Posiding

ISBN 978-979-16972-4-8

SEMINAR NASIONAL **KEMANDIRIAN PANGAN 2012**

"Meningkatkan Daya Saing dan Nilai Tambah Produk Pertai Berbasis Sumberdaya Lokal"

> **BUKU 3A: PENELITIAN DAN PENGEMBANGAN PASCAPANEN**



UNIVERSITAS PADJADJARAN (UNPAD) BANDUNG Keriasama BALAI PENGKAJIAN TEKNOLOGI PERTANIAN (BPTP) JAWA BARAT DEWAN RISET DAERAH (DRD) PROVINSI JAWA BARAT

2012















Prosiding

SEMINAR NASIONAL KEMANDIRIAN PANGAN 2012 MENINGKATKAN DAYA SAING DAN NILAI TAMBAH PRODUK PERTANIAN BERBASIS SUMBERDAYA LOKAL

Juli © 2012

Penyunting: Mimin Muhaemin

Nandang Sunandar

Marsetio
Nana Sutrisna
Bambang Nurhadi
Mohamad Djali
Edy Subroto
Agus Nurawan
Ikin Sadikin
Imas Sitr Setiasih
Indira Lanti K

Design/Layout: Nadimin

Edy Subroto

KERJASAMA

FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI PERTANIAN
UNIVERSITAS PADJADJARAN
DENGAN
BALAI PENGKAJIAN TEKNOLOGI PERTANIAN JAWA BARAT
dan DEWAN RISET DAERAH PROVINSI JAWA BARAT



ISBN 978-979-16972-4-8

Diterbitkan oleh:

Fakultas Teknologi Industri Pertanian Universitas Padjadjaran JI Raya Bandung – Sumedang Km 21, Bandung 40600 Telp. (022) 7798844, Fax. (022) 77957 dan

Balai Pengkajian Teknologi Pertanian Jawa Barat Jl. Kayuambon 80 Lembang, Bandung Barat 40391 Telp./Faks: 022-2786238, 022-2789846 e-Mail: bptp-jabar@litbang.deptan.go.ld Website: jabar.litbang.deptan.go.id















DAFTAR ISI BUKU 3A

KODE	JUDUL & PENULIS	HALAMAN	
	KATA PENGANTAR	Ii	
	Sambutan Kepala BPTP Jawa Barat	fii	
	Sambutan Dekan Fakultas Teknologi Industri Pertanian	V	
	- Universitas Padjadjaran		
	Sambutan Ketua Panitia Seminar Nasional	vi	
	Kemandirian Pangan 2012		
	Hasil Rumusan Seminar Nasional Kemandirian Pangan	vii	
	2012		
	DAFTAR ISI BUKU 3A	ix	
	PEMBICARA UTAMA	1	
	Peran dan Strategi Litbang Pertanian dalam	2	
	Peningkatan Produksi dan Produktivitas Pangan		
	Haryono, Kasdi Subagyono, dan Nandang Sunandar		
	Rantai Nilai dan Nilai Tambah untuk Kemandirian	21	
	Pangan		
	Dahrul Syah dan Nana Sutrisna		
	Peranan HKTI dalam Meningkatkan Eksistensi Posisi	31	
	Tawar Petani		
	Entang Sastraatmadja		
	Membangun Kemandirian Pangan Berbasis Energi	38	
	Edi Permadi dan Agus Nurawan		
	PENELITIAN DAN PENGEMBANGAN PASCA	43	
	PANEN		
DDC 0	Pengaruh Konsentrasi Carboxy Methyl Cellulose	44	
PPO 2	(CMC) dan Gliserol Terhadap Karakteristik Edible		
	Film Bekatul Padi (Oryza sativa)		
	Ibnu Hufail, Hasnelly, & Yusman Taufik Pengaruh Penambahan Tepung Kacang Hijau	58	
PPP 8	Pengaruh Penambahan Tepung Kacang Hijau (Phaseolus radiatus L.) pada Tepung Campuran		
	Bonggol Pisang Batu (Musa bracycarph) dan Jagung		
	Terhadap Beberapa Karakteristik Cookies		
	Debby M. Sumanti., Betty D. Sofiah. & Wahyu		
	Dianing Sari	7	
PPO 3	Pengujian Sifat Fisikokimia Pati Garut (Marantha	,	
	arundinacea I.) Hasil Modifikasi Hidroksipropilasi		
	dan Taut Silang (Cross-Linked) untuk Bahan Baku		
	Industri Pangan Dianti Pangan Maulani Dedi Fardiaz, Fery		
	Rijanti Rahaju Maulani, Dedi Fardiaz, Fery Kusnandar & Titi Chandra Sunarti		
PPO 7	Evaluasi Perubahan Komposisi Nutrisi dan Mutu	9	
	Mikrobiologis Sup Instan Selama Penyimpanan		

PENGUJIAN SIFAT FISIKOKIMIA PATI GARUT (Marantha arundinacea L.) HASIL MODIFIKASI HIDROKSIPROPILASI DAN TAUT SILANG (CROSS-LINKED) UNTUK BAHAN BAKU INDUSTRI PANGAN

Rijanti Rahaju Maulani¹, Dedi Fardiaz², Fery Kusnandar², Titi Chandra Sunarti³

¹ Prodi Rekayasa Pertanian, Sekolah Ilmu dan Teknologi Hayati, Institut Teknologi Bandung.
 ² Departemen Ilmu dan Teknologi Pangan, Fakultas Teknologi Pertanian, Institut Pertanian Bogor.
 ³ Departemen Teknik Industri Pangan, Fakultas Teknologi Pertanian, Institut Pertanian Bogor.

Kontak personal: e-mail: rijanti@sith.itb.ac.id

Abstrak

Keragaman industri pangan modern dan variasi produk pangan yang sangat tinggi membutuhkan bahan baku pati yang toleran secara luas dalam berbagai teknik pengolahan sejak persiapan, penyimpanan, sampai distribusinya. Modifikasi pati ganda melalui kombinasi reaksi hidroksipropilasi menggunakan propilen oksida dan taut silang (cross-linked) menggunakan garam fosfat sodium tri meta phosphate (STMP) dan sodium tri poly phosphate (STPP) dilakukan untuk memperbaiki kelemahan yang dimiliki oleh pati alami sehingga menjadi luas aplikasinya dalam industri pangan. Penggunaan pati garut dilakukan dengan tujuan untuk menyediakan bahan baku industri pangan dari sumber bahan pangan baru yang bersifat lokal, sehingga pati garut dapat dijadikan alternatif yang memiliki karakteristik yang sebanding atau lebih baik dengan yang sudah ada. Modifikasi ganda terhadap pati garut menyebabkan perubahan sifat fisikokimia dari granulanya. Secara signifikan modifikasi tersebut mempengaruhi komposisi amilosa dan amilopektin serta kandungan fosfor dalam granula pada kisaran 0.272% - 0.886%. Semakin tinggi jumlah garam fosfat yang diberikan semakin tinggi kandungan fosfornya. Tingginya kandungan fosfor dalam granula meningkatkan nilai derajat substitusi (DS) pada kisaran 0.014-0.048 dan meningkatkan derajat taut silang hingga level 47.358% -82.620%. Persentase gugus hidroksipropil yang terbentuk berada pada kisaran nilai 0.037% -0.0261%. Semakin tinggi konsentrasi propilen oksida yang diberikan maka semakin tinggi pula derajat hidroksipropilasinya. Perubahan sifat fisik granula pati garut yang dimodifikasi diperlihatkan pada morfologi granula pati melalui SEM dan perubahan pola kristalin melalui pengukuran difraksi X-Ray, terutama pada pemberian konsentrasi propilen oksida 12% dengan garam fosfat tinggi (STMP 3%: STPP 6%). Pati garut yang dimodifikasi menggunakan propilen oksida pada konsentrasi 8%-10% dan konsentrasi garam fosfat STMP 1%-2% : STPP 4%-5% menghasilkan pati garut modifikasi yang memiliki kandungan fosfor sesuai dengan yang distandarkan oleh US regulation yaitu < 4% serta menunjukan perubahan sifat fisikokimia yang lebih baik dibandingkan dengan perlakuan lainnya, sehingga aman untuk dijadikan bahan baku industri pangan yang dikomersialkan.

Kata kunci: dual modification, hidroksipropilasi, propilen oksida, taut silang, STMP, STPP

PENDAHULUAN

Pati garut yang berasal dari tanaman garut (*Marantha arundinacea*) dapat digunakan secara luas dalam industri pangan dan non pangan, namun penggunaannya dibatasi oleh sifat yang dimilikinya. Beberapa kelemahan pati alami adalah: rentan terhadap gesekan (*shear*), rentan terhadap kondisi asam, stabilitas kurang, viskositas yang tidak konsisten, serta memiliki kelarutan yang rendah. Hal ini mendorong untuk dilakukannya modifikasi terhadap pati alami untuk memperbaiki atau menambahkan sifat-sifat fungsional tertentu yang tidak terdapat pada pati alami, sehingga menjadi luas aplikasinya di dalam industri. Sifat-sifat fungsional tersebut antara lain memperbaiki kelarutan di dalam air dingin dan sifat gelatinisasi, menurunkan tingkat retrogradasi dan sineresis, pembentukkan gel,

pembentukkan film, kestabilan terhadap kondisi asam, dan sebagainya. Modifikasi pati secara kimia terhadap pati alami dapat merubah sifat-sifat pati tersebut baik dari sifat kimia maupun sifat fisiknya.

Modifikasi kimia pati dengan metode hidroksipropilasi dilakukan melalui reaksi antara pati dengan propilen oksida. Metode ini sudah biasa digunakan di dalam industri pangan. Modifikasi dengan cara ini dapat memperbaiki daya tahan, stabilitas beku-cair (freeze-thaw), stabilitas penyimpanan pada suhu dingin, kejernihan dan tekstur pasta, menurunkan suhu gelatinisasi (Hoover et al., 1988; Kim & Eliasson, 1993; Perera et al., 1997; Liu et al., 1999; Pal et al., 2002; Miyazaki et al., 2006), dan meningkatkan swelling power (Lee dan Yoo, 2011). Modifikasi kimia lainnya adalah metode taut silang yang merupakan perlakuan di mana sejumlah kecil senyawa yang dapat bereaksi dengan lebih dari satu gugus hidroksil yang ditambahkan ke dalam polimer pati. Pati taut silang dapat mempertahankan viskositas yang lebih tinggi dan memperlihatkan perubahan viskositas yang rendah (Wurzburg 1987), dapat memodifikasi sifat pengembangan granula, meningkatkan tekstur dan sifat reologi dari pasta (Kim dan Lee 1996), dan berguna untuk memperbaiki sifat pembentukan film pada pasta (Rutenberg dan Solarek 1984). Tujuan utamanya adalah untuk memelihara tekstur dispersi pati yang dimasak dan ketahanannya terhadap kondisi pengolahan seperti suhu, asam, dan pengadukan (Light 1989). Pati hidroksipropilasi selanjutnya direaksikan dengan pereaksi taut silang untuk menghasilkan pati modifikasi ganda (dual modified), sehingga sifat pati akan menjadi lebih baik. Pati yang dimodifikasi secara ganda akan mengembang tetapi granula pati tetap utuh (Miyazaki et al., 2006).

Peningkatan kualitas pati garut alami melalui proses modifikasi kombinasi antara hidroksipropilasi dan taut silang perlu dilakukan dalam rangka menyediakan bahan baku industri dari sumber bahan pangan baru yang bersifat lokal. Selama ini, beberapa tipe pati termodifikasi yang telah dikembangkan secara komersial untuk industri pangan umumnya berasal dari pati jagung lilin (*waxy corn*) dan pati tapioka (Wattanachant *et al.*, 2002), sehingga pati garut sebagai bahan pangan lokal dapat dijadikan alternatif yang memiliki karakteristik yang sebanding atau lebih baik dengan yang sudah ada. Tujuan penelitian ini adalah untuk mengetahui perubahan sifat kimia dan sifat fisik pati garut yang dimodifikasi dengan metode kombinasi hidroksipropilasi dan taut silang sehingga diperoleh metode proses kombinasi yang paling tepat untuk mendapatkan pati garut hasil modifikasi yang memiliki karakteristik yang tepat untuk digunakan di dalam industri pangan.

BAHAN DAN METODE

Bahan

Bahan utama yang digunakan di dalam penelitian ini adalah pati yang berasal dari umbi garut (umur panen 10 bulan). Bahan-bahan untuk modifikasi pati adalah natrium trimetafosfat (STMP), natrium tripolifosfat (STPP), dan propilen oksida yang diperoleh dari Sigma Chemical Company, serta bahan-bahan kimia pro analitik (p.a.) lainnya yang diperlukan untuk analisis.

Modifikasi Kombinasi Hidroksipropilasi dan Taut Silang

Proses modifikasi kombinasi hidroksipropilasi dan taut silang dilakukan dengan menggunakan metode yang telah dikembangkan oleh Tessler (1978), Smokla & Alexander (1985), Wu & Seib (1990), Yeh & Yeh (1993), dan Lim & Seib (1993) *dalam* Wattanachant *et al.* (2002), dan Aziz *et al.* (2004) dengan beberapa perubahan. Sebanyak 100 g pati disuspensikan ke dalam larutan natrium sulfat 10%. pH suspensi ditingkatkan menjadi 11.5 (NaOH). Propilen oksida (konsentrasi 8%, 10%, dan 12%) ditambahkan ke dalam suspensi

dan diaduk selama 30 menit, selanjutnya pH diturunkan menjadi 6.5 (HCl). Suspensi ditempatkan pada *shake water bath* (suhu 40°C; 200 rpm) selama 24 jam, Selanjutnya ditambahkan campuran garam fosfat STMP dan STPP (perbandingan 1%: 4%, 2%: 5%, dan 3%: 6%). Suspensi diaduk selama 30 menit dan pH diturunkan menjadi 5.5 (HCl). Selanjutnya suspensi ditempatkan pada *shake water bath* (suhu 40°C; 200 rpm) selama 24 jam. Sentrifugasi pada 2500 rpm selama 15 menit untuk memisahkan endapan pati, endapan dicuci dengan air destilasi sebanyak lima kali. Endapan pati dikeringkan pada suhu 40°C selama 12 jam (kadar air 10-12%) kemudian dihaluskan dan disaring dengan ayakan ukuran 100 mesh.

Kandungan amilosa dan amilopektin

Metode yang digunakan adalah metode yang telah dikembangkan oleh Takeda *et al.* (1983) *dalam* Van Hung dan Morita (2005). Sebanyak 10 mg pati (bk) disuspensikan ke dalam 0.2 ml etanol 99% dan 1 ml air destilasi, selanjutnya dipanaskan pada suhu 100°C selama 5 menit. Setelah larutan dingin pada suhu ruang, sebanyak 0.5 ml NaOH 1M ditambahkan dan campuran ditempatkan ke dalam *waterbath* sambil diaduk selama 10 menit agar suspensi menjadi terlarut sempurna. pH campuran ditentukan 6.5 (HCl 1 M), encerkan dengan 10 ml air destilasi. Sebanyak 0.4 ml larutan diambil kemudian ditambahkan 0.4 ml larutan iodine 0.2% tambahkan air destilasi hingga volumenya menjadi 10 ml. Campuran dibiarkan di dalam suhu ruang selama 2 jam. Absorbans dari campuran diuji pada panjang gelombang 620 nm menggunakan spektrofotometer sebagai nilai BV (*blue value*). Kandungan amilosa diperoleh dari kurva standar yang dibuat dengan metode yang sama menggunakan bahan amilosa murni pada berbagai konsentrasi. Kurva standar dibuat dengan memplot konsentrasi amilosa terhadap absorbansnya, di mana konsentrasi sebagai absis dan absorbans sebagai ordinat. Kandungan amilopektin dihitung sebagai hasil dari 100% - % amilosa.

Kandungan fosfor

Sebanyak 2.5g sampel pati dibakar pada suhu 550°C dalam tungku selama 12 jam. Produk akhir didinginkan pada suhu ruang dan ditambahkan 2 ml HCl 25% dan 10 ml air destilasi. Larutan dipindahkan ke dalam gelas kimia yang berisi 20 ml air destilasi dan volume ditambahkan sampai 50 ml, diaduk dan kemudian disaring menggunakan kertas filter No.1. Larutan dipindahkan ke dalam labu ukur volume 250 ml dan ditambahkan lagi air destilasi sebanyak sampai batas tera. Pipet sebanyak 10 ml larutan dan tambahkan 2 ml pereaksi vanadate-molibdat dan simpan pada suhu ruang selama 45 menit. Ukur absorbans sampel pada 435 nm dengan spektrofotometer. Kandungan fosfor dibandingkan dengan kurva standar. Pembuatan kurva standar adalah dengan melarutkan 2.2275g NaH₂PO₄.H₂O hingga menjadi 100 ml larutan di dalam labu ukur, selanjutnya larutan dibuat dengan konsentrasi secara berurutan. Tambahkan 2 ml HCl 25% pada setiap konsentrasi larutan dan buatlah masing-masing menjadi 10 ml dengan cara menambahkan air destilasi. Selanjutnya dilakukan sama seperti pada sampel di atas. Nilai absorbans diplotkan sehingga diperoleh kurva standar (AOAC, 1984).

Derajat Hidroksipropilasi

Pengukuran derajat hidroksipropilasi dilakukan dengan menggunakan metode dari *Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives* (2001). Sebanyak 50 - 100 mg sampel pati hidrokpropilasi (HS) dicampurkan dengan 25 ml asam sulfat 0.5M di dalam labu volumetrik 100 ml dan ditempatkan pada pemanas sampai diperoleh campuran jernih. Sampel didinginkan dan diencerkan dengan 100 ml air. Sebanyak 1 ml campuran dipipet ke

dalam tabung pengujian ukuran 25 ml yang dicelupkan ke dalam air dingin dan ditambahkan konsentrat asam sulfat (8 ml) tetes demi tetes. Selanjutnya tabung dikocok dan ditempatkan kembali ke dalam pemanas selama 3 menit, dan segera didinginkan. Tambahkan 0.6 ml pereaksi ninhidrin melalui dinding tabung dan campuran dikocok, tempatkan kembali pada pemanas suhu 25°C selama 100 menit. Volume ditepatkan 25 ml dengan konsentrat asam sulfat dan dicampurkan dengan cara membalik tabung beberapa kali. Bagian dari larutan segera dipindahkan ke dalam sel 1 cm, dan setelah 5 menit absorbans dibaca pada 590 nm menggunakan blanko pati sebagai pembanding. Kurva kalibrasi disiapkan dengan menggunakan 1 ml propilen glikol standar (10, 20, 30, 40, dan 50 μg per ml) menggunakan prosedur yang sama. Gugus hidroksipropil (%) dihitung dengan menggunakan persamaan: % gugus hidroksipropil = (C * 0.7763 * 10 * F)/W; di mana C = jumlah propilen glikol dalam sampel yang terbaca dari kurva kalibrasi (μg/ml); F = faktor pengenceran; W = sampel (mg).

Derajat Substitusi (DS)

Nilai derajat substitusi dihitung berdasarkan persamaan yang dikemukakan oleh Matos & Perez (2003), sebagai berikut: DS = 162P/(3100-102P), di mana P adalah kandungan fosfor (% basis kering) pada pati hasil modifikasi.

Derajat Taut Silang

Pengukuran sifat amilografi pati dilakukan dengan menggunakan alat *Rapid Visco Analyzer* (RVA) sehingga diperoleh nilai viskositas puncak (cP) dari pasta pati. Derajat taut silang dapat diketahui dengan menggunakan persamaan yang telah dikembangkan oleh Kaur *et al.* (2006), sebagai berikut:

Derajat taut silang (%) =
$$\frac{(A-B)}{A}$$
 x 100%

A = nilai viskositas puncak pati tanpa taut silang (cP)

B = nilai viskositas puncak pati taut silang (cP)

Sifat birefringence

Sifat *birefringence* granula pati diamati menggunakan mikroskop polarisasi. Sampel pati dilarutkan dengan aquades, kemudian ditambahkan larutan iodium untuk menambah daya kontras. Selanjutnya suspensi diteteskan ke atas gelas objek dan ditutup dengan gelas penutup secara hati-hati. Preparat diuji dengan meneruskan cahaya melalui polizer dan hasilnya diamati. Selanjutnya gambar yang terlihat dipotret menggunakan kamera (Wirakartakusumah, 1981).

Scanning Electron Microscopy (SEM)

Pengukuran sifat fisik granula pati dilakukan dengan menggunakan alat *Scanning Electron Microscopy* (SEM) dengan metode yang dikembangkan oleh Matos & Perez (2003). Sampel pati disemprotkan ke permukaan plat logam yang telah ditutupi oleh *double tape*, selanjutnya dimasukkan ke dalam ruang vakum dan di-*coating* dengan platinum. Sampel yang telah di-*coating* dilihat pada alat SEM JEOL JSM-6510LA dengan voltase akselerasi 20kV.

X-ray diffraction

Sifat kristalinitas dari granula pati dapat diketahui melalui alat difraksi sinar X dengan menggunakan metode yang dikembangkan oleh Zobel (1988). Alat yang digunakan adalah Philips *diffractometer* yang menggunakan radiasi monokromatik kobalt, 31kV, 26 mA, waktu konstan 4 detik dengan kecepatan kertas 1cm/menit. Diffractogram direkam pada $2\theta = 4-30^{\circ}$ dengan kecepatan scan 1° /menit.

Analisis Statistik

Perlakuan terdiri dari sembilan kombinasi perlakuan yang merupakan kombinasi konsentrasi propilen oksida dan garam fosfat yang digunakan pada proses modifikasi pati yang diulang tiga kali. Terhadap masing-masing perlakuan tersebut dilakukan analisis keragaman menggunakan analisis varians dan uji beda dengan menggunakan Uji Jarak Berganda Duncan ($\alpha = 0.05$) menggunakan program SPSS 16.0 for Windows.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Kadar amilosa dan kadar amilopektin

Pati terdiri atas dua fraksi, yaitu fraksi amilosa dan fraksi amilopektin. Kedua makromolekul tersebut sangat berperan terhadap sifat fisik, kimia, dan fungsional pati. Rantai bercabang dari amilopektin mempunyai sifat yang mudah didegradasi oleh enzimenzim pencernaan, sedangkan amilosa tidak mudah didegradasi oleh enzim (Ananta, 2006). Dari hasil pengamatan (Tabel 1), kadar amilosa dan amilopektin dari pati yang dimodifikasi memiliki nilai yang bervariasi. Kadar amilosa berkisar antara 15.330% - 33.490%, sedangkan kadar amilopektinnya berkisar antara 66.510% - 84.670%. Pati garut memiliki kadar amilosa yang cukup tinggi sehingga memberikan peluang yang baik untuk dilakukan modifikasi terhadap pati tersebut. Pati garut yang tidak dilakukan modifikasi memiliki kadar amilosa 29.413% dan kadar amilopektin 70.587%.

Tabel 1. Kadar amilosa, kadar amilopektin, dan kadar fosfor pati hasil modifikasi hidroksipropilasi dan taut silang pada berbagai konsentrasi pereaksi

shang pada sersagai nonsenirasi pereansi						
PERLAKUAN	Kadar amilosa (%)	Kadar amilopektin (%)	Kadar fosfor (%)			
Native	29.413 ± 0.752 e	70.587 ± 0.094 d	nd			
PO 8%; STMP 1%:STPP 4%	20.940 ± 0.151 b	79.060 ± 0.151 g	0.359 ± 0.007 b			
PO 8%; STMP 2%:STPP 5%	33.300 ± 0.277 h	66.700 ± 0.277 a	0.362 ± 0.020 b			
PO 8%; STMP 3%:STPP 6%	31.190 ± 0.231 f	68.810 ± 0.231 c	0.514 ± 0.049 c			
PO 10%; STMP 1%:STPP 4%	24.347 ± 0.525 c	75.653 ± 0.525 f	0.272 ± 0.019 a			
PO 10%; STMP 2%:STPP 5%	32.310 ± 0.594 g	67.690 ± 0.594 b	0.304 ± 0.003 a			
PO 10%; STMP 3%:STPP 6%	28.010 ± 0.141 d	71.990 ± 0.141 e	0.365 ± 0.007 b			
PO 12%; STMP 1%:STPP 4%	33.240 ± 0.256 h	66.760 ± 0.256 a	0.670 ± 0.019 d			
PO 12%; STMP 2%:STPP 5%	33.490 ± 0.380 h	66.510 ± 0.380 a	0.738 ± 0.020 e			
PO 12%; STMP 3%:STPP 6%	15.330 ± 0.974 a	84.670 ± 0.974 h	0.886 ± 0.026 f			
1		1				

Keterangan : Angka yang diikuti oleh huruf yang sama, berbeda tidak nyata menurut hasil Uji Jarak berganda Duncan pada taraf nyata 5%.

PO = propilen oksida; STMP = sodium tri meta phosphate; STPP = sodium tri poly phosphate; nd = tidak terdeteksi

Perbedaan konsentrasi agen modifikasi seperti propilen oksida dan garam fosfat memberikan pengaruh yang nyata terhadap perubahan komposisi amilosa dan amilopektin di dalam granula pati (Tabel 1). Kecenderungan yang terjadi, kandungan amilosa terukur menjadi lebih tinggi dari keadaan *native*-nya ketika diberikan konsentrasi garam fosfat

dengan perbandingan STMP 2%: STPP 5%. Hal tersebut diduga sebanding dengan apa yang dilaporkan oleh Singh *et a*l (2004), bahwa keberadaan gugus kimia (seperti gugus asetil ataupun gugus lainnya) dapat menyebabkan meningkatnya estimasi kadar amilosa.

Kadar fosfor

Pengukuran kadar fosfor dilakukan untuk membuktikan terjadinya proses taut silang dengan adanya jembatan fosfat pada rantai amilosa. Dari Tabel 1 terlihat bahwa pati yang dimodifikasi mengandung fosfor dibandingkan dengan pati asalnya, yaitu pada kisaran 0.272% - 0.886%. Terdapat kecenderungan semakin tinggi kandungan fosfor dengan semakin tingginya konsentrasi garam fosfat yang diberikan. Sesuai dengan standar yang telah dikeluarkan oleh CFR (1991) *dalam* Lim & Seib (1993), bahwa kadar fosfor maksimum yang diijinkan pada pati modifikasi yang akan dikembangkan secara komersial adalah 0.4% (U.S. *regulation*). Pada proses modifikasi ganda di dalam penelitian ini memperlihatkan bahwa penggunaan konsentrasi garam fosfat dengan perbandingan STMP 1%-2% dan STPP 4%-6% pada konsentrasi propilen oksida 8%-10%, menghasilkan kadar fosfat pati < 0.4%.

Derajat hidroksipropilasi dan derajat substitusi (DS)

Efisiensi reaksi hidroksipropilasi dan taut silang pada proses modifikasi pati dicirikan dengan nilai derajat hidroksipropilasi dari gugus hidroksipropil dan derajat substitusi dari gugus fosfat yang masuk ke dalam granula pati. Nilai derajat hidroksipropilasi (% gugus hidroksil) menunjukan persentase gugus hidroksipropil yang mensubstitusi gugus hidroksil pada rantai amilosa. Nilai DS menunjukkan berapa banyak persentase gugus fosfat yang membentuk jembatan taut silang di dalam rantai amilosa, dan hal tersebut sangat erat hubungannya dengan jumlah kadar fosfor dalam granula. Tabel 2 menunjukkan nilai derajat hidroksipropilasi pati garut pada kisaran 0.037% - 0.261%. Ada kecenderungan semakin tinggi konsentrasi propilen oksida yang diberikan semakin tinggi pula derajat hidroksipropilasinya.

Tabel 2. Derajat Substitusi, Derajat Hidroksipropilasi, dan Derajat Taut Silang pati hasil modifikasi hidroksipropilasi dan taut silang pada berbagai konsentrasi pereaksi

PERLAKUAN	Derajat Hidroksipropilasi (%)	Derajat Substitusi (DS)	Derajat Taut Silang (%)
Native	nd	nd	nd
PO 8%; STMP 1%:STPP 4%	0.127 ± 0.021 b	0.019 ± 0.000 b	47.358 ± 0.896 a
PO 8%; STMP 2%:STPP 5%	0.169 ± 0.044 bc	0.019 ± 0.003 b	55.281 ± 0.280 b
PO 8%; STMP 3%:STPP 6%	0.261 ± 0.012 e	0.027 ± 0.001 c	67.822 ± 0.174 c
PO 10%; STMP 1%:STPP 4%	0.109 ± 0.003 b	0.014 ± 0.001 a	76.948 ± 0.349 e
PO 10%; STMP 2%:STPP 5%	0.130 ± 0.062 b	0.016 ± 0.000 a	78.962 ± 0.067 f
PO 10%; STMP 3%:STPP 6%	0.258 ± 0.058 de	0.019 ± 0.000 b	82.620 ± 0.558 h
PO 12%; STMP 1%:STPP 4%	0.037 ± 0.005 a	0.036 ± 0.001 d	68.498 ± 0.183 c
PO 12%; STMP 2%:STPP 5%	0.196 ± 0.012 cd	0.040 ± 0.001 e	74.043 ± 0.164 d
PO 12%; STMP 3%:STPP 6%	0.213 ± 0.025 cde	0.048 ± 0.001 f	81.463 ± 0.489 g

Keterangan : Angka yang diikuti oleh huruf yang sama, berbeda tidak nyata menurut hasil Uji Jarak Berganda Duncan pada taraf nyata 5%.

PO = propilen oksida; STMP = sodium tri meta phosphate; STPP = sodium tri poly phosphate; nd = tidak terdeteksi

Nilai DS pati hasil modifikasi berada pada kisaran nilai 0.014 - 0.048, semakin tinggi konsentrasi garam fosfat yang diberikan, semakin tinggi nilai DS pada setiap tingkat konsentrasi propilen oksida. Sebagai perbandingan, hasil penelitian sebelumnya pada pati sagu (Aziz *et al.*, 2004) menunjukkan bahwa nilai DS dari pati yang dimodifikasi

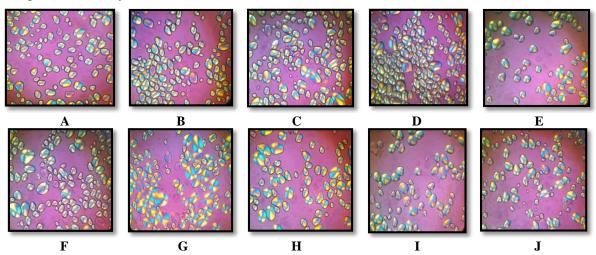
hidroksipropilasi dan taut silang dengan konsentrasi propilen oksida 12% dan STMP 2%: STPP 5% adalah sebesar 0.044 dengan derajat hidroksipropilasi sebesar 0,055%. Hasil penelitian ini sejalan dengan yang disampaikan oleh Wattanchant *et al.* (2002) yang melakukan modifikasi serupa terhadap pati sagu. Dilaporkan bahwa tingkat hidroksipropilasi selama tahap awal akan mendorong terjadinya reaksi taut silang berikutnya. Hal ini dicirikan oleh kecenderungan yang sama, di mana peningkatan nilai derajat hidroksipropilasi sejalan dengan semakin tingginya kadar fosfor dan nilai DS.

Derajat taut silang

Derajat taut silang pati yang dimodifikasi hidroksipropilasi dan taut silang diperlihatkan pada Tabel 2, di mana nilainya berkisar antara 47.358% - 82.620%. Terjadi kecenderungan semakin tinggi konsentrasi garam fosfat (STMP/STPP) yang diberikan akan meningkatkan derajat taut silang, pada berbagai tingkat konsentrasi propilen oksida. Hal tersebut menunjukkan semakin tingginya jumlah taut silang yang terjadi pada rantai amilosa di dalam granula pati yang dimodifikasi. Sejalan dengan hasil penelitian yang telah dilakukan oleh Koo *et al.* (2010) yang melaporkan bahwa setiap kenaikan konsentrasi garam fosfat sebanyak 10% akan meningkatkan derajat taut silang secara proporsional sampai batas maksimum konsentrasi garam fosfat 10% - 12%.

Sifat Birefringence

Granula pati memiliki sifat *birefringence*, yaitu kemampuan untuk merefleksikan cahaya terpolarisasi. Sifat *birefringence* pati dapat hilang dengan pemanasan di atas suhu gelatinisasi pati yang disebabkan karena pecahnya ikatan molekul, sehingga ikatan hidrogen mengikat lebih banyak molekul air (Fennema, 1996).



Gambar 1. Sifat *birefringence* pati hasil modifikasi hidroksipropilasi dan taut silang pada berbagai konsentrasi pereaksi: **A** = Native; **B** = PO 8%; STMP 1%: STPP 4%; **C** = PO 8%; STMP 2%: STPP 5%; **D** = PO 8%; STMP 3%: STPP 6%; **E** = PO 10%; STMP 1%: STPP 4%; **F** = PO 10%; STMP 2%: STPP 5%; **G** = PO 10%; STMP 3%: STPP 6%; **H** = PO 12%; STMP 1%: STPP 4%; **I** = PO 12%; STMP 2%: STPP 5%; **J** = PO 12%; STMP 3%: STPP 6%.

Dari hasil pengamatan dengan menggunakan mikroskop polarisasi, granula pati garut hasil modifikasi masih menunjukkan warna biru kuning yang jelas sebagai bias indeks refraksi granulanya yang dikenal sebagai sifat *birefringence*, dibandingkan dengan pati *native*-nya (Gambar 1). Hal ini menunjukkan bahwa proses modifikasi pada berbagai tingkat konsentrasi propilen oksida maupun garam fosfat (STMP : STPP) tidak menyebabkan

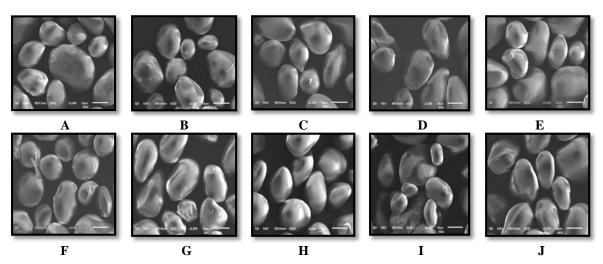
granula pati berubah atau mengalami gelatinisasi sehingga bentuk granulanya masih bulat dan memiliki sifat *birefringence*. Hal tersebut dapat difahami karena selama proses modifikasi suhu yang digunakan maksimum 40°C, suhu yang lebih rendah dari suhu gelatinisasi pati garut.

Komponen yang menyebabkan sifat kristal dan birefringence adalah amilopektin dan amilosa. French (1984) melaporkan bahwa sifat birefringence atau warna biru kuning pada permukaan granula pati disebabkan adanya perbedaan indeks refraksi dalam granula pati. Indeks granula pati dipengaruhi oleh struktur molekul amilosa di dalam pati. Bentuk heliks dari amilosa dapat menyerap sebagian cahaya yang melewati granula pati. Jika arah getar gelombang cahaya paralel terhadap sumbu heliks amilosa, terjadi penyerapan cahaya secara intensif. Jika arah getar gelombang cahaya tegak lurus terhadap sumbu heliks amilosa, maka terjadi sedikit atau tidak ada penyerapan cahaya.

Scanning Electron Microscopy (SEM)

Hasil pengujian terhadap morfologi granula pati garut hasil modifikasi menggunakan SEM disajikan pada Gambar 2. Pati garut berbentuk yang oval/bulat telur dengan permukaan yang licin serta ukuran bervariasi mulai 10 μm – 70 μm. Dengan menggunakan pembesaran 2000x terlihat bahwa morfologi granula pati yang dimodifikasi tidak menunjukkan perubahan yang berarti apabila dibandingkan dengan pati asalnya (A). Meskipun demikian terdapat sedikit kerusakan yang terjadi pada permukaan granula pati dengan semakin tingginya konsentrasi pereaksi hidroksipropilasi dan taut silang yang digunakan.

Sejalan dengan hasil penelitian yang telah dilakukan oleh Matoz & Perez (2003) dengan memodifikasi taut silang pati singkong (*cassava*), hidroksipropilasi pati kana (*Canna edulis*) (Chuenkamol *et al.*, 2007), serta taut silang dan metilasi pati jagung (Sivoli *et al.*, 2009), kerusakan yang terjadi akibat adanya proses modifikasi hanya terjadi pada permukaan granula, di mana struktur permukaannya menjadi sedikit berpori atau belahan-belahan yang halus. Berbeda dengan yang dilaporkan oleh Kaur *et al.* (2004), permukaan dan ukuran granula pati kentang yang diberi perlakuan 10% propilen oksida mengalami perubahan yang signifikan bila dibandingkan dengan pati asalnya.

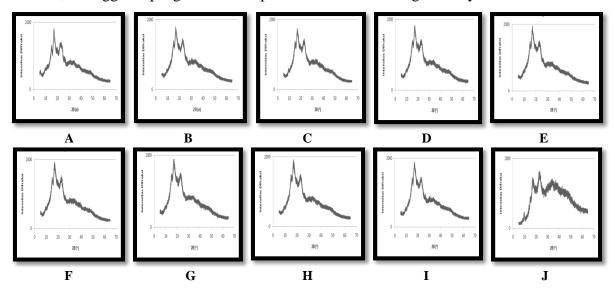


Gambar 2. *Scanning Electron Microscopy* (SEM) dari pati hasil modifikasi hidroksipropilasi dan taut silang pada berbagai konsentrasi pereaksi: **A** = Native; **B** = PO 8%; STMP 1%: STPP 4%; **C** = PO 8%; STMP 2%: STPP 5%; **D** = PO 8%; STMP 3%: STPP 6%; **E** = PO 10%; STMP 1%: STPP 4%; **F** = PO 10%; STMP 2%: STPP 5%; **G** = PO 10%; STMP 3%: STPP 6%; **H** = PO 12%; STMP 1%: STPP 4%; **I** = PO 12%; STMP 2%: STPP 5%; **J** = PO 12%; STMP 3%: STPP 6%.

X-Ray Diffraction (XRD)

Hasil pengukuran difraksi X-Ray dari pati yang dimodifikasi hidroksipropilasi dan taut silang dibandingkan dengan pati asalnya disajikan pada Gambar 3. Pola difraksi X-Ray menggambarkan tipe kristalinitas dari granula pati. Berdasarkan klasifikasi yang dikelompokkan oleh Zobel (1988), pola kristalin dari pati yang berasal dari umbi-umbian termasuk ke dalam pola kristalin tipe B (puncak rendah pada 5.6°, satu puncak runcing pada 17°, dan puncak doblet pada 22°), sedangkan untuk pati yang tergolong serealia termasuk ke dalam tipe A. Pola difraksi yang diperlihatkan oleh pati garut hasil modifikasi strukturnya mirip dengan pati asalnya, yaitu pola kristalin tipe B, kecuali untuk pati yang dimodifikasi dengan konsentrasi propilen oksida 12% dan STMP 3% - STPP 6% (J) polanya sudah mengalai perubahan yang signifikan.

Hasil penelitian sebelumnya menyebutkan bahwa modifikasi taut silang tidak merubah pola kristalin dari pati jagung (Sivoli *et al.*, 2009). Senada juga disampaikan oleh Chuenkamol *et al.* (2007), semakin tinggi derajat hidroksipropilasi pada pati kana, tidak merubah pola kristalin tipe B dari granula patinya. Terjadinya perubahan pola kristalin yang diperlihatkan oleh pemberian konsentrasi propilen oksida dan STMP/STPP yang paling tinggi pada penelitian ini diduga berhubungan dengan tingginya nilai DS dan derajat hidroksipropilasi yang dihasilkan. Kedua variable tersebut memperlihatkan seberapa banyak gugus hidroksil yang disubstitusi dan jembatan taut silang yang terbentuk pada rantai amilosa, sehingga berpengaruh terhadap struktur kristalin dari granulanya.



Gambar 3. *X-Ray Diffraction* (XRD) dari pati hasil modifikasi hidroksipropilasi dan taut silang pada berbagai konsentrasi pereaksi : **A** = Native; **B** = PO 8%; STMP 1%: STPP 4%; **C** = PO 8%; STMP 2%: STPP 5%; **D** = PO 8%; STMP 3%: STPP 6%; **E** = PO 10%; STMP 1%: STPP 4%; **F** = PO 10%; STMP 2%: STPP 5%; **G** = PO 10%; STMP 3%: STPP 6%; **H** = PO 12%; STMP 1%: STPP 4%; **I** = PO 12%; STMP 2%: STPP 5%; **J** = PO 12%; STMP 3%: STPP 6%.

KESIMPULAN

Modifikasi ganda terhadap pati garut melalui proses hidroksipropilasi dan taut silang dengan pereaksi STMP/STPP menyebabkan perubahan sifat kimia dan sifat fisik dari granulanya. Modifikasi ganda secara signifikan mempengaruhi komposisi amilosa dan amilopektin dalam granula. Penambahan pereaksi garam fosfat STPP dan STMP sebagai agen taut silang meningkatkan kandungan fosfor dalam granula pada kisaran 0.272% - 0.886%, semakin tinggi jumlah garam fosfat yang diberikan semakin tinggi kandungan

fosfornya. Tingginya kandungan fosfor dalam granula meningkatkan nilai derajat substitusi (DS) pada kisaran 0.014-0.048 dan meningkatkan derajat taut silang hingga level 47.358% - 82.620%. Reaksi hidroksipropilasi dibuktikan dengan nilai persentase gugus hidroksipropil pada pati yang dimodifikasi yang berada pada kisaran nilai 0.037% - 0.0261%. Semakin tinggi konsentrasi propilen oksida yang diberikan maka semakin tinggi pula derajat hidroksipropilasinya.

Perubahan sifat fisik granula pati garut yang dimodifikasi diperlihatkan pada morfologi granula pati melalui pengujian SEM dan perubahan pola kristalin melalui pengukuran difraksi X-Ray, di mana pemberian konsentrasi propilen oksida 12% dengan garam fosfat tinggi (STMP 3% : STPP 6%) dapat merubah morfologi permukaan granula pati menjadi lebih porus dan retak, serta dapat merubah pola kristalin granula, dibandingkan dengan konsentrasi yang lebih rendah.

Pemberian konsentrasi propilen oksida 8%-10% yang dikombinasikan dengan pemberian garam fosfat STMP 1%-2% dan STPP 3%-5% menghasilkan pati garut modifikasi yang memiliki kandungan fosfor sesuai dengan yang distandarkan oleh US *regulation* yaitu < 4%, sehingga aman untuk dijadikan bahan baku industri pangan yang dikomersialkan.

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih disampaikan kepada Dirjen DIKTI atas bantuan dana penelitian melalui Beasiswa Program Pasca Sarjana (BPPS) dan LPPM ITB atas bantuan dana penelitian melalui Program Riset ITB Jatinangor Tahun 2011, berdasarkan Surat Perjanjian Pelaksanaan Riset No.: 001/I1.B02.4/PN/2011, tanggal 02 bulan Mei 2011.

DAFTAR PUSTAKA

- Ananta, E., (2006): Resistant starch: serat tersembunyi untuk kesehatan. *Majalah Food Review Indonesia*, **1** (**5**), 36-37.
- AOAC, (1984): Official methods of analysis: Phosphorus in flour, Arlington, USA: Association of Official Analytical Chemistry, p. 251.
- Aziz, A., R. Daik, M.A. Ghani, N.I.N. Daud, & B.M. Yamin, (2004): Hydroxypropylation and acetylation of sago starch, *Malaysian Journal Chemistry*, **Vol. 6**, **No. 1**, 048-054
- Chuenkamol, B., C. Puttanlekb, V. Rungsardthongc, & D. Uttapap, (2007): Characterization of low-substituted hydroxypropylated canna starch, *Food Hydrocolloids*, **21**, 1123 1132.
- Fennema, O.R, (1996): *Food Chemistry*. Third Edition. Marcel Dekker Inc. New York-Basel-Hongkong.
- French, D., (1984): Organization of Starch Granules. *Dalam* R. L. Whistler, J. N. Bemiller dan E. F. Paschall (eds.). *Starch: Chemistry and Technology*. Academic Press, Inc., New York,
- Hoover, R., Hannouz, D., & Sosulski, F. W., (1988): Effect of hydroxypropylation on thermal properties, starch digestibility and freeze-thaw stability of field pea (*Pisum sativum* cv. Trapper) starch, *Starch/Starke*, **40**, 383-387.
- Joint FAO/WHO Expert Committee on Food additives, (2001): In compendium of food additive specifications. Hydroxypropyl starch, INS No. 1440. FAO Food and Nutrition Paper, 52, add. 9. Geneva.
- Kaur, L., J. Singh, & N. Singh, (2006): Effect of cross-linking on some properties of potato (*Solanum tuberosum* L.) starches. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **86**, 1945–1954.

- Kaur, L., N. Singh, & J. Singh, (2004): Factors influencing the properties of hydroxypropylated potato starches, *Carbohydrate Polymers*, **55**, 211–223.
- Kim, H. R. & Eliasson, A. C., (1993): The influence of molar substitution on thermal transition properties of hydroxypropyl potato starches, *Carbohydr. Polym.* **22**, 331-335.
- Kim, H. S. & Y.E. Lee, (1996): Physicochemical properties of crosslinked potato starch. *Korean Journal of Food Science and Technology*, **28**, 573–579.
- Koo, S. H., K. Y. Lee, & H. G. Lee, (2010): Effect of cross-linking on the physicochemical and physiological properties of corn starch, *Food Hydrocolloids*, **24**, 619-625
- Lee H. L. & B. Yoo, (2011): Effect of hydroxypropylation on physical and rheological properties of sweet potato starch, *LWT Food Science and Technology*, **44**, 765-770.
- Light, J.M., (1989): *Modified Food Starches: Why, What, Where and How*, The symposium on Modified Food Starches at AACC's 74th Annual Meeting in Washington, DC
- Lim, S. & P.A. Seib, (1993): Preparation and pasting properties of wheat and waxy corn starch phosphates. *Cereal Chem.*, **70**, 137-144
- Liu, H. J., Ramsden, L., & Corke, H, (1999): Physical properties and enzymatic digestibility of hydroxypropylated ae, wx, and normal maize starches. *Carbohydr. Polym.* **40**, 175-182.
- Matos M.E. & Pérez E, (2003): Characterization of native and modified cassava starches I. Ultrastructural study by scanning electron microscopy and X-ray diffraction techniques. *Cereal Food World*, **48**, 78-81.
- Miyazaki, M., P.van Hung, T. Maeda, & N. Morita, (2006): Recent Advances in Application of Modified Starch. *Food Science and Technology*, **Vol. 17**, **Issue 11**, 591-599.
- Pal, J., Singhal, P. S., & Kulkarni, P. R., (2002): Physicochemical properties of hydroxypropyl derivative from corn and amaranth starch. *Carbohydr. Polym.* **48**, 49-53.
- Perera, C., Hoover, R., & Martin, A. M., (1997): The effect of hydroxypropylation on the structure and physicochemical properties of native, defatted and heat-moisture treated potato starches. *Food Res. Int.* **30**, 235-247.
- Rutenberg, M. W., & Solarek, D., (1984): Starch derivatives: production and uses. Pages 311-388 in R. L. Whistler, J. N. BeMiller, and & E. F. Paschall (eds.), *Starch Chemistry and Technology*, 2nd ed. Academic Press: Orlando, FL.
- Singh, J., L. Kaur, & N. Singh, (2004): Effect of acetylation on some properties of corn and potato starches, *Starch/Starke*, **56**, 586-601.
- Sívoli, L., E. Pérez, M. Lares, & E. Leal, (2009): Studies of conformational changes, crystalline and granular structures, and in vitro digestibility of cross-linked and methylated corn starches, *Interciencia*, **Vol. 34 No. 1**, 52 56
- Smolka, G.E. & R.J. Alexander, (1985): Modified starch, its method of manufacture and the salad dressings produced therewith, US Patent 4562086.
- Tessler, M. M., (1978): Process for preparing cross-linked starches, US Patent 4098997.
- Van Hung, P. dan N. Morita, (2004): Physicochemical properties of hydroxypropilated and cross-linked starches from A-type and B-type wheat starch granule. *Carbohydr. Polym.* **59**, 239-246.
- Wattanachant, S., S.K.S. Muhammad, D.M Hashim, & R.A. Rahman, (2002): Effect of crosslinking reagents and hydroxypropilation levels on dual-modified sago starch properties. *Food Chem.* **80**, 463-471
- Wirakartakusumah, M.A., (1981): *Kinetics of Starch Gelatinization and Water Absorption in Rice*. Phd Disertation, University of Wisconsin, Madison.
- Wu, Y. & P.A. Seib, (1990): Acetylated and hydroxypropylated distarch phosphate from waxy barley: Paste properties and freeze-thaw stability. *Cereal Chem.* **67**, 202 208.

- Wurzburg, O.B., (1989): *Modified Starches: Properties and Uses*, 4th printing, CRC Press, Boca Raton, FL.
- Yeh, A.I. & S.L. Yeh., (1993): Some characteristics of hydroxypropilated and cross-linked rice starch. *Cereal Chem.* **70** (**5**), 596 601.
- Zobel, H., (1988): Molecules to granules: A compressive starch review. *Starch/Starke*, **40**, 44-50.