



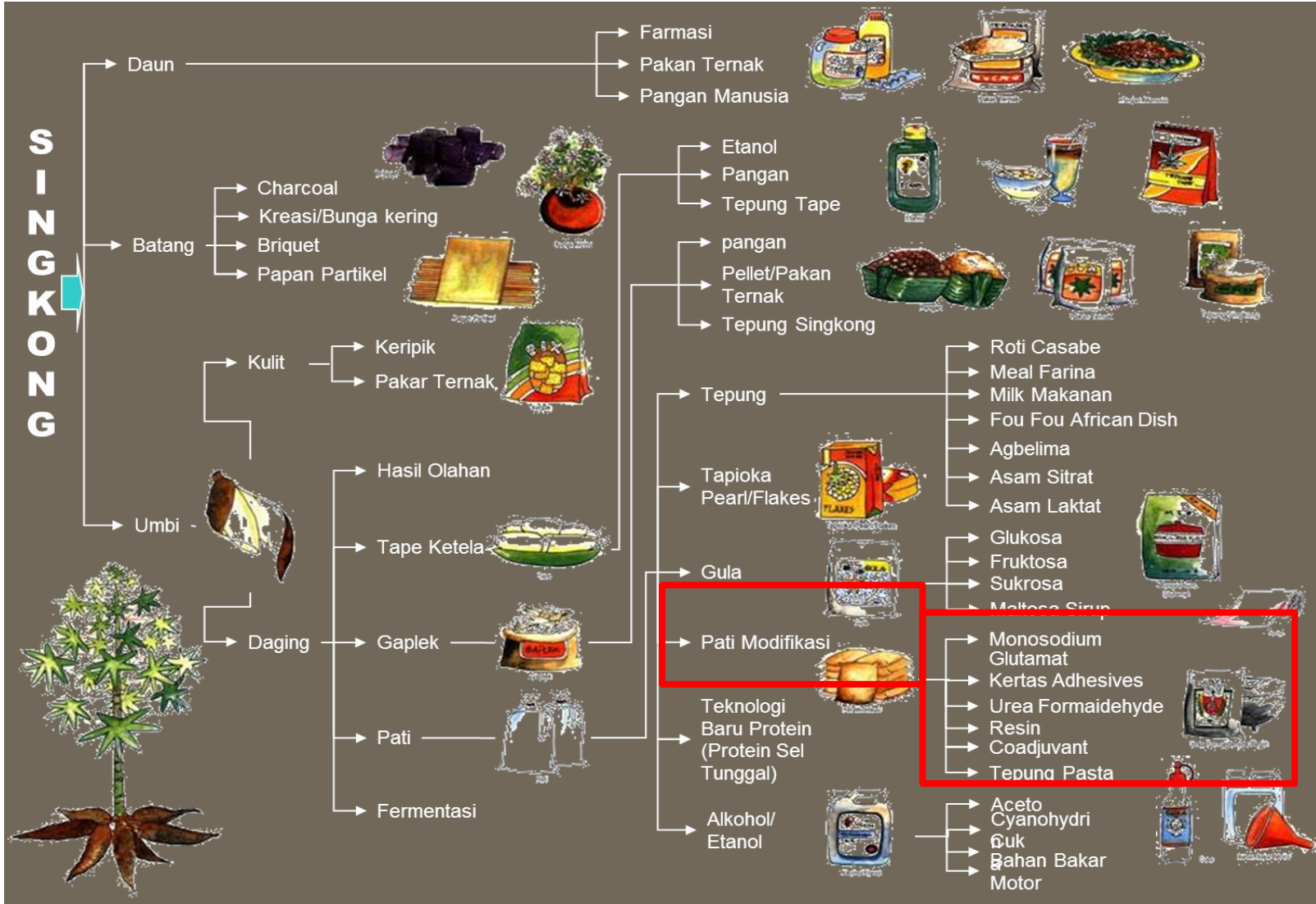
MODIFIKASI PATI

ENDRIKA WIDYASTUTI

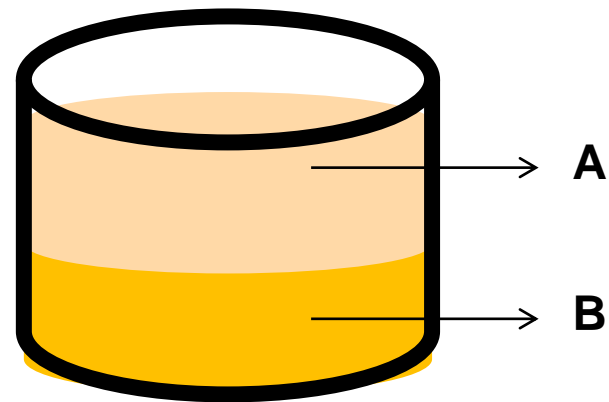
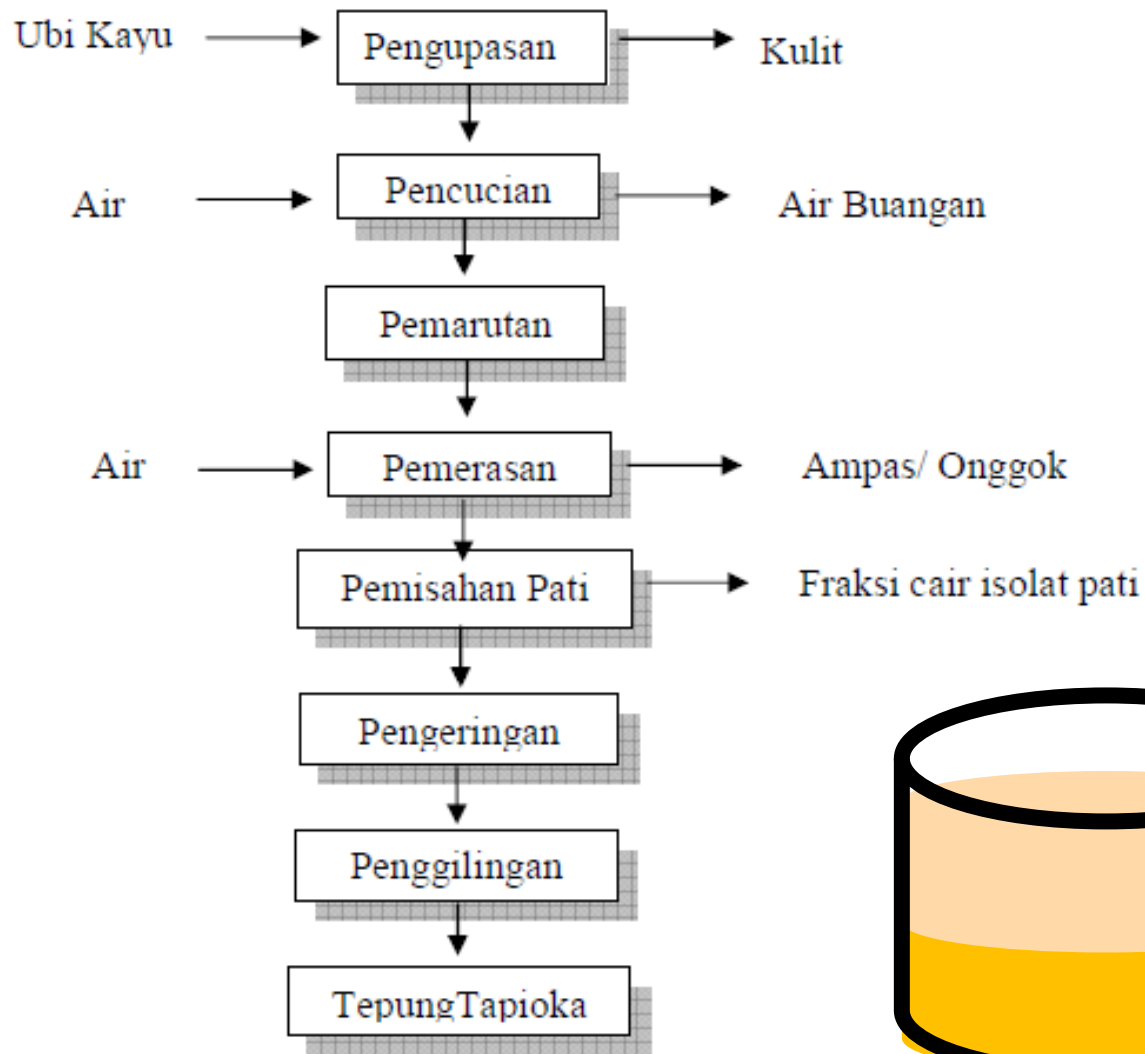
FOOD SCIENCE AND TECHNOLOGY
AGRICULTURAL TECHNOLOGY
BRAWIJAYA UNIVERSITY

2019

SINGKONG







PENGENDAPAN

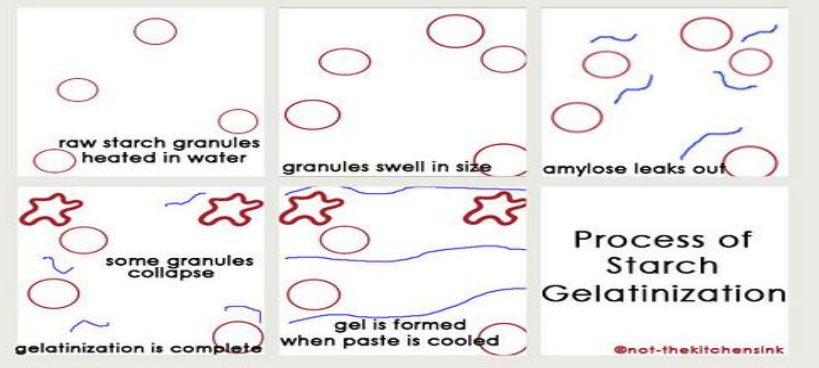
- **memisahkan pati murni dari bagian lain seperti ampas dan unsur-unsur lainnya**
- **terdapat butiran pati termasuk protein, lemak, dan komponen lain yang stabil dan kompleks(sulit dipisahkan).**
- **terdapat beberapa senyawa yang dapat menimbulkan bau yang khas(Senyawa alkohol dan asam organik).**
- **Butiran pati yang berbentuk bulat dan mempunyai berat jenis 1,5 dan butiran ini harus cepat diendapkan.**
- **Kecepatan endapan sangat ditentukan oleh besarnya butiran pati, keasaman air rendaman, kandungan protein yang ikut, ditambah zat koloidal lainnya. Pengendapan butiran (granula) umumnya berlangsung selama 24 jam dan akan menghasilkan tebal endapan sekitar 30 cm.**

Karakteristik pati

- Pati adalah karbohidrat yang merupakan polimer glukosa yang terdiri dari amilosa dan amilopektin
- perbandingan 1:3 (berbeda-beda tergantung jenis patinya)
- Amilosa memiliki struktur lurus dengan ikatan $\alpha(1,4)$ -D-glikosidik, lebih mudah larut dalam air karena banyak mengandung gugus hidroksil
- Kumpulan amilosa dalam air sulit membentuk gel sehingga kurang kental dibandingkan amilopektin

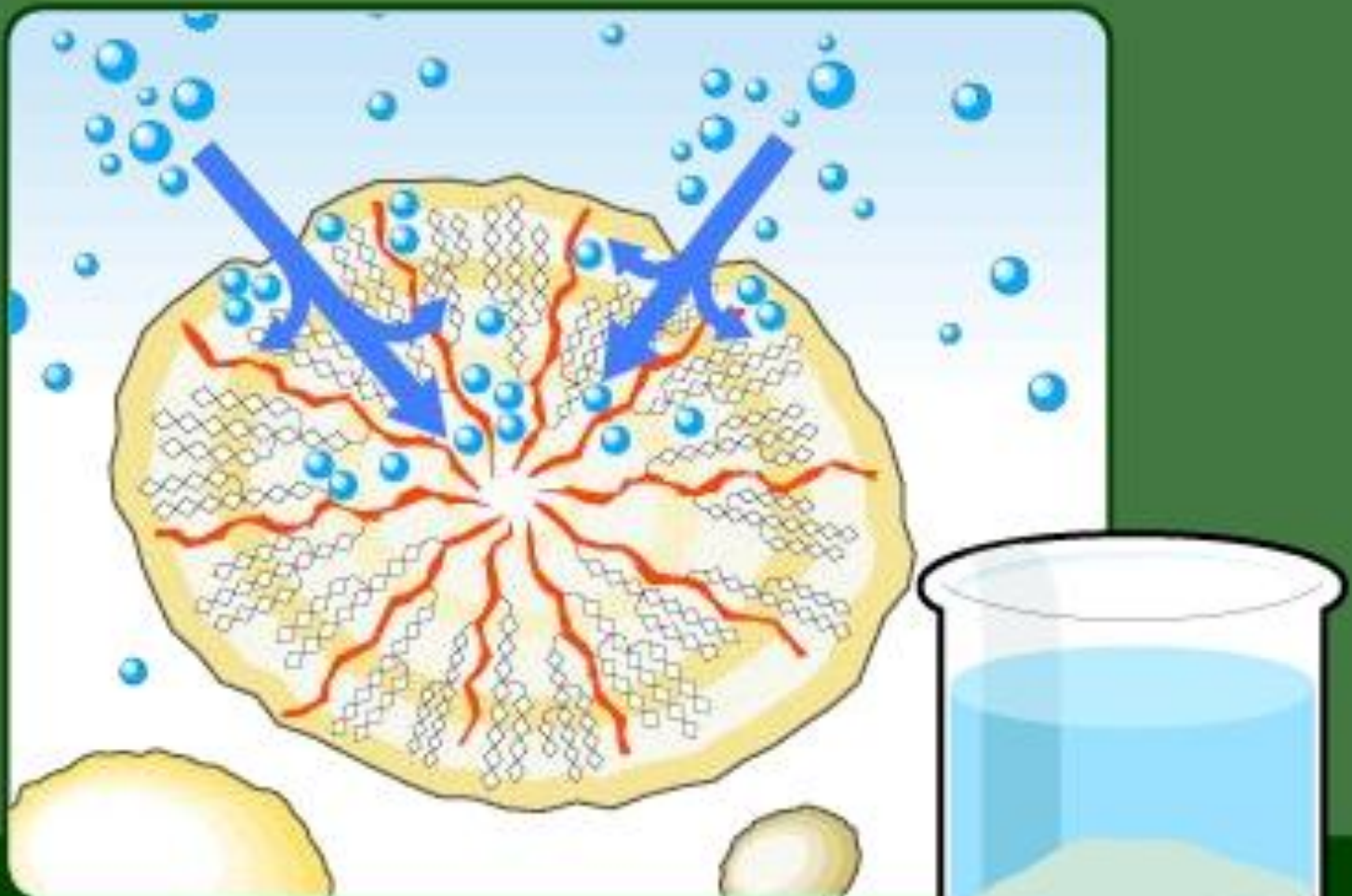
Gelatinisasi Pati

- Amilosa dan amilopektin di dalam granula pati dihubungkan dengan ikatan hidrogen
- Apabila granula pati dipanaskan di dalam air, maka energi panas akan menyebabkan ikatan hidrogen terputus, dan air masuk ke dalam granula pati
- Air yang masuk selanjutnya membentuk ikatan hidrogen dengan amilosa dan amilopektin
- Meresapnya air ke dalam granula menyebabkan terjadinya pembengkakan granula pati



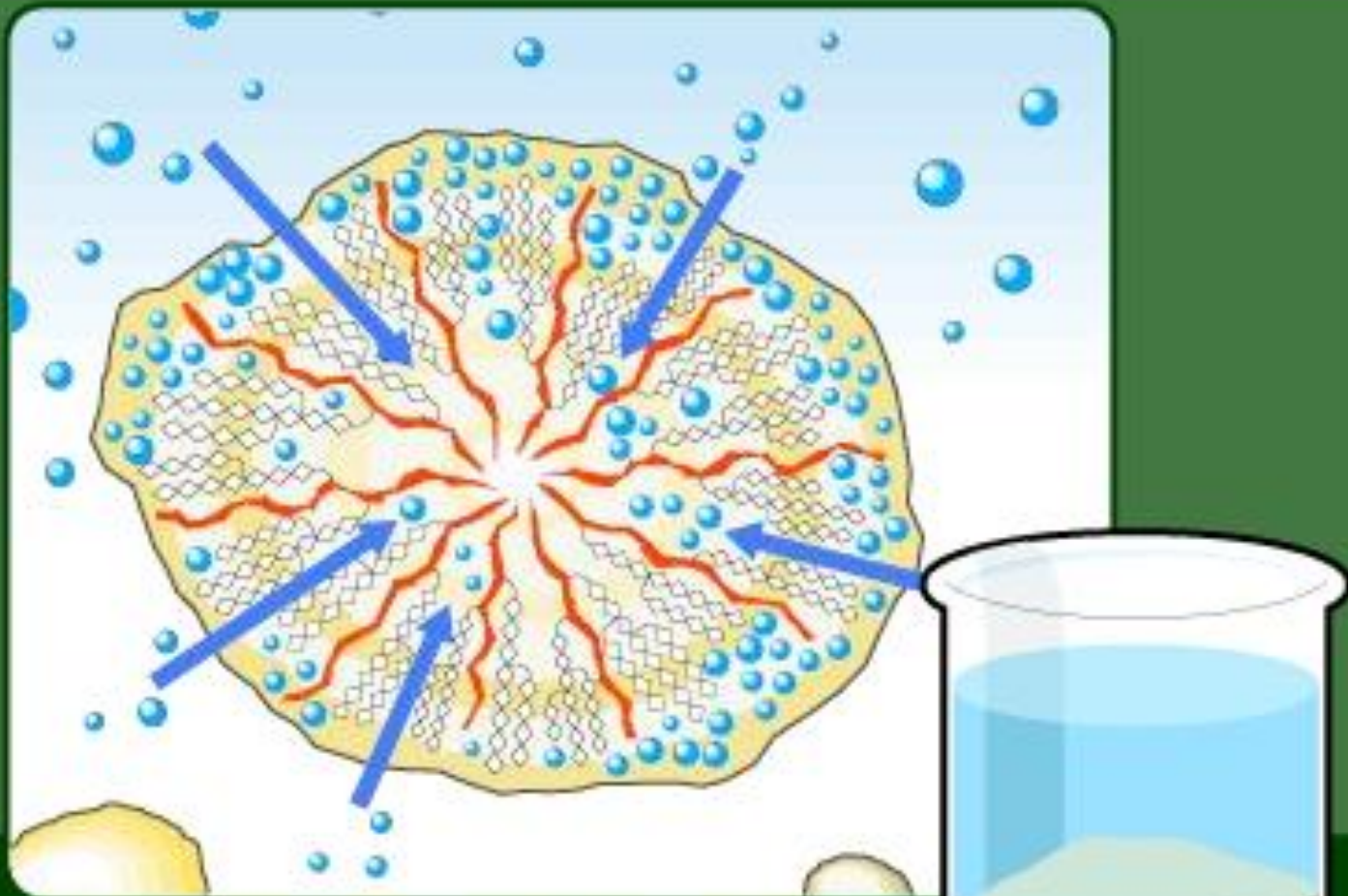
Lanjutan..

- Ukuran granula akan meningkat sampai batas tertentu sebelum akhirnya granula pati tersebut pecah
- Pecahnya granula menyebabkan bagian amilosa dan sedikit amilopektin berdifusi keluar.
- Proses masuknya air ke dalam pati yang menyebabkan granula mengembang dan akhirnya pecah disebut dengan gelatinisasi
- sedangkan suhu dimana terjadinya gelatinisasi disebut dengan suhu gelatinisasi
- Proses gelatinisasi pati menyebabkan perubahan viskositas larutan pati



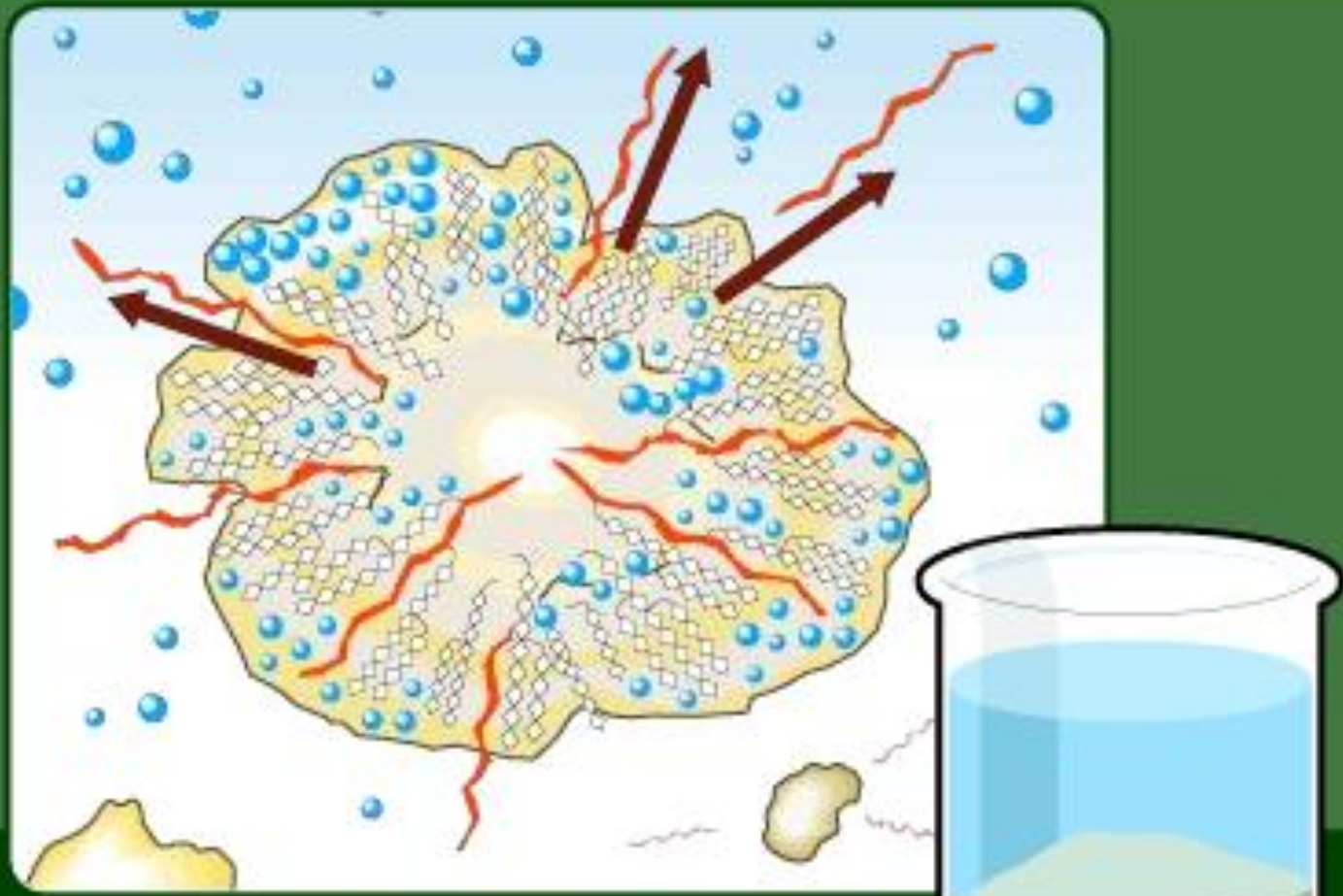
1. The water penetrates the starch, hydrating it from the outside to the inside. Hydrogen bonds between the molecules force the granule to hold its shape.

 back next 



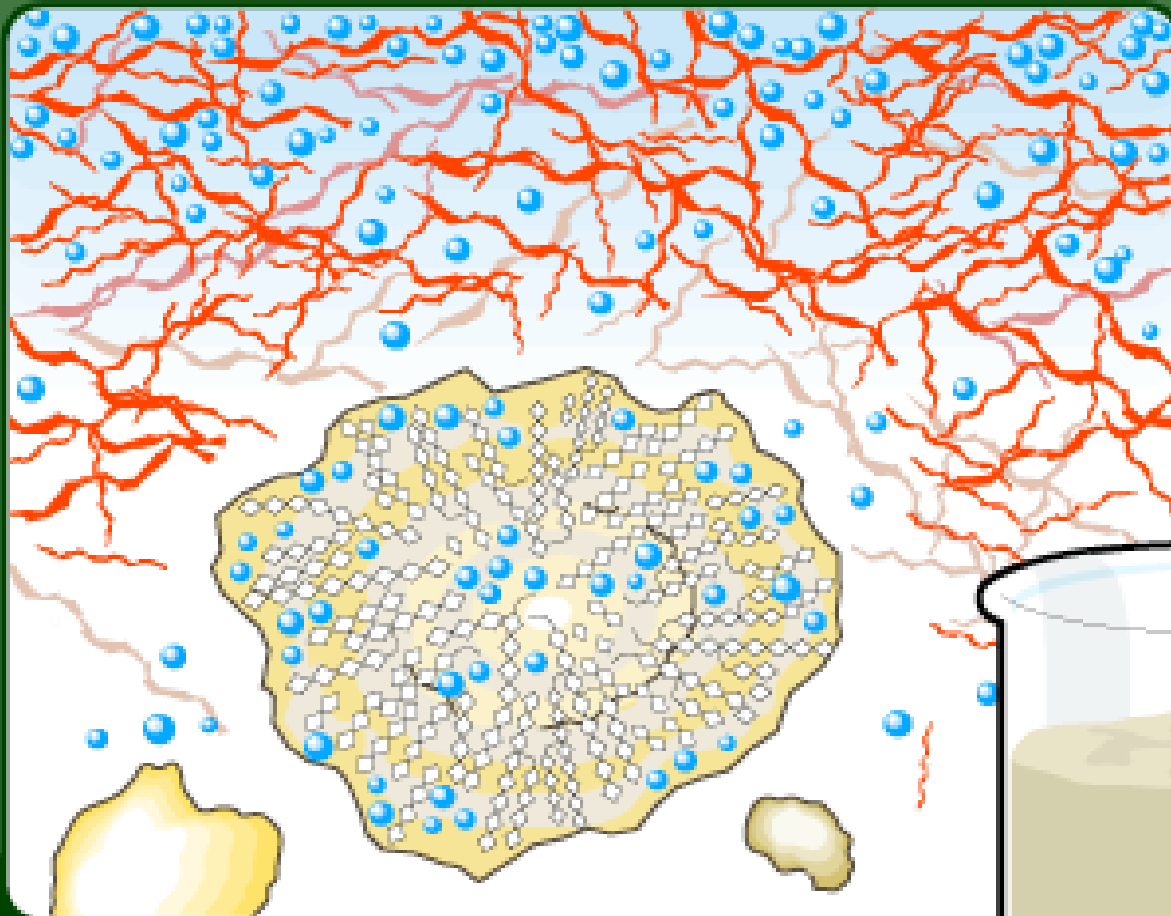
2. As more water enters the granule, it starts to swell.

◀ back next ▶



3. The hydrogen bonds weaken. Amylose strands work their way out of the granule and into the water. Amylopectin strands stay inside the granule. Some granules collapse.

◀ back next ▶

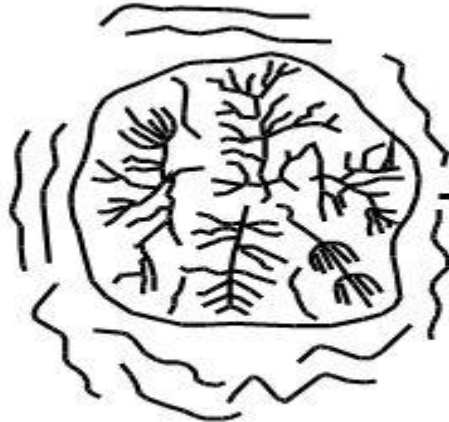


4. The freed amylose thickens and stabilizes the water around it.

The mixture becomes thick and viscous.

restart 

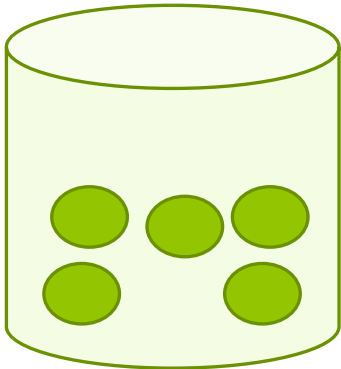
amylose molecules will lose water and bind



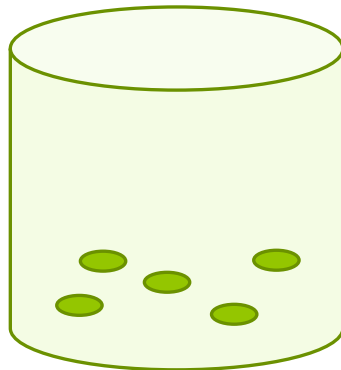
A

B

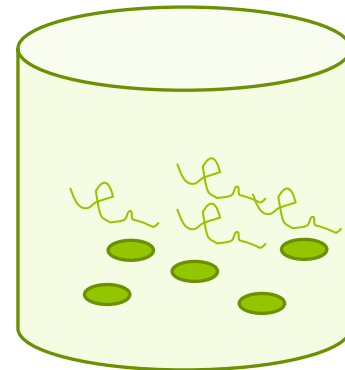
C



swelling up
more viscosity and clarity

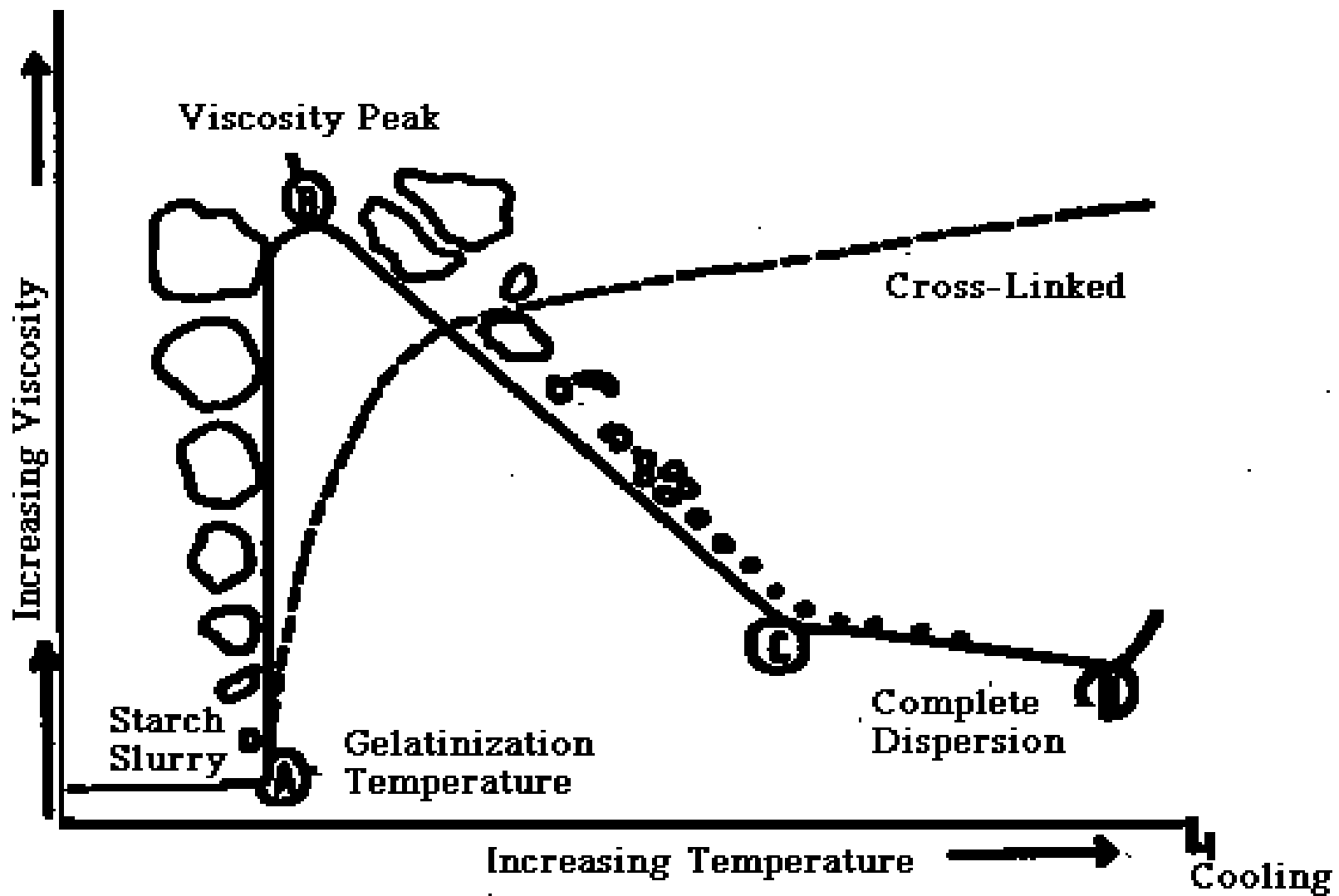


Less viscosity



more viscosity,cloudy
Gel form
recrystallisation

Effect of Pasting Cycle on Starch Granules



RETRODEGRADASI

- Retrogradasi merupakan proses kristalisasi kembali dan pembentukan matrik pati yang telah mengalami gelatinisasi akibat pengaruh suhu
- Retrogradasi **amilosa** menghasilkan retrogrades **yang kuat dan tahan terhadap enzim**. Pada makanan ringan, retrogradasi bertujuan untuk membentuk tekstur yang renyah (**krispi**).

Factors relating to retrogradation include:

- Amount of branching
- High amylopectin starches - e.g., waxy maize shows no retrogradation when frozen
- Hydrogen bonding between OH groups in amylose in gelatinised starches during cooling
- Water forced out of gel structure (syneresis)
- Starch insolubilized.



Sifat pati (kelemahan pati)

- Tidak tahan panas
- Tidak tahan asam
- Memiliki kemampuan membentuk gel yang tidak seragam
- Tdk tahan gesekan dan pengadukan
- Kelarutan yang terbatas pada air
- Mudah mengalami sineresis, sehingga proses retrogradasi cepat terjadi

PATI TIDAK TAHAN ASAM

- mudah mengalami hidrolisis pada kondisi asam
- kemampuan gelatinisasi berkurang
- Misalnya, apabila pati alami digunakan sebagai pengental pada pembuatan saus, maka akan terjadi penurunan kekentalan saus selama penyimpanan yang disebabkan oleh hidrolisis pati

PATI ALAMI MUDAH MENGALAMI SINERESIS (pemisahan air dari struktur gelynya)

- akibat terjadinya **penyimpanan dingin.**
- Sineresis ini akan menjadi masalah apabila pati alami digunakan pada produk pangan yang harus **disimpan pada suhu rendah (pendinginan/pembekuan).**

KEBANYAKAN PATI ALAMI TIDAK TAHAN PADA PEMANASAN SUHU TINGGI.

- penurunan kekentalan suspensi pati (**viscosity breakdown**) dengan meningkatnya suhu pemanasan
- Apabila dalam proses pengolahan digunakan **suhu tinggi** (misalnya pati alami digunakan sebagai pengental dalam produk pangan yang diproses dengan **sterilisasi**), maka akan dihasilkan **kekentalan produk yang tidak sesuai** (Pomeranz, 1985)

KEMAMPUAN MEMBENTUK GEL YANG TIDAK SERAGAM.

- Gelatinisasi pati alami sangat dipengaruhi oleh iklim dan kondisi fisiologis tanaman, sehingga jenis pati yang sama belum tentu memiliki sifat fungsional yang sama.

PATI ALAMI TIDAK TAHAN PROSES MEKANIS.

- viskositas pati akan menurun adanya proses **pengadukan yang terlalu lama**
- Kemampuan pati untuk membentuk tekstur yang kental dan gel akan menjadi masalah apabila dalam proses pengolahan **diinginkan konsentrasi pati yang tinggi namun tidak diinginkan kekentalan dan struktur gel yang tinggi**

KELARUTAN PATI YANG TERBATAS DI DALAM AIR.

- Kemampuan pati untuk membentuk **tekstur yang kental** dan gel akan menjadi masalah apabila dalam proses pengolahan diinginkan, **konsentrasi pati yang tinggi** namun tidak diinginkan **kekentalan dan struktur gel yang tinggi**



Fungsi Pati modifikasi

- Modifikasi pati dilakukan untuk mengatasi sifat-sifat dasar pati alami yang kurang menguntungkan seperti dijelaskan di atas, sehingga dapat memperluas penggunaannya dalam proses pengolahan pangan serta menghasilkan karakteristik produk pangan yang diinginkan

PENGERTIAN PATI TERMODIFIKASI

- pati yang gugus hidroksilnya telah diubah lewat suatu reaksi kimia (esterifikasi, sterifikasi atau oksidasi) atau dengan mengganggu struktur asalnya (Fleche, 1985).
- pati yang diberi perlakuan tertentu dengan tujuan untuk menghasilkan sifat yang lebih baik untuk memperbaiki sifat sebelumnya atau merubah beberapa sifat lainnya. Perlakuan ini dapat mencakup penggunaan panas, asam, alkali, zat pengoksidasi atau bahan kimia lainnya yang akan menghasilkan gugus kimia baru atau perubahan bentuk, ukuran serta struktur molekul (Glicksman, 1969).

MODIFIKASI PATI

1 ENZIMATIS

2 FISIK

PRE-
GELATINISASI

3 KIMIA

HIDROLISIS ASAM

CROSS LINKING

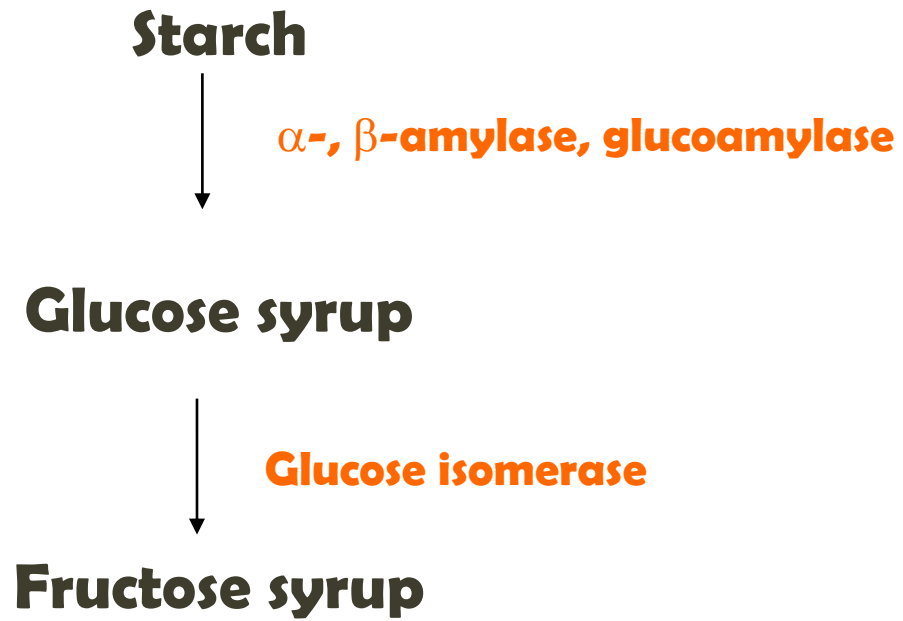
SUBSTITUSI

- Esterifikasi
- Estherifikasi
- Gabungan Cross Linking dan subsitusi

MODIFIKASI PATI ENZIMATIS

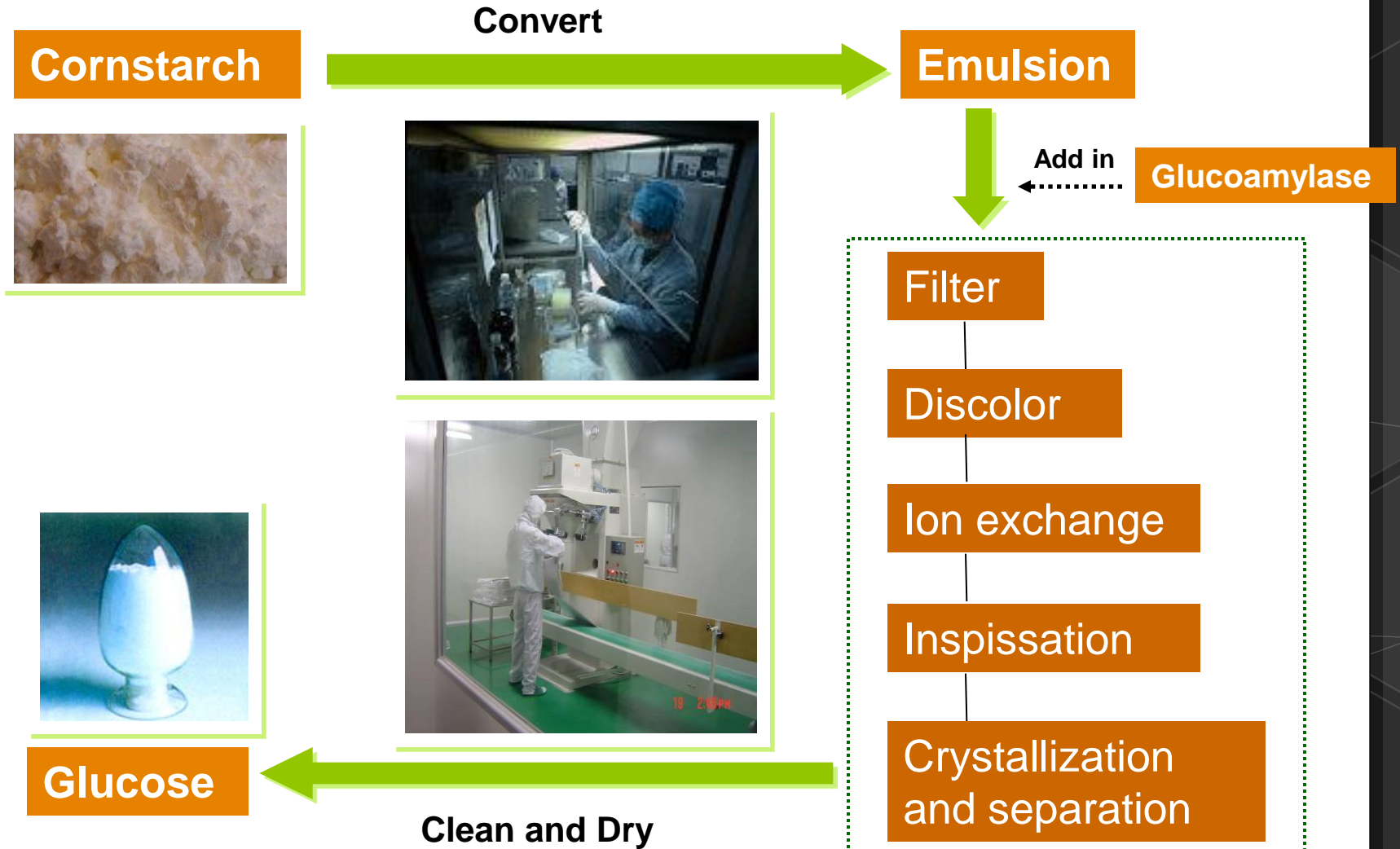
Use: Glucose / Fructose Syrup from Starches

- hydrolysis using enzyme –enzyme



- Tidak higroskopis
- meningkatkan viskositas produk
- membentuk matrik hidrogel
- mempunyai daya rekat
- ada yang dapat larut dalam air seperti laktosa.

Glucose Production Process



MODIFIKASI PATI FISIK

Pre-gelatinized Starches

Use:

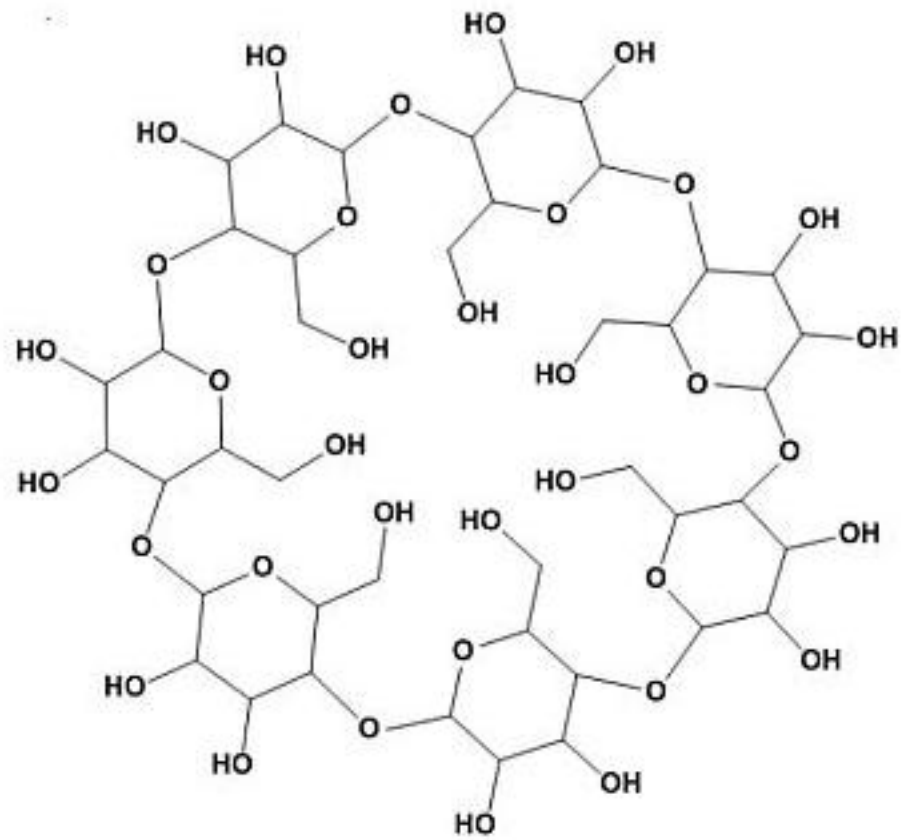
- Pudding dan makanan bayi

Dehydrated gelatinized starch

- memasak pati di dalam air sehingga tergelatinisasi sempurna, kemudian mengeringkan pasta pati yang dihasilkan dengan menggunakan spray dryer atau drum dryer
- Pati pregelatinisasi bersifat instan, dimana dapat larut dalam dalam air dingin (cold water soluble).
- Di samping itu, pati pregelatinisasi memiliki viskositas yang lebih rendah dibanding pati yang tidak dipregelatinisasi

SIKLODEKSTRIN (CD)

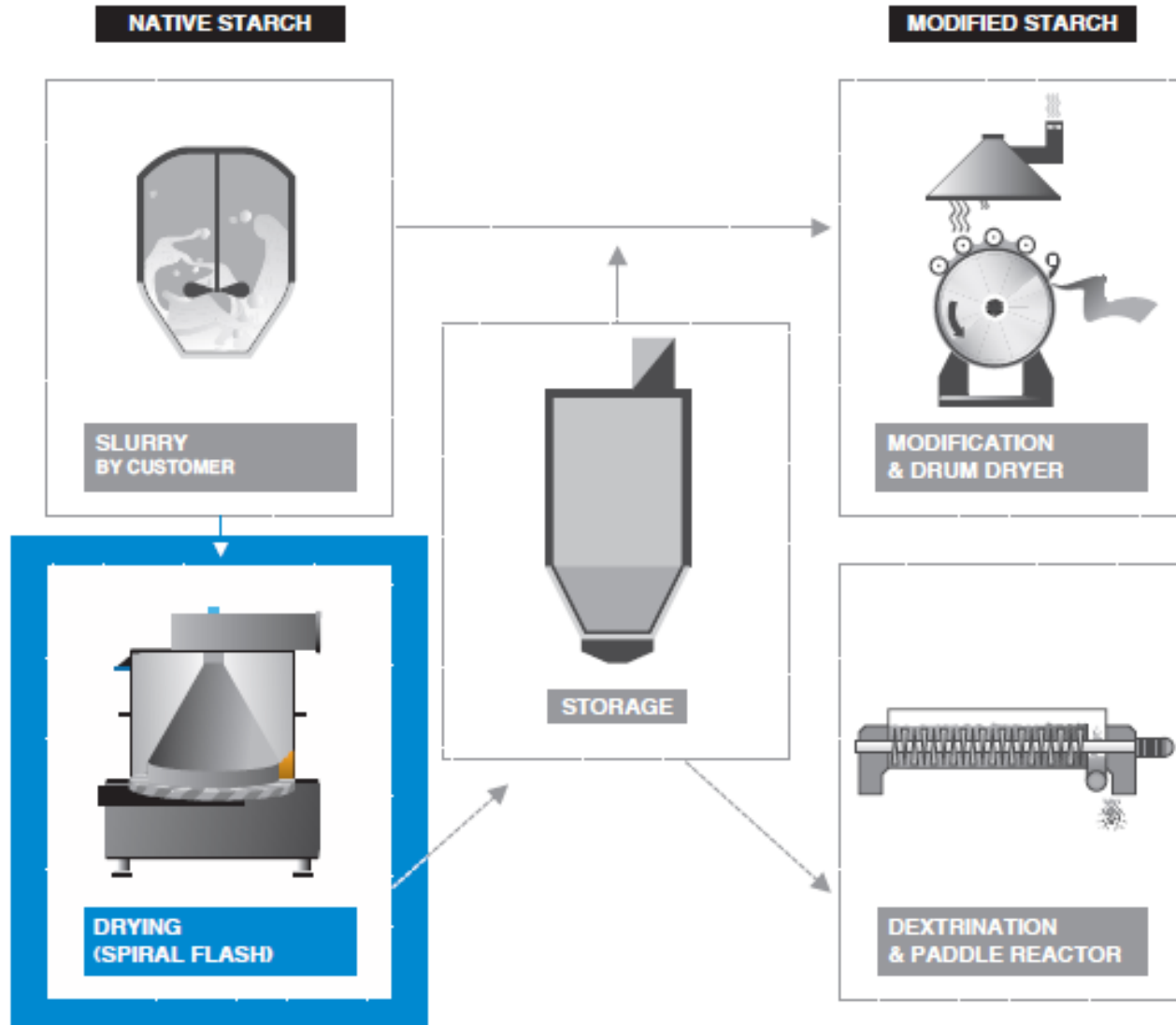
- produk pati modifikasi yang berbentuk siklis (**ring**) yang **mengandung 6 – 12 unit glukosa**.
- enzim **cyclomaltodextrin glucanotransferase (CG Tase)**
- dapat melindungi molekul-molekul lain dalam ringnya, oleh karena itu **CD dapat melindungi emulsi dan bahan-bahan yang sensitif terhadap cahaya, oksigen dan panas**
- **Aplikasi:** melindungi bahan flavouring dan flavour
- Rempah-rempah, menutup rasa pahit pada jus buah-buahan, meningkatkan stabilitas emulsi minyak (melindungi minyak dari oksidasi), meningkatkan kemampuan berbusa dari putih telur, mengontrol dan menutupi warna produk

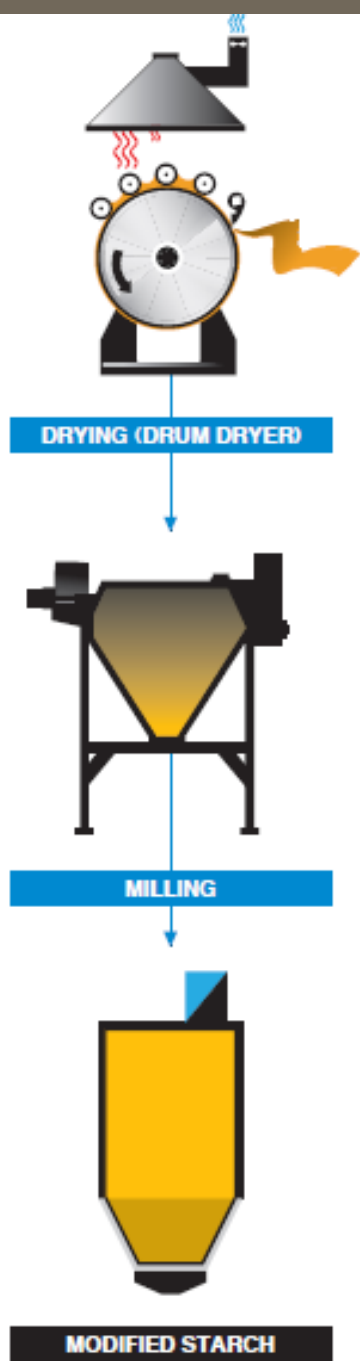
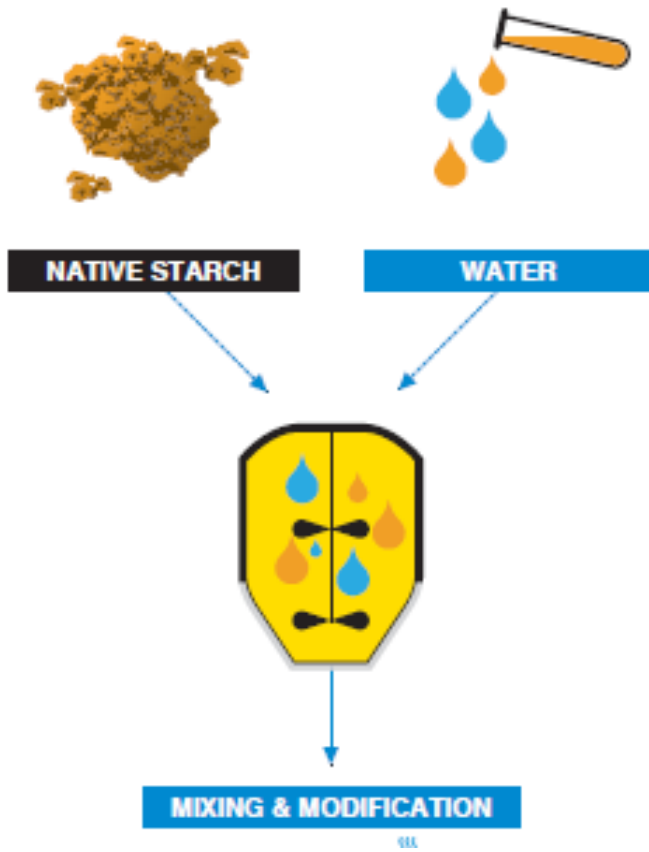


β -cyclodextrin

DIKSTRINISASI

- proses **pembentukan desktrin**
- **pemanasan pati** (penyangraian) yang telah diberi **asam**. Sifat dari modifikasi pati ini adalah:
 - *film forming* dan mempunyai kelarutan dalam air yang tinggi
 - Aplikasi pati ini adalah untuk *fat replacer* dalam *bakery* dan *dairy products*, pengganti gum, coating.



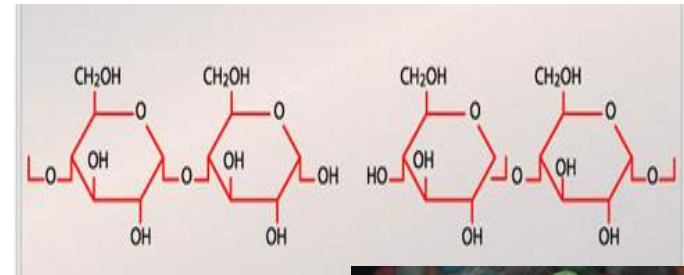


MODIFIKASI PATI KIMIA

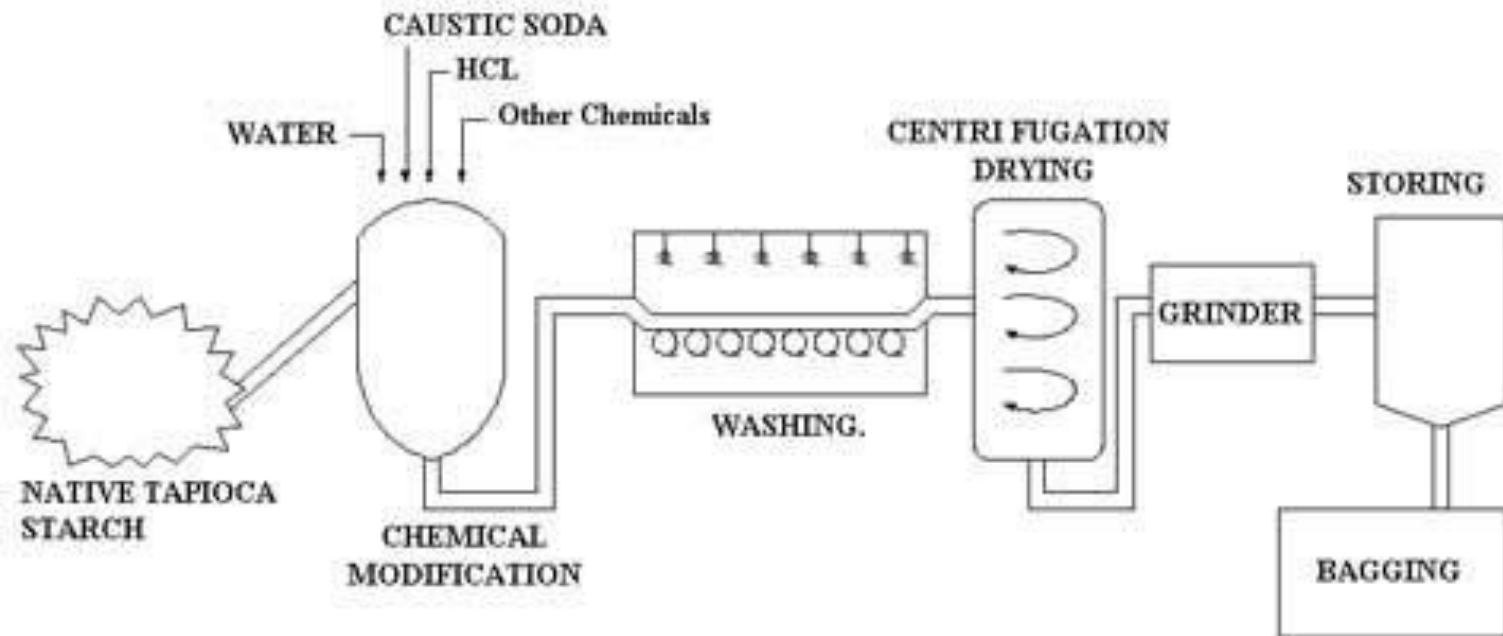
HIDROLISIS ASAM

Process : dry or wet using HCl , H_2SO_4

Use: Candy Product



- Hidrolisis pati dengan **asam dibawah suhu gelatinisasi (~52°C)**. Kemudian dilakukan **penetralan, penyaringan, pencucian dan pengeringan**.
- pemotongan **ikatan α -1,4-glukosidik dan α -1,6-D-glukosidik**
- molekul pati yang **lebih pendek**
- mengakibatkan **sifat kemampuan gelatinisasi pati menurun**, dimana akan dihasilkan pati dengan **viskositas yang lebih rendah** pada saat pemasakan



Process diagram of Modified starch

HIDROLISIS ASAM

- konsentrasi pati yang dapat **digunakan dalam proses pengolahan dapat lebih besar**
- Pati akan **lebih larut dengan viskositas yang lebih rendah** tetapi dapat menghasilkan struktur **gel yang lebih kuat.**
- digunakan apabila menginginkan **konsentrasi pati yang tinggi dan membentuk gel yang baik** tetapi tidak ingin pati mengalami **pengentalan yang berlebihan.**

CROSS LINGKING

- mereaksikan pati dengan senyawa **bi- atau polifungsional** yang dapat bereaksi dengan **gugus -OH pada struktur amilosa atau amilopektin** sehingga dapat **membentuk ikatan silang** atau **jembatan yang menghubungkan satu molekul pati dengan molekul pati lainnya**
- **memperkuat ikatan hidrogen** pada rantai pati
- **senyawa polifosfat** (seperti sodium tri metafosfat, fosforus oksiklorida dan sodium tri polifisfat) dan gliserol

CROSS LINGKING

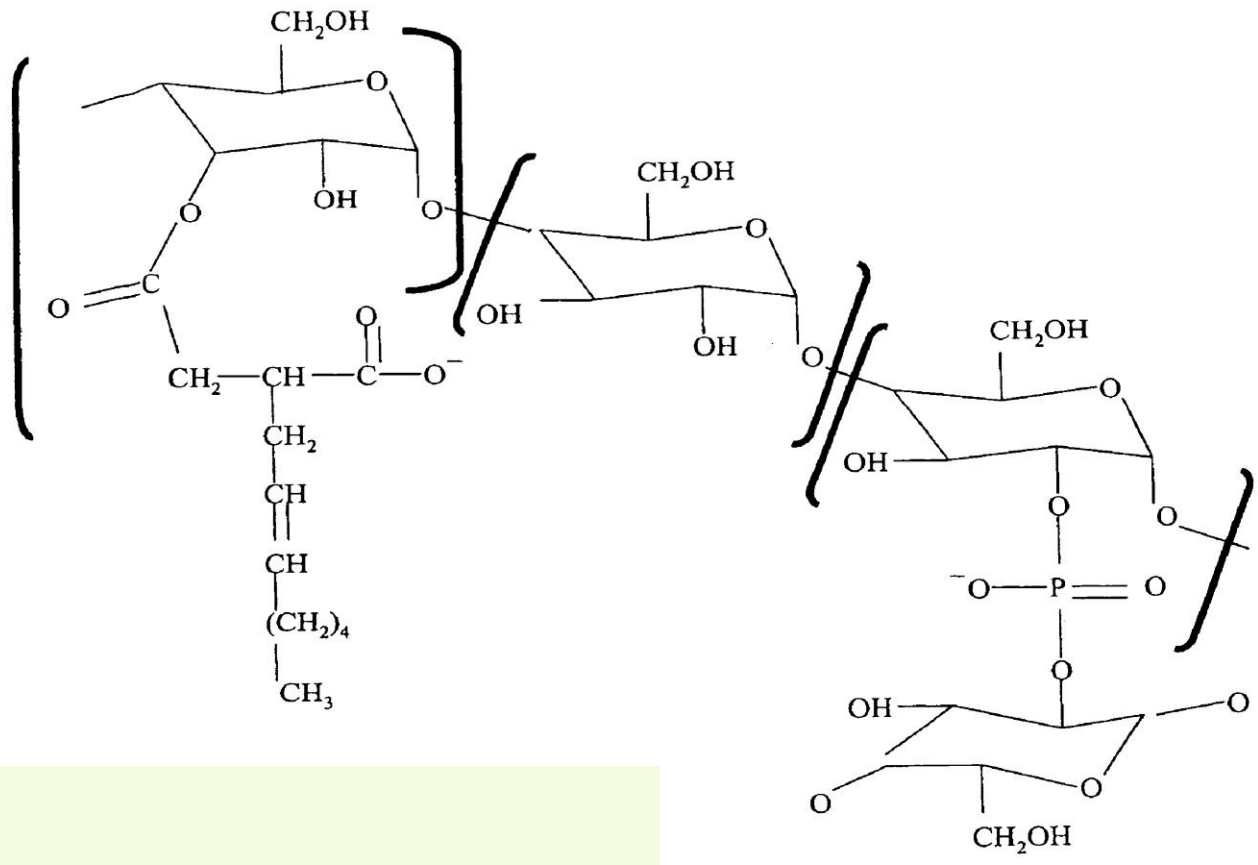
- Pati yang dimodifikasi dengan ikatan silang lebih **sulit mengalami gelatinisasi tetapi lebih stabil selama pemanasan** (tidak mengalami viscosity breakdown).
- Pati ikatan silang juga **lebih tahan kondisi asam, pemanasan, dan pengadukan** sehingga sesuai digunakan untuk produk yang diproses dengan suhu tinggi, kondisi asam atau pengadukan yang kuat

CROSS LINGKING

Use:

- o Salad dressings, baby foods, pie fillings

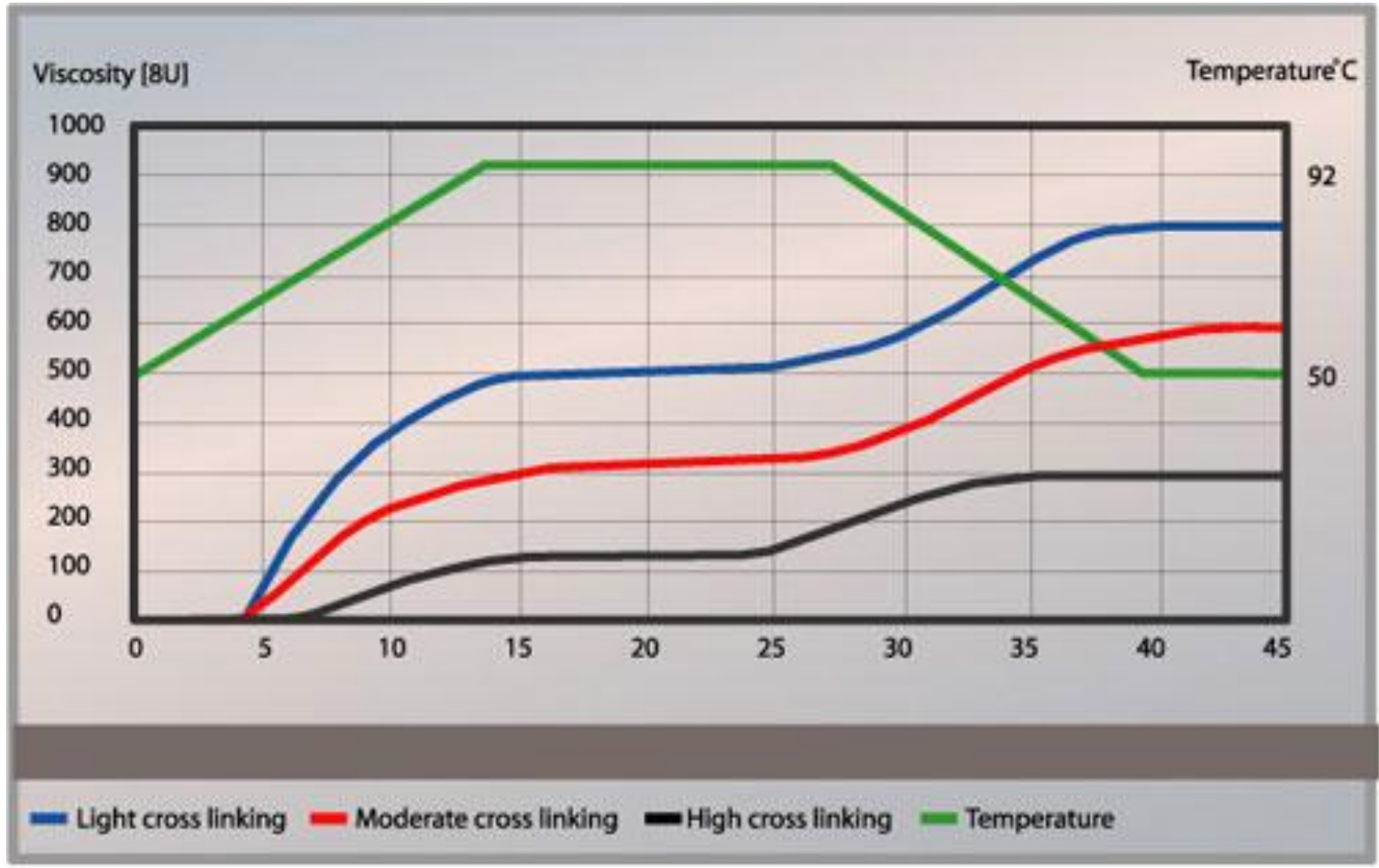




Cross Linked Starch

DEGREE OF CROSS LINKING	APPLICATION
Lightly cross linked	Neutral and slightly acidic foods
Medium cross linked	High acid foods; delay gelation for some canned foods; foods stored at low temperature;
Highly cross linked	High shear, high temperature

Viscosity and Cross-linked Starches



REAGENT**DERIVATIVE**

Epichlorohydrin

Starch - O-CH₂-CHOH-CH₂-O-Starch

Sodium Trimetaphosphate

Starch - O-P-O-Starch

Phosphorus Oxychloride

Starch - O-P-O-Starch

Acrolein

Starch-O-CH₂-CH₂-C-O-Starch

Substituted Starches

- **Tujuan :** menghambat laju retrogradasi pati yang disebabkan oleh **terhambatnya pembentukan ikatan hidrogen dari molekul amilosa dan amilopektin** oleh gugus ester yang terbentuk
- **Produk yang dihasilkan:** suhu gelatinisasi lebih rendah, **meningkatkan viskositas, menurunkan retrogradasi**, pati dengan derajat substitusi tinggi sangat **stabil pada pembekuan dan thawing**, pasta yang dihasilkan lebih jernih, struktur dalam granula lebih longgar sehingga pemasakan lebih cepat.

SUBSTITUTION Reagents

REAGENT	DERIVATIVE	D.S.
Acetic anhydride	Starch acetate	0.05 -0.10
Vinyl acetate	Starch acetate	0.05 - 0.10
Propylene Oxide	Hydroxylpropyl starch	0.05 - 0.20
Sodium tripolyphosphate	Starch phosphate	0.01 - 0.02
Succinic anhydride	Succinylated starch	0.02 - 0.05

SUBSTITUSI

STARCH ESTERS

- **ACETATE STARCH**
- **STARCH PHOSPHATE**
- **SUCCINYLATED**

STARCH ETHERS

- **Carboxy methyl starch**
- **Hydroxyl propyl starch**

GABUNGAN CROSSLINKING DAN SUBSTITUSI

STARCH ESTERS

- ACETATE STARCH
- STARCH PHOSPHATE
- SUCCINYLATED

mensubstitusi beberapa **gugus -OH** pada molekul amilosa atau amilopektin dengan **senyawa pensubstitusi** sehingga dihasilkan ester pati

Acetate starch

- **Acetylated starch. Granular starch ester with a CH_3CO -group**
- Improves **paste stability** and **clarity**.
- The acetate groups act as **pegs(tumpuan/pasak)** on the **amylopectin chains** to reduce or prevent retrogradation.
- Acetate starches are used in **chilled or frozen** preparations such as ice cream, cheesecakes etc.
- The level of acetylation can be altered to tailor the properties.

Phosphate starch

- There are two classes of phosphate starches.

Substituted starch phosphate esters. eg. monostarch phosphate.

- Similar in function to starch acetate. The phosphates act as **pegs to prevent retrogradation.**
- Improves **paste stability and clarity**

Crosslinked starch esters.

Crosslinks starch chains to stabilize viscosity and reduce shear thinning.

Succinylated starch

- This is a substituted starch ester
- **Retards**(memperlambat) **retrogradation**
- Increases **hydrophobicity** and can assist (membantu) in **emulsification**

STARCH ETHERS

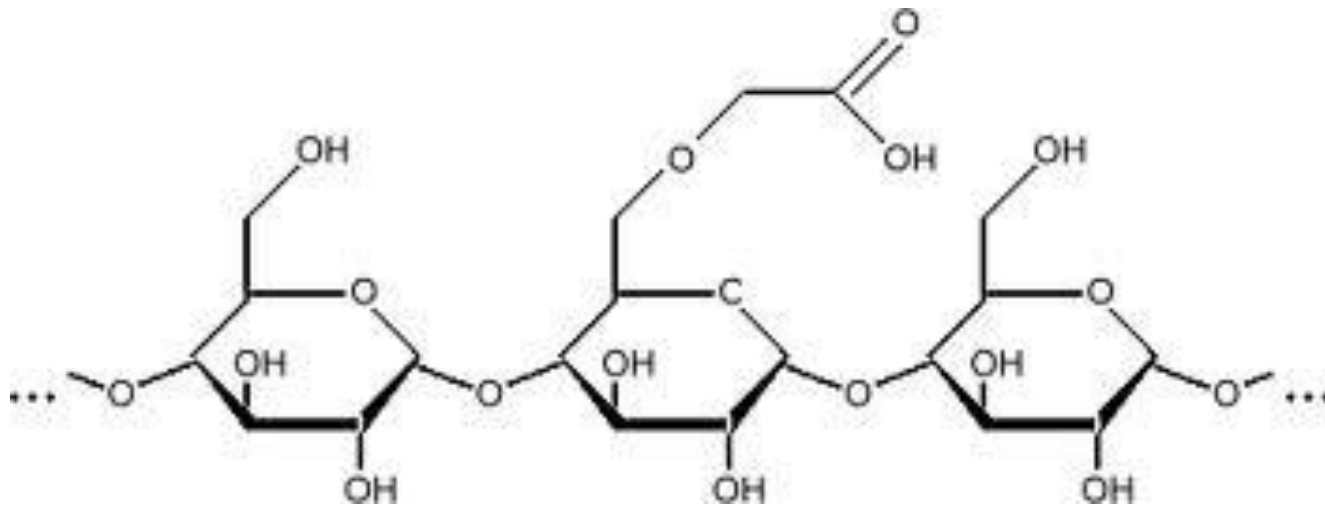
- **Carboxy methyl starch**
- **Hydroxyl propyl starch**

starch ether

- **General term for three classes of starch ether substitution are:**
 - **Anionic** (Carboxy methyl starches),
 - **cationic** (Quaternary ammonium)
 - **Non-ionic** (Hydroxy alkyl starches).

starch ether

- Substituted starch ethers have **improved clarity**, **better resistance to retrogradation** and **improved viscosity**
- **The substituted starch ethers (carboxyl methyl starch and hydroxyl propyl starch)** are generally preferred as they offer **improved functionality** compared with the substituted starch esters (**starch acetate and monostarch phosphates**). **Crosslinked hydroxyl-propyl starches** are among **the most functional of the food grade modified starches**.

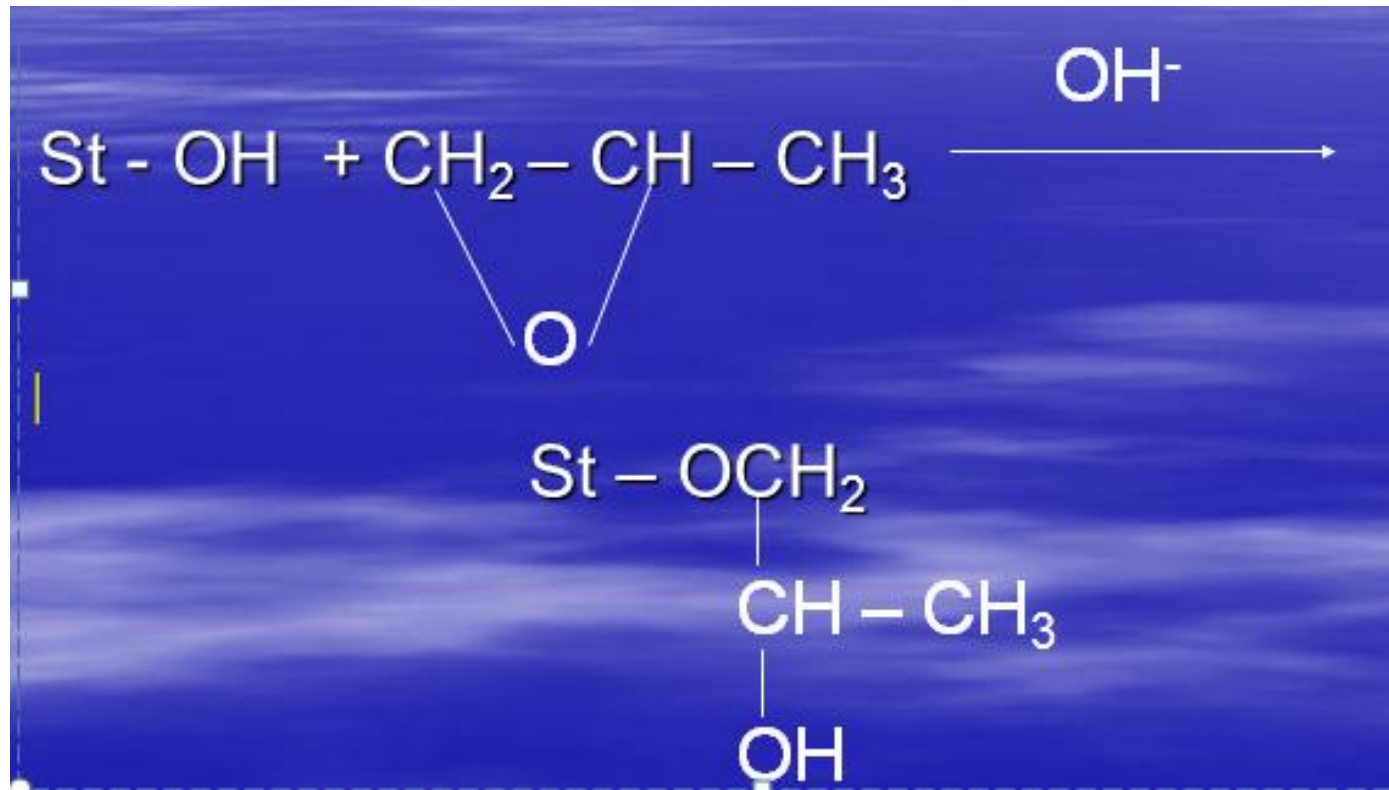


- Carboxymethyl starch

Hydroxypropyl starch

- The hydroxyl-propyl groups act as **pegs to prevent retrogradation.**
- Similar to the starch acetates above but the **substituted group is larger**
- Crosslinked hydroxyl-propyl starches are among **the most functional of the food grade modified starches.**

Example : hydroxypropylatin using propylene oxide



- **Dibandingkan dengan pati ikatan silang, pati substitusi masih mengalami penurunan viskositas selama proses pemanasan (tidak stabil oleh pemanasan) dan kurang tahan oleh kondisi asam.**

Substituted or Cross Linked?

- **Pati ikatan silang** dapat menghasilkan pati yang tahan terhadap suhu tinggi, pengadukan dan pengasaman, tetapi tidak mampu menghambat laju retrogradasi.
- **pati substitusi** hanya mampu menghambat laju retrogradasi.
- kombinasi modifikasi pati dengan **substitusi gugus -OH** pada molekul pati dengan **senyawa propilen oksida**, kemudian dilanjutkan dengan **reaksi ikatan silang** dengan **senyawa polifosfat** (campuran sodium metafosfat dan sodium tripolifosfat)

Oxidation (Bleaching)

- **Tujuan :** meningkatkan derajat putih, viskositas rendah, pasta jernih, stabil pada suhu rendah, sifat adhesi yang baik.
- Aplikasi pada produk pangan akan menghasilkan tekstur renyah pada makanan yang digoreng, *coating* berbagai produk makanan
- **Bleaching agents:** H_2O_2 , amonium persulfat dll
- **Oxidation agents:** klorin, Na-hipoklorit dll

Resistant Starch

- **Small intestine is unable to digest, limited digestion in large intestine**
- **Classifications**
 - **RS1: trapped in cells (seeds/legumes)**
 - **RS2: native starch (raw potatoes, bananas, waxy maize)**
 - **RS3: crystalline, non-granular starch (cooked potatoes)**
 - **RS4: chemically modified**
- **Can contribute fiber to food without the fat**
- **Smooth even texture**
- **Less than 3 cal/g**

Jenis pati resistan	Keterangan	Kemungkinan pencernaan di usus halus	Faktor penurunan resistansi	Sumber pangan
RS ₁	Tidak dapat terakses oleh sistem pencernaan karena terperangkap pada matrik yang tidak tercerna	Lambat dengan derajat sebagian; Dapat tercerna secara sempurna bila pangan digiling secara sempurna	Penggilingan, pengunyahan	Biji-bijian yang tergiling secara sempurna, kacang-kacangan, pasta
RS ₂	Granula resistan yang tidak tergelatinisasi dengan kristalinitas tipe B, terhidrolisis secara lambat oleh α -amilase	Sangat lambat dengan derajat sedikit; Dapat tercerna sempurna ketika dimasak secara penuh	Proses pengolahan dan pemasakan	Kentang mentah, pisang yang masih hijau, beberapa jenis kacang-kacangan, pati yang tinggi amilosa
RS ₃	Pati teretrogradasi terbentuk ketika pangan yang mengandung pati dimasak dan kemudian didinginkan	Lambat dengan derajat sebagian; Daya cernanya dapat ditingkatkan dengan pemanasan ulang	Kondisi pada saat pemrosesan	Kentang yang dimasak kemudian didinginkan, roti-rotian, <i>corn flakes</i> , produk pangan dengan perlakuan pemanasan ulang
RS ₄	Pati yang secara khusus termodifikasi secara kimia dan diproses dalam skala industri untuk dijadikan sebagai komponen ingredien pangan	Hasil dari modifikasi secara kimia, resisten terhadap hidrolisis	Sangat sedikit terpengaruh ketercernaannya	Beberapa serat: minuman, pangan yang menggunakan ingredien pati yang sudah termodifikasi (produk roti-rotian tertentu)

- **Pati resistan tipe 1 (RS_1).** Jenis pati resistan ini memiliki sifat resistan dikarenakan **secara fisik pati terperangkap di antara matriks bahan pangan** sehingga menghambat akses enzim terhadap pati.
- **Pati resistan tipe 2 (RS_2).** Jenis pati resistan ini secara alami resistan dikarenakan **granula patinya** yang memiliki sifat demikian. RS_2 terdapat dalam pangan yang **patinya dimakan secara mentah atau ketika granulanya tidak tergelatinisasi** selama proses pemasakan (contohnya, pati jagung yang tinggi amilosa).
- **Pati resistan tipe 3 (RS_3).** Jenis pati resistan ini terjadi ketika pati yang sudah **tergelatinisasi dimasak kembali dan kemudian didinginkan**. Hal tersebut dapat terjadi secara alami saat pemrosesan pangan secara normal (contohnya, kentang yang dimasak kemudian didinginkan)
- **Pati resistan tipe 4 (RS_4).** Jenis pati resistan ini dibentuk melalui **penggabungan ikatan kimia dengan polimer pati sehingga dapat memengaruhi aksi dari enzim amilase**. Daya penghambatannya tergantung pada jenis dan panjang ikatan. Proses kimia yang dapat menghambat amilolisis yaitu mencakup dekstrinisasi, esterifikasi, etherifikasi, oksidasi, serta ikatan silang dengan pereaksi difungsi, dan dapat terlihat memengaruhi fungsional pangan, contohnya adalah kelarutan serta toleransi proses.