

SINTESIS NANOPARTIKEL EKSTRAK KULIT MANGGIS MERAH DAN KAJIAN SIFAT FUNGSIONAL PRODUK ENKAPSULASINYA

[*Nanoparticle of Red Mangosteen Peel Extract Synthesis and the Functional Characteristics of Its Encapsulated Products*]

Nurmalia Ningsih¹⁾, Sedarnawati Yasni^{1)*}, dan Sri Yuliani²⁾

¹⁾ Departemen Ilmu dan Teknologi Pangan, Fakultas Teknologi Pertanian, Institut Pertanian Bogor, Bogor

²⁾ Balai Besar Penelitian dan Pengembangan Pascapanen Pertanian, Bogor

Diterima 14 Maret 2017 / Disetujui 18 Mei 2017

ABSTRACT

*Utilization of mangosteen fruit waste tends to be less practical, so nanoparticle based encapsulation is an effective approach. The objective of this research was to utilize the waste from the red mangosteen peel *Garcinia forbesii* (GF) and *Garcinia mangostana* (GM) to produce nanoparticle extract, its encapsulation products, and determine its functional properties. This research consists of three stages: extraction, synthesis of nanoparticle, and encapsulation. The parameters evaluated were the yield of extracts, antioxidant, total phenolic content (TPC), particle size, index of polydispersity, and surface morphology of the encapsulated product. Synthesis of nanoparticles was carried out by using ionic gelation method. The functional values were calculated based on 10% extracts in the nanoparticles solution. The results showed that extraction by reflux method gave better results than that with maceration. Formula of nanoparticles containing 0.2% of chitosan concentration and 0.1% STPP and products encapsulated with casein and maltodextrine gave the best result with increased functional values.*

Keywords: encapsulation, nanoparticle, red mangosteen skin

ABSTRAK

Pemanfaatan limbah kulit buah manggis cenderung kurang praktis, sehingga enkapsulasi berbasis nanopartikel merupakan pendekatan yang efektif. Tujuan penelitian ini adalah pemanfaatan limbah kulit manggis merah *Garcinia forbesii* (GF) dan *Garcinia mangostana* (GM) untuk menghasilkan nanopartikel ekstrak, produk enkapsulasinya, dan mengetahui sifat fungsionalnya. Penelitian ini terdiri dari tiga tahap, yaitu ekstraksi, sintesis nanopartikel, dan enkapsulasi. Parameter yang digunakan adalah rendemen ekstrak, nilai fungsional antioksidan dan Total Senyawa Fenol (TSF), ukuran partikel, indeks polidispersitas, dan morfologi permukaan enkapsulat. Sintesis nanopartikel dilakukan menggunakan metode gelasi ionik. Perhitungan nilai fungsional menggunakan konsentrasi ekstrak sebesar 10% dalam larutan nanopartikel. Hasil penelitian menunjukkan bahwa menggunakan metode refluks memberikan hasil yang lebih baik dibandingkan dengan metode maserasi. Formula 2 nanopartikel dengan konsentrasi kitosan 0,2% dan STPP 0,1% dan produk enkapsulasinya dengan bahan penyalut Maltodekstrin Kasein (MK) memberikan hasil yang terbaik dengan peningkatan nilai fungsional.

Kata kunci: enkapsulasi, kulit manggis merah, nanopartikel

PENDAHULUAN

Salah satu buah Indonesia yang potensial berkhasiat bagi kesehatan adalah buah manggis. Walaupun kulit buah manggis tergolong dalam limbah, namun mengandung senyawa zat aktif yang berkhasiat bagi kesehatan. Buah manggis ada berbagai jenis, salah satunya manggis merah (*Garcinia forbesii*) atau dikenal dengan nama mundar dan

manggis biasa (*Garcinia mangostana*). Komponen zat aktif terdapat dalam kulit manggis di antaranya xanthon, antosianin, tanin, dan senyawa fenolik lainnya. Selain itu juga dilaporkan dapat bertindak sebagai pencegah penyakit degeneratif seperti jantung koroner, kanker, diabetes, hipertensi, stroke, dan penyakit alzheimer (Lako *et al.*, 2007). Pada penelitian Randy (2014) dan Mranani (2015) telah dilakukan pengolahan minuman fungsional berbasis *Garcinia forbesii* dan kajiannya sebagai pengawet alami. Kulit buah manggis merah memiliki aktivitas antioksidan yang tinggi sebesar 2216,6±1,06 AAE

*Penulis Korespondensi:
E-mail: sedarnawati@yahoo.com

($\mu\text{g/mL}$). Permasalahan yang terjadi dalam pemanfaatan limbah buah kulit manggis yaitu zat aktifnya sebagai sumber antioksidan alami cenderung kurang praktis, memiliki ketidakstabilan terhadap warna, kelarutan yang rendah, rasa pahit yang kurang diharapkan, mengalami penurunan sifat fungsional selama pengolahan maupun penyimpanan, serta bagaimana melindungi zat aktif kulit buah manggis agar optimum sifat fungsionalnya ketika diaplikasikan dalam produk pangan.

Saai ini teknologi nano banyak dikembangkan dan menjadi tren dalam pengembangan dan peningkatan kualitas produk pangan fungsional. Nano-teknologi sangat berkembang karena memiliki banyak keunggulan seperti ukuran partikel yang lebih kecil memiliki sifat yang khas dibandingkan dengan ukuran partikel yang lebih besar dan fleksibel dikombinasikan dengan teknologi lain sehingga dapat dikembangkan untuk berbagai keperluan. Teknologi nano banyak dikembangkan sebagai penghantar zat aktif dalam suatu produk pangan maupun obat untuk mengatur laju pelepasan senyawa zat aktif, meningkatkan kelarutan, dan meningkatkan penyerapan dalam tubuh. Enkapsulasi berbasis nanopartikel merupakan pendekatan yang efektif dalam memasukkan senyawa bioaktif dalam bahan pangan.

Tujuan penelitian ini adalah melakukan ekstraksi ekstrak *Garcinia forbesii* dan *Garcinia mangostana*, sintesis nanopartikel ekstrak *Garcinia forbesii* dan *Garcinia mangostana*, menghasilkan produk enkapsulasinya, dan mengetahui sifat fungsionalnya. Penggunaan teknologi nano ini diharapkan berfungsi sebagai pengantar dalam meningkatkan dispersi senyawa bioaktif yang diharapkan dalam produk makanan, melindungi terhadap degradasi mutu yang tidak diinginkan, mengurangi dampak organoleptik yang tidak diharapkan dalam produk makanan, dan meningkatkan bioavailabilitas serta mengontrol penyerapannya dalam saluran pencernaan.

BAHAN DAN METODE

Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini terdiri dari manggis merah *Garcinia forbesii* (GF), manggis *Garcinia mangostana* (GM) (diperoleh dari konsultan buah-buahan tropis, Mekarsari Bogor), kitosan (diperoleh dari Laboratorium Departemen Teknologi Hasil Perikanan, IPB) dengan derajat deasetilasi (DD) 85%.

Metode

Penelitian ini terdiri dari tiga tahapan, yaitu (1) tahap ekstraksi, (2) tahap sintesis nanopartikel, (3) tahap enkapsulasi. Tahap ekstraksi dilakukan dengan dua metode, yaitu maserasi dan refluks dengan tujuan untuk mendapatkan cara ekstraksi kulit

manggis dengan hasil yang optimal. Pada ekstraksi dilakukan analisis rendemen, aktivitas antioksidan, dan Total Senyawa Fenol (TSF). Tahap sintesis nanopartikel ekstrak kulit manggis merah dan kulit manggis biasa menggunakan metode gelasi ionik dengan dua perlakuan konsentrasi kitosan dan dua perlakuan konsentrasi Sodium tripolifosfat (STPP). Hasil nanopartikel dianalisis ukuran partikel, indeks polidispersitas, *Transmission Electron Microscopy* (TEM), aktivitas antioksidan, dan TSF. Formula nanopartikel terpilih dienkapsulasi menggunakan *spray dryer* dengan dua perlakuan bahan pengisi yaitu kombinasi antara maltodekstrin (M) (Setiaguna, Bogor) dengan derajat ekuivalen DE 13% dan isolat protein (ISP) (Marksoy 90 Markaindo Corp, Indonesia), dan kombinasi antara maltodekstin (M) dan kasein (K) (Sigma-Aldrich, US). Hasil produk enkapsulasinya dianalisis dengan *Scanning Electron Microscopy* (SEM), aktivitas antioksidan, dan TSF.

Ekstraksi kulit manggis (Modifikasi Prasad *et al.*, 2009 dan Dewandari *et al.*, 2013)

Buah manggis dicuci dan dipisahkan antara kulit dan daging buah. Kulit buah manggis dikeringkan dengan suhu 40-50°C sekitar 3 jam sampai mencapai kadar air 10-12%, kemudian digiling dengan ukuran 40 mesh. Ekstraksi kulit manggis akan dilakukan dengan 2 metode, yaitu refluks dan maserasi dengan menggunakan pelarut etanol 70% (Merck, Germany). Bahan baku ditimbang dan ditambahkan pelarut dengan perbandingan 1:5 (b/v). Waktu ekstraksi refluks yang akan dilakukan sekitar 1 dan 3 jam dengan suhu tidak melebihi 60°C. Sementara itu, waktu maserasi yang akan dilakukan adalah 6 dan 24 jam pada suhu ruang. Pada masing-masing ampas dilakukan penyaringan dan filtrat dikumpulkan. Pada ampas dilakukan penambahan pelarut dengan perbandingan 1:3. Filtrat dari masing-masing cara dicampurkan dan dipekatkan dengan *rotary vaccum evaporator* (Buchi R-300, Switzerland) pada suhu 40-45°C sampai 20 °brix. Metode ekstraksi dari kedua metode akan dipilih berdasarkan parameter dari rendemen, aktivitas antioksidan, dan TSF (AOAC, 2012).

Sintesis nanopartikel ekstrak kulit manggis (Modifikasi Rismana *et al.*, 2013)

Sintesis nanopartikel akan dilakukan dengan metode gelasi ionik. Nanopartikel kitosan sebagai penyalut ekstrak kulit manggis akan dibuat dengan mencampurkan STPP (Setiaguna, Bogor), larutan kitosan, dan ekstrak kulit manggis. Larutan kitosan dibuat dengan konsentrasi 0,2 dan 1%. Pembuatan larutan kitosan dengan konsentrasi 0,2% dilakukan dengan melarutkan 0,2 g kitosan ke dalam 100 mL asam asetat glacial (Merck, Germany) 1% untuk *Garcinia mangostana* dan asam asetat glacial 0,1% (Merck, Germany) untuk *Garcinia forbesii*, demikian

pula dengan konsentrasi kitosan 1%. Sementara itu, larutan STPP 0,2% dibuat dengan mencampurkan 0,2 g STPP ke dalam 100 mL akuades, begitu pula dengan konsentrasi STPP 0,1%.

Enkapsulasi nanopartikel ekstrak kulit manggis (Modifikasi Desai dan Park, 2005)

Setelah pembuatan nanopartikel ditambahkan bahan penyalut dengan total padatan 20% (b/b). Bahan penyalut terdiri atas kombinasi antara maltodekstrin 60% dengan isolat protein kedelai 40% (MISP), dan kombinasi antara maltodekstrin 60% dengan kasein 40% Maltodekstrin Kasein (MK). Setelah itu dilakukan homogenisasi selama 5 menit dengan *homogenizer* (T25 digital Ultra Turrax), kemudian dihidrasi selama 18 jam pada suhu 4°C. Setelah dihidrasi sesaat sebelum di *spray drying* dihomogenisasi kembali selama 30 detik. *Spray drying* dilakukan dengan *Spray Dryer* (LabPlant SD-05) laju umpan 15 mL/menit dengan suhu inlet 170°C dan tekanan *nozzle atomizer* 1 bar.

Karakterisasi nanopartikel dan enkapsulat nanopartikel ekstrak kulit manggis

Karakterisasi sifat fisik nanopartikel dan produk enkapsulatnya meliputi pengukuran distribusi ukuran partikel indeks polidispersitas menggunakan *Particle Size Analyzer* (PSA) (Malvern Zetasizer Nano series Nano-ZS, Malvern Instrument, Malvern UK) dengan metode Dynamic Light Scattering. Pengamatan morfologi nanopartikel menggunakan *Transmission Electron Microscopy* (TEM) (FEI Tenchai G2 Spirit 120 KV) dengan cara sampel diletakkan pada grid emas dengan ukuran 2,5 mm yang sangat tipis, lalu didalam tabung ruang hampa elektron akan menuju spesimen yang akan menganalisis ukuran sampel pada perbesaran 500-10000x. Pengamatan morfologi permukaan enkapsulat nanopartikel dilakukan menggunakan *Scanning Electron Microscopy* (SEM) (ZEISS EVO MA 10) dengan cara sampel enkapsulat ditempelkan pada stub dengan diameter 10 mm menggunakan pita perekat dua sisi yang dilapis emas dan diamati morfologi permukaannya pada perbesaran 500-5000x.

Analisis aktivitas antioksidan metode DPPH (Kubo et al., 2002)

Analisis aktivitas antioksidan dilakukan dengan membuat terlebih dahulu kurva standar menggunakan asam askorbat pada konsentrasi 100, 200, 300, 400, 500, dan 600 ppm. Prosedur pembuatan larutan standar sama dengan pengujian dengan sampel, yaitu dengan memasukkan sebanyak 2 mL larutan buffer asetat (pH 5,5) dicampurkan dengan 3,75 mL metanol (Merck, Germany) dan 200 µL DPPH (1 mM) (Merck, Germany) kemudian divortex. Larutan standar atau sampel sebanyak 50 µL dan divortex kembali dan diinkubasi pada suhu ruang di tempat

gelap selama 20 menit. Selanjutnya dilakukan pengukuran absorbansi dengan spektrofotometer pada panjang gelombang 517 nm. Larutan blanko dibuat sesuai tahapan diatas, namun mengganti 100 µL larutan sampel dengan 50 µL metanol (Merck, Germany).

Analisis total senyawa fenol (Strychartz dan Shetty, 2002)

Larutan asam galat (Merck, Germany) yang digunakan untuk membuat kurva standar dibuat dengan melarutkan 10, 25, 50, 75, 100, 125, 150 ppm asam galat dalam akuades. Larutan reagen dibuat dengan menambahkan 50 mL larutan akuades dan 50 mL pereaksi *Folin Ciocalteau* (Merck, Germany). Sebanyak 0,5 mL larutan standar maupun larutan sampel dalam 2,5 mL akuades dan 0,5 mL etanol, lalu dihomogenisasi dan ditambahkan 2,5 mL larutan reagen. Larutan tersebut didiamkan selama 5 menit dalam ruang gelap, lalu ditambahkan 0,5 mL Na₂CO₃ 5% (Setiaguna, Bogor) (agar kondisi basa dan folin bekerja optimum) dan didiamkan kembali dalam ruang gelap selama 1 jam setelah itu diukur nilai absorbansinya pada panjang gelombang 725 nm.

Analisis kadar vitamin C (asam askorbat) (Apriyantono et al., 1989)

Larutan 10 g filtrat sampel dalam 10 mL larutan asam metaphosfat 5% (Merck, Germany) - asam asetat 10% (Merck, Germany) ditambahkan 0,75 mg arang aktif. Hasil saringan ditambahkan 1 tetes pereaksi thiourea 10% (Merck, Germany) dan 1 mL larutan dinitrofenilhidrazin (Merck, Germany) (dalam tabung reaksi). Balnko dibuat dengan tahap yang sama tanpa penambahan dinitrofenilhidrazin (diganti air). Tabung reaksi ditempatkan dalam water bath 37°C selama 3 jam, lalu didinginkan dalam es. Selanjutnya, ditambahkan 5 mL H₂SO₄ 85% (Merck, Germany) dan dibiarkan selama 30 menit, setelah itu diukur nilai absorbansinya pada panjang gelombang 540 nm.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil ekstraksi tepung *Garcinia forbesii* (GF) dan tepung *Garcinia mangostana* (GM) pada metode maserasi dan refluks dapat dilihat pada Tabel 1. Perhitungan rendemen dilakukan untuk mengetahui efisiensi proses ekstraksi. Rendemen diperoleh dengan membandingkan berat ekstrak (bk) dengan berat bahan kering dikali 100%. Ekstraksi dengan metode maserasi memberikan rendemen yang lebih kecil dibandingkan dengan refluks. Tingkat polaritas pelarut etanol yang sama dengan zat aktif dalam kulit manggis juga sangat mempengaruhi jumlah zat aktif yang terekstrak.

Tabel 1. Hasil ekstraksi tepung kulit manggis

Parameter	Sampel	Maserasi		Refluks	
		6 jam	24 jam	1 jam	3 jam
Rendemen (%bk)	GF	31,34±1,16 ^a	32,43±3,07 ^a	41,60±1,78 ^b	42,00±1,41 ^b
	GM	38,54±0,54 ^c	40,38±1,00 ^c	41,67±0,24 ^d	41,53±1,51 ^d
Aktivitas antioksidan AEAC µg/mL	GF	2550,00±122,47 ^a	5550,00±223,60 ^b	13425,00±82,91 ^c	13100,00±165,83 ^d
	GM	2375,00±268,09 ^e	4975,00±277,26 ^f	12425,00±86,60 ^g	10200,00±82,91 ^h
Total senyawa fenol (TSF) GAE µg/mL	GF	291,85±2,37 ^a	370,65±3,43 ^b	785,87±4,61 ^c	861,41±3,21 ^d
	GM	4078,80±27,74 ^e	4546,00±11,53 ^f	5105,98±218,12 ^g	5793,48±24,90 ^h
pH	GF	2,65	2,69	2,51	2,85
	GM	2,92	2,74	3,14	3,22

Keterangan: Data merupakan nilai rata-rata±SD (n=2), huruf yang sama pada kolom menunjukkan tidak berbeda nyata pada taraf signifikan 0,05; GF: *Garcinia forbesii* (kulit manggis merah); GM: *Garcinia mangostana* (kulit manggis biasa)

Panas yang digunakan pada metode refluks dapat menyebabkan degradasi pada dinding sel sehingga memudahkan senyawa fenol keluar dan terekstrak serta pemanasan juga dapat menginaktivasi enzim polifenol oksidase sehingga dapat menurunkan kerusakan fenol, meningkatkan rendemen, dan meningkatkan stabilitas fenolnya (Susanti, 2008). Melalui metode ekstraksi dengan refluks (metode panas) dapat meningkatkan jumlah rendemen karena suhu panas yang dibutuhkan oleh pelarut etanol 70% untuk mencapai titik didih yang dapat malarutkan komponen zat aktif yang tidak terekstrak pada metode maserasi (metode tanpa panas) (Dewandari *et al.*, 2013). Hasil pengukuran aktivitas antioksidan ekstrak *Garcinia forbesii* maupun *Garcinia mangostana* menunjukkan nilai aktivitas antioksidan tertinggi diperoleh menggunakan metode refluks 1 jam. Hasil tersebut disebabkan oleh refluks (metode panas) dapat meningkatkan jumlah rendemen karena suhu panas yang dibutuhkan oleh pelarut etanol 70% untuk mencapai titik didih yang dapat malarutkan komponen zat aktif yang tidak terekstrak pada metode maserasi (metode tanpa panas) (Dewandari *et al.*, 2013). Selain itu, nilai aktivitas antioksidan pada metode refluks 3 jam lebih rendah dibandingkan dengan metode refluks 1 jam, hal ini dapat disebabkan walaupun panas dan pelarut etanol yang digunakan dapat mengoptimalkan ekstraksi senyawa aktif, namun semakin lama waktu dan panas yang digunakan dalam ekstraksi dapat merusak antioksidan senyawa aktifnya. Salah satu antioksidan dalam kulit manggis yaitu flavonoid yang merupakan golongan fenol memiliki sistem konjugasi dapat mudah rusak pada suhu tinggi yang terlalu lama.

Senyawa fenolik memiliki aktivitas antioksidan karena gugus hidroksil fenolik mampu mereduksi senyawa radikal, namun tidak semua senyawa yang memiliki nilai aktivitas antioksidan merupakan senyawa fenolik. Hasil pengukuran TSF menunjukkan bahwa ekstraksi dengan metode refluks 3 jam me-

iliki nilai TSF yang lebih tinggi dibandingkan dengan metode maserasi. Menurut Randy (2014), kandungan air yang lebih tinggi pada *Garcinia forbesii* memberikan pH yang asam yang lebih tinggi karena kandungan asam organik yang sangat kuat seperti asam malat, asam tartarat, asam sitrat, dan asam asetat. Dalam penelitian ini, hasil analisis kandar vitamin C *Garcinia forbesii* sebesar 10,73 mg/g. Kandungan asam yang tinggi tersebut sangat berperan dalam memengaruhi nilai aktivitas antioksidannya karena kandungan asam organik yang lebih tinggi pada *Garcinia forbesii* dibandingkan dengan *Garcinia mangostana*, sehingga *Garcinia forbesii* memiliki nilai aktivitas antioksidan yang lebih tinggi (Randy, 2014).

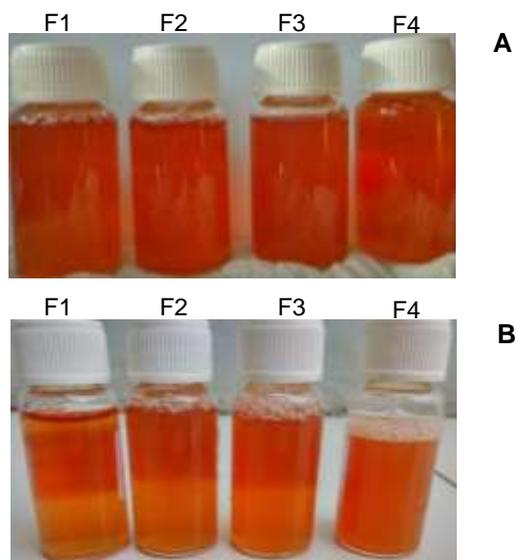
Sintesis nanopartikel kulit manggis

Nanopartikel merupakan salah satu formulasi suatu partikel yang terdispersi pada ukuran nanometer. Kitosan merupakan polimer yang diperoleh dari hasil hidrolisis polimer kitin cangkang hewan laut (kepiting, udang). Kitosan lebih banyak dipilih karena memiliki sifat khas, yaitu kemampuan untuk membuka kait antar sel (*tight junction*) pada membran usus secara sementara (Masotti *et al.*, 2007) sehingga sangat potensial dikembangkan sebagai bahan untuk pembuatan nanopartikel dalam aplikasi penghantar terkontrol suatu zat aktif. Selain itu, kitosan yang memiliki muatan positif pada gugus amonium dapat berinteraksi ionik dengan asam sialat pada membran intestinal saluran cerna (Vllasaliu *et al.*, 2010). Kitosan juga bersifat *biodegradable*, biokompatibel, *food grade*, memiliki toksitas yang rendah (alergi), dan metode preparasi yang sederhana. Batas maksimum penggunaan kitosan adalah CPPB (jumlah yang secukupnya diperlukan untuk menghasilkan efek yang diinginkan), sedangkan STPP memiliki batas penggunaan maksimum 70 mg/kg bb (BPOM, 2013). Kemampuan kitosan dalam pembuatan nanopartikel sudah banyak diteliti, di antaranya nanopartikel paclitaxel

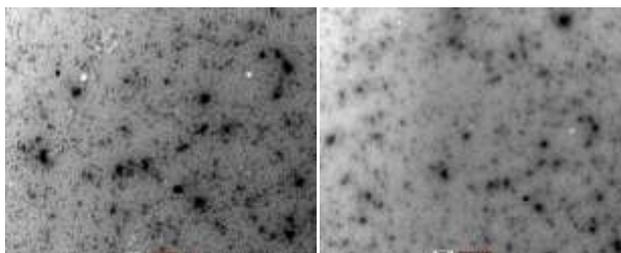
suatu obat antikanker dengan ukuran 116 nm (Li J dan Qingrong Y, 2012); kombinasi 5-fluorourasil dan leucovorin suatu obat anti kanker kolon dengan ukuran partikel 40,73-78,53 nm (Li J dan Qingrong Y, 2012), deksametason natrium fosfat suatu obat antiinflamasi dengan ukuran partikel 250-350 nm (Dustgani *et al.*, 2008).

Metode pembuatan nanopartikel kitosan yaitu dengan metode gelasi ionik. Sodium Tripolifosfat (STPP) merupakan salah satu polianion yang banyak digunakan, dimana larut dalam air mengion membentuk ion hidroksil dan ion tripolifosfat (Kafshgari *et al.*, 2011). Reaksi sambung silang secara ionik terjadi antara ion tripolifosfat (polianion) dan gugus amin $-NH_3^+$ (kation) kitosan (Ko S dan Lee SC, 2010). Semakin banyak terjadi reaksi sambung silang ionik antara kitosan dan STPP, maka semakin banyak molekul nanopartikel zat aktif yang terbentuk. Pada penelitian Yu-Hsin *et al.* (2008) melaporkan bahwa STPP sebagai polianion berinteraksi membentuk ikatan silang dengan kitosan yang bersifat kation akan membentuk nanopartikel yang lebih stabil dan memiliki penembusan membran yang lebih baik. STPP dipilih memiliki sifat food grade, lebih aman, dan tidak menimbulkan efek samping. Hasil pengujian nanopartikel *Garcinia forbesii* dan *Garcinia mangostana* (Gambar 1) terhadap karakteristik sifat fisik dan fungsional pada beberapa formula konsentrasi kitosan dan STPP dapat dilihat pada Tabel 2. Hasil analisis pada Tabel 2 menunjukkan formula F2 memiliki ukuran partikel terbaik karena paling kecil dibandingkan formula lainnya baik pada *Garcinia forbesii* (Gambar 2) maupun *Garcinia mangostana* (Gambar 3). Ukuran partikel nanopartikel yang disepakati secara umum memiliki ukuran di bawah 1 mikron atau 1000 nm (Buzea *et al.*, 2007), namun ukuran dibawah 500 nm memiliki karakteristik yang lebih baik. Dalam penelitian ini formula F2 memberikan hasil yang terbaik, selanjutnya akan dilakukan enkapsulasi. Semakin tinggi konsentrasi kitosan dengan jumlah STPP yang sama menyebabkan peningkatan ukuran partikel disebabkan aglomerasi pada molekul kitosan, karena partikel yang terbentuk karena interaksi kitosan dan STPP lebih banyak dan semakin padat, sehingga partikel cenderung bergerombol dan beraglomerasi membentuk agregat menjadi partikel yang lebih besar berukuran mikro (Wahyono, 2010). Peningkatan ukuran partikel dipengaruhi oleh kondisi pH, volume, dan kecepatan pengadukkan stirrer. Variasi pH akan memengaruhi ionisasi kitosan yang akan memengaruhi pada kekuatan ikatan pada kompleks nanopartikel yang terbentuk (Lopez-Leon *et al.*, 2005). Pada pH rendah tripolifosfat banyak terionisasi ke dalam bentuk ion tripolifosfat dibandingkan dengan ion hidroksil, sedangkan pada pH basa sebaliknya, sehingga pada pH basa terbentuknya

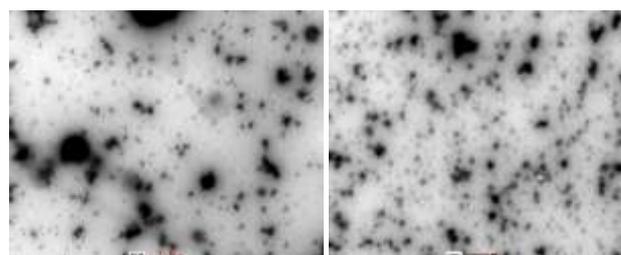
ikatan silang semakin rendah dan menyebabkan ukuran partikel menjadi lebih besar.



Gambar 1. Larutan nanopartikel ekstrak *Garcinia forbesii* (GF) (A) dan *Garcinia mangostana* (GM) (B)



Gambar 2. Hasil analisis *Transmission Electron Microscopy* (TEM) nanopartikel ekstrak *Garcinia forbesii* (GF)



Gambar 3. Hasil analisis *Transmission Electron Microscopy* (TEM) nanopartikel ekstrak *Garcinia mangostana* (GM)

Nilai indeks polidispersitas menunjukkan keseragaman ukuran partikel. Menurut Yuan *et al.* (2008), semakin kecil nilai indeks polidispersitas maka ukuran partikel semakin homogen. Menurut Avadi *et al.* (2010), nilai indeks polidispersitas lebih besar dari 0,5 menunjukkan heterogenitas yang tinggi, dan sebaliknya jika mendekati nilai 0 menunjukkan ukuran partikel yang seragam.

Table 2. Hasil analisis karakterisasi nanopartikel

Formula	Ukuran Partikel (nm)	Indeks Polidispersitas	Aktivitas Antioksidan AEAC ($\mu\text{g/mL}$)	Total Fenol GAE ($\mu\text{g/mL}$)
F1 GF	478,60 \pm 17,97 ^a	0,45 \pm 0,01 ^a	4854,17 \pm 287,72 ^a	1736,41 \pm 10,87 ^a
F2 GF	214,40 \pm 3,50 ^b	0,36 \pm 0,02 ^b	5729,17 \pm 198,74 ^b	1714,67 \pm 16,30 ^a
F3 GF	928,50 \pm 69,25 ^c	0,52 \pm 0,02 ^c	5104,17 \pm 313,88 ^c	1714,67 \pm 5,43 ^a
F4 GF	806,80 \pm 35,84 ^d	0,60 \pm 0,05 ^d	4104,17 \pm 90,81 ^d	1725,54 \pm 5,43 ^a
F1 GM	6897,00 \pm 252,03 ^a	1,00 \pm 0,00 ^a	4416,67 \pm 544,85 ^a	2766,30 \pm 19,02 ^a
F2 GM	285,20 \pm 5,99 ^b	0,46 \pm 0,01 ^b	4562,50 \pm 198,73 ^a	2711,96 \pm 13,58 ^a
F3 GM	764,80 \pm 65,08 ^c	0,62 \pm 0,03 ^c	3791,67 \pm 131,75 ^b	2875,00 \pm 8,15 ^a
F4 GM	1655,00 \pm 780,10 ^d	0,88 \pm 0,08 ^d	3020,83 \pm 108,25 ^b	2828,80 \pm 10,87 ^a

Keterangan: Data merupakan nilai rata-rata \pm SD (n=2), huruf yang sama pada kolom menunjukkan tidak berbeda nyata pada taraf signifikan 0,05; GF: *Garcinia forbesii*, GM: *Garcinia mangostana*; F1: 0,2% kitosan dan 0,2% STPP; F2: 0,2% kitosan dan 0,1% STPP; F3: 1% kitosan dan 0,2% STPP; F4: 1% kitosan dan 0,1% STPP

Hasil pengujian indeks polidispersitas formula terpilih F2 pada *Garcinia forbesii* maupun *Garcinia mangostana* memiliki nilai indeks polidispersitas kurang dari 0,5. Hal ini menunjukkan ukuran partikel nanopartikel sampel formula F2 tersebut masih seragam. Ukuran partikel yang tidak seragam dapat disebabkan karena kecenderungan partikel untuk beraglomerasi membentuk agregat partikel yang lebih besar. Faktor yang menyebabkan hal tersebut dapat terjadi di antaranya adalah formula kombinasi kitosan dan STPP, pH larutan, kecepatan pengadukan stirrer, volume saat pengadukan dengan stirrer. Hasil analisis sifat fungsional tersebut dilakukan berdasarkan jumlah ekstrak sebesar 10% dari total larutan nanopartikel karena merupakan jumlah optimal dalam penerapan zat aktif dalam nanopartikel kulit manggis (Rismana *et al.*, 2013). Berdasarkan jumlah ekstrak dalam larutan nanopartikel, nilai sifat fungsional nanopartikel mengalami peningkatan. Hal ini menunjukkan bahwa sintesis nanopartikel yang membuat ukuran partikel semakin kecil (berukuran nanometer) akan meningkatkan luas permukaan partikel sehingga permeabilitasnya meningkat, hal ini mengakibatkan aktivitas antioksidannya juga meningkat. Karakterisasi morfologi nanopartikel menggunakan TEM dapat dilihat pada (Gambar 2) yaitu nanopartikel ekstrak *Garcinia forbesii* (GF) dan (Gambar 3) yaitu ekstrak *Garcinia mangostana* (GM) menunjukkan bahwa bentuk nanopartikel kurang seragam. Hal ini dapat disebabkan karena pengaruh pH pada sampel, dimana pH nanopartikel *Garcinia mangostana* (GM) lebih tinggi dibandingkan dengan nanopartikel *Garcinia forbesii* (GF). Hal ini menyebabkan kekuatan ikatan ionik semakin rendah dan mengakibatkan kecenderungan unruk beraglomerasi membentuk agregat partikel yang lebih besar sehingga ukuran partikel menjadi lebih besar.

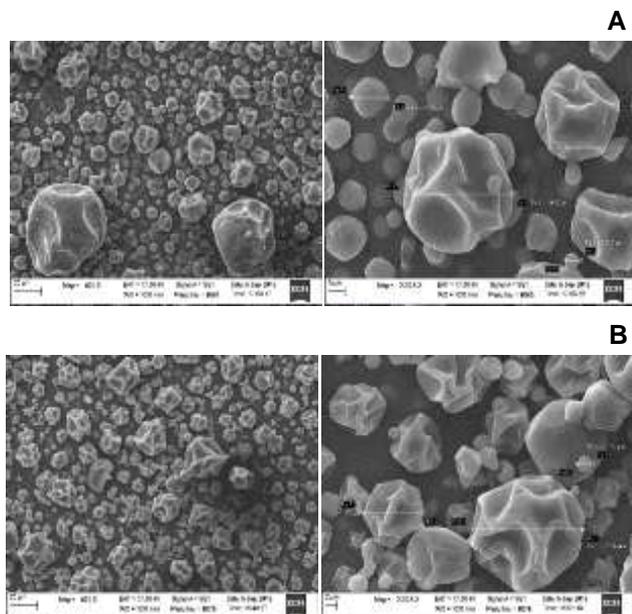
Hasil spray drying nanopartikel ekstrak kulit manggis

Enkapsulasi nanopartikel bertujuan meningkatkan kelarutan karena luas permukaannya yang besar, mengontrol pelepasan zat bioaktif dalam tubuh, serta melindungi dari interaksi dengan zat

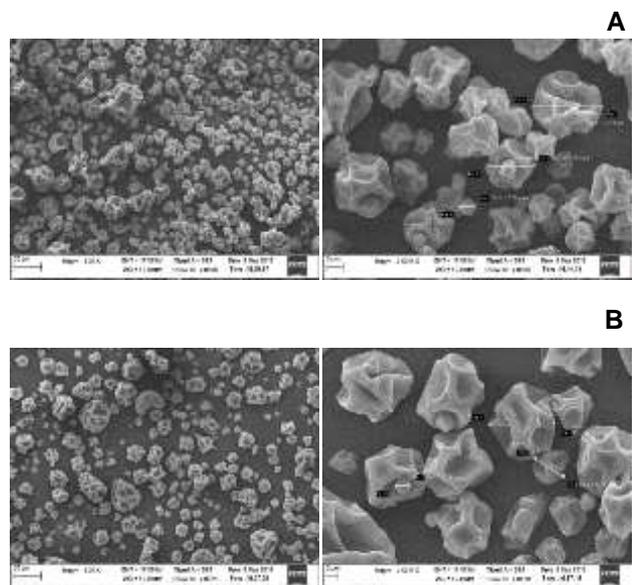
lain dalam bahan pangan (Ahmed *et al.*, 2012). Penggunaan kombinasi bahan penyalut bertujuan untuk mendapatkan nanopartikel sebagai sistem penghantar zat aktif terkontrol yang lebih optimal. Maltodekstrin adalah polisakarida yang memiliki sifat yang baik sebagai bahan enkapsulasi, aman, tidak toksis, dan memiliki batas penggunaan maksimumnya CPP (jumlah yang diperlukan secukupnya untuk menghasilkan efek yang diinginkan) (BPOM, 2013). Selain maltodekstrin, bahan penyalut seperti protein juga dapat digunakan karena sifat yang dapat membentuk gel sehingga memungkinkan sebagai bahan enkapsulasi zat aktif baik lipofilik maupun hidrofilik (Gunasekaran *et al.*, 2007). Selain itu, menurut Chen *et al.* (2006) protein juga melindungi senyawa aktif yang sensitif terhadap kondisi di saluran pencernaan, sehingga dapat menjadi penghantar zat aktif secara terkontrol. Kasein dan isolat protein kedelai dipilih dalam penelitian ini sebagai kombinasi bahan penyalut karena ketersediaannya yang melimpah, lebih aman, tidak memiliki efek samping, dan murah. Hasil proses *spray drying* dapat memberikan rendemen yang berbeda, hal ini dipengaruhi oleh perbedaan nilai *Dextrose Equivalent* (DE), artinya nilai DE yang lebih tinggi menimbulkan kecenderungan terjadinya karamelisasi yang semakin tinggi saat dilakukan *spray dryer* dengan suhu tinggi, sehingga banyak yang menempel di dinding tabung *spray dryer* yang mengakibatkan penurunan rendemen (Richana *et al.*, 2007).

Hasil pengamatan morfologi permukaan enkapsulat nanopartikel GM (Gambar 4) dan GF (Gambar 5) dan dengan bahan penyalut MISP maupun MK terlihat morfologi permukaannya bulat, mengalami pengerutan, permukaan kasar, dan bentuknya cenderung tidak seragam. Hal ini disebabkan oleh adanya pengaruh panas pada saat proses *spray drying*, pengaruh perbandingan kombinasi bahan penyalut yang digunakan, laju alir evaporasi, dan besar tekanan pada saat *spray drying*. Hal ini juga dapat menyebabkan senyawa zat aktif dari nanopartikel GM dapat hilang karena tidak terperangkap dengan baik. Faktor yang memengaruhi bentuk morfologi bubuk enkapsulat menurut Harris *et al.*

(2011) adalah suhu inlet dan laju evaporasi pelarut saat proses *spray drying*. Suhu pemanasan yang tinggi pada *spray drying* juga dapat menyebabkan hilangnya senyawa aktif sehingga permukaan menjadi lebih kasar, mengkerut, dan padat (Deladino *et al.*, 2008).



Gambar 4. Hasil analisis SEM enkapsulat nanopartikel ekstrak *GM* bahan penyalut MISP (maltodekstrin 60% dan isolat protein 40%) (A) dan MK (maltodekstrin 60% dan kasein 40%) (B)



Gambar 5. Hasil analisis SEM enkapsulat nanopartikel ekstrak *GF* bahan penyalut MISP (maltodekstrin 60% dan isolat protein 40%) (A) dan MK (maltodekstrin 60% dan kasein 40%) (B)

Pengerutan yang terjadi dari hasil enka-psulasi memengaruhi banyaknya senyawa zat aktif nanopartikel yang tersalut. Hal ini berkorelasi hasil analisis aktivitas antioksidan dan TSF keempat sampel bubuk enkapsulat tersebut. Pengujian aktivitas antioksidan dan TSF dilakukan untuk mengetahui apakah terjadi perubahan sifat fungsional selama proses *spray drying*. Perhitungan konsentrasi ekstrak yang digunakan adalah sebesar 10% dalam larutan nanopartikel. Hasil analisis aktivitas antioksidan dan TSF dapat dilihat pada Tabel 3. Hasil analisis menunjukkan perlakuan dengan bahan penyalut Maltodekstrin Kasein (MK) memberikan nilai sifat fungsional yang lebih tinggi dibandingkan dengan Maltodekstrin Isolat Protein Kedelai (MISP). Hal ini menunjukkan bahwa perlakuan dengan bahan penyalut MK dapat melindungi zat aktif dengan lebih baik dibandingkan dengan MISP. Semakin tinggi luas permukaan suatu partikel, semakin tinggi pula nilai aktivitas antioksidan dan TSF sampel. Dengan demikian, hal ini dapat menjadi pertimbangan untuk menurunkan penggunaan dosis nanopartikel dalam aplikasinya ke dalam pangan seperti minuman, karena dengan dosis yang kecil dapat memberikan nilai aktivitas antioksidan yang tinggi. Namun, perlu dikaji dalam penelitian selanjutnya terkait dengan dosis penggunaan nanopartikel ini dalam aplikasinya ke produk pangan, baik secara *in vitro* maupun *in vivo*.

Tabel 3. Hasil analisis sifat fungsional enkapsulat nanopartikel *GF* dan *GM*

Sampel	Metode Perlakuan Ekstraksi	Aktivitas Antioksidan ($\mu\text{g/mL}$)	Total Senyawa Fenol (TSF) ($\mu\text{g/mL}$)
<i>G. forbesii</i>	M : ISP	4283,33 \pm	1375,00 \pm
	60%:40%	721,68 ^a	8,35 ^a
	M : K	5550,00 \pm	2896,74 \pm
<i>G. mangostana</i>	60%:40%	223,61 ^b	84,33 ^b
	M : ISP	3133,33 \pm	1743,48 \pm
	60%:40%	317,98 ^a	54,67 ^a
	M : K	5766,67 \pm	2958,70 \pm
	60%:40%	317,98 ^b	168,24 ^b

Keterangan: Data merupakan nilai rata-rata \pm SD (n=2), huruf yang sama pada kolom menunjukkan tidak berbeda nyata pada taraf signifikansi 0,05; M: Maltodekstrin; ISP: Isolat protein; K: Kasein

KESIMPULAN

Ekstraksi dengan menggunakan metode refluks 1 jam memberikan hasil terbaik berdasarkan parameter rendemen dan sifat fungsionalnya. Formula 2 nanopartikel ekstrak *Garcinia forbesii* dan *Garcinia mangostana* terpilih yaitu konsentrasi kitosan 0,2% dan STPP 0,1% yang memberikan hasil sifat fisik dan fungsional yang terbaik dengan nilai ukuran partikel 214,4 \pm 3,51 nm dan 285,2 \pm 5,99 nm. Hasil

pengamatan morfologi permukaan enkapsulat nanopartikel yaitu bulat mengalami pengerutan, permukaan kasar, dan bentuknya cenderung tidak seragam. Perhitungan konsentrasi ekstrak yang digunakan sebesar 10% dalam larutan nanopartikel memberikan peningkatan nilai sifat fungsional. Hasil analisis sifat fungsional enkapsulat terbaik adalah dengan bahan penyalut MK yang menunjukkan zat aktif nanopartikel dapat terlindungi dengan baik. Dengan demikian, Formula 2 dan pembuatan nanopartikel dan enkapsulat dengan bahan penyalut MK memberikan peningkatan nilai fungsional.

DAFTAR PUSTAKA

- Ahmed K, Yan L, David JM, Hang X. 2012. Nano-emulsion and emulsion based delivery system for curcumin: Encapsulation and release properties. *Food Chem* 132: 799-807. DOI: 10.1016/j.foodchem.2011.11.039.
- [AOAC] Association of Official Analytical Chemists. 2012. *Official Methods of Analysis 16th Ed.* Arlington (US): Virginia A.
- Apriyantono A, Fardiaz D, Puspitasari NL, Sedarnawati, Budiyo S. 1989. *Petunjuk Laboratorium Analisis Pangan*. Bogor (ID): PAU Pangan dan Gizi Press.
- Avadi MR, Assal MMS, Nasser M, Saideh A, Fatemeh A, Rassoul D, and Morteza R. 2010. Preparation and characterization of insulin nanoparticle using chitosan and arabic gum with ionic gelation method. *Nanomed Nanotechnol* 6: 58-63. DOI: 10.1016/j.nano.2009.04.007.
- [BPOM] Peraturan Kepala Badan Pengawas Obat dan Makanan. 2013. *Peraturan Nomor 24 Tahun 2013 Tentang Bahan Tambahan Pangan Penstabil*. Jakarta (ID): BPOM.
- Buzea C, Pacheco II, and Robbie K. 2007. Nanomaterial and nanoparticle: sources and toxicity. *Biointerphases* 2: MR17. DOI: 10.1116/1.2815690.
- Chen L, Gabriel ER, Muriel S. 2006. Food protein-based materials as nutraceutical delivery systems. *Trends Food Sci Technol* 17: 272-283. DOI: 10.1016/j.tifs.2005.12.011.
- Deladino L, Anbinder PS, Navarro AS, and Martino MN. 2008. Encapsulation of natural antioxidants extracted from *Ilex paraguayensis*. *Carbohydr Polym* 71: 126-134. DOI: 10.1016/j.carbpol.2007.05.030.
- Dewandari KK, Yuliani S, Yasni S. 2013. Ekstraksi dan karakterisasi nanopartikel ekstrak sirih merah (*Piper crocatum*). *J Penel Pascapanen Pertanian* 10: 65-71. DOI: 10.21082/jpasca.v10n2.2013.58-65.
- Desai GH, Park HJ. 2005. Recent developments in microencapsulation of food ingredients. *J Dry Technol* 23: 1361-1394. DOI: 10.1081/drt-200063478.
- Dustgani A, Ebrahim V, Mohammad I. 2008. Preparation of chitosan nanoparticles loaded by dexamethasone phosphat. *Iranian J Pharm Sci* 4: 111-114.
- Gunasekaran S, Sanghoon Ko, Lan Xiao. 2007. Use of whey protein for encapsulation and controlled delivery applications. *J Food Eng* 83: 31-40. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2006.11.001.
- Harris R, Lecumberri E, Mateos A, Mengibar M, Heras A. 2011. Chitosan nanoparticles and microsphere for the encapsulation of natural antioxidants extracted from *Ilex paraguayensis*. *Carbohydr Polym* 84: 803-806. DOI: 10.1016/j.carbpol.2010.07.003.
- Kafshgari MH, Khorram M, Khodadoost M, Khavari S. 2011. Reinforcement of chitosan nanoparticles obtained by an ionic cross-linking process. *Iranian J Polym* 20: 445-456.
- Ko S, Lee SC. 2010. Effect of nanoliposomes on the stabilization of incorporated retinol. *Afr J Biotechnol* 9: 6158-6161.
- Kubo I, Masuoka N, Xiao P, Haraguchi H. 2002. Antioxidant activity of dodecyl gallate. *J Agr Food Chem* 50: 3533-3539. DOI: 10.1021/jf011250h.
- Lako J, Trenerry VC, Wahlqvist M, Wattanapenpaiboon N, Sotheeswaran S, Premier R. 2007. Phytochemical flavonols, carotenoids and the oxidant properties of a wide selection of fijiian fruit, vegetables and other readily available foods. *Food Chem* 101: 1727-1741. DOI: 10.1016/j.foodchem.2006.01.031.
- Li J, Qingrong Y. 2012. Rheological properties of chitosan-tripolyphosphate complexes: From suspensions to microgels. *Carbohydr Polym* 87: 1670-1677. DOI: 10.1016/j.carbpol.2011.09.074.
- Lopez-Leon T, Carvalho ELS, Seijo B, Ortega-Vinuesa JL, Bastos-Gozales D. 2005. Physicochemical characterization of chitosan nanoparticles: electrokinetic and stability behavior. *J Colloid Interf Sci* 238: 344-351. DOI: 10.1016/j.jcis.2004.08.186.
- Masotti A, Marino F, Ortaggi, Palocci C. 2007. Fluorescence and Scanning Electron Microscopy of Chitosan/DNA nanoparticles for applications. *Modern Res Educational Topics Microscopy* 690-696.
- Mranani SA. 2015. Pemanfaatan Potensi Manggis Merah (*Garcinia forbesii*) sebagai Pengawet Alami dan Minuman Fungsional. [Skripsi].

- Program Studi Ilmu dan Teknologi Pangan. Institut Pertanian Bogor.
- Prasad KN, En Y, Chun Y, Mouming Z, Yueming J. 2009. Effects of high pressure extraction on the extraction yield, total phenolic content and antioxidant activity of longan fruit pericarp. *Innov Food Sci Emerg* 10: 155-159. DOI: 10.1016/j.ifset.2008.11.007.
- Randy M. 2014. Kajian Pemanfaatan dan Pengembangan Potensi Ekstrak Manggis Merah (*Garcinia Forbesii*) Sebagai Minuman Fungsional Kaya Antioksidan dan Kestabilannya. [Skripsi]. Bogor (ID) Fakultas Teknologi Pertanian, Institut Pertanian Bogor.
- Richana N, Fiena S, Pujoyuwono, Heti H. 2007. Optimasi Proses Produksi Maltodekstrin dan Tapioka Menggunakan *Spray Drying*. Prosiding Seminar Nasional Teknologi Inovatif Pascapanen Untuk Pengembangan Industri Berbasis Pertanian. Bogor (ID): Pascapanen Press.
- Rismana E, Susi K, Olivia B, Idah R, Marahmah. 2013. Sintesis dan karakterisasi nanopartikel kitosan-ekstrak kulit manggis (*Garcinia mangostana*). *J Penelitian Sains Teknol* 14: 189-196.
- Strychartz S, Shetty K. 2002. Peroxidase activity and phenolic content in elite clonal lines of *Met-ha Pulegium* in response to polymeric dye R-478 and *Agrobacterium rhizogenes*. *Process Biochem* 37: 805-812 DOI: 10.1016/s0032-9592(01)00267-9.
- Susanti DY. 2008. Efek Suhu Pengeringan terhadap Kandungan Fenolik dan Kandungan Katekin Ekstrak Daun Kering Gambir. Prosiding Seminar Nasional Teknik Pertanian Universitas Gajah Mada. Yogyakarta (ID): UGM Press.
- Vllasaliu D, Hariis R, Heras A, Casettari L, Garnett M, Illum L, Stolnik S. 2010. Tight junction modulation by chitosan nanoparticles: Comparison with chitosan solution. *Int J Pharma* 400: 183-193. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2010.08.020.
- Wahyono D. 2010. Ciri Nanopartikel Kitosan dan Pengaruhnya pada Ukuran Partikel dan Efisiensi Penyalutan Ketoprofen. [Tesis]. Bogor (ID): Program Studi Kimia Sekolah Pascasarjana, Institut Pertanian Bogor.
- Yuan Y, Gao Y, Zhao J, Mao L. 2008. Characterization and stability evaluation of β -carotene nanoparticles prepared by high pressure homogenization under various emulsifying conditions. *Food Res Int* 41: 61-68. DOI: 10.1016/j.foodres.2007.09.006.
- Yu-Hsin L, Kiran S, Kurt ML, Jyuhn HJ, Long F, Han Y, Hsing WS. 2008. Multi-ion-crosslinked nanoparticle with pH-responsive characteristics for oral delivery of protein drugs. *J Controlled Release* 132: 141-149. DOI: 10.1016/j.jconrel.2008.08.020.