PENGARUH pH TERHADAP STABILITAS OKSIDATIF DAN EFEKTIVITAS ANTIOKSIDAN DALAM SISTEM EMULSI

Feti Fatimah[1*]

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

Diterima 18/09/2008; Diterima setelah direvisi 21/10/2008; Disetujui 21/10/2008

ABSTRACT

Fatimah, F. 2008. The effect of pH on oxydation stability and antioxidants effectiveness in emulsion system.

The oxidation of lipids in emulsified form is more complex than that in bulk lipid. In Emulsion form, there are more variables influencing lipid oxidation, including oil proportion, type and concentration of emulsifier, pH and buffer system. The aims of this research were to study the effect of pH on oxidative stability and effectiveness of antioxidants of emulsion system. The oxidative stability and antioxidants effectiveness in this system were determined by hydroxyperoxydes content. The result showed that reduction pH from 5,7 to 3,7 could reduce its oxidative stability. The pKa of antioxidants also influenced their effectiveness on the emulsion system.

Keywords: oxidative stability, antioxidant, emulsion, pH, hydroxyperoxydes

PENDAHULUAN

Emulsi merupakan sistem koloid yang banyak terdapat pada bahan pangan, kosmetik dan obat-obatan. Seperti juga pada sistem minyak utuh, reaksi oksidasi lipid juga dapat terjadi dalam sistem emulsi minyak-air, bahkan dilaporkan sistem emulsi lebih mudah mengalami oksidasi atau mempunyai stabilitas oksidatif lebih rendah dibandingkan minyak utuh (Schwarz *et al*., 2000; Huang *et al*., 1996). Salah satu cara yang sering digunakan dalam mencegah terjadinya oksidasi pada pangan berlipid adalah aplikasi antioksidan. Penggunaan antioksidan dapat menghambat terjadinya ketengikan, menghambat pembentukan produk oksidasi yang bersifat toksik yang diikuti dengan penurunan kualitas gizi serta untuk memperpanjang masa simpan makanan.

Efektivitas antioksidan dalam sistem berlipid diduga mengikuti suatu aturan yang disebut aturan polar paradox. Menurut Frankel *et al.* (1994), aturan polar paradox dapat dijelaskan dengan fenomena interfasial yaitu dalam minyak utuh, antioksidan polar/hidropilik lebih dapat melindungi oksidasi dengan berorientasi pada udara-minyak, sebaliknya, antioksidan non polar/lipofilik kurang dapat melindungi oksidasi karena terlarut dalam minyak. Dalam sistem emulsi minyak dalam air (O/W), antioksidan lipofilik yang bersifat cukup aktif pada permukaan akan berada pada droplet emulsi dan terorientasi pada interfasa minyak-air sehingga akan menghambat minyak dari oksidasi, sedangkan antioksidan hidrofilik lebih larut dalam fasa air (fasa kontinyu) sehingga tidak dapat melindungi minyak dalam droplet.

Meskipun demikian, beberapa peneliti juga menyatakan efektivitas antioksidan dalam sistem emulsi dipengaruhi oleh faktor-faktor lain. Menurut Frankel *et al.* (1996), disamping polaritas sistem, pH juga berpengaruh terhadap aktivitas antioksidan. Dilaporkan bahwa dalam sistem emulsi O/W yang dibuat menggunakan minyak jagung dengan kadar 10%, aktivitas antioksidan berubah tergantung besarnya pH. Pada pH 4 dan 5, aktivitas antioksidan asam karsonat dan karnosol lebih efektif dibandingkan pada pH 7. Penurunan aktivitas antioksidan polar hidrofilik pada pH rendah tersebut dimungkinkan karena partisinya pada fasa air.

Berdasarkan hal tersebut, maka pada penelitian ini akan dipelajari pengaruh pH larutan terhadap stabilitas oksidatif sistem emulsi serta menguji pengaruh polaritas antioksidan terhadap efektivitasnya dalam sistem emulsi O/W menggunakan minyak jagung dengan kadar minyak 30%.

Korespondensi dialamatkan kepada yang bersangkutan:
[*]*Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Sam Ratulangi.*
Jl. Kampus Kleak UNSRAT Manado, 95115. Mobile: 081356244035.

BAHAN DAN METODE

Bahan dan Alat

Bahan-bahan yang digunakan adalah: Trolox, α-tokoferol (Sigma), Span 20, Tween 60, Tween 80 dan Tween 20 (Sigma), dietil eter (Merck), arang aktif (Merck), guar gum (Lucid Colloid LTd). Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah: Ultra Turax homogenizer, Spektrofotometer UV_Vis Shimadzu, Shaker New Brunswick Scientific Edison C25KC Incubator, 1 s*et al*at microscop Olympus BH-2 dilengkapi dengan kamera Olympus C-35AD-4 dan AD sistem exposure, serta alat-alat gelas lainnya.

Metode

Penelitian dilaksanakan melalui beberapa tahapan yakni; pemisahan tokoferol dari minyak jagung, penentuan koefisien partisi antioksidan, pemilihan bahan pengemulsi serta uji stabilitas oksidatif dan penentuan efektivitas antioksidan dalam sistem emulsi dengan berbagai pH larutan.

Pemisahan tokoferol dari minyak jagung dilakukan menggunakan metode Kulas and Ackman (2001) yang dikombinasikan dengan metode Shiota and Tatsumi (2002), selanjutnya dilakukan saponifikasi dingin metode Dionisi *et al.* (1995), dan analisis kandungan tokoferol dilakukan dengan HPLC. Berdasarkan hasil analisis diketahui bahwa kandungan tokoferol pada minyak jagung setelah kolom adalah 1 ppm atau berkurang sebesar 95% dari semula.

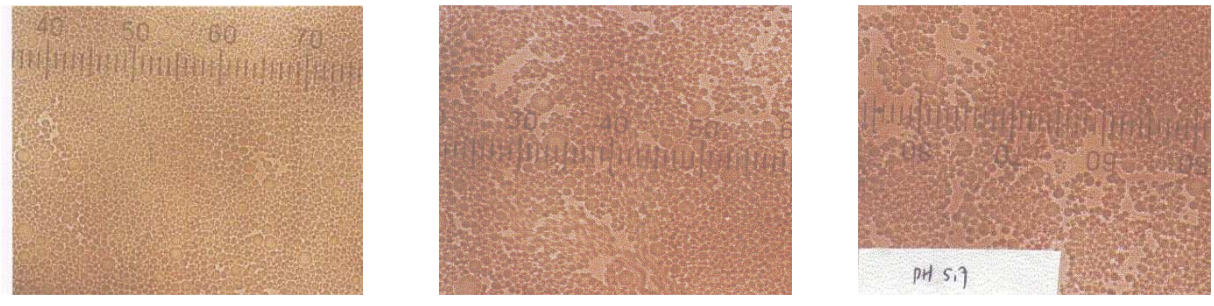
Pembuatan emulsi dilakukan menggunakan Ultra Turax homogenizer berdasarkan metode Nenadis *et al.* (2003). Penentuan aktivitas antioksidan dilakukan dengan metode pembentukan hidroperoksida diena terkonjugasi (Frankel *et al.*, 1996). Pengukuran koefisien partisi dilakukan dengan menentukan kelarutan pada fasa 1-oktanol dan air.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Penelitian ini diawali dengan pemilihan jenis dan konsentrasi emulsifier guna menghasilkan sistem emulsi yang stabil karena stabilitas emulsi dapat berpengaruh terhadap stabilitas oksidatif dan efektivitas antioksidan. Jenis-jenis emulsifier yang digunakan adalah Span 20 (HLB=8,6), Tween 60 (HLB=10,5), Tween 80 (HLB=15) dan Tween 20 (HLB=16,7). Berdasarkan hasil penelitian diketahui bahwa jenis emulsifier yang paling baik dalam menghasilkan emulsi yang stabil adalah Tween 20 dengan konsentrasi 1% menggunakan stabilizer guar gum 0,5%.

Dalam penelitian ini, sistem emulsi dengan 3 variasi pH dibuat menggunakan larutan buffer asetat, alasan penggunaan buffer tersebut karena dalam sistem pangan riil, seperti mayones dan salad dressing biasanya digunakan vinegar yang mengandung asam asetat. Sehubungan dengan hal tersebut, Volland (2000), menyatakan bahwa untuk membuat larutan buffer dengan kapasitas buffer yang tinggi, harus dipilih asam dengan nilai pKa ± 1 dari pH yang diinginkan. Oleh karena itu dipilih asam asetat yang mempunyai pKa = 4,7 dan dalam penelitian ini variabel pH yang dibuat yaitu 3,7; 4,7 dan 5,7.

Hasil pengamatan terhadap kekentalan emulsi menunjukkan bahwa semakin rendah pH, kekentalan emulsi menurun, kondisi emulsi pada pH 3,7-5,7 yang dilihat dengan mikroskop disajikan pada Gambar 1.



A B C

Gambar 1. Foto droplet sistem emulsi pada pH 3,7 (A), 4,7 (B) dan 5,7 (C)

Menurunnya kekentalan emulsi pada pH yang semakin rendah diduga berakibat pada menurunnya stabilitas emulsi. Analisis terhadap stabilitas emulsi yang diuji dengan waktu

terjadinya destabilisasi emulsi disajikan pada Tabel 1. Dari hasil yang diperoleh terlihat bahwa titik didih senyawa didodekil azelat sangat tinggi.

Tabel 1. Waktu destabilisasi emulsi pada berbagai pH larutan

pH Sistem Emulsi	Waktu destabilisasi emulsi
pH 3,7	Hari ke-2
pH 4,7	Hari ke-3
pH 5,7	Hari ke-4
Tanpa buffer asetat (pH 6,1)	Lebih dari 10 hari

Menurut McClements (1999), terdapatnya larutan elektrolit (larutan asam) dapat menurunkan stabilitas emulsi melalui beberapa mekanisme, yaitu: menurunkan kelarutan biopolymer (guar gum) dalam air atau dikenal dengan *salting out* yakni terjadinya kompetisi antara elektrolit dengan biopolymer untuk terhidrat dengan air. Terdapatnya ion juga dapat merubah interaksi sterik antara molekul biopolymer sehingga menurunkan ukuran molekul biopolymer. Hal tersebut mengakibatkan menurunnya viskositas emulsi. Penurunan viskositas akan berpengaruh terhadap peningkatan mobilitas droplet dalam sistem emulsi dan meningkatkan interaksi *Vander Walls* antar droplet antar droplet emulsi sehingga menurunkan stabilitas emulsi. Lebih lanjut, Buffo *et al*. (2001) juga mengemukakan bahwa penambahan elektrolit dapat menurunkan stabilitas emulsi karena dapat menekan interaksi antara molekul emulsifier dengan air.

Dikarenakan destabilisasi emulsi terjadi paling cepat pada hari ke 2 yakni untuk sistem emulsi dengan pH 3,7, maka pengukuran stabilitas oksidatif sistem emulsi dan efektivitas antioksidan dalam sistem tersebut diukur pada hari pertama. Stabilitas oksidatif sistem emulsi diketahui dari konsentrasi hidroperoksida kontrol dan efektivitas antioksidan daiketahui dari konsentrasi hidroperoksida sampel menggunakan antioksidan dengan konsentrasi 700 μM. Konsentrasi hidroperoksida sistem emulsi disajikan pada Tabel 2.

Tabel 2. Data konsentrasi hidroperoksida (mmol/kg minyak) dalam sistem emulsi pada pH 3,7; 4,7 dan 5,7

Jenis antioksidan	Konsentrasi hidroperoksida (mmol/kg)		
	pH 3,7	pH 4,7	pH 5,7
Kontrol	223,65	194,22	25,00
Tokoferol	191,15	182,69	17,31
Trolox	219,61	157,05	12,08

Bila konsentrasi hidroperoksida kontrol dengan adanya larutan buffer asetat pada pH 3,7 - 5,7 dibandingkan, terlihat bahwa menurunnya pH larutan akan diikuti dengan kenaikan konsentrasi hidroperoksida. Dengan demikian, menurunnya pH larutan mengakibatkan penurunan stabilitas oksidatif sistem emulsi. Adanya penurunan stabilitas oksidatif sistem ini juga berhubungan dengan penurunan stabilitas emulsi. Menurut Coupland dan McClemets (1996), terdapatnya larutan elektrolit akan menurunkan kekentalan sehingga dapat meningkatkan laju tumbukan antar droplet dan antara droplet dengan molekul inoisiator oksidasi. Hal tersebut berakibat pada menurunnya stabilitas oksidatif sistem emulsi. Terdapatnya asam asetat juga berperan sebagai katalisator reaksi hidrolisis minyak menjadi asam lemak sehingga minyak lebih mudah teroksidasi (McMurry, 1988).

Lebih lanjut Yamauchi dalam Huang *et al* (1996) menyatakan, bahwa laju oksidasi akan lebih cepat terjadi pada sistem emulsi dengan pH rendah. Hal tersebut berhubungan dengan kemampuan komponen minor logam yang biasanya secara endegenous terdapat dalam minyak yang berperan sebagai prooksidan. Logam seperti besi dapat larut baik dalam air maupun dalam minyak, tetapi kelarutan besi khususnya ion feri akan lebih tinggi dalam air pada pH rendah (Nuchi *et al*., 2002).

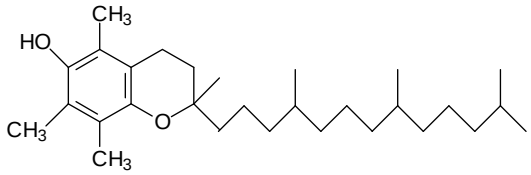
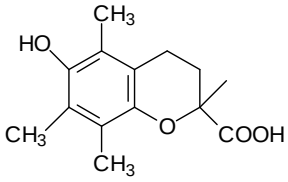
Dari Tabel 2 juga diketahui bahwa dibandingkan trolox, α-tokoferol lebih efektif

pada sistem emulsi dengan pH 3,7, sedangkan pada pH 4,7 dan 5,7 adalah sebaliknya, trolox lebih efektif. Adanya perbedaan efektivitas kedua antioksidan pada beberapa pH tersebut diduga berhubungan dengan nilai pKa. Menurut Mei *et al*. (1999), pH dapat merubah aktivitas antioksidan karena pH menentukan kelarutan dan lokasinya dalam sistem emulsi. Perubahan status muatan serta kelarutannya dapat terjadi bila pH larutan dekat dengan nilai pKa. Pada pH diatas nilai pka, antioksidan yang terlarut pada fasa air akan terdissosiasi (Huang *et al* (1996).

Pada umumnya, senyawa-senyawa antioksidan termasuk derivat fenol yang mempunyai harga pKa. Nilai pKa α-tokoferol tidak diketahui, tetapi diduga senyawa non polar seperti α-tokoferol mempunyai pKa sekitar 10. Menurut Verhanickova *et al*. (1995), pH fenol=9,92), sehingga pada pH 3,7-5,7 α-tokoferol belum terdissosiasi. Sebaliknya pKa trolox adalah 3,85 (Huang *et al*.,1996) sehingga pada pH 4,7 sudah terdissosiasi, terlebih pada pH 5,7. Berdasarkan hal tersebut, maka efektivitas trolox pada pH 4,7 dan 5,7 yang lebih besar dari pada α-tokoferol diduga dikarenakan trolox telah terdissosiasi. Dengan demikian, terdissosiasinya trolox pada fasa air dapat meningkatkan efektivitasnya dan hal ini bertentangan dengan teori polar paradox.

Untuk mengetahui hubungan antara polaritas dengan efektivitasnya dalam sistem emulsi, juga dilakukan pengukuran koefisien partisi α-tokoferol dan trolox. Struktur dan nilai koefisien partisi yang menunjukkan persentase kelarutan senyawa dalam fasa organik per fasa air disajikan pada Tabel 3.

Tabel 3 Senyawa antioksidan dan nilai koefisien partisi

Senyawa	Koefisien Partisi
 α-tokoferol	89,4%
 trolox	32,0 %

KESIMPULAN

Berdasarkan data pada tabel 2 dan 3, maka bila dugaan bahwa efektivitas antioksidan mengikuti aturan polar paradox adalah benar, maka harusnya α-tokoferol lebih efektif dibandingkan trolox pada semua pH di atas. Tetapi hal tersebut tidak terbukti karena α-tokoferol lebih efektif dibandingkan trolox hanya pada pH 3,7. Berdasarkan uraian diatas, maka dapat dikemukakan bahwa efektivitas antioksidan pada berbagai pH lebih dipengaruhi oleh harga pKa antioksidan dan teori polar paradox tidak berlaku untuk sistem pada pH 4,7 dan 5,7.

DAFTAR PUSTAKA

Schwarz, K., S-W Huang, J.B.German, B.Tiersch, J.Hartmann and E.N.Frankel, 2000, *J.Agric.Food Chem*., 48, 4874-4882.

Huang, S-W., E.N.Frankel, K.Schwarz, R.Aeschbach, J.B.German, 1996, J.Agric.Food *Chem*., 44, 2951-2956.

Frankel, E.N., S-W. Huang, J.Kanner, J.B. German, 1994, *J.Agric.Food Chem*., 42, 1054.

Frankel, E.N., S-W. Huang, R.Aeshbach, E.Prior, 1996, *J.Agric.Food Chem*., 44, 131-135.

Kulas, E., and R.G.Ackman, 2001, *JAOCS*, Vol.78,No.2, 197-199.

Shiota, M., and K.Tatsumi, 2002, *Journal of Food Science*, V0l 67, 2.

Dionisi, F., J.Prodolliet, and E.Tagliaferri, 1995, *JAOCS*, Vol 72, 12, 1505-1511.

Psomiadou, E. and M. Tsimidou, 1988, *J.Agric.Food Chem*.,46, 5132-5138.

Nenadis N., I.Zafiropoulou, and M. Tsimidou, 2003, *J.Food Chemistry*, 82,403-407.

Volland, W., 2000, http://gaia.floyd.edu/tutor/ab13.htm.,21 November 2004.

McClements, D.J., 1999, Food Emulsions, Principles, Practice and Techniques, CRC Press, New York, 147.

Buffo R.A., G.A.Reineciuss, and G.Woehlert, 2001, *J.Food Hydrocolloids*, 15, 53-66.

Coupland, J.N., and D.J.Mcclements, 1996, Lipid Oxidation in Food Emulsions Trends in Food Science & Technology, Vol 6, 83-91.

McMurry, 1988, Organic Chemistry, Second Edition, Brooks/Cole Publishing Company, California, 948.

Huang, S-W, E.N.Frankel, K.Schwarz, and J.B.German, 1996, *J.Agric.Food Chem*., 44,2496-2502.

Nuchi, C.D.,P.Hernandez, D.J.McClements, and E.A.Decker, 2002, *J.Agric.Food Chem*., 50, 5445-5449.

Mei, L.D., J.McClements, and E.A.Decker, 1999, *J.Agric.Food Chem*., 47, 2267-2273.

Verhanickova, D.,W-Y.Shiu., and D.Mackay, 1995, *J.Chem.Eng.Data*, 40, 448-451.