

OKSIDASI MINYAK DALAM EMULSI O/W: MEKANISME DAN PENGENDALIANNYA

(*Lipid Oxidation in Oil-in-Water Emulsions: Mechanisms and Controlling*)

Posman Sibuea*, Sri Rahardjo**, Umar Santoso** dan Zuheid Noor**

ABSTRACT

Oxidation can alter the flavor and nutritional quality of foods and produces toxic and color compounds, which make foods less acceptable or unacceptable to consumers. Consequently, lipid oxidation has been extensively studied in bulk fats and oils, and there is a fairly good understanding of the mechanisms and the factors that affect oxidation in such systems. On the other hand, lipid oxidation is still not well understood in systems in which the fat is dispersed as emulsion droplets, although a large number of foods exist partially or entirely in the form of emulsions. This article reviews discusses the major factors that influence of the mechanism and controlling lipid oxidation in O/W (oil-in-water) emulsions.

Keywords: *Emulsions, Lipid Oxidation, Antioxidants*

PENDAHULUAN

Emulsi adalah campuran dua cairan yang tidak saling melarut di bawah kondisi normal, salah satu cairan terdispersi ke dalam cairan yang lain sebagai tetesan-tetesan yang diameternya bervariasi antara 0,1 dan 100 μm (Nawar, 1996; Friberg dan Larsson, 1987; McClements, 1989). Tetesan-tetesan (*droplets*) kecil yang tersebar disebut sebagai fase diskontinu atau fase internal ataupun fase terdispersi. Sedangkan cairan tempat fase internal tersebut terdispersi disebut sebagai fase kontinu atau fase eksternal.

Apabila campuran minyak dan air dikocok – memberikan energi mekanik – butiran-butiran minyak terdispersi ke dalam air dan emulsi terbentuk. Namun, tak lama kemudian butiran minyak bergabung kembali karena emulsi yang terbentuk tidak stabil. Guna mempertahankan kestabilan emulsi – butiran minyak terdispersi secara baik dalam waktu lama – kehadiran *emulsifier*, suatu senyawa yang memiliki aktivitas permukaan yang dapat membentuk suatu lapisan atau membran, sangat dibutuhkan.

Dalam sistem emulsi O/W (oil-in-water), droplet minyak dikelilingi oleh membran molekul emulsifier sehingga mencegah antar droplet bergabung. Selain itu, membran emulsifier yang berada sebagai wilayah antarmuka (*interfacial region*) dapat juga berperan sebagai perintang (*barrier*) guna melindungi minyak dari proses oksidasi yang diinduksi oleh logam-logam transisi atau radikal bebas. Menurut Frankel (1998), oksidasi minyak dalam sistem emulsi dikenal istilah oksidasi antarmuka (*interfacial oxidation*) guna menjelaskan interaksi kompleks antara komponen dalam sistem lipida multifase baik sebagai pendorong maupun penghambat oksidasi. Oksidasi antarmuka merupakan suatu reaksi permukaan yang tergantung pada kecepatan difusi oksigen dan interaksinya

dengan asam lemak tidak jenuh, logam dan radikal bebas. Hal ini menunjukkan, oksidasi minyak dalam sistem emulsi merupakan fenomena antar permukaan yang sangat dipengaruhi oleh sifat-sifat antar permukaan itu sendiri.

Cho *et al* (2002) melaporkan oksidasi minyak dalam emulsi tergantung pada berbagai faktor seperti sifat-sifat antar permukaan droplet, lokasi fisik, konsentrasi prooksidan, antioksidan dan substrat yang mengoksidasi (minyak hidroperoksida). Faktor yang beragam ini menyebabkan kecepatan oksidasi minyak berbeda dalam media yang diemulsifikasi dibandingkan dalam sistem minyak curah sebab antioksidan dapat terpartisi baik pada fase minyak, air maupun wilayah antarmuka. Tahap inisiasi oksidasi minyak terjadi pada wilayah antarmuka sehingga wilayah ini mendapat perhatian yang sangat penting dalam pengendalian proses oksidasi.

Daya tarik atau daya tolak elektrostatik zat pengemulsi berpengaruh secara nyata terhadap efektivitas prooksidan dan antioksidan. Hal ini secara determinan teramati pada kecepatan oksidasi minyak yang berbeda pada tipe zat pengemulsi yang berbeda. Kecepatan oksidasi lebih tinggi pada emulsi yang menggunakan emulsifier ionik, seperti sodium dodesil sulfat (SDS) dan dodesiltrimetilammium bromida (DTAB) dibandingkan dengan menggunakan emulsifier nonionik seperti Span 20, Brij dan Tween 20 (Mancuso *et al*, 1999). Selain jenis dan tipe emulsifier, partisi antioksidan dapat mempengaruhi laju oksidasi minyak dalam sistem emulsi.

Tulisan ini hendak membahas fenomena oksidasi minyak dalam sistem emulsi minyak dalam air (O/W) berdasarkan kajian publikasi hasil-hasil penelitian sebelumnya. Selanjutnya diharapkan dapat menyumbangkan informasi tentang mekanisme dan pengendalian oksidasi minyak dalam sistem emulsi O/W, sehingga dapat memberi pemahaman baru pengendalian laju oksidasi dalam sistem makanan berbasis emulsi.

ZAT PENGEMULSI

Emulsifier atau zat pengemulsi adalah senyawa yang mempunyai aktivitas permukaan yang dapat menurunkan tegangan permukaan (*surface tension*) antara udara-cairan dan cairan-cairan yang terdapat dalam suatu sistem emulsi. Mekanisme *emulsifier* menurunkan tegangan permukaan adalah dengan cara mematahkan ikatan hidrogen pada permukaan dengan cara menarik kepala hidrofiliknya pada permukaan air dengan ekor hidrofobiknya terentang menjauhi permukaan air.

* Dosen di Jurusan Teknologi Hasil Pertanian Unika Santo Thomas SU Medan

** Dosen di Jurusan Teknologi Pangan dan Hasil Pertanian Fakultas Teknologi Pertanian Universitas Gadjah Mada Yogyakarta

Ekor zat pengemulsi yang bersifat hidrofobik memanjang ke dalam tetes minyak, sedangkan kepala molekulnya yang bersifat polar menghadap ke air. Ukuran relatif bagian hidrofilik dan lipofilik zat pengemulsi menjadi faktor utama yang menentukan perilakunya dalam pengemulsian. Jadi, emulsifier memberikan mantel hidrofilik mengililingi minyak untuk membentuk dispersi atau emulsi seperti Gambar 1.

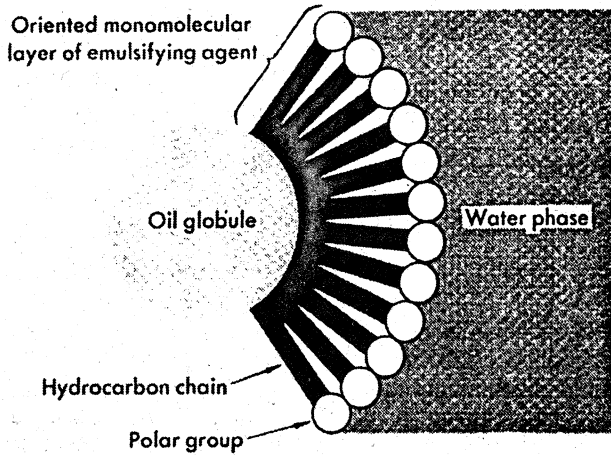


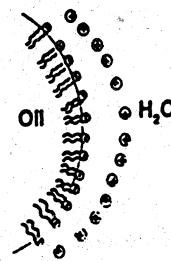
Figure 1. Diagram showing the orientation of emulsifying agent in an oil-in-water emulsion. From: Charley (1982)

Menurut Timmermann (2000) dan McClements (1999), karakteristik emulsifier memiliki aktivitas permukaan yang mampu meningkatkan stabilitas emulsi. Bila konsentrasinya dinaikkan, molekulnya akan teradsorpsi pada permukaan sebagai lapisan tunggal sampai daerah permukaan seluruhnya terisi sehingga molekul emulsifier akan mengagregasi membentuk struktur spesifik yang disebut misel. Konsentrasi emulsifier terendah untuk dapat membentuk misel dikenal dengan istilah konsentrasi kritis misel (*Critical Micelles Concentration, CMC*). Nilai CMC berbagai emulsifier berkisar antara 0,004 – 0,15 mol/liter. Apabila kadar emulsifier di atas CMC, misel bertindak sebagai cadangan emulsifier molekul pada permukaan baru yang terbentuk dengan bergerak dari misel ke permukaan atau antar permukaan (Adnan, 2000).

Pada umumnya zat pengemulsi makanan dapat dikelompokkan menjadi emulsifier ionik (anionik dan kationik) dan nonionik, bergantung pada sifat dasar gugus hidrofiliknya (Gambar 2). Diagram yang memperlihatkan komponen antarmuka dalam suatu sistem emulsi minyak dalam air ditunjukkan Gambar 3.

Emulsi minyak dalam air dengan emulsifier ionik, berorientasi pada antarmuka dengan residu alkil larut di dalam tetesan minyak dan gugus muatannya terarah dalam fase air. Gugus ion yang berlawanan membentuk suatu lapisan ganda elektrostatis, yang mencegah agregasi tetesan minyak. Sedangkan emulsifier nonionik berorientasi pada permukaan tetesan minyak dengan gugus polar mengarah ke dalam fase air. Suatu lapisan air dibentuk di sekitar gugus polar untuk menstabilkan emulsi guna mencegah koalesensi.

Ionic Emulsifier



Nonionic Emulsifier

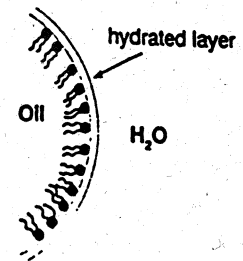
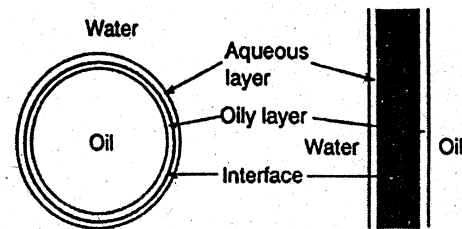


Figure 2. Stabilization of oil-in-water emulsion with an ionic emulsifier by electrostatic double layer, and with a nonionic emulsifier by formation of hydrated layer.

From: Frankel (1998)



Interface = oil + water + emulsifier

Figure 3. Diagrammatic representation of the interface components in an oil-in-water emulsion system.

From: Frankel (1998)

Emulsifier nonionik sangat luas penggunaannya dalam industri pangan sebab tidak mengalami kehilangan aktivitas permukaan oleh interaksi dengan garam dalam makanan. Menurut McClement (1999), zat pengemulsi yang utama digunakan dalam makanan adalah nonionik (seperti monoasilgliserol, dan ester sukrosa asam lemak), anionic (seperti asam-asam lemak) dan zwitterionik (seperti lesitin)

MEKANISME OKSIDASI

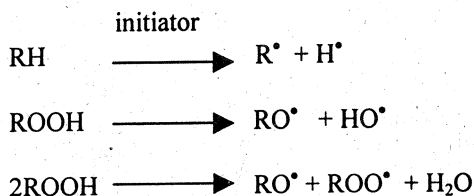
Oksidasi adalah faktor yang amat penting sebab dapat menghasilkan senyawa-senyawa yang menyumbangkan terjadinya *off-flavor* dan kondisi ini lazim disebut tengik (*rancid*). Produk pangan olahan yang tengik dapat mengalami perubahan warna dan kehilangan nilai gizi karena oksidasi vitamin dan asam lemak tak jenuh. Selanjutnya mutu produk akan menurun dan hasil oksidasi lipida seperti peroksida, aldehid dan keton dapat membahayakan kesehatan manusia (Fritsch, 1994; Giese, 1996; Byrd, 2001).

Minyak atau lemak yang memiliki asam lemak tak jenuh tunggal (MUFA) atau ganda (PUFA) dapat menjadi target oksidasi. Hasilnya adalah produk oksidasi primer, sekunder dan tertier yang dapat menyebabkan kerusakan pada produk. Faktor utama yang mempengaruhi kecepatan oksidasi dapat disebutkan antara lain jumlah dan jenis oksigen yang ada, derajat ketidakjenuhan lipida, antioksidan, prooksidan (logam besi, sensitiser seperti klorofil, riboflavin, eritrosin dan cahaya), enzim lipoksigenase, suhu penyimpanan, dan sifat bahan pengemas (DeMan, 1999; Min dan Boff, 2002).

Proses autoksidasi dimulai dengan pembentukan radikal bebas yang disebabkan faktor-faktor yang dapat mempercepat reaksi. Reaksi autooksidasi dapat dikelompokkan ke dalam tiga tahap berikut: yakni permulaan (inisiasi), penyebaran (propogasi) dan penghentian (terminasi). Adapun ketiga tahapan ini dijelaskan sebagai berikut.

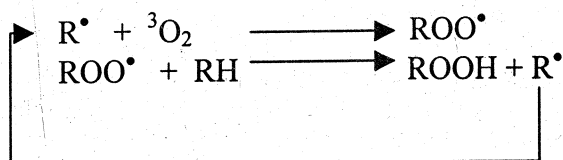
1. Permulaan

Pada tahap ini, pengambilan hidrogen terjadi pada atom karbon yang bersebelahan dengan ikatan rangkap dua dan hal ini terjadi karena bantuan prooksidan seperti logam dan cahaya kemudian menghasilkan radikal bebas. Menurut Jadhav *et al* (1996) dan Decker (2002) reaksi pemulaan ini adalah sebagai berikut:



2. Penyebaran

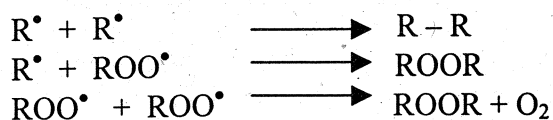
Jika radikal bebas sudah terbentuk, ia akan bereaksi dengan oksigen membentuk radikal peroksi dan selanjutnya dapat mengambil hidrogen dari molekul tak jenuh yang lain menghasilkan peroksida dan radikal bebas baru. Dengan demikian mulai terjadi reaksi penyebaran. Reaksi dapat diulangi sampai beberapa ribu kali dan mempunyai sifat sebagai reaksi berantai. Menurut Jadhav *et al* (1996); DeMan (1999); Nawar (1996) reaksi penyebarannya dapat dituliskan sebagai berikut:



Radikal peroksi (ROO^\bullet) akan bereaksi dengan molekul-molekul lain dan membentuk hidroperoksida dan radikal bebas. Hidroperoksida (ROOH) yang terbentuk pada bagian reaksi penyebaran merupakan produk oksidasi primer. Produk oksidasi ini biasanya tidak stabil dan terurai menjadi produk oksidasi sekunder, yang mencakup berbagai senyawa seperti karbonil dan lain-lain. Reaksi penyebaran menjadi proses yang berlangsung terus menerus selama tersedia asam lemak tak jenuh dalam sistem.

3. Penghentian

Reaksi penyebaran dapat diikuti oleh penghentian jika radikal bebas bereaksi sendiri menghasilkan produk yang stabil. Mekanismenya ditunjukkan sebagai berikut:



Menurut DeMan (1999), pada tahap reaksi penyebaran akan terjadi kenaikan kandungan peroksida

secara tiba-tiba. Karena peroksida mudah ditentukan kadarnya dalam minyak, bilangan peroksida sering digunakan untuk mengukur perkembangan oksidasi. Perubahan secara organoleptik lebih erat kaitannya dengan produk oksidasi sekunder, yang dapat diukur dengan berbagai cara, termasuk uji *thiobarbituric acid* (TBA), yakni suatu uji yang amat populer untuk mengukur ketengikan minyak.

PEMBENTUKAN HIDROPEROKSIDA

Peroksidasi lipid selalu dimulai mengabstraksi suatu atom hidrogen dari *active methylene* yang terletak antara dua ikatan rangkap. Selanjutnya, pengaturan kembali (*rearrangement*) ikatan rangkap akan menghasilkan pembentukan *diena terkonjugasi* yang menunjukkan karakteristik absorpsi UV pada panjang gelombang 232-234 nm.

Radikal lipid yang diserang oleh molekul oksigen menghasilkan peroksi radikal yang tidak stabil, yang pada gilirannya mencopot (*meng-abstract*) atom hidrogen dari lipid lainnya dan membentuk suatu lipid-hidroperoksida dan radikal lipid baru. Reaksi berantai peroksidasi lipid berlangsung dengan cara ini. Berbagai produk pemecahan sekunder, seperti aldehid, keton, alkohol dan epoksida dihasilkan dari dekomposisi hidroperoksida. Malonaldehid (MDA) terbentuk dari produk sekunder ini khususnya jika dipanaskan pada suhu 100°C pada kondisi pH rendah (Nakayama, *et al* 1994)

Menurut DeMan (1999) dan Frankel (1998) laju oksidasi asam lemak amat tergantung pada derajat ketidakjenuhan. Dalam deretan asam lemak 18 atom karbon 18:0, 18:1, 18:2 dan 18:3, laju oksidasi nisbi berlangsung dalam perbandingan 1:1.000:1.200:2.500. Reaksi senyawa tidak jenuh berlangsung dengan pengambilan hidrogen dari karbon α , dan radikal bebas yang terbentuk distabilkan oleh resonansinya.

Autoksidasi asam oleat berlangsung dengan pengambilan hidrogen dari karbon 8 dan 11 menghasilkan dua intermediat radikal allilik. Oksigen menyerang pada karbon ujung karboksil dari masing-masing radikal sehingga menghasilkan empat hidroperoksida isomer, yaitu 8, 9, 10, dan 11-hidroperoksida. Menurut mekanisme ini, pembentukan isomer 8 dan 11 hidroperoksida jumlahnya lebih besar dibandingkan dengan isomer 9 dan 10 hidroperoksida, yakni 27% dan 23%.

Autoksidasi linoleat berlangsung melalui pengambilan hidrogen dari metilena allilik ganda pada karbon-11. Serangan oksigen menghasilkan dua produk dengan jumlah yang sama antara isomer 9-dan 13-hidroperoksida terkonjugasi. Kedua isomer ini dapat berubah dari konfigurasi *cis*, *trans* menjadi *trans*, *trans* dengan perubahan pada gugus hidroperoksida dari C9 ke C13-atau sebaliknya namun tetap mempertahankan struktur *diena terkonjugasi* (Frankel, 1998; Raharjo, 2004).

Autoksidasi linolenat serupa dengan autoksidasi linoleat. Pengambilan hidrogen dari metilena allilik ganda pada karbon-11 dan karbon-14 menghasilkan dua radikal pentadienil. Oksigen yang menyerang dari posisi ujung radikal ini menghasilkan campuran 9-, 12-, 13-, dan 16-isomer hidroperoksida *diena-triena terkonjugasi*. Analisis GC-MS dan HPLC menunjukkan bahwa proporsi 9- dan 16-hidroperoksida lebih besar daripada 12- dan 13-

hidroperoksida. Distribusi isomer yang tidak sama ini adalah akibat dari adanya 1,3-siklisasi isomer 12- dan 13-hidroperoksida internal menjadi peroksida hidroperoksida siklis. Siklis hidroperoksida homoalilik dari linoleat juga disertai dengan siklisasi kedua membentuk bisiklo-endoperoksida (Tranggono, 1990; Frankel, 1998).

OKSIDASI MINYAK DALAM EMULSI

Oksidasi minyak di dalam sistem emulsi O/W sangat dipengaruhi oleh sifat wilayah antarmuka dan komposisi fase minyak. Wilayah antarmuka adalah suatu lingkungan membran yang terdiri dari senyawa permukaan-aktif yang dapat melindungi tetesan minyak dari proses oksidasi. Oleh karena itu, lingkungan membran tetesan harus dipertahankan kestabilannya guna meminimalisasi proses oksidasi.

Ada empat faktor yang mempengaruhi laju oksidasi minyak dalam sistem emulsi. Pertama, perlindungan minyak (*protection of lipids*). Molekul yang dapat memberikan perlindungan pada minyak adalah emulsifier, karena dapat menghambat (*barrier*) penetrasi dan difusi logam atau radikal yang memungkinkan terjadinya oksidasi minyak. Radikal minyak yang dibentuk oleh aktivitas katalis logam dalam fase air secara nyata mempengaruhi oksidasi emulsi. Hasil dekomposisi minyak lebih banyak pada permukaan-aktif daripada pada minyak dan mungkin terdistribusi dalam antar permukaan dan masuk dalam fase air. Penyekatan ini mendorong hasil oksidasi berinteraksi dengan logam katalitik dan menurunkan efektivitas antioksidan hidrofilik.

Kedua, jenis dan konsentrasi zat pengemulsi. Zat pengemulsi pada konsentrasi tertentu dapat meningkatkan stabilitas oksidatif minyak dalam emulsi O/W. Konsentrasi zat pengemulsi yang makin meningkat dapat menyebabkan kuatnya balutan pada antar permukaan minyak-air dan menjadi suatu membran yang lebih efisien untuk menghambat difusi *initiator* oksidasi minyak. Pada

konsentrasi di atas *critical micellar concentration* (CMC), suatu zat pengemulsi polar, seperti Tween-20, membentuk misel dalam fase air. Pembentukan misel dapat mengubah partisi minyak, prooksidan, antioksidan dan hidroperoksida di antara fase terdispersi, fase pendispersi dan wilayah antarmuka. Menurut Richards *et al* (2002) misel mampu menurunkan kecepatan oksidasi minyak dalam sistem emulsi O/W sebab misel bisa memindahkan hidroperoksida menjauhi wilayah minyak di interfase masuk ke fase air.

Antioksidan polar dapat terlarutkan secara efektif dalam sistem minyak curah (*oil bulk*) oleh pembentukan misel yang dibalik dalam kadar air rendah dan zat pengemulsi seperti lesitin. Asam askorbat dapat terlarutkan secara efektif dalam minyak yang kandungan airnya relatif sedikit dan zat pengemulsinya adalah lesitin. Efek sinergis telah ditunjukkan dengan campuran asam askorbat, lesitin dan δ -tokoferol. Namun, tidak jelas apakah pengaruh ini karena aktivitas asam askorbat atau kombinasi asam askorbat dan lesitin yang dipersiapkan dalam misel yang terbalik. Secara umum fosfolipid digunakan sebagai sinergis dalam mengembalikan kekuatan antioksidan fenolik (Frankel, 1998).

Stabilitas oksidatif minyak salmon dalam sistem emulsi minyak dalam air dipengaruhi oleh tipe zat pengemulsi. Kecepatan oksidasi paling tinggi terdapat pada zat pengemulsi SDS (sodium dodecyl sulfate), lalu diikuti Tween 20 dan DTAB. Pada ketiga jenis emulsi ini, DTAB menghambat oksidasi minyak pada pH 7,0 (Mancuso *et al*, 1999).

Ketiga, pH emulsi. Oksidasi minyak dipengaruhi pH emulsi. Secara umum, oksidasi minyak berlangsung secara perlahan pada pH tinggi dan lajunya makin cepat pada pH yang makin rendah (Tabel 1). Fenomena ini diduga disebabkan oleh katalis logam yang terlarutkan tidak dapat dikelat oleh senyawa fenolik pada pH rendah.

Table 1. Effect of different factors on lipid oxidation of a safflower oil emulsion

Emulsifier (%)	Periode induksi (hari)	pH	Periode induksi (hari)	Sukrosa (%)	Periode induksi (hari)
0,5	22,0	6,2	14,0	0,0	3,0
1,0	28,0	7,2	25,0	17,0	3,5
2,0	38,0	8,2	49,0	33,0	5,0
4,0	47,0			50,0	10,0
				58,0	18,0
				67,0	40,0

- Emulsion contained 25% safflower oil homogenized with sodium stearyl-2-lactylate.

- From: Frankel (1998)

Menurut Martin dan Gordon (2002); Frankel *et al* (1996) perilaku aktivitas antioksidan lebih kompleks dalam emulsi dibandingkan minyak curah (*bulk oil*) sebab beberapa variabel mempengaruhi oksidasi minyak, termasuk jenis dan konsentrasi zat pengemulsi dan pH. Adanya fase air kerap menurunkan aktivitas antioksidan sebab kompleks ikatan hidrogen terbentuk dengan air sehingga tidak efektif lagi menangkap radikal minyak (*scavenging lipid radicals*) lewat donasi hidrogen.

Peranan muatan tetesan terhadap oksidasi minyak dalam emulsi telah diteliti oleh Donnelly *et al* (1998) dan Huang *et al* (1996). Kecepatan oksidasi minyak diukur

dalam emulsi minyak Menhaden dalam air pada pH 3, 4,5, 6 dan 7 dan distabilkan oleh Tween 20.

Hasilnya menunjukkan oksidasi minyak jauh lebih cepat pada pH 3 dibandingkan pada pH 7. Fenomena serupa juga ditemukan Martin dan Gordon (2002) dan Mei *et al* (1998). Antioksidan fenolik dapat meningkatkan pengaruh prooksidan FeCl₃ pada pH 3,5 dan 5,5 namun kecepatannya menurun pada pH 7,4. Sementara van Ruth *et al* (1999) mengatakan pH emulsi berpengaruh terhadap komposisi dan pembentukan senyawa mudah menguap selama oksidasi minyak.

Keempat, katalis logam. Minyak dalam emulsi O/W adalah dalam bentuk terdispersi dalam matriks air yang mengandung berbagai komponen yang larut dalam air seperti logam-logam transisi. Di antara logam-logam transisi ini, besi adalah prooksidan utama untuk melangsungkan oksidasi minyak dibandingkan tembaga pada konsentrasi yang sama. Senyawa fenol dapat mengkelat ion logam transisi, karena itu dapat mengurangi laju oksidasi minyak. Namun, di sisi lain dapat mereduksi Fe^{3+} menjadi Fe^{2+} yang secara relatif lebih aktif sebagai prooksidan untuk mengkatalisis penguraian hidroperoksida menjadi bentuk radikal bebas (Cuvelier *et al* 2003).

Menurut Decker dan McClement (2001), salah satu mekanisme utama oksidasi minyak dalam emulsi adalah kemampuan logam besi untuk mendorong degradasi hidroperoksida menjadi radikal bebas yang kemudian mengoksidasi asam-asam lemak tidak jenuh. Logam transisi mampu memecah secara langsung minyak yang mengandung asam lemak tak jenuh menjadi radikal alkil, misalnya $Fe^{2+} + RH \longrightarrow Fe^{3+} + R^{\bullet} + H^+$. Tetapi reaksi ini berlangsung sangat lambat dan diyakini kurang berperan penting, mendorong oksidasi minyak. Mekanisme yang paling sering terjadi untuk memacu kecepatan oksidasi minyak dalam emulsi adalah dekomposisi atau penguraian hidroperoksida (ROOH) menjadi peroksil reaktif (ROO^{\bullet}) dan radikal alkoksil (RO^{\bullet}) oleh logam transisi atau prooksidan lainnya (pers. 1 dan 2). Reaksi radikal ini dengan lipida tak jenuh (LH) dapat membentuk lipida radikal (L^{\bullet} dan LOO^{\bullet}) (pers. 3 – 5). Reaksi berantai oksidasi lipida ini berlangsung kembali seperti tahap propogasi di mana radikal lipida bereaksi dengan radikal lainnya secara cepat (pers. 6). Pembentukan sejumlah radikal lipida dapat terhenti ketika ia bereaksi dengan radikal lainnya (pers. 7). Mekanisme berbagai reaksi ini dapat digambarkan sebabagai berikut:

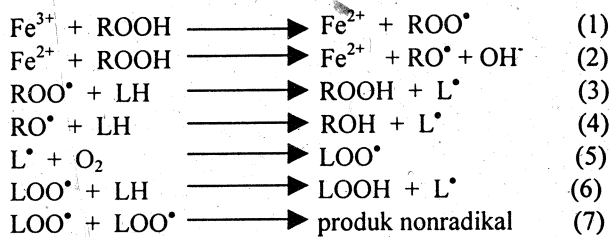


Figure 4. Mechanism for the acceleration of lipid oxidation in emulsion by transition metals

From: McClements dan Decker (2000)

Reaksi pembentukan radikal alkoksil (pers. 2) juga bertanggung jawab pada karakteristik fisikokimia dan sifat-sifat sensori minyak yang teroksidasi. Selanjutnya Decker dan McClement (2001) menggambarkan perbedaan lingkungan fisik di dalam suatu sistem emulsi, seperti pada Gambar 5.

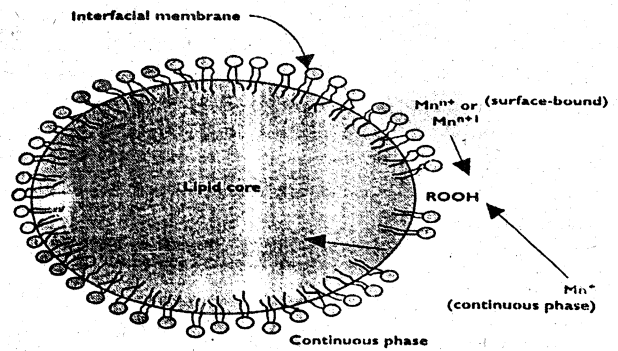


Figure 5. The different physical environments of an oil-in-water emulsion and their effect on the reactivity of transition metal and lipid hydroperoxide in oil-in-water emulsions.

From: Decker and McClements (2001)

PENGENDALIAN

Di dalam sistem emulsi minyak dalam air, membran molekul emulsifier selain berfungsi untuk meningkatkan stabilitas fisik emulsi dan mencegah terjadinya koalesensi, juga dapat melindungi minyak dalam fase interior dari oksidasi karena berperan sebagai penghambat penetrasi logam dan radikal-radikal bebas.

Peningkatan konsentrasi emulsifier pada jumlah tertentu dapat menyebabkan makin tebalnya balutan pada antarmuka minyak-air dan menjadi suatu membran yang lebih efisien untuk menghambat difusi *initiator* oksidasi minyak. Menurut Ponginebbi *et al* (1999), zat pengemulsi Tween 20 pada konsentrasi 0,1%; 0,05% dan 0,01% dapat mengurangi laju pembentukan diena terkonjugasi sehingga dapat mempertahankan stabilitas oksidatif asam linolenat dalam emulsi O/W. Sementara itu, penelitian yang dilakukan Cho *et al* (2002) dan Nuchi *et al* (2002) yang menguji penambahan emulsifier hingga terbentuk misel mampu mengurangi laju oksidasi minyak pada emulsi O/W. Hal yang sama diperoleh dari hasil penelitian Kubouchi *et al* (2002) yang menggunakan zat pengemulsi ester gula dan ester poligliserol dapat meningkatkan stabilitas oksidatif minyak kedelai dalam emulsi W/O. Sementara jika kedua jenis zat pengemulsi ini ditambahkan pada minyak curah utuh tidak dapat mencegah oksidasi minyak kedelai.

Menurut McClements dan Decker (2000); Richards *et al* (2002); Frankel (1998) efektivitas antioksidan dipengaruhi oleh sifat polaritasnya dan posisinya dalam sistem. Tingkat polaritas antioksidan memiliki korelasi dengan tingkat efektivitasnya menghambat oksidasi. Antioksidan polar secara teoritis lebih banyak berada pada fase air sehingga kurang efektif mengendalikan proses oksidasi dalam sistem emulsi. Namun, di sisi lain antioksidan polar dapat terpartisi secara substansial ke dalam gugus kepala emulsifier, khususnya emulsifier nonionik yang gugus kepala polarnya besar sehingga mendekati droplet minyak. Dengan demikian antioksidan polar dapat mengendalikan reaksi oksidasi minyak dalam sistem emulsi (Schwarz *et al* 1996; Huang *et al* 1997; Nakagawa *et al* 2000).

Hal yang sama dikemukakan oleh Frankel (1999) dan Amic (2003) bahwa aktivitas antioksidan berbeda terhadap substrat minyak tergantung pada sifat hidrofilik atau lipofiliknya. Contohnya α -tokoferol dan askorbil palmitat – suatu antioksidan lipofilik – lebih efektif mempertahankan stabilitas oksidatif minyak dalam emulsi minyak dalam air dibandingkan dalam minyak curah. Antioksidan dari kelompok flavonoid seperti kuersetin, mirisetin dan rutin atau dari kelompok vitamin antioksidan seperti tokoferol, asam askorbat dan karotenoid selain berperan sebagai penangkap radikal bebas karena dapat mendonasi hidrogen, juga diharapkan mampu mengkelat logam-logam transisi dan *quencher* oksigen singlet. Jenis antioksidan tertentu yang memiliki multifungsi seperti ini akan lebih nyata perannya mengendalikan proses oksidasi.

Menurut Silvestre *et al* (2000) membran antarmuka mampu berperan sebagai perintang fisik (*physical barrier*) guna memisahkan tetesan minyak dari prooksidan. Penelitian dilakukan dalam sistem emulsi minyak salmon dalam air dengan dua jenis emulsifier nonionik yang berbeda (Brij 76 dan Brij 700) di mana panjang gugus ekor nonpolar sama – $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}$ – namun berbeda panjang gugus kepala polar (10 dan 100 gugus oksietilen). Oksidasi minyak berlangsung lebih lambat dalam emulsi yang distabilkan oleh emulsifier dengan gugus kepala polar yang lebih panjang. Hal ini menunjukkan bahwa makin tebalnya lapisan antarmuka akan berperan lebih efektif untuk memisahkan minyak dari prooksidan yang berada pada fase air. Sejumlah peneliti menyarankan bahwa kemampuan protein membentuk lapisan membran yang elastis di sekitar droplet minyak untuk menggantikan Brij 76 dan 700 yang tak lazim digunakan dalam bahan makanan, dapat mencegah oksidasi minyak dalam sistem emulsi.

Dengan mengetahui sifat-sifat dan peranan antioksidan yang beragam dan kemampuan misel emulsifier meningkatkan stabilitas oksidatif minyak dalam emulsi, diharapkan di masa datang bisa memberikan cara yang lebih baik untuk mempertahankan stabilitas oksidatif minyak dalam sistem emulsi. Ini memberikan tantangan baru bagi industri pangan untuk menghadirkan produk pangan olahan berbasis emulsi yang lebih bermutu.

RANGKUMAN

Proses oksidasi minyak dalam sistem emulsi dipengaruhi oleh pH, polaritas antioksidan, tipe dan konsentrasi zat pengemulsi. Keempat faktor ini berperan penting dalam melindungi minyak dari difusi dan penetrasi oksigen atau radikal bebas dan logam-logam transisi sehingga dapat mengendalikan kecepatan oksidasi minyak

Tingginya laju oksidasi pada sistem emulsi yang menggunakan emulsifier anion disebabkan daya tarik elektrosatik yang terjadi antara muatan negatif antarmuka minyak-air dengan muatan positif ion logam. Peningkatan konsentrasi emulsifier anion dapat mempertahankan jenis antioksidan tertentu pada antarmuka air-minyak sehingga mengurangi pembentukan hidroperoksida. Namun, di sisi lain kecepatan oksidasi meningkat dibandingkan pada emulsi yang distabilkan emulsifier nonionik. Penggunaan emulsifier dari tipe nonionik dan antioksidan polar dapat mempertahankan stabilitas oksidatif minyak dalam sistem emulsi dan dapat diterapkan dalam industri pangan guna meningkatkan mutu produk pangan olahan.

DAFTAR PUSTAKA

- Adnan, M. 2000. *Interaksi Lipid dan Emulsi Makanan*. Tidak Dipublikasi. Fakultas Teknologi Pertanian Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
- Amic, D., D. Amic., D. Beslo, and N. Trinajstic. 2003. Structure-Radical Scavenging Activity Relationships of Flavonoids. *Croatica Chemica Acta CCACAA* 76 (1) 55 -61
- Byrd, S.J. 2001. Using Antioxidants to Increase Shelf life of Food Products. *Cereal Foods World*. (46): 48 – 53.
- Cho, Y-J., D.J. McClement and E.A. Decker. 2002. Ability of Surfactant Micelles To Alter the Physical Location and Reactivity of Iron in oil-in-Water Emulsion. *J. Ag. Food. Chem.* (50): 5704 - 5710.
- Cuvelier, M.E., L.L. Galves, and C. Berset. 2003. Do Antioxidants Improve the Oxidative Stability of Oil-in-Water Emulsion? *J. Am. Oil. Chem. Soc.* (80): 1101 – 1105.
- Decker, E.A and D.J. McClements. 2001. Transition Metal and Hydroperoxide Interaction: An Important Determinant in the Oxidative Stability of Lipid Dispersions. *Inform* (12): 251 - 255.
- Decker, E.A. 2002. Antioxidant Mechanisms. In: Akoh C.C., and D.B. Min. Editor: *Food Lipids: Chemistry, Nutrition, and Biotechnology*. Marcel Dekker, Inc. New York, Basel.
- DeMan, J.M. 1999. *Principles of Food Chemistry*. 3rd Ed. Aspen Pub. Inc. Gaithersbury, Maryland.
- Donnelly, J.L., E.A. Decker and D.J. McClements. 1998. Iron-Catalyzed Oxidation of Menhaden Oil as Affected by Emulsifiers. *J. Food Sci.* (63): 987 – 1000.
- Frankel, E.N., S.W. Huang., R. Aeschbach, and E. Prior. 1996. Antioxidant Activity of Rosamary Extract and its Constituents, Carnosic Acid and Carnosol and Rosamarinic Acid, in Bulk Oil and Oil-in-Water Emulsion. *J. Ag. Food. Chem.* (44): 131 - 35
- Frankel, E.N. 1998. *Lipid Oxidation*. The Oily Press. Dundee, Scotland.
- Frankel, E.N. 1999. Antioxidants and Hydroperoxides: From Soybean Oil To Red Wine. *Inform* (10): 889 – 896
- Friberg, S.E and E. Larsson. 1997. *Food Emulsion*. 3rd Revised and Exp. Marcel Dekker, Inc. New York, Basel, Hong Kong.
- Fritsch, C.W. 1994. Lipid Oxidation-the Other Dimensions. *Inform* (5): 423 – 436.
- Giese, J. 1996. Antioxidants: Tools for Preventing Lipid Oxidation. *Food Tech.* (50):73 -81.
- Huang, S.W., E.N. Frankel., K. Swchwarz., R. Aeschbach and J.B. German. 1996. Anti-oxidant Activity of Carnosic Acid and Methyl Carnosate in Bulk Oils and Oil-in-Water Emulsions. *J. Ag. Food. Chem.* (44): 2951 – 2956.
- Huang, S.W., E.N. Frankel, R. Aeschbach, and J.B. German. 1997. Partition of Selected Antioxidants in Corn Oil-Water Model Systems. *J. Ag. Food Chem.* (45): 1991 – 1194.

- Humby, I. 2001. Formulating Nutritional Beverages: The Role of Emulsifiers and Weighting Agents. *Asia Pacific Food Industry* (3): 56 – 58.
- Jadhav, S.J., S.S. Nimbalkar, A.D. Kulkarni, and D.L. Madhavi. 1996. Lipid Oxidation in Biological and Food Systems. In: D.L. Madhavi, S.S. Deshpande, and D.K. Salunke, editor. *Food Antioxidants Technological, Toxicological, and Health Perspective*. Marcel Dekker, Inc. New York, Basel, Hong Kong.
- Kubouchi, H., H. Kai., K. Miyashita., and K. Matsuda. 2002. Effect of Emulsifiers on the Oxidative Stability of Soybean Oil TAG in Emulsions. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* (79): 567 – 570.
- Mancuso, J.R., D.J. McClements, and E.A. Decker. 1999. The Effects of Surfactant Type, pH, and Chelators on The Oxidation of Salmon Oil-in-Water Emulsions. *J. Ag. Food. Chem.* (47): 4112 – 4116.
- Martin, F.P., and M.H. Gordon. 2002. Effect of pH and Ferric Ions on the Antioxidant Activity of Olive Polyphenols in Oil-in-Water Emulsions. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* (79): 571-576.
- McClements, D.J. 1999. *Food Emulsions: Principles, Practice and Techniques*. CRC Press. Boca Raton, London, New York Washington, D.C.
- McClements, D.J., and E.A. Decker. 2000. Lipid Oxidation in Oil-in-Water Emulsions: Impact of Molecular Environment on Chemical Reactions in Heterogeneous Food Systems. *J. Food. Sci.* (65): 1270 – 1282.
- Mei, L.Y., D.J. McClements., J.N. Wu and E.A. Decker. 1998. Iron-Catalyzed Lipid Oxidation in Emulsion as Affected by Surfactant, pH and NaCl. *Food Chem.* (61): 307 – 312.
- Min, D.B and J.M. Boff. 2002. Lipid Oxidation of Edible Oil. In: Akoh C.C., and Min, D.B. Editor: *Food Lipids: Chemistry, Nutrition, and Biotechnology*. Marcel Dekker, Inc. New York, Basel.
- Nakagawa, K., M. Kawagoe., M.Yoshimura., H.Arata., T. Minamilanwa., M.Nakamura and A.Matsumoto. 2000. Differential Effect of Flavonoid Quercetin on Oxidative Damages Induced by Hydrophilic and Lipophilic Radical Generators in Hepatic Lysosomal Fractions of Mice. *J. of Health Sci.* (46): 509 - 512
- Nakayama, T., T. Osawa., E.M.T Mendoza., A.C. Laurana and S. Kawakishi. 1994. Comparative Study of Antioxidative Assays of Plant Materials. *Postharvest Biochemistry of Plant Food Materials in the Tropics*. Jpn. Sci. Soc. Press. Tokyo.
- Nawar, W.W. 1996. *Lipids*. In: Fennema OR, Ed. *Food Chemistry*, 3rd ed. New York. Marcel Dekker.
- Nuchi, C.D., P. Hernandez., D.J McClements, and E.A. Decker. 2002. Ability of Lipid hydroperoxides To Partition into Surfactant Micelles and Alter Lipid Oxidation rates in Emulsion. *J. Ag. Food. Chem.* (50): 5445– 5449
- Ponginebbi, L., W.W. Nawar., and P. Chinachotti. 1999. Oxidation of Linoleic Acid in Emulsions: Effect of Substrate, Emulsifier, and Sugar Concentration. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* (76): 131 – 138.
- Raharjo, S. 2004. *Kerusakan Oksidatif pada Makanan*. Pusat Studi Pangan dan Gizi Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
- Richards, M.P., W. Chaiyasit., D.J. McClements and E.A. Decker. 2002. Ability of Surfactant Micelles to Alter the Partitioning of Phenolic Antioxidants in Oil-in- Water Emulsions. *J. Ag. Food. Chem.* (50) 1254 – 1259.
- Schwarz K., F.N. Frankel and J.B. German. 1996. Partition Behavior of antioxidant Phenolic Compunds in Heterophasic Systems. *Lipid* (98): 115-121
- Silvestre, M.P.C., W. Chaiyasit., R.G. Brannan., D.J. McClement and E.A. Decker. 2000. Ability of Surfactant Head Group Size to Alter Lipid and antioxidant Oxidation in Oil-in-Water Emulsions. *J. Ag. Food. Chem.* (48): 2057 - 2061.
- Tranggono, 1990. *Antioksidan*. Pusat Antar Universitas. Pangan dan Gizi Universitas Gadjah Mada Yogyakarta.
- Timmermann, F, 2000. Food Emulsifiers – Basic Theory to Practical Realities. *Asia Pacific Food Industry* (8): 64 – 67.
- Van Ruth, S.M., J.P. Roozen, M.A. Posthumus, and F.J.H.M. Jansen. 1999. Volatile Compositon of Sunflower Oil-in-Water Emulsions During Initial Lipid Oxidation: Influence of pH. *J. Ag. Food. Chem.* (47): 4365 – 4369.