

**MEMPELAJARI PERUBAHAN KANDUNGAN POLIFENOL BIJI
KAKAO (*Theobroma cacao* L) DARI HASIL FERMENTASI
YANG DIBERI PERLAKUAN LARUTAN KAPUR**

Oleh

ADYATI PAEMBONG


G 611 07 020



**PROGRAM STUDI ILMU DAN TEKNOLOGI PANGAN
JURUSAN TEKNOLOGI PERTANIAN
FAKULTAS PERTANIAN
UNIVERSITAS HASANUDDIN
MAKASSAR
2012**

**MEMPELAJARI PERUBAHAN KANDUNGAN POLIFENOL BIJI KAKAO
(*Theobroma cacao L*) DARI HASIL FERMENTASI YANG DIBERI
PERLAKUAN LARUTAN KAPUR**

Oleh



ADYATI PAEMBONG
G 611 07 020

SKRIPSI
Sebagai Salah Satu Syarat Memperoleh Gelar
SARJANA TEKNOLOGI PERTANIAN
pada
Jurusan Teknologi Pertanian

**PROGRAM STUDI ILMU DAN TEKNOLOGI PANGAN
JURUSAN TEKNOLOGI PERTANIAN
FAKULTAS PERTANIAN
UNIVERSITAS HASANUDDIN
MAKASSAR
2012**

HALAMAN PENGESAHAN

JUDUL : MEMPELAJARI PERUBAHAN KANDUNGAN
POLIFENOL BIJI KAKAO (*Theobroma cacao L*)
DARI HASIL FERMENTASI YANG DIBERI
PERLAKUAN LARUTAN KAPUR

NAMA : ADYATI PAEMBONG

STAMBUK : G 611 07 020

PROGRAM STUDI : ILMU DAN TEKNOLOGI PANGAN

JURUSAN : TEKNOLOGI PERTANIAN

Disetujui,

1. Tim Pembimbing

Dr. Ir. Mariyati Bilang, DEA

NIP : 19540327 198302 2 001

Prof.Dr.Ir. Elly Ishak,M.Sc

NIP. 19430717 196903 2 001

Mengetahui,

2. Ketua Jurusan

3. Ketua Panitia Ujian Sarjana

Prof.Dr.Ir.Hj. Mulyati M.Tahir,MS

NIP. 19570923 198912 2 001

Prof.Dr.Ir. Elly Ishak,M.Sc

NIP. 19430717 196903 2 001

Tanggal : 2012

KATA PENGANTAR

Puji syukur kepada Tuhan Yesus Kristus oleh karena berkat dan anugerah-Nya, maka penulis dapat menyelesaikan skripsi ini dengan judul **“Mempelajari Perubahan Kandungan Polifenol Biji Kakao (*Theobroma Cacao L*) dari Hasil Fermentasi Yang Diberi Perlakuan Larutan Kapur”** yang disusun sebagai salah satu syarat penyelesaian studi dan meraih gelar sarjana pada Jurusan Teknologi Pertanian, Program Studi Ilmu dan Teknologi Pangan, Universitas Hasanuddin.

Penulis menyampaikan ucapan terima kasih dan penghargaan kepada **Dr.Ir. Mariyati Bilang, DEA** dan **Prof. Dr.Ir. Elly Ishak, M.Sc** yang dengan tulus ikhlas memberikan arahan dan petunjuk sejak dari penyusunan rencana sampai hasil penelitian dapat diwujudkan sebagai suatu karya ilmiah (skripsi) dengan maksud dan harapan agar tujuan dan manfaat penelitian dapat tercapai. Terima kasih dan penghargaan juga penulis sampaikan kepada **Prof.Dr.Ir.H.Jalil Genisa, MS** dan **Dr.Ir.Jumriah Langkong,MP** selaku penguji yang telah meluangkan waktunya guna memberikan masukan dan petunjuk menuju kesempurnaan dalam penyusunan skripsi ini.

Melalui kesempatan yang berharga ini, penulis juga mengucapkan terima kasih kepada :

1. Dekan Fakultas Pertanian dan para Pembantu Dekan, Karyawan dan Staf dalam lingkup Fakultas Pertanian atas segala bantuan yang bersifat akademis dan administratif.

2. Ketua jurusan beserta seluruh dosen dan staf Teknologi Pertanian yang telah membimbing dan memberikan pengetahuan kepada penulis selama penulis menempuh pendidikan.
3. Ketua panitia seminar dan ujian sarjana Prof.Dr.Ir. Elly Ishak, M.Sc atas waktunya dalam penyelesaian berkas-berkas ujian sarjana.
4. Ibu Hj.A.Nurhayati selaku laboran yang membantu penulis selama ini dalam penelitiannya.
5. Kawan-kawan Orator 07 dan keluarga besar tekpert unhas dan untuk kawan seperjuanganku Andi Nayla Oktavia, Nur Asma, Haryati, Maya Pongmasak, Amarilia Harsanti yang banyak membantu penulis, memberikan semangat dan doa yang tulus sampai penyusunan skripsi ini selesai. terima kasih kawan buat setiap senyum, canda tawa, suka dan duka yang telah kita alami.

Penulis menyadari bahwa skripsi ini tidak lepas dari kekurangan karena keterbatasan penulis. oleh karena itu, penulis mengharapkan saran dan kritik untuk penyempurnaan skripsi ini.

Semoga skripsi ini dapat memberikan manfaat bagi penulis dan bagi kita semua. Amin .

Makassar, 2012

Penulis

RIWAYAT HIDUP PENULIS



ADYATI PAEMBONG, lahir di Toraja tepatnya pada Tanggal 6 Agustus 1989, merupakan anak pertama dari dua bersaudara. Penulis dilahirkan dari pasangan D.D.Paembong S.pd dan Dina Siang, S.pd. Pendidikan formal yang pernah dijalani adalah :

1. Sekolah Dasar Negeri 121 Tongko, Tana Toraja (Tahun 1995-2001).
2. Sekolah Lanjutan Tingkat Pertama Negeri 2 Sangalla', Tana Toraja (Tahun 2001-2004).
3. Sekolah Menengah Atas Negeri 1 Makale, Tana Toraja (Tahun 2004-2007).
4. Pada Tahun 2007 penulis diterima di Perguruan Tinggi Negeri Universitas Hasanuddin Program Strata Satu (S1) dan tercatat sebagai mahasiswa Program Studi Ilmu dan Teknologi Pangan Jurusan Teknologi Pertanian Fakultas Pertanian Universitas Hasanuddin Makassar.

Selama menempuh pendidikan di Universitas Hasanuddin, penulis pernah ikut pada kegiatan diantaranya Orientasi Pengembangan Pola Pikir Mahasiswa (OP3M), Orientasi Pengembangan Kemampuan Lapangan (OPKL), Pelatihan Komputer, Pelatihan Internet (Planet 05). Penulis juga mengikuti KKN profesi di Desa Lonrong, Kecamatan Eremerasa, Kabupaten Bantaeng, penulis juga aktif mengikuti kegiatan seminar-seminar baik ditingkat Jurusan, Regional, Universitas dan tingkat Nasional.

ADYATI PAEMBONG (G61107020). Mempelajari Perubahan Kandungan Polifenol Biji Kakao (*Theobroma Cacao L*) dari Hasil Fermentasi yang diberi Perlakuan Larutan Kapur. **Dibawah Bimbingan Mariyati Bilang and Elly Ishak.**

RINGKASAN

Indonesia merupakan negara yang kaya akan hasil bumi. Salah satu komoditas hasil perkebunan yang besar di Indonesia adalah kakao. Sekitar 28,26% produksi kakao nasional dihasilkan dari Sulawesi Selatan. Biji kakao mengandung polifenol yaitu senyawa yang penting bagi kesehatan karena dapat bertindak sebagai antioksidan. Kandungan polifenol pada biji kakao dipengaruhi oleh proses pengolahan pasca panen, khususnya fermentasi. Proses fermentasi menyebabkan terjadinya peningkatan keasaman biji kakao. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk menganalisa perubahan kandungan polifenol pada biji kakao oleh perlakuan pencelupan dalam larutan basa (kapur sirih) untuk menaikkan pH biji. Perlakuan dalam penelitian ini adalah biji kakao tanpa pencelupan dalam larutan basa (B0), biji yang dicelup di hari kedua (B2), dan pencelupan di hari keenam (B6) dari enam hari waktu fermentasi. Parameter lain yang diteliti antara lain : kadar air, total asam, kadar lemak, asam lemak bebas, dan pH. Hasil penelitian memperlihatkan kandungan polifenol pada perlakuan pencelupan hari ke-2 (B2) berbeda nyata dengan perlakuan tanpa pencelupan (B0) dan pencelupan hari ke-6 (B6) dari 6 hari fermentasi. Secara umum, kadar lemak, kadar asam lemak bebas, total asam, dan pH dipengaruhi oleh kadar air biji kakao pada akhir fermentasi.

kata kunci : biji kakao fermentasi, polifenol, pencelupan, air kapur

ADYATI PAEMBONG G61107020). Study Of Polyfenol Changes In Cocoa Bean Fermented Which Treated By Lime Solution. Supervised By Mariyati Bilang and Elly Ishak.

ABSTRACT

Indonesia is a country which is rich in agricultural products. One of the major commodity crops, in Indonesia is cocoa. Approximately 28,26% of the national cocoa production resulted from South Sulawesi. Cocoa beans contain polyphenols, these compounds are important in cocoa beans for health because it can act as an antioxidant. The content of polyphenols in cocoa beans is influenced by post-harvest treatment process, especially fermentation. The fermentation process causes an increase in the acidity of the cocoa beans. The aim of this study was to analyze the changes of polyphenols content in cocoa beans by immersion in a lime solution in order to raise the pH value. There were three treatments in this study. Firstly, the cocoa bean was not immersed in lime solution. Secondly, the beans were immersed after two days then were fermented up to sixth days. Lastly, the beans were immersed after six days of fermentation then immersed in lime solution. Other parameters included: water content, total acid, lipid, free fatty acids, and pH. The results showed that content of polyphenols in the treatment of second day immersion (B2) significantly different from treatment without immersion (B0) and immersion of the beans day six (B6) of six days fermentation. In general the levels of fat, free fatty acid levels, total acid, and pH were influenced by moisture content of cocoa beans at the end of fermentation.

Key words: cacao bean fermentation, polyfenol, immersion, lime solution,

DAFTAR ISI

	Halaman
DAFTAR TABEL	xi
DAFTAR GAMBAR	xii
DAFTAR LAMPIRAN	xiii
I. PENDAHULUAN	
A. Latar Belakang.....	1
B. Rumusan Masalah	3
C. Tujuan dan Kegunaan Penelitian.....	4
II. TINJAUAN PUSTAKA	
A. Kakao (<i>Theobroma cacao</i> L.).....	5
B. Lemak Kakao	9
C. Fermentasi Kakao.....	12
D. Kapur	16
III. METODE PENELITIAN	
A. Waktu dan Tempat.....	17
B. Alat dan Bahan	17
C. Prosedur Penelitian.....	17
a. Penelitian Pendahuluan.....	17
b. Penelitian Utama	18
c. Prosedur kerja	18
D. Perlakuan Penelitian	19
E. Parameter Pengamatan	20

a. Analisa Total Fenol	21
b. Analisa Asam Lemak Bebas	21
F. Pengolahan Data	22
IV. HASIL DAN PEMBAHASAN	
A. pH biji kakao	26
B. Kadar Polifenol	28
C. Kadar Lemak	29
D. Asam Lemak Bebas	30
E. Kadar Air	31
F. Total Asam	32
V. KESIMPULAN DAN SARAN	
A. Kesimpulan	34
B. Saran	34
DAFTAR PUSTAKA	34
LAMPIRAN	35-37

DAFTAR TABEL

NO	JUDUL	HALAMAN
1.	Komposisi Pulp Biji Kakao	6
2.	Standar Nasional Kakao (SNI)	7
3.	Hasil Pengukuran Parameter Biji Kakao Fermentasi	40

DAFTAR GAMBAR

NO	JUDUL	HALAMAN
1.	Pengaruh antara pencelupan larutan kapur dengan pH biji kakao yang dihasilkan	26
2.	Pengaruh antara pencelupan larutan kapur dengan Polifenol biji kakao yang dihasilkan	28
3.	Pengaruh antara pencelupan larutan kapur dengan Kadar lemak yang dihasilkan	29
4.	Pengaruh antara pencelupan larutan kapur dengan asam lemak bebas yang dihasilkan	30
5.	Pengaruh antara pencelupan larutan kapur dengan Kadar air yang dihasilkan... ..	31
6.	Pengaruh antara pencelupan larutan kapur dengan total asam yang dihasilkan	32

DAFTAR LAMPIRAN

NO	JUDUL	HALAMAN
1.	Perhitungan Persamaan Regresi	36
2.	Hasil Analisa Kadar Polifenol Biji Kakao dengan perlakuan Pencelupan air kapur jenuh	37
3.	Hasil Analisa Asam Lemak Bebas Biji Kakao dengan perlakuan Pencelupan Air Kapur Jenuh	38
4.	Hasil Pengukuran Parameter Biji kakao setelah 6 hari fermentasi	40

I. PENDAHULUAN

A. Latar Belakang

Indonesia merupakan negara yang kaya akan hasil bumi. Salah satu komoditas hasil perkebunan yang besar di Indonesia adalah kakao. Sekitar 28,26% produksi kakao nasional dihasilkan dari Sulawesi Selatan. Produksi kakao di Sulawesi Selatan memberikan sumbangsih yang cukup besar pada produksi kakao nasional, sebab lahan Sulawesi Selatan yang mendukung untuk pertumbuhan tanaman kakao ini. Namun produksi kakao yang besar di Sulawesi Selatan, tidak diimbangi dengan mutu kakao yang baik pula. (Anonim, 2010a).

Salah satu faktor yang mempengaruhi mutu kakao adalah penanganan pasca panen yang kurang tepat seperti proses fermentasi. Sedangkan proses fermentasi adalah titik berat pengolahan biji kakao. Pada proses ini akan terjadi pembentukan cita rasa khas kakao, pengurangan rasa pahit dan sepat, dan perbaikan kenampakan fisik kakao. Di samping proses fermentasi menentukan mutu biji kakao, fermentasi juga mempermudah penghancuran lapisan pulp yang melengket pada biji (Susanto, 1994). Biji kakao di samping mengandung lemak, karbohidrat, protein juga mengandung senyawa polifenol yaitu senyawa yang sangat sepat, yang terdiri dari antosianin dan leukoantosianin, katekin dan polifenol kompleks. Selama proses fermentasi polifenol teroksidasi oleh polifenol oksidase membentuk quinon dan diquinon. Selama fermentasi biji kakao juga mengalami perubahan. Perubahan ini dibantu oleh aktivitas enzim, enzim yang dapat

menghidrolisis : Polifenol menjadi antosianin, protein pada biji menjadi asam amino dan polipeptida lainnya, ada pula perubahan gula menjadi alkohol. Alkohol akan dikonversi selanjutnya menjadi asam organik, selain itu akan terbentuk kompleks flavonoid yang mengakibatkan warna coklat pada biji kakao, sedangkan antosianin sebagai hasil hidrolisis polifenol dapat mengubah warna biji menjadi ungu. Warna coklat pada biji kakao adalah hasil reaksi antara quinon dari turunan senyawa polifenol yang bereaksi dengan enzim polyphenoloxidase (ppo) dan asam-asam amino bebas (hasil aktivitas hidrolisa protein oleh enzim protease yang terdapat pada biji kakao (Biehl, 1984; Voigt, *et al.*, 1994)). Pada proses fermentasi ini terjadi sejumlah reaksi yang dapat membentuk prekursor aroma dan warna. Hubungan antara pembentukan prekursor aroma kakao, proteolisis protein, derajat pengasaman dan lama fermentasi berpengaruh meningkatkan kualitas kakao.

Selama beberapa tahun terakhir, antioksidan dipromosikan mempunyai sifat yang baik pada kakao dan produk yang dihubungkan dengan kakao. Beberapa senyawa antioksidan pada biji kakao adalah polifenol. Polifenol secara umum terdistribusi pada tanaman atau makanan yang adalah juga antioksidan aktif polifenol. Flavonols dan procyanidins telah diidentifikasi sebagai antioksidan aktif dari kakao dan "dark cocoa". Demikian pula berbagai monomer epikatekin, catechin, galocatechin yang terdapat di dalam kakao menunjukkan aktivitas antioksidan yang kuat (Lee, Kim, Lee, & Lee, 2003). Sedangkan turunan lain dari polifenol seperti flavonoids dan antosianidin belum sepenuhnya diidentifikasi. Sifat antioksidan dari polifenol sederhana telah

banyak dipelajari dengan cara uji in vitro DPPH (Lee, Kim, Lee, & Lee, 2003; Othman, Ismail, Abdul Ghani, & Adenan, 2007). Dan demikian pula beberapa studi antioksidan dari flavonols dan procyanidins kakao menggunakan metode in vitro seluler (Kenny et al., 2004; Zhu et al., 2005). Telah dipelajari pula pengaruh bioaktivitas polyfenolic kakao terhadap tumor jinak. Baru-baru ini aktivitas methanol fenolic dari ekstrak kakao dapat melindungi sel hati dari pencegahan sel kanker apoptosis (misalnya sel kanker pada kandung) yang disebabkan oleh celecoxib (suatu zat anti inflammatory kanker, melalui mekanisme autophagic), (Arlorio et al., 2006). Demikian pula aksi positif dari antioksidan dari ekstrak kakao memperlihatkan efek perlindungan sel terhadap kekurangan O₂ (modulated hyschemia) (Arlorio et al., 2005).

Berdasarkan uraian di atas, maka diperlukan suatu penelitian untuk mengurangi keasaman yang terbentuk dalam biji kakao selama proses fermentasi dengan pencelupan dalam larutan kapur dan perubahan kandungan polifenol pada biji kakao selama fermentasi.

B. Rumusan Masalah

Selama proses fermentasi diketahui bahwa akan terjadi perubahan keasaman atau pH biji kakao yang disebabkan oleh penetrasi hasil perombakan pulp biji kakao. pH biji yang terlalu rendah akan memberi efek terganggunya biosintesa aroma yang melibatkan enzim-enzim yang berperan dalam perombakan asam-asam amino. Selama proses fermentasi diketahui juga terjadi perubahan kandungan polifenol pada biji

seiring dengan meningkatnya aroma biji kakao. Untuk itu bagaimanakah pengaruh perubahan kandungan polifenol biji kakao dari hasil fermentasi yang diberi perlakuan larutan kapur ?

C. Tujuan dan Kegunaan Penelitian

Tujuan yang ingin dicapai pada penelitian ini adalah :

1. Untuk mengurangi keasaman yang terbentuk dalam biji kakao selama proses fermentasi dengan pencelupan secara berkala : setelah hari pertama fermentasi kemudian setelah dua hari fermentasi dan seterusnya sampai hari ke enam.
2. Untuk menganalisa perubahan kandungan polifenol biji kakao akibat atau pengaruh dari perlakuan pencelupan dalam larutan kapur.

Kegunaan dari penelitian ini adalah untuk menganalisa kadar polifenol pada fermentasi biji kakao yang dihasilkan dari perendaman larutan kapur serta dapat memberikan informasi pada masyarakat tentang bagaimana mengurangi keasaman pada fermentasi biji kakao dan menganalisa kandungan polifenol pada biji kakao yang dihasilkan dari pencelupan larutan kapur .

II. TINJAUAN PUSTAKA

A. Kakao (*Theobroma cacao L*)

Kakao secara umum adalah tumbuhan menyerbuk silang dan memiliki sistem inkompatibilitas-sendiri. Walaupun demikian, beberapa varietas kakao mampu melakukan penyerbukan sendiri dan menghasilkan jenis komoditi dengan nilai jual yang lebih tinggi. Buah tumbuh dari bunga yang diserbuki. Ukuran buah jauh lebih besar dari bunganya, dan berbentuk bulat hingga memanjang. Buah terdiri dari 5 daun buah dan memiliki ruang dan di dalamnya terdapat biji. Warna buah berubah-ubah. Sewaktu muda berwarna hijau hingga ungu. Apabila masak kulit luar buah biasanya berwarna kuning. Biji terangkai pada plasenta yang tumbuh dari pangkal buah, di bagian dalam. Biji dilindungi oleh salut biji (aril) lunak berwarna putih. Dalam istilah pertanian disebut *pulp*. Endospermia biji mengandung lemak dengan kadar yang cukup tinggi. Dalam pengolahan pascapanen, pulp difermentasi selama tiga hari lalu biji dikeringkan di bawah sinar matahari. Klasifikasi kakao menurut Anonim (2010a) adalah sebagai berikut :

Kerajaan : Plantae

Divisi : Magnoliophyta

Kelas : Magnoliopsida

Ordo : Malvales

Famili : Malvaceae (Sterculiaceae)

Genus : *Theobroma*

Spesies : *Theobroma cacao*

Buah kakao dipetik atau dipanen setelah masak optimal. Setelah 143 hari buah mengalami proses pemasakan, dan masak optimal setelah berumur 170 hari, ditandai dengan perubahan warna kulit buah kakao sesuai dengan varietasnya. Buah kakao yang masak berisi sekitar 30-40 biji yang terbungkus oleh lapisan lender (pulp). Berat biji kakao yang diperoleh dipengaruhi oleh curah hujan selama periode pemasakan buah. Pulp merupakan senyawa yang sebagian besar terdiri atas air. Komposisi pulp menurut Haryadi (1993) seperti disajikan pada di bawah ini :

Tabel 1. Komposisi Pulp Biji Kakao

Komponen	Kandungan Rata-Rata (%)
Air	80-90
Albuminoid, Astringents dsb	0,5-0,7
Glukosa	8-13
Sukrosa	0,4-1,0
Pati	-
Asam non-volatil	0,2-0,4
Besi oksida	0,03
Garam-garam	0,4-0,45
Asam-asam menguap	-
Alkohol	-

Sumber : Haryadi (1993).

Standar nasional untuk biji kakao Indonesia menurut Anonim (2010b), adalah sebagai berikut :

Tabel 02. Standar Nasional Indonesia (SNI) Biji Kakao

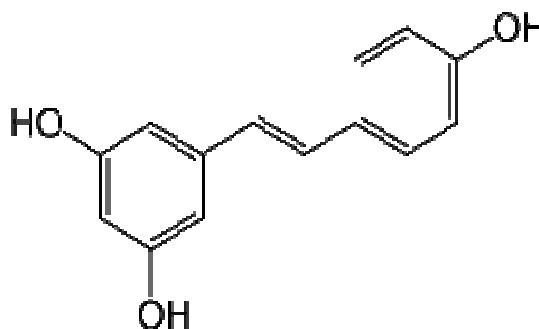
(SNI 01 – 2323 – 2000) No.	Karakteristik	Mutu I	Mutu II	Sub Standar
1.	Jumlah biji/100 gr	**	**	**
2.	Kadar air, %(b/b) maks	7,5	7,5	>7,5
3.	Berjamur, %(b/b) maks	3	4	> 4
4.	Tak Terfermentasi %(b/b) maks	3	8	> 8
5.	Berserangga, hampa, berkecambah, %(b/b) maks	3	6	> 6
6.	Biji pecah, % (b/b) maks	3	3	3
7.	Benda asing % (b/b) maks	0	0	0
8.	Kemasan kg, netto/karung	62,5	62,5	62,5

Sumber: Anonim (2010b).

Kakao merupakan salah satu bahan baku yang dapat digunakan dalam bidang pangan. Wood, G.A.R.(1975), kakao dibagi tiga kelompok besar, yaitu criollo, forastero, Kadar lemak dalam biji criollo lebih rendah daripada forastero tetapi ukuran bijinya besar, bulat, dan memberikan citarasa khas yang baik. Lama fermentasi bijinya lebih singkat daripada tipe forastero Menurut (Djarmiko dan Wahyudi (1986), biji kakao sangat

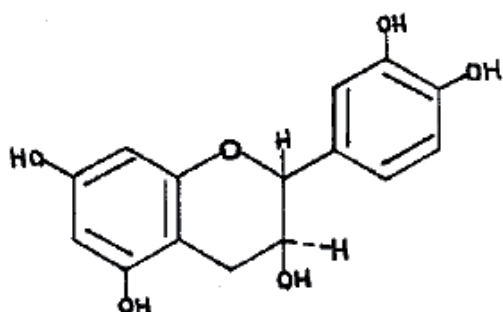
diperlukan dalam berbagai macam industri karena sifatnya yang khas, yaitu : (1) biji kakao mengandung lemak yang cukup tinggi (55 %), dimana lemaknya mempunyai sifat yang unik yaitu membeku pada suhu kamar, akan tetapi mencair pada suhu tubuh, (2) bagian padatan biji kakao mengandung komponen flavor dan pewarna yang sangat dibutuhkan dalam industri makanan. Biji kakao mengandung polifenol, yaitu senyawa yang sangat sepat, yang terdiri dari antosianin dan leukoantosianin 3%, katekin 3%, dan polifenol kompleks. Selama proses fermentasi, polifenol teroksidasi oleh polifenol oksidase membentuk quinon dan diquinon. Katekin dan epikatekin selama proses fermentasi, keduanya menghasilkan warna coklat yang khas (Susanto, 1994).

Kakao merupakan salah satu jenis pangan yang mengandung senyawa polifenol, yang dapat bertindak sebagai antioksidan yang bermanfaat bagi kesehatan manusia. Kandungan total polifenol pada kakao lebih tinggi dibandingkan dari anggur, teh hitam, teh hijau. Kelompok senyawa polifenol yang banyak terdapat pada kakao adalah flavonoid golongan flavanol. Flavanol umumnya terdapat dalam bentuk senyawa tunggal seperti katekin dan epikatekin dan juga berbentuk senyawa oligomer seperti prosianidin.

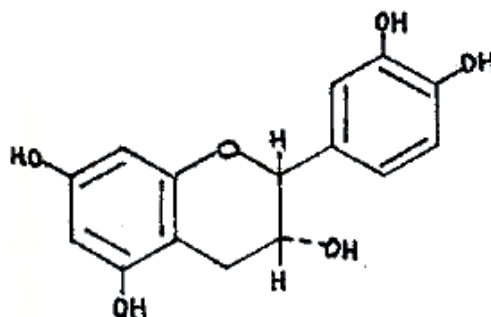


Struktur Polifenol

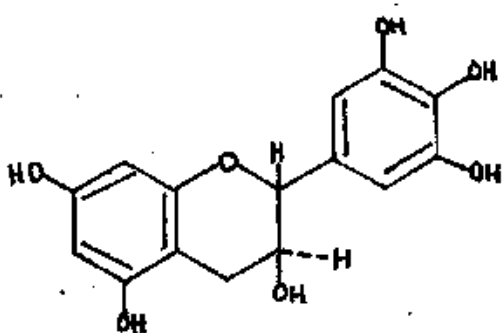
Struktur kimia polifenol yang penting pada kakao :



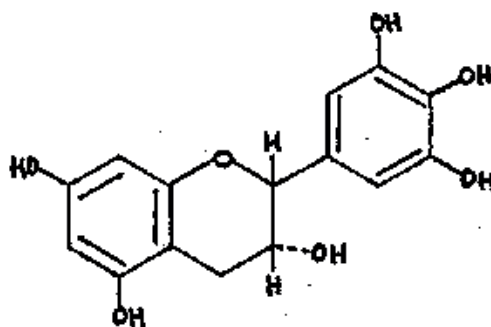
(+) – Katekin



(-) – Epikatekin



(+) – Gallokatekin



(-) – Epigallokatekin

B. Lemak Kakao

Sifat kimia dan fisik lemak kakao secara interinsik ditentukan oleh komposisi trigliserida (*Triglycerides*, TAG) dan asam lemak yang menyusunnya. Kelompok asam lemak tidak jenuh pada TAG, lemak kakao didominasi oleh asam oleat sebanyak 83%, dalam bentuk palmitat-oleat-palmitan (POP), palmitat-oleat-stearat (POS), dan stearat-oleat-stearat (SOS) yang menyumbang sebanyak 7—80% dari total TAG. TAG

did an TAG tri tidak jenuh menyusun lemak kakao sebanyak 14-23%, sedangkan TAG tri jenuh (*triunsaturated*) menyusun sebanyak 2-3% (Wahyudi *dkk*, 2008).

Secara umum, asam lemak pada minyak atau lemak nabati terikat pada gugus gliserol dan membentuk triasilgliserol atau trigliserida. Lemak kakao yang baik mengandung sekitar 98% trigliserida, kurang 1,75% asam lemak bebas, 0,3-0,5% digliserida, 0,1% monogliserida, 0,2% sterol, 0,05-0,13% fosfolipid dan sejumlah kecil tocoopherol. Susunan simetrik trigliserida pada lemak kakao memegang peran dalam menentukan sifat khas lemak kakao seperti karakteristik pencairan dan kristalisasinya. Asam lemak pada lemak kakao terikat pada gugus gliserol dengan susunan seperti berikut palmitat-oleat- stearat (POS) 36-42% stearat-oleat-stearat (SOS) 23-29% palmitat-oleat-palmitat (POP) 13-19% Kandungan asam stearat dan asam palmitat yang demikian tinggi pada lemak kakao diharapkan akan memberikan kontribusi pada karakteristik pencairan dan kristalisasi sehingga memberikan pencairan yang cepat pada suhu tubuh saat dikonsumsi (Minifie, 1999).

Lemak merupakan komponen termahal dari biji kakao sehingga nilai ini dipakai oleh konsumen sebagai salah satu tolok ukur penentuan harga. Selain oleh bahan tanam dan musim, kandungan lemak dipengaruhi oleh perlakuan pengolahan, jenis bahan tanaman dan faktor musim. Biji kakao yang berasal dari pembuahan musim hujan umumnya mempunyai kadar lemak lebih tinggi. Sedang, karakter fisik biji kakao pasca pengolahan, seperti kadar air, tingkat fermentasi dan kadar kulit, berpengaruh pada rendemen lemak biji kakao. Kisaran kadar lemak biji

kakao Indonesia adalah antara 49% - 52%. Lemak kakao adalah trigliserida yang merupakan senyawa gliserol dan tiga asam lemak. Lebih dari 70% dari gliserida terdiri dari tiga senyawa tidak jenuh tunggal yaitu oleodipalmitin (POP), oleodistearin (SOS) dan oleopalmistearin (POS).

Lemak kakao berwarna kuning tipis, berbentuk padat dan menunjukkan retakan nyata pada suhu dibawah 20⁰C. Titik leleh yang sangat tajam adalah pada suhu 35⁰C dengan peleburan atau pelunakan pada suhu sekitar 30⁰C – 32⁰C. Lemak kakao terdiri atas sejumlah gliserida dari asam-asam lemak lemak stearat, palmitat dan oleat serta sedikit linoleat. Lemak kakao mempunyai sifat berharga, yaitu volumenya mengerut pada saat pemadatan yang memungkinkan pencetakan blok-blok coklat menjadi lebih menarik.

Lemak merupakan komponen termahal dari biji kakao, selain oleh bahan tanah dan musim kandungan lemak dipengaruhi oleh perlakuan pengolahan, jenis bahan tanaman dan faktor musim. Biji kakao yang berasal dari pembuahan musim hujan umumnya mempunyai kadar lemak tinggi. Sedangkan karakter fisik biji kakao pasca pengolahan seperti kadar air tingkat fermentasi dan kadar kulit berpengaruh pada rendemen lemak biji kakao. Kisaran lemak biji kakao Indonesia adalah antara 49%-52% (Mulato, 2005).

Keberadaan asam lemak bebas di dalam lemak kakao harus dihindari karena hal itu merupakan salah satu indikator kerusakan mutu. Asam lemak bebas umumnya muncul jika biji kakao kering disimpan di gudang yang kurang bersih dan lembab. Kadar asam lemak bebas seharusnya kurang dari 1%. Biji kakao dianggap sudah mulai mengalami

kerusakan pada kadar asam lemak bebas di atas 1,3 %. Oleh karena Codex Alimentarius menetapkan toleransi kandungan asam lemak bebas di dalam biji kakao dengan batas maksimum 1,75 % (Anonim, 2009a). Menurut Yusianto dkk., (1997) serta Sulistyowati & Soenaryo (1988), kadar lemak biji kakao tanpa fermentasi lebih rendah 0,07-5,69% daripada yang difermentasi tergantung pada waktu fermentasinya. Fermentasi dapat menurunkan kadar bahan bukan lemak biji, sehingga secara relatif kadar lemak meningkat. Trigliserida merupakan senyawa hasil kondensasi satu molekul gliserol dengan tiga molekul asam lemak. Kandungan gliserida minyak mempunyai rantai pendek, sedangkan lemak mempunyai rantai panjang.

C. Fermentasi Kakao

Proses fermentasi merupakan hal yang penting pada pengolahan pasca panen dari biji kakao, karena proses fermentasi dapat memperbaiki mutu dari kakao. Proses fermentasi juga diperlukan untuk menghasilkan biji kakao yang memiliki prekursor warna aroma dan rasa sehingga dapat dijadikan sebagai bahan baku dalam bidang pengolahan pangan. Hansen (1998), fermentasi biji kakao akan menghasilkan prekursor cita rasa, mencokelat-hitamkan warna biji, mengurangi rasa-rasa pahit, asam, manis dan aroma bunga, meningkatkan aroma kakao (cokelat) dan kacang (nutty), dan mengeraskan kulit biji menjadi seperti tempurung. Biji yang tidak difermentasi tidak akan memiliki senyawa prekursor tersebut sehingga cita rasa dan mutu biji sangat rendah.

Proses fermentasi adalah penentu dari pengolahan biji kakao. Salah satu tolok ukur tidak sempurnanya fermentasi adalah dihasilkannya biji *slaty*. Yaitu biji yang memiliki tekstur seperti keju: pada kakao lindak warna ungu masih dominan dan tidak menghasilkan citarasa khas kakao. Biji kakao yang tidak difermentasi warnanya lebih pucat bila dibanding dengan yang terfermentasi sempurna, adapula yang mengalami fermentasi warnanya keunguan, sedangkan yang mengalami fermentasi sempurna warnanya coklat dan bukan ungu (Susanto, 1994).

Cita rasa khas kakao dibentuk oleh senyawa-senyawa kimia penyusunnya baik senyawa pembentuk aroma maupun senyawa penentu rasa. Pembentukan cita rasa ini didahului oleh pembentukan senyawa prekursor (calon) cita rasa selama fermentasi untuk selanjutnya dikembangkan menjadi cita rasa yang sebenarnya waktu penyangraian. Senyawa prekursor aroma diantaranya asam amino dan gula reduksi. Kedua senyawa tersebut terbentuk dari hidrolisis protein dan sukrosa yang terdapat dalam keping biji. Senyawa prekursor ini akan berkembang menjadi senyawa aroma melalui reaksi degradasi “stecker” pada proses pencoklatan non enzimatis (reaksi Maillard) waktu penyangraian (Putra, 1997).

Fermentasi merupakan tahapan pengolahan yang sangat vital untuk menjamin dihasilkannya cita rasa coklat yang baik. Fermentasi juga sangat berperan dalam perkembangan aroma dan rasa serta pengurangan rasa sepat dan pahit. Praktik fermentasi yang salah menyebabkan kerusakan cita rasa yang tidak dapat diperbaiki melalui modifikasi pengolahan selanjutnya. Biji kakao tanpa fermentasi sama

sekali tidak menghasilkan aroma khas cokelat dan memiliki rasa sepat dan pahit yang biasanya berlebihan (Wahyudi, *dkk*, 2008).

Fermentasi merupakan proses produksi suatu produk dengan mikroba sebagai organisme pemroses. Fermentasi biji kakao merupakan fermentasi tradisional yang melibatkan mikroorganisme indigen dan aktivitas enzim endogen. Fermentasi biji kakao tidak memerlukan penambahan kultur starter (biang), karena *pulp*/daging kakao yang mengandung banyak glukosa, fruktosa, sukrosa dan asam sitrat sudah dapat mengundang terbentuknya pertumbuhan mikroorganisme sehingga terjadi fermentasi.

Fermentasi kakao yang telah selesai biasanya ditandai atau dapat diketahui, antara lain ialah pulp mudah dibersihkan dari kulit biji, kulit biji berwarna coklat, dan bau asam cuka yang sangat jelas. Biji-biji kakao yang belum cukup mengalami fermentasi warna pulpnya putih, kulit biji belum berwarna coklat dan baunya masih berbau alkohol. Fermentasi berfungsi memberikan warna dan aroma yang lebih bagus jika dibandingkan kakao yang tanpa fermentasi (Bahri, 2002).

Selama fermentasi, di dalam biji kakao akan terjadi penguraian senyawa polifenol, protein dan gula oleh adanya enzim yang akan menghasilkan senyawa calon aroma, perbaikan cita rasa dan perubahan warna. Selama fermentasi derajat keasaman (pH) mula-mula menurun sampai hari ketiga, stabil pada hari kelima dan meningkat dengan cepat atau meningkat sedikit demi sedikit sejak hari ketiga hingga hari kelima. Kadar polifenol mengalami penurunan, karena terjadinya difusi senyawa polifenol keluar dari keping biji. Komponen pembentuk polifenol adalah

antosianin, epikatekin dan katekin. Selama fermentasi antosianin dihidrolisa oleh enzim menjadi gula dan sianidin. Total asam mula-mula rendah, kemudian meningkat sampai hari kedua dan mengalami penurunan lagi. Gula pereduksi (glukosa dan fruktosa) mula-mula rendah dan cenderung meningkat sampai akhir fermentasi (Atmawijaya, 1993).

Polifenol merupakan salah satu senyawa antioksidan yang berasal dari golongan flavonoid yang sangat bermanfaat bagi kesehatan. Komponen-komponen fenolik banyak terdapat pada pangan nabati atau sayuran dan buah-buahan. Senyawa tersebut mempengaruhi kualitas gizi pangan segar dan olahan. Selain itu senyawa fenol dapat berfungsi sebagai antioksidan primer karena mampu menghentikan reaksi rantai radikal bebas pada oksidasi lipid (Kocher dan Rossell, 1990).

Polifenol adalah senyawa yang terdiri dari 2 gugus yaitu flavanoid dan turunan asam sinamat. Flavanoid adalah senyawa polyphenol yang banyak terdapat pada buah, sayuran, teh, anggur merah dan coklat. Biji kakao banyak mengandung senyawa polyphenol, terutama pada biji kakao yang tidak difermentasi yaitu sekitar (2-18%). Polyphenol berfungsi sebagai antioksidan dan bermanfaat untuk kesehatan manusia, seperti mencegah kanker, jantung dan penyakit-penyakit lainnya (Misnawi *et al.*, 2002).

Kakao mengandung senyawa flavonoid golongan flavanol, yang memberikan efek yang menguntungkan bagi tubuh. Selain itu juga bisa mengurangi resiko mortalitas dan morbiditas kardiovaskuler, kanker dan osteoporosis dan bisa mencegah penyakit neurodegenerative serta diabetes mellitus. Mengonsumsi flavonoid dan prosianidin secara teratur

dapat meningkatkan konsentrasi epikatekin dan katekin di dalam plasma tetapi tidak menyebabkan oksidasi dan juga dapat mengurangi agregasi dan aktivitas platelet penyebab peradangan. Proisianidin kakao bermanfaat dalam modulasi respon imun dan inflamasi pada mamalia. Selain itu proisianidin kakao dari kakao cair ataupun kering terdapat dalam makanan, suplemen dan obat-obatan untuk modulasi produk gen sitokin dan kadar protein dan memberikan efek menguntungkan pada penderita penyakit asma, peradangan akibat virus atau resiko peradangan virus (Anonim,2010a).

D. Kapur

Kapur adalah senyawa kimia dengan rumus kimia Ca(OH)_2 . Kalsium hidroksida dapat berupa kristal tak berwarna atau bubuk putih. Kalsium hidroksida dihasilkan melalui reaksi kalsium oksida (CaO) dengan air. Senyawa ini juga dapat dihasilkan dalam bentuk endapan melalui pencampuran larutan kalsium klorida (CaCl_2) dengan larutan natrium hidroksida (NaOH). Kapur tersebut memiliki sifat basa kuat (Anonim, 2011b).

Kapur berasal dari kulit kerang laut atau cangkang dari kerang yang telah dibakar. Kapur sirih biasa ditemukan berwarna putih baik dalam bentuk kering atau basah. Saat kering kapur sirih berumus molekul CaO , sedangkan saat basah/larutan berumus molekul Ca(OH)_2 (Bayani, 2009). Kapur sirih (Ca(OH)_2) yang dilarutkan dalam air akan terionisasi membentuk ion OH^- yang bersifat basa dan dapat menetralkan suasana asam (Ismadi, 1993).