



Struktur pati beras (*Oryza sativa* L.) dan mekanisme perubahannya pada fenomena gelatinisasi dan retrogradasi

Fathma Syahbanu¹, Florensia Irena Napitupulu^{2*}, Siska Septiana³, Nisrina Fauziyah Aliyah⁴

¹Gizi, Universitas Singaperbangsa Karawang, Karawang, Indonesia

²Food Science and Nutrition, Indonesia International Institute for Life Sciences, Jakarta, Indonesia

³Ilmu dan Teknologi Pangan, Universitas Brawijaya, Malang, Indonesia

⁴Teknologi Pangan dan Hasil Pertanian, Universitas Gajah Mada, Sleman, Indonesia

Article history

Diterima:

4 Juli 2022

Diperbaiki:

28 Desember 2022

Disetujui:

29 Desember 2022

Keyword

amylose;
amylopectin;
gelatinization;
granules;
retrogradation;
rice;
starch;

ABSTRACT

Carbohydrates in rice (*Oryza sativa* L.) consist of starch (85-90 % of dry basis), pentose (2.0–2.5 %), cellulose, hemicellulose, and sugar (0.6–1.4 % of brown rice). High starch content in rice affects its physicochemical properties and nutrient content as well as the digestibility. Different starch characteristics are caused by the interaction between constituent compound in each structural level, both in microscopic and macroscopic levels. Hydrogen interactions between amylose and amylopectin can form crystalline and amorf areas, and continuously undergo the growth to form supramacromolecular structure (starch granule blocklets). The composition and interactions of several blocklets, both of large and small sizes, are the key of biopolymer interaction to form macroscopic structure: the whole starch itself. The aim of this review is to discuss the structural levels of rice starch and the mechanism of its changes in gelatinization and retrogradation. The review of this manuscript was performed using the “narrative review” method. The overall of starch characterization encompass structure, composition, and its molecular size which can be a determinant to its functional properties related to gelatinization and retrogradation.



This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License.

* Penulis korespondensi

Email : fir.napitupulu@gmail.com

DOI 10.21107/agrointek.v17i4.15315

PENDAHULUAN

Beras (*Oryza sativa L.*) adalah salah satu komoditas dengan konsumsi yang tinggi di dunia. Sekitar 3,5 miliar orang mengonsumsi beras sebagai makanan pokok (Muthayya *et al.* 2014). USDA (2015) memperkirakan produksi global tahunan sekitar 480 juta metrik ton (basis beras giling), dengan rata-rata produksi 4,4 metrik ton per hektar, dan luas panen sekitar 160 juta hektar. Fakta ini membuktikan bahwa beras merupakan salah satu tanaman pangan terkemuka di dunia (USDA 2015). Beras memiliki kandungan karbohidrat yang meliputi pati sebesar 85-90 % dari bobot kering beras, pentosa (2,0–2,5 %), selulosa, hemiselulosa, dan gula (0,6–1,4 % dari beras pecah kulit). Kandungan pati yang tinggi pada beras menyebabkan karakteristik dari pati ini akan memengaruhi sifat fisikokimia beras (Haryadi 2006).

Seperti komoditas sumber karbohidrat lainnya, dua polimer karbohidrat yang menjadi penyusun utama pati beras adalah amilosa dan amilopektin. Proporsi kedua jenis polimer ini sangat mempengaruhi tekstur atau tingkat kepulenan nasi. Pada pertengahan abad ke-20 muncul paradigma bahwa struktur amilopektin sangat memengaruhi tekstur nasi. Struktur amilopektin ini merupakan komponen dengan persentase tertinggi dalam pati. Namun paradigma ini mulai tergeser dengan adanya beberapa fakta dari berbagai penelitian yang menyebutkan bahwa tidak hanya amilopektin yang berperan dalam menentukan karakteristik dari pati tetapi juga kandungan amilosa. Amilosa merupakan komponen yang paling melimpah kedua dalam pati setelah amilopektin, yaitu terhitung sekitar 20–30 % dari berat pati. Berbeda dengan amilopektin yang bercabang, amilosa memiliki struktur molekul linear atau molekul yang sedikit bercabang. Chung *et al.* (2010) melaporkan bahwa semakin tinggi kandungan amilosa maka tingkat tekstur kekerasan (*hardness*) nasi juga akan meningkat, dan berkorelasi negatif dengan tingkat kelengketan (*stickiness*). Perbedaan karakteristik pati beras juga akan berakibat pada kandungan zat gizi nasi, terutama untuk daya cerna nasi tersebut.

Karakteristik dari pati beras, baik pada kondisi asal maupun setelah proses pemasakan, pada dasarnya merupakan akibat dari interaksi antar komponen penyusunnya. Hal ini berdasarkan sudut pandang struktural bahwa di dalam pati terdapat berbagai interaksi biopolimer

mulai dari struktur pada level terkecil hingga membentuk struktur pati yang kompleks. Berbagai interaksi tersebut pada akhirnya memengaruhi karakteristik pati dalam berinteraksi dengan komponen lain seperti air. Tujuan dari ulasan ini yaitu membahas terkait tingkatan struktur pati beras dan mekanisme perubahannya dalam gelatinisasi dan retrogradasi. Ulasan naskah ini menggunakan metode *narrative review*.

METODE PENELITIAN

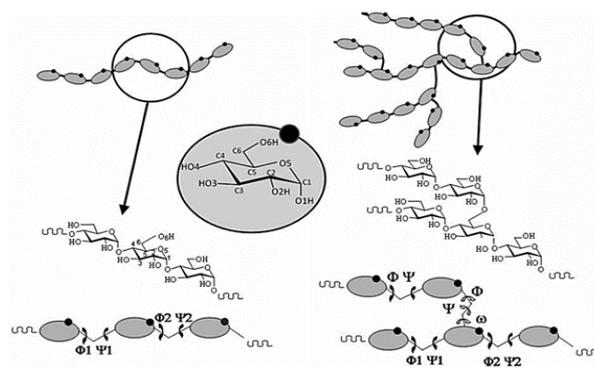
Penulisan artikel ini berdasarkan *narrative review* yang bersumber dari berbagai penelitian yang menganalisis terkait struktur pati beras dan mekanisme perubahannya terhadap fenomena gelatinisasi dan retrogradasi.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Struktur Pati Beras

Struktur Mikroskopik

Komponen utama yang terkandung dalam pati beras umumnya berupa molekul amilopektin dan amilosa yang tersusun oleh monomer α -D-glukosa. Molekul amilosa mempunyai struktur yang linear dan monomer penyusun dari molekul amilosa tersebut adalah α -D-glukosa (Gambar 1). Monomer α -D-glukosa ini terhubung satu sama lain melalui ikatan glikosidik α -1,4, sehingga memiliki bobot molekul sekitar 1×10^5 – 1×10^6 g/mol. Sementara, molekul amilopektin memiliki struktur yang bercabang, dengan ikatan glikosidik α -1,6 sebagai ikatan penghubung antar titik-titik percabangannya (Gambar 1). Molekul amilopektin memiliki jumlah α -D-glukosa sebagai penyusun titik percabangan pada amilopektin, dengan kisaran unit yang berbeda-beda, yaitu 20–30 unit anhidroglukosa (Karim 2000). Bobot molekul dari amilopektin lebih tinggi daripada molekul amilosa, yaitu sekitar 1×10^6 – 1×10^9 g/mol.

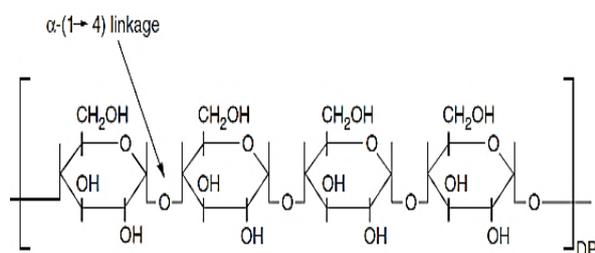


Gambar 1 Struktur makromolekular dasar amilosa (kiri) dan amilopektin (kanan) (Pérez and Bertoft 2010)

Gugus hidroksil yang berlimpah dalam molekul amilosa dan amilopektin menyebabkan terjadinya pembentukan ikatan hidrogen. Kekuatan ikatan hidrogen ini tergantung pada jumlah gugus hidroksil yang terdapat pada molekul amilosa. Jumlah gugus hidroksil yang semakin banyak dapat mendukung pembentukan ikatan hidrogen yang lebih mudah sehingga ikatan yang terbentuk menjadi lebih kuat. Akibat keberadaan ikatan hidrogen tersebut, terjadilah pembentukan struktur pilinan pada molekul amilosa. Sementara itu, struktur molekul amilopektin yang bercabang-cabang dan berukuran lebih besar daripada amilosa menyebabkan ikatan hidrogennya lebih lemah (Hizukuri *et al.* 1981; Liu 2005).

Struktur Amilosa

Amilosa merupakan makromolekul yang terdiri dari α -D-glukopiranosida yang saling terhubung atau berikatan satu sama lain melalui ikatan α -1,4 (Gambar 2) dengan derajat polimerisasi antara 100-10000. Masing-masing makromolekul mengandung 1 gugus gula pereduksi di bagian akhir dan 1 gugus gula non-pereduksi di bagian akhir lainnya. Amilosa dari beberapa sumber pati mengandung 2 sampai 8 titik percabangan per molekul. Panjang rantai dari rantai cabang tersebut beragam dari 4 sampai 100 derajat polimerisasi (Hizukuri *et al.* 1981). Dalam beberapa spesies tanaman, amilosa memiliki sedikit gugus fosfat, yang kemungkinan berikatan di posisi C nomor 6 pada residu glukosa (Morrison and Karkalas 1990).



Gambar 2 Struktur submakromolekuler dari amilosa: unit hubungan α -D-glukopiranosida

Kelimpahan dari gugus hidroksil pada molekul amilosa memengaruhi karakteristik hidrofilik pada polimer, memberikan amilosa tersebut memiliki daya afinitas terhadap kadar air. Akibat dari molekul amilosa yang secara alami bersifat linear, mobilitas, dan keberadaan gugus hidroksil yang banyak pada rantai polimer, menyebabkan molekul amilosa tersebut

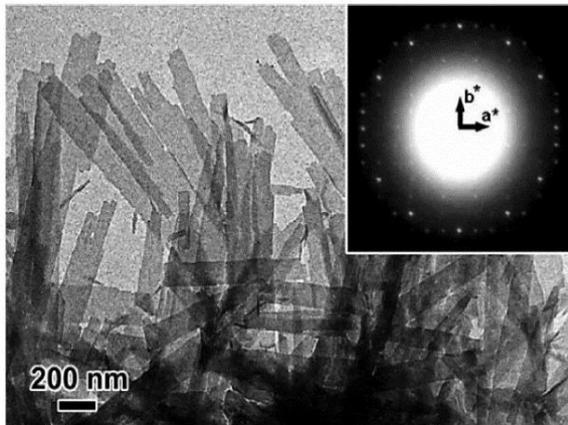
cenderung untuk berikatan satu sama lain dengan molekul amilosa lainnya melalui ikatan hidrogen yang terjadi pada antar rantai molekul amilosa yang berdekatan. Hal ini mengakibatkan daya afinitas dari polimer amilosa terhadap air mengalami penurunan (air kalah berkompetisi dengan rantai amilosa yang berdekatan lainnya) serta menyebabkan larutan menjadi keruh (Liu 2005).

Secara umum, pati memiliki distribusi berat molekul yang agak luas dari fraksi amilosanya dengan nilai rata-rata berat yang lebih tinggi daripada rata-rata jumlah. Ukuran polimer lebih sering disebut sebagai Derajat Polimerisasi (DP) daripada nilai berat molekul (Pérez and Bertoft 2010). Mayoritas pati mengandung campuran amilosa linear (lurus) dan bercabang (Hizukuri *et al.* 1981; Takeda *et al.* 1992). Fraksi molar dari amilosa bercabang beragam antar sampel antara 0,1 sampai 0,7 dan berat molekul secara umum lebih tinggi daripada komponen amilosa linear (Takeda *et al.* 1987). Amilosa dengan berat molekul yang tinggi pada beras mengandung proporsi rantai yang sangat pendek lebih banyak daripada molekul amilosa dengan berat molekul yang lebih kecil (Takeda *et al.* 1992).

Unit aktual distribusi rantai pada amilosa bercabang tidak diketahui karena komponen-komponen tersebut tidak terpisah dari bagian amilosa yang linear. Bagaimanapun, enzim β -amilase menghidrolisis tiap dua ikatan α -1,4 dari gugus gula non-pereduksi dari rantai polisakarida hingga mencapai titik percabangan yang mencegah terjadinya degradasi lebih lanjut. Amilosa linear secara sempurna dapat dihidrolisis menjadi maltosa (dan sejumlah kecil maltotriosa), sementara seluruh amilosa bercabang direduksi menjadi β -limit dekstrin yang mengandung seluruh cabang dan residu, bagian rantai internal (Pérez and Bertoft 2010).

Pada struktur amilosa pilinan tunggal memiliki struktur seperti kumparan acak, namun bentuk struktur ini tidak stabil. Amilosa cenderung membentuk kompleks pilinan tunggal dengan agen pengompleks yang sesuai. Rantai amilosa tunggal memiliki kemampuan yang unik untuk membentuk kompleks dengan berbagai agen pengompleks. Apabila terjadi pemasakan pada bahan pangan yang mengandung pati maka pola pada XRD (*X-Ray Diffraction*) menunjukkan pola V (yang berbeda dengan pola aslinya yaitu pola A, B, atau C). Lemak monoasil dan emulsifier dapat menginduksi pembentukan dari *left-handed*

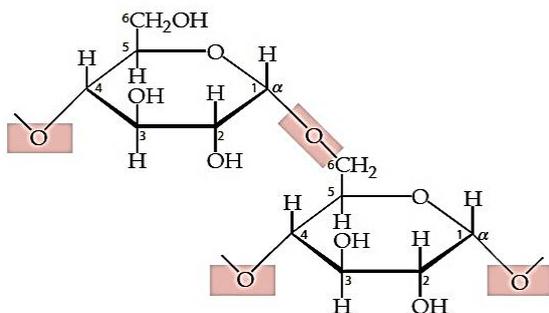
amylose single helix, selain komponen ligan yang lebih kecil seperti alkohol atau senyawa flavor, sehingga menunjukkan pola difraksi tipe-V (Gambar 3). Pembentukan kristalin tipe V seperti ini dapat terjadi jika amilosa berasosiasi dengan senyawa lain, misalnya asam lemak. Tergantung pada ukuran agen pengompleks, rantai amilosa dapat memiliki enam, tujuh, atau delapan glukosa per unit belokan.



Gambar 3 Pola difraksi elektron direkam dari amilosa tipe V (*micrograph*) (Nishiyama *et al.* 2010)

Struktur Amilopektin

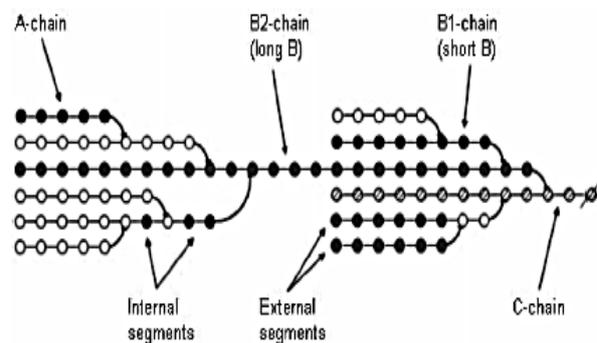
Amilopektin mempunyai struktur kimia yang lebih kompleks serta makromolekul yang lebih besar daripada amilosa. Bobot molekul amilopektin untuk berbagai jenis pati yaitu berkisar 2–700 x 10⁶ (Aberle *et al.* 1994; Banks *et al.* 1970; Franco *et al.* 2002; Rolland-Sabaté *et al.* 2007; Yokoyama *et al.* 1998). Namun jika diamati dari nilai DP, sebenarnya tidak jauh berbeda dengan nilai DP pada molekul amilosa, yaitu 0,7–26,5 x 10³. Struktur makromolekul amilopektin dapat dilihat pada gambar 1 dan gambar 4.



Gambar 4 Struktur submakromolekuler dari amilopektin

Untuk dapat menggambarkan komposisi satuan rantai amilopektin, maka perlu adanya

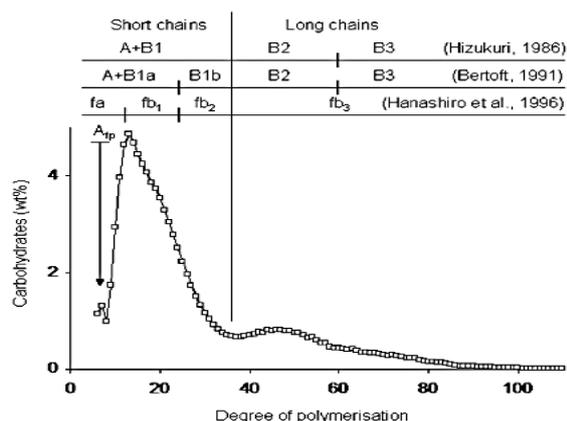
pengelompokan rantai menjadi beberapa kategori, yaitu rantai A, rantai B1 (B pendek), dan rantai B2 (B panjang). Peat *et al.* (1952) membuat pembagian dasar rantai amilopektin (Gambar 5). Rantai A sebagai bagian yang tidak tersubstitusi oleh rantai lain dan dihubungkan melalui sebuah ikatan α -1,6 ke bagian makromolekul lainnya. Sebaliknya, rantai B tersubstitusi oleh satu atau beberapa rantai lainnya (rantai A atau rantai B). Selanjutnya, sebagai bagian ujung, terdapat rantai C, yang membawa gugus pereduksi tunggal.



Gambar 5 Penamaan dasar rantai amilopektin. Lingkaran menunjukkan residu glukosil, garis-garis horizontal menunjukkan ikatan (1-4) dan panah bengkok menunjukkan ikatan (1-6). Residu akhir pereduksi berada di sebelah kanan (Peat *et al.* 1952)

Rata-rata panjang rantai amilopektin kebanyakan sebesar 17–26 dan tergantung pada tipe kristalinitas pati granular. Pati kristalin A memiliki kekhasan panjang rantai yang lebih pendek daripada pati kristalin B. Namun, nilai rata-rata panjang rantai amilopektin memberikan deskripsi yang kurang menggambarkan untuk menjelaskan struktur amilopektin sesungguhnya karena secara umum semua pati memiliki dua kelompok jenis rantai, yaitu rantai pendek dan rantai panjang.

Terdapat berbagai pengelompokan yang bertujuan untuk menggolongkan rantai-rantai pada amilopektin, seperti studi yang dilakukan oleh Hanashiro *et al.* (1996) dan Hizukuri *et al.* (1986) (Gambar 6). Secara singkat, rantai amilopektin digolongkan berdasarkan dengan panjang rantai, yaitu terdiri atas grup fa (6–12) sebagai kelompok terpendek, fb₁ (13–24), fb₂ (25–36), dan fb₃ (>37). Grup atau golongan fa, fb₁, dan fb₂ secara umum tergolong sebagai rantai pendek dan fb₃ sebagai rantai panjang.



Gambar 6 Distribusi satuan rantai yang diperoleh dengan HPAEC (High Performace AEC) dari amilopektin yang dipotong rantainya. Nilai pada DP (derajat polimerisasi) > 60 adalah perkiraan (Pérez and Bertoft 2010).

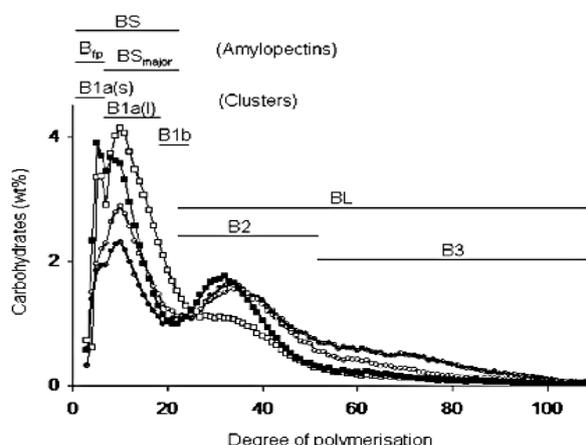
Rantai fa memengaruhi kristalinitas dan rata-rata panjang rantai keseluruhan dari sampel amilopektin. Fraksi-fraksi rantai ini berhubungan dengan gelatinisasi struktur kristalin di dalam granula pati (Hanashiro et al. 1996). Fraksi-fraksi dari rantai fa berkorelasi negatif dengan suhu pencairan (*melting*) kristal, sementara itu fb₁ memiliki korelasi yang positif. Hal ini akibat rantai pendek yang belum siap untuk membentuk struktur pilinan ganda, sehingga menyebabkan kerusakan struktur menjadi lamela kristalin dari granula dan dengan demikian akan mengganggu organisasi kristal.

Distribusi rantai pendek pada panjang rantai 6–17 merupakan ciri khas atau karakteristik bagi amilopektin dari berbagai sampel yang berbeda, oleh karena itu bagian ini disebut sebagai *fingerprint* dari sampel. Lebih spesifik lagi, rantai pada panjang rantai 6–8 yang merupakan subgrup dari rantai A merupakan *fingerprint A-chains* (A_{fp}) (Bertoft 2004; Bertoft et al. 2008).

Selain jenis rantai yang telah dilaporkan di atas, terdapat juga jenis rantai dalam amilopektin yang disebut sebagai rantai ‘ekstra panjang’ atau ‘super-panjang’ dengan panjang rantai yang sama dengan tipe rantai amilosa. Memang terdapat dalam jumlah kecil per makromolekulnya, sekitar 1–10 % dalam basis bobot. Pada beras mengandung 14–20 % rantai super-panjang ini (Takeda et al. 1987). Keberadaan rantai super-panjang ini dapat menyebabkan estimasi berlebih pada pengukuran amilosa. Jenis rantai super-panjang ini juga disintesis oleh enzim *granule bound starch synthase* (GBSS), enzim yang sama untuk mensintesis amilosa.

Struktur internal amilopektin diperoleh dari profil rantai unit limit dekstrin. Seperti pada penjelasan sebelumnya, enzim β-amilase memotong rantai eksternal dari amilopektin. Hasil β-amilolisis tersebut sekitar 52–58 % (Manners 1989). β-limit dekstrin resisten mengandung potongan rantai A yang sangat pendek dalam bentuk maltosil atau residu maltotriosil, yang merupakan panjang eksternal dari rantai B dikurangi menjadi hanya satu atau dua residu (tergantung apakah rantai awalnya berjumlah ganjil atau genap). Pada φ-limit dekstrin yang direduksi dengan enzim fosforilase, semua rantai A menghasilkan unit maltotetraosil dan rantai B eksternal menghasilkan potongan maltotriosil. Sementara itu, jika direduksi dengan menggunakan β-amilase, setiap potongan rantai eksternal akan menghasilkan φ, struktur β-limit dekstrin yang lebih lanjut direduksi menjadi residu maltosil. Secara umum, tanpa memperhatikan panjang rantai aslinya, semua rantai A pada φ atau φ, β-limit dekstrin akan direduksi masing-masing menjadi 4 atau 2 residu dan semua rantai B lebih panjang. Rasio antara rantai A/B di kebanyakan sampel sebesar 0,8–1,5.

Seperti yang dilaporkan sebelumnya, terdapat rantai B dengan rantai pendek dan panjang (Gambar 7). Rantai B pendek sendiri dibedakan lagi berdasarkan panjang rantainya, yaitu rantai pendek mayor (BS_{major}) dengan panjang rantai 8–25 dan kelompok minor pada panjang rantai 3–7 yang merupakan ciri khas atau karakteristik untuk sampel limit dekstrin tertentu dan oleh karena itu jenis dari rantai ini tergolong ke dalam rantai B *fingerprint* (B_{fp}) seperti halnya A_{fp}.



Gambar 7 Profil rantai B internal amilopektin yang diperoleh oleh HPAEC dari pemotongan φ,β-limit dekstrin dari oat (□), beras (■), arrowroot (○), dan yam (●) (Bertoft et al. 2008)

Terdapat banyak model untuk menjelaskan struktur kluster dari molekul-molekul amilopektin. Penjelasan model yang pertama merupakan model yang membahas atau mengulas struktur kluster berdasarkan pada studi granula pati dengan pemberian perlakuan asam. Perlakuan tersebut menghasilkan produk kristalin yang tinggi dan mengandung kebanyakan rantai pendek dari amilopektin. Pemberian perlakuan asam terhadap struktur granula pati ini dapat menghilangkan bagian terbesar dari cabang sehingga menunjukkan bahwa bagian-bagian ini berada dalam kelompok sebagai kluster pada bagian granula yang bersifat amorf. Pada studi-studi selanjutnya terdapat beberapa modifikasi minor dari konsep dasar tersebut, dan kebanyakan tidak berdasarkan temuan langsung. Sampai sekarang, definisi dasar kluster masih kabur dan terdapat keragaman yang sangat besar pada ukuran kluster yang tergolong ke dalam model tersebut.

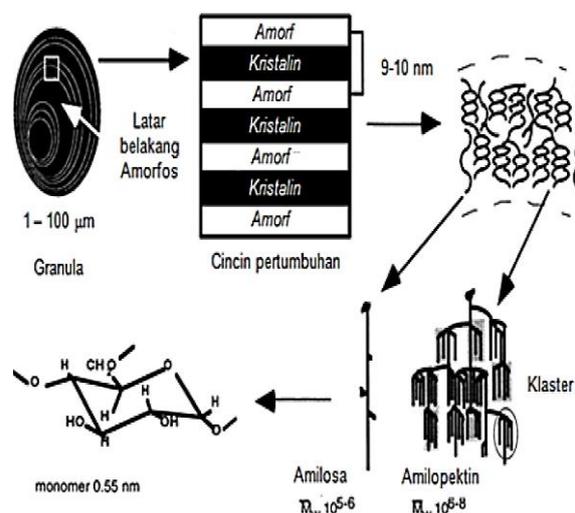
Berdasarkan model lainnya, rantai B panjang terlibat dalam interkoneksi rantai-rantai pendek. Beberapa percobaan dilakukan dengan memotong segmen interkluster untuk memperoleh kluster pada berbagai macam pati dengan menggunakan enzim-enzim yang berbeda. Dari analisis struktural tersebut, kluster dapat tergolong sebagai sekelompok rantai dengan cabang-cabangnya yang dipisahkan oleh segmen rantai internal yang lebih pendek daripada residu sembilan glukosil. Secara umum, sampel kristalin A cenderung memiliki kluster yang lebih besar daripada sampel kristalin B. Pada sereal, densitas cabang dalam kluster dari sampel kristalin A biasanya lebih tinggi daripada struktur kristalin B.

Seperti yang sudah dijelaskan sebelumnya, rantai B panjang yang dihidrolisis menggunakan enzim α -amilase dengan jelas menunjukkan bahwa rantai ini terlibat dalam interkoneksi antar kluster. Pada kebanyakan kasus, sejumlah kecil fraksi rantai panjang tertinggal pada fraksi yang dikarakterisasi sebagai kluster yang memiliki laju hidrolisis sangat lambat. Terdapat juga rantai dengan panjang intermediet dari rantai amilopektin yang muncul akibat serangan enzimatik.

Cabang dari rantai tidak termasuk ke dalam kluster, namun ditemukan dalam kelompok kecil tersendiri, yang disebut sebagai *building blocks* dan diisolasi dari kluster dengan hidrolisis yang ekstensif dengan α -amilase dari *B. amyloliquefaciens*. Derajat polimerisasi dari

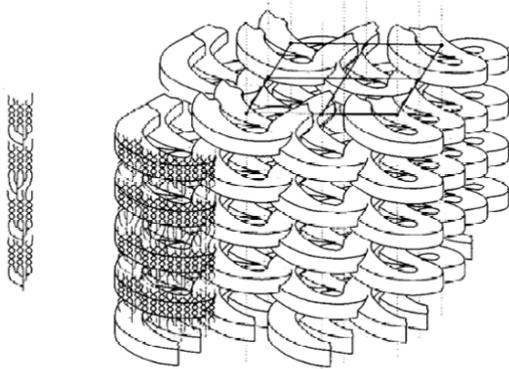
building blocks bervariasi dari 5–40 dan dikelompokkan berdasarkan jumlah rantainya yaitu tipe 2–7. Pada beras dan maizena *waxy-dull*, distribusi ukurannya sekitar 12,7–17,1. Berdasarkan komposisi dari *building blocks*, kluster dari amilopektin beras pulen secara struktural tergolong menjadi dua kelompok berbeda. Kelompok ini berasal dari wilayah struktur yang berbeda. Namun, apakah bagian dari wilayah intra- atau intermolekuler, atau malah intergranular, masih belum diketahui.

Granula Pati



Gambar 8 Struktur supramakromolekular pati beras: area kristalin dan amorf pada granula pati (Buléon *et al.* 1998)

Interaksi umum antar amilosa, amilopektin, dan komponen minor dalam pati dapat mengakibatkan terbentuknya struktur baru yang lebih kompleks, yaitu berupa granula pati yang dapat diamati secara mikroskopis. Granula pati termasuk ke dalam lingkup supramakromolekular. Granula pati terdiri dari daerah amorf dan kristalin (Gambar 8) (Buléon *et al.*, 1998). Daerah kristalin atau kristalit terbentuk dari rantai cabang pendek pada molekul amilopektin yang tersusun dalam suatu kluster, sedangkan daerah titik percabangan pada rantai amilopektin (daerah yang pada umumnya mengandung molekul-molekul amilosa) merupakan daerah amorf. Menurut Oostergetel (1993) daerah kristalin granula pati terlihat seperti struktur superheliks (Gambar 9).

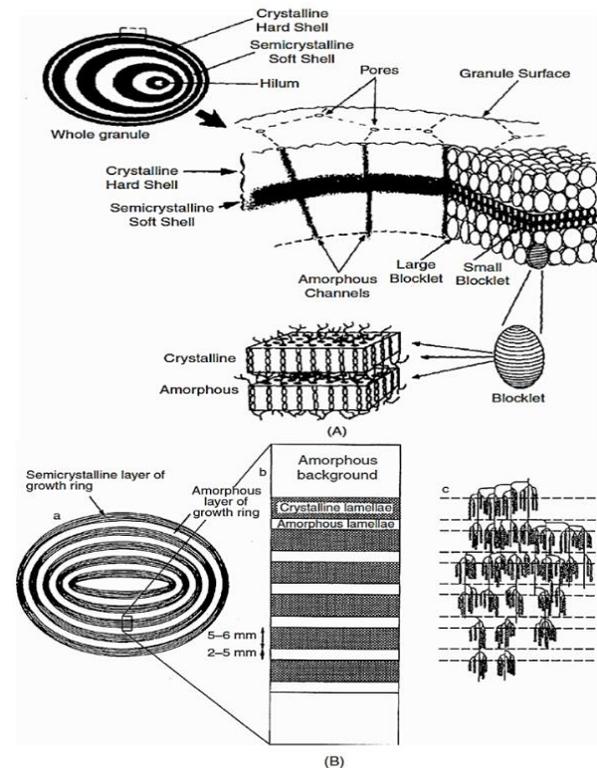


Gambar 9 Struktur superheliks area kristalin yang terbentuk dari amilopektin (Oostergetel, 1993).

Penentuan struktur granula pati secara esensial berdasarkan faktor genetik yang memengaruhi biosintesis pati (Guilbot and Mercier 1985). Struktur dari granula pati juga tergantung dari amilosa dan amilopektin yang dihubungkan melalui ikatan hidrogen intermolekular. Keberadaan ikatan α -1,6 pada amilopektin bertanggung jawab terhadap pembentukan selang-seling antara daerah amorf dan kristalin (Imberty *et al.* 1991). Derajat pengikatan yang sama melalui ikatan hidrogen antara amilosa-amilopektin dan amilopektin-amilopektin bertanggung jawab terhadap heterogenitas struktur dari granula pati. Ketika ikatan-ikatan tersebut kuat, banyak, dan beraturan, maka rantai-rantai akan berasosiasi sebagai jaringan kristalin. Sebaliknya, untuk daerah amorf, ikatan hidrogen yang terjadi lebih lemah sehingga pada granula bagian ini dapat dibedakan dengan mudah dari daerah kristalin (keberadaan hubungan dari α 1-6). Perbedaan kekuatan ini menyebabkan daerah amorf cenderung lebih mudah mengalami reaksi hidrolisis, bereaksi dengan gugus fungsional lain, dan juga mengembang saat proses gelatinisasi (Liu 2005).

Gallant *et al.* (1997) melaporkan bahwa terdapat model granula pati yang lain, yaitu berbentuk “Blocklets” (Gambar 10A). Model berbentuk “Blocklets” ini memiliki daerah lamella kristalin-amorf yang tersusun dalam bentuk *spherical blocklets*. Melalui penggunaan difraksi sinar-X, Zobel (1988) membedakan daerah semi-kristalin pati menjadi kristalin tipe A, B, C, serta V. Pati dengan kristalin tipe A biasanya terdapat pada komoditas serelia, seperti beras. Sementara, pati dengan kristalin tipe B umumnya terdapat pada pati jagung tinggi amilosa (amilomaize), pati yang teretrogradasi, dan komoditas umbi-umbian. Sementara itu, kristalin tipe C, yaitu gabungan antara kristalin tipe A dan B biasanya dapat

ditemukan pada pati biji-bijian. Terakhir, kristalin tipe V, seperti yang disebutkan pada sub-bab “Amilosa”, merupakan hasil pembentukan kompleks antara amilosa dengan senyawa lain (misalnya lemak).

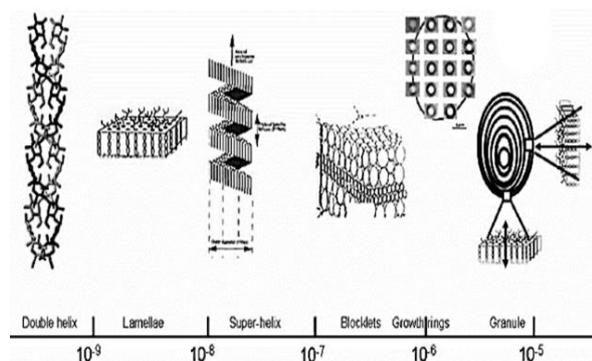


Gambar 10 Struktur granula pati model Blocklet: (A) pada level granula pati terendah (kiri paling atas), perselingan (selang-seling) antara daerah kristalin (kulit keras) dan semi-kristalin (kulit lunak). (B) Model dari struktur granula pati: (a) area kristalin; (b) struktur lamella amorf dan lamella kristalin (Tang *et al.* 2005).

Tang *et al.* (2005) mengilustrasikan model struktur granula pati, yaitu daerah amorf dan daerah semi-kristalin dengan bagian pusatnya (hilum) sebagai titik pertumbuhan (Gambar 10B). Pola berselang-seling mengilustrasikan daerah semi-kristalin dan daerah amorf, selain itu, daerah semi-kristalin dan daerah amorf tersebut juga membentuk struktur lingkaran seperti cincin berlapis-lapis dari pusat ke arah luar. Pada model ini, daerah semi-kristalin memiliki dua lapisan (*lamella*), yaitu lapisan amorf (9-10 nm) dan lapisan kristalin (5-6 nm). Sedangkan, mayoritas daerah amorf sendiri terdiri atas amilosa dan ikatan antar klaster. Sementara, Gallant *et al.* (1997) mengkategorikan granula pati menjadi daerah kristalin dan semikristalin. Namun, sebenarnya istilah kristalin dan semikristalin memiliki deskripsi yang sama dengan daerah

semikristalin dan amorf. Keduanya terdapat di seluruh jenis granula pati.

Secara umum struktur pati tersusun dari monomer glukosa membentuk biopolimer amilosa dan amilopektin yang memiliki kemampuan membentuk ikatan hidrogen akibat banyaknya gugus OH dalam struktur tersebut. Interaksi antar molekul baik amilosa-amilosa, amilosa-amilopektin, serta kombinasinya mengakibatkan terbentuknya struktur yang lebih kompleks seperti yang tercantum pada Gambar 11.



Gambar 11 Organisasi penyusun pati secara struktural (Pérez and Bertoft 2010).

Struktur pada tingkat mikroskopik, baik submakromolekuler, makromolekuler, maupun supramakromolekuler pada akhirnya akan menunjukkan hasil interaksi pada level makroskopik sebagai pati beras (Tabel 1).

Fenomena Gelatinisasi Dan Retrogradasi Pati

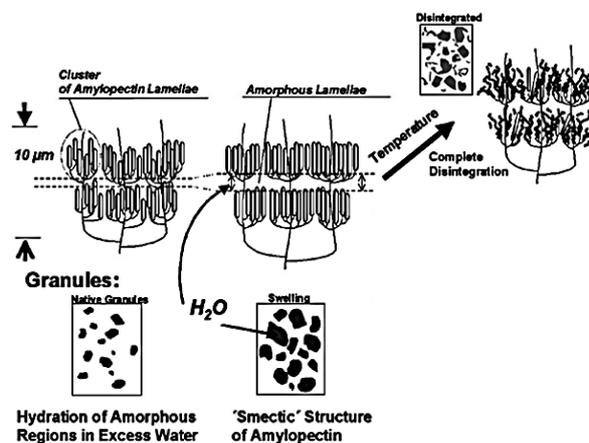
Struktur pati baik secara mikroskopik maupun makroskopik dapat memengaruhi karakteristik dari pati tersebut. Gelatinisasi dan retrogradasi merupakan fenomena pati yang paling penting dan sangat berhubungan dengan sifat fungsional pati. Fenomena gelatinisasi dan retrogradasi pati ini berguna untuk menjelaskan keterkaitan antara struktur dan sifat fungsional pati.

Gelatinisasi Pati

Gelatinisasi merupakan reaksi endotermik yang memerlukan media air. Gelatinisasi terjadi akibat granula pati mengalami pembengkakan/pengembangan (*swelling*), sehingga terjadi pemecahan (*melting*) pada daerah kristalit. Sifat *birefringence* granula menjadi hilang dan diikuti dengan peningkatan kekentalan dan kelarutan pati. Fase transisi ini bersifat ireversibel karena pada fase tersebut granula pati

tidak dapat kembali ke kondisi seperti semula. Ketika granula ini mengalami proses pemasakan/pemanasan dengan melibatkan jumlah air yang berlebih, maka granula pati akan mengalami pengembangan dan terjadi pemecahan struktur kristalit pati. Pembengkakan granula pati tersebut karena adanya molekul air yang berdifusi ke dalam granula pati dan terperangkap pada susunan rantai samping amilopektin dan amilosa. Namun apabila kadar air pada suspensi pati terbatas, maka secara signifikan kekuatan *swelling* akan menjadi lebih rendah serta halangan sterik pun menjadi lebih tinggi.

Pembengkakan granula pati akan membesar jika suspensi pati mengalami pemanasan yang lebih intensif. Fenomena ini terjadi akibat melemahnya ikatan-ikatan hidrogen yang menghubungkan amilopektin dan amilosa oleh proses pemanasan sehingga kekompakan ikatan pada granula pati, terutama pada daerah kristalin, mengalami disrupti. Pada kondisi ini terjadi diasosiasi struktur pilinan ganda dari amilopektin dan pemecahan pada kristalit, sehingga mengakibatkan sifat *birefringence* dan kristalinitas granula pati menjadi hilang (gambar 12). Selain itu, peningkatan suhu juga akan menyebabkan molekul-molekul air mempunyai energi kinetik yang lebih besar sehingga memudahkan molekul-molekul air tersebut untuk masuk ke dalam granula pati. Oleh sebab itu, apabila terjadi peningkatan suhu pada suspensi pati, maka air akan terikat dan terperangkap secara terus-menerus dalam molekul amilosa dan amilopektin sehingga menyebabkan pembengkakan ukuran granula pati tersebut menjadi semakin besar.

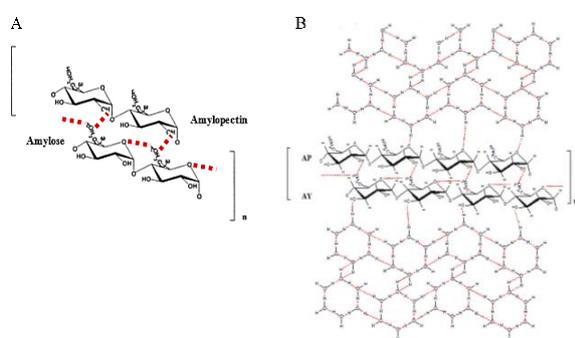


Gambar 12 Skema gelatinisasi pati (Kim et al. 2012).

Tabel 1 Struktur pada tingkat mikroskopik dan makroskopik pati beras

Struktur			
Submakromolekuler	Tingkat mikroskopik		Tingkat makroskopik
	Makromolekuler	Supramakromolekuler	
α -D-glukosa Ikatan α -1,4	Amilosa	Granula pati: - Amorf	Pati beras
α -D-glukosa Ikatan α -1,6 Rantai-rantai: fb1 (13–24), fb2 (25–36), dan fb3 (>37)	Amilopektin	- Kristalin	

Pada proses gelatinisasi sebagian besar melibatkan ikatan hidrogen molekul air pada konfigurasi tetrahedral, yang mana sebagian besar molekul air berasosiasi dengan rantai samping pendek (A atau B1) dari molekul amilopektin. Proses tersebut dapat terjadi akibat adanya energi kinetik yang lebih besar pada rantai samping pendek (A atau B1) dari molekul amilopektin. Pada gambar 13 (A dan B) menunjukkan bahwa proses gelatinisasi lebih banyak melibatkan interaksi intermolekuler antara molekul air dan molekul pati (amilosa dan rantai samping pendek (A atau B1) amilopektin serta antar molekul air sendiri. Interaksi intermolekuler ini terjadi melalui ikatan hidrogen antara O-6 pada amilosa dengan OH-2 pada molekul amilopektin. Sedangkan interaksi intramolekuler terjadi melalui ikatan hidrogen antara OH-6 dengan atom oksigen hemiasetal yang berdekatan dari residu *D-glucopyranosyl* pada molekul yang sama.



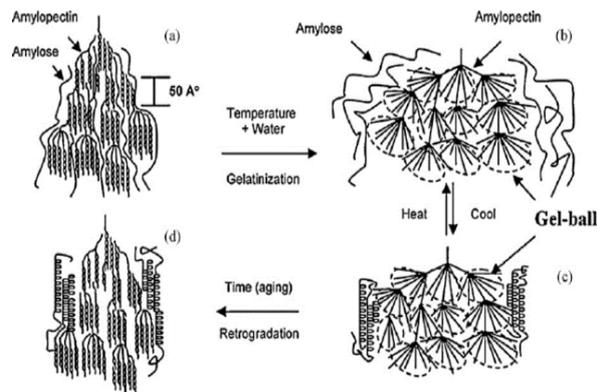
Gambar 13 Proses gelatinisasi : (A) Mekanisme gelatinisasi yang melibatkan ikatan hidrogen yang ditunjukkan melalui garis merah (Masakuni *et al.*, 2014); (B) Mekanisme gelatinisasi yang melibatkan molekul air. Garis merah menunjukkan ikatan hidrogen. AY, Amilosa; AP, rantai samping pendek (A atau B1) molekul amilopektin (Masakuni *et al.* 2014).

Granula pati akan pecah ketika pengembangan granula tersebut mencapai titik

maksimum akibat suhu pemanasan tertentu, sehingga menyebabkan kekentalan pasta pati mengalami penurunan yang tajam ketika berada pada kondisi pemanasan pada suhu yang lebih tinggi. Hal ini dapat terjadi karena adanya pelepasan amilosa (*amylose leaching*). Secara umum, pelepasan amilosa ini terjadi apabila suhu pemanasan lebih tinggi dari suhu gelatinisasinya. Namun, beberapa amilosa juga dapat mengalami pelepasan dari granula pati pada suhu pemanasan di bawah suhu gelatinisasinya. Hal ini karena lokasi amilosa pada granula pati terletak di daerah non kristalin, ukuran molekul amilosa yang relatif kecil, serta bentuk amilosa yang linear, sehingga memudahkannya untuk berdifusi keluar dari granula.

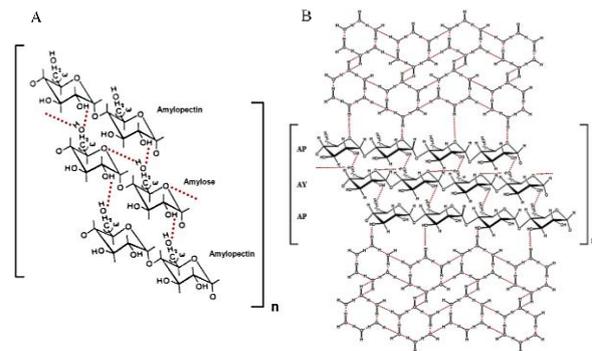
Retrogradasi Pati

Penyusunan/pembentukan kembali ikatan hidrogen antar gugus amilosa dan amilopektin merupakan penyebab dari fenomena retrogradasi pati. Champ (2004) menjelaskan bahwa proses retrogradasi pati akan semakin cepat apabila penyimpanan gel pati berada pada suhu sekitar 4 °C. Jumlah dari kandungan molekul amilosa merupakan salah satu faktor utama terjadinya retrogradasi pati. Hal ini karena penyusunan kembali ikatan hidrogen antar molekul amilosa menjadi lebih mudah terbentuk (gambar 14). Srichuwong *et al.* (2005) melaporkan bahwa semakin banyak molekul amilosa yang berdifusi keluar dari struktur granula pati selama proses gelatinisasi, maka jumlah dari pati teretrogradasi yang terbentuk akan semakin meningkat.



Gambar 14 Sistem gelatinisasi dan retrogradasi pati (Liu *et al.* 2009).

Jenis pati, banyaknya kandungan molekul amilosa dan amilopektin pada pati, bobot molekul dari struktur amilosa dan amilopektin, distribusi ukuran granula pati, serta panjang dan distribusi rantai luar amilopektin dapat mempengaruhi terjadinya fenomena retrogradasi pati. Pati dengan kandungan amilosa yang tinggi, lebih mudah dan cepat mengalami terjadinya retrogradasi. Pembentukan gel dan retrogradasi pati tersebut akan lebih cepat dan mudah terbentuk karena kandungan molekul amilosa daripada molekul amilopektin. Molekul amilosa yang terlepas keluar akibat pecahnya granula pada proses gelatinisasi menyebabkan terbentuknya formasi baru pada interaksi intermolekular. Interaksi ini dapat menyebabkan terbentuknya struktur pilinan ganda baru di antara molekul amilosa tersebut. Struktur pilinan ganda tersebut akan mengalami agregasi (pembesaran) dengan struktur pilinan ganda lainnya dari gugus amilosa lainnya melalui ikatan hidrogen sehingga membentuk daerah kristalin. Pada mekanisme retrogradasi ini juga terjadi interaksi intermolekular lain yang melibatkan ikatan hidrogen antara O-6 residu D-glucopyranosyl pada molekul amilopektin dan OH-2 pada residu D-glucopyranosyl dari amilosa, seperti pada gambar 15 (A dan B). Ketika interaksi intermolekular antara molekul amilosa dan amilopektin telah jenuh maka molekul amilopektin juga dapat saling berikatan melalui ikatan hidrogen. Interaksi ini dapat terjadi karena adanya penurunan energi kinetik dan pergerakan Brownian pada polimer dan molekul air. Intensitas yang jauh lebih tinggi pada interaksi intermolekular antara amilosa dan amilopektin serta antar molekul amilopektin menyebabkan terjadinya reaksi retrogradasi.



Gambar 15 Proses retrogradasi : (A) Mekanisme retrogradasi yang melibatkan ikatan hidrogen yang ditunjukkan melalui garis merah (Masakuni *et al.*, 2014); (B) Mekanisme retrogradasi yang melibatkan molekul air. Garis merah menunjukkan ikatan hidrogen. AY, Amilosa; AP, rantai samping pendek (A atau B1) molekul amilopektin (Masakuni *et al.* 2014).

Fenomena retrogradasi merupakan salah satu penyebab perubahan sifat pada gel pati. Hal ini karena retrogradasi dapat menyebabkan reaksi pembentukan kompleks warna biru akibat pemberian yodium menjadi hilang, meningkatkan ketahanan atau resistensi molekul amilopektin dan amilosa terhadap reaksi hidrolisis akibat enzim amilolitik, menurunkan kemampuan gel pati dalam mentransmisikan cahaya, serta kekuatan gel pati menjadi semakin meningkat (Ratnayake *et al.* 2002 dan Jane 2004). Peningkatan kekuatan gel pati ini mengakibatkan pembentukan kembali kristalinitas yang berukuran besar sehingga dapat menghilangkan kemampuan gel pati dalam mengikat air. Berdasarkan laporan dari Karim (2000), pada umumnya, sebagian besar individu tidak menginginkan terjadinya fenomena retrogradasi pada produk pangan berbahan dasar tepung dan atau pati. Hal ini karena adanya perubahan terhadap tekstur/struktur serta sifat organoleptik pada produk pangan tersebut, seperti pada beras pratanak maupun sereal sarapan. Fenomena retrogradasi ini menyebabkan produk pangan berbahan dasar tepung atau pati menjadi lebih keras atau kurang lengket (Karim 2000).

KESIMPULAN

Karakteristik pati beras merupakan akibat dari interaksi antar senyawa penyusunnya pada setiap tingkatan struktur, baik level mikroskopik maupun makroskopik. Monomer α -D-glukosa dan ikatan glikosidik berperan sebagai struktur submakromolekuler pati yang menjadi penentu struktur makromolekuler, yaitu berupa amilosa dan amilopektin. Interaksi hidrogen antar amilosa

dan amilopektin dapat membentuk daerah kristalin dan daerah amorf yang terus mengalami pertumbuhan membentuk suatu struktur supramakromolekuler berupa *blocklet* granula pati. Komposisi dan interaksi dari beberapa *blocklet* baik yang berukuran besar maupun berukuran kecil menjadi kunci interaksi biopolimer sehingga terbentuk struktur makroskopik berupa pati yang utuh. Keseluruhan karakteristik pati meliputi struktur, komposisi dan ukuran molekulernya dapat menjadi penentu sifat fungsionalnya terkait gelatinisasi dan retrogradasi.

DAFTAR PUSTAKA

- Aberle, T.H., Burchard, W., Vorwerg, W., Radosta, S. 1994. Conformational Contributions of Amylose and Amylopectin to the Structural Properties of Starches from Various Sources. *Starch/Stärke* 46, 329–335.
<https://doi.org/10.1002/star.19940460903>
- Banks, W., Greenwood, C.T., Walker, J.T. 1970. Studies on the Starches of Barley Genotypes: The Waxy Starch. *Starch/Stärke* 22, 149–152.
<https://doi.org/10.1002/star.19700220502>
- Bertoft, E. 2004. Lintnerization of Two Amylose-free Starches of A- and B-Crystalline Types, Respectively. *Starch/Stärke* 56, 167–180.
<https://doi.org/10.1002/star.200300255>
- Bertoft, E., Piyachomkwan, K., Chatakanonda, P., Sriroth, K. 2008. Internal unit chain composition in amylopectins. *Carbohydrate Polymers* 74, 527–543.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.04.011>
- Buléon, A., Colonna, P., Planchot, V., Ball, S. 1998. Starch granules: structure and biosynthesis. *International Journal of Biological Macromolecules* 23, 85–112.
[https://doi.org/10.1016/S0141-8130\(98\)00040-3](https://doi.org/10.1016/S0141-8130(98)00040-3)
- Champ, M. 2004. Resistant Starch. Di dalam: *Starch in Food*. Woodhead Publishing Limited and CEC Press LLC. Boca Raton, USA.
- Chung, H., Liu, Q., Huang, R., Yin, Y., Li, A. 2010. Physicochemical Properties and In Vitro Starch Digestibility of Cooked Rice from Commercially Available Cultivars in Canada. *Cereal Chemistry* 87, 297–304.
<https://doi.org/10.1094/CCHEM-87-4-0297>
- Franco, C.M.L., Wong, K.-S., Yoo, S., Jane, J. 2002. Structural and Functional Characteristics of Selected Soft Wheat Starches. *Cereal Chemistry Journal* 79, 243–248.
<https://doi.org/10.1094/CCHEM.2002.79.2.243>
- Gallant, D.J., Bouchet, B., Baldwin, P.M. 1997. Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization. *Carbohydrate Polymers* 32, 177–191.
[https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(97\)00008-8](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(97)00008-8)
- Guilbot, A., Mercier, C. 1985. The Polysaccharides. *Molecular biology*, vol 3 3, 209–282.
- Hanashiro, I., Abe, J., Hizukuri, S. 1996. A periodic distribution of the chain length of amylopectin as revealed by high-performance anion-exchange chromatography. *Carbohydrate Research* 283, 151–159.
[https://doi.org/10.1016/0008-6215\(95\)00408-4](https://doi.org/10.1016/0008-6215(95)00408-4)
- Haryadi. 2006. *Teknologi Pengolahan Beras*. UGM Press, Yogyakarta.
- Hizukuri, S. 1986. Polymodal distribution of the chain lengths of amylopectins, and its significance. *Carbohydrate Research* 147, 342–347. [https://doi.org/10.1016/S0008-6215\(00\)90643-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6215(00)90643-8)
- Hizukuri, S., Takeda, Y., Yasuda, M., Suzuki, A. 1981. Multi-branched nature of amylose and the action of debranching enzymes. *Carbohydrate Research* 94, 205–213.
[https://doi.org/10.1016/S0008-6215\(00\)80718-1](https://doi.org/10.1016/S0008-6215(00)80718-1)
- Imberty, A., Buléon, A., Tran, V., Perez, S. 1991. Recent Advances in Knowledge of Starch Structure. *Starch/Stärke* 43, 375–384.
<https://doi.org/10.1002/star.19910431002>
- Jane, J.-L. *Starch: Structure and Properties*, CRC Press LLC, Boca Raton, FL 2004.
- Karim, A. 2000. Methods for the study of starch retrogradation. *Food Chemistry* 71, 9–36.
[https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(00\)00130-8](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(00)00130-8)
- Kim, H.-S., Kim, B.-Y., Baik, M.-Y. 2012. Application of Ultra High Pressure (UHP) in Starch Chemistry. *Critical Reviews in*

- Food Science and Nutrition 52, 123–141. <https://doi.org/10.1080/10408398.2010.498065>
- Liu, Q. 2005. Understanding Starches and their Role in Foods. Di dalam: Food Carbohydrates: Chemistry, Physical Properties and Applications. Cui SW (editor). RC Taylor & Francis, Boca Raton FL.
- Liu, H., Xie, F., Yu, L., Chen, L., Li, L. 2009. Thermal processing of starch-based polymers. *Progress in Polymer Science* 34, 1348–1368. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.07.001>
- Manners, D.J. 1989. Recent developments in our understanding of amylopectin structure. *Carbohydrate Polymers* 11, 87–112. [https://doi.org/10.1016/0144-8617\(89\)90018-0](https://doi.org/10.1016/0144-8617(89)90018-0)
- Masakuni, T., Tamaki, Y., Teruya, T., Takeda, Y. 2014. The Principles of Starch Gelatinization and Retrogradation. *Food and Nutrition Sciences* 05, 280–291. <https://doi.org/10.4236/fns.2014.53035>
- Morrison, W.R., Karkalas, J. 1990. Starch, in: *Methods in Plant Biochemistry*. Elsevier, pp. 323–352. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-461012-5.50015-X>
- Muthayya, S., Sugimoto, J.D., Montgomery, S., Maberly, G.F. 2014. An overview of global rice production, supply, trade, and consumption: Global rice production, consumption, and trade. *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 1324, 7–14. <https://doi.org/10.1111/nyas.12540>
- Nishiyama, Y., Mazeau, K., Morin, M., Cardoso, M.B., Chanzy, H., Putaux, J.L. 2010. Molecular and crystal structure of 7-fold V-amylose complexed with 2-propanol. *Macromolecules* 43(20), 8628–8636. DOI: 10.1021/ma101794w
- Oostergetel, G.T., n.d. 1993. The crystalline domains in potato starch granules are arranged in a helical fashion 6.
- Peat, S., Whelan, W.J., Thomas, G.J. 1952. Evidence of multiple branching in waxy maize starch. *Journal of The Chemical Society (resumed)* 4536–4538.
- Pérez, S., Bertoft, E. 2010. The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granules: A comprehensive review. *Starch/Stärke* 62, 389–420. <https://doi.org/10.1002/star.201000013>
- Ratnayake, W., Hoover, R., Warkentin, T. 2002. Pea Starch: Composition, Structure and Properties — A Review. *Starch - Stärke* 54, 217–234. [https://doi.org/10.1002/1521-379X\(200206\)54:63.0.CO;2-R](https://doi.org/10.1002/1521-379X(200206)54:63.0.CO;2-R)
- Rolland-Sabaté, A., Colonna, P., Mendez-Montealvo, M.G., Planchot, V. 2007. Branching Features of Amylopectins and Glycogen Determined by Asymmetrical Flow Field Flow Fractionation Coupled with Multiangle Laser Light Scattering. *Biomacromolecules* 8, 2520–2532. <https://doi.org/10.1021/bm070024z>
- Srichuwong, S., Sunarti, T., Mishima, T., Isono, N., Hisamatsu, M. 2005. Starches from different botanical sources I: Contribution of amylopectin fine structure to thermal properties and enzyme digestibility. *Carbohydrate Polymers* 60, 529–538. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.03.004>
- Takeda, Y., Hizukuri, S., Takeda, C., Suzuki, A. 1987. Structures of branched molecules of amyloses of various origins, and molar fractions of branched and unbranched molecules. *Carbohydrate Research* 165, 139–145. [https://doi.org/10.1016/0008-6215\(87\)80089-7](https://doi.org/10.1016/0008-6215(87)80089-7)
- Takeda, Y., Maruta, N., Hizukuri, S. 1992. Structures of amylose subfractions with different molecular sizes. *Carbohydrate Research* 226, 279–285. [https://doi.org/10.1016/0008-6215\(92\)84076-5](https://doi.org/10.1016/0008-6215(92)84076-5)
- Tang, H., Mitsunaga, T., Kawamura, Y. 2005. Molecular arrangement in blocklets and starch granules architecture. *Carbohydrate Polymers* 63, 555–560. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.10.016>
- USDA. 2015. *Grain: World markets and trade*. August 2015. United States Department of 883 Agriculture, Foreign Agricultural Service, Washington, DC, US.
- Yokoyama, W., Renner-Nantz, J.J., Shoemaker, C.F. 1998. Starch Molecular Mass and Size by Size-Exclusion Chromatography in DMSO-LiBr Coupled with Multiple Angle Laser Light Scattering. *Cereal Chemistry Journal* 75, 530–535.

<https://doi.org/10.1094/CCHEM.1998.75.4.530>

Zobel, H.F. 1988. Molecules to Granules: A Comprehensive Starch Review. *Starch/Stärke* 40, 44–50. <https://doi.org/10.1002/star.19880400203>