Sugino et al., 1997), sifat protektif fosfolipida terhadap oksidasi tidak terjadi pada proses pengeringan emulsi dengan pengeringan semprot.

Selain tidak mampu memproteksi globula minyak dari proses oksidasi, peningkatan fosfolipida menyebabkan

EPA+DHA tersebut disebabkan oleh jumlah natrium kaseinat yang didesorpsi oleh fosfolipida yang cukup tinggi. Proses desorpsi ini menyebabkan peningkatan kerentanan EPA+DHA terhadap oksidasi.

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian ini dapat disimpulkan bahwa perubahan komposisi kasein dan fosfolipida yang teradsorpsi pada permukaan globula minyak emulsi sebelum pengeringan semprot mempengaruhi sifat-sifat mikrokapsul yang dihasilkan dari sistem emulsi tersebut. Perubahan komposisi tersebut berupa peningkatan konsentrasi fosfolipida dan penurunan protein yang teradsorpsi pada permukaan globula minyak. Hal ini disebabkan oleh pembentukan kompleks kasein-fosfolipida dengan aktivitas permukaan yang menurun dan proses pergantian kasein oleh fosfolipida yang teradsorpsi pada permukaan globula minyak.

Pada proses mikroenkapsulasi dengan enkapsulan natrium kaseinat, penambahan fosfolipida pada saat emulsifikasi menurunkan kualitas mikrokapsul

trigliserida kaya asam lemak ω -3 yang dihasilkan. Fosfolipida dan natrium kaseinat tidak bersifat sinergis dalam mengkapsulasi trigliserida tersebut. Dalam enkapsulasi fosfolipida tidak efisien natrium kaseinat.

DAFTAR PUSTAKA

- Adnan, M. 1980. Lipid Properties and Stability of Partially Defatted Peanuts. PhD Thesis. Univ. of Illinois, Urbana-Champaign.
- AOCS. 1989. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemistry Society. 4th ed. Broadmaker Drive, Champaign, Illinois.
- Bimbo, A.P. 1998. Guidelines for Characterizing Food-Grade Fish Oil. *INFORM* 9(5): 473-483.
- Bos, M., Nylander, T., Arnebrant, T., and D.C.Clark. 1997. Protein/Emulsifier Interaction. In G.L. Hasenhuetti and R.W. Hartel (eds.). *Food Emulsifier and Their Applications*. Chapman & Hall, New York.
- Christopherson, L.W. and R.L. Glass. 1969. Preparation of milk fat methyl ester by alcoholysis in an essentially non alcoholic solution. *J. Dairy Sci.* 52: 1289.
- Corredig, M. and D.G. Dalgleish. 1998. Buttermilk properties in emulsions with soybean oil as affected by fat globule membrane-derived proteins. *J. of Food Sci.* 63(3): 476-480.
- Courthaudon, J-L., Dickinson, E., and W. W. Christie. 1991. Competitive adsorption of lecithin and β casein in oil in water emulsions. *J. Agric. Food Chem.* 39: 1365-1568.
- Dickinson, E. and Y.Yamamoto. 1996. Viscoelastic properties of heat-set whey protein-stabilized emulsion gels with added lecithin. *J.of Food Sci.* 61(4): 811-816.
- Euston, S.E., Singh, H., Munro, P.A., and D.G.Dalgleish. 1995. Competitive adsorption between sodium caseinate and oil-soluble and water-soluble surfactants in oil-in-water emulsions. *J.of Food Sci.* 60(5): 1124-1130.
- Euston, S.R. and R.L. Hirst. 2000. The Emulsifying properties of commercial milk protein products in simple oil-in-water emulsions and in a model food system. *J. of Food Sci.* 65(6): 934-940.
- Fang, Y. and D.G. Dalgleish. 1996a. Comparison of the Effects of Three Different Phosphatidylcholines on Casein-Stabilized Oil-in-Water Emulsions. *JAACS* 73(4): 437-442.
- Fang, Y. and D.G. Dalgleish. 1996b. Competitive adsorption between dioleoylphosphatidylcholine and sodium caseinate on oil-water interfaces. *J. Agric. Food Chem.* 44: 59-64.
- Garcia, D.J. 1998. Omega-3 Long Chain PUFA Nutraceuticals. *Food Tech.* 52(6): 44-49.
- Hogan, S.A., McNamee, B.F., O'Riordan, E.D., and O'Sullivan. 2001. Microencapsulation: properties of whey protein concentrate 7S. *J. of Food Sci.* 66(5): 675-680.
- King, M.F., Boyd, C-C., and B.W. Sheldon. 1992. Antioxidant Properties of Individual Phospholipids in a Salmon Oil Model System. *JAACS* 69(6): 543-551.
- Lin, C., Lin, S., and L.S. Hwang. 1995. Microencapsulation of squid oil with hydrophilic macromolecules for oxidative and thermal stabilization. *J. of Food Sci.* 60(1): 36-39.
- Magdassi, S. and Y. Vinetsky. 1996. Microencapsulation of Oil-in-Water Emulsions by Proteins. In S. Benita (ed.). *Microencapsulation: Methods and Industrial Application*. Marcel Dekker Inc., New York.
- McClements, D.J. 1999. *Food Emulsions: Principles, Practice and Technique*. CRC Press, USA.
- Moffat, C.F., McGill, A.S., Hardy, R., and R.S. Anderson. 1993. The Production of Fish Oils Enriched in Polyunsaturated Fatty Acid-Containing Triglycerides. *JAACS* 70(2): 133-138.
- Nakamura, R., Mizutami, R., Yano, M., and S. Hayakawa. 1988. Enhancement of emulsifying properties of protein by sonicating with Egg Yolk Lecithin. *J. Agric. Food Chem.* 36: 729-732.
- Nylander, T. and B. Ericsson. 1997. Interactions between Proteins and Polar Lipids. in S.E. Friberg and K. Larsson (eds.). *Food Emulsions*. 3rd edition, revised, and expanded. Marcel Dekker Inc., New York.
- Nzai, J.M. and A. Proctor. 1998. Phospholipids Determination in Vegetable Oil by Thin Layer Chromatography and Imaging Densitometry. *Food Chem.* 63(4): 571-576.
- Pauletti, M.S. and P. Amestoy. 1999. Butter Microencapsulation as Affected by Composition of Wall Material and Fat. *J. of Food Sci.* 64(2): 279-282.
- Robson, E.W. and D.G. Dalgleish. 1987. Interfacial composition of sodium caseinate emulsions. *J. of Food Sci.* 52(6): 1694-1698.

- Rosenberg, M., I.J. Kopelman, and Y. Talmon. 1985. A Scanning electron micro-copy study of microencapsulation. *J. of Food Sci.* 50: 139-144.
- Schneider, M. 1989. Fractionation and Purification of Lecithin. In B.F. Szuhaj (ed.): *Lecithins: Sources, Manufacture and Uses*. The American Oil Chemistry Society, Champaign, Illinois.
- Shahidi, F. 2002. Marine Nutraceutical. *INFORM* 13: 57-63.
- Young, S.L., Sarda, X., and M. Rosenberg. 1993a. Microencapsulating properties of whey proteins. 1. Microencapsulation of anhydrous milkfat. *J. Dairy Sci.* 76: 2868-2877.
- Young, S.L., Sarda, X., and M. Rosenberg. 1993b. Microencapsulating properties of whey proteins. 2. Combination of whey proteins with carbohydrates. *J. Dairy Sci.* 76: 2878-2885.