

## PERUBAHAN SUHU, KADAR AIR, WARNA, KADAR POLIFENOL DAN AKTIVITAS ANTIOKSIDATIF KAKAO SELAMA PENYANGRAIAN DENGAN ENERGI GELOMBANG MIKRO

Changes in temperature, moisture content, colour, polyphenol content and antioxidative activity of cocoa during microwave roasting

Supriyanto<sup>1</sup>, Haryadi<sup>1</sup>, Budi Rahardjo<sup>2</sup>, Djagal Wiseso Marseno<sup>1</sup>

### ABSTRAK

*Pada penyangraian biji kakao cara konvensional proses pemanasan berlangsung lambat, sehingga tidak efisien dan senyawa dalam biji kakao banyak mengalami perubahan terutama kandungan polifenol dan aktivitas antioksidatifnya. Penelitian ini bertujuan untuk menentukan pengaruh penyangraian keping biji kakao menggunakan energi gelombang mikro (EGM) terhadap perubahan suhu, kadar air, warna, kandungan polifenol dan aktivitas antioksidatif produk yang dihasilkan, dibandingkan dengan penyangraian konvensional. Hancuran keping biji kakao lolos ayakan 20 mesh sebanyak 50 g, ditempatkan dalam mangkok gelas, dipanaskan dalam oven EGM 900 watt, 2450 MHz selama 2 sampai dengan 12 menit pada power 20%. Penyangraian konvensional dilakukan menggunakan oven listrik pada suhu 140 °C selama 20 sampai dengan 140 menit. Hasil penelitian menunjukkan bahwa penyangraian dengan EGM menghasilkan kenaikan suhu 10 kali lebih besar, penurunan kadar air dan kandungan polifenol masing-masing 11 dan 13 kali lebih besar, dibandingkan dengan penyangraian konvensional. Penyangraian menggunakan EGM lebih cocok untuk penyangraian tingkat berat dengan produk yang berwarna coklat kehitaman. Pola perubahan aktivitas penghambatan oksidasi asam linoleat selama penyangraian menggunakan EGM adalah serupa dengan pola perubahan pada penyangraian konvensional, dengan nilai antara 85-90%. Selama penyangraian kandungan polifenol menurun, dengan pola mendekati garis lurus. Perubahan kandungan polifenol selama penyangraian tidak berkorelasi secara nyata dengan perubahan aktivitas penghambatan oksidasi asam linoleat.*

**Kata kunci:** Energi gelombang mikro, biji kakao, penyangraian, polifenol, aktivitas antioksidatif.

### ABSTRACT

*Heat penetrated slowly during conventional roasting of cocoa resulting in possibly less effective and gradation change. In this experiment microwave energy was applied to roast cocoa nib. The objective of this research was to study changes of temperature, moisture content, color, polyphenol content and antioxidative activity during microwave roasting of ground cocoa nibs. Ground cocoa nib passing through 20 mesh screen was contained on glass bowl, and then heated in a microwave oven for 2 – 12 min. Conventional roasting using electric oven at 140 °C for 40 min was conducted for comparison. The result indicated that microwave roasting took a shorter time compared to that using conventional method as shown by the increasing temperature rate and the decreasing rate of moisture and polyphenol contents, i.e. 10, 11 and 13 times faster than those given by the conventional roasting, respectively. Microwave roasting was more suitable for high roasting to get dark brown product. The trends of inhibition of linoleic acid oxidation by the product roasted using microwave energy were similar to that of conventionally roasted, ground cocoa, i.e. 85-90%. A longer roasting of ground cocoa nibs was caused the polyphenol content in product more minimize, but this matter did not have an effect on reality to antioxidative activity of this product.*

**Keywords:** Microwave energy, cocoa, roasting, polyphenol content, antioxidative activity

<sup>1</sup> Jurusan Teknologi Pangan dan Hasil Pertanian, Fakultas Teknologi Pertanian, Universitas Gadjah Mada, Jl. Sosio Yustisia, Yogyakarta 55281.

<sup>2</sup> Jurusan Teknik Pertanian, Fakultas Teknologi Pertanian, Universitas Gadjah Mada, Jl. Sosio Yustisia, Yogyakarta 55281.

## PENDAHULUAN

Indonesia merupakan negara produsen kakao terbesar ke tiga dunia setelah Ghana dan Pantai Gading, namun sayangnya sebagian besar dari produksi (sekitar 80%) masih diekspor dalam bentuk bahan mentah berupa biji kakao kering. Padahal di pasar internasional harga biji kakao kering Indonesia lebih rendah dibandingkan dengan harga kakao rata-rata dunia, karena kualitasnya yang rendah, bahkan hampir selalu dikenakan potongan harga. Sebagai contoh pada Juli 2005 harga kakao Indonesia terkena potongan harga sekitar US \$ 250 per ton, sementara kakao Pantai Gading justru mendapatkan premi US \$ 200 per ton (Zulhefi, 2005). Oleh karena itu ekspor dalam bentuk produk setengah jadi maupun produk olahan merupakan salah satu alternatif yang perlu dikembangkan.

Untuk mengolah biji kakao menjadi produk olahan memerlukan banyak tahapan proses, antara lain adalah tahap penyangraian (*roasting*). Penyangraian dimaksudkan untuk pembentukan dan pengembangan flavor kakao, dari senyawa bakal flavor yang telah terbentuk di akhir proses fermentasi biji kakao basah. Penyangraian juga ditujukan untuk melanjutkan pengembangan warna dan ketampakan produk, dan pengurangan kadar air hingga menjadi 2,5 – 3% (Minifie, 1982).

Selama ini penyangraian biji kakao masih dilakukan melalui pemanasan cara konvensional, pada suhu dan lama pemanasan bervariasi tergantung dari maksud dan tujuannya. Penyangraian derajat rendah, dilakukan pada suhu 110-115 °C selama 60 menit untuk menghasilkan produk lemak coklat, gula-gula coklat, *red cocoa*. Penyangraian derajat sedang dilakukan pada suhu 140 °C selama sekitar 35-40 menit, untuk menghasilkan bubuk coklat, pasta coklat, coklat batang, dan penyangraian derajat berat dilakukan pada suhu 200 °C selama 15-20 menit, untuk menghasilkan pasta coklat hitam (Lees and Jackson, 1985 dalam Minifie, 1982). Pada pemanasan biji kakao yang relatif lama polifenol mungkin banyak mengalami kerusakan, sehingga aktivitas antioksidatif produk kakao yang dihasilkan rendah. Untuk menghasilkan produk kakao yang mempunyai aktivitas antioksidatif tinggi perlu dicari cara pemanasan yang lebih cepat.

Pada akhir-akhir ini telah berkembang cara pemanasan alternatif non-konvensional, antara lain adalah pemanasan menggunakan sinar infra merah (*infrared heating*), *instant and high-heat infusion*, dan pemanasan yang berbasis *dielectric heating* oleh medan listrik berfrekuensi tinggi yaitu frekuensi radio (*radio frequency heating*), *ohmic heating*, dan *microwave energy heating* atau energi gelombang mikro (EGM) (Richardson, 2001). Dengan pola perpindahan panas yang berbeda, pemanasan menggunakan EGM berlangsung sangat cepat, dikatakan 10 - 20 kali lebih cepat dibandingkan pemanasan konvensional (Mudgett, 1989).

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh EGM yang digunakan untuk penyangraian biji kakao, terhadap perubahan suhu, kadar air, warna, kadar polifenol dan aktivitas antioksidan, dibandingkan dengan penyangraian konvensional.

## METODE PENELITIAN

### Bahan

Bahan utama pada penelitian ini adalah biji kakao kering Indonesia jenis *lindak*, diperoleh dari Pusat Penelitian Kopi dan Kakao Jember. Beberapa jenis bahan kimia antara lain katekin standar, DPPH (diphenyl picrylhydrazyl), asam linoleat, ferosin, tokoferol standar, BHT (butylated hydroxy toluene), aseton, buffer fosfat, heksan, fero klorida dan amonium tiosianat, sebagian besar adalah *analytical grade*, dari Sigma Chemical Company, St. Louis, MO USA.

### Alat

Alat utama yang digunakan meliputi alat penghancur (*grinder*), oven EGM. LG, 900 Watt, 2450 MHz dan oven listrik MEMERT, termokopel, alat ekstraksi polifenol, kromameter MINOLTA, dan spektrofotometer SHIMADZU Model UV 1601

### Pelaksanaan Penelitian

Biji kakao kering dipanaskan dalam alat pengering/oven listrik suhu 50 °C selama 1 jam sampai kadar air sekitar 6%. Biji kakao dihilangkan kulitnya dan dihancurkan dengan alat penghancur, sehingga diperoleh hancuran keping biji (nib) lolos ayakan 20 mesh.

Hancuran nib kakao (50g) ditempatkan dalam wadah kaca, dimasukkan dalam oven EGM. Penyangraian dilakukan pada kondisi *power* terkecil (20%), pada berbagai variasi lama pemanasan ( 0, 2, 4, 6, 8, 10 dan 12 menit). Penyangraian hancuran nib kakao cara konvensional dilakukan dengan oven listrik pada suhu 140 °C, pada berbagai variasi lama pemanasan, sampai 140 menit.

### Pengamatan dan Analisis

**Pengamatan suhu sampel.** Suhu hancuran nib kakao diukur menggunakan termokopel. Pada penyangraian dengan oven EGM, dilakukan pengukuran segera setelah penyangraian selesai (Datta and Anantheswaran, 2001). Pada penyangraian menggunakan oven listrik diukur suhu sampel dan suhu udara pemanas dalam oven selama pemanasan

**Analisis kadar air sampel.** Kadar air hancuran nib kakao dari berbagai variasi perlakuan dianalisis menggunakan cara termogravimetri

**Pengamatan warna sampel.** Warna hancuran nib kakao dari berbagai variasi perlakuan diukur menggunakan kromameter (Lee dkk., 2001). Perubahan skor warna dinyatakan sebagai DL dan  $DE = (DL^2 + Da^2 + Db^2)^{1/2}$ , masing-masing D menunjukkan selisih dari skor warna sampel setelah dan sebelum penyangraian. Pada pengamatan ini digunakan plate putih sebagai standar.

**Analisis kandungan total polifenol.** Kandungan polifenol ekstrak nib kakao dianalisis menggunakan metode *Prussian Blue* (Natsume dkk., 2000; Osakabe dkk., 1998; Price and Butler dalam Shahidi and Naczk, 1995). Hancuran nib kakao diekstrak lemaknya menggunakan heksan (perbandingan 1 bagian sampel : 5 bagian heksan), dilakukan 3 kali. Hancuran nib kakao bebas lemak lolos ayakan 100 mesh sebanyak 0,3 g, selanjutnya diekstrak menggunakan 30 ml larutan aseton 80%, sebanyak 3 kali, masing-masing 5 jam pada suhu 80 °C. Ekstrak polifenol yang diperoleh dari masing-masing ekstraksi dijadikan satu dan diencerkan menjadi 100 ml. Analisis polifenol dilakukan terhadap larutan ekstrak polifenol yang diperoleh. Kuantifikasi dihitung menggunakan senyawa katekin standar.

**Analisis penghambatan oksidasi asam lemak linoleat.** Aktivitas penghambatan oksidasi asam lemak linoleat oleh ekstrak polifenol, ditentukan menggunakan metode tiosianat (Mitsuda dkk., 1996 dalam Yen and Hsieh, 1998). Ekstrak polifenol kasar 0,2 ml ditambah emulsi asam linoleat 0,02 M pH 7,0 sebanyak 2,5 ml ditambah buffer fosfat 0,2 M, pH 7,0 sebanyak 2 ml, kemudian diinkubasi pada suhu 37°C. Dilakukan pengamatan absorbansi terhadap sampel tersebut setiap 24 jam sekali, dengan cara sebagai berikut; etanol 75% sebanyak 4,7 ml ditambah amonium tiosianat 30% sebanyak 0,1 ml ditambah sample 0,1 ml dan ditambahkan larutan feroklorida 0,02 M sebanyak 0,1 ml, dibiarkan selama 3 menit dan dibaca absorbansinya pada 500 nm.

$$\% \text{ penghambatan} = 100 - \frac{\text{Abs.sampel}}{\text{Abs.kontrol}} \times 100\%$$

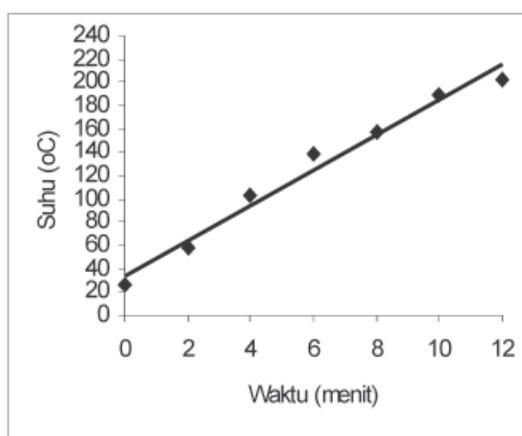
## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Perubahan suhu hancuran nib kakao selama penyangraian

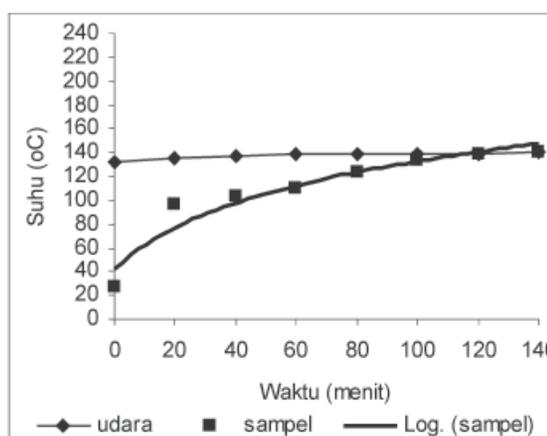
Perubahan suhu hancuran nib kakao selama penyangraian menggunakan EGM terjadi sangat cepat, ditunjukkan pada Gambar 1A. Pada penyangraian sampai dengan 12 menit, dari persamaan *trend line*  $T = 15,07 q + 34,45$  ( $T =$  suhu sampel dan  $q =$  lama penyangraian), diketahui bahwa kecepatan kenaikan suhu sampel (*rate constant*) adalah sekitar 15°C setiap menit.

$$T = 15,07 \theta + 34,45$$

Perubahan suhu sample yang sangat cepat tersebut mungkin disebabkan karena pada pemanasan menggunakan EGM, panas tidak dipindahkan dari sumber panas kepada bahan yang dipanaskan, tetapi panas justru ditimbulkan oleh bahan itu sendiri (*by material in situ*), melalui dua mekanisme yaitu polarisasi ion dan rotasi dipol. Pada polarisasi ion, medan listrik berfrekuensi tinggi menyebabkan tumbukan antar ion yang terkandung dalam bahan, kemudian terjadi konversi energi kinetik menjadi energi panas. Pada rotasi dipol perubahan polaritas medan listrik yang sangat cepat (untuk frekuensi 2450 MHz berubah 2,45. 10<sup>9</sup> kali per detik) menyebabkan molekul air yang polar dan beberapa elektrolit yang terkandung dalam bahan berubah posisinya menyesuaikan perubahan polaritas medan listrik tersebut. Perubahan posisi yang sangat cepat menyebabkan gesekan antara molekul air dengan medium sekeliling sehingga menimbulkan panas. Makin tinggi suhu, gesekan makin cepat, mengakibatkan panas yang



A. Penyangraian EGM



B. Penyangraian konvensional

**Gambar 1.** Suhu hancuran keping biji kakao pada berbagai lama penyangraian

terbentuk makin besar. Peristiwa ini oleh Datta and Anantheswaran (2001), disebut sebagai *thermal runaway* yaitu suatu proses dimana bahan yang suhunya lebih tinggi akan menyerap energi yang lebih besar, mengakibatkan terjadi kenaikan suhu yang lebih cepat. Dengan demikian air dan elektrolit yang tersebar diseluruh bagian bahan berperan sebagai titik-titik sumber panas, kemudian panas menyebar ke arah permukaan bahan dan akhirnya ke udara sekeliling, tidak banyak dipengaruhi oleh konduktivitas panas dan koefisien perpindahan panas. Oleh karena itu pemanasan bahan menggunakan EGM berlangsung cepat (Singh and Heldman, 2001; Richardson, 2001)

Pada pemanasan konvensional jumlah panas yang dipindahkan atau yang diserap bahan dari udara pemanas selain dipengaruhi oleh konduktivitas bahan dan nilai koefisien perpindahan panas, juga ditentukan oleh perbedaan suhu udara pemanas dengan suhu bahan. Pada beda suhu yang makin kecil panas yang dipindahkan makin sedikit, akhirnya bahan hanya bisa dipanaskan maksimal sampai pada suhu mendekati suhu udara pemanas (Gambar 1B). Oleh karena itu pemanasan berlangsung lambat dengan pola perubahan suhu yang berbeda dengan pola perubahan suhu pada pemanasan menggunakan EGM.

Pemanasan konvensional pada suhu 140°C selama 40 menit suhu sampel mencapai sekitar 103°C, dibandingkan dengan pemanasan menggunakan EGM suhu sampel tersebut dapat dicapai hanya dalam waktu sekitar 4 menit. Data tersebut menunjukkan bahwa pemanasan menggunakan EGM adalah 10 kali lebih cepat dibandingkan dengan pemanasan konvensional. Hal ini sesuai dengan pernyataan Mudgett (1989), bahwa kecepatan pemanasan dengan EGM 10-20 kali lebih cepat dibandingkan dengan pemanasan konvensional.

Dengan demikian pengenalan cara pemanasan menggunakan EGM sangat menarik, karena cara tersebut dapat menghemat waktu, di samping keunggulan lain, namun demikian

masih perlu dilakukan pengkajian lebih lanjut pengaruhnya terhadap sifat-sifat produk yang dihasilkan.

**Perubahan kadar air hancuran nib kakao selama penyangraian**

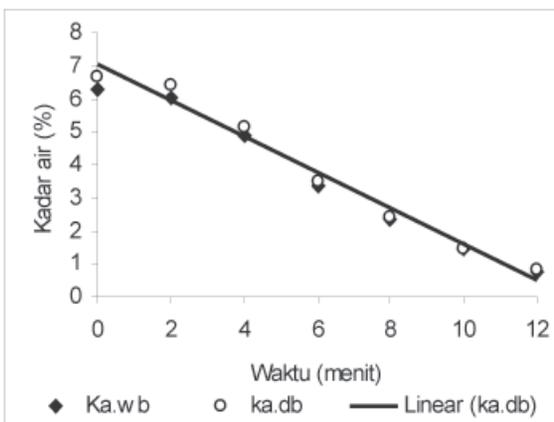
Selama penyangraian dengan EGM sampai dengan 12 menit kadar air hancuran nib kakao turun dengan cepat ditunjukkan pada Gambar 2A. Dari persamaan *trend line*  $M = - 0,54 \theta + 7,02$  ( $M$ = kadar air,  $\theta$  = lama penyangraian) kecepatan penurunan kadar air selama penyangraian (*rate constant*) sekitar 0,54 % setiap menit. Penurunan kadar air selama penyangraian konvensional sampai dengan 120 menit ditunjukkan pada Gambar 2B, dengan *rate constant* 0,048 % setiap menit.

Dibandingkan dengan penyangraian EGM, kecepatan pengurangan kadar air pada konvensional sekitar 11 kali lebih lambat. Pada penyangraian konvensional selama 40 menit kadar air hancuran nib kakao mencapai 4,46%. Jika dilakukan dengan EGM untuk mencapai kadar air tersebut (berdasarkan persamaan) hanya diperlukan waktu sekitar 4,70 menit. Atau dengan kata lain untuk menguapkan air dari hancuran kakao dalam jumlah sama, pemanasan konvensional memerlukan waktu 40 menit, sedangkan pemanasan dengan EGM hanya diperlukan waktu sekitar 5 menit.

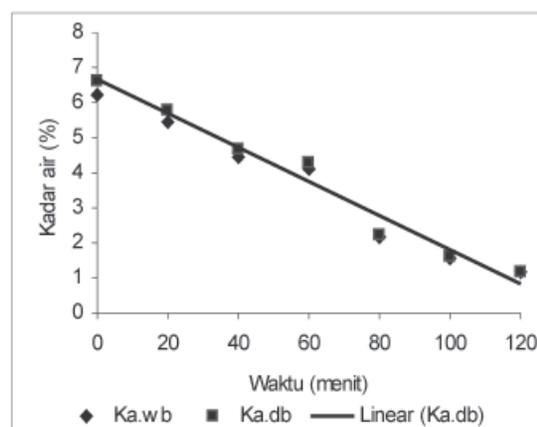
$$M = - 0,048 \theta + 6,67$$

$$M = - 0,54 \theta + 7,02$$

Penurunan kadar air yang cepat selama pemanasan, mungkin disebabkan karena pada pemanasan menggunakan EGM interaksi air dengan medan elektromagnetik menyebabkan gesekan antar molekul air dan medium sekelilingnya, sehingga menghasilkan panas, mengakibatkan timbulnya tekanan uap yang kemudian secara aktif mendorong air dan uap air dari bagian dalam menuju ke permukaan bahan. Dengan demikian tekanan yang terbentuk berperan sebagai



A. Penyangraian EGM



B. Penyangraian konvensional

**Gambar 2.** Kadar air hancuran keping biji kakao pada berbagai lama penyangraian

*pressure-driven flow*, dan menjadi mekanisme tambahan terhadap perpindahan molekul air, selain difusi yang disebabkan oleh perbedaan konsentrasi. Makin tinggi suhu air dalam bahan makin besar tekanan uap yang terbentuk sehingga perpindahan molekul air dan uap air menjadi makin cepat. Perpindahan molekul air tersebut dapat dipercepat oleh *pumping effect* di mana air meninggalkan lapisan permukaan tanpa melalui penguapan (Datta and Anantheswaran, 2001).

Pada pemanasan konvensional, medium udara sekeliling bahan lebih panas daripada bahan, terjadi penguapan air di permukaan bahan, menyebabkan terbentuknya *driving force* oleh perbedaan konsentrasi molekul air antara permukaan dengan bagian dalam bahan. Hal tersebut mengakibatkan terjadi perpindahan masa molekul air dari bagian dalam ke permukaan secara difusi, dengan kecepatan sangat terbatas dipengaruhi oleh banyak factor (Datta and Anantheswaran, 2001). Dengan demikian penurunan kadar air selama pemanasan konvensional lambat.

**Perubahan warna hancuran nib kakao selama penyangraian**

Perubahan warna hancuran nib kakao (dinyatakan dalam skor warna) pada berbagai lama penyangraian menggunakan EGM adalah seperti pada Tabel 1, sementara itu grafik yang menunjukkan pola perubahan skor warna total ( $\Delta E$ ) dan pola perubahan skor kecerahan ( $\Delta L$ ) dari hancuran nib kakao sebelum dan setelah penyangraian adalah pada Gambar 3.

Hancuran nib kakao yang disangrai menggunakan EGM antara 4 menit sampai dengan 10 menit tidak menunjukkan perubahan warna total ( $\Delta E$ ) secara nyata ( $Pd'' 0,05$ ) (Tabel 1), dan seperti ditunjukkan pada Gambar 3A. Sementara itu pada penyangraian 12 menit terjadi perubahan warna total

yang lebih besar ke arah coklat kehitaman dan mulai menghasilkan bau hangus.

Perubahan kecerahan hancuran nib kakao ( $\Delta L$ ) setelah dan sebelum penyangraian mempunyai pola serupa dengan pola perubahan  $\Delta E$ , yaitu kecerahan hancuran nib kakao yang disangrai antara 4 sampai dengan 10 menit tidak banyak berubah. Data ini menunjukkan secara tidak langsung bahwa kecerahan atau skor L memberikan kontribusi terbesar pada perubahan warna bubuk kakao selama penyangraian.

Penyangraian kakao dengan EGM, tampak lebih peka terhadap perubahan ketampakan terutama pada kecerahan, dibandingkan dengan penyangraian konvensional (Gambar 3A dan 3B). Perubahan kecerahan ( $\Delta L$ ) pada penyangraian EGM mencapai skor sekitar 20, sedangkan pada penyangraian konvensional tidak lebih dari 15.

Tidak ada batasan mengenai warna atau perubahan warna yang harus dicapai pada penyangraian, karena berkaitan dengan selera atau keinginan konsumen. Oleh karena itu dikenal tingkatan penyangraian ringan, sedang dan berat, sehingga warna bubuk kakao yang dihasilkan menyesuaikan dengan tingkatan penyangraian yang digunakan.

Hancuran nib kakao yang disangrai dengan pemanasan konvensional mempunyai nilai  $\Delta L = 0,963$  dan nilai  $\Delta E = 1,932$ , jauh lebih kecil dibandingkan dengan nilai  $\Delta L$  dan  $\Delta E$  dari penyangraian EGM (Tabel.1). Hal ini menunjukkan bahwa warna dan ketampakan bubuk kakao yang disangrai dengan kedua macam cara tersebut berbeda, dan tampaknya penyangraian dengan EGM lebih cocok untuk penyangraian tingkat berat dengan warna dan ketampakan yang mengarah ke coklat gelap atau coklat kehitaman. Hal ini mungkin disebabkan karena pada penyangraian dengan EGM terjadi penurunan kadar air yang cepat, padahal pada kadar air yang

**TABEL 1. PERUBAHAN SKOR WARNA HANCURAN NIB KAKAO PADA BERBAGAI LAMA PENYANGRAIAN**

Perlakuan	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta L$	$\Delta E$
<b>EGM</b>				
2 menit	- 1,7	16,7	6.348 ± 0.447 a	18.402 ± 2.079 x
4 menit	- 0,8	17,8	9.678 ± 1.097 bc	20.349 ± 2.351 xy
6 menit	- 0,4	17,7	10.342 ± 1.431 bc	20.245 ± 1.545 xy
8 menit	- 0,2	17,4	10.092 ± 1.388 bc	20.118 ± 2.769 xy
10 menit	- 1,1	18,1	10.478 ± 1.298 bc	20.928 ± 2.605 xy
12 menit	- 3,2	20,6	11.927 ± 1.344 c	23.997 ± 2.782 y
<b>Konvensional</b>	- 0,3	1,7	0.963	1.932

**Keterangan:**

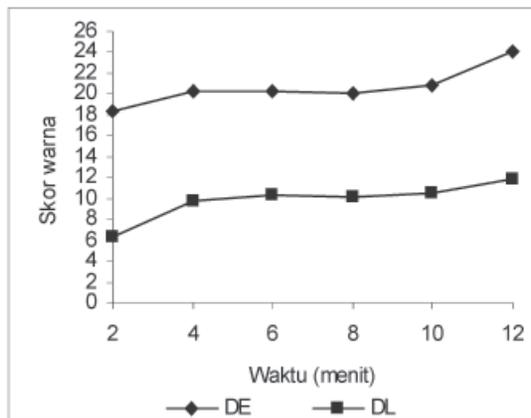
$\Delta a$ : Perbedaan warna hijau (-a) sampai merah (+a) antara kontrol dengan sampel

$\Delta b$ : Perbedaan warna biru (-b) sampai kuning (+b) antara kontrol dengan sampel

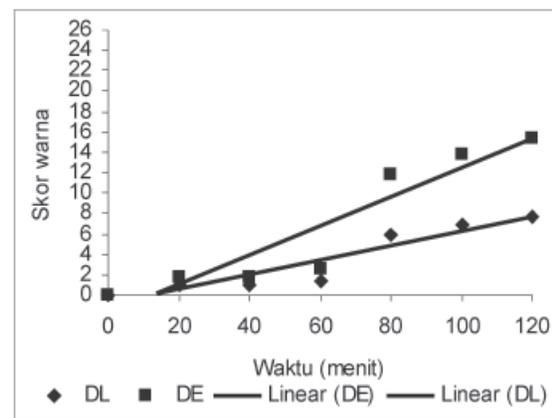
$\Delta L$ : Perbedaan kecerahan antara kontrol dengan sampel

$\Delta E$ : Perbedaan warna total antara kontrol dengan sampel

Notasi statistik yang berbeda menunjukkan antar perlakuan berbeda nyata ( $Pd'' 0.05$ )



A. Penyangraian EGM



B. Penyangraian konvensional

**Gambar 3.** Beda skor warna total ( $\Delta E$ ) dan beda skor kecerahan ( $\Delta L$ ) hancuran keping biji kakao sebelum dan setelah penyangraian

rendah mobilitas antar reaktan sangat terbatas sehingga mengakibatkan reaksi pencoklatan tidak berlangsung dengan sempurna. Lemak yang sudah meleleh mungkin dapat berperan sebagai medium cair bagi protein hidrofobik, atau mengalami degradasi menghasilkan senyawa karbonil yang dapat bereaksi dengan protein, tetapi tidak dapat menghasilkan warna coklat yang cukup intensif. Sementara itu kenaikan suhu yang cepat selama penyangraian hingga mencapai 180 °C lebih, mendorong terjadinya pirolisis yang dapat menyebabkan kerusakan struktur jaringan hingga menjadi hangus.

Pada penyangraian biji kakao tingkat ringan dan sedang dimaksudkan antara lain untuk pengembangan warna coklat kemerahan, sebagai hasil dari reaksi pencoklatan *Maillard*. Reaksi pencoklatan adalah reaksi berantai dan *kompetitif*. Intensitas pencoklatan (*browning*) yang terbentuk sangat dipengaruhi oleh irradiasi EGM dibanding terhadap pemanasan konvensional. Meskipun reaksi sederhana berlangsung cepat dibawah irradiasi EGM, reaksi yang *multistep* dapat terjadi tidak sempurna atau reaksi tidak dapat berlangsung sejauh reaksi yang terjadi di bawah pengaruh pemanasan konvensional (Datta and Anantheswaran, 2001).

Dari hasil penelitian model membuktikan bahwa tidak ada perbedaan yang fundamental terhadap reaksi *Maillard* yang terjadi pada pemanasan dengan EGM dan konvensional, kecuali pada suhu dan lama pemanasan yang menentukan hasil akhir yang diperoleh. Produk makanan yang sangat bergantung pada flavor dan warna hasil reaksi *Maillard* seperti pada produk hasil penggorengan dan baking, tampak lebih baik jika dipanaskan dengan cara konvensional dibandingkan EGM, disebabkan antara lain karena waktu pemanasan yang cukup lama sehingga menjamin reaksi *Maillard* berlangsung lebih sempurna. Di samping itu mungkin disebabkan karena pada pemanasan dengan EGM suhu udara di sekeliling per-

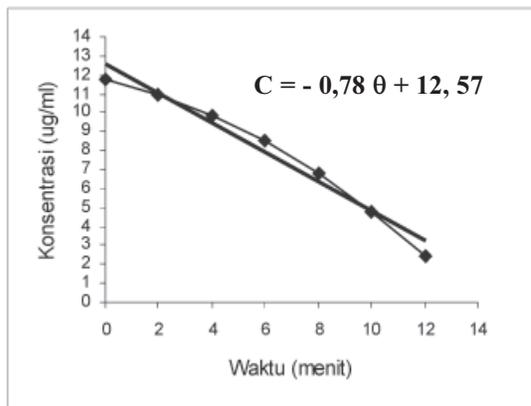
mukaan bahan tidak cukup panas, dan kelembaban yang relatif tinggi tidak kondusif untuk berlangsungnya reaksi *browning* (Datta and Anantheswaran, 2001).

Menurut Barbiroli, dkk., dalam Datta and Anantheswaran (2001), reaksi pembentukan produk *amadori* (hasil reaksi gugus karbonil dengan gugus amino bebas) yang merupakan prekursor utama pada reaksi pencoklatan dapat terbentuk dengan baik pada pemanasan menggunakan EGM selama 3 menit, tetapi tidak dapat mengalami dekomposisi lebih lanjut menjadi senyawa berwarna coklat (*melanoidin*) karena waktu pemanasan yang sangat singkat.

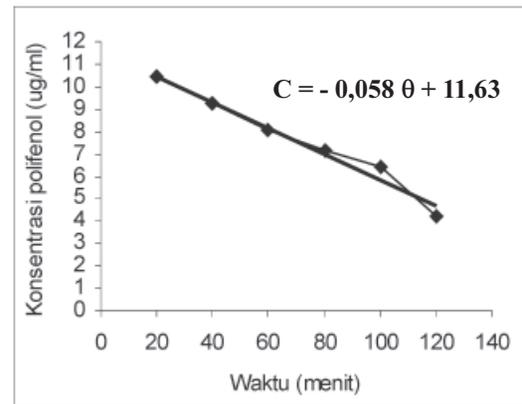
### Perubahan kadar polifenol ekstrak hancuran nib kakao selama penyangraian

Selama penyangraian biji kakao menggunakan EGM dan konvensional, kadar polifenol berubah menjadi lebih kecil. Hal ini mungkin disebabkan karena peristiwa oksidasi polifenol oleh oksigen udara dipercepat oleh pengaruh suhu dan lama penyangraian. Pada oksidasi polifenol atom H pada gugus OH diambil oleh senyawa pengoksidasi, sehingga menjadi tidak dikenal sebagai polifenol pada hasil analisis kadar polifenol. Makin banyak atom H yang diambil, makin kecil kadar polifenol yang terukur (Ribereau Gayon, 1972).

Penurunan total polifenol selama penyangraian sampai dengan 12 menit menggunakan EGM ditunjukkan pada Gambar 4 A, dengan *rate constant* sebesar 0,78 mg/ml setiap menit. Pada penyangraian konvensional sampai dengan 120 menit konsentrasi polifenol juga mengalami penurunan tetapi lebih lambat, yaitu 0,058 mg/ml setiap menit (Gambar 4 B), atau sekitar 13 kali lebih lambat dibandingkan dengan penyangraian EGM. Hal tersebut mungkin berkaitan dengan perbedaan suhu hancuran nib kakao yang dapat dicapai pada penyangraian dengan EGM dan konvensional. Pada



A. Penyangraian EGM



B. Penyangraian konvensional

C = Konsentrasi ekstrak polifenol  
 θ = Waktu penyangraian

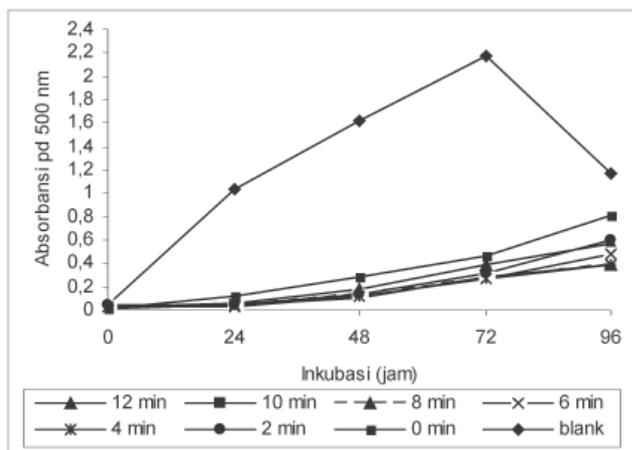
Gambar 4. Konsentrasi total polifenol pada berbagai lama penyangraian

penyangraian dengan EGM selama 12 menit suhu sampel dapat mencapai 202 °C, sedangkan penyangraian konvensional sampai dengan 140 menit suhu sampel baru mencapai 140 °C. Dari data tersebut mungkin dapat dikatakan bahwa suhu lebih berperan dibandingkan lama penyangraian, terhadap kerusakan polifenol.

Pada penyangraian konvensional 140°C, selama 40 menit suhu hancuran nib kakao mencapai 104 °C, mengandung polifenol sekitar 9,213 mg/ml. Jika penyangraian dilakukan dengan EGM, untuk mencapai suhu dan kandungan polifenol yang sama diperlukan waktu sekitar 4 menit

**Perubahan aktivitas antioksidatif ekstrak polifenol kakao selama penyangraian**

Dalam penelitian ini aktivitas antioksidatif diukur berdasarkan kemampuannya menghambat oksidasi asam lemak linoleat.



Gambar 5. Nilai absorbansi ekstrak polifenol kakao pada berbagai lama inkubasi pada suhu 37 °C

Nilai absorbansi pada 500 nm dari semua sample ekstrak polifenol kakao pada berbagai lama penyangraian dengan EGM bertambah besar sejalan dengan lama inkubasi yang dilakukan pada suhu 37 °C (Gambar 5). Makin besar nilai absorbansi menunjukkan bahwa aktivitas penghambatan terhadap oksidasi asam lemak linoleat makin rendah. Pada sample blanko (tidak diberi ekstrak polifenol) nilai absorbansi tertinggi dicapai setelah inkubasi selama 72 jam, maka nilai absorbansi tersebut dipilih sebagai dasar untuk menghitung besarnya persen penghambatan terhadap oksidasi asam lemak linoleat.

Hasil perhitungan aktivitas penghambatan oksidasi asam lemak linoleat oleh ekstrak polifenol kakao dalam satuan persen disajikan dalam Tabel 2.

Perubahan aktivitas penghambatan oksidasi asam lemak linoleat dari ekstrak polifenol kakao yang disangrai dengan EGM selama 4 sampai dengan 10 menit tidak menunjukkan perbedaan yang nyata (Pd"0,05), dengan nilai penghambatan sekitar 88% (Tabel 2 dan Gambar 6A). Akan tetapi setelah penyangraian lebih 10 menit kemampuan penghambatannya menurun, mungkin karena struktur polifenol dan senyawa lain yang dapat berperan sebagai antioksidan sudah banyak yang rusak, mengingat suhu hancuran nib kakao sudah mencapai lebih dari 189 °C.

Apabila dibandingkan dengan penyangraian konvensional (Gambar 6B), pola perubahan aktivitas penghambatan oksidasi asam lemak linoleat pada penyangraian dengan EGM hampir serupa. Pada penyangraian konvensional selama 40 menit sampai 100 menit tidak menunjukkan perbedaan yang cukup besar yaitu berkisar antara 88 hingga 90%, nilai tersebut tidak berbeda jauh dengan nilai penghambatan dari ekstrak polifenol yang disangrai dengan EGM antara 4 sampai dengan 10 menit.

**TABEL 2. PERSEN PENGHAMBATAN OKSIDASI ASAM LEMAK LINOLEAT OLEH EKSTRAK KAKAO SELAMA PENYANGRAIAN DENGAN EGM**

Lama penyangraian	Absorbansi pada 500 nm	Penghambatan (%) *
Kontrol	2.180	0.00
0 menit	0.465	78.584 ± 1.330 <sup>a</sup>
2 menit	0.313	85.375 ± 2.679 <sup>bc</sup>
4 menit	0.265	87.886 ± 1.318 <sup>c</sup>
6 menit	0.268	87.604 ± 1.265 <sup>c</sup>
8 menit	0.277	87.196 ± 1.009 <sup>c</sup>
10 menit	0.287	86.771 ± 0.670 <sup>c</sup>
12 menit	0.395	81.777 ± 0.946 <sup>ab</sup>

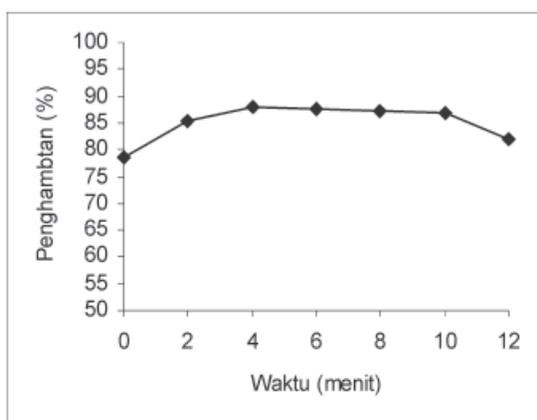
\* Notasi statistik yang berbeda menunjukkan antar perlakuan berbeda nyata (Pd<sup>0.05</sup>)

Kemampuan penghambatan terhadap oksidasi asam lemak linoleat oleh ekstrak polifenol kakao yang disangrai menggunakan EGM justru lebih tinggi dibandingkan dengan yang tidak disangrai, padahal pada kakao yang tidak disangrai mestinya polifenol belum banyak mengalami perubahan. Akan tetapi hal tersebut juga terjadi pada penyangraian konvensional, dan juga terjadi pada bahan lain misalnya pada ekstrak polifenol dari kulit batang *Du-zhong* (*Eucommiaulmoides*), sehingga bukan disebabkan oleh pengaruh penggunaan EGM. Pada ekstrak polifenol dari kulit batang *Du-zhong* mentah dapat menghambat oksidasi asam lemak linoleat sebesar 77,20%, tetapi setelah disangrai kemampuannya meningkat menjadi 95,87% (Yen dan Hsieh, 1998).

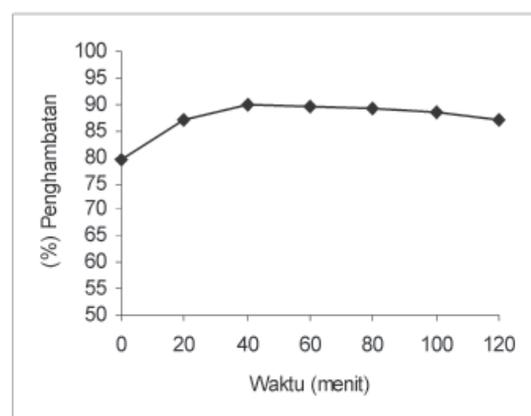
Peningkatan aktivitas antioksidatif selama penyangraian atau pemanasan mungkin disebabkan karena terbentuknya produk baru yang berpotensi sebagai antioksidan, seperti misalnya produk hasil reaksi antara senyawa karbonil dengan asam amino, reaksi antara produk oksidasi lipida dengan protein dan karbohidrat, atau mungkin juga reaksi karamelisasi

gula (Yen dan Shieh, 1998). Hasil penelitian Osakabe (1998), menunjukkan pada produk kakao yang telah mengalami penyangraian ditemukan senyawa clovamide yang dapat menghambat oksidasi asam lemak linoleat lebih besar dibandingkan dengan katekin dan epikatekin.

Polifenol dikenal sebagai senyawa yang berperan sebagai antioksidan, tetapi apabila dibandingkan antara pola perubahan polifenol terhadap pola perubahan aktivitas antioksidatif dari ekstrak polifenol kakao selama penyangraian dengan EGM, ternyata antara keduanya tidak mempunyai pola perubahan yang serupa (Gambar 4A dan 6A). Data tersebut menunjukkan bahwa polifenol tidak berkaitan secara langsung dengan aktivitas antioksidatif. Pernyataan tersebut didukung oleh hasil uji korelasi yang menunjukkan meskipun perubahan polifenol berkorelasi secara nyata dengan lama penyangraian (pd<sup>0,05</sup>) tetapi tidak berkorelasi secara nyata dengan aktivitas antioksidan (pe<sup>0,05</sup>). Hal tersebut mungkin disebabkan karena oksidasi polifenol belum tentu menurunkan aktivitas antioksidatifnya, pada oksidasi polifenol partial aktivitas anti-



A. Penyangraian EGM



B. Penyangraian konvensional

**Gambar 6.** Penghambatan oksidasi asam linoleat oleh ekstrak polifenol kakao pada berbagai lama penyangraian

oksidatif justru lebih besar. Sebagai contoh katekin yang telah mengalami oksidasi partial menunjukkan kenaikan aktivitasnya dalam menghentikan reaksi radikal berantai. Kenaikan aktivitas antioksidatif tersebut dikaitkan dengan kenaikan kemampuannya untuk mendonorkan atom hidrogen dari gugus hidroksil aromatik kepada radikal bebas (Makris dan Rossiter, 2001; Nicoli dkk., 1999). Di samping itu mungkin disebabkan karena ada senyawa lain yang dapat berperan sebagai antioksidan yang terbentuk selama penyangraian, mengingat ekstrak polifenol yang dianalisis masih berupa ekstrak kasar.

## KESIMPULAN

Penyangraian menggunakan EGM berlangsung lebih cepat dibandingkan dengan cara konvensional, ditunjukkan oleh perubahan kenaikan suhu 10 kali lebih cepat pada *rate constant* 15 °C per menit, penurunan kadar air 11 kali lebih cepat pada *rate constant* 0,54 % per menit dan penurunan kadar polifenol 13 kali lebih cepat pada *rate constant* 0,78 mg/ml setiap menit. Perubahan kadar polifenol selama penyangraian tidak mempunyai korelasi nyata terhadap perubahan aktivitas antioksidatif, justru pada produk yang disangrai mempunyai aktivitas antioksidatif yang lebih tinggi. Perubahan aktivitas antioksidatif ekstrak polifenol kakao selama penyangraian menggunakan EGM dan konvensional mempunyai pola yang serupa dan nilainya berkisar antara 85 – 90%. Penyangraian hancuran nib kakao dengan EGM lebih peka terhadap perubahan kecerahan oleh karena itu lebih cocok untuk penyangraian tingkat berat yang mengarah pada produk yang berwarna coklat gelap.

## DAFTAR PUSTAKA

Burda, S. dan Oleszek, W. 2001. Antioxidant and Antiradical Activities of Flavonoids. *J. Agric. Food. Chem.* 49, 2774-2779.

Datta, A.K. dan Anantheswaran, R.C. 2001. *Handbook of Microwave technology for Food Application*. Marcel Dekker, Inc. New York- Basel.

Lai, L.S., Chou, S.T. dan Chao, W.W. 2001. Studies on the Antioxidative Activities of Hsian-tsao (*Mesona procumbens Hemsl*) Leaf Gum. *J. Agric. Food Chem.* 49, 963-968.

Lee, S.Y., Yoo, S.S., Lee, M.J., Kwon, I.B. dan Pyun, Y.R. 2001. Optimization of Nib Roasting in Cocoa bean

processing with Lotte-Better taste and Color process. *Food. Sci. Biotechnol.* 10, 286-293.

Makris, D.P. dan Rossiter, J.T. 2001. Comparison of Quercetin and a Non-Orthohydroxy Flavonol as Antioxidants by Competing *invitro* Oxidation Reactions. *J. Agric. Food Chem.* 49, 3370- 3377.

Minifie, B.W. 1982. *Chocolate, Cocoa and Confectionery*. AVI Publ. Co. Inc., Wesport, Conecticut.

Mudgett, R.E. 1989. Microwave Food Processing. *Food Technol.* 117-126.

Natsume, M., Osakabe, N., Yamagishi, M., Takizawa, T., Nakamura, T., Miyatake, H., Hatano, T. dan Yoshida, T. 2000. Analyses of Polyphenols in Cocoa Liquor, Cocoa, and Chocolate by Normal-Phase and Reversed-Phase HPLC. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 64, 2581- 2587.

Nicoli, M.C., Anese, M. dan Parpinel, M. 1999. Influence of processing on the antioxidant properties of fruit and vegetables. *Trends Food Sci. Technol.* 10, 94-100.

Osakabe, N., Yamagishi, M., Sanbongi, C., Natsume, M., Takizawa, T. dan Osawa, T. 1997. The Antioxidative Substances in Cacao Liquor. *J. Nutr. Sci. Vitaminol.* 44, 313-321.

Osakebe, N., Sanbongi, C., Natsume, M., Takaziwa, T., Gomi, S. dan Osawa, T. 1998. Antioxidative Polyphenols isolated from *Theobroma cacao*. *J. Agric. Food Chem.* 46, 454-457.

Ribereau-Gayon, P. 1972. *Plant Phenolics*. Hafner Publishing Company, New York.

Richardson, P. 2001. *Thermal technologies in food processing*. CRC Press Woodhead Publ. Limited, Cambridge.

Shahidi, F. dan Naczk, M. 1995. *Food Phenolics, Sources, Chemistry, Effects Applications*. Technomic Publ. Co. Inc. Basel.

Tang, S.Z., Kerry, J.P., Sheehan, D. dan Buckley, D.J. 2001. Antioxidative Mechanims of Tea Catechins in Chicken Meat System. *J. Food Chem.* 76, 45-51

Yen, G.C. dan Hsieh, C.L. 1998. Antioxidant Activity of Extracts from Du-zhong (*Eucomia ulmoides*) toward Various Lipid Peroxidation Models in Vitro. *J. Agric. Food Chem.* 46, 3952-3957.

Zulhefi. 2005. *Bahan Presentasi pada Pertemuan Teknis Agro Industri KAKAO dari ASKINDO*, Jember, 27 September 2005.