

MIKRO DAN NANOEMULSIFIKASI FRAKSI TIDAK TERSABUNKAN (FTT) DARI DISTILAT ASAM LEMAK MINYAK SAWIT (DALMS) YANG MENGANDUNG SENYAWA BIOAKTIF MULTI KOMPONEN: KAJIAN PUSTAKA

Micro and Nanoemulsification Unsaponifiable Fraction of Palm Fatty Acid Distillate (PFAD) Contain Multi Components Bioactive Compounds: A Review

Layly Alifatur Rizqiyah^{1*}, Teti Estiasih¹

1) Jurusan Teknologi Hasil Pertanian, FTP Universitas Brawijaya Malang
Jl. Veteran, Malang 65145

*Penulis Korespondensi, Email: laylyalifatur@gmail.com

ABSTRAK

Distilat asam lemak minyak sawit (DALMS) merupakan hasil samping dari proses pemurnian minyak sawit yang berjumlah sekitar 3-3.70% dari berat CPO (Crude Palm Oil). DALMS mengandung vitamin E, fitosterol dan skualen. Namun untuk memperoleh vitamin E, fitosterol dan skualen dari DALMS perlu dilakukan proses saponifikasi sehingga didapatkan fraksi tidak tersabunkan (FTT) yang mengandung vitamin E, fitosterol dan skualen. FTT ini digunakan sebagai fase terdispersi pada pembuatan mikroemulsi dan nanoemulsi. Metode ini dapat meningkatkan ketersediaan komponen bioaktif tersebut karena memiliki ukuran dispersi yang sangat kecil sehingga meningkatkan luas permukaan dan kecepatan kelarutan. Dalam pembuatan mikroemulsi dan nanoemulsi ini menggunakan lesitin dan tween 80 sebagai pengemulsi. Pengemulsi berfungsi sebagai penstabil mikro dan nanoemulsi dan untuk mencegah penggumpalan partikel.

Kata kunci: DALMS, FTT, Mikroemulsi, Nanoemulsi, Senyawa Bioaktif

ABSTRACT

Palm Fatty Acid Distillate (PFAD) is a by-product of refining palm oil, which is around 3-3.70% of CPO (Crude Palm Oil). PFAD contains vitamin E, phytosterol, and squalene. Saponification process is needed to obtain unsaponifiable fraction include vitamin E, phytosterol and squalene. Furthermore, unsaponifiable fraction is used as dispersed phase in production micro and nanoemulsion. This method can improve availability of bioactive compounds which have a very small dispersion size thus increase the surface area and solubility. The production of micro and nanoemulsion uses lecithin and tween 80 as emulsifier. The emulsifier is needed to stabilize micro and nanoemulsion and prevent particle aggregation.

Keywords: Bioactive Compounds, Microemulsion, Nanoemulsion, PFAD, Unsaponifiable Fraction

PENDAHULUAN

Jurnal ini membahas penelitian tentang pemanfaatan fraksi tidak tersabunkan (FTT) dari distilat asam lemak minyak sawit (DALMS) sebagai fase terdispersi dalam pembuatan mikro dan nanoemulsi yang mengandung senyawa bioaktif multi komponen. DALMS merupakan hasil samping pengolahan minyak sawit yang dihasilkan pada tahap deodorisasi. DALMS mengandung senyawa bioaktif yaitu vitamin E, fitosterol dan skualen. Untuk memperoleh senyawa bioaktif dari DALMS ini harus dilakukan proses saponifikasi terlebih dahulu sehingga didapatkan fraksi tidak tersabunkan (FTT) yang mengandung vitamin E, fitosterol dan skualen.

Senyawa bioaktif seperti vitamin E, fitosterol dan skualen memiliki fungsi kesehatan. Namun, kelarutannya dalam air sangat rendah dan fortifikasi senyawa bioaktif tersebut hanya terbatas pada produk pangan yang tinggi lemak, sehingga menyebabkan permasalahan dalam pembuatan formulasi pangan [1]. Salah satu cara yang bisa dilakukan untuk mengatasi permasalahan tersebut adalah dengan menggunakan metode mikroemulsi dan nanoemulsi. Metode ini memungkinkan pelarutan substansi yang bersifat hidrofobik ke sistem yang bersifat hidrofilik. Metode mikroemulsi dan nanoemulsi dapat meningkatkan ketersediaan komponen bioaktif tersebut karena memiliki ukuran dispersi yang sangat kecil sehingga meningkatkan luas permukaan dan kecepatan kelarutan [2]. Pengemulsi yang digunakan untuk pembuatan mikro dan nanoemulsi dalam penelitian ini adalah lesitin dan tween 80.

Tujuan penelitian ini adalah untuk mengetahui metode emulsifikasi yang paling baik, jenis dan konsentrasi pengemulsi (lesitin atau tween 80) yang tepat yang digunakan sebagai pengemulsi pada pembuatan mikroemulsi dan nanoemulsi. Hasil penelitian ini menyimpulkan bahwa adanya pengaruh nyata antara metode emulsifikasi. Nanoemulsi memiliki karakteristik yang lebih baik dibandingkan mikroemulsi.

Distilat Asam Lemak Minyak Sawit

Distilat asam lemak minyak sawit (DALMS) atau *palm fatty acid distillate* (PFAD) merupakan hasil samping pemurnian CPO secara fisik, yaitu setelah tahap *degumming*, deasidifikasi, dan pengeringan sistem vakum. Pada proses ini diperoleh DALMS yang berjumlah sekitar 3-3.70% dari berat CPO [3]. Komponen terbesar dalam DALMS adalah asam lemak bebas, komponen karotenoid dan senyawa volatil lainnya [4].

Tabel 1. Karakteristik DALMS dari 6 Industri Pengolahan Minyak Sawit di Pulau Jawa

Karakteristik	Industri 1	Industri 2	Industri 3	Industri 4	Industri 5	Industri 6
Asam Lemak Bebas (%)	87.83	90.59	88.53	92.93	90.45	85.42
Bil. Peroksida (mek/kg)	1.53	3.22	8.61	5.31	3.09	9.17
Bil. P-anisidin	6.92	30.79	15.78	22.41	10.77	17.44
Senyawa Tidak Tersabunkan (%)	2.20	0.67	3.98	3.20	2.20	2.30
Vitamin E (ppm)	195.60	64.70	280.76	200.76	172.47	208.82
Fitosterol (ppm)	7476.56	407	6011.72	2310.52	1956.15	3915.22
Skualen (ppm)	2373.27	462.87	2767.08	1380.16	2222.41	td

Keterangan: td (tidak terdeteksi)

Sumber: [5]

Saponifikasi

Saponifikasi adalah reaksi yang terjadi ketika minyak atau lemak dicampur dengan larutan alkali. Dengan kata lain saponifikasi adalah proses pembuatan sabun yang berlangsung dengan mereaksikan asam lemak dengan alkali yang menghasilkan sintesa dan air serta garam karbonil (sejenis sabun). Ada dua produk yang dihasilkan dalam proses ini, yaitu sabun dan gliserin. Secara teknik, sabun adalah hasil reaksi kimia antara *fatty acid* dan alkali. *Fatty acid* adalah lemak yang diperoleh dari lemak hewan dan nabati [6].

Fraksi Tidak Tersabunkan (FTT)

Fraksi tidak tersabunkan adalah senyawa-senyawa yang sering terdapat larut dalam minyak dan tidak dapat disabunkan dengan soda alkali termasuk di dalamnya yaitu sterol,

zat warna dan hidrokarbon [7]. Fraksi tidak tersabunkan mengandung komponen yang sebagian besar terdiri dari senyawa kecil seperti alifatik alkohol, sterol, skualen, pigmen dan hidrokarbon [8].

Tabel 2. Karakteristik FTT DALMS

Karakteristik	Besaran
Kadar asam lemak bebas (%)	7.99
Bilangan peroksida (mek/kg)	0.22
Aktivitas antioksidan (%)	81.51
Kadar total vitamin E (g/100 g)	12.087
α -tokoferol (g/100 g)	4.047
α -tokotrienol (g/100 g)	2.124
δ -tokotrienol (g/100 g)	3.512
γ -tokotrienol (g/100 g)	2.404
Total tokotrienol (g/100 g)	8.040
Rendemen (%)	3.75

Sumber: [9]

Senyawa Bioaktif

Senyawa bioaktif yang terdapat dalam DALMS dan FTT adalah vitamin E, fitosterol dan skualen. Vitamin E bersifat hidrofobik sehingga tidak larut air, namun larut pada lemak dan pelarut non polar [10]. Vitamin E terdiri atas dua kelas substansi aktif biologis yaitu tokoferol dan tokotrienol. Tokoferol dan tokotrienol merupakan antioksidan fenolik yang terdapat secara alami dalam minyak nabati dan berperan menjaga kualitas minyak dengan cara mengakhiri reaksi berantai radikal bebas [11]. Tokoferol menekan peroksidasi lipid melalui penangkapan radikal peroksil termasuk dalam peroksidasi atau melalui reaksi dengan radikal peroksil lipid. α -tokoferol merupakan antioksidan pemecah rantai radikal bebas yang kuat dan isomer vitamin E larut lemak paling potensial. Tokotrienol juga menghambat sintesis kolesterol, menurunkan kadar serum kolesterol dan menekan proliferasi sel tumor [12].

Sterol nabati atau fitosterol secara alami membentuk alkohol steroid yang hanya ditemukan pada tanaman. Derivat minyak ini merupakan unsur penting yang terdapat pada membran sel tanaman dan dapat diklasifikasikan menjadi tiga grup berdasarkan proses biosintesis dan strukturnya, yaitu *4-desmethyl sterols*, *4-methyl sterols* dan *4,4-dimethyl sterols*. Meskipun demikian, hanya *4-desmethyl sterols* yang dapat menurunkan LDL dan total serum pada manusia. Beberapa biasanya ditemukan *4-desmethyl sterols* termasuk β -sitosterol, kampesterol, stigmasterol dan brasikasterol [13,14]. Fitosterol menghambat absorpsi kolesterol dari usus, meningkatkan ekskresi garam-garam empedu, atau menghindarkan esterifikasi kolesterol dalam mukosa intestinal. Fitosterol dapat menghambat sintesis kolesterol dengan memodifikasi aktivitas enzim *hepatic acetyl-coa carboxylase* dan *cholesterol 7-hydroxylase* [15].

Skualen $C_{30}H_{50}$ (2, 6, 10, 15, 19, 23-hexamethyl tetracosahexaene) merupakan komponen hidrokarbon nonpolar yang penting dalam bidang kimia dan industri farmasi. Sumber alami skualen adalah minyak hati ikan yang mengandung hingga sebesar 70% [16]. Juga terdapat secara alami pada minyak zaitun, minyak sawit, minyak inti gandum, dan minyak sayur lainnya, namun dalam konsentrasi yang lebih rendah. Skualen juga disintesis

secara kimia dengan reaksi enzimatis [17]. Skualen dapat berperan sebagai antioksidan dan anti kanker selain itu juga dapat dipergunakan untuk detoksifikasi [18].

Mikroemulsi

Mikroemulsi merupakan dispersi isotropik yang terdiri dari fase minyak dan fase air yang memiliki ukuran *droplet face* terdispersi kurang dari 1 μm (5-100 nm), stabil terhadap perubahan suhu, transparan, viskositasnya rendah, dan dapat digunakan sebagai *delivery system* substansi yang bersifat hidrofobik agar dapat didispersikan ke dalam sistem yang bersifat hidrofilik dan sebaliknya sehingga dapat meningkatkan efektivitas dan bioavailabilitas substansi tersebut [19,20].

Mikroemulsi *oil in water* tidak seperti nanoemulsi *oil in water*, yang stabil secara termodinamik dan terbentuk secara spontan. Meskipun kedua sistem menunjukkan stabilitas jangka panjang (dengan mekanisme yang berbeda), mikroemulsi lebih sensitif terhadap perubahan lingkungan, seperti suhu, kekuatan ion, komposisi (penambahan/penghilangan molekul ke/dari fase kontinyu). Kelemahan mikroemulsi bila dibandingkan dengan nanoemulsi adalah pembentukan mikroemulsi memerlukan penggunaan jumlah surfaktan yang relatif besar, yaitu kapasitas muatan secara signifikan lebih rendah dibandingkan sistem pengantaran nanoemulsi, khususnya jika menggunakan trigliserida sebagai fase minyak terdispersi. Selain itu, membuat mikroemulsi sesuai dengan kualitas pangan masih menjadi tantangan karena terbatasnya pilihan pengemulsi yang sesuai dengan kualitas pangan. Pengemulsi pangan yang terbaik dalam pembentukan mikroemulsi adalah kelas polisorbit (tween) [21].

Nanoemulsi

Emulsi dengan ukuran droplet dalam skala nano (20-200 nm) sering disebut dengan miniemulsi, nanoemulsi, emulsi ultrafine, dan emulsi submikron. Nanoemulsi terlihat transparan dan tembus cahaya yang terlihat dengan mata biasa dan tidak terjadi sedimentasi atau *creaming* [22]. Nanoemulsi tahan terhadap *creaming* karena memiliki gerak *Brown* yang cukup untuk mengatasi pemisahan gaya gravitasi rendah. Selain itu juga tahan terhadap flokulasi karena stabilitas steriknya sangat efisien. Kebanyakan nanoemulsi stabil oleh surfaktan sintetik yang cenderung memiliki gugus hidrofilik yang panjang [23].

Metode pembentukan nanoemulsi ada dua yaitu pembentukan menggunakan pendekatan energi tinggi dan energi rendah [24,25,26]. Pembentukan dengan energi yang tinggi menggunakan peralatan mekanik yang mampu memecah fase minyak dan air seperti *high pressure homogenizer*, *microfluidizer*, dan metode sonikasi [27]. Pembentukan nanoemulsi dengan energi rendah dihasilkan sebagai hasil dari transisi fase selama proses emulsifikasi yang mana terdapat perubahan komposisi dengan suhu konstan atau komposisi konstan dengan perubahan suhu [28]. Metode yang sering digunakan adalah *membrane emulsification* [29], *spontaneous emulsification*, *emulsion inversion point*, *phase inversion point* [30], *solvent displacement* [31].

Pengemulsi

Pengemulsi memiliki gugus hidrofilik dan hidrofobik dalam satu molekul. Pemakaian pengemulsi berfungsi sebagai peningkat kestabilan emulsi dengan cara menurunkan tegangan antar-muka antara fase pendispersi dan fase terdispersi. Pengemulsi baik digunakan sebagai emulsi minyak dalam air maupun untuk air dalam minyak. Tegangan permukaan larutan akan turun bila dalam larutan ditambahkan pengemulsi [32]. Penggunaan emulsifier yang berlebihan akan menyebabkan kelarutannya rendah sehingga terbentuk kristal bahan pengemulsi. Terbentuknya kristal-kristal ini akan mengurangi kemampuannya dalam pembentukan emulsi antara lemak dan air. Pembentukan emulsi yang tidak sempurna akan menyebabkan lemak memisah selama proses pengolahan sehingga kadar lemak yang dihasilkan menurun [33]. Pengemulsi yang digunakan dalam penelitian ini adalah lesitin dan tween 80.

Lesitin merupakan salah satu pengemulsi yang sering digunakan, dengan ciri struktur yang hampir sama dengan struktur lemak, tetapi mengandung gugus fosfat, memiliki gugus polar dan non polar [34]. Komposisi lesitin kedelai terdiri dari tiga jenis fosfolipid yaitu

phosphatidylcholine (PC), *phosphatidylethanolamine* (PE) dan *phosphatidylinositol* (PI). Lesitin berbentuk cairan kuning kecoklatan yang tidak berbau dan berasa seperti kacang. Lesitin larut dalam hidrokarbon alifatik dan aromatik, minyak mineral, dan asam lemak [35]. Tween 80 (polisorbat 80) memiliki nama kimiawi *polyoxyethylene 20-sorbitan monooleate* dengan rumus formula $C_{64}H_{124}O_{26}$. Tween 80 mempunyai bau yang khas dan hangat, rasanya agak pahit, berwarna kuning. Tween 80 larut dalam etanol dan air dan tidak larut dalam minyak mineral dan minyak sayur. Tween 80 termasuk golongan surfaktan non ionik dimana bahan asalnya adalah alkohol heksanhidrat, alkalin oksida dan asam lemak sifat hidrofilik diberikan oleh gugus hidroksil bebas oksietilena [36].

SIMPULAN

Proses saponifikasi distilat asam lemak minyak sawit (DALMS) menghasilkan fraksi tidak tersabunkan (FTT) yang mengandung senyawa bioaktif multi komponen seperti vitamin E, fitosterol dan skualen. FTT digunakan sebagai fase terdispersi dalam pembuatan mikro dan nanoemulsi. Nanoemulsi memiliki karakteristik yang lebih baik dibandingkan mikroemulsi.

DAFTAR PUSTAKA

- 1) Tan, C. P. and Nakajima. 2005. β -Carotene Nanodispersions: Preparation, Characterization and Stability Evaluation. *Food Chemistry* 92: 661-671.
- 2) Krause, K. P. and Muller, R. H. 2001. Production and Characterization of Highly Concentrated Nanosuspension by Highly Pressure Homogenization. *International Journal of Pharmaceutics* 214: 21-24.
- 3) Gapor, M. D. T and Sundram K. 1992. Vitamin E from Palm Oil: Its Extraction and Nutritional Properties. *Lipid Technology* 4: 137 – 141.
- 4) Nuryanto, E., T. Haryati, dan J. Elisabeth. 2002. Pembuatan Fatty Amida dari ALSD untuk Produksi Deterjen Cair dan Shampo. Badan Penelitian dan Pengembangan Pertanian, Departemen Pertanian.
- 5) Estiasih, Teti., KGS Ahmadi, Tri Dewanti W., Jaya Mahar M., A. Zaki Mubarak, Elok Zubaidah, Jhauharotul Mukhlisiyyah and Risma Puspitasari. 2013. Bioactive Compounds of Palm Fatty Acid Distillate (PFAD) from Several Palm Oil Refineries. *Advance Journal of Food Science and Technology* 5(9): 1153-1159.
- 6) Prawira. 2010. Reaksi Saponifikasi pada Proses Pembuatan Sabun. Penebar Swadaya. Jakarta.
- 7) Ketaren, S. 2005. Teknologi Minyak dan Lemak Pangan. Universitas Indonesia. Jakarta.
- 8) Bonnie, Tay Yen Ping and Mohtar, Yusof. 2009. Characteristic and Properties Of Fatty Acid Distillates from Palm Oil. *Oil Palm Bulletin* 59: 5-11.
- 9) Ahmadi, K. G. S dan Teti Estiasih. 2011. Optimasi Kondisi Kristalisasi pada Pembuatan Fraksi Kaya Tokotrienol dari Distilat Asam Lemak Minyak Sawit. *Agritech*, Vol. 31, No. 3.
- 10) Almatsier S. 2006. Prinsip Dasar Ilmu Gizi. PT. Gramedia Pustaka Utama. Jakarta.
- 11) Evans, J. C. D. R. Kodali and P. B. Addis. 2002. Optimal Tocopherol Concentration to Inhibit Soybean Oil Oxidation. *JAOCS* 79: 45-51.
- 12) Phenpham C. 2007. Antioxidants and Antioxidants Activities of Pigmented Rice Varieties and Rice Bran. Thesis. Mahidol University. Thailand.
- 13) Vissers, M. N., Zock P. L., Meijer G. W., Katan M. B. 2000. Effect of Plant Sterol from Rice Bran Oil and Triterpene Alcohols from Sheanut Oil on Serum Lipoprotein Concentrations in Humans. *American Journal Clinic Nutritional* 72: 1510-1515.
- 14) Sierksma A, Weststrate J. A., and Meijer G. W. 1999. Spreads Enriched with Plant Sterol, Either Esterified 4, 4-dimethylsterol or Free 4-desmethylsterol, and Plasma Total and LDL Cholesterol Concentration. *British Journal Nutritional* 82: 273-282.
- 15) Silalahi, J. 2006. Fitosterol dalam Margarin Cara Efektif Menurunkan Kolesterol. www.tempointeraktif.com. Tanggal akses 15/11/2014.

- 16) Bakes, M. J. and P. D. Nichols. 1995. Lipid, Fatty Acid and Squalene Composition of Liver Oil From 6 Species of Deep Sea Sharks Collected in Southern Australian Waters. *Comparative Biochemistry and Physiology Biochemistry and Molecular Biology*. 110 (1): 267-275.
- 17) Spanova, M. and G. Daum. 2011. Squalene-Biochemistry, Molecular Biology, Process Biotechnology, and Application. *European Journal of Lipid Science and Technology*. 113 (11): 1299-1320.
- 18) Chris, M. 2005. Skualen. <http://www.cholesterol-and-health.com/squalene/html>. Tanggal akses 22/02/2015.
- 19) Flanagan J. and Singh H. 2006. Microemulsions: a Potential Delivery System for Bioactive in Food. *Critical Reviews in Food Science Nutrition* 46:221-237.
- 20) Spornath A., Yagmur A., Aserin A., Hoffman R. E., Garti N. 2003. Self-diffusion Nuclear Magnetic Resonance, Microstructure Transition and Solubilization Capacity of Phytosterol and Cholesterol in Winsor IV Food-Grade Microemulsions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51: 2359-2364.
- 21) Laser, M. E., Sagalowicz L., Michel M., Watzke H. J. 2006. Self Assembly of Polar Food Lipids. *Advance Colloid Interface Science* 36: 123-125.
- 22) Walstra, P. 1996. Emulsion Stability, in: P. Becher (Ed), *Encyclopedia of Emulsion Technology*, Marcel Dekker, New York.
- 23) Wooster, T. J., Golding M., Sanguansri P. 2008. Impact of Oil Type on Nanoemulsion Formation and Ostwald Ripening Stability. *Langmuir* 24: 12758-12765.
- 24) Acosta E. 2009. Bioavailability of Nanoparticles in Nutrient and Nutraceutical Delivery. *Current Opinion Colloid International Science* 14: 3-15.
- 25) Leong, W. F., Che Man Y. B., Lai O. M., Long K., Misran M., Tan, C. P. 2009. Optimization of Processing Parameters for the Preparation of Phytosterol Microemulsion by the Solvent Displacement Method. *Agriculture Food Chemistry* 57: 8426-8433.
- 26) Tadros T., Izquierdo P., Esquena J., Solans C. 2004. Formation and Stability of Nanoemulsion. *Advance in Colloid and Interface Science*, 108-109, 303-318.
- 27) Velikov, K. P. and Pelan E. 2008. Colloidal Delivery Systems for Micronutrients and Nutraceuticals. *Soft Matter* 4(10), 1964-1980.
- 28) Uson, N., Garcia M. J. & Solans C. 2004. Formation of Water in Oil (W/O) Nanoemulsion in a Water/mixed Non-ionic Surfactant/oil System Prepared by a low-energy Emulsification Method. *Colloid and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspect*, 250 (1-3), 415-421.
- 29) Sanguansri, P. & Augustin M. A. 2006. Nanoscale Materials Development – A Food Industry Perspective. *Trends in Food Science & Technology*. 17(10), 547-556.
- 30) Anton, N., Benoit J. P., and Saulnier P. 2008. Design and Production of Nanoparticles Formulated from Nanoemulsion Templates. A review. *Journal of Controlled Release*. 128 (3), 185-199.
- 31) Chu, Boon-Seang, Sosaku Ichikawa, Sumiyo Kanafusa and Mitsutoshi Nakajima. 2007. Preparation and Characterization of β -Carotene Nanodispersions Prepared by Solvent Displacement Technique. *Journal Agricultural and Food Chemistry* 55: 6754-6760.
- 32) Rossen, J. M. 2004. *Surfactant and Interfacial Phenomena*. Edisi ke-3. John Wiley & Sons, Inc. New York.
- 33) Hui, Y. H. 2006. *Bakery Products, Science and Technology*. Blackwell Publishing. USA.
- 34) Winarno, F. G. 2002. *Kimia Pangan dan Gizi*. Gramedia. Jakarta.
- 35) Wade, Ainley and Paul J. Wellen. 1994. *Hand Book of Pharmaceutical Excipients*. Second Edition. Pharmaceutical Press. London.
- 36) Belitz, H. D. dan Grosch W. 1987. *Food Chemistry*. Springer-Verlag Berlin. Jerman.