

FENOMENA HISTERESIS ISOTERMI SORPSI AIR PADA GRANULA PATI AMILOSA GRANULA PATI AMILOPEKTIN, PROTEIN, DAN SELULOSA

[Hysteresis Phenomena of Moisture Sorption Isotherm
in Amylose, Amylopectin, Protein, and Cellulose]

Nur Wulandari ¹⁾, dan Soewarno T. Soekarto ¹⁾

¹⁾ Jurusan Teknologi Pangan dan Gizi, FATETA, Institut Pertanian Bogor, Kampus IPB Darmaga Bogor 16002

Diterima 25 September 2002/Disetujui 13 Maret 2003

ABSTRACT

Hysteresis phenomena of four basic food compounds (amylose, amylopectin, casein, and cellulose) were studied after 9 days equilibration in desiccators at 28°C. Adsorption experiments started from 2% moisture content and desorption from wetted samples with excessive moisture. In starch and protein, the hysteresis occurred in the middle range of the sorption isotherm in the range of 10 - 90% RH and no hysteresis at the lowest and highest ranges of RH. While in cellulose hysteresis started at about 10% RH and was increasing to the saturated RH.

Analyses of stratified bound water using sorption isotherm data revealed that from the four samples, the desorption monolayer and secondary bound water fractions were higher than those of adsorption. However, the tertiary bound water fractions of desorption were lower than those of adsorption, except from the cellulose sample.

Key words : *Hysteresis, isotherm, starch, protein, and cellulose*

PENDAHULUAN

Kurva isotermin sorpsi dapat diperoleh dengan cara adsorpsi (penyerapan uap air dari udara oleh bahan) maupun secara desorpsi (pelepasan uap air oleh bahan ke udara). Pada banyak kasus, kurva adsorpsi dan kurva desorpsi bahan pangan tidak berhimpit dan keadaan tersebut dikenal sebagai fenomena histeresis. Pada keadaan ini, proses desorpsi memiliki kadar air yang lebih tinggi dari pada yang diperoleh proses adsorpsi.

Menurut Labuza (1984), laju kerusakan pada bahan desorpsi lebih besar. Selain itu histeresis juga menimbulkan masalah pada aplikasi prinsip-prinsip termodinamika pada proses pengeringan dan penyimpanan (Rizvi, 1995). Belum lengkapnya pemahaman tentang histeresis, memerlukan penelitian lebih lanjut.

Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari dan membandingkan histeresis pada amilosa, amilopektin, protein, dan selulosa dibantu model matematika isotermin sorpsi yang sesuai, sehingga dapat diperoleh data dasar mengenai histeresis dan parameter fisik keadaan air terikat pada bahan tersebut agar dapat diterapkan pada proses pengangkutan dan penyimpanan.

METODOLOGI

Bahan dan alat

Dalam penelitian ini digunakan 4 bahan percobaan dan 17 bahan untuk mengatur kelembaban relatif (RH) desikator. Bahan percobaan terdiri dari amilosa (Starch Soluble, merk Merck Jerman), amilopektin (Amylopectin from waxy corn, merk TCI, Jepang), kasein (Casein, merk Cica Kanto, Jepang), dan selulosa (Microcrystalline Cellulose merk Avicell PH101, Amerika). Untuk mengatur RH desikator digunakan larutan garam jenuh (Tabel 1). Bahan-bahan tersebut diperoleh dari Jurusan Teknologi Pangan dan Gizi IPB, dan toko bahan kimia sekitar Bogor.

Peralatan

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini terdiri dari peralatan untuk membuat larutan garam jenuh berupa alat-alat gelas; peralatan untuk penentuan isotermin sorpsi berupa desikator (Gambar 1), inkubator suhu 28°C, oven bersuhu 70°C; dan alat untuk menentukan kadar air berupa oven suhu 105°C, neraca analitik, dan desikator berisi gel silika.

Metode

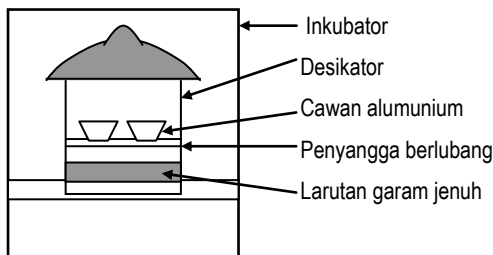
Penelitian tahap pertama bertujuan untuk menentukan kurva isotermin adsorpsi pada amilosa, amilopektin, kasein, dan selulosa. Sebelumnya dilakukan

pembuatan larutan garam-garam jenuh sebanyak ± 100 ml untuk setiap desikator. Untuk percobaan adsorpsi, bahan diturunkan kadar airnya dengan pengeringan di dalam oven bersuhu 70°C sampai tercapai kadar air 2%. Bahan tersebut kemudian dimasukkan ke dalam cawan dan disusun di dalam desikator (Gambar 1). Desikator disimpan dalam ruang inkubator suhu 28°C , dan setiap hari dilakukan penimbangan pada bahan sampai setimbang. Bahan tersebut kemudian diukur kadar airnya dengan metode oven (AOAC, 1995).

Tabel 1. Nilai kelembaban relatif larutan garam jenuh pada suhu 28°C *

No	Larutan	RH (%)
1	LiCl	11.2
2	$\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	22.2
3	MgCl_2	32.5
4	NaI	36.8
5	K_2CO_3	43.7
6	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	51.9
7	NaBr	56.8
8	KI	68.2
9	NaNO_3	73.0
10	NaCl	75.2
11	KBr	80.2
12	KCl	83.8
13	K_2CrO_4	86.3
14	BaCl_2	89.7
15	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	92.2
16	K_2SO_4	96.7
17	K_2CrO_7	97.5

*Sumber : Hasil interpolasi grafik dari Syarif dan Halid (1991) dan Hall (1981)



Gambar 1. Penyetimbangan contoh di dalam desikator

Penelitian tahap kedua bertujuan untuk menentukan kurva isoterme desorpsi air pada amilosa, amilopektin, kasein, dan selulosa. Perbedaan tahap ini dengan tahap pertama adalah pada perlakuan awal bahan. Bahan dinaikkan kadar airnya dengan membasahinya dengan sejumlah air dan dibiarkan selama 1 jam, sampai tercapai kadar air yang lebih besar atau sama dengan kadar air bahan adsorpsi pada RH tertinggi.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Isoterme adsorpsi dan desorpsi

Dengan menentukan hubungan kadar air kesetimbangan dengan a_w bahan secara adsorpsi dan desorpsi, dapat diperoleh kurva histeresis setiap bahan.

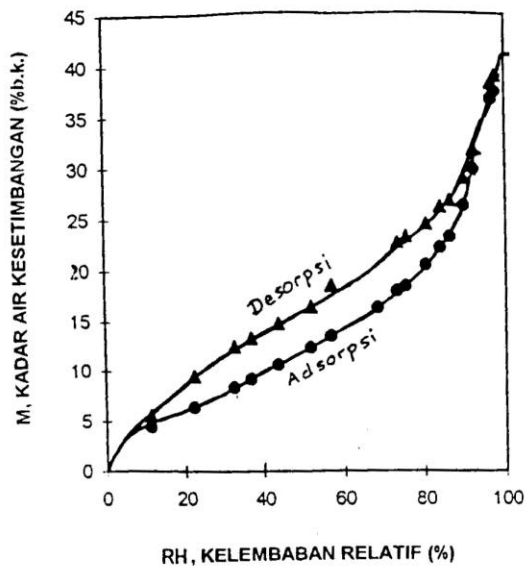
Isoterme sorpsi amilosa

Kurva histeresis amilosa (Gambar 2A) berbentuk sigmoid, dimana kurva desorpsi berada di atas kurva adsorpsi dan pada ujungnya menyatu. Lop histeresis (renggangan kurva adsorpsi dan desorpsi) relatif besar terutama pada a_w 0.6, dengan kisaran histeresis yang lebar (0.1 - 0.9). Kurva histeresis amilosa ini mirip dengan kurva histeresis amilosa AVEBE (Van den Berg, 1981) dengan bentuk lengkungan dan lop histeresis pada kisaran yang sama. Amilosa AVEBE telah tergelatinisasi (Van den Berg, 1981), sedangkan amilosa percobaan belum tergelatinisasi. Hal ini menunjukkan bahwa gelatinisasi amilosa tidak berpengaruh pada bentuk kurva histeresisnya. Lop histeresis amilosa yang besar diduga terkait dengan sifat amilosa yang dapat mengalami retrogradasi.

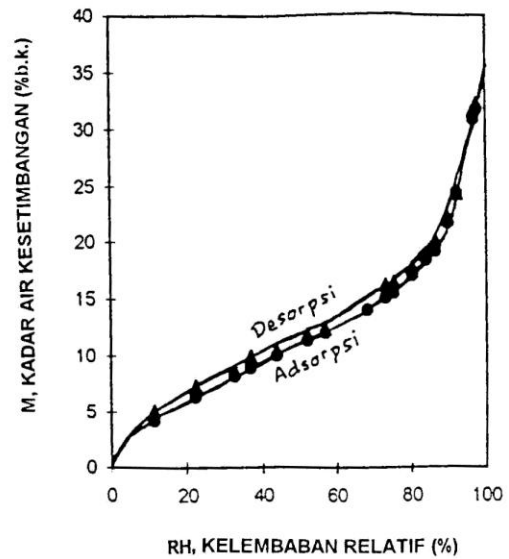
Bila kurva histeresis amilosa dibandingkan dengan kurva histeresis bahan pangan lain yang banyak mengandung pati seperti pati kentang dan pati gandum (Van den Berg, 1981), pati jagung (FAO, 1970; didalam Hunt dan Pixton, 1974), beras (Benado dan Rizvi, 1985), dan nasi yang dikeringbekukan (Wolf et al., 1972), terlihat kesamaan bentuk kurva histeresisnya. Variasi yang terjadi diduga karena perbedaan suhu percobaan (Wolf et al., 1972), dan karena pengaruh gelatinisasi dimana bahan yang tergelatinisasi memiliki lop histeresis yang lebih besar. Namun hal ini diduga bukan karena pengaruh amilosa di dalamnya.

Isoterme sorpsi amilopektin

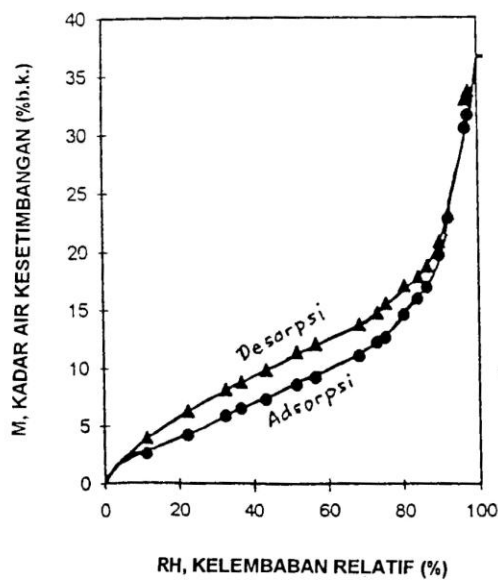
Kurva histeresis amilopektin (Gambar 2B) berbentuk sigmoid, dimana kurva desorpsi berada di atas kurva adsorpsi mirip dengan kurva histeresis amilosa. Lop histeresis sangat kecil dengan kisaran histeresis yang cukup besar (0.1-0.9). Bila dibandingkan dengan kurva histeresis amilopektin AVEBE (Van den Berg, 1981), terlihat adanya persamaan pada kisaran histeresis, tetapi berbeda pada lop histeresisnya dimana lop histeresis amilopektin AVEBE relatif besar. Hal itu diduga terjadi karena sifat granula pati amilopektinnya berbeda, dimana amilopektin percobaan belum tergelatinisasi (Van den Berg, 1981). Diduga, ikatan cabang amilopektin yang tergelatinisasi telah terbuka sehingga lebih banyak mengikat air.



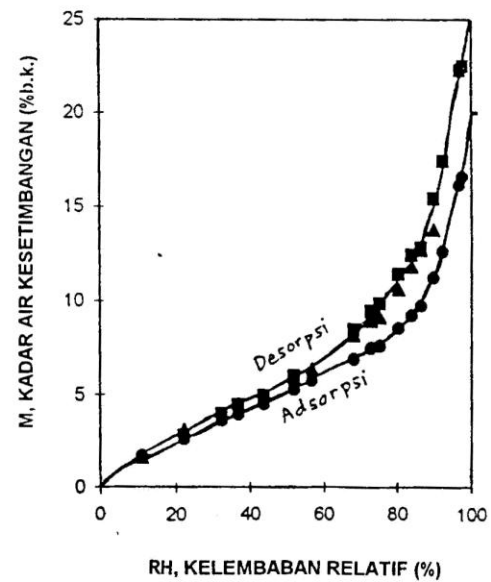
A. Amilosa



B. Amilopektin



C. Kasein



D. Selulosa

Gambar 2. Isotermi adsorpsi dan desorpsi amilosa, amilopektin, kasein, dan selulosa pada suhu 28°C

Bila dibandingkan dengan bahan pangan lain yang banyak mengandung pati terlihat perbedaan pada kisaran histeresis karena pengaruh suhu percobaan (Wolf et al., 1972), dan pada lop histeresis karena sifat granula pati yang berbeda akibat gelatinisasi. Lop histeresis yang kecil pada amilopektin yang belum tergelatinisasi dipengaruhi oleh sifat amilopektin yang tidak mengalami retrogradasi.

Isotermi sorpsi kasein

Kurva histeresis kasein (Gambar 2C) berbentuk sigmoid, dimana kurva desorpsi berada di atas kurva adsorpsi. Lop histeresis relatif besar dengan kisaran histeresis yang lebar (0.05-0.9). Bila dibandingkan dengan kurva isotermi sorpsi kasein (Aguilera dan Stanley, 1990), terlihat bentuk yang mirip (bentuk sigmoid) namun kadar airnya berbeda karena metode percobaan yang berbeda. Bentuk kurva histeresis bahan pangan lain yang mengandung protein tinggi seperti protein kedelai (Peterson dan Johnson, 1978), putih telur (FAO 1970; di dalam Hunt dan Pixton, 1974), dan daging babi yang dikeringbekukan menunjukkan persamaan pada lop histeresis yang lebar dengan peningkatan kadar air yang tinggi pada a_w 0.9-1; dan perbedaan pada lop histeresis yang dipengaruhi interaksi air dengan protein yang sangat beragam.

Isotermi sorpsi selulosa

Kurva histeresis selulosa (Gambar 2D) berbentuk sigmoid, dimana kurva desorpsi berada di atas kurva adsorpsi dengan ujung terpisah. Bentuk histeresis selulosa berbeda dengan bahan percobaan sebelumnya, dimana renggangan histeresis semakin besar dengan meningkatnya a_w sehingga tidak terdapat lop (tidak terdapat titik penutup histeresis). Bila dibandingkan dengan kurva isotermi selulosa menurut Cadden (1988), terlihat bentuk kurva dan kandungan air yang relatif sama. Kurva histeresis selulosa percobaan mirip dengan kurva histeresis viskos rayon (Zeronian dan Kim, 1989), yang tidak memiliki lop histeresis.

Air terikat primer

Air terikat primer menunjukkan fraksi air yang terikat sangat kuat, merupakan adsorpsi air yang bersifat satu lapis molekul air atau monolayer (Van den Berg dan Bruin, 1981). Air terikat primer dapat ditentukan dengan menggunakan model matematika isotermi sorpsi BET, yang penerapannya hanya berlaku pada a_w 0-0.05 (Rizvi, 1995). Persamaan BET (Labuza, 1984) :

$$\frac{a_w}{(1-a_w)m} = \frac{1}{m_0 c} + \frac{c-1}{m_0 c} a_w \quad \dots(1)$$

dimana m adalah kadar air (% bk), c adalah konstanta, dan m_0 adalah kapasitas air terikat primer (% bk). Plot persamaan BET yang merupakan persamaan garis lurus dapat dilihat pada Gambar 3. Pada Tabel 2. disajikan hasil perhitungan nilai c dan m_0 keempat bahan dan aktivitas air yang berkesetimbangan dengan m_0 (a_0).

Air terikat sekunder

Air terikat sekunder merupakan fraksi air terikat yang berada di atas lapisan air terikat primer, yang membentuk lapisan multilayer (Rockland, 1969). Untuk menentukan kapasitas air terikat sekunder digunakan model Analisis Logaritma yang dikemukakan oleh Soekarto (1978), dengan persamaan :

$$\log(1-a_w) = a + b(m) \quad \dots(2)$$

Dimana m adalah kadar air (g air/g bahan kering) pada aktivitas air a_w ; a adalah titik potong pada ordinat, dan b adalah faktor kemiringan. Menurut Soekarto (1978), plot data persamaan tersebut menghasilkan garis lurus yang patah menjadi dua garis lurus. Plot persamaan tersebut dapat dilihat pada Gambar 4. Garis lurus pertama mewakili air terikat sekunder dengan persamaan :

$$\log(1-a_w) = a_1 + b_1(m) \quad \dots(2a)$$

Dan garis lurus kedua mewakili air terikat tersier dengan persamaan :

$$\log(1-a_w) = a_2 + b_2(m) \quad \dots(2b)$$

Dengan menentukan titik potong kedua persamaan tersebut menggunakan persamaan :

$$a_1 + b_1(m_s) = a_2 + b_2(m_s) \quad \dots(3)$$

dapat diperoleh kapasitas air terikat sekunder (m_s).

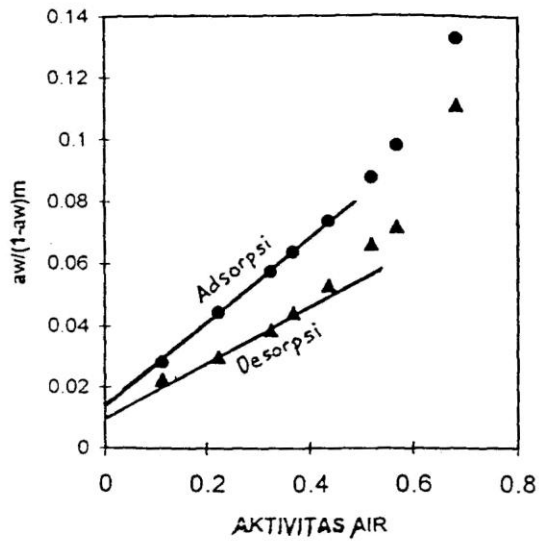
Pada Tabel 2. dapat dilihat hasil perhitungan dengan nilai m_s keempat bahan dan aktivitas air yang berkesetimbangan dengannya (a_s). Nilai m_p yang merupakan titik potong persamaan garis lurus pertama dengan absis juga ditentukan.

Perbandingan histeresis

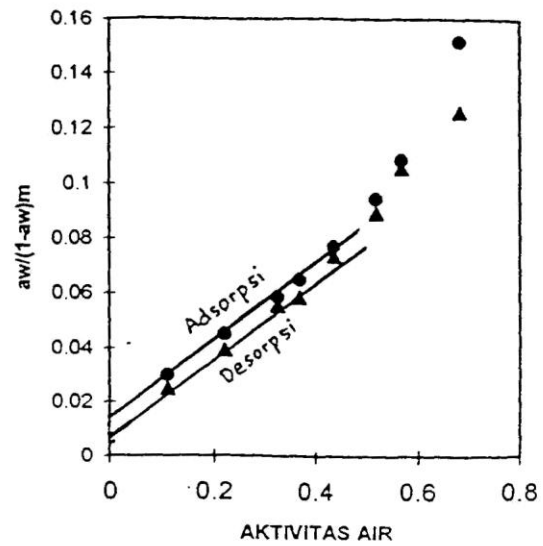
Dari nilai m_0 dan m_s , serta kapasitas air terikat tersier (m_t) yang diketahui dengan melakukan ekstrapolasi pada kurva isotermi sorpsi saat nilai $a_w = 1$, dapat dihitung fraksi air terikat sekunder ($m_s - m_0$) dan fraksi air terikat tersier ($m_t - m_s$) seperti terlihat pada Tabel 2.

Nilai m_0 terbesar dimiliki amilosa, sedangkan nilai m_0 terkecil dimiliki selulosa. Walaupun molekul penyusun amilosa dan selulosa sama (yaitu glukosa), namun struktur selulosa yang kaku menyebabkan kemampuan mengikat airnya lebih rendah.

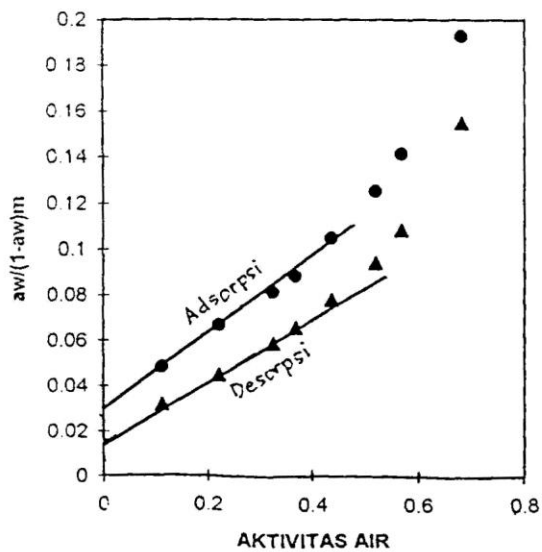
Nilai m_p desorpsi selalu lebih besar daripada nilai m_0 adsorpsi. Perbandingan m_p dengan m_0 tidak menunjukkan adanya korelasi antar kedua nilai tersebut.



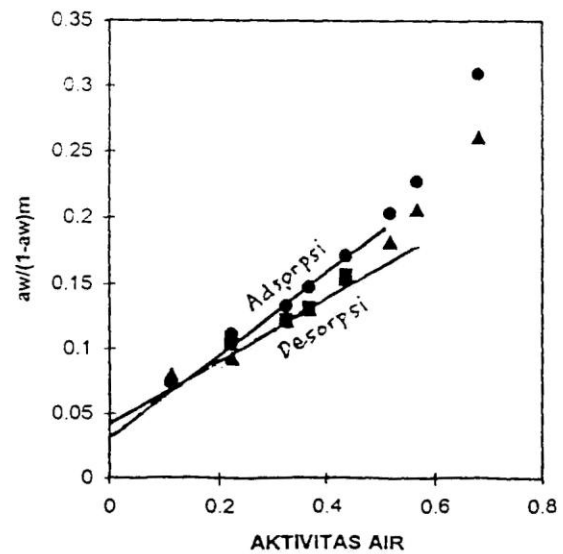
A. Amilosa



B. Amilopektin



C. Kasein

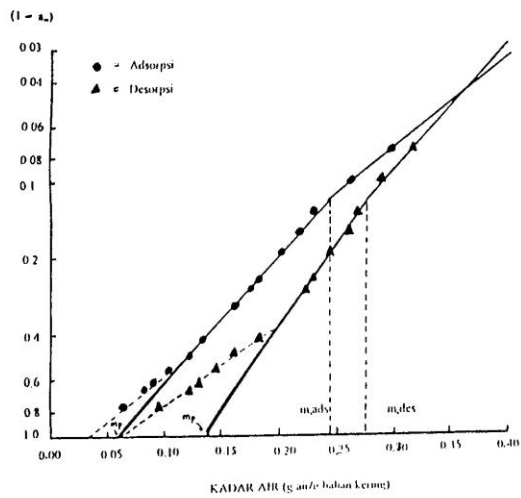


D. Selulosa

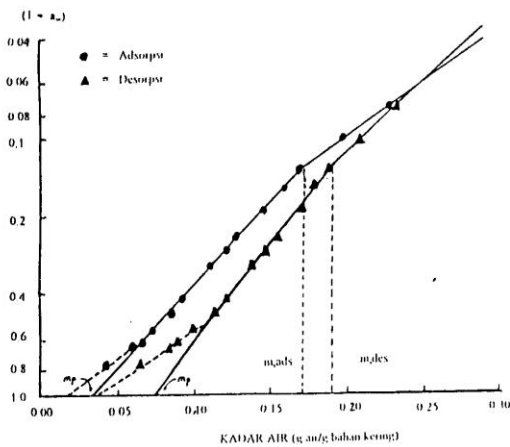
Gambar 3. Plot isoterme sorpsi air menurut persamaan BET pada suhu 28°C

Tabel 2. Parameter isoterme sorpsi amilosa, amilopektin, kasein, dan selulosa secara adsorpsi dan desorpsi, pada suhu 28°C

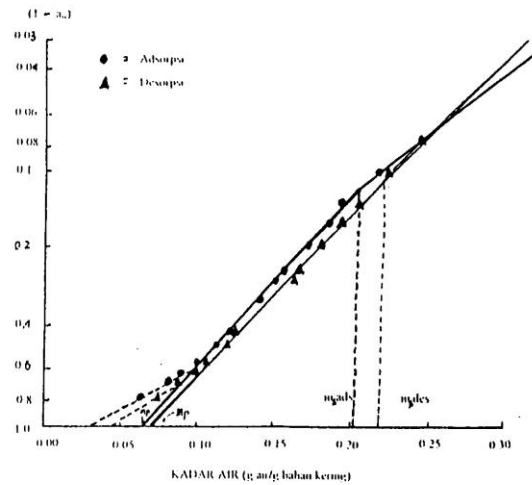
	Amilosa		Amilopektin		Kasein		Selulosa	
	Adsorpsi	Desorpsi	Adsorpsi	Desorpsi	Adsorpsi	Desorpsi	Adsorpsi	Desorpsi
c	11.62	9.69	12.21	21.78	6.89	10.74	7.70	6.04
$m_0(\%)$	6.62	9.74	6.35	6.47	5.06	6.42	3.03	3.52
a_0	0.232	0.224	0.228	0.180	0.272	0.224	0.264	0.280
$m_p(\%)$	6.18	13.96	6.35	7.08	3.52	7.11	2.80	1.62
$m_s(\%)$	24.24	27.56	20.22	21.89	17.10	19.76	9.89	13.41
a_s	0.877	0.877	0.878	0.891	0.866	0.880	0.866	0.873
$m_s - m_0(\%)$	17.62	17.62	13.67	15.42	12.04	13.34	6.86	9.89
m_t	41.00	41.00	36.00	36.00	36.00	36.6	20.0	25.0
$m_t - m_s$	16.76	16.76	15.78	14.11	19.50	16.84	10.11	11.59



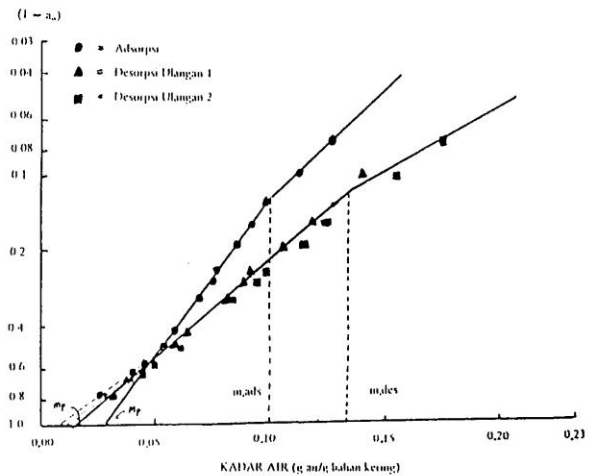
A. Amilosa



C. Kasein



B. Amilopektin



D. Selulosa

Gambar 4. Plot isoterme sorpsi air menurut persamaan Analisis Logaritma pada suhu 28°C

Nilai m_s desorpsi juga selalu lebih besar daripada m_s adsorpsi. Hal ini menunjukkan bahwa pada air terikat sekunder juga terjadi perbedaan pengikatan air pada proses adsorpsi dan desorpsi. Nilai a_s pada semua bahan sekitar a_w 0.88. Nilai $m_s - m_o$ bahan desorpsi juga selalu lebih besar daripada $m_s - m_o$ bahan adsorpsi.

Nilai m_t terbesar dimiliki amilosa sedangkan nilai m_t terkecil dimiliki selulosa. Nilai $m_t - m_s$ bahan adsorpsi selalu lebih besar daripada bahan desorpsi kecuali pada selulosa. Hal ini menunjukkan bahwa bahan adsorpsi lebih banyak menyerap air saat pemenuhan kapiler bahan. Diduga setelah terbentuk lapisan air terikat primer dan air terikat sekunder, penyerapan air pada kapiler bahan menjadi lebih mudah.

KESIMPULAN

Kurva histeresis amilosa, amilopektin, kasein dan selulosa berbentuk sigmoid, dengan kisaran histeresis yang lebar yang terjadi pada bagian tengah kurva (daerah multilayer). Ukuran histeresis bervariasi tergantung karakteristik bahan tersebut. Nilai m_o , m_s , dan $m_s - m_o$ bahan desorpsi selalu lebih besar daripada bahan adsorpsi, menunjukkan perbedaan pengikatan air pada daerah air terikat primer dan air terikat sekunder. Nilai $m_t - m_s$ bahan adsorpsi lebih besar daripada bahan desorpsi, menunjukkan bahwa setelah air terikat sekunder penuh, pengisian kapiler bahan lebih mudah terjadi.

DAFTAR PUSTAKA

- AOAC, 1995.** Official Methods of Analysis of Association of Official of Analytical Chemist, Washington D.C.
- Aguilera, J.M. dan D.W. Stanley. 1990.** Microstructural Principles of Food Processing Engineering. Elsevier Applied Science, London, New York.
- Benado, A.L. and Rizvi. S.S.H. 1985.** Thermodynamic properties of water on rice as calculated from reversible and irreversible isotherms. J. Food. Sci. 50 : 101-105.
- Cadden, A.M. 1988.** Moisture sorption characteristics of several food fiber. J. Food Sci. 53 : 1150-1155.
- Hall, C.W. 1980.** Drying and Storage of Agricultural Crops. The AVI Publ. Co., Inc., Westport, Connecticut.

- Hunt, W.H. and Pixton, S.W. 1974.** Moisture-Its Significance, Behaviour, and Measurement. Dalam M. Christensen (Ed). Storage of Cereal Grains and Their Products. Am. Assoc. Cereal Chem., St. Paul Minnesota.
- Labuza, T.P. 1984.** Moisture Sorption : Practical Aspects of Isotherm Measurement and Use. Am. Assoc. Cereal Chem., St. Paul Minnesota.
- Peterson, M.S. and Johnson, A.H. 1978.** Encyclopedia of Food Science. The AVI Publ. Co., Inc. Westport, Connecticut.
- Rizvi, S.S.H. 1995.** Thermodynamic Properties of Food in Dehydration. Dalam M.A. Rao and Rizvi, S.S.H. (Eds). Engineering Properties of Foods. Marcel Dekker, New York.
- Rockland, L.B. 1969.** Water activity and storage stability. Food Technol. 23 : 1241-1251.
- Soekarto, S.T. 1978.** Pengukuran air ikatan dan peranannya pada pengawetan pangan (Bound water determination and its significance to food preservation). Bulletin Perhimpunan Ahli Teknologi Pangan Indonesia. 4 : 4 - 18.
- Syarief, R. dan Halid, H. 1991.** Teknologi Penyimpanan Pangan. Arcan. Jakarta.
- Van den Berg, C. 1981.** Vapour sorption equilibria and other water-starch interactions; a physicochemical approach. Doctoral thesis, Agricultural University, Wageningen.
- Van den Berg, C. and Bruin, S. 1981.** Water activity and its estimation in food systems : theoretical aspects. Dalam Water Activity : Influences in Food Quality. Rockland, L.B. and Steward, G.F. (ed). Academic Press. London.
- Wolf, M., Walker, J.E. and Kapsalis, J.G. 1972.** Water vapor sorption hysteresis in dehydrated foods. J. Agr. Food Chem. 20 : 1073.
- Zeronian, S.H. and Kim, M.S. 1989.** Studies of water vapor sorption hysteresis in viscose rayon and Chemically modified viscose rayon. Dalam C. Schuerch (Ed). Cellulose and Wood, Chemistry and Technology. J. Wiley and Sons, Inc. New York.

DAFTAR SIMBOL

a_o	= aktivitas air yang berkesetimbangan dengan m_o
a_s	= aktivitas air yang berkesetimbangan dengan m_s
a_w	= aktivitas air
c	= konstanta persamaan BET
m	= kadar air (% basis kering)
m_o	= kapasitas air terikat primer
m_p	= titik potong persamaan garis lurus pertama dengan absis pada model analisis logaritma
m_s	= kadar air terikat sekunder
m_t	= kapasitas air terikat tersier
$m_s - m_o$	= fraksi air terikat sekunder
$m_t - m_o$	= fraksi air terikat tersier
RH	= kelembaban relatif