

ISOTERM SORPSI LEMBAB BERAS BERKALSIUM

Moisture Sorption Isotherm of Calcium-Fortified Rice

Chatarina Wariyah¹, Supriyadi²

¹Program Studi Teknologi Hasil Pertanian, Fakultas Agroindustri, Universitas Mercu Buana Yogyakarta, Jl. Wates Km 10, Yogyakarta 55375; ²Jurusan Teknologi Pangan dan Hasil Pertanian, Fakultas Teknologi Pertanian, Universitas Gadjah Mada, Jl. Sosio Yustisia, Bulaksumur, Yogyakarta 55281
Email: chatarina_wariyah@yahoo.co.id

ABSTRAK

Beras berkalsium merupakan produk kering yang rentan terhadap uap air. Untuk menentukan kondisi penyimpanan yang tepat dan kecepatan kerusakan beras berkalsium selama penyimpanan perlu dievaluasi pola penyerapan air atau isoterms sorpsi lembabnya. Isoterms sorpsi lembab beras berkalsium dari tiga varietas beras yaitu amilosa rendah (Memberamo), sedang (Ciherang) dan tinggi (IR-42) ditentukan menggunakan metode gravimetri statis pada suhu 25 °C. Sampel disimpan dalam desikator yang berisi garam jenuh dengan aktivitas air (a_w) antara 0,076 – 0,903 yang ditempatkan dalam ruangan pada suhu terkendali selama 14 hari atau sampai mencapai kadar air seimbang. Model yang digunakan untuk mengevaluasi kurva adsorpsi lembab beras berkalsium adalah persamaan GAB (Guggenheim Anderson de Boer). Hasil penelitian menunjukkan bahwa kurva isoterms sorpsi lembab beras berkalsium berbentuk sigmoid dan a_w monolayer cenderung lebih rendah daripada beras normal dengan adanya penambahan kalsium. Aktivitas air beras berkalsium semakin rendah dengan semakin tinggi kadar amilosa.

Kata kunci: Isoterms sorpsi lembab, beras berkalsium, persamaan GAB

ABSTRACT

Calcium-fortified rice is a dried product that is vulnerable to moisture sorption. The storage condition and the deterioration rate during storage could be evaluated by its moisture sorption isotherm. Moisture sorption isotherm of rice and calcium-fortified rice of three rice varieties i.e. low - (Memberamo), medium - (Ciherang) and high amylose rice (IR-42) were determined by static gravimetry method at temperature 25 °C. Samples were equilibrated at control temperature during 14 days in the desiccators adjusted at water activity (a_w) between 0.076 – 0.930. GAB equation was used to evaluate water adsorption isotherm curve. The research showed that these curves were sigmoid and the a_w of monolayer of calcium-fortified rice tended lower than normal rice. The higher amylose of rice led to the lower a_w of calcium-fortified rice.

Key words: Sorption isotherm, calcium-fortified rice, GAB equation

PENDAHULUAN

Mutu bahan pangan yang diawetkan dengan pengeringan tergantung stabilitas fisik, kimia maupun mikrobiologis. Beras berkalsium merupakan produk kering yang rentan kondisi yang tidak menguntungkan seperti terhadap air, sehingga selama penyimpanan dapat memicu terjadinya kerusakan. Menurut Zhou dkk. (2002), komponen penyusun beras antara lain pati, lipida, dan protein. Selama penyimpanan, pati dapat mengalami peningkatan ikatan misel dalam struktur granula, sehingga setelah ditanak tekstur nasi lebih keras. Protein dapat mengalami oksidasi membentuk ikatan disulfida antar molekul protein yang dapat menghambat swelling granula, sedangkan lipida mengalami hidrolisis membentuk

peroksida dan senyawa karbonil yang dapat menimbulkan off-flavor pada beras. Terjadinya perubahan sifat tersebut ditentukan terutama oleh aktivitas air dalam bahan pangan (Pinedo-Arevalo dkk., 2004), sedangkan Dominguez dkk. (2007) menyatakan bahwa stabilitas bahan pangan terutama ditentukan oleh karakteristik sorpsi air produk dan Isotermi Sorpsi Lembab (ISL) dapat digunakan untuk menjelaskan struktur dan perilaku air pada permukaan maupun bagian interior bahan pangan. Kurva ISL menggambarkan hubungan antara aktivitas air (a_w) dan kadar air seimbang pada bahan pangan (Diosady dkk., 1996). Data dalam kurva ISL dapat digunakan untuk memilih sistem pengemasan dan kondisi optimum atau maksimum yang dapat menahan perubahannya

aroma, flavor, warna dan tekstur. Lim dkk. (1995) dan Peng dkk. (2007) juga menyatakan bahwa data adsorpsi air juga dapat digunakan untuk menentukan kondisi penyimpanan yang tepat, mengevaluasi penyerapan air selama penyimpanan dan kecepatan kerusakan bahan makanan selama penyimpanan. Bahan makanan dengan kadar air yang berbeda, maka nilai a_w juga berbeda tergantung keberadaan air dalam bahan makanan. Kurva ISL dapat digunakan sebagai alat untuk menentukan interaksi antara air dan substansi dalam bahan makanan (Diosady dkk., 1996).

Bentuk kurva ISL khas untuk setiap produk pangan dan dikelompokkan menjadi tiga tipe yaitu tipe A, B dan C. Kurva ISL tipe A adalah bentuk kurva yang khas untuk bahan anti kempal. Bahan ini menyerap air pada sisi spesifik dengan energi pengikatan yang tinggi dan mampu menahan sejumlah besar air pada a_w yang rendah. Tipe B adalah bentuk kurva yang paling banyak ditemui pada produk pangan. Bentuk kurva ini sigmoid disebabkan oleh kombinasi dari efek koligatif, kapiler dan interaksi antar-permukaan. Tipe C mewakili kurva sorpsi untuk bahan kristal seperti sukrosa (Labuza, 1984). Bentuk kurva ISL beras pecah kulit maupun beras sosoh berbentuk sigmoid (tipe B) (Benado dan Rizvi, 1985). Labuza (1984), membagi kurva ISL bahan pangan menjadi tiga wilayah. Wilayah I berada pada kisaran a_w 0,00-0,20 atau yang disebut daerah *monolayer*. Ikatan pada gugus ini lebih bersifat ionik, sehingga ikatannya sangat kuat terhadap air. Kadar air *monolayer* menunjukkan jumlah air yang dapat terikat pada gugus kimia bahan makanan seperti pada karbohidrat, protein, mineral melalui ikatan hidrogen, ionik-dipol maupun antar kutub (dipol). Menurut Fennema (1985), pada molekul air, energi ikatan hidrogen intermolekuler 2-40 kJ/mol, ikatan kovalen 335 kJ/mol. Semakin kuat ikatan, maka aktivitas air semakin kecil. Wilayah II pada a_w 0,20 sampai 0,60 merupakan lapisan air yang terletak diatas *monolayer* dan disebut air lapis ganda. Wilayah III dianggap sebagai air yang terkondensasi pada pori-pori bahan. Pada daerah ini sifat air menyerupai air bebas.

Menurut Labuza (1984); Berg dan Bruin (1985) dalam Diosady dkk. (1996), persamaan Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB), merupakan model teroritis yang paling baik untuk menentukan fenomena penyerapan air dalam bahan pangan. Peng dkk. (2007) menyatakan bahwa persamaan GAB banyak digunakan karena deviasinya rendah (<10 %). Model GAB dijelaskan dengan persamaan (1).

$$\frac{M}{Mo} = \frac{C.k.a_w}{(1-k.a_w)(1-k.a_w + C.k.a_w)} \quad \dots \dots \dots (1)$$

M adalah kadar air seimbang (% bk); Mo: kadar air *monolayer* (% bk); C: konstanta GAB; k: faktor koreksi terhadap air bebas

Model sorpsi air GAB merupakan pengembangan model BET (Braunauer, Emmet dan Teller) yang menganggap terjadi interaksi antara molekul gas terikat setelah lapisan *monolayer* dalam jumlah terbatas. Teori ini menganggap molekul gas yang terikat setelah *monolayer* mengalami kondensasi sehingga sifatnya seperti gas murni. Menurut Berg (1981), model GAB mempertimbangkan adanya lapisan molekul air di atas lapisan *monolayer* yaitu lapisan *multilayer*. Pada persamaan GAB dapat membedakan molekul terserap setelah lapis tunggal, menjadi lapis ganda dan air terkondensasi. Dari sekian banyak model sorpsi isotermis, model GAB adalah model yang banyak digunakan karena ketepatannya tinggi berdasarkan nilai modulus deviasi relatif (E) yang dihitung dari persamaan (2) dengan m_i adalah data penelitian, m_{pi} : nilai prediksi dari GAB, N : jumlah data penelitian. Nilai E kurang dari 10%, artinya model cocok digunakan untuk tujuan praktis.

$$E = \frac{n}{N} \sum_{i=1}^{n-1} \frac{|m_i - m_{pi}|}{m_i} \times 100\% \dots \dots \dots (2)$$

Beberapa penelitian penggunaan model GAB untuk mengevaluasi sorpsi air pada bahan pangan telah dilakukan. Peng dkk. (2007) menyatakan bahwa penggunaan model GAB untuk mengevaluasi isoterm adsorpsi dan desorpsi lembab pada pati jagung menunjukkan model GAB dapat digunakan untuk bahan makanan dengan kisaran a_w yang lebar (0,05 - 0,95) dengan nilai modulus deviasi relatif (E) kurang dari 10% (untuk kurva adsorpsi nilai E rata-rata 6,10% dan desorpsi 6,60 % pada suhu 45 °C). Sedangkan dengan model yang lain (BET, Henderson, Smith, Ferro-Fontan) nilai E lebih dari 10 %. Menurut Dominguez dkk. (2007), penggunaan model GAB untuk evaluasi adsorpsi air kacang *macadamia* pada suhu 25 °C menunjukkan nilai deviasinya sekitar 4,66 % dan cocok digunakan pada a_w antara 0-0,90, sedangkan model BET cocok pada kisaran a_w 0- 0,5. Tujuan penelitian ini adalah untuk mengevaluasi pola isoterm adsorpsi lembab beras berkalsium dan perubahan aktivitas air akibat penambahan kalsium.

METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan dasar yang digunakan adalah beras yang didapat dari gabah amilosa rendah (AR), sedang (AS), dan tinggi (AT), masing-masing diwakili oleh Memberamo, Ciherang dan IR-42 yang diperoleh dari Balai Besar Penelitian Tanaman Padi, Sukamandi, Subang. Gabah digiling dan disosoh dua kali di penggilingan padi Berbah, Sleman, Yogyakarta, selanjutnya beras sosoh yang dihasilkan diproses menjadi beras berkalsium.

sium dengan mengacu metode dari Wariyah dkk. (2008). Garam kalsium yang digunakan adalah Ca-laktat (Sigma) dan Ca-glukonat (Brataco Chemika).

Prosedur Penelitian

Penentuan pola isoterm adsorpsi lembab beras dilakukan sesuai metode Ranganna (1976) pada suhu 25 °C. Beras berkalsium dan beras normal (sebagai pembanding) dikeringkan terlebih dahulu dengan *freeze drier* (Edwards seri 4049 dari Edwards High Vacuum Int. England) pada suhu -40 °C, tekanan 10^{-1} torr sebelum ditentukan pola sorpsi lembabnya dengan menggunakan 11 larutan garam jenuh (Tabel 1) yang membentuk kelembaban relatif antara 7,6 hingga 90,3 %, alat pengukur kelembaban relatif ruangan (*Equilibrium Relative Humidity*, ERH) dengan higrometer (*Barigo Hair Hygrometer*). Untuk menentukan pola adsorpsi air oleh beras berkalsium, maka data ERH dan kadar air seimbang diplotkan dalam persamaan GAB (*Guggenheim Anderson de Boer*) (Labuza, 1984). Analisis kadar air pada beras berkalsium menggunakan metode gravimetri statis (AOAC, 1990) dan kadar Ca^{2+} dengan metode titrasi (Watson, 1996).

Tabel 1. Larutan garam jenuh yang digunakan

No.	ERH (%)	a_w	Garam jenuh
1	7,60	0,076	NaOH
2	11,20	0,112	LiCl_2
3	27,30	0,273	KF
4	32,70	0,327	MgCl_2
5	43,80	0,438	K_2CO_3
6	57,70	0,577	NaBr
7	63,70	0,637	NaNO_2
8	75,00	0,750	NaCl
9	84,30	0,843	KCl
10	90,30	0,903	BaCl_2
11	97,10	0,971	K_2SO_4

Sumber: Ranganna (1976)

Rancangan Penelitian

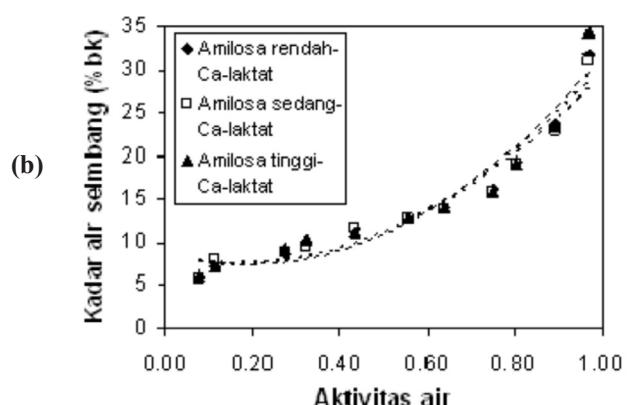
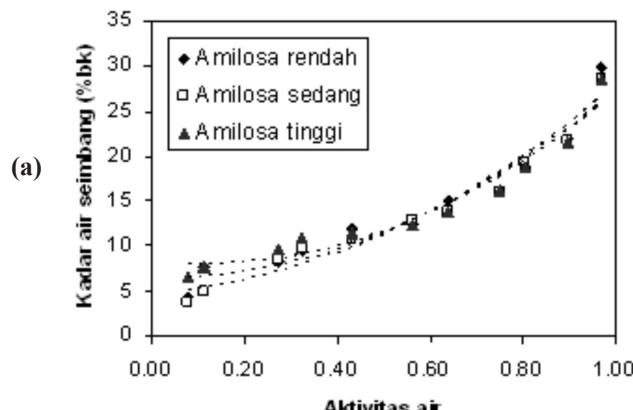
Rancangan penelitian yang digunakan adalah Rancangan Acak Lengkap dan data yang diperoleh dianalisis secara deskriptif.

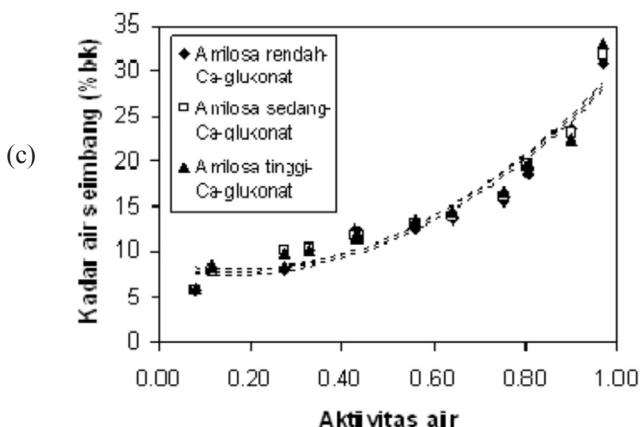
HASIL DAN PEMBAHASAN

Kurva Isoterm Adsorpsi Lembab Beras Berkalsium

Gambar kurva isoterm adsorpsi lembab dari tiga jenis beras dan beras berkalsium disajikan pada Gambar 1a-c. Dari Gambar 1a-c terlihat bahwa kurva adsorpsi lembab be-

ras berkalsium dan beras normal sebagai kontrol merupakan tipe II yang bentuknya menyerupai huruf S atau berbentuk sigmoid. Hasil penelitian Benado dan Rizvi (1985) menunjukkan bahwa tipe kurva ISL beras sosoh adalah tipe II atau berbentuk sigmoid. Pada tipe ini terdapat dua lengkungan yang mengindikasikan adanya perubahan sifat fisik - kimia pengikatan air oleh beras. Pada beras normal, lengkungan pertama terdapat pada a_w 0,22 (AR), 0,29 (AS) dan 0,21 (AT), sedangkan lengkungan kedua pada AR, AS dan AT masing-masing 0,56; 0,70 dan 0,75. Pada beras berkalsium untuk beras amilosa rendah dengan Ca-laktat (AR-L), amilosa sedang (AS-L) dan amilosa tinggi (AT-L) lengkungan pertama terjadi pada a_w 0,13; 0,11 dan 0,10, sedangkan lengkungan kedua pada a_w 0,69; 0,67 dan 0,85. Pada beras berkalsium dengan Ca-glukonat, untuk beras amilosa rendah (AR-G), amilosa sedang (AS-G) dan amilosa tinggi (AT-G) lengkungan pertama masing-masing pada a_w 0,11; 0,10 dan 0,09 dan lengkungan kedua pada a_w 0,49; 0,57 dan 0,63. Menurut Labuza (1984) nilai a_w pada produk ditentukan oleh pengaruh kumulatif dari kombinasi efek koligatif, efek kapiler dan interaksi permukaan solid dengan air. Pergeseran a_w pada lengkungan pertama dimungkinkan mengingat penambahan Ca^{2+} menyebabkan intensitas interaksi ionik-dipol semakin meningkat, sehingga a_w semakin rendah. Hal ini ditunjukkan dengan nilai a_w yang lebih rendah pada beras berkalsium daripada beras normal.





Gambar 1. Kurva isotherm adsorpsi lembab (a) beras, (b) beras + Ca-laktat, (c) beras + Ca-glukonat, dari beras amilosa rendah, sedang dan tinggi

Pada lengkungan kedua, kenaikan nilai a_w senada dengan pada lengkungan pertama. Hal ini menunjukkan bahwa semakin tinggi a_w monolayer, semakin banyak air lapis ganda yang terbentuk, sehingga a_w nya tinggi.

Karakteristik Kurva Adsorpsi Lembab

Kurva isoterma adsorpsi lembab ditentukan pada beras dan beras berkalsium baik yang ditambah Ca-laktat maupun Ca-glukonat. Karakteristik kurva isoterma adsorpsi lembab dapat dilihat pada Tabel 2.

Pada beras berkalsium (fortifikasi Ca-laktat), kadar air dan a_w beras berkalsium untuk beras amilosa rendah (AR-L), amilosa sedang (AS-L) dan amilosa tinggi (AT-L) hampir ada kecenderungan semakin tinggi kadar air beras, a_w semakin besar. Dibandingkan dengan beras tanpa penambahan kalium, a_w AR-L, AS-L dan AT-L sedikit lebih rendah, sedang a_w monolayernya lebih rendah. Hal ini disebabkan karena peningkatan Ca^{2+} dalam beras akan meningkatkan interaksi ionik-dipol dengan air. Hasil pengujian menunjukkan bahwa kadar Ca^{2+} dari beras AR-L, AS-L dan AT-L masing-masing 124,08; 120,42; 123,11 mg/100g (bk). Menurut Labuza (1984), senyawa ionik mampu berikatan dengan air melalui ikatan ionik - dipol. Semakin banyak Ca^{2+} , ikatan ionik-dipol semakin banyak, sehingga a_w semakin rendah. Pada penelitian ini jumlah Ca^{2+} yang paling sedikit adalah pada beras AS-L, karena itu a_w beras paling tinggi. Kuatnya interaksi air dengan komponen dalam beras berkalsium ditunjukkan oleh nilai C (Tabel 2) yang rata-rata lebih tinggi dari beras normal. Aktivitas air yang rendah pada beras berkalsium menguntungkan, karena akan lebih tahan disimpan daripada beras dengan a_w tinggi.

Karakteristik kurva adsorpsi lembab beras berkalsium dengan fortifikasi Ca-glukonat (AR-G, AS-G dan AT-G) ham-

Tabel 2. Karakteristik kurva adsorpsi lembab beras berkalsium

Karakteristik	Beras		
	Amilosa rendah	Amilosa sedang	Amilosa tinggi
Kadar air (%bk)	12,65	12,88	12,87
a_w	0,51	0,57	0,57
Kadar air monolayer (%bk)	8,67	8,53	7,62
a_w monolayer	0,22	0,29	0,21
Batas air sekunder (%bk)	13,58	15,67	16,79
a_w air terikat sekunder	0,56	0,70	0,75
C	28,31	13,97	24,89
K	0,71	0,71	0,74
E (%)	9,46	4,70	7,44
Beras berkalsium (fortifikasi Ca-laktat)			
Kadar air (%bk)	11,58	11,88	11,77
a_w	0,49	0,51	0,50
Kadar air monolayer (%bk)	7,35	7,28	7,21
a_w monolayer	0,13	0,11	0,10
Batas air sekunder (%bk)	15,61	14,82	21,79
a_w air sekunder	0,69	0,67	0,85
C	87,87	119,10	160,46
K	0,77	0,77	0,79
E(%)	4,56	5,53	4,52
Beras berkalsium (fortifikasi Ca-glukonat)			
Kadar air (%bk)	12,26	11,76	12,11
a_w	0,54	0,48	0,49
Kadar air monolayer (%bk)	7,28	7,50	7,64
a_w monolayer	0,11	0,10	0,09
Batas air sekunder (%bk)	11,45	14,37	14,50
a_w air sekunder	0,49	0,57	0,63
C	118,99	158,50	190,93
K	0,77	0,76	0,76
E(%)	9,90	6,05	4,91

pir sama dengan beras berkalsium yang difortifikasi dengan Ca-laktat. Aktivitas air beras cenderung meningkat dengan meningkatnya kadar air dan nilai a_w sedikit lebih rendah dibanding beras normal. Namun bila dilihat a_w monolayernya tampak bahwa a_w nya sangat rendah dan semakin tinggi kadar amilosa, a_w semakin rendah. Semakin tinggi amilosa berarti gugus hidrosil semakin banyak, sehingga interaksi dwikutub semakin besar. Selain itu penambahan Ca^{2+} meningkatkan interaksi ionik-dipol, sehingga a_w semakin rendah. Tingginya interaksi beras dengan Ca^{2+} ditunjukkan dengan nilai C yang semakin besar dengan meningkatnya amilosa. Hasil analisa kadar Ca^{2+} beras AR-G, AS-G dan AT-G hampir sama, masing-masing 118,55; 116,57; 117,25 mg/100g bk. Aktivitas

air beras AS-G relatif lebih rendah (0,48) dengan kadar Ca^{2+} 116,57 mg/100g bk), sedang beras AR-G a_w nya paling tinggi dengan kadar Ca^{2+} yaitu 117,25 mg/100g bk. Batas kadar air terikat sekunder semakin meningkat dengan meningkatnya kadar amilosa dan Ca^{2+} atau dengan semakin rendah a_w *monolayer*. Kadar air terikat sekunder merupakan air lapis ganda (*multilayer*) yang terikat pada air *monolayer* melalui ikatan hidrogen membentuk lapisan air (Ruan dan Chen, 1998), sehingga semakin tinggi a_w *monolayer*, kadar air terikat sekunder cenderung semakin rendah.

KESIMPULAN

Kurva isotherm adsorpsi lembab beras dan beras berkalsium berbentuk sigmoid atau termasuk tipe II. Aktivitas air beras berkalsium dan *monolayer* cenderung turun serta nilai C pada beras berkalsium meningkat, menunjukkan adanya interaksi yang lebih kuat antara air dengan kalsium dalam beras melalui ikatan ionik-dipol.

DAFTAR PUSTAKA

- AOAC (1990). *Official Methods of Analysis of AOAC International*. 16th Edn. Agricultural Chemicals, Comtaminant, Drug. Washington D.C.
- Benado, A.L. dan Rizvi, S.S.H. (1985). Thermodynamic properties of water on rice as calculated from reversible and irreversible isotherms. *Journal of Food Science* **50**: 101-105.
- Berg, V.C. (1981). *Vapour Sorption Equilibria and Other Water-Starch Interactions; A Physico-chemical Approach*. Agricultural University Wageningen, Netherlands.
- Diosady, L.L., Rizvi, S.S.H., Cai, W. dan Jagdeo, D.J. (1996). Moisture sorption isotherms of canola meals, and applications to packaging. *Journal of Food Science* **61**: 204-208.
- Dominguez, I.L., Azuara, E., Carter, E.J.V. dan Beristain, C.I. (2007). Thermodynamic analysis of the effect of water activity on the stability of Macadamia nut. *Journal of Food Engineering* **81**: 566-571.
- Fennema, O.R. (1985). *Principles of Food Science*. Marcell Dekker Inc. New York.
- Labuza, T.P. (1984). *Moisture Sorption : Practical Aspect of Isotherm Measurement and Use*. American Association of Cereal Chemists, St. Paul, Minnesota.
- Lim, L.T., Tang, J. dan He, J. (1995). Moisture sorption characteristics of freeze dried blueberries. *Journal of Food Science* **60**: 820-825.
- Peng, G., Chen, X., Wu, W. dan Jiang, X. (2007). Modeling of water sorption isotherm for corn starch. *Journal of Food Engineering* **80**: 562-567.
- Pinedo- Arevalo,A., Giraldo-Zuniga, A.D., Dos Santos, F.L., Arevalo Z.D.S. dan Arevalo R.P. (2004). Sorption isotherms experimental data and mathematical models for Murici pulp (*Byrsonima sericea*). *Proceedings of the 14th International Drying Symposium*. Sao Paulo. Brazil. A: 634-639.
- Ranganna, S. (1976). *Manual Analysis of Fruits and Vegetables Product*. Tata Mc. Graw-Hill Publishing Co. Limited, New Delhi.
- Ruan, R.R. dan Chen, P.L. (1998). *Water in Food*. CRC Press, New York.
- Wariyah, Ch., Anwar, C., Astuti, M. dan Supriyadi (2008). Calcium absorption kinetic on Indonesian rice. *Indonesian Journal of Chemistry* **8**: 252-257.
- Anwar, C., Wariyah, Ch., Astuti, M. dan Supriyadi (2008). Sifat fisik dan akseptabilitas beras berkalsium. *Agritech* **28**: 34-42.
- Watson, C.A. (1996). *Official and Standardized Methods of Analysis*, 3rd edn. The Royal Society of Chemistry, Thomas Graham House, Science Park, Cambridge.
- Zhou, Z., Robards, K., Helliwell, S. dan Blanchard, C. (2002). Ageing of stored rice: Changes in chemical and physical attributes. *Journal of Cereal Science* **35**: 65-78.