

KETERKAITAN BERBAGAI KONSEP INTERAKSI AIR DALAM PRODUK PANGAN

[Interrelation on Water Interaction Concepts in Foods]

Soewarno T. Soekarto* dan Dede R. Adawiyah

Departemen Ilmu dan Teknologi Pangan, Fakultas Teknologi Pertanian, Institut Pertanian Bogor, Bogor

Diterima 31 Mei 2011 / Disetujui 25 Mei 2012

SUMMARY

The idea of water interaction with chemicals in the food dry matter or solid was inspired from gas interaction with surface active chemicals, almost a hundred years ago, such as association of gases with active carbon. However, until now the mechanisms and consequences of water molecule associated with chemicals in food solid is still in debate among the food scientists. The concept of water interaction or association with chemicals in the food solid or dry matter was initially introduced as water activity (a_w), then in the terminology of "Bound Water". Water activity concept was further developed by Labuza in 1960s. The concept or idea of glass transition temperature (T_g) from Polymers Science discipline was applied to foods in decade of 1980 by Slade & Levine, who denied or negated the earlier concepts of bound water and water activity. In glass transition concept of food products, water functions as a plasticizer related to the textural properties and safety of the products. Knowledge of structure and behaviours of water molecule is required to understand how water interacts or associates with chemicals in food solid. The unique nature of water molecule is a tetrahedral structure with 4 polar angles, which behaves strongly binding or being bound by polar or ionic chemicals in food solid. A number of physicochemical forces act how water molecules interact in complex ways with chemicals in food solid, and the interaction among water molecules in foods. Both types of water interaction lead to the concept of three fractions of bound water as well as to the varieties of food characteristics, including preservability and food qualities, either appraisable or unacceptable by consumers. Relationship analyses among various parameter data of associated water in foods such as a_w , M_e , T_g , and enriched by NMR data, specific weight and specific heat of bound water, indicated that among the different concepts of water interaction in foods were complementary each other and also supported the presence of the three fractions of bound water.

Key words: bound water, glass transition temperature, plasticizer, polar chemicals, tetrahedral, water activity, water interaction mechanism

PENDAHULUAN

Praktisi industri pengolahan pangan dan masyarakat awam umumnya mengetahui bahwa produk pangan dengan kadar air rendah menjadi awet dan stabil sifat mutunya. Dari pengetahuan umum itu pakar pangan awalnya merumuskan secara empirik bahwa kadar air (M) rendah sebagai faktor pengawet. Namun ternyata bahwa kadar air rendah yang sama pada produk pangan berbeda, daya awetnya berbeda juga. Lalu pakar pengawetan pangan mencari dasar pengawetan pada sifat air yang cenderung diserap oleh produk pangan yang sangat kering atau mudah diikat oleh bahan kering (solid) produk pangan. Air yang diserap atau diikat produk pangan mempunyai sifat-sifat dan perilaku aneh, berbeda dengan air bebas atau air murni. Hampir semua produk pangan mengandung air, dan bagian materi produk pangan di luar air disebut bahan kering, solid atau *dry matter*. Bahan kering terdiri atas berbagai senyawa kimia pangan seperti karbohidrat, protein, lemak, vitamin, dan mineral; semua senyawa kimia itu cenderung menyerap atau mengikat molekul air dengan berbagai mekanisme kimia-fisik dan menghasilkan berbagai perilaku molekul air yang berdampak pada stabilitas berbagai sifat, mutu, dan daya awet produk pangan.

Di samping produk menjadi awet karena air terikat menghambat pertumbuhan mikroba, air terikat juga menghambat

reaksi kimia dan enzim, tidak dapat menjadi pelarut, tidak membeku dibawah titik beku produk, menurunkan RH, mobilitas kinetik molekul airnya rendah, berat jenis dan energi ikatan airnya lebih tinggi daripada air murni. Berbagai keanehan atau misteri air terikat itu telah lama menjadi pemikiran banyak ahli serta melahirkan berbagai pemikiran mekanisme, teori atau konsep pengikatan air oleh senyawa kimia bahan kering produk pangan. Interaksi air itu melahirkan beberapa konsep seperti air terikat (*bound water*, *associated water*), *immobilized water*, aktivitas air (a_w), dan suhu transisi gelas (T_g). Berbagai teori atau konsep pengikatan air itu terus diperdebatkan, dibantah bahkan diserang.

Ulusan ilmiah dalam tulisan ini bertujuan menunjukkan adanya saling mendukung antar berbagai konsep asosiasi atau pengikatan air melalui analisis hubungan antar 3 jenis data: aktivitas air (a_w), suhu transisi gelas (T_g), dan kadar air keseimbangan (M_e). Dari konsep suhu transisi gelas air terikat berfungsi sebagai bahan pelunak (*plasticizer*).

Perkembangan konsep dan peranan interaksi air

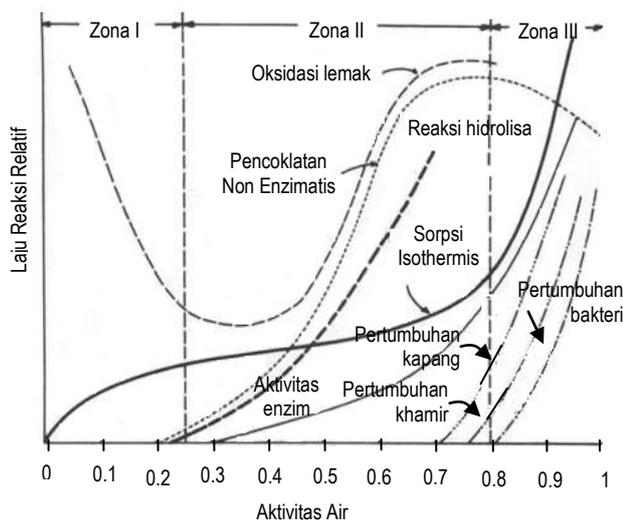
Pemikiran tentang air terikat, asosiasi air, atau interaksi air dengan senyawa kimia dari bahan kering dalam produk pangan mengikuti pemikiran tentang interaksi atau pengikatan gas oleh bahan padat yang aktif permukaan (*surface active*), seperti halnya pengikatan gas-gas oleh karbon aktif. Dari pemikiran itu maka lahirlah konsep *monolayer water*, *multilayer water*, dan air terikat (*bound water*) oleh Scott (1953), seorang ahli Mikrobiologi Inggris. Namun karena pada waktu itu konsep

*Korespondensi Penulis :
Hp : 08129539248

"bound water" belum didukung dengan definisi, metode ukur, dan metode analisis yang jelas, maka konsep itu dianggap belum meyakinkan, dan penggunaan istilah "bound water" selalu disertai tanda kutip.

Konsep pengikatan air tidak hilang hanya berganti rumusan baru dengan konsep aktivitas air (a_w), suatu konsep dengan definisi dan cara mengukurnya yang jelas. Konsep ini dilahirkan juga oleh Scott pada tahun 1956, dan dikaitkan dengan faktor pertumbuhan mikroba dan keawetan pangan. Parameter a_w kemudian banyak dikembangkan oleh Labuza selama puluhan tahun sejak 1960-an sampai tahun 1980-an. Labuza dengan konsep aktivitas air telah melahirkan konsep perilaku reaksi kimia dan pertumbuhan mikroba yang dipetakan pada grafik isotermi sorpsi air (ISA), Gambar 1, yang monumental (Labuza 1971).

Labuza membagi grafik ISA dalam 3 daerah, namun batas masing-masing daerah ISA belum ditetapkan secara terukur, melainkan baru secara bias. Meskipun besaran a_w dapat diukur, konsep a_w juga belum memuaskan karena pada a_w rendah yang sama pada produk pangan yang berbeda, berbeda pula daya awetnya.



Gambar 1. Aktivitas air terikat di tiga daerah ISA versi Labuza (1971)

Pada awal 1980-an muncul aplikasi konsep suhu transisi gelas (T_g) untuk produk pangan oleh beberapa pakar, terutama oleh Slade dan Levine (ahli Ilmu Polimer) yang mengaitkan suhu transisi gelas (T_g) dengan stabilitas dan keawetan atau daya simpan produk pangan, berdasarkan pandangan bahwa produk pangan juga tersusun dari senyawa polimer.

Berdasar konsep suhu transisi gelas (T_g) stabilitas (termasuk daya awet) produk pangan hanya terjadi pada suhu di bawah suhu transisi gelas ($< T_g$), seperti halnya stabilitas senyawa polimer. Sementara itu tingginya suhu transisi gelas dari produk pangan tergantung pada tingkat kadar air yang berfungsi sebagai *plasticizer*. Tim konseptor (Slade dan Levine, 1991) lalu menganggap konsep *bound water* hanyalah mitos dan konsep a_w tidak valid karena menurut anggapan mereka keseimbangan (*equilibrium*) kadar air tidak pernah dapat terjadi. Faktor-faktor yang mempengaruhi T_g juga banyak diteliti (Zimeri dan Kokini 2002; Chung dan Lim 2003; Chung *et al.*, 2004; Sablani *et al.*, 2004; Telis dan Martinez-Mavarrete 2010;

Moraga *et al.*, 2011; Neri *et al.*, 2010; Mrad *et al.*, 2012). Namun konsep suhu transisi gelas, T_g , juga tidak konsisten dalam kaitannya dengan daya awet pangan, pada suhu di bawah T_g tidak selalu terjadi stabilitas daya awet produk pangan (Roos *et al.*, 1996).

Konsep fraksi air terikat (*bound water*, BW) kaitannya dengan pengawetan dan sifat-sifat produk pangan dihidupkan kembali setelah terhimpun dukungan dari berbagai hasil penelitian sejak lama tentang struktur dan perilaku molekul air terkait dengan interaksinya dengan senyawa kimia dari bahan kering dalam produk pangan, terutama dampaknya pada reaksi kimia dan pertumbuhan mikroba dan pengaruhnya pada sifat produk dan daya awetnya. Perilaku fraksi-fraksi air terikat itu lebih difahami seperti yang dituangkan pada 3 daerah grafik isotermi sorpsi air (ISA), oleh Labuza (1971), Duckworth (1981), Berg dan Bruin (1981) dan peneliti lain. Tambahan pula konsep fraksi air terikat juga didukung hasil penelitian dan pengukuran berat jenis (Gur-Arieh *et al.*, 1967), besarnya 3 fraksi air terikat (Soekarto dan Steinberg, 1978), dan tingkat energi ikatan (Soekarto dan Steinberg, 1981) dari masing-masing 3 fraksi air terikat.

Sementara itu interpretasi dan hasil pengukuran air terikat masih berbeda-beda yang menyebabkan beberapa pakar kurang mendapat kepastian batasan air terikat (BW). Beda interpretasi ini terkait dengan BW tidak homogen, melainkan adanya beberapa tingkat ikatan atau fraksi air terikat dan perilaku masing-masing fraksi berbeda satu sama lain. Selama ini beberapa metoda pengukuran BW hanya berlaku untuk mengukur salah satu fraksi BW tertentu, seperti hanya mengukur *monolayer water*, *immobilized water*, *unfreezable water*, *respon NMR*, sehingga beda cara pengukuran BW berbeda pula besaran hasil pengukurannya.

Sekarang konsep air terikat telah mendapat dukungan yang dikokohkan dengan berbagai konsep interaksi termodinamik dan temuan hasil pengukuran yaitu: (1) berbagai mekanisme pengikatan molekul air oleh senyawa kimia dari solid, terutama melalui ikatan hidrogen sejak tulisan Companion (1964), (2) berbagai mekanisme pengikatan molekul air dengan energi ikatan yang berbeda menghasilkan sifat dan perilaku air terikat yang berbeda pula, (3) dihasilkan data pengukuran 3 tingkat berat jenis (BJ) fraksi air terikat masing-masing berbeda dengan BJ air murni (Gur-Arieh *et al.*, 1967), (4) hasil pengukuran penurunan mobilitas air terikat (Duckworth, 1981), (5) restrukturisasi molekul air terikat setelah diikat oleh senyawa solid (Luck, 1981), dan (6) diperoleh data hasil pengukuran energi pengikatan air terikat lebih tinggi daripada energi pengikatan antar molekul air murni (Soekarto dan Steinberg, 1981), dan (7) banyak tampilan grafik dan rumus ISA yang menunjukkan adanya heterogenitas kandungan air dalam produk pangan.

Hasil penelitian air yang terikat pada berbagai jenis produk pangan menunjukkan besaran BW tidak homogen, dan memperlihatkan adanya 3 tingkat air terikat, yang disebut 3 fraksi BW: air terikat primer (ATP), air terikat sekunder (ATS) dan air terikat tersier (ATT). Perlu pula difahami bahwa besarnya masing-masing fraksi BW tidak tetap tergantung pada lingkungan suhunya atau merupakan fungsi suhu (T), sesuai hukum termodinamik. Masing-masing fraksi BW berbeda energi ikatan, berat jenis dan struktur ikatan kimia fisiknya yang

menyebabkan berbeda peranan, perilaku dan pengaruhnya terhadap sifat-sifat, stabilitas dan daya awet produk pangan. Untuk pengukuran masing-masing fraksi BW secara instrumental, diperlukan metoda yang prinsip kerja alatnya sesuai (*match*) dengan sifat atau perilaku fraksi BW yang diukur.

Sementara itu di masyarakat kriteria mutu, stabilitas dan daya awet produk pangan berkembang dan makin kompleks, di samping kriteria mikrobiologik, mutu dan kerusakan atau penurunan mutu produk pangan, yang langsung atau tidak langsung terkait kandungan airnya, juga ditentukan oleh kriteria fisik, kimia, organoleptik, budaya, kepercayaan, standar ekonomi bangsa atau legalitas institusi. Itulah perkembangan konsep interaksi air kaitannya dengan proses pengolahan, kriteria mutu, stabilitas sifat, daya awet dan asepsitas produk pangan.

Fase transisi benda

Dalam ilmu Fisika dikenal tiga fase benda yaitu padat, cair dan gas. Bentuk fisik masing-masing fase ini terlihat jelas terutama pada beberapa bahan anorganik murni. Pada sebagian besar senyawa polimer, termasuk produk pangan, fase-fasenya lebih kompleks. Fase padat mencakup bentuk amorfus dan kristal, fase cair mencakup banyak bentuk dari cair sangat encer, sampai sangat kental. Fase gas mencakup bentuk gas murni (bentuk uap), gas dalam aerosol dan bentuk gas superkritis. Bentuk padat kristal susunan antar molekulnya teratur (*lattice*) contohnya kristal gula pasir atau kristal garam, sedangkan bentuk amorfus susunan antar molekulnya tidak teratur (*disordered*) tetapi tidak mobil (*immobile*).

Bentuk amorfus padat mempunyai sifat kental, yang dipatok dengan nilai viskositas 10^{12} Pa detik, juga disebut fase gelas (*glass phase*). Nama atau istilah fase gelas oleh ahli polimer diambil dari sifat fase padat gelas kaca (*polimer silika oksida*) yang tipikal berfase padat bentuk amorfus, melewati fase padat bentuk kristal. Banyak sekali produk pangan berbentuk padat dari fase amorfus keras (*glassy phase*) seperti gula batu, krupuk kering, *crackers*, permen, sampai dengan fase padat berbentuk amorfus lunak atau elastik (*rubbery phase*) seperti dodol, kue basah, nasi, dan produk rebusan.

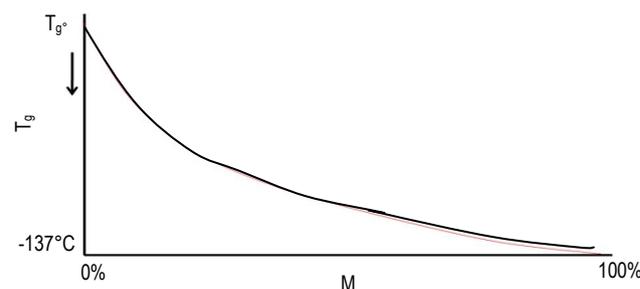
Pada umumnya produk pangan merupakan struktur atau campuran kompleks, sebagai campuran interaksi berbagai senyawa, campuran berbagai tipe koloid dan larutan, dan campuran berbagai fase dalam satu kesatuan produk pangan. Susunan senyawa kompleks pada produk pangan selalu melibatkan berbagai interaksi air dengan bermacam-macam senyawa kimia dari solidnya. Saling berinteraksi antar senyawa terjadi atas berbagai mekanisme pengikatan air dan menghasilkan kompleksitas berbagai campuran tersebut di atas.

Belakangan ini beberapa penelitian mengaitkan transisi gelas dengan tekstur bahan atau mobilitas molekul (Maity *et al.*, 2011; Neri *et al.*, 2011; Cornacchia dan Roos, 2012; Souza *et al.*, 2012). Sementara itu banyak peneliti juga tertarik menghubungkan suhu transisi gelas, T_g , dengan aktivitas air atau sorpsi isoterme air (Roos, 2001; Bhandari dan Bareyre, 2003; Sablani *et al.*, 2007; Goula *et al.*, 2008; Perdomo *et al.*, 2009; Rahman dan Al-Saidi, 2010; Fabra *et al.*, 2011; Mosquera *et al.*, 2011; Frascareli *et al.*, 2012; Silva *et al.*, 2012; Carter dan

Schmidt, 2012; Carter dan Schmidt, 2012; Cervenka *et al.*, 2012). Beberapa peneliti mengaitkan T_g dengan energi ikatan air dan pada kadar air rendah (Mathlouthi *et al.*, 2012; Zimeri dan Kokini, 2002; Farahnaky *et al.*, 2009), tetapi belum ada yang mengaitkan T_g dengan fraksi-fraksi air ikatan.

Transisi atau perubahan fase padat ke fase lunak pada produk pangan terjadi karena kenaikan suhu produk sampai suhu kritis atau karena kenaikan kadar air sebagai cairan pelunak (*plasticizer*). Tingkat suhu pada proses perubahan suhu yang menyebabkan terjadinya transisi fase amorfus keras (*glass*) ke fase/bentuk lunak (*rubbery*), atau sebaliknya, disebut suhu transisi gelas (T_g , *glass transition temperature*). Tingkat suhu pada perubahan dari fase kristal ke fase gelas, atau sebaliknya, juga disebut suhu transisi gelas. Tingkat suhu yang mengubah fase padat langsung menjadi fase cair disebut titik leleh (T_m , *melting point*), T_m selalu $> T_g$. Tiap senyawa polimer murni mempunyai satu T_g spesifik, di atas suhu itu polimer (misalnya bahan plastik) melunak dan mudah dibentuk atau dicetak. T_g polimer murni dapat pula digeser turun dengan menambah bahan pelunak (*plasticizer*).

Dalam produk pangan yang bertindak sebagai *plasticizer* ialah kandungan airnya. Hubungan penurunan nilai T_g dari produk pangan terhadap kandungan air *plasticizer* disajikan pada Gambar 2.

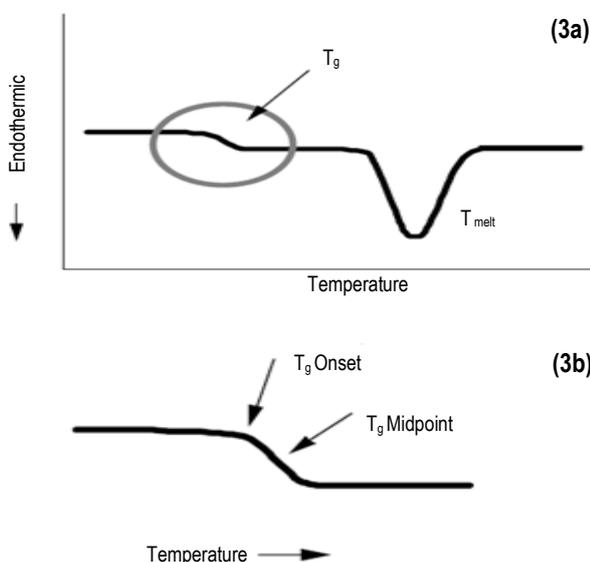


Gambar 2. Penurunan nilai T_g suatu polimer pangan terhadap %-*plasticizer* air, M

Proses transisi gelas memerlukan kisaran suhu, tidak tiba-tiba terjadi, seperti disajikan pada Gambar 3a. Cara menetapkan nilai T_g ada 2 pilihan yaitu *onset* T_g dan *mid point* T_g , seperti disajikan pada Gambar 3b (Labuza *et al.*, 1992). Penetapan nilai T_g masih menjadi masalah atau kontroversi. Peneliti terdahulu menetapkan berdasarkan suhu pada awal transisi (*onset* T_g), cara ini sangat bias. Kemudian dipilih cara pada suhu tengah masa transisi (*mid point* T_g), dengan dukungan hasil derivasi data atau grafik perubahan suhu.

Ada beberapa cara mengukur nilai T_g , yang paling umum ialah menggunakan metode *Differential Scanning Calorimetry* (DSC). Prinsipnya ialah mengukur perubahan kapasitas panas (ΔC_p panas jenis) dari fase gelas ke fase karet (Kalichevsky *et al.*, 1992; Roos, 2001). Cara lain pengukuran T_g yaitu dengan metoda DMTA (*Dynamic Mechanical Thermal Analysis*), mengukur perubahan viskositas dengan pemanasan (Kokini, *et al.*, 1994; Le Meste *et al.*, 1992; Kalichevsky *et al.*, 1992; Goff, 1994), dan metoda spektrometer *pulsed NMR*, dengan prinsip mengukur FID (*free induction decay*) atau ESR (*spin resonance spectroscopy*). Konsep T_g dapat diterapkan pada produk pangan, yaitu pengaruh suhu pemanasan T langsung pada

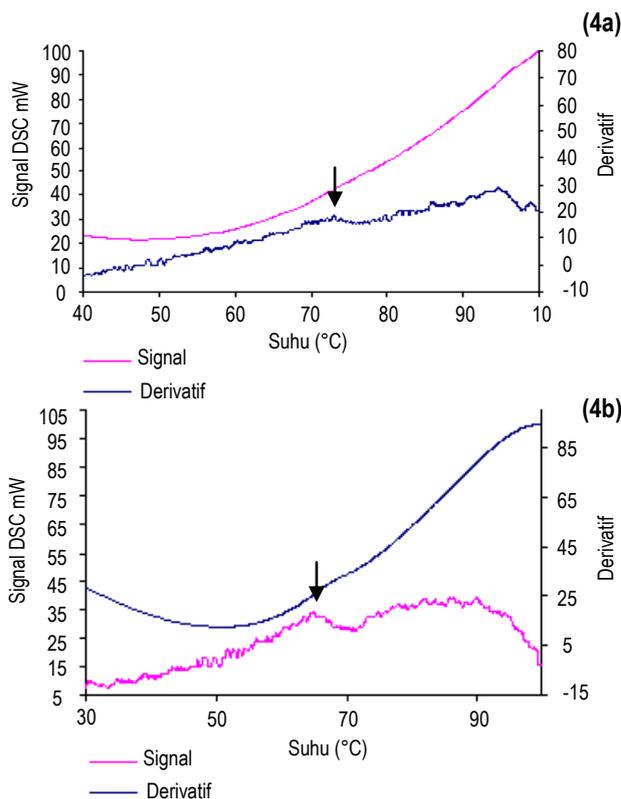
tekstur produk : keras, lunak atau kental. Pada suhu di bawah T_g produk pangan teksturnya keras, di atas T_g teksturnya melunak, produk mudah dikunyah, atau pada masakan gula mudah dicetak menjadi permen atau gula cetak.



Gambar 3. Proses transisi gelas dengan perubahan suhu (3a), dan dua pilihan. Penetapan nilai T_g : onset T_g dan mid point T_g (3b), Labuza *et al.*, 1992)

Nilai T_g pada suatu produk pangan tidak spesifik, melainkan tergantung pada banyak faktor: kandungan air sebagai *plasticizer*, susunan senyawa kimia yang terkandung, dan juga perubahan struktur atau terjadinya reaksi kimia antar molekul bahan kering serta interaksinya dengan air. Selama ini pengukuran T_g hanya mudah dilakukan terhadap produk pangan dari senyawa murni seperti gelatin, CMC, lignin, hemiselulosa, sukrosa, glukosa, laktosa, gliserol, sorbitol, atau bahan sederhana seperti pati, tepung susu skim, gluten. Produk pangan alami yang kompleks susunan kimianya, masing-masing senyawa penyusunnya mempunyai nilai T_g sendiri. Pengukuran T_g produk pangan yang kompleks tidak mudah dilakukan, Pengukuran T_g dengan metode DSC menghasilkan kurva yang sering tidak dapat diinterpretasi atau tidak mudah ditetapkan nilai T_g -nya (Levine dan Slade, 1986; Roos dan Karel, 1991; Simatos dan Blond, 1993; Peleg, 1995, Morabu *et al.*, 2002; Adawiyah, 2006; Adawiyah dan Soekarto, 2010), seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4 yang spesifik.

Hal ini karena nilai T_g produk pangan sebenarnya merupakan deretan banyak nilai T_g dari masing-masing senyawa penyusun produk. Kaitan T_g dengan stabilitas atau daya awet produk pangan tidak selalu terjadi (Ross *et al.*, 1996), kerusakan pangan masih dapat terjadi pada suhu $< T_g$. Sementara itu produk pangan berkadar gula tinggi tidak selalu rusak oleh mikroba pada suhu $T > T_g$. Dalam kaitannya dengan nilai T_g , variabel suhu (T) sering diganti dengan variabel nilai $(T - T_g)$, yaitu selisih nilai antara suhu pengamatan (T) yang berubah dengan suhu transisi gelas (T_g).



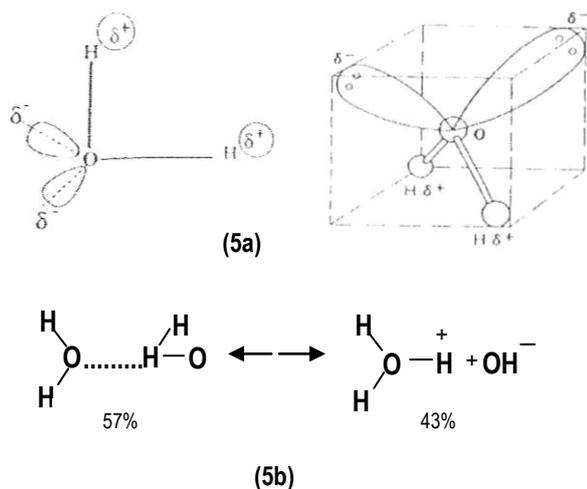
Gambar 4. Grafik DSC untuk pengukuran T_g pada produk pangan yang susunan Kimianya kompleks : (4a) tapioka dan (4b) kasein (Adawiyah, 2006; Adawiyah *et al.*, 2012)

Pengikatan molekul air oleh senyawa solid

Untuk memahami bagaimana air terikat terkandung dalam produk pangan, perlu kiranya memahami struktur dan sifat-sifat molekul air serta perilakunya dalam berinteraksi dengan senyawa kimia dari bahan kering (solid, *dry matter*) dalam produk pangan atau dalam materi biologik pada umumnya. Molekul air tersusun dari dua atom H dan satu atom O melalui awan ikatan molekuler (*molecular orbital*, *molecular cloud*) dengan simbol ikatan sp^3 yang tidak seimbang (*inbalance*) dan menghasilkan 4 sudut polar yaitu 2 polar positif dan 2 polar negatif. Tiga atom itu membentuk struktur molekul air yang sangat unik yaitu bentuk 4 sudut polar tetrahedon (Gambar 5a). Sebagian molekul air juga mempunyai sifat seperti garam mineral dapat berionisasi menjadi kation dan anion (Gambar 5b). Bentuk molekul air ini bersifat sangat agresif berinteraksi (diikat atau mengikat) dengan senyawa lain.

Komposisi senyawa kimia suatu produk pangan mencakup 3 golongan senyawa yaitu : senyawa polar (hidrofilik), senyawa non polar (hidrofobik), dan senyawa mengion (ionik); masing-masing mempunyai pola interaksi khas dengan molekul air. **Senyawa polar** (terutama jenis karbohidrat dan jenis protein) mengikat kuat molekul air. **Senyawa mengion** atau ionik (terutama garam mineral, banyak jenis protein, dan beberapa jenis karbohidrat) mampu mengikat banyak sekali air, tetapi lemah ikatantiap molekul airnya. **Senyawa hidrofobik** (non polar) tidak mengikat air, tetapi dapat menjadi penjerat (perangkap) banyak molekul air, atau sebaliknya senyawa hidrofobik dijerat oleh struktur makromolekul yang banyak

mengikat air dalam tenunan produk pangan. Ketiga golongan senyawa itu mempunyai tingkat ionik dari tingkat terendah yaitu senyawa hidrofobik, yang sedikit atau tidak mengikat air, misalnya lemak. Tingkat ionik menengah mengikat banyak air, yaitu pada senyawa hidrofilik; dan tingkat ionik tertinggi (*ionic chemicals*), sangat banyak mengikat air seperti garam mineral, dan protein bergugus ionik (kation dan anion). Komponen organik dalam produk pangan meliputi senyawa golongan karbohidrat, protein, vitamin, fenolik, senyawa nukleat, hampir semuanya bersifat hidrofilik dan mempunyai gugus polar positif dan polar negatif.

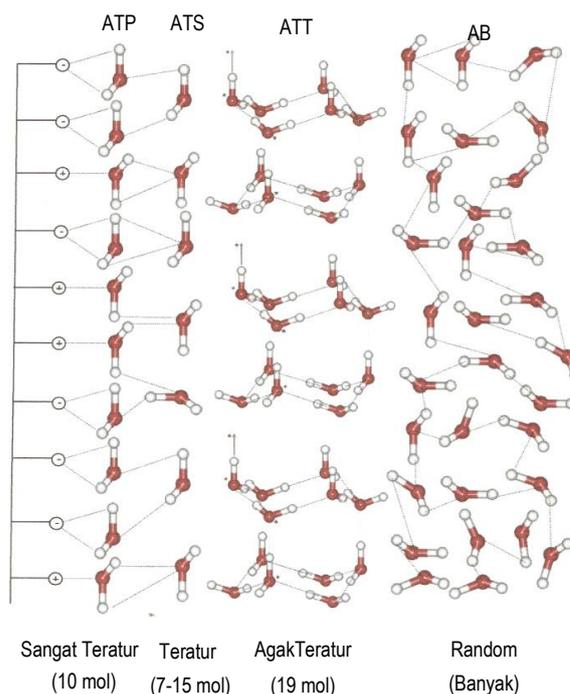


Gambar 5. Bentuk model tetrahedon (5a) dan bentuk polar dan ionik (5b) dari molekul air

Molekul air diikat oleh senyawa solid secara kompleks melalui banyak mekanisme pengikatan yaitu daya tarik : antar gugus polar, antar gugus ion, antara gugus ion dan gugus polar, juga beberapa ikatan fisikokimia lainnya. Kompleksitas pengikatan molekul air demikian disebut interaksi air. Gugus polar dan gugus ionik senyawa solid mempunyai kecenderungan sangat kuat berinteraksi dengan gugus polar molekul air, karena satu molekul air mempunyai 2 polar positif dan 2 polar negatif yang kuat. Itulah sebabnya produk pangan dan materi biologik lainnya selalu mengandung air. Pola interaksi air dengan senyawa solid juga sangat kompleks, meliputi banyak mekanisme fisikokimia pengikatan air yang menghasilkan beberapa tingkat air terikat (BW) yaitu ikatan: polar, ionik, hidrofilik, hidrofobik, ikatan kohesif, ikatan van der Waal, ikatan adhesif, ikatan dispersi, interaksi aktivitas permukaan (*surface active interaction*).

Ide pengikatan molekul air oleh senyawa bahan kering dalam produk pangan diinspirasi oleh pemikiran interaksi gas dengan permukaan aktif benda padat hampir seabad yang lalu, seperti pada pengikatan gas oleh karbon aktif. Pengikatan molekul air dengan energi ikatan yang sangat kuat pada gugus polar dari senyawa makromolekul solid cenderung bersifat stokiometrik atau terbatas, dan tipe pengikatan molekul air ini menghasilkan lapisan air terikat primer (ATP). Air terikat primer yang juga disebut *monolayer water*, masih mempunyai sisa ujung polar untuk mengikat molekul air berikutnya; pengikatan molekul air ini menjadi lapisan air terikat sekunder (ATS)

dengan ikatan antar molekul yang agak kuat dan berada di luar lapisan ATP. Di luar lapisan ATS terdapat lapisan air terikat tersier (ATT) yang mendapat resonansi ionik dari ATS dan membentuk struktur air hexagonal yang longgar dan berfungsi sebagai pendispersi atau pelarut molekul solid. Energi ikatan antar molekul ATT sangat lemah, karenanya lebih mudah dikeringkan daripada ATP dan ATS. Bagian air di luar ketiga lapisan air terikat disebut air bebas yang nilai a_w -nya 1. Berbagai tipe lapisan air diikat langsung dan tidak langsung oleh senyawa solid produk pangan dan menyelimutinya membentuk strukturnya berlapis-lapis seperti diperlihatkan pada Gambar 6.

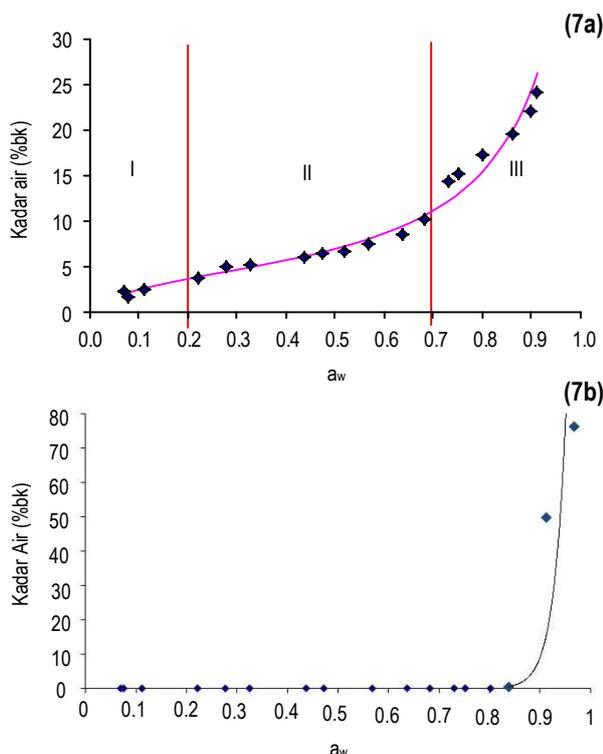


Gambar 6. Konsep struktur dan rasio lapis-lapis air terikat (ATP, ATS, ATT) dan air bebas (AB) dalam produk pangan kompleks

Struktur air terikat dan energi ikatan airnya berbeda dengan air bebas. Energi ikatan molekul air terikat oleh senyawa solid ada 3 tingkat, contoh pada tepung dekstrin tapioka (Soekarto dan Steinberg, 1981) ialah : ATP 50,05, ATS 46,75 dan ATT 43,82 kJ/mol (ATP 11,96, ATS 11,17 dan ATT 10,47 kcal/mol), sementara energi ikatan air bebas 44.07 kJ/mol (10,53 kcal/mol). Berat jenis atau kerapatan molekul (*molecule density*) air terikat tepung terigu terdapat 3 tingkat: ATP 1,48, ATS 1,11 dan ATT 0,97 gram/ml (Gur-Arieh *et al.*, 1967); sementara berat jenis air bebas 1,00 gram/ml pada suhu 27°C. Di luar 3 lapisan air terikat disebut air bebas, dalam bentuk air bebas murni (ABM) dan air bebas terperangkap (ABT). Berat jenis ATT lebih rendah daripada air murni, namun keanehan ini ternyata menjadi pendukung bagi pertumbuhan mikroba. Di wilayah ATP dan ATS mikroba tidak dapat tumbuh, bahkan terancam kematian; mikroba hanya tumbuh subur di daerah ATT. Di media yang betul-betul hanya air murni mikroba tidak dapat tumbuh, bahkan dapat terjadi kerusakan plasmolisis sel.

Fraksi-fraksi air terikat dan air bebas dalam produk pangan yang mengandung makromolekul akan menghasilkan 3 daerah

grafik isoterme sorpsi air (ISA), yang dikenal sebagai ISA sigmoidal (Gambar 7a). Produk pangan dari senyawa murni sederhana (NaCl, gula, asam organik) tidak mengikat ATP dan ATS dan tidak menghasilkan grafik ISA sigmoidal. Senyawa demikian mudah larut air, hanya mengikat ATT dan menghasilkan tipe ISA asimptotik terhadap garis nilai $a_w = 1$ (Gambar 7b). Labuza (1971) mengidentifikasi aktivitas air dan perilakunya di 3 daerah ISA seperti yang disajikan pada Gambar 1 di depan.



Gambar 7. Grafik ISA bentuk sigmoidal dari produk pangan kompleks, tapioka (7a) dan ISA bentuk lengkung asimptotik dari gula pasir (7b), (Adawiyah, 2006)

Berbagai produk pangan atau materi biologi, kemampuannya mengikat air (atau disebut kadar air) berbeda tergantung pada jenis senyawa kimia, struktur molekul penyusun, keutuhan bentuk sel, dan lingkungan kelembaban udaranya. Tingkat kadar air dan tingkat ikatannya sangat berpengaruh pada sifat dan stabilitas produknya. Buah segar yang tinggi kadar airnya bersifat renyah waktu dikunyah dan segar waktu ditelan, tetapi mudah rusak. Beras kering keras dan awet, setelah dimasak menyerap air menjadi nasi lunak pulen, namun nasi mudah basi. Krupuk mentah keras berkadar air sangat rendah setelah digoreng mengembang, kadar air tetap rendah, menjadi renyah, tetapi cepat melempem di lingkungan udara lembab. Tepung CMC direndam dalam air meleleh lalu melarut tak tampak tepungnya, sebaliknya benang kapas direndam dalam air tetap utuh masih tampak jelas benangnya. Demikian perilaku air dan pengaruhnya pada produk pangan.

Keanehan juga terjadi pada kemampuan luar biasa beberapa senyawa organik dalam menjerat air pada struktur kimia solidnya. Agar-agar dan cincau mampu mengikat air 10 - 20 kali berat bahan keringnya, daging dan ikan segar 3 - 4 kali, tetapi biji-bijian mengikat air hanya 1/8 -- 1/9 kali berat solid.

Berbagai fenomena ini menunjukkan bahwa kondisi dan sifat produk ditentukan oleh struktur molekul solid dan interaksinya dengan air, dan pada gilirannya menentukan penggunaan dan perannya dalam pengolahan pangan dan mutu produk, pada selera makan dan seni budaya kehidupan manusia.

Aktivitas air, isoterme sorpsi air, dan hubungan T_g -- M

Aktivitas air merupakan konsep termodinamik berdasarkan teori kinetik interaksi molekul air, yang menyangkut intensitas pengikatan molekul air oleh senyawa-senyawa solid, dan berkorelasi dengan mobilitas dan difusitas molekul airnya. Pengikatan air terjadi melalui gugus polar atau gugus ionik senyawa solid dengan mengikat ujung polar yang cocok (*match*) dari polar tetrahedon molekul air. Banyaknya molekul air yang diikat solid ditentukan oleh ketersediaan lingkungan uap air yang dinyatakan dengan tekanan uap (P_w) atau kelembaban udaranya (RH). Besarnya pengikatan molekul air juga dipengaruhi kinetika atau mobilitas molekul air yang dinyatakan dengan tingkat suhu lingkungan (*temperature dependent*) dan menyangkut energi interaksinya. Pada suhu (T) tinggi mobilitas molekul air tinggi; karena energi interaksi airnya eksotermik maka pada suhu tinggi energi ikatan airnya rendah, mengikat airnya rendah dan menghasilkan uap air (P_w) rendah dan menjadikan RH ruang udaranya rendah. Pada suhu rendah terjadi proses sebaliknya (*vice versa*). Hubungan kandungan air keseimbangan (M_e) yang diserap solid (n) dinyatakan dengan rumus fungsi:

$$M_e = f [n, P_w, T,]$$

Konsep termodinamik aktivitas air (a_w), yang dikembangkan oleh Scott (1957), mengacu pada konsep aktivitas kimia (a) yaitu kecenderungan (U) sejumlah senyawa kimia (x) bereaksi dengan senyawa lain dinyatakan dengan rumus umum :

$$U = R.T \ln x = R.T. \ln f/f_0, \\ f/f_0, \text{ rasio fugasitas} = \text{aktivitas kimia} \equiv a$$

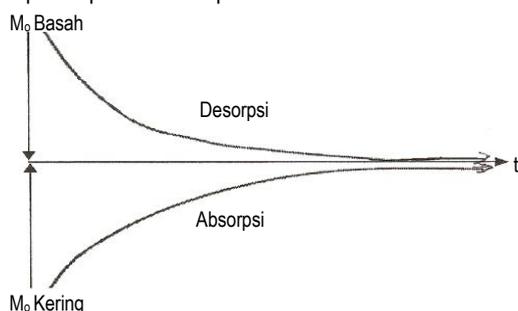
Untuk interaksi air berlaku : $U = R.T \ln P_w/P_0$, P_0 tekanan uap jenuh pada suhu $T = R.T. \ln a_w$

Khusus untuk interaksi atau pengikatan air berlaku : $U = R.T. \ln P_w/P_0$, lalu a_w didefinisi sebagai rasio tekanan uap : $[P_w/P_0]_T \equiv a_w$, mirip rumus RH.

Rumus a_w memperlihatkan bahwa nilai a_w berlaku pada suhu tetap. Pengukuran a_w tidak langsung dilakukan melalui proses keseimbangan antara RH udara dan a_w produk pangan dalam ruangan tertutup (di desikator) sampai mencapai kondisi keseimbangan antar M_e , RH, a_w . Hubungan nilai M_e dengan berbagai nilai RH atau a_w pada suhu tetap menghasilkan grafik isoterme sorpsi air (ISA), Gambar 1 dan 7.

Pengikatan molekul air oleh senyawa solid juga merupakan fungsi dari difusitas air dalam struktur senyawa solid, karenanya memerlukan waktu proses sampai mencapai kadar air setimbang dengan RH dan a_w , seperti terlihat pada Gambar 8, yang dapat berlangsung melalui proses absorpsi (M_0 rendah) atau proses desorpsi (M_0 tinggi). Seringkali kedua proses keseimbangan menghasilkan kadar air keseimbangan (M_e)

berbeda, desorpsi lebih besar daripada absorpsi. Fenomena ini disebut histerisis, perbedaan kadar air ini menyebabkan Levine dan Slade (1991) meremehkan konsep a_w . Mereka memandang perbedaan kadar air sebagai perbedaan kadar *plasticizer*, akan menggeser nilai T_g . Selama proses keseimbangan (Gambar 8) berlangsung, produk pangan dapat mengalami perubahan kadar air *plasticizer* dan dapat terjadi suatu proses transisi fase amorfus padat ke fase karet, pada suhu T_g . Inilah dasar Levine dan Slade lebih mempercayai T_g daripada a_w . Padahal pada kadar air *plasticizer* tetap nilai T_g dapat juga berubah bila pengukurannya dengan proses perubahan suhu dibalik dari fase *rubbery* ke fase *glass*, atau dari proses absorpsi ke proses desorpsi.



Gambar 8. Proses *equilibrium* pada pengikatan air secara absorpsi dan desorpsi

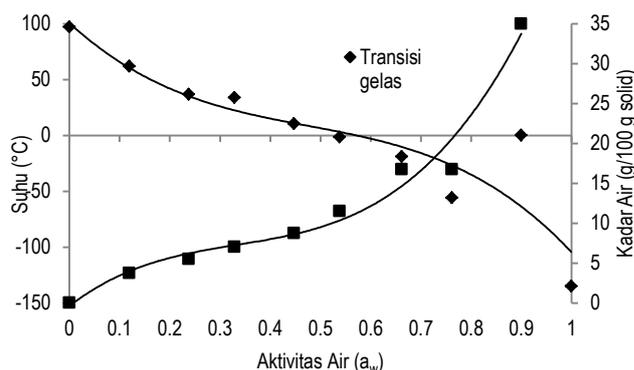
Dari sudut kinetik, pengikatan molekul air di antara rantai-rantai makromolekul solid dapat menyebabkan peningkatan mobilitas makromolekul akibat perenggangan antar rantai makromolekul oleh molekul-molekul air sebagai pendispersi, dan menyebabkan viskositas menurun atau tekstur produk padat jadi melunak, dan juga dapat terjadi proses transisi fase gelas yang keras ke fase karet yang lunak, inilah prinsip pengukuran T_g . Jadi ada kecenderungan atau hubungan logik antara fenomena penurunan nilai T_g akibat dari peningkatan kadar air sebagai *plasticizer* dengan fenomena peningkatan nilai a_w karena peningkatan pengikatan air pada senyawa solid. Hal ini telah banyak dibahas oleh Ross (Ross *et al.*, 1996; Ross, 2001) dan pakar lain. Tingkat nilai a_w sendiri sebetulnya tidak terkait langsung dengan transisi fase sebagai fenomena perubahan tekstur, tetapi a_w mempunyai korelasi langsung dengan kadar air (M_e) di masing-masing fraksi air terikat.

Jadi dari segi kinetik pada suhu T_g ada kesamaan antara fenomena transisi fase *glass* -- fase *rubbery* dengan fenomena peralihan air terikat primer (ATP) yang immobil ke sekunder (ATS) yang molekul airnya mulai mobil, namun dari mekanisme berbeda. Transisi gelas karena kenaikan kadar air sebagai *plasticizer*, sedangkan peralihan ATP ke ATS karena kenaikan mobilitas molekul air oleh penurunan energi pengikatan airnya. Kesamaan fenomena ini akan ditelusuri hubungannya dengan analisis korelasi hubungan T_g dan a_w .

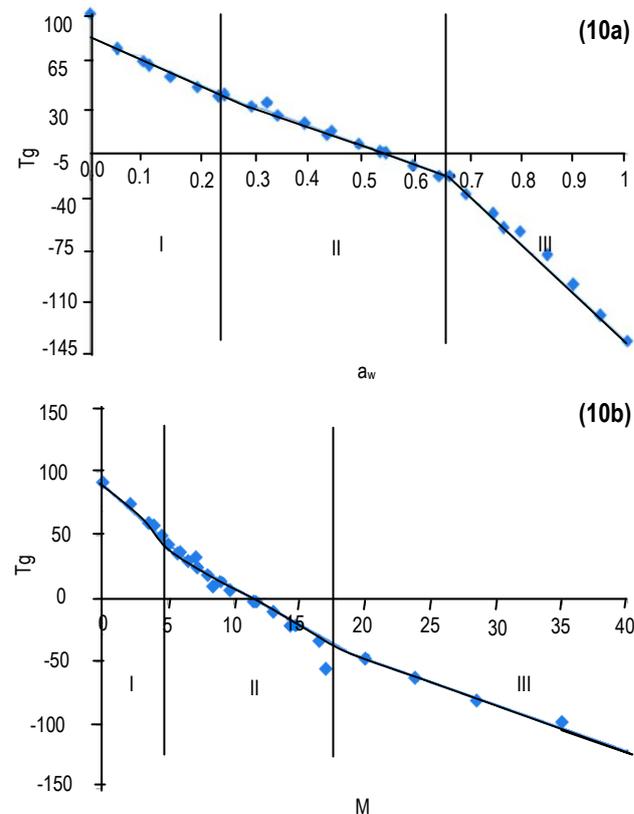
Analisis korelasi nilai T_g dengan a_w

Dari ilmu Polimer, air dipandang sebagai bahan pelunak (*plasticizer*) yang menurunkan nilai T_g senyawa polimer (Gambar 2), dengan hubungan fungsi, $T_g = f [x, M]_n$, yaitu T_g fungsi jumlah senyawa x, dan kadar air pelunak M pada jenis senyawa n tetap. Dari ilmu Kimiafisik, kandungan air dalam

produk pangan merupakan hasil interaksi air dengan gugus polar senyawa-senyawa solid melalui ikatan hidrogen. Proses interaksi air menaikkan nilai a_w , suatu sifat termodinamik ikatan air dengan rumus fungsi, $a_w = f [x, M]_T$, yaitu a_w fungsi dari sejumlah bahan kering (solid) x dan kadar air M pada suhu T tetap. Kesamaan kedua fungsi dengan [x, M] menunjukkan adanya hubungan terbalik antara T_g dan a_w , namun masing-masing mempunyai hubungan fungsi dengan kadar air M dari konsep yang berbeda. Hubungan T_g dan a_w telah diperlihatkan pada berbagai hasil penelitian, termasuk dari bahan pangan susu skim oleh Jouppila dan Roos (1994) yaitu grafik hubungan M dengan a_w (ISA) dan T_g dengan a_w dalam satu gambar, Gambar 9.



Gambar 9. Gabungan grafik ISA dan grafik $T_g - a_w$ (modifikasi data Jouppila dan Ross 1994)



Gambar 10. Grafik T_g versus a_w (10a) dan T_g versus M_e (10b) dari data Jouppila dan Roos, 1994; masing-masing terlihat jelas ada 3 daerah kelompok data

Untuk memberi makna lebih lanjut dilakukan plot grafik T_g versus a_w , dan T_g versus W_e , serta dilakukan analisis regresi linier dari 2 data Gambar 10. Hasil regresi linier sangat baik, masing-masing dengan nilai $r^2 = 0,953$ dan $r^2 = 0,956$.

Yang menarik dari grafik Gambar 10 ialah bahwa hubungan $T_g - a_w$ dan $T_g - W_e$, masing-masing memperlihatkan adanya 3 daerah kelompok data, berupa 3 patahan garis lurus, yaitu daerah I, II dan III yang menunjukkan kesetaraan sebagai ATP, ATS dan ATT. Analisis regresi linier lebih lanjut untuk masing-masing patahan, dihasilkan nilai parameter regresi, disajikan pada Tabel 1.

Tabel 1. Nilai a dan b regresi linier 3 daerah data T_g susu skim, dari Gambar 10

Data	A, Intercept	B, Slope	Nilai r^2
$T_g - a_w$ seluruh	90,23	-193,80	0,96
$T_g - W_e$ seluruh	68,79	-5,57	0,96
$T_g - a_w$: Daerah I	88,00	-224,40	0,93
II	70,60	-132,20	0,97
III	210,7	-343,70	0,99
$T_g - W_e$: Daerah I	108,30	-12,44	0,97
II	67,30	-6,09	0,98
III	44,90	-4,49	0,98
ISA ($W_e - a_w$) I	-0,05	0,03	0,99
II	-0,04	0,03	0,97
III	-0,23	0,02	0,98

Keterangan : Hasil analisis T_g dari data Jouppila dan Roos (1994)

Dari analisis tiga patahan garis T_g versus a_w dapat ditentukan 2 titik batas patahan yaitu pada patahan pertama pada titik a_w setara $W_1 = 5,17$, sebagai W_p dan pada titik patahan kedua pada titik a_w setara $W_2 = 15,90$, sebagai W_s . Rumus garis lurus ke III dapat digunakan untuk mengukur kadar air kritikal pada ekstrapolasi garis T_g memotong $a_w = 1$, pada $W_3 = 58$, sebagai W_t . Ke tiga nilai fraksi air terikat dari analisis data grafik $T_g - a_w$ dimuat pada Tabel 2. Tiga patahan grafik T_g versus W_e juga dianalisis untuk nilai W_1 , W_2 dan W_3 , hasilnya disajikan pada Tabel 2.

Tabel 2. Nilai batas 3 fraksi pengikatan air dari analisis data ISA dan data T_g

Fraksi Air	Data ISA			Data T_g		
	Analisis	M_e	a_w	a_w	M_e	Analisis
Batas ATP (W_p, a_p)	Rumus BET	5,39	0,34	0,20	5,20	$T_g - a_w$, $T_g - W$
Batas ATS (W_s, a_s)	Rumus STS	16,00	0,67	0,66	15,90	$T_g - W$, $T_g - a_w$
Batas ATT (W_t, a_t)	Regresi ekstrapolasi Kwadratik	59,11	1,00	0,997	58,0	$T_g - a_w$

Keterangan : Hasil analisis data ISA dan T_g susu skim dari data Jouppila dan Roos (1994)

Sementara itu dari grafik ISA susu skim yang sama, yang berbentuk sigmoidal, juga dilakukan analisis data 3 daerah air terikat ATP, ATS dan ATT (metoda Soekarto, 1978), dan menghasilkan nilai $W_p = 5,39$; $W_s = 16,00$; dan $W_t = 59,11$, juga disajikan pada Tabel 2. Dari Tabel 2 terlihat adanya kedekatan

antara nilai W_p , W_s , W_t berdasar analisis data ISA (data $W_e - a_w$) dengan nilai dari analisis data $T_g - a_w$ dan $T_g - W$. Hal ini menunjukkan adanya nilai komplementer antara konsep ISA berdasarkan mekanisme kinetik dengan konsep T_g berdasarkan mekanisme *plasticizer*.

Juga dilakukan analisis data grafik $T_g - M$ dari gluten terigu (Haseney *et al.*, 1986) dan menghasilkan 3 daerah garis lurus patah grafik T_g . Dari analisis regresi linier data 3 daerah garis patahnya dihasilkan parameter regresi, pada Tabel 3, beserta hasil perhitungan tingkat kadar air pada titik-titik patahan yaitu sebagai nilai W_p 7,24%, W_s 13,20% dan W_t 53,68%. Hal ini menunjukkan bahwa analisis grafik T_g dapat digunakan untuk mengukur fraksi air terikat : ATP, ATS, ATT

Tabel 3. Hasil regresi linier data dari 3 garis patah grafik T_g vs M dari gluten

Data	Nilai a	Nilai b	Nilai r^2	Batas Air Terikat, % db
Daerah I	166,8	-1276,0	0,85	$W_p = 7,24$
Daerah II	122,5	-636,4	0,93	$W_s = 13,20$
Daerah III	95,7	-433,5	0,84	$W_t = 53,68$

Keterangan : Analisis data gluten dari Haseney *et al.*, 1986

KESIMPULAN

Telah diuraikan perkembangan kontroversi konsep dan analisis interaksi atau pengikatan air oleh senyawa kimia bahan kering (solid, *dry matter*) dari produk pangan. Perbedaan berbagai konsep pengikatan air menggambarkan dinamika pemikiran para pakarnya. Berbagai konsep pengikatan air beserta pengukurannya dari produk pangan ternyata menunjukkan saling mendukung bahwa terjadi heterogenitas kondisi air terikat oleh bahan kering produk pangan. Analisis data dari 2 sumber literatur memperkuat dukungan tersebut. **Pertama**, penggabungan grafik T_g dan a_w versus M_e dari tepung susu skim (data Jouppila dan Ross, 1994), menunjukkan nilai korelasi yang tinggi antara nilai T_g dengan M_e dan antara T_g dengan a_w . Selanjutnya plot grafik $T_g - W$, $T_g - a_w$, dan $W - a_w$ masing-masing memperlihatkan adanya 3 daerah grafik yang sejalan dengan 3 tingkat kadar air, yaitu 3 daerah air terikat : ATP, ATS dan ATT. **Kedua**, plot grafik hubungan $T_g - M_e$ dari bahan gluten terigu (data Haseney, *et al.*, 1986) juga memperlihatkan 3 daerah garis patahan lurus yaitu 3 fraksi air terikat ATP, ATS dan ATT, dan setelah dianalisis datanya, dihasilkan batas 3 fraksi air terikat yaitu nilai W_p , W_s , dan W_t .

Analisis 2 sumber data penelitian tersebut menelurkan 3 pokok hasil. **Pertama**, analisis data memperkuat adanya 3 daerah patahan pada masing-masing grafik hubungan : $M_e - a_w$ (ISA), $T_g - a_w$, dan $T_g - M$. Analisis data masing-masing 3 patahan grafik hubungan tersebut menyimpulkan adanya 3 daerah fraksi air terikat sebagai ATP, ATS dan ATT. **Kedua**, analisis data lebih lanjut dapat dihasilkan nilai batas tiga fraksi air terikat : W_p , W_s , dan W_t , serta kesetaraan nilai batas aktivitas air a_p , a_s dan a_t . **Ketiga**, dari analisis 3 fraksi air terikat dari 3 macam grafik hubungan interaksi air ($M_e - a_w$, $T_g - a_w$, dan $T_g - M$) dihasilkan tiap fraksinya saling berdekatan nilainya. Hal ini menunjukkan bahwa pengukuran T_g , a_w dan M_e saling

komplementer untuk menganalisa fraksi air terikat dari interaksi air dengan bahan kering pada produk pangan.

Ilmu pengetahuan terus berkembang, perdebatan pemikiran dan pandangan ilmiah dalam suatu bidang kajian ilmu adalah wajar, namun belum tentu bertentangan, bahkan sangat bermanfaat untuk mempertajam pemikiran, merangsang penelitian lebih lanjut, dan menghasilkan penemuan atau pemikiran ilmiah baru. Perdebatan pemikiran ilmiah dapat memperkaya IPTEKS dan menjadi pendorong antusiasme bagi para ahli dalam bidangnya dan juga bagi generasi peneliti penerusnya.

DAFTAR PUSTAKA

- Adawiyah DR. 2006. Studi Hubungan Sorpsi Air, Suhu Transisi Gelas dan Mobilitas Air serta Pengaruhnya Terhadap Stabilitas pada Sistem Pangan. [Disertasi]. Program Doktor Ilmu Pangan, IPB, Bogor.
- Adawiyah DR, Soekarto ST. 2010. Pemodelan isoterms sorpsi air pada model pangan (Modelling of moisture sorption isotherm in food model). *J Teknol dan Industri Pangan* 21: 33-39.
- Adawiyah DR, Soekarto ST, Hariyadi P. 2012. Fat hidrolisis in a food model system: effect of water activity and glass transition. *J International Food Res* 19: 737-741.
- Bhandari B, Bareyrel I. 2003. Eastimation of crystalline phase present in the glucose crystal-solution mixture by water activity measurement. *Lebesm. Wiss. U-Tech* 36: 729-733.
- Carter B, Schmidt S. 2012. Developments in glass transition determination in foods using moistire sorption isotherms. *Food Chem* 132: 16933-1698.
- Cervenka L, Kubinova J, Juszcak L, Witczak M. 2012. Moisture sorption isotherms and glass transition temperature of elecampe (*Inula helenium* L.) and burdock (*Arctium lappa* L.) roots at 25 o C. *Food Sci Tech International* 18: 81-91.
- Chung HJ, Lim ST. 2003. Physical aging of glassy normal and waxy rice starches : effect of aging time on glass transition and enthalpy relaxation. *Food Hydrocolloids* 17: 855-861.
- Chung HJ, Chang HI, Lim ST. 2004. Physical aging of glassy normal and waxy rice starches : effect of crystallinity on glass transition and enthalpy relaxation. *Carbohydrate Polymers* 59: 101 – 107.
- Companion. 1964. *Chemical Bonding*. McGraw-Hill Book Coy, New York.
- Cornacchia L, Roos Y. 2012. Sugar crystallization and glass transition as destabilizing factor od protein-stabilized emulsions. *Food Biophysics* 7: 93 -101.
- Duckworth RB. 1981. Solute Mobility in Relation to Water Content and Water Activity. In : *Water Activity : Influences on Food Quality* (Ed. Rockland and Stewart. 1981). Academic Press, Inc.1981, New York.
- Fabra MJ, Marquez E, Castro D, Chiralt A. 2011. Effect of Maltodextrins in the water-content-water activity-glass transition relationships on noni (*Morinda citrifolia* L.) pulp powder. *J of Food Eng* 103: 47-51.
- Farahnaky A, Farhat IA, Mitchell JR, Hill SE. 2009. The effect of sodium chloride on the glass transition of potato and cassava starches at low moisture contents. *Food Hydrocolloids* 23: 1483-1487.
- Frascareli EC, Silva VM, Tonon RV, Hubinger MD. 2012. Determination of critical storage conditions of coffee oil microcapsules by coupling water sorption isotherms and glass transition temperature. *International J of Food Sci Tech* 47: 1044-1054.
- Goff HD. 1994. Measuring and interpreting the glass transition in frozen food and model system. *Food Res International* 27: 187–189.
- Goula AM, Kapapantsios TD, Achilias DS, Sadamopoulos KG. 2008. Water sorption isotherms and glass transition temperature of spray dried pulp. *J of Food Eng* 85: 73-83.
- Gur-Arieh C, Nelson IA, Steinberg PM. 1967. Studies on the density of water adsorbed on low protein fraction of wheat flour. *J of Food Sci* 32: 442.
- Haseney RC, Zeleznak K, Lai SC. 1986. Wheat gluten: a glassy polymer. *Cereal Chem* 63: 285–286.
- Jouppila K, Ross HY. 1994. Glass transition and crystallization of milk powder. *J Dairy Sci* 77: 1799–1807.
- Kalichevsky MT, Jaroszkiewicz ME, Ablett S, Blanshard VMJ, Lilliford JP. 1992. The glass trasion of amylopectin by DMTA and NMR. *Carbohydrate Polymers* 18: 77–88.
- Kokini JL, Cocero MA, Medeka H, de Graaf E. 1994. Review : The development of state diagram for cereal proteins. *Trend in Food Sci and Tech* 5: 281–289.
- Labuza TP. 1971. Properties of water as related to the keeping quality of foods. In : *Proceedingof the Third Intrn. Congress on Food Science and Technology, SOS 70*. Institute of Food Tech.
- Labuza TP, Nelson K, Coppersmith C. 1992. *Glass Transition Temperature of Food System*. Unpublished.
- Le Meste M, Huang TV, Panama J, Anderson G, Lentz R. 1992. Glass transition of bread. *Cereal Food World* 37: 264– 267.
- Levine H, Slade L. 1991. *Water Relationships in Foods*. Plenum Press. New York.
- Luck WAP. 1981. Structure of water in aqueous systems. In: *Water Activity : Influences on Food Quality* (Ed. Rockland and Stewart. 1981). Academic Press, Inc.1981 NY.
- Maity T, Chauhan OP, Shah A, Raju PS, Bawa AS. 2011. Quality characteristics and glass transition temperture of hydrocolloid pre-treated fraozen pre-cut carrot. *Internl J of Food Properties* 14: 17-28.
- Mathlouthi M, Benmessaoud G, Roge B. 2012. Role of water in the polymorphic transitions of small carbohydrates. *Food Chem* 132: 1630-1637.
- Morabu CI, Lee TC, Karwe MV, Kokini JL. 2002. Phase behavior of a meat-starch extrudate illustrated on the state diagram. *J of Food Sci* 67: 3026-303.
- Moraga G, Talens P, Moraga MJ, Martinez-Navarrete N. 2011. Implication of water activity and glass transition on the

- mechanical and optical properties of freeze-dried apple and banana slices. *J of Food Eng* 106: 213-219.
- Mosquera L, Moraga G, Cordoba P, Martinez-Navarrete N. 2011. Water content-water activity-glass transition temperature relationship of spray-dried borojo as related to changes in color and mechanical properties. *Food Biophysics* 6: 397- 406.
- Mrad ND, Bonazzi C, Boudhrioua N, Kechaou N, Courtois F. 2012. Influence of sugar composition on water sorption isotherms and on glass transition in apricots. *J of Food Eng* 111: 403-411.
- Neri L, Pittia P, Bertolo G, Torreggini D, Sacchetti G. 2010. Influence of water activity and molecular mobility on peroxidase activity in salt and sorbitol-maltodextrin system. *J of Food Eng* 101: 289-295.
- Neri L, Pittia P, Bertolo G, Torreggini D, Sacchetti G. 2011. Influence of water activity and system mobility on peroxidase activity in maltodextrin solution. *Food Biophysics* 6: 281-287.
- Peleg M. 1995. On the use of the WLF model in polymers and foods. *CRC Critical Reviews in Food Sci and Nutr* 32: 59 – 66.
- Perdomo AC, Sandoval AJ, Gaecia L, Loreda E, Muller AJ. 2009. Glass transition temperatures and water sorption isotherms of cassava starch. *Food Res Int* 26: 305-313.
- Rahman MS, Al-Saidi GS. 2010. Thermal relaxation of gelatin and date flesh measured by isothermal condition in Differential Scanning Calorimetry and its relation to the structural and mechanical glass transition. *International J of Food Properties* 13: 931-944.
- Roos YH M, Karel, Kokini LJ. 1996. Glass transitions in low moisture and frozen foods, effects on shelf life and quality. *Food Tech* 50: 95-108.
- Roos YH, Karel M. 1991. Applying state diagram to food processing and development. *Food Tech* 45: 66–71.
- Roos YH. 2001. Water activity and plastization. In : *Food Shelf Life Stability*. M. Eskin and D.S. Robinson (Eds.). CRC Press N.Y.
- Sablani SS, Kasapis S, Rahman MS. 2007. Evaluating water activity and glass transition concepts for food stability. *J of Food Eng* 78: 266 – 271.
- Sablani SS, Kasapis S, Rahman MS, Jabri AA, Al-Habsi N. 2004. Sorption isotherms and the state diagram for evaluating stability criteria of abalone. *Food Res Int* 37: 915-924.
- Scott WJ. 1953. Water relation of *Staph. Aureus* at 30°C. *Aust.J Biol Sci* 6: 546 – 549.
- Scott WJ. 1957. Water relation of food spoilage microorganisms. *Adv Food Res* 7: 83
- Silva VM, Kurosawa LE, Park KJ, Hubinger MD. 2012. Water sorption and glass transition temperature of spray-dried mussel meat protein hydrolysate. *Dryng Tech* 30: 175-184.
- Souza AC, Benze R, Farrao ES, Dietchfield C, Coelho AV, Tadini CC. 2012. Cassava starch biodegradable films : Influence of glycerol and clay nanoparticles content on tensile and barrier properties and glass transition temperature. *Food Sci and Tech* 46: 110-117.
- Simatos D, Blond G. 1993. Some Aspects of Glass Transition In Frozen Food System. In : *Blinshard and Lilliford, Ed.Th Glass State in Food*. Nottingham University Press, P 395–415.
- Slade L, Levine H. 1991. A Food Polimer Science Approach to Structure – Property Relationship in Aqueous Food Systems: Non-Equilibrium Behaviour of Carbohydrate-Water Systems. In : *Water Relationships in Foods*. Plenum Press. New York.
- Soekarto ST, Steinberg PM. 1978. Pengukuran air ikatan dan peranannya pada pengawetan pangan (Bound Water Determination and its Significance to Food Preservation). *Bull Perhimpunan Ahli Teknol Pangan Indonesia* 4: 4–18.
- Soekarto ST, Steinberg PM. 1981. Determination of Binding Energy for the Three Fractions of Bound Water. In : *Water Activity: Influences on Food Quality*. Ed. Rockland and Stewart. Academic Press, New York.
- Telis VRN, Martinez-Navarrete N. 2010. Application of compression test in analysis of mechanical and color changes in grape fruit juices powder as related to glass transition and water activity. *Food Sci and Tech* 43: 744-751.
- Van den Berg C, Bruin S. 1981. Water Activity and its Estimation in Food System: Theoretical aspects. In: *Water Activity: Influences on Food Quality*. Ed. Rockland and Stewart. Academic Press, New York. P 1-62.
- Zimeri JE, Kokini JL. 2002. The effect of moisture content on the crystallinity and glass transition temperature of inulin. *Carb Polim* 48: 299 – 304.