

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

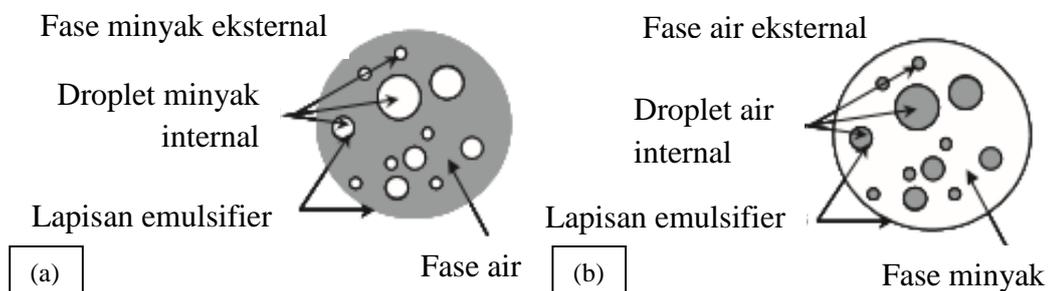
2.1. Emulsi

Emulsi merupakan suatu sistem yang tidak stabil secara termodinamika dengan kandungan paling sedikit dua fase cair yang tidak dapat bercampur, satu diantaranya didispersikan sebagai globula dalam fase cair lain. Ketidakstabilan kedua fase ini dapat dikendalikan menggunakan suatu zat pengemulsi/emulsifier atau emulgator. Terdapat beberapa jenis emulsi, mulai dari yang sederhana hingga kompleks (Pawlik *et al.*, 2013). Sistem emulsi minyak dalam air (M/A) atau *oil in water* (O/W) adalah sistem emulsi dengan minyak sebagai fase terdispersi dan air sebagai fase pendispersi. Emulsi tersebut dapat ditemukan dalam beberapa bahan pangan yaitu mayonnaise, susu, krim dan adonan roti. Berkebalikan dengan M/A, emulsi air dalam minyak (A/M) atau *water in oil* (W/O) adalah emulsi dengan air sebagai fase terdispersi dan minyak sebagai fase pendispersi. Jenis emulsi ini dapat ditemukan dalam produk margarin dan mentega (Winarno, 1997).

Emulsi rangkap (*duplex emulsion*) merupakan jenis emulsi yang lebih kompleks dibandingkan emulsi W/O dan O/W. Emulsi rangkap merupakan emulsi yang tersusun oleh mikrostruktur kompleks dimana droplet yang terdispersi mengandung droplet dengan ukuran lebih kecil di bagian dalamnya. Metode emulsifikasi ini digunakan dalam industri farmasi, kosmetik, pangan dan pemisahan kimiawi. Jenis emulsi ini terdiri dari emulsi ganda (*double emulsion*) dan emulsi berkelipatan (*multiple emulsion*) (Aserin, 2008).

2.2. Emulsi Ganda

Terdapat 2 tipe emulsi ganda yaitu *water-in-oil-in-water* (W/O/W) yang merupakan tipikal emulsi dimana air terdispersi dalam minyak lalu minyak tersebut didispersikan kembali dalam air sehingga disebut emulsi air-dalam-minyak-dalam-air, dan *oil-in-water-in-oil* (O/W/O) yang merupakan kebalikannya dan disebut pula dengan emulsi minyak-dalam-air-dalam-minyak (Aserin, 2008). Struktur emulsi ganda dapat dilihat pada Ilustrasi 1.



Ilustrasi 1. Skema Droplet Emulsi Ganda (Aserin, 2008)

Keterangan : (a) Emulsi Ganda O/W/O dan (b) Emulsi Ganda W/O/W

Emulsi ganda cenderung memiliki ukuran partikel yang lebih besar dibandingkan emulsi pada umumnya karena strukturnya yang kompleks. Dilihat pada Ilustrasi 1, emulsi ganda O/W/O tersusun dari droplet minyak internal (O_1), droplet air (W) dan droplet minyak eksternal (W_2) sedangkan emulsi ganda W/O/W tersusun dari droplet air internal (W_1), droplet minyak (O) dan droplet air eksternal (W_2). Lapisan emulsifier berfungsi untuk mengikat droplet air dan minyak agar tidak saling memisah. Emulsi $O_1/W/O_2$ umumnya disingkat menjadi O/W/O, begitu pula dengan emulsi ganda $W_1/O/W_2$ yang lebih dikenal dengan singkatan W/O/W.

Emulsi ganda W/O/W lebih lazim digunakan dibandingkan dengan emulsi ganda O/W/O karena sifat kelarutannya (Khalid *et al.*, 2013). Fase air internal, berpotensi untuk membawa senyawa aktif bersifat hidrofilik seperti peptida dan vitamin larut air. Selain itu, keberadaan fase internal dalam emulsi ganda juga memungkinkan komponen yang dibawa dalam fase tersebut terjaga dengan baik sehingga tidak mudah hilang maupun rusak. Struktur emulsi ganda tipe W/O/W dapat digunakan sebagai salah satu metode alternatif untuk mengenkapsulasi KCl maupun mengurangi garam (NaCl) pada produk pangan.

2.3. Bahan Baku Pembuatan Emulsi Ganda W/O/W

Pembuatan emulsi ganda W/O/W melibatkan 3 komponen utama yaitu air, minyak dan emulsifier. Air akan mengisi fase eksternal dan internal sedangkan minyak adalah fase intermediet yang berada diantara kedua fase tersebut. Emulsifier berperan sebagai bahan yang mengikat air dan minyak dalam sistem emulsi.

2.3.1. Emulsifier

Surfaktan merupakan suatu zat yang mempunyai kemampuan untuk menurunkan tegangan permukaan (*surface tension*) suatu medium dan menurunkan tegangan antarmuka (*interface tension*) antar dua fase yang berbeda polaritasnya. Surfaktan yang digunakan dalam bidang pangan disebut dengan emulsifier. Terdapat 2 tipe emulsifier berdasarkan asalnya yaitu alami dan sintetis. Karakteristik emulsifier alami dan sintetis dapat dilihat pada Tabel 1. Formulasi

emulsi W/O/W melibatkan dua tahapan utama yaitu pembuatan emulsi air dalam minyak (W/O) dan dilanjutkan dengan memasukkan minyak ke dalam fase air eksternal (W). Tahapan tersebut membutuhkan bantuan emulsifier, baik alami, sintetik ataupun kombinasi keduanya untuk menyatukan fase minyak dengan air. *Span* dan *Polyglycerol Polyricinoleate* (PGPR) merupakan contoh emulsifier sintetik dengan angka *hydrophilic-lipophylic balance* (HLB) rendah yang umum digunakan dalam emulsi air internal dalam minyak (W/O), sedangkan *Tween* merupakan contoh emulsifier dengan nilai HLB tinggi yang digunakan untuk fase minyak ke dalam air eksternal (O/W) (Benichou *et al.*, 2002). Protein sebagai emulsifier alami dapat digunakan dalam emulsi ganda W/O/W.

Tabel 1. Karakteristik Emulsifier Alami dan Sintetik (Norn, 2015)

Emulsifier	Kelarutan/Dispersi	Tipe Emulsi
<i>Ester Sorbitan (Span)</i>	Larut minyak	Fase kontinu : minyak
<i>Ester etoxylated sorbitan (Tween)</i>	Larut air	Fase kontinu : air
Lesitin hidrofobik	Terdispersi di minyak	Fase kontinu : minyak
Lesitin hidrofilik	Terdispersi di air	Fase kontinu : air
Protein	Larut air	Fase kontinu : air

Protein dan lipoprotein adalah molekul *food grade* yang dapat digunakan sebagai emulsifier. Protein yang telah umum digunakan sebagai emulsifier O/W maupun emulsi ganda adalah *bovine serum albumin* (BSA), kasein, albumin telur, *whey protein*, protein kedelai dan lisozim. Selain protein, polisakarida juga sering digunakan dalam emulsi ganda. Polisakarida dapat ditambahkan tunggal ataupun bersama dengan protein. Hidrokoloid merupakan biopolimer hidrofilik dengan berat molekul tinggi yang digunakan dalam industri pangan untuk mengontrol

viskositas, gelasi, mikrostruktur, tekstur, citarasa dan masa simpan. Protein dan hidrokoloid memiliki peranan spesifik dalam sistem emulsi, protein berperan sebagai agen pengemulsi (emulsifier) sedangkan hidrokoloid berperan sebagai agen penstabil (*stabilizer*).

Protein dan polisakarida memiliki persamaan dan perbedaan karakteristik. Keduanya memiliki persamaan yaitu merupakan jenis polimer natural yang tersebar bebas di koloid makanan dan memiliki sifat ramah lingkungan. Pemanfaatan emulsifier tersebut umumnya pada bidang farmasi, kosmetik dan produk pribadi. Protein dan polisakarida tersusun dari struktur kompleks dan memiliki karakteristik agregasi kompleks (Aserin, 2008). Perbedaan protein dan polisakarida dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Perbedaan Emulsifier Alami (Protein-Polisakarida) (Aserin, 2008)

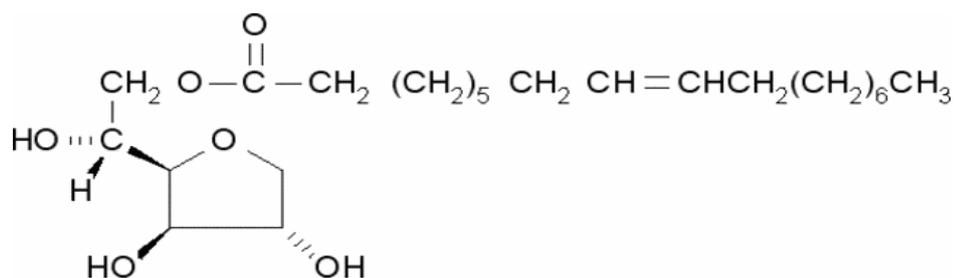
Karakteristik	Protein	Polisakarida
Struktur	Struktur bercakupan luas	Struktur serupa
Reaktivitas	Reaktif	Tidak reaktif
Homogenitas	Monodispersi	Polidispersi
Segmentasi	Terdiri dari banyak segmen	Terdiri dari beberapa segmen
Rantai	Lurus/linear	Lurus dan bercabang
Fleksibilitas rantai	Rantai fleksibel	Rantai kaku
Berat molekul	Berat molekul sedang	Berat molekul tinggi
Volume molekul	Volume molekul kecil	Volume molekul besar
Muatan	Polielektrolit	Non ionik atau tidak bermuatan
Fungsi	Pengemulsi	Pengental (pengikat air)
Sensitivitas terhadap temperatur	Sensitif	Tidak sensitif
Daya ikat emulsifier	Kuat	Lemah
Gugus	Amfifilik	Hidrofilik
Sifat dalam emulsi	Permukaan aktif	Permukaan tidak aktif

2.3.1.1. *Span*, Ester asam lemak sorbitan pertama kali diperkenalkan secara komersial tahun 1938 oleh Perusahaan Atlas Powder dengan nama dagang ‘*Span*’. Ester asam lemak sorbitan merupakan turunan dari reaksi sorbitol dengan asam lemak (Bash, 2015). *Span* merupakan jenis emulsifier nonionik lipofilik dengan nilai HLB rendah yang memiliki berat molekul rendah dan permukaan aktif (Hasenhuettl, 1997). Nomenklatur dan karakteristik fisik dari masing-masing ester sorbitan dapat dilihat pada Tabel 3.

Tabel 3. Nomenklatur dan Karakteristik Fisik Ester Sorbitan (Norn, 2015)

Nama IUPAC	Nama Komersial	Formasi Fisik (25°C)	HLB (± 1)
<i>Sorbitan monolaurate</i>	<i>Span 20</i>	Cair	8,6
<i>Sorbitan monopalmitate</i>	<i>Span 40</i>	Padat	6,7
<i>Sorbitan monostearate</i>	<i>Span 60</i>	Cair	4,7
<i>Sorbitan monooleate</i>	<i>Span 80</i>	Padat	4,3
<i>Sorbitan tristearate</i>	<i>Span 65</i>	Cair	2,1
<i>Sorbitan trioleate</i>	<i>Span 85</i>	Padat	1,8

FAO/WHO (1974) dalam Ingram et al. (1978) menyatakan bahwa batas maksimal konsumsi harian (*Acceptable Daily Intake/ADI*) total ester sorbitan adalah sebesar 0-25 mg/kg berat badan. *Span 80* merupakan jenis ester sorbitan yang umum digunakan dalam industri pangan. Struktur kimia dari *Span 80* dapat dilihat pada Ilustrasi 2.



Ilustrasi 2. Struktur Kimia *Sorbitan Monooleate (Span 80)*

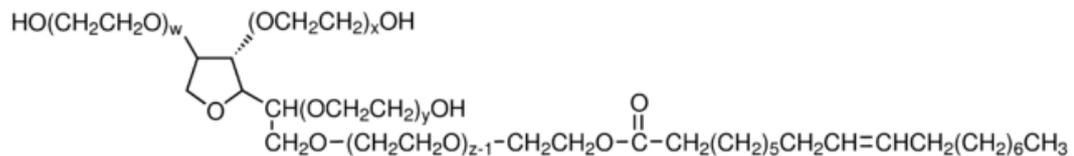
2.3.1.2. Tween, Polyoxyethylene (20) sorbitan monooleate atau lebih dikenal dengan polisorbitat diperkenalkan oleh Perusahaan Atlas Powder pada tahun 1942 dengan nama dagang komersial 'Tween' (Bash, 2015). Tween merupakan modifikasi dari ester sorbitan dengan etilen oksida. Emulsifier ini memiliki karakteristik fisik berwarna kuning hingga orange bening, cair dan berminyak. Tween bersifat hidrofilik karena panjangnya rantai polioksietilen. Nomenklatur dan karakteristik fisik Tween dapat dilihat pada Tabel 4.

Tabel 4. Nomenklatur dan Karakteristik Fisik Emulsifier Tween (Norn, 2015)

Nama IUPAC	Nama Komersial	Nama Lain	Formasi Fisik (25°C)	HLB (± 1)
<i>Polysorbate 20</i>	<i>Tween 20</i>	<i>Polyoxyethylene (20) sorbitan monolaurate</i>	Cair	16,7
<i>Polysorbate 40</i>	<i>Tween 40</i>	<i>Polyoxyethylene (20) sorbitan monopalmitate</i>	Cair	15,6
<i>Polysorbate 60</i>	<i>Tween 60</i>	<i>Polyoxyethylene (20) sorbitan monostearate</i>	Gel	14,9
<i>Polysorbate 80</i>	<i>Tween 80</i>	<i>Polyoxyethylene (20) sorbitan monooleate</i>	Cair	15,0
<i>Polysorbate 65</i>	<i>Tween 65</i>	<i>Polyoxyethylene (20) sorbitan tristearate</i>	Padat	10,5
<i>Polysorbate 85</i>	<i>Tween 85</i>	<i>Polyoxyethylene (20) sorbitan trioleate</i>	Cair	11,0

Tween 60, 65 dan 80 legal digunakan sebagai emulsifier kue, *whipped cream*, emulsi minyak dan lemak nabati (sebagai substitusi susu dan krim dalam minuman

kopi), emulsifier untuk icing dan filling kue serta pelapis permen dan coklat. *Tween 80* merupakan emulsifier *food grade* dengan ADI sebesar 0-25 mg/kg berat badan. Struktur kimia *Tween 80* dapat dilihat pada Ilustrasi 3.



Ilustrasi 3. Struktur Kimia *Polyoxyethylene (20) sorbitan ester (Tween 80)*

Emulsifier alami dan sintetik masing-masing memiliki ketahanan dalam mempertahankan kemampuan emulsifikasi pada kondisi ekstrem, seperti pH, garam dan temperatur. Karakteristik kedua jenis emulsifier terhadap kondisi ekstrem dapat dilihat pada Tabel 5.

Tabel 5. Perbandingan Atribut Fungsional dari Beberapa Emulsifier (McClements, 2016)

Nama Kimia	Stabilitas		
	pH	Garam	Temperatur
Surfaktan			
Non ionik (HLB rendah)	Baik	Baik	-
Non ionik (HLB tinggi)	Baik	Baik	Tidak baik ^{1***}
Ionik	Baik	Tidak baik ^{**}	Tidak baik ^{1***}
Protein	Tidak baik [*]	Tidak baik ^{**}	Tidak baik ^{2***}
Polisakarida	Baik	Baik	Baik

Keterangan : ^{*} Tidak baik pada titik isoelektris; ^{**} Tidak baik apabila kekuatan ion lebih besar dibandingkan konsentrasi kritis flokulasi ($I/Ionic\ Strength > CFC/ Critical\ Flocculation\ Concentration$); ^{1***} Tidak baik pada kondisi temperatur = temperatur inversi fase (PIT/Phase Inversion Temperature); ^{2***} Tidak baik pada kondisi temperatur lebih tinggi dibandingkan temperatur denaturasi termal

2.3.1.3. Sistem HLB (*Hydrophilic-Lipophilic Balance*), merupakan nilai untuk menyatakan keseimbangan antara ukuran dan kekuatan dari gugus hidrofilik (suka

air/polar) dan gugus lipofilik (tidak suka air/non-polar) dari suatu emulsifier. Emulsifier sebagai agen pengikat air dan minyak memiliki kombinasi gugus hidrofilik dan hidrofobik yang dinyatakan dalam nilai HLB. Nilai HLB berkisar pada rentang 0-20. Emulsifier lipofilik dinyatakan dengan nilai HLB rendah (<9) sedangkan emulsifier hidrofilik memiliki nilai HLB tinggi yaitu >11 (Uniqema, 2004). Rentang nilai HLB 9-11 merupakan nilai tengah dimana jumlah gugus hidrofilik dan lipofilik seimbang. Nilai HLB emulsifier ditentukan berdasarkan presentase berat gugus hidrofilik dari emulsi nonionik. Tingginya nilai HLB pada emulsifier hidrofilik menunjukkan semakin banyaknya jumlah gugus hidrolik yang terkandung pada emulsifier tersebut. Semakin rendah nilai HLB emulsifier lipofilik merepresentasikan jumlah gugus hidrofilik yang semakin sedikit pula. Nilai HLB emulsifier beserta aplikasinya dapat dilihat pada Tabel 6.

Tabel 6. Rentang HLB dan Aplikasi (Tadros, 2013)

Rentang HLB	Aplikasi
3-6	Emulsifier W/O
7-9	<i>Wetting agent</i>
8-18	Emulsifier O/W
13-15	Deterjen
15-18	Pelarut

Nilai HLB emulsifier berhubungan dengan sifat kelarutannya. Emulsifier dengan nilai HLB rendah cenderung larut dalam minyak sedangkan nilai HLB tinggi cenderung larut dalam air. Semakin tinggi nilai HLB maka surfaktan tersebut semakin bersifat hidrofilik dengan karakteristik khusus yaitu memiliki kelarutan air yang sangat tinggi. Sebaliknya, semakin rendah nilai HLB maka menunjukkan sifat

hidrofobik yang semakin kuat. Emulsifier dengan HLB rendah diaplikasikan pada sistem emulsi W/O dimana gugus hidrofilik akan mengikat sejumlah air yang terdispersi dalam minyak (Tadros, 2013). Minyak sebagai fase pendispersi akan diikat oleh gugus lipofilik. Sebaliknya, emulsifier dengan HLB tinggi diaplikasikan pada sistem emulsi O/W. Air sebagai fase pendispersi akan diikat oleh gugus hidrofilik yang jumlahnya lebih banyak dibandingkan gugus lipofilik yang akan mengikat sejumlah minyak yang terdispersi. Penggunaan emulsifier dengan nilai HLB optimum dan properti kimia yang kompatibel dengan komponen emulsi akan membentuk suatu struktur emulsi yang stabil (Uniqema, 2004).

Kombinasi dua atau lebih emulsifier pada suatu sistem emulsi akan menghasilkan nilai HLB yang berbeda dari HLB masing-masing emulsifier yang digunakan. Nilai HLB kombinasi dua atau lebih emulsifier dapat dihitung menggunakan rumus (Uniqema, 2004) :

$$\begin{aligned} \text{Emulsifier A: Jumlah emulsifier A yang ditambahkan (\%)} \times \text{HLB emulsifier A} &= x \\ \text{Emulsifier B: } \frac{\text{Jumlah emulsifier B yang ditambahkan (\%)} \times \text{HLB emulsifier B}}{\text{HLB Campuran}} &= y \\ &= (x + y) \end{aligned}$$

2.3.2. Minyak

Lemak dan minyak merupakan komponen yang dikenal dengan sebutan lipida. Komponen ini memiliki karakteristik khas yaitu tidak larut dalam air dan hanya larut dalam pelarut organik. Lemak dan minyak berperan dalam segi sensoris, nutrisi dan karakteristik fisikokimia emulsi pangan (McClements, 2016). Minyak yang digunakan dapat berasal dari berbagai sumber. Namun, minyak nabati lazim digunakan seperti minyak sayur yang berasal dari kedelai, wijen, kacang, bunga

matahari. Dalam sistem emulsi, minyak akan berikatan dengan gugus lipofilik emulsifier.

2.4. Metode Pembuatan Emulsi Ganda W/O/W

Emulsi ganda W/O/W merupakan bentuk kompleks dari sebuah emulsi. Jenis emulsi ini tersusun oleh droplet minyak yang terdispersi dalam air, dimana masing-masing droplet mengandung droplet air yang lebih kecil. Emulsi ganda memiliki mekanisme pelepasan senyawa yang sangat sensitif terhadap ukuran partikel droplet. Salah satu kontrol dilakukan dengan menggunakan sistem emulsi monodispersi (Leal-Calderon *et al.*, 2007). Proses emulsifikasi W/O/W dilakukan melalui dua tahapan dan melibatkan penggunaan emulsifier yang mengandung kombinasi kelompok gugus hidrofilik dan lipofilik (Jin *et al.*, 2016). Emulsifier hidrofilik digunakan untuk membentuk sistem emulsi O/W sedangkan emulsifier lipofilik untuk membentuk sistem emulsi W/O. Secara umum, emulsi ganda W/O/W menggunakan emulsifier dengan nilai HLB optimal 2-7 (emulsifier primer) dan 6-16 (emulsifier sekunder) yang memiliki nilai HLB tinggi. Emulsifier dengan nilai HLB rendah seperti PGPR atau *Span*, digunakan untuk membentuk sistem emulsi air internal dalam minyak (W/O), yang kemudian didispersikan ke dalam fase air eksternal menggunakan emulsifier bernilai HLB tinggi seperti *Tween*.

Proses emulsifikasi merupakan faktor penting dari formulasi emulsi ganda. Emulsifikasi dilakukan melalui 2 tahapan yaitu pembentukan sistem emulsi W/O menggunakan tegangan tinggi, dilanjutkan dengan pembentukan emulsi ganda W/O/W menggunakan tegangan rendah untuk mencegah kerusakan droplet air

internal (Balcaen *et al.*, 2016). Emulsifikasi sendiri dapat dilakukan menggunakan 2 metode yaitu konvensional dan modern. Terdapat beberapa metode emulsifikasi modern yaitu menggunakan membran, ultrasonikasi (US) dan mikrofluidisasi (MF). Membran emulsifikasi digunakan untuk memproduksi emulsi monodispersi yang memiliki struktur homogen. Metode membran dilakukan pada tahap emulsifikasi sekunder (Khalid *et al.*, 2013). Prinsip kerja dari ultrasonikasi adalah homogenisasi dengan bantuan gelombang ultrasonik untuk menghasilkan turbulensi dan kavitasi sedangkan mikrofluidisasi merupakan proses yang mengkombinasikan hasil dari kecepatan tinggi, frekuensi getaran dan tekanan dalam waktu singkat. Meskipun demikian, ketiga proses tersebut masih jarang diterapkan secara komersial karena membutuhkan biaya produksi yang tinggi. Industri pangan umumnya menggunakan metode konvensional, salah satunya adalah homogenisasi bertekanan tinggi dengan prinsip kerja menghancurkan droplet emulsi melalui kombinasi turbulensi dan aliran geser (Altuntas *et al.*, 2017). Selain homogenisasi bertekanan tinggi, homogenisasi berkecepatan tinggi juga umum digunakan dalam emulsifikasi konvensional. Homogenisasi berkecepatan tinggi dilakukan berdasarkan prinsip homogenisasi aliran kecepatan tinggi (*high speed shearing*) menggunakan Ultra-turrax yang dilengkapi rotor dan stator. Metode konvensional digunakan untuk memproduksi emulsi polidispersi berskala massal dengan ukuran droplet heterogen (Herrera, 2012).

2.5. Sodium Klorida (Garam)

Sodium klorida (Natrium klorida) atau yang lebih dikenal dengan garam merupakan komponen bahan pangan yang umumnya digunakan dalam lingkup rumah tangga, restaurant hingga industri pangan. Garam tersedia dalam berbagai jenis seperti garam laut (*sea salt*), garam batu (*rock salt*), garam meja (*table salt*), garam kosher (*kosher salt*) dan garam bercitarasa (*flavored salt*). Garam dapur merupakan jenis garam hasil pemecahan dari garam batu yang telah difortifikasi dengan iodin dan paling umum digunakan oleh masyarakat. Garam murni mengandung 40% sodium dan 60% klorida dengan karakteristik berwarna transparan, tidak berbau dan berbentuk bubuk kristal dengan berat jenis 2,165 (Kloss *et al.*, 2015). Sodium klorida bersifat higroskopis sehingga mampu mengikat kelembaban yang berasal dari uap air di udara dengan nilai kelembaban relatif diatas 75%. Kelarutan garam dalam air suhu 0°C adalah 35,7 gram/100 gram sedangkan pada air suhu 100°C adalah 39,8 gram/100 gram (Man, 2007).

Sodium merupakan mineral esensial dalam memelihara kesehatan serta menjaga keseimbangan pola makan. Sodium dalam asupan makan berasal dari garam yang ditambahkan saat proses produksi, pemasakan atau terkandung secara alami dalam bahan pangan itu sendiri. Istilah sodium sering disamakan dengan garam karena merupakan mineral utama yang terkandung dalam garam. Setiap 1 gram garam mengandung sodium sebanyak 0,4 gram atau setiap 1 gram sodium merepresentasikan 2,5 gram garam (He *et al.*, 2012). Semakin tinggi jumlah garam yang dikonsumsi maka akan semakin tinggi pula konsentrasi sodium yang

terakumulasi dalam tubuh. Tingginya konsentrasi sodium dalam tubuh akan mempengaruhi keseimbangan serta metabolisme tubuh.

2.6. Strategi Pengurangan Garam dalam Produk Pangan

Peraturan Menteri Kesehatan No. 30 tahun 2013 menyatakan bahwa konsumsi garam ideal untuk pangan olahan dan pangan siap saji tidak lebih dari 2000 mg atau 2 g yang artinya setara dengan 1 sendok teh per orang per hari. Upaya untuk mengurangi penggunaan garam dalam produk pangan dilakukan melalui beberapa metode. Metode yang paling sederhana adalah dengan cara mengurangi penambahan garam secara bertahap pada suatu produk pangan sehingga penurunan rasa asin tidak dikenali oleh konsumen. Metode lain adalah dengan menggunakan alternatif sumber garam lain yaitu garam kalium/potassium (KCl), substitusi dengan jenis garam lain dan menggunakan penguat rasa asin. Teknologi yang telah dikembangkan, namun belum banyak diterapkan dalam menurunkan kadar garam pada makanan yaitu dengan menggunakan teknik modifikasi ukuran dan struktur dari partikel garam (Henney *et al.*, 2010).

Modifikasi ukuran partikel garam efektif untuk menciptakan persepsi rasa asin yang sama antara penggunaan garam dalam jumlah tinggi dengan jumlah rendah. Pemecahan partikel garam hingga berukuran kecil menyebabkan garam dapat terlarut sempurna di dalam mulut dan menjangkau seluruh permukaan lidah sehingga memberikan persepsi rasa asin yang lebih baik dibandingkan dengan partikel garam berukuran besar. Partikel garam berukuran besar tidak akan terlarut sempurna sehingga tidak dapat dirasakan oleh seluruh permukaan lidah. Luas

permukaan dari partikel garam berukuran besar memungkinkan rasa asin yang muncul tidak sempat ditangkap sepenuhnya oleh reseptor lidah. Berbeda dengan partikel garam berukuran kecil yang memiliki luas permukaan lebih besar dan lebih dapat menjangkau seluruh permukaan lidah. Perombakan ukuran kristal garam menjadi ukuran yang lebih kecil akan menghasikan persepsi rasa asin yang sama dengan jumlah garam tinggi tanpa membutuhkan jumlah garam yang sama. Strategi lain berbasis modifikasi garam yang dikembangkan untuk mengatasi permasalahan tingginya kadar garam dalam berbagai produk pangan adalah dengan penggunaan garam tiruan (*mock salt*) dan menggunakan emulsi ganda (Henney *et al.*, 2010).

Garam tiruan tersusun dari partikel pati yang dilapisi dengan lapisan tipis garam. Emulsi ganda dikategorikan sebagai sistem dispersi kompleks karena tersusun dari emulsi dalam emulsi. Emulsi ganda merupakan teknik emulsifikasi yang digunakan untuk berbagai tujuan, diantaranya adalah mengenkapsulasi bahan aktif, menurunkan kandungan lemak pada produk pangan berlemak serta menurunkan penggunaan garam pada bahan pangan tinggi garam (Aserin, 2008).

2.7. Bumbu Mi Instan (*Instant Noodle Seasoning*)

Bumbu mi instan merupakan komponen penambah cita rasa pada mi instan yang umumnya terdiri dari campuran garam, bumbu dan rempah-rempah. Formulasi bumbu dapat diatur dan disesuaikan dengan cita rasa yang ingin diperoleh. Cita rasa bumbu mi instan seperti ayam, daging sapi dan seafood, khususnya udang merupakan jenis yang paling populer dan disukai masyarakat. Secara umum, berbagai komponen yang digunakan dalam pembuatan mi instan

adalah garam, pemanis, peningkat cita rasa, bahan pengisi, komponen utama, komponen fungsional, garnis, bumbu dan rempah, penguat aroma dan pewarna (Fabrizio *et al.*, 2010). Contoh komposisi bumbu mi instan bubuk dapat dilihat pada Tabel 7.

Tabel 7. Komposisi Bumbu Mi Instan Bubuk (Fabrizio *et al.*, 2010)

Komponen	Prosentase (%)
Gula	40,00
Garam	35,00
Bubuk bawang putih	5,00
Ekstrak ragi	5,00
Maltodekstrin	4,55
Bubuk bawang bombai	4,00
Minyak bunga matahari	2,00
Hidrolisat protein sayuran	1,75
MSG	1,00
Serpihan parsley	0,60
Silikon dioksida	0,50
Citarasa ayam	0,25
Bubuk lada hitam	0,15
Disodium iosinat	0,10
Disodium guanilat	0,10
Total	100,00

Penguat aroma dan pewarna tersedia dalam dua tipe yaitu alami dan buatan. Contoh pewarna alami yang digunakan adalah karamel, turmeric dan paprika. Bumbu dan rempah yang digunakan adalah bawang putih dan bawang bombai. Komponen utama (*body ingredients*) dalam pembuatan bumbu mi instan adalah hidrolisat protein hewan dan/ sayuran, kecap asin dan yeast (ragi), sedangkan komponen fungsionalnya adalah lemak/minyak, minyak bercitarasa spesifik, gum dan pati, pengatur keasaman dan agen anticaking/anti kempal. Penguat rasa berfungsi untuk meningkatkan cita rasa yang ingin ditonjolkan dari bumbu. Beberapa contoh bahan

yang dapat digunakan yaitu MSG (*monosodium glutamate*), *disodium inosinat* (E631) dan *disodium guanilat* (E627). Bahan pengisi (*filler*) seperti dekstrosa, maltodekstrin, whey dan pati ditambahkan dalam bumbu untuk menambah berat bersih bumbu tanpa mengubah rasa. Pemanis yang digunakan adalah sukrosa, sirup jagung padat dan dekstrosa sedangkan komponen garam berasal dari sodium klorida (NaCl) dan potassium klorida (KCl). Kandungan garam dalam bumbu mi instan berkisar antara 50% atau lebih.

Komponen fungsional merupakan pendamping dari bumbu utama mi instan. Terdapat 2 cara penambahan komponen ini, yaitu dipisah dari kemasan bumbu ataupun dicampur langsung pada kemasan bumbu. Lemak atau minyak ditambahkan untuk melengkapi dan meningkatkan kualitas produk. Lemak atau minyak yang digunakan adalah minyak yang memiliki aroma khas seperti minyak cabai atau minyak bawang putih. Komposisi komponen fungsional bumbu mi instan dapat dilihat pada Tabel 8.

Tabel 8. Komposisi Minyak Bumbu Mi Instan Bubuk (Fabrizio *et al.*, 2010)

Komponen	Prosentase (%)
Minyak kedelai	95,40
Bawang putih	2,00
Cabai	1,50
Bawang merah	1,00
Tokoferol (antioksidan)	0,10
Total	100,00

Garnis merupakan pelengkap dari bumbu mi instan yang berfungsi untuk meningkatkan citarasa. Garnis dapat berupa sayuran kering seperti wortel, daun

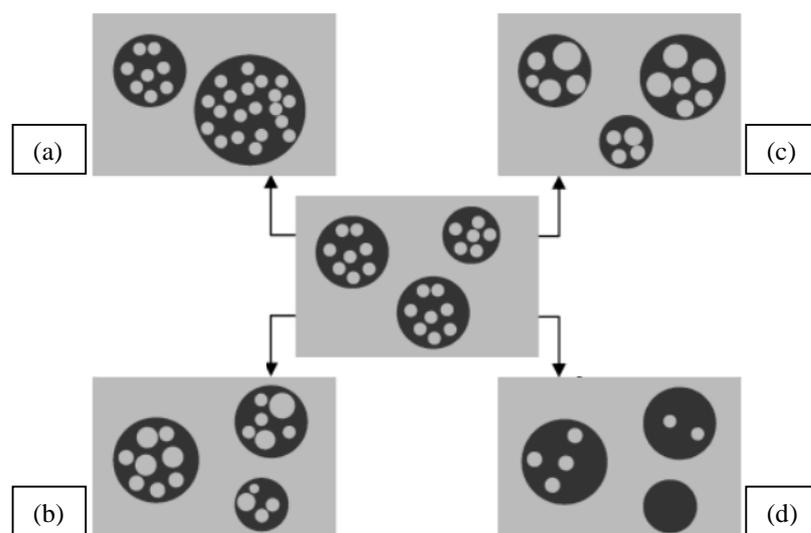
bawang, kacang, jamur, seledri, kubis dan bawang merah, maupun daging atau udang kering. Komposisi garnis bumbu mi instan dapat dilihat pada Tabel 9.

Tabel 9. Komposisi Garnis Bumbu Mi Instan Bubuk (Fabrizio *et al.*, 2010)

Komponen	Prosentase (%)
Potongan dadu bawang putih	50,00
Irisan bawang bombai	50,00
Total	100,00

2.8. Kerusakan Fisikokimia Emulsi

Struktur emulsi ganda dipengaruhi oleh kerusakan fisikokimia emulsi, yaitu sedimentasi dan pengkristinan, flokulasi dan koagulasi, disproporsionasi, koalesens dan inversi emulsi yang terjadi pada droplet. Perubahan ukuran dan bentuk droplet akibat kerusakan fisikokimia dapat dilihat pada Ilustrasi 4. Kerusakan fisikokimia berpengaruh terhadap tampilan fisik dan pendeknya masa simpan emulsi.



Ilustrasi 4. Morfologi Instabilitas Emulsi Ganda (Mezzenga *et al.*, 2004)

Keterangan : (a) koalesens pada droplet minyak, (b) Difusi air dari fase eksternal ke fase internal, (c) Koalesens pada droplet air internal dan (d) Difusi air dari fase internal ke fase eksternal

2.8.1. Sedimentasi dan Pengkriman

Sedimentasi dan pengkriman merupakan pemisahan visual antara lapisan minyak dan air pada sistem emulsi yang disebabkan oleh perbedaan densitas fase terdispersi dengan fase pendispersi (McClements, 2016). Formasi sistem yang tidak baik menyebabkan gaya eksternal berpengaruh besar terhadap kestabilan emulsi. Gaya eksternal yaitu gaya gravitasi dan gaya sentrifugal menyebabkan fase terdispersi terpisah dari fase pendispersi berdasarkan densitasnya (Tadros, 2013). Komponen dengan densitas tinggi akan bergerak ke dasar dan membentuk sedimen (endapan) sedangkan komponen yang memiliki densitas rendah akan naik ke permukaan dan membentuk lapisan krim. Minyak sebagai fase terdispersi dalam emulsi O/W, memiliki densitas lebih rendah dibandingkan dengan air sehingga menyebabkan droplet minyak akan bergerak ke atas dan bergabung satu sama lain di permukaan emulsi. Pembentukan lapisan di permukaan emulsi dikenal dengan istilah pengkriman. Sedimentasi umumnya terjadi pada emulsi W/O, dimana air sebagai fase terdispersi terlepas dari sistem dan bergerak ke bawah membentuk sedimen. Ketidakstabilan ini dapat terjadi karena proses homogenisasi yang tidak tepat dan emulsifier yang inkompatibel (Ghosh dan Rousseau, 2010). Sedimentasi dan pengkriman dapat dicegah dengan meningkatkan viskositas fase cair, menurunkan ukuran partikel droplet atau dengan menyamakan densitas dari fase terdispersi dan pendispersi.

2.8.2. Flokulasi dan Koagulasi

Flokulasi merupakan proses agregasi dari berbagai droplet menjadi satu droplet berukuran lebih besar yang sifatnya dapat kembali (*reversible*). Proses ini tidak melibatkan peleburan droplet, melainkan hanya bergabung satu dengan yang lain. Flokulasi disebabkan oleh lemahnya gaya tolak menolak antar droplet dimana gaya tarik menarik elektrostatis dan van der Waals semakin kuat di permukaan droplet (Dorst *et al.*, 2004). Selain flokulasi, dikenal pula fenomena serupa yaitu koagulasi. Koagulasi didefinisikan sebagai agregasi yang disebabkan karena interaksi yang kuat antar droplet dan bersifat tidak dapat kembali (*irreversible*).

2.8.3. Disproporsionasi (*Ostwald Ripening*)

Disproporsionasi merupakan fenomena terjadinya pembengkakan partikel berukuran kecil yang menyebabkan peningkatan ukuran partikel oleh karena adanya pengaruh destilasi isothermal, seperti difusi molekul dari satu partikel ke partikel lain melalui fase kontinu (Dorst *et al.*, 2004). Dalam fenomena ini, transfer massa fase terdispersi terjadi dari partikel berukuran kecil ke partikel berukuran besar melalui fase pendispersi. Partikel berukuran besar semakin berkembang seiring bertambahnya ukuran partikel, sebaliknya partikel berukuran kecil semakin menyusut dan akhirnya menghilang (Ghosh dan Rousseau, 2010). Disproporsionasi secara umum jarang ditemukan dalam aplikasi emulsi pangan karena kelarutan air dan minyak terlalu rendah untuk menyebabkan perpindahan massa dari partikel berukuran kecil ke partikel berukuran besar.

2.8.4. Koalesens

Koalesens merupakan fenomena rusaknya lapisan droplet emulsi sehingga menyebabkan masing-masing droplet bergerak mendekat dan membentuk agregat. Dua atau lebih droplet minyak akan melebur menjadi satu droplet berukuran lebih besar. Menurunnya sebaran droplet minyak menyebabkan kerusakan sistem emulsi (Dorst *et al.*, 2004). Koalesens diawali dengan pergerakan mendekat antar droplet, perubahan bentuk droplet, pembentukan lapisan film antar droplet, penipisan lapisan film dan diakhiri dengan rusaknya lapisan film.

Koalesens dimulai pendekatan satu droplet dengan droplet lain. Setelah cukup dekat, droplet berinteraksi dan lapisan permukaan droplet yang berinteraksi berubah menjadi datar. Proses selanjutnya adalah pembentukan lapisan film diantara kedua lapisan permukaan datar droplet. Rusaknya lapisan film merupakan tahapan akhir dari fenomena koalesens. Kerusakan ini diakibatkan oleh 2 mekanisme yaitu pembentukan rongga melalui fase terdispersi dari droplet yang berdekatan dan membentuk penghubung, sedangkan mekanisme kedua disebabkan oleh kekosongan antar permukaan. Hal ini disebabkan oleh ketidakcukupan adsorpsi surfaktan untuk membungkus permukaan droplet.

2.8.5. Inversi Emulsi

Fenomena inversi emulsi menyebabkan sistem emulsi bertukar fase, emulsi W/O berubah menjadi emulsi O/W maupun sebaliknya. Inversi emulsi merupakan fase yang tidak lazim ditemukan dalam produksi pangan, kecuali untuk produk olesan tinggi lemak seperti margarin dan mentega.

2.9. Karakteristik Emulsi Ganda W/O/W dan Bumbu

Karakteristik fisikokimia emulsi ganda dan bumbu meliputi ukuran partikel, nilai pH, viskositas, morfologi dan efisiensi enkapsulasi.

2.9.1. Ukuran Partikel

Ukuran partikel merupakan pengukuran berdasarkan diameter ekuivalen partikel dari suatu material dan dilambangkan dengan D. Instrumen yang digunakan untuk pengukuran ukuran partikel adalah *particle size analyzer* (PSA). PSA dapat digunakan untuk mengukur beberapa jenis material seperti bubuk kering (gula, tepung, pati, pasir, semen), campuran cairan/emulsi /suspensi (susu, margarin, mentega, krim, bakteri, darah, cat), campuran padat (batu, endapan, obat), aerosol dan gelembung gas dalam medium (*whipped cream*, foam) (Merkus, 2009). Standar yang digunakan untuk menentukan kualitas ukuran partikel suatu material adalah kehalusan partikel (D_{90}) dan distribusi ukuran partikel (rasio D_{90}/D_{10}). Klasifikasi kehalusan partikel yaitu $< 0,1 \mu\text{m}$ (nanopartikel), $0,1-1 \mu\text{m}$ (sangat baik), $1-10 \mu\text{m}$ (baik), $10-1000 \mu\text{m}$ (cukup baik), $1-10 \text{ mm}$ (kasar) dan $>10 \text{ mm}$ (sangat kasar). Klasifikasi distribusi ukuran partikel yaitu $< 1,02$ (seragam), $1,02-1,05$ (sangat sempit), $1,05-1,5$ (sempit), $1,5-4$ (cukup sempit), $4-10$ (luas) dan >10 (sangat luas). Ukuran partikel emulsi ganda merupakan hasil pengukuran diameter fase air internal (W_1), minyak dan air eksternal (W_2). Terdapat 3 tipe emulsi berdasarkan ukuran partikelnya, yaitu makroemulsi ($0,1-100 \mu\text{m}$), mikroemulsi ($5-50 \text{ nm}$) dan nanoemulsi ($20-200 \text{ nm}$) (Jin *et al.*, 2016).

Emulsi ganda W/O/W memiliki ukuran partikel yang berbeda dengan emulsi tunggal. Emulsi kompleks ini mengandung droplet air internal di dalam droplet minyak. Droplet air internal yang didispersikan dalam fase minyak memiliki ukuran lebih kecil dari 1 μm . Droplet minyak emulsi ganda berukuran lebih besar dibandingkan droplet minyak pada emulsi tunggal yang memiliki fungsi untuk memerangkap fase air internal (W_1). Diameter droplet minyak pada emulsi tunggal berkisar antara 1-10 μm sedangkan diameter droplet minyak pada emulsi ganda dapat mencapai ukuran lebih dari 50 μm (Oppermann *et al.*, 2017). Ukuran partikel emulsi ganda dan bumbu dianalisa menggunakan metode difraksi Fraunhofer dalam rentang pengukuran 1-200 μm . Metode ini umum digunakan dalam pengukuran ukuran partikel bahan pangan yang tersusun dari sistem polidispersi dengan asumsi partikel berbentuk bola.

2.9.2. Nilai pH

Nilai pH didefinisikan sebagai derajat keasaman yang digunakan untuk menyatakan tingkat keasaman atau kebasaan dari suatu larutan. Nilai pH diukur berdasarkan beda potensial elektrokimia yang terjadi antara larutan di dalam elektroda gelas (membran gelas) yang telah diketahui dengan larutan diluar elektroda yang tidak diketahui potensial elektrokimianya. Nilai pH berperan penting dalam bidang pangan, khususnya untuk menentukan karakteristik fisikokimia, kontaminasi mikroorganisme dan organoleptik emulsi pangan. Pada umumnya, pH dalam bidang pangan berkisar pada rentang 2,5 – 7,5 (McClements, 2016). Penurunan pH dipengaruhi oleh keberadaan asam organik dan inorganik,

seperti asam asetat, asam laktat asam sitrat, asam malat, asam fumarate, asam suksinat atau asam fosfat. Selain itu, nilai pH juga dipengaruhi oleh penambahan bakteri (streptococci dan lactobacilli), enzim (δ -gluconolactone) serta garam organik dan inorganik, seperti garam fosfat, sitrat, karbonat, bikarbonat, oksida dan hidroksida.

Protein merupakan komponen yang digunakan sebagai emulsifier alami. Kemampuan emulsifikasi protein dipengaruhi oleh pH. Nilai pH mendekati titik isoelektrik menyebabkan protein kehilangan gaya tolak menolak antar droplet emulsi sehingga cenderung mengalami flokulasi (Tangsuphoom dan Coupland, 2008)

2.9.3. Viskositas

Viskositas didefinisikan sebagai gesekan internal dari fluida atau kecenderungan untuk melawan aliran. Viskositas dipengaruhi oleh beberapa faktor yaitu suhu, konsentrasi zat terlarut, berat molekul zat terlarut, tekanan dan campuran bahan. Viskositas memiliki hubungan yang erat dengan stabilitas emulsi. Raymundo *et al.* (2001) dalam Fatimah *et al.* (2012) menyatakan bahwa semakin kental suatu emulsi maka semakin tinggi pula tingkat stabilitasnya. Kenaikan suhu pada suatu emulsi menyebabkan viskositasnya menurun, sebaliknya penurunan suhu akan meningkatkan viskositas (Budianto, 2008). Viskositas suatu emulsi dinyatakan menggunakan satuan miliPascal/sekon (mPa.s) atau centipoise (cP) ($1 \text{ mPa.s} = 1 \text{ cP}$).

Emulsi ganda terdiri dari 3 fase yang memiliki viskositas berbeda. Setiap fase yang didispersikan ke dalam fase lain turut mempengaruhi viskositas fase tersebut. Keberadaan droplet air yang didispersikan ke dalam droplet minyak meningkatkan viskositas dan menurunkan deformabilitas droplet minyak (Oppermann *et al.*, 2017).

2.9.4. Morfologi

Pengujian morfologi emulsi berfungsi untuk mengetahui struktur dan karakteristik emulsi secara visual. Struktur emulsi yang tidak berubah selama waktu penyimpanan membuktikan bahwa sistem emulsi terbentuk dengan baik dan stabil. Pengujian morfologi emulsi dilakukan menggunakan mikroskop (Yildirim, 2015). Mikroskop optik merupakan instrumen yang telah banyak digunakan untuk melihat formasi emulsi ganda W/O/W dan O/W/O selama fase inversi (McClements, 2016). Emulsi ganda yang terbentuk akan menampilkan tiga lapisan dengan ukuran droplet berbeda. Emulsi ganda W/O/W sendiri akan menampilkan 3 lapisan dengan ukuran partikel yang berbeda. Droplet terkecil (W_1) yang merupakan fase air internal akan berada di bagian dalam dan terlapsi oleh droplet yang lebih besar (O) yaitu minyak. Droplet minyak yang berisi air ini akan terlapsi kembali oleh droplet yang lebih besar (W_2) yaitu droplet air eksternal. Perubahan bentuk droplet atau hilangnya salah satu droplet dalam sistem menunjukkan kerusakan pada sistem emulsi ganda.

2.9.5. Efisiensi Enkapsulasi

Efisiensi enkapsulasi merupakan metode untuk menentukan kualitas dari sistem penjerapan maupun enkapsulan berdasarkan jumlah zat aktif yang masih terjerap/terperangkap setelah beberapa waktu penyimpanan. Substansi yang dapat dijerap harus memiliki sifat hidrofilik sehingga dapat terlarut dengan baik dalam fase W_1 . Efisiensi enkapsulasi dari substansi dengan bobot molekul tinggi dan rendah dapat dihitung berdasarkan metode tertentu. Beberapa contoh substansi dengan bobot molekul rendah adalah gula (sukrosa), elektrolit (NaCl, MgCl₂ dan KCl), komponen warna (*Orange G*, *Carmin*, *Yellow #6* dan *Tartrazine*), sedangkan yang berbobot molekul tinggi adalah pewarna (*dye poly-R478*). Metode yang umum digunakan dalam mengukur efisiensi enkapsulasi adalah menggunakan spektrofotometri, dialisis dan konduktometri elektrik. NaCl bersifat elektrolit sehingga pengukuran efisiensi enkapsulasi diukur menggunakan konduktometer berdasarkan prinsip perubahan konduktivitas elektrik atau keberadaan ion spesifik pada fase W_2 (Muschiolik dan Dickinson, 2017).

Efisiensi enkapsulasi (EE) emulsi ganda dan bumbu dinyatakan sebagai persentase NaCl yang masih terperangkap di dalam fase air internal (W_1) selama proses homogenisasi bersama fase air eksternal (W_1) dan periode penyimpanan. Rumus yang digunakan dalam menghitung EE (Kim *et al.*, 2017):

$$EE (\%) = \frac{(M_i - M_e)}{M_e} \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

M_i adalah massa NaCl yang awal ditambahkan dalam W_1 dan M_e adalah massa NaCl yang rilis ke fase W_2 selama periode penyimpanan tertentu.