

1. PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

Indonesia merupakan salah satu negara produsen rempah-rempah yang cukup besar di dunia. Umumnya rempah-rempah yang diproduksi di Indonesia diekspor dalam bentuk utuh. Namun, dalam pendistribusiannya sering terjadi penurunan mutu baik diakibatkan oleh serangan serangga maupun mikroorganisme yang tentunya dapat merugikan produsen rempah-rempah. Rempah-rempah memegang peranan dalam memberi rasa dan aroma pada hasil pengolahan makanan. Selain digunakan sebagai bumbu, rempah-rempah juga banyak digunakan untuk obat-obatan, bahan minuman ringan, dan bahan dasar kosmetika. Penggunaan rempah dalam bentuk utuh memiliki beberapa kekurangan, antara lain rasa dan aroma yang bervariasi baik kekuatan maupun kualitasnya, kemungkinan kontaminasi oleh mikroorganisme, tidak stabil selama penyimpanan, serta lebih boros dalam pemakaiannya. Oleh karena beberapa kekurangan ini perlu adanya pengembangan produk olahan rempah tersebut (Chandrayani, 2002).

Salah satu cara pengolahan rempah adalah dengan mengekstrak rempah tersebut menggunakan pelarut organik untuk mendapatkan produk yang disebut oleoresin. Oleoresin adalah senyawa yang diperoleh dari hasil ekstraksi rempah-rempah dengan menggunakan pelarut organik. Oleoresin merupakan bentuk ekstrak rempah yang mempunyai karakter *flavor* yang lengkap dan di dalamnya terkandung komponen-komponen utama pembentuk *flavor* yang berupa senyawa mudah menguap (minyak atsiri) dan senyawa tidak mudah menguap (resin dan gum) yang masing-masing berperan dalam menentukan aroma dan rasa (Raghavan, 2007). Salah satu metode ekstraksi yang digunakan adalah *ultrasound-assisted extraction* (UAE). Metode UAE digunakan karena mampu memberikan hasil yang efisien, sederhana, penggunaan suhu yang rendah dan pelarut dalam jumlah lebih sedikit, serta penggunaan energi yang lebih rendah (Sun *et al.*, 2013; Rassem *et al.*, 2016)

Untuk memudahkan dalam pemanfaatan dan penanganannya, oleoresin dapat diolah menjadi bubuk (*powder*), salah satunya dengan cara enkapsulasi. Enkapsulasi adalah

proses penyalutan bahan-bahan inti yang berbentuk cair atau padat dengan menggunakan suatu bahan penyalut khusus yang membuat partikel-partikel inti memiliki sifat fisika dan kimia seperti yang dikehendaki. Enkapsulasi juga dilakukan agar bahan cair seperti oleoresin dapat diubah dan dihasilkan produk yang kering serta dapat melindungi bahan tersebut dari penguapan, oksidasi, dan reaksi kimia (Rosenberg *et al.*, 1990).

Salah satu metode enkapsulasi yang digunakan adalah kristalisasi. Kristalisasi merupakan suatu pembentukan partikel padatan di dalam sebuah fase homogen yang telah mencapai kondisi supersaturasi. Supersaturasi merupakan kondisi di mana konsentrasi padatan (*solute*) dalam suatu larutan melebihi konsentrasi jenuh larutan tersebut. Kondisi supersaturasi atau super jenuh dapat ditingkatkan melalui empat metode, yaitu perubahan suhu, penguapan pelarut, reaksi kimia, dan perubahan komposisi pelarut (Fachry *et al.*, 2008).

Pada penelitian Sarabandi *et al.* (2018) diperoleh data bahwa semakin banyak penambahan ekstrak daun marjoram, maka kadar air dan nilai L^* semakin rendah dan tidak signifikan, A_w semakin rendah dan signifikan; aktivitas antioksidan dan nilai b^* semakin tinggi dan berpengaruh signifikan; nilai a^* tidak berpengaruh secara signifikan; dan minyak terperangkap tidak signifikan. Pada penelitian Fachry *et al.* (2008) dalam memperoleh kristal ammonium sulfat disebutkan bahwa semakin banyak penambahan air, maka minyak terperangkap semakin rendah karena waktu evaporasi dan pembentukan kristal semakin lama. Pada penelitian Chandrayani (2002) dalam memperoleh kristalisasi oleoresin biji pala disebutkan bahwa semakin banyak penambahan sukrosa, maka minyak terperangkap semakin tinggi karena penyalut yang semakin banyak dapat menyalut bahan lebih efektif dan melindungi dari kerusakan bahan oleh panas karena waktu kontak yang singkat (Masters, 1979 dalam Chandrayani, 2002).

1.2. Tinjauan Pustaka

1.2.1. Pala

Pala (*Myristica fragrans* Houtt) merupakan salah satu jenis rempah komoditas ekspor Indonesia. Pala diperoleh dari biji *myristica fragrans*, pohon yang dibudidayakan di daerah tropis (Machmudah *et al.*, 2006). Buah pala terdiri dari biji pala, fuli, cangkang, dan daging buah. Biji pala memiliki kulit keras berwarna hitam kecoklatan dan dibungkus fuli berwarna merah. Biji pala segar memiliki warna putih dan ketika sudah dikeringkan berwarna kecoklatan (Nurdjannah, 2007).

Klasifikasi tumbuhan pala dapat digolongkan sebagai berikut:

<i>Kingdom</i>	: <i>Plantae</i> (Tumbuhan)
<i>Subkingdom</i>	: <i>Tracheobionta</i> (Tumbuhan Vaskular)
<i>Superdivision</i>	: <i>Spermatophyta</i> (Tumbuhan berbiji)
<i>Division</i>	: <i>Magnoliophyta</i> (Tumbuhan berbunga)
<i>Class</i>	: <i>Magnoliopsida</i> (<i>Dicotyledons</i>)
<i>Subclass</i>	: <i>Magnoliidae</i>
<i>Order</i>	: <i>Magnoliales</i>
<i>Family</i>	: <i>Myristicaceae</i> (<i>Nutmeg family</i>)
<i>Genus</i>	: <i>Myristica</i> Gronov. (Pala)
<i>Species</i>	: <i>Myristica fragrans</i> Houtt. (Pala)

(USDA, <https://plants.sc.egov.usda.gov/core/profile?symbol=MYFR3>)

Buah pala terdiri dari daging buah (77,8%), fuli (4%), tempurung (5,1%) dan biji (13,1%). Buah pala memiliki bentuk bulat dan berkulit kuning jika sudah tua, daging buah dari buah pala memiliki warna putih, biji pala memiliki kulit yang tipis dan sedikit keras yang berwarna hitam kecokelatan. Biji pala dibungkus oleh fuli yang memiliki warna merah padam. Biji pala memiliki isi yang berwarna putih dan memiliki aroma yang khas bila dikeringkan. Biji dan fuli dari buah pala memiliki nilai komersial yang tinggi, karena dapat dibuat menjadi minyak atsiri dan oleoresin (Nurdjannah, 2007).

Pala memiliki minyak esensial yang berwarna kuning pucat yang biasa disebut *myristica* sebesar 6,5%- 16%. Komposisi dari minyak esensial tersebut adalah *sabinene* (15-50%), *α -pinene* (10-22%) dan *β -pinene* (7-18%), *myrcene* (0,7-3%), *1,8-cineole* (1,5-3,5%), *myristicin* (0,5-13,5%), *limonene* (2,7-4,1%), *safrrole* (0,1-3,2%), dan *terpinen* (0-11%). *Fixed oil* pada pala memiliki warna kuning pucat sampai keemasan. Biji pala memiliki kandungan minyak oleoresin yang disebut *myristicin* sebesar 0,5-13,5%. Pala segar yang telah digiling sebanyak 100 lbs. hanya dapat menghasilkan 6 lbs. oleoresin (NIIR, 2013).

1.2.2. *Ultrasound Assisted Extraction (UAE)*

Ekstraksi dengan bantuan gelombang ultrasonik (>20kHz) merupakan salah satu metode ekstraksi baru yang dianggap ramah lingkungan. Dalam proses ekstraksi minyak atsiri yang bersifat sensitif terhadap panas, UAE memberikan sejumlah keuntungan seperti memberikan efisiensi hasil, sederhana, mereduksi penggunaan pelarut dan suhu yang digunakan, serta penggunaan energi yang lebih rendah (Sun *et al.*, 2013; Rassem *et al.*, 2016). Gelombang ultrasonik meningkatkan transfer massa yang disebabkan oleh kekuatan kavitasi, di mana pecahnya gelembung udara dapat mengintensifkan tekanan sehingga dinding sel akan rusak dan meningkatkan pelepasan komponen intraseluler ke dalam pelarut (Lou *et al.*, 2010). Selain itu menurut Fuadi (2012), gelombang kavitasi akan mempengaruhi titik di mana pusat zat yang diinginkan sehingga mampu meningkatkan difusi pelarut ke dalam zat tersebut.

Peralatan dalam UAE terbagi menjadi 2 jenis yaitu bak pembersih dan sistem *probe*. Mekanisme ekstraksi dengan metode UAE melibatkan 2 fenomena fisik yakni difusi melalui dinding sel dan pencucian komponen dalam sel ketika dinding sel rusak. Pada komponen intraseluler, ukuran dari material sampel akan berperan penting penting dalam proses ekstraksi. Hal ini disebabkan karena melalui pengecilan ukuran material sampel maka akan meningkatkan jumlah sel yang akan berkontak secara langsung oleh pelarut ekstraktan sehingga akan terpapar kavitasi hasil gelombang ultrasonik. Gelombang ultrasonik juga dapat menyebabkan pembesaran dan hidrasi sehingga memperbesar pori-pori dari dinding sel, di mana hal ini akan berdampak pada peningkatan proses difusi dan transfer massa (Vinatoru, 2001).

1.2.3. Oleoresin

Oleoresin merupakan bentuk ekstrak rempah yang mempunyai karakter *flavor* yang lengkap dan di dalamnya terkandung komponen-komponen utama pembentuk *flavor* yang berupa senyawa mudah menguap (minyak atsiri) dan senyawa tidak mudah menguap (resin dan gum) yang masing-masing berperan dalam menentukan aroma dan rasa (Raghavan, 2007). Sifat fisik oleoresin yaitu memiliki bentuk seperti minyak dan kental hampir berbentuk pasta (Amir&Lestari, 2013). Sifat kimiawi oleoresin dilihat dari polaritas dan kemampuan oksidasinya. Oleoresin merupakan senyawa polar yang memiliki kepolaran hampir sama dengan etanol. Hal ini sesuai dengan Khirzudin (1991) dalam penelitian Anam (2010) di mana minyak atsiri yang terdapat dalam oleoresin dan sebagai penyusun utama oleoresin bersifat polar, untuk itu senyawa yang polar akan terlarut dalam etanol yang juga bersifat polar. Menurut (Kawiji *et al*, 2009) waktu ekstraksi yang lama akan menyebabkan komponen volatil dalam oleoresin seperti minyak atsiri menguap dan teroksidasi yang dapat menyebabkan bau tengik.

1.2.4. Enkapsulasi

Enkapsulasi adalah proses penyalutan bahan-bahan inti yang berbentuk cair atau padat dengan menggunakan suatu bahan penyalut khusus yang membuat partikel-partikel inti memiliki sifat fisika dan kimia seperti yang dikehendaki. Bahan penyalut yang berfungsi sebagai dinding pembungkus bahan inti tersebut dirancang untuk melindungi bahan inti dari faktor-faktor yang dapat menurunkan kualitas bahan tersebut. Enkapsulasi juga dilakukan agar bahan cair seperti oleoresin dapat diubah dan dihasilkan produk yang kering serta dapat melindungi bahan tersebut dari penguapan, oksidasi, dan reaksi kimia (Rosenberg *et al.*, 1990).

Salah satu metode enkapsulasi yang digunakan adalah kristalisasi. Kristalisasi merupakan suatu pembetukkan partikel padatan di dalam sebuah fase homogen yang telah mencapai kondisi supersaturasi. Supersaturasi merupakan kondisi di mana konsentrasi padatan (*solute*) dalam suatu larutan melebihi konsentrasi jenuh larutan tersebut. Kondisi

supersaturasi atau super jenuh dapat ditingkatkan melalui empat metode, yaitu perubahan suhu, penguapan pelarut, reaksi kimia, dan perubahan komposisi pelarut (Fachry *et al.*, 2008). Menurut Earle (1969) dalam Chandrayani (2002), kristalisasi adalah suatu proses pemisahan dengan jalan memekatkan larutan sampai konsentrasi bahan yang terlarut (*solute*) menjadi lebih besar daripada pelarutnya (*solvent*) pada temperatur yang sama. Tahap-tahap pembentukan kristal meliputi penjenuhan (*saturation*), pembentukan inti (*nucleation*), dan pembentukan kristal (*growth*). Menurut James *et al.* (1980), sukrosa sangat cepat mencapai titik jenuh jika ditangani dengan tepat, contoh hanya dengan pengadukan, pembentukan inti dan pertumbuhan kristal cepat terbentuk.

Metode enkapsulasi dengan kristalisasi merupakan metode yang relatif sederhana untuk digunakan secara komersial, di mana menawarkan alternatif yang ekonomis dan fleksibel untuk pengawetan dan penanganan senyawa aktif yang digunakan di industri makanan Federzoni *et al.* (2018). Kristalisasi juga meningkatkan stabilitas dari bahan enkapsulatnya (Sardar & Singhal, 2013; López-Córdoba *et al.*, 2014).

Bahan penyalut adalah bahan-bahan yang berfungsi untuk membungkus bahan inti selama proses pemadatan atau pengeringan, selain untuk memperbesar volume dan meningkatkan jumlah total padatan, juga dapat mencegah kerusakan bahan oleh panas karena waktu kontak yang singkat (Masters, 1979 dalam Chandrayani, 2002). Material penyalut harus dapat menahan dan melindungi bahan-bahan volatil dari kehilangan dan kerusakan kimia selama pengolahan, penyimpanan, dan penanganan (Kim *et al.*, 1996).

Menurut Antara (1994) dalam Chandrayani (2002), salah satu jenis bahan penyalut yang digunakan dalam proses enkapsulasi adalah sukrosa karena bahan tersebut mempunyai sifat sangat mudah mengkristal. Sukrosa juga diakui dapat memperpanjang umur simpan makanan dan dapat diterima konsumen (Nicol, 1980 dalam Chandrayani, 2002).

1.2.5. Kadar Air

Menurut SNI 01-4320-1996 tentang serbuk minuman tradisional yaitu kadar air maksimal 3,0%. Serbuk minuman tradisional menurut SNI adalah produk bahan minuman

berbentuk serbuk atau granula yang dibuat dari campuran sukrosa dan rempah-rempah dengan atau tanpa penambahan bahan makanan lain dan bahan tambahan makanan yang diizinkan.

1.2.6. Aktivitas Air (a_w)

Aktivitas air atau a_w merupakan tekanan uap parsial air dalam substansi dibagi dengan tekanan uap parsial standar air. Dapat didefinisikan juga sebagai total air bebas. Air bebas mendukung pertumbuhan mikroba, reaksi kimia dan enzimatis, serta kerusakan pada pangan. a_w merupakan hal penting untuk stabilitas pangan, reaksi kimia, dan aktivitas mikroba pada pangan dibandingkan kadar air. Tabel minimal nilai a_w untuk pertumbuhan kelompok mikroorganisme pada pangan dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Minimal Nilai a_w untuk Pertumbuhan Mikroorganisme pada Pangan

Kelompok Mikroorganisme	a_w
Sebagian besar bakteri perusak	0,900
Sebagian besar <i>yeast</i>	0,880
Sebagian besar kapang	0,800
Bakteri <i>halophilic</i>	0,750
Kapang <i>xerophilic</i>	0,610
<i>Yeasts osmophilic</i>	0,610

(Anonim, 2014)

Nilai a_w produk ini akan sangat berhubungan dengan kemampuan penyalut mempertahankan bahan aktif tetap di dalam kapsul atau menjadi suatu indikasi pelepasan bahan aktif yang lebih dikenal dengan istilah “reenkapsulasi” seperti yang dikemukakan oleh Whorton dan Reineccius (1995) dalam Desmawarni (2007). Mereka menyatakan bahwa nilai a_w yang tinggi menjadi indikator adanya pelepasan bahan aktif yang jumlahnya lebih besar dari pada nilai a_w yang relatif lebih rendah. Nilai a_w yang tinggi akan menyebabkan molekul-molekul air yang berada di sekitar produk *flavor* terenkapsulasi berpenetrasi ke dalam partikel-partikel matriks. Produk *flavor* terenkapsulasi mengalami hidrasi. Permukaan dinding matriks menjadi “*stress*” dan membentuk kerak. Kondisi seperti ini disebut sebagai awal dari *collaps* yang

menyebabkan stabilitas dan retensi *flavor* terenkapsulasi menurun serta *flavor* terlepas dari dinding matriks. Partikel-partikel produk *flavor* terenkapsulasi saling berdekatan dan teraglomerasi membentuk *fully collaps*. Kondisi ini yang dinyatakan sebagai kondisi yang efektif untuk terjadinya proses “reenkapsulasi” *flavor* (Whorton dan Reineccius, 1995 dalam Desmawarni, 2007).

1.2.7. Response Surface Methodology (RSM)

Response Surface Methodology (RSM) merupakan metode yang digunakan untuk mengevaluasi signifikansi dari beberapa faktor yang memiliki hubungan kompleks. RSM dapat mengecilkan jumlah percobaan sehingga merupakan metode yang kuat dalam menguji variabel proses ganda (Bai *et al.*, 2014). Metode *respond surface* yang paling terkenal adalah *Composite Central Design* (CCD). CCD dapat memungkinkan untuk membuat model statistik dan representasi dalam bentuk grafis serta *respond surface*. Metode ini berguna untuk memprediksi nilai optimal dari respon serta memberikan informasi hubungan antar variabel independen dan kaitannya dengan variabel dependen (Yousefi *et al.*, 2016).

Pada penelitian ini digunakan 3 jenis perlakuan dengan penentuan fungsi respon menggunakan persamaan:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_1^2x_1^2 + b_2^2x_2^2 + b_3^2x_3^2$$

Koefisien pada persamaan ini antara lain b_0 yaitu koefisien regresi *mean*; b_1 , b_2 , dan b_3 yaitu koefisien untuk perlakuan efek linear (L); b_{12} , b_{13} , dan b_{23} yaitu koefisien untuk perlakuan efek interaksi (pL by qL); serta b_1^2 , b_2^2 , dan b_3^2 yaitu koefisien untuk perlakuan efek kuadrat (Q) (Lee *et al.*, 2006).

1.3. Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengetahui pengaruh penambahan oleoresin, sukrosa, dan air terhadap karakteristik fisikokimia enkapsulat oleoresin biji pala. Penelitian ini juga bertujuan untuk memperoleh kondisi optimal penambahan oleoresin,

sukrosa, dan air terhadap karakteristik fisikokimia enkapsulat oleoresin biji pala menggunakan *Response Surface Methodology* (RSM).

