
KARAKTERISTIK PATI SAGU DENGAN METODE MODIFIKASI ASETILASI DAN *CROSS-LINKING*

Albert Teja W., Ignatius Sindi P., Aning Ayucitra, Laurentia E. K. Setiawan
Jurusan Teknik Kimia, Universitas Katolik Widya Mandala Surabaya
Jl. Kalijudan 37, Surabaya 60114 Indonesia
E-mail: lau_ren_tia@yahoo.com

Abstrak

Sagu yang memiliki sumber karbohidrat yang cukup besar dapat digunakan sebagai bahan pangan alternatif. Untuk memperoleh kualitas produk yang diinginkan, karakteristik pati sagu dapat dimodifikasi. Metode modifikasi pati yang digunakan dalam penelitian ini adalah asetilasi dan cross-linking. Prinsip kedua modifikasi ini hampir sama, yaitu mensubstitusi gugus hidroksil pada pati; substitusi dengan gugus asetil pada asetilasi dan substitusi dengan gugus fosfat pada cross-linking. Tujuan dari penelitian ini adalah membandingkan karakteristik pati sagu (solubility, swelling power, freeze-thaw stability, dan paste clarity) yang telah dimodifikasi secara asetilasi dan cross-linking pada berbagai variasi waktu reaksi serta terhadap pati yang tidak dimodifikasi. Hasil penelitian menunjukkan bahwa karakteristik swelling power, solubility, dan freeze-thaw stability dari pati sagu yang mengalami modifikasi secara asetilasi cenderung lebih tinggi dibandingkan dengan pati sagu yang mengalami modifikasi secara cross-linking maupun pati sagu yang tidak mengalami modifikasi. Karakteristik pati sagu mengalami peningkatan dari 8,3245 g/g menjadi 38,6066 g/g untuk swelling power dan 14,3467% menjadi 33,1876% untuk solubility. Karakteristik freeze-thaw stability juga mengalami peningkatan yang ditunjukkan oleh semakin sedikitnya jumlah air yang terpisahkan yaitu dari 16,7399 menjadi 1,3847%. Peningkatan ini sebanding dengan kenaikan harga derajat substitusi (DS) untuk masing-masing modifikasi. Untuk karakteristik paste clarity, pati sagu yang tidak mengalami modifikasi menunjukkan karakteristik yang lebih baik dibandingkan pati yang telah mengalami modifikasi; absorbansi untuk pati sagu non-modifikasi adalah 0,142, untuk asetilasi adalah 0,483, dan untuk crosslinking adalah 0,334.

Kata kunci: asetilasi, *cross-linking*, karakterisasi, pati sagu

Abstract

Sago, one of the main sources of carbohydrate, is commonly used as a substitute material of rice especially in Eastern Indonesia. Sago starch is now finding increasing application in various food products such as sago meals, biscuits, noodles, and desserts. Native sago starch exhibits relatively retrogradation resulting in the formation of a long cohesive gel with increased syneresis. In order to overcome drawbacks of native sago starch, chemical modifications can be carried out to improve its properties. Many types of chemical modification have been applied to starches of various plant sources, including cross-linking and acetylation. The purpose of this research was to study the effect of cross-linking and acetylation modifications to the properties of the sago starch before and after modification. As results, the acetylated starches showed higher swelling power (e.g. increased from 8,3245 to 38,6066 g wet sediment/g initial dry starch) and solubility (e.g. 14,3467 to 33,1876% w/w) and decreased in retrogradation tendencies (16,7399 to 1,3847% separated water) when compared with cross-linking starches and the corresponding native starch. It was observed that the changes in these properties were proportional to the DS achieved by each modification. As for paste clarity, native sago starch showed better characteristic amongst all starches which was shown by the lowest value of absorbance i.e. 0.142.

Keywords: acetylation; *cross-linking*; characteristics; sago starch

1. Pendahuluan

Sumber karbohidrat yang diperlukan oleh tubuh banyak terkandung pada berbagai makanan pokok yang sering dikonsumsi sehari-hari seperti beras, jagung, kentang, ubi kayu, ubi jalar, dan sagu. Pada tanaman pangan tersebut, karbohidrat tersimpan dalam bentuk pati. Kandungan utama pati terdiri dari amilosa dan amilopektin, dimana komposisinya bervariasi untuk masing-masing jenis pati (Swinkels, 1985).

Di industri makanan, pati digunakan sebagai *binding* dan *thickening agent*. Oleh karena itu, karakteristik pati seperti *swelling power*, *solubility*, *freeze-thaw stability*, *paste clarity*, dan *gel strength* berperan penting untuk menghasilkan produk makanan berbasis pati yang berkualitas (Adebowale dan Lawal, 2002).

Modifikasi pati dapat dilakukan secara fisika maupun kimia. Modifikasi secara fisika dapat dilakukan dengan cara *heat treatment*, *shear stress* (dengan gesekan pada suatu lempengan), *freezing in liquid nitrogen*, radiasi, dan lain-lain (Gonzalez dkk., 2007). Sagar, dkk (1998) meneliti tentang modifikasi pati jagung secara fisika dengan menggunakan radiasi (Sagar dkk., 1998), sedangkan Ska dan Tomasik (2000) memodifikasi pati kentang dengan membekukan pati tersebut dalam nitrogen cair (Ska dan Tomatik, 2000). Modifikasi pati secara kimia dapat dilakukan seperti eterifikasi, esterifikasi, cross-linking, *grafting*, dekomposisi asam, hidrolisa dengan menggunakan enzim, dan oksidasi. Ciri modifikasi kimia adalah dengan menambahkan gugus fungsional baru pada molekul pati sehingga mempengaruhi sifat fisika-kimia dari pati tersebut (Hermansson and Svegmarm, 1996). Modifikasi secara kimia dapat dilakukan dengan cara penambahan reagen atau bahan kimia tertentu dengan tujuan mengganti gugus hidroksil (OH-) pada pati. Sebagai contoh, dengan adanya distribusi gugus asetil yang menggantikan gugus OH- melalui reaksi asetilasi akan mengurangi kekuatan ikatan hidrogen di antara pati dan menyebabkan granula pati menjadi lebih mengembang (banyak menahan air), mudah larut dalam air, serta meningkatkan *freeze-thaw stability* pati (Adebowale dan Lawal, 2002; Adebowale dkk., 2005; Singh, 2004).

Modifikasi pati secara asetilasi, *cross-linking*, *hydroxypropylation*, atau kombinasi dari dua macam modifikasi (contoh: gabungan asetilasi dan *hydroxypropylation* pada pati beras) adalah empat metode modifikasi yang banyak diterapkan di industri pangan (Raina, dkk, 2006). Dengan menerapkan metode modifikasi tersebut pada pati, karakteristik pati dapat ditingkatkan dan akan dihasilkan tekstur produk yang lebih

lembut, stabil, tahan terhadap asam, panas, dan air, serta memiliki *shell-life* yang lebih lama jika dibandingkan dengan pati yang tidak dimodifikasi (Yeh, 1993).

Sagu adalah tepung yang diperoleh dari batang pohon sagu atau rumbia (*Metroxylon sago Rottb*). Pohon sagu pada umumnya banyak dijumpai di kawasan Asia Tenggara dan Asia Pasifik serta ditanam secara luas di berbagai negara seperti Malaysia, Indonesia, Papua Nugini, dan daerah tropis Amerika (Wikipedia, 2007). Sagu merupakan makanan pokok bagi masyarakat di Maluku dan Papua yang tinggal di daerah pesisir. Sagu biasa dimakan dalam bentuk papeda (semacam bubur). Sagu sendiri dijual sebagai tepung curah maupun yang dipadatkan dan dikemas dengan daun pisang. Selain itu, saat ini sagu juga diolah menjadi mie.

Pati merupakan polisakarida yang terdiri atas unit-unit glukosa anhidrat. Unit glukosa yang satu dengan yang lain dihubungkan melalui ikatan 1,4- α -D-glukosidik. Pati dapat diperoleh dari berbagai macam tanaman seperti kentang, jagung, beras, dan sagu karena pada dasarnya pati merupakan karbohidrat yang disimpan oleh tanaman sebagai sumber cadangan energi. Komposisi utama pati adalah amilosa dan amilopektin, dimana masing-masing memiliki sifat-sifat alami yang berbeda (Swinkels, 1985).

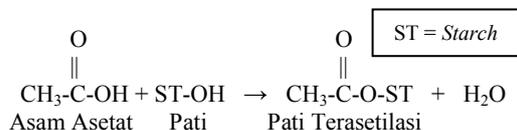
Tujuan dari penelitian ini adalah membandingkan karakteristik pati sagu (*solubility*, *swelling power*, *freeze-thaw stability*, dan *paste clarity*) yang telah dimodifikasi secara asetilasi dan *cross-linking* pada berbagai variasi waktu reaksi serta terhadap pati sagu yang tidak dimodifikasi.

2. Fundamental

Asetilasi

Metode modifikasi pati secara asetilasi dengan derajat substitusi (*degree of substitution* = DS) yang rendah telah digunakan secara luas oleh industri makanan selama bertahun-tahun. Hal ini disebabkan oleh keunggulan sifat fisika-kimia yang dimiliki oleh pati terasetilasi seperti suhu gelatinisasi, *swelling power*, *solubility*, dan tingkat kejernihan pasta (*paste clarity*) yang tinggi, serta memiliki stabilitas penyimpanan dan pemasakan yang lebih baik jika dibandingkan dengan pati asalnya (Raina, dkk, 2006). Selain itu, kualitas produk yang dihasilkan dari pati terasetilasi lebih stabil dan tahan terhadap retrogradasi. Sifat fisika-kimia pada pati yang terasetilasi ini dipengaruhi oleh jumlah distribusi gugus asetil yang menggantikan gugus hidroksil (OH-) pada pati. Metode asetilasi merupakan metode yang sangat penting untuk memodifikasi karakteristik pati karena metode ini dapat

memberikan efek pengentalan (sebagai *thickening agent*) pada berbagai makanan. Reagen yang biasa digunakan pada metode asetilasi adalah vinil asetat, asam asetat, dan asetat anhidrat (Varavinit, 2008).



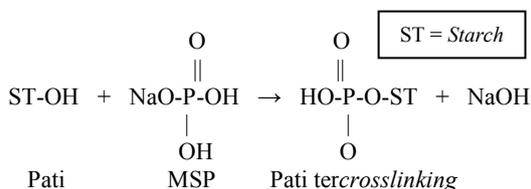
Gambar 1. Reaksi asetilasi pati

Cross-linking

Cross-linking merupakan metode lain yang dapat digunakan untuk memodifikasi pati selain asetilasi. Prinsip dari metode ini hampir sama dengan metode asetilasi yaitu sama-sama mengganti gugus OH- dengan gugus fungsi yang lain. Pada metode asetilasi, gugus OH- diganti dengan gugus asetil, sedangkan pada metode *cross-linking* gugus OH- diganti dengan gugus eter, gugus ester, atau gugus fosfat.

Keuntungan dari penggunaan metode *cross-linking* adalah dapat menghasilkan pati dengan *swelling power* yang kecil dimana hal ini akan memperkuat granula pati dan menjadikan pati lebih tahan terhadap medium asam dan panas sehingga tidak mudah pecah pada saat pemanasan. Selain itu, metode *cross-linking* dapat meningkatkan tekstur, viskositas, *paste clarity*, *gel strength*, dan *adhesiveness* pati. Di sisi lain, metode ini memiliki kekurangan yaitu menjadikan *solubility*, *sediment volume*, *gel elasticity*, dan *freeze-thaw stability* pati menurun (Raina, dkk, 2006).

Metode *cross-linking* dilakukan dengan cara menambahkan granula pati dengan reagen *cross-linking*. Contoh reagen *cross-linking* yaitu monosodium fosfat (MSP), sodium trimetafosfat (STMP), sodium tripolifosfat (STPP), *epichlorohydrin*, *phosphoryl chloride*, dan glutaraldehida (Mao Gui-Jie, 2006). Berikut adalah contoh reaksi *cross-linking* pati dengan menggunakan reagen monosodium fosfat.



Gambar 2. Reaksi cross-linking pati

3. Metodologi

Sampel sagu terlebih dahulu dihancurkan dan diayak untuk mendapatkan ukuran partikel sagu yang sama sebelum digunakan untuk proses modifikasi.

Modifikasi asetilasi

Pati sagu (150 g) direndam dalam 450 mL aquades untuk memudahkan proses pencampuran pati dengan reagen asam asetat. Larutan asam asetat dan larutan NaOH ditambahkan secara simultan ke dalam larutan pati sagu sedikit demi sedikit sambil diaduk. pH larutan selama reaksi dijaga tetap 8-8,4. Setelah selang waktu reaksi tertentu, ditambahkan larutan HCl 0,5 N sampai pHnya 6. Slurry pati kemudian difiltrasi dan endapannya dicuci dengan aquades sampai pHnya ±7. Endapan pati tersebut kemudian dikeringkan pada suhu 40°C sampai diperoleh *moisture content* yang konstan.

Modifikasi cross-linking

Pati sagu dilarutkan dalam sodium sulfat dan ditambahkan monosodium fosfat sebagai reagen *cross-linking*. Setelah itu, larutan NaOH ditambahkan sedikit demi sedikit sambil diaduk. pH larutan dijaga tetap 9,5. Larutan HCl 0,5 N ditambahkan sampai pHnya mencapai 6. Slurry pati kemudian difiltrasi dan endapannya dicuci dengan aquades sampai pHnya mendekati 7. Endapan pati tersebut kemudian dikeringkan pada suhu 40°C sampai diperoleh *moisture content* yang konstan.

Uji Persen Asetil dan DS (Degree of Substitution) untuk Pati Terasetilasi

Uji persen asetil dan DS digunakan untuk mengetahui berapa banyak gugus asetil yang tersubstitusi ke dalam pati sagu terasetilasi. Uji persen asetil dan DS mengikuti prosedur yang dilakukan oleh Chen dan Voregen (2004). Pati terasetilasi ditimbang sebanyak 1 g dan dilarutkan dalam 50 mL etanol pada suhu 50°C selama 30 menit. *Slurry* pati didinginkan pada suhu ruang, ditambahkan 40 mL KOH 0,5 M dan disimpan selama 72 jam pada suhu ruang. *Excess alkali* dititrasi dengan 0,5 M HCl dengan menggunakan indikator *phenolphthalein*. Sampel selanjutnya dititrasi dengan 0,5 M HCl dan dihitung dengan menggunakan persamaan berikut.

$$\% \text{ Asetil} = \frac{(\text{V}_o - \text{V}_n) \times \text{N} \times 43}{\text{M}} \cdot 100\%$$

dimana:

V_o = volume HCl untuk titrasi blanko

V_n = volume HCl untuk sampel

N = Normalitas HCl

M = massa sampel kering

43 = berat molekul asetil (CH₃CO)

Untuk derajat substitusi (DS) dihitung dengan persamaan sebagai berikut (Chen dkk, 2004).

$$\text{DS} = \frac{162 \times \% \text{ Asetil}}{4300 - (42 \times \% \text{ Asetil})}$$

dimana:

162 = berat molekul glukosa ($C_6H_{12}O_6$)

4300 = berat molekul asetil (CH_3CO) \times 100

42 = selisih antara berat molekul gugus asetil dengan gugus OH^-

Uji Persen Fosfat dan DS (*Degree of Substitution*) untuk Pati Ter-Crosslinking

Uji persen fosfat dan DS digunakan untuk mengetahui berapa banyak gugus fosfat yang tersubstitusi ke dalam pati sagu yang sudah mengalami modifikasi secara *cross-linking*. Uji persen fosfat (%P) dilakukan dengan mengikuti prosedur Deetae, dkk (2008). Satu setengah gram sodium sulfat dilarutkan dalam 5 mL aquades. Setelah itu, 2,5gr sampel pati yang ter-*crosslinking* dilarutkan dalam 5mL larutan sodium sulfat. Sampel kemudian dimasukkan ke dalam *muffle furnace* pada suhu $550^\circ C$ selama 12 jam untuk diabukan. Sampel yang sudah diabukan dilarutkan dengan larutan HCl 25% dan diaduk hingga larut. Ke dalam larutan tadi ditambahkan aquades hingga volumenya mencapai 50mL. Dari larutan tadi diambil 10 mL dan ditambahkan reagen *vanadate-molybdate*, lalu didiamkan pada suhu ruang \pm 45 menit. Setelah itu sampel diamati dengan menggunakan spektrofotometer pada panjang gelombang 435 nm.

DS (derajat substitusi untuk *crosslinking*) dihitung dengan menggunakan persamaan berikut.

$$DS = \frac{162 \times \%P}{(3100 - 97 \times \%P)}$$

dimana:

162 = berat molekul glukosa ($C_6H_{12}O_6$)

3100 = berat molekul atom fosfat \times 100

97 = berat molekul gugus fosfat.

Uji Kandungan Amilosa dan Amilopektin

Pati terasetilasi ditimbang sebanyak 12,5gr dan dilarutkan dengan 100 mL HCl 0,1N dan 15 mL butanol. Larutan tersebut dipanaskan pada $85^\circ C$ selama 35 menit. Larutan tersebut didinginkan selama 24 jam pada suhu ruang. Setelah dingin, larutan tersebut disentrifugasi, untuk mendapatkan kandungan amilosa yang terdapat di dalam pati. Setelah disentrifugasi endapan tersebut dikeringkan dan selanjutnya ditimbang untuk mendapatkan kandungan amilosa (%). Cairan sisa hasil sentrifugasi tadi ditimbang kemudian ditambahkan dengan 200 mL metanol dan kemudian didekantasi untuk mendapatkan kandungan amilopektin (%).

Uji ini dilakukan untuk masing-masing modifikasi dan variasi waktu reaksi. Uji kandungan amilosa dan amilopektin juga dilakukan pada pati tanpa modifikasi.

Uji Swelling Power dan Solubility

Pati ditimbang (0,5gr berat kering) dan dimasukkan ke dalam *beaker glass*. Pati dilarutkan dengan aquades 25 mL sambil diaduk dengan kecepatan 200 rpm selama 30 menit untuk berbagai variasi suhu (50, 60, 70, $80^\circ C$), lalu disentrifugasi (3000 rpm) selama 15 menit. Untuk mengukur *solubility*, supernatan dipindahkan ke dalam *cawan petri* dan dikeringkan dalam oven bersuhu $105^\circ C$, didinginkan di dalam desikator dan ditimbang. Untuk mengukur *swelling power*, endapan (*sediment paste*) ditimbang untuk memberikan berat granula pati yang membengkak/bertambah besar. Uji ini dilakukan untuk masing-masing modifikasi dan variasi waktu reaksi. Dilakukan juga uji *swelling power* dan *solubility* terhadap pati yang tidak dimodifikasi (Raina, dkk, 2006).

Uji Freeze-Thaw Stability

Uji *freeze-thaw stability* dilakukan dengan mengkondisikan pati sagu terhadap siklus *freeze-thawing* pada suhu $-14^\circ C$ selama 14 hari dimana 1 siklusnya adalah selama 2 hari. Pati ditimbang sebanyak 8gr kemudian dilarutkan dengan aquades sampai 100 mL dan selanjutnya dipanaskan pada suhu $90^\circ C$ selama 30 menit. Setelah itu larutan pati didinginkan pada suhu ruang, kemudian larutan starch dimasukan ke dalam 8 tabung sentrifugasi. Kemudian larutan pati yang sudah dimasukan kedalam tabung sentrifugasi tersebut dimasukan kedalam lemari es pada suhu $4^\circ C$ selama 24 jam. Setelah 24 jam, semua tabung sentrifugasi dikeluarkan untuk dibiarkan pada suhu ruang. Setelah itu diambil satu tabung sentrifugasi untuk disentrifugasi selama 15 menit (3000 rpm). Berat kandungan air yang didapatkan setelah proses sentrifugasi ditimbang, sehingga didapatkan banyaknya kandungan air yang keluar (% *separated water*). Sisa tabung yang lain dimasukkan ke dalam freezer dengan suhu $-14^\circ C$. Setiap tabung sentrifugasi tadi diambil setiap 2 hari sekali (mendekati 1 *cycle*) untuk disentrifugasi supaya didapatkan berat kandungan air yang keluar. Percobaan di atas dilakukan untuk masing-masing variasi waktu reaksi. Dilakukan juga uji *freeze-thaw stability* terhadap pati yang tidak dimodifikasi.

Pada setiap siklus, pati sagu tersebut disentrifugasi sehingga didapatkan berat kandungan air yang terpisahkan (Singh, 2004). Uji ini dilakukan untuk masing-masing modifikasi dan variasi waktu reaksi. Dilakukan juga uji *freeze-thaw stability* untuk pati yang tidak dimodifikasi.

Uji Paste Clarity

Pati sebanyak 1 g ditimbang dan dicampurkan dengan aquades sampai 100 mL. Larutan pati selanjutnya dipanaskan di dalam penangas air bersuhu 90°C selama 30 menit sambil diaduk secara perlahan-lahan. Setelah itu, suspensi pati tadi didinginkan selama 1 jam sampai mencapai suhu ruangan. Suspensi yang telah didinginkan tadi dimasukkan ke dalam 8 tabung sentrifugasi. Setelah itu 1 tabung sentrifugasi diambil lalu diamati dengan menggunakan spektrofotometer pada 650 nm. Sisa tabung yang lain dimasukkan ke dalam lemari es pada suhu 4°C. Sisa tabung sentrifugasi tadi diambil setiap 2 hari sekali untuk diamati dengan menggunakan spektrofotometer pada panjang gelombang 650 nm (Singh, 2004). Uji ini dilakukan untuk masing-masing modifikasi dan variasi waktu reaksi. Uji *paste clarity* juga dilakukan untuk pati yang tidak dimodifikasi.

4. Hasil dan Pembahasan

Persen Asetil dan DS (Degree of Substitution)

Uji kadar gugus asetil digunakan untuk mengevaluasi pati sagu hasil modifikasi dengan cara asetilasi. Derajat substitusi atau DS menunjukkan berapa banyak jumlah gugus asetil yang dapat mensubstitusi gugus hidroksil (OH-) pada pati.

Pada Tabel 1 dapat dilihat bahwa semakin lama waktu reaksi maka semakin banyak gugus OH⁻ pati yang tersubstitusi oleh gugus asetil. Hal ini disebabkan semakin lama waktu kontak antara asam asetat dengan pati sagu, sehingga lama-kelamaan gugus asetil pada asam asetat akan melemahkan ikatan hidrogen pada pati tersebut.

Tabel 1. Persen Asetil dan DS pada Pati Sagu Modifikasi Asetilasi

Pati Sagu	Persen Asetil	DS
30 MinAse	7,0757	0,2864
60 MinAse	10,3496	0,4338
90 MinAse	14,0458	0,6133
120 MinAse	19,1150	0,8855

Persen Fosfat dan DS (Degree of Substitution)

Uji kadar fosfat digunakan untuk mengevaluasi pati sagu hasil modifikasi dengan cara *cross-linking*. Derajat substitusi (DS) disini menyatakan banyaknya jumlah gugus fosfat yang dapat mensubstitusi gugus OH pada pati setelah direaksikan dengan reagen *cross-linking*.

Pada Tabel 2 dapat dilihat bahwa semakin lama waktu reaksi maka gugus fosfat yang menggantikan gugus hidroksil semakin banyak. Hal ini disebabkan semakin lama waktu kontak

antara monosodium fosfat dengan pati sagu akan semakin melemahkan ikatan hidrogen pada pati.

Tabel 2. Persen Fosfat dan DS pada Pati Sagu Modifikasi cross-linking

Pati Sagu	Persen Fosfat	DS
30 MinCL	3,1320	0,1814
60 MinCL	5,9504	0,3821
90 MinCL	8,1617	0,5728
120 MinCL	9,5655	0,7134

Akan tetapi, jika dibandingkan dengan DS asetilasi, harga DS pada *cross-linking* lebih kecil karena di dalam larutan pati, kemampuan asam asetat untuk mengion lebih besar daripada monosodium fosfat sehingga gugus asetil yang dapat mensubstitusi lebih banyak dibandingkan dengan gugus fosfat. Larutan pati cenderung bersifat basa sehingga menyebabkan pati lebih mudah bereaksi dengan asam asetat daripada dengan monosodium fosfat yang merupakan garam dari basa kuat dan asam lemah.

Pengaruh Modifikasi terhadap Kandungan Amilosa dan Amilopektin

Kandungan amilosa dan amilopektin dapat dilihat pada Tabel 3.

Tabel 3. Kandungan Amilosa dan Amilopektin pada Pati Sagu Sebelum dan Sesudah Modifikasi

Jenis Pati ^a	Kandungan (%)	
	Amilosa	Amilopektin
<i>Native</i>	31,15	56,32
30 MinAse	32,38	58,83
60 MinAse	32,98	60,25
90 MinAse	33,98	61,96
120 MinAse	34,90	62,77
30 MinCL	32,46	59,92
60 MinCL	33,16	60,18
90 MinCL	34,02	62,12
120 MinCL	34,91	62,88

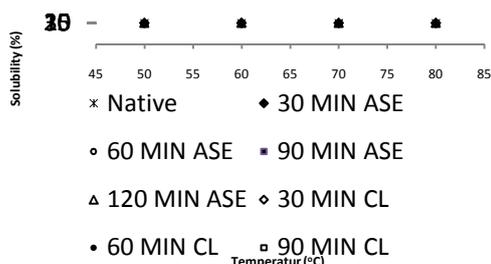
^a *Native*: pati sagu tanpa modifikasi, MinAse: pati sagu terasetilasi, MinCL: pati sagu ter-*cross-linking*

Dari Tabel 3 terlihat bahwa kandungan amilosa dan amilopektin sesudah modifikasi cenderung meningkat dibandingkan sebelum modifikasi. Hal ini disebabkan pada mol yang sama, berat molekul pati sesudah modifikasi menjadi lebih besar daripada sebelum modifikasi. Perubahan berat molekul tersebut dipengaruhi oleh gugus hidroksil (OH⁻) pada pati yang telah tersubstitusi oleh gugus asetil. Peningkatan kandungan amilosa dan amilopektin sesudah modifikasi juga teramati pada penelitian yang dilakukan oleh Adebawale dan Lawal, (2002) dan Singh (2004).

Pengaruh Modifikasi terhadap Karakteristik Pati Sagu

Solubility

Gambar 3 menunjukkan hasil uji *solubility* untuk pati sagu sebelum dan sesudah modifikasi. Seiring dengan kenaikan suhu, *solubility* semakin meningkat untuk semua jenis pati.



Gambar 3. Profil Solubility Pati Sagu Sebelum dan Sesudah Modifikasi pada Berbagai Variasi Suhu Pemanasan

Ketika pati dipanaskan dalam air yang berlebih, ikatan hidrogen, yang menstabilkan struktur pati, putus dan digantikan dengan ikatan hidrogen antara pati dan air. Hal inilah yang menyebabkan granula pati mengembang dan memudahkannya untuk larut di dalam air.

Pada suhu yang sama, pati sagu hasil modifikasi, baik secara asetilasi maupun *cross-linking*, memiliki *solubility* yang lebih tinggi dibandingkan dengan pati sagu tanpa modifikasi. Hal ini disebabkan oleh melemahnya ikatan hidrogen di dalam pati yang dimodifikasi. Melemahnya ikatan hidrogen di dalam pati memudahkan air untuk berpenetrasi ke dalam granula pati.

Pati sagu terasetilasi memiliki *solubility* yang lebih tinggi dibandingkan pati ter-*cross-linking*. Adanya gugus asetil pada pati terasetilasi menyebabkan ikatan hidrogen pada pati terasetilasi lebih lemah dibandingkan pati yang ter-*cross-linking*. Hal ini mengakibatkan air menjadi lebih mudah berpenetrasi pada pati yang terasetilasi dibandingkan pada pati yang ter-*cross-linking*. Dengan semakin mudahnya air yang masuk maka kecenderungan untuk membentuk ikatan hidrogen antara pati dengan molekul air lebih besar. Ikatan hidrogen inilah yang menahan air untuk keluar dari granula pati sehingga pati tersebut dapat larut.

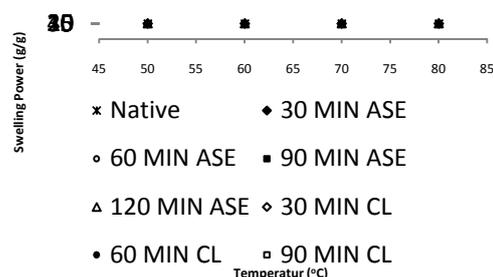
Pada suhu yang sama, *solubility* pati sagu terasetilasi semakin meningkat seiring dengan semakin lamanya waktu reaksi. Hal ini dipengaruhi oleh semakin besarnya Persen Asetil

dan derajat substitusi (DS). Substitusi gugus asetil pada pati sagu melemahkan ikatan hidrogen pada pati sehingga air menjadi lebih mudah berpenetrasi ke dalam granula pati dan menyebabkan ter-*leaching*-nya amilosa dari granula. Inilah yang menyebabkan *solubility* pati sagu semakin meningkat. Hal yang sama juga terjadi pada pati sagu ter-*cross-linking* meskipun kenaikannya tidak sebesar pada pati sagu terasetilasi. Kecenderungan ini juga teramati oleh peneliti lain seperti Singh (2004) pada modifikasi pati kentang.

Swelling Power

Gambar 4 menunjukkan hasil uji *swelling power* untuk pati sagu sebelum dan sesudah modifikasi. Seiring dengan kenaikan suhu, *swelling power* semakin meningkat untuk semua jenis pati. Hal ini disebabkan ketika pati dipanaskan dalam air yang berlebih, granula pati akan menyerap air sehingga lama-kelamaan pati tersebut menjadi mengembang (*swelling power*-nya meningkat).

Pati sagu hasil modifikasi, baik secara asetilasi maupun *cross-linking*, memiliki *swelling power* yang lebih tinggi dibandingkan pati sagu tanpa modifikasi. Pati sagu terasetilasi memiliki *swelling power* yang lebih tinggi dibandingkan pati ter-*cross-linking* dimana hal ini disebabkan oleh lebih tingginya DS asetilasi dibandingkan dengan DS *cross-linking*. Dengan demikian, pati sagu terasetilasi memiliki ikatan hidrogen yang lebih lemah dibandingkan pati sagu ter-*cross-linking* dan menyebabkan air yang masuk pada granula pati yang dimodifikasi secara asetilasi lebih banyak daripada pati yang ter-*cross-linking*.



Gambar 4. Profil Swelling Power Pati Sagu Sebelum dan Sesudah Modifikasi pada Berbagai Variasi Suhu Pemanasan

Pada suhu yang sama, *swelling power* pati sagu terasetilasi semakin meningkat seiring dengan semakin lamanya waktu reaksi. Hal ini dipengaruhi oleh semakin besarnya %Asetil dan DS yang menunjukkan semakin banyaknya

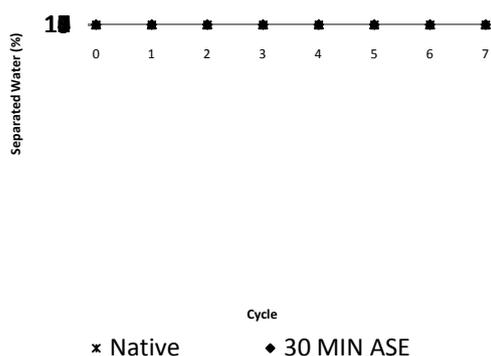
gugus asetil yang menggantikan gugus OH- pada pati.

Substitusi gugus asetil pada pati sagu melemahkan ikatan hidrogen pada pati sehingga air menjadi lebih mudah berpenetrasi ke dalam granula pati. Kecenderungan yang sama juga terjadi pada pati sagu ter-*cross-linking* meskipun kenaikannya tidak sebesar pada pati sagu terasetilasi. Peningkatan karakteristik *swelling power* terjadi pada penelitian modifikasi pati kentang (Singh, 2004).

Freeze-Thaw Stability

Kecenderungan untuk beretrogradasi dari gel pati sebelum dan sesudah modifikasi dipelajari dengan mengukur besarnya sineresis selama penyimpanan pada suhu rendah dengan menerapkan *frozen-thawing cycle*. Satu *cycle* berarti pati tersebut mengalami satu kali proses pembekuan dan satu kali proses pencairan. Lamanya waktu untuk tiap *cycle* adalah dua hari. Sineresis dapat didefinisikan sebagai banyaknya air yang keluar dari granula pati. Semakin sedikit air yang keluar berarti semakin tahan pati tersebut terhadap terjadinya retrogradasi.

Uji ketahanan suatu pati terhadap suhu rendah tidak hanya dapat dilihat dari satu kali *cycle* saja tetapi harus melalui beberapa kali *cycle*. Pada Gambar 5 dapat dilihat profil pati sagu baik sebelum maupun sesudah modifikasi selama waktu penyimpanan dalam lemari es. Semakin lama waktu penyimpanan (jumlah *cycle* semakin banyak), semakin sedikit air yang keluar dari granula pati dan menjadi cenderung konstan setelah 10 hari penyimpanan (5 kali *cycle*).



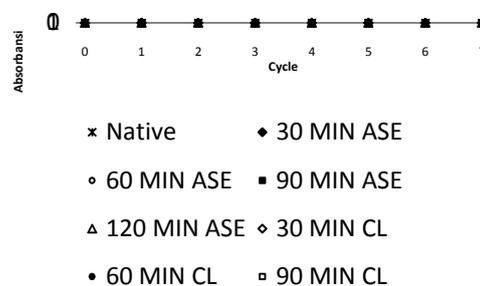
Gambar 5. Profil Freeze-thaw Stability Pati Sagu Sebelum dan Sesudah Modifikasi

Dari Gambar 5 dapat dilihat bahwa pati yang dimodifikasi secara asetilasi cenderung lebih tahan terhadap suhu rendah dibandingkan pati yang ter-*cross-linking* dan pati yang tidak dimodifikasi. Kecenderungan pati terasetilasi untuk tahan terhadap terjadinya sineresis disebabkan oleh adanya gugus asetil dalam pati.

Hal ini sejalan dengan penelitian yang dilakukan oleh Singh (2004).

Paste Clarity

Uji *paste clarity* digunakan untuk mengetahui tingkat kejernihan pasta pati setelah selang waktu penyimpanan tertentu pada suhu 4°C. Gambar 6 menunjukkan hubungan absorbansi pada pasta pati sagu sebelum dan sesudah modifikasi dengan waktu penyimpanan (*cycle*). Absorbansi menunjukkan banyaknya sinar yang dapat diserap oleh pasta sehingga dengan semakin tingginya absorbansi, pasta semakin tidak homogen (semakin keruh). Pasta pati sagu yang tidak dimodifikasi memiliki absorbansi paling rendah dibandingkan pasta pati sagu yang dimodifikasi.



Gambar 6. Hasil Uji Paste Clarity pada Pati Sagu Sebelum dan Sesudah Modifikasi

Semakin lama waktu penyimpanan menyebabkan semakin kecilnya harga absorbansi pada pasta pati sagu. Hal ini disebabkan oleh turunnya suhu gelatinisasi akibat modifikasi yang diikuti retrogradation (Varavinit, 2008). Mekanisme ini dapat dijelaskan sebagai berikut: pasta pati yang dipanaskan sampai melampaui suhu gelatinisasinya akan menyebabkan *ter-leaching*-nya amilosa dari bagian pati ke bagian air. Pati yang tidak dimodifikasi memiliki suhu gelatinisasi yang paling tinggi diikuti dengan pati terasetilasi. Apabila kedua jenis pati ini dipanaskan hingga melampaui suhu gelatinisasi pati asalnya, maka amilosa yang *ter-leaching* pada pati yang dimodifikasi lebih banyak dibandingkan pati yang tidak dimodifikasi. Dalam hal ini pati terasetilasi memiliki amilosa *ter-leaching* paling banyak. Bila suhu pasta pati kemudian diturunkan hingga 25°C, amilosa *ter-leaching* cenderung berestrukturisasi/saling bergabung dengan amilosa yang lain (dikenal sebagai proses retrogradasi). Oleh karena itu, saat dianalisa dengan spektrofotometer, pada pasta pati yang dimodifikasi terdapat lebih banyak partikel-partikel amilosa sehingga menyerap lebih banyak sinar. Akibatnya adalah

pasta pati yang dimodifikasi memiliki tingkat kekeruhan yang lebih tinggi daripada pati yang tidak termodifikasi.

5. Kesimpulan

Modifikasi pati secara asetilasi dan *cross-linking* dapat meningkatkan karakteristik dari pati sagu seperti *swelling power* (10,1468g/g menjadi 38,6066 g/g), *solubility* (15,7555% menjadi 33,1876%), dan *freeze thaw stability* (1,6973% menjadi 1,3847%), meskipun tidak secara signifikan mengubah kandungan amilosa dan amilopektin dari pati. Pati sagu terasetilasi menunjukkan karakteristik yang lebih baik dibandingkan dengan pati sagu tanpa modifikasi dan pati sagu ter-*cross-linking*. Di sisi lain, modifikasi pati secara asetilasi dan *cross-linking* dapat menurunkan karakteristik dari pati sagu seperti *paste clarity* dibandingkan dengan pati yang tidak dimodifikasi yang ditunjukkan dengan kenaikan harga absorbansi dari 0,142 menjadi 0,483 untuk asetilasi dan 0,334 untuk *cross-linking*.

Ucapan Terima Kasih

Terima kasih kepada DIKTI atas bantuan dana untuk penelitian ini yang diperoleh melalui Program Kreativitas Mahasiswa melalui Penelitian (PKMP).

Daftar Pustaka

- [1] Adebawale, K. O. A., T.A.; Lawal, O.S., 2002, Isolation, chemical modification and physicochemical characterisation of bambarra groundnut (*Voandzeia subterranean*) starch and flour: *Food Chemistry*, v. 78, p. 305-311.
- [2] Adebawale, K. O. O.-O., B.I.; Olawumi, E.K.; Lawal, O.S., 2005, Functional properties of native, physically and chemically modified breadfruit (*artocarpus artilis*) starch: *Industrial crops and products*, v. 21, p. 343-351.
- [3] Chen, Z., S., H. A.; Voregen, A. G. J., 2004, Differently sized granules from acetylated potato and sweet potato starches differ in the acetyl substitution pattern of their amylase populations. *Carbohydrate Polymers*, v. 56, p. 219-226.
- [4] Deetae, P., Shobsngob, S., Varanyanond, W., Chinachoti, P., Naivikul, O., Varavinit, S., 2008, Preparation pasting properties and freeze-thaw stability of dual modification crosslink-phosphorylated rice starch. *Carbohydrate Polymers*, v. 73, p. 351-358.
- [5] Gonzalez, R. T., E.; Re, E.; Anon, M.C.; Pilosof A.M.R.; Martinez, K., 2007, Amaranth starch-rich fraction properties modified by high-temperature heating: *Food Chemistry*, v. 103, p. 927-934.
- [6] Hermansson, A.-M., and Svegmarm, K., 1996, Developments in the understanding of starch functionality: *Trends in Food Science & Technology*, v. 7, p. 345-353.
- [7] Mao Gui-Jie, W. P. M. X.-S. Z. X. Z. T., 2006, Crosslinking of corn starch with sodium trimetaphosphate in solid state by microwave irradiation: *Journal of Applied Polymer Science*, v. 102, p. 5854-5860.
- [8] Raina, C., Singh, S., Bawa, A., and Saxena, D., 2006, Some characteristics of acetylated, cross-linked and dual modified Indian rice starches: *European Food Research and Technology*, v. 223, p. 561-570.
- [9] Sagar, A. D. V., M.A.; Thomas, E.L.; Armstrong, R.C.; Merrill, E.W., 1998, Irradiation-modification of starch-containing thermoplastic blends. I. Modification of properties and microstructure: *Journal of applied polymer science*, v. 61, p. 139-155.
- [10] Singh, J. S. L. K. N., 2004, Effect of Acetylation on Some Properties of Corn and Potato Starches: *Starch - Stärke*, v. 56, p. 586-601.
- [11] Ska, J. S. K., F.; Tomasik, P., 2000, Deep-freezing of potato starch: *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 27, p. 307-314.
- [12] Swinkels, J. J. M., 1985, Sources of starch, its chemistry and physics, in van Beynum, G. M. A. R., J.A., editor, *Starch conversion technology*: New York, Marcel Dekker, Inc.
- [13] Varavinit, P. D. S. S. W. V. P. C. O. N. S., 2008, Preparation, pasting properties and freeze-thaw stability of dual modified crosslink-phosphorylated rice starch: *Carbohydrate Polymers*, v. 73, p. 351-358.
- [14] Wikipedia, 2007, Sagu.
- [15] Yeh, A. I. Y. S. L., 1993, Some Characteristics of Hydroxypropylated and Cross-Linked Rice Starch: *Cereal Chemistry*, v. 70, p. 596-601.
