

PENGARUH PENYANGRAIAN DENGAN ENERGI GELOMBANG MIKRO TERHADAP POLIFENOL DALAM HANCURAN KEPING BIJI KAKAO

Effects of Microwave Roasting on Polyphenols in Ground Cocoa Nibs

Supriyanto¹, Haryadi¹, Budi Rahardjo², dan Djagal Wiseso Marseno¹

ABSTRACT

Polyphenols play important roles in taste and flavour development as well as antioxidative property of cocoa products. Chemical changes of the polyphenols occurring during conventional roasting was due to exposure to the oxygen of surrounding air at high temperature (110-200°C) for 20 up to 60 min, depend on the degree of roasting. Shorter time was needed to roast the cocoa nib by using microwave energy. The objective of this research was to investigate changes of polyphenol compounds during microwave roasting of ground cocoa nibs. Deshelled and ground cocoa nib passing through 20 mesh screen was roasted using microwave oven at 20% power for 5 min. Conventional roasting conditions were also adopted for treating the sample using an electric oven at 140 °C for 40 min as comparison. The polyphenols was extracted with acetone 80% and then freeze dried. The crude extract was characterized for total polyphenols. Polarity of the polyphenolic fractions was analyzed from the crude extract as well as the ethyl acetate soluble extract by HPLC. Chemical bond of the compounds were detected by Fourier Transform Infrared Spektrophotometer (FTIR). Results indicated that the conventional roasting tend to decrease the polyphenols content while microwave roasting was increase, though the data showed significantly no difference ($p \leq 0,05$). HPLC separation suggested that the roasting of the sample increased in polarity, though FTIR spectra showed similarity in quantity of O-H, C-H, and C=C bonds respectively. The microwave oven roasting gave one small additional fraction compared to both sample extracts from the conventional roasted and the unroasted samples which gave two fractions. Further, the ethyl acetate soluble extract from the microwave sample gave eight chromatographic fractions while from those conventional roasted and the unroasted gave two fractions and one fraction, respectively.

Key words: roasting, microwave, polyphenol, cocoa nib

PENDAHULUAN

Biji kakao segar mengandung total polifenol 12-18% (b/b), atau dalam bentuk flavonoid katekin sekitar 34,65 sampai 43,27 mg/g biji kakao bebas lemak, dan tergantung varietas kakao dan daerah asal (Kim dan Keeney, 1983; Shahidi dan Naczki, 1995). Selama pengolahan sejak dari fermentasi

biji sampai dengan produk olahan siap saji kandungan total polifenol makin berkurang, dan pada bubuk kakao instant kandungan polifenolnya 6,46 mg/g (Bonvehi dan Coll, 1997). Produk kakao mempunyai aktivitas antioksidatif cukup besar, lebih besar daripada teh dan beberapa buah-buahan yang telah dikenal sebagai sumber antioksidan alami (Wilkinson, 1999). Dalam biji kakao, ternyata senyawa po-

¹ Jurusan Teknologi Pangan dan Hasil Pertanian, Fakultas Teknologi Pertanian, Universitas Gadjah Mada, Jl. Sosio Yustisia, Bulaksumur, Yogyakarta 55281.

² Jurusan Teknik Pertanian Fakultas Teknologi Pertanian, Universitas Gadjah Mada, Jl. Sosio Yustisia, Bulaksumur, Yogyakarta 55281.

lifanol kelompok flavonoid katekin adalah paling berperan dalam aktivitas antioksidasi (Hamid dan Mustafa, 1998; Osakabe dkk., 1997; Sanbongi dkk., 1998).

Senyawa flavonoid adalah salah satu anggota polifenol, dengan senyawa induk flavon, dan mempunyai struktur dasar $C_6 - C_3 - C_6$. Pada posisi berturut-turut $C_{2'}$, $3'$, $4'$, $5'$, dan $6'$ pada cincin B dan posisi C_3 pada cincin C merupakan tempat kedudukan gugus fungsional OH terikat (Shahidi, 1997). Jumlah dan posisi gugus atau ikatan O-H berpengaruh terhadap kemampuan antioksidasi senyawa flavonoid, ikatan O-H tersebut berfungsi sebagai donor hidrogen (H). Gugus OH selain dapat berubah karena oksidasi dapat juga disebabkan karena mengikat ion logam Fe^{3+} dan Al^{3+} , dan dapat pula disebabkan karena membentuk ester dan eter (Heywood, 1972).

Senyawa polifenol mudah mengalami kerusakan terutama karena oksidasi, dan akibat oksidasi dapat menyebabkan kerangka dasar molekul polifenol mengalami degradasi, selanjutnya gugus fungsional OH dan ikatan C=C berkurang dan dapat membentuk ikatan C=O. Degradasi kerangka dasar molekul polifenol flavonoid menghasilkan dua molekul baru masing-masing mempunyai gugus asam karboksilat. Degradasi kerangka dasar kuersetin menghasilkan senyawa asam protokatekuik dan asam karboksilat ploroglusinol, sedangkan degradasi morin menghasilkan asam karboksilat ploroglusinol dan asam dehidroksibensoat (Heywood, 1972; Makris dan Rossiter, 2001)

Oksidasi polifenol dipengaruhi oleh suhu dan lama senyawa tersebut terpapar pada oksigen udara. Selama ini penyangraian biji kakao masih dilakukan secara konvensional dalam waktu relatif lama yaitu antara 20 sampai dengan 60 menit dan pada suhu tinggi yaitu antara suhu $115^{\circ}C$ sampai $200^{\circ}C$, tergantung derajat penyangraian yang dikehendaki, (Lees dan Jackson, 1985; Minifie dan Chem., 1982), dalam keadaan demikian dimungkinkan polifenol banyak mengalami perubahan.

Pada pemanasan lebih cepat diduga polifenol tidak banyak mengalami perubahan. Pemanasan dengan Energi Gelombang Mikro (EGM), dengan mekanisme dan pola perpindahan panas yang berbeda dengan pemanasan konvensional, berlangsung sekitar 10-20 kali lebih singkat (Mudgett, 1989). Pada penyangraian hancuran keping biji kakao lolos ayakan 20 mesh dengan EGM, hanya diperlukan waktu 5 menit pada kondisi power diatur pada 20% dari power total 900 watt, dibandingkan dengan pemanasan konvensional yang memerlukan waktu 40 menit pada $140^{\circ}C$ (data belum dipublikasi).

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh penyangraian hancuran nib kakao dengan EGM terhadap

perubahan molekul senyawa polifenol dalam pasta kakao yang dihasilkan.

METODE PENELITIAN

Bahan dan Alat

Biji kakao kering jenis lindak yang diperoleh dari Pusat Penelitian Kopi dan Kakao Jember. Bahan kimia meliputi katekin standar, aseton, heksan, asam asetat, etil asetat, metanol, dan etanol, *analytical grade*, dari Sigma Chemical Company, St. Louis, MO USA.

Alat utama yang digunakan dalam penelitian meliputi alat pengecil ukuran (*grinder*); oven EGM (*microwave oven*) GE, 900 Watt, 2450 MHz, yang dilengkapi dengan tombol untuk mengatur daya yang diperlukan selama pemanasan, dinyatakan dalam %; oven listrik MEMERT; alat ekstraksi polifenol yang terdiri atas bagian plat pemanas bermagnet (*hot plate stirrer*) dan pendingin; evaporator vacuum IKA model RU 06-ML, alat pengering beku ALPHA model 1-2/LD dan spektrofotometer SHIMADZU Model UV 1601.

Pelaksanaan penelitian

Persiapan sampel. Biji kakao kering dipanaskan dalam oven listrik pada suhu $50^{\circ}C$ selama 1 jam, sampai kadar air sekitar 6% (Jinap dkk., 1998), selanjutnya dihilangkan kulit bijinya dan dihancurkan dengan alat pengecil ukuran, sehingga diperoleh hancuran keping biji kakao lolos ayakan 20 mesh.

Penyangraian biji kakao. Hancuran keping biji (50g) dalam mangkok gelas yang cocok untuk EGM, dipanaskan dalam oven EGM. Pemanasan dilakukan pada posisi daya (*power*) terkecil (20%) selama 5 menit. Penyangraian cara konvensional sebagai pembanding, dilakukan dengan cara pemanasan hancuran keping biji kakao menggunakan oven listrik, diatur pada suhu $140^{\circ}C$ selama 40 menit (data belum dipublikasi).

Ekstraksi polifenol. Hancuran biji kakao yang telah dipanaskan (20g) diambil lemaknya dengan cara diekstraksi menggunakan 200 ml heksan, proses pengambilan lemak ini dilakukan 4 kali. Hancuran kakao yang telah diambil lemaknya dihaluskan lagi hingga lolos ayakan 100 mesh, selanjutnya diambil 5g, diekstrak kandungan polifenolnya menggunakan larutan aseton 80%, sebanyak 3 kali, masing-masing 5 jam pada suhu $80^{\circ}C$ (Natsume dkk., 2000). Sisa pelarut dalam ekstrak diuapkan dalam evaporator vakum, dibekukan, kemudian dikeringkan menggunakan alat pengering beku, hingga diperoleh ekstrak kasar polifenol kakao kering beku.

Penyaringan ekstrak polifenol untuk persiapan analisis. Ekstrak kering polifenol kakao disuspensikan dalam akuades 10 ml (dilakukan dalam dua tahap, tahap pertama ditambah 5 ml akuades digojok dan kemudian ditambah lagi 5 ml). Suspensi kemudian diinjeksikan menggunakan *syringe* kedalam Sep-pak Catridge C₁₈ yang sebelumnya telah diprekondisikan terlebih dahulu menggunakan larutan metanol 2 ml, diikuti dengan akuades 5 ml. Polifenol yang tertahan dalam Sep-pak Catridge di-elusi dengan aseton, eluen yang dihasilkan ditampung dalam botol (Kim dan Keeney, 1983).

Cara analisis

Total polifenol. Kadar total polifenol ekstrak kakao dianalisis menggunakan Metode *Prussian Blue* (Natsume dkk., 2000; Osakabe dkk., 1998; Price dan Butler, 1977). Ekstrak kering polifenol kakao dilarutkan dalam aseton 80%, disaring menggunakan Sep-pak Catridge C₁₈. Larutan ekstrak 50 µl, dimasukkan kedalam tabung reaksi, ditambah berturut-turut 950 µl akuades, 1 ml larutan feriklorida 15 mM, dan 1 ml larutan potasium ferisianida 1,2 mM. Campuran dibiarkan selama 30 menit pada suhu kamar, kemudian diukur absorbansinya pada panjang gelombang 720 nm, menggunakan aseton 80% sebagai larutan blangko. Kadar total polifenol ditentukan menggunakan kurva standar senyawa katekin.

Frakasi senyawa polifenol dalam ekstrak kakao. Ditimbang ekstrak polifenol kakao kering beku 0,020 g, disuspensikan dalam akuades 10 ml, dalam dua tahap masing-masing 5 ml.

Suspensi kemudian diinjeksikan dalam kolom Sep-pak Catridge C18, yang sebelumnya telah di prekondisikan dengan 2 ml metanol, dan 5 ml akuades. Senyawa polifenol yang tertahan dalam Sep-pak di elusi menggunakan aseton 40%. Larutan 5 µl di injeksikan kedalam kolom ODS 5µm, diameter 4,6 mm, panjang 25 cm sebagai fase diam. Campuran antara akuades, metanol dan asam asetat pada perbandingan 87:8:5 digunakan sebagai fase bergerak, dan diatur pada kecepatan aliran 1,5 ml/menit dengan pompa Waters model 515. Absorbansi pada panjang gelombang 280 nm dibaca menggunakan Beckman Programable Detector Module, dan dicatat oleh printer Shimadzu model K-002 dalam bentuk kromatogram (Kim dan Keeney, 1983).

Analisis ikatan kimia dalam molekul polifenol. Analisis perubahan ikatan kimia molekul polifenol dilakukan dengan menggunakan *Fourier Transform Infrared Spektrofotometer* (FTIR) Shimadzu model 8201 PC, setelah terlebih dahulu sampel dibuat pelet menggunakan Kalium Bromida (KBr).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Perubahan kandungan total polifenol

Proses penyangraian yang dilakukan dengan pemanasan baik dengan cara pemanasan konvensional maupun pemanasan dengan EGM tidak berpengaruh nyata terhadap kadar total polifenol dalam ekstrak kasar polifenol ($p > 0,05$), ditunjukkan dalam Tabel 1

Table 1. Changes of total polyphenol content in freezed dried crude polyphenol extracts

Sampel	Total polyphenol content % (b/b) *	Change of polyphenol content (%w/w)
Unroasted	16.26 ± 0,67 ^a	0.00
Conventional roasted	16.13 ± 0,87 ^a	0.76
Microwave roasted	16.45 ± 0.71 ^a	1.16

* The value are mean ± standard deviation of three replicate analyses. Mean within a Column with the same superscript letters are not significant different ($p \leq 0,05$)

Perubahan kadar total polifenol ekstrak kakao dari hasil perlakuan pemanasan konvensional dan pemanasan dengan EGM, yang dihitung terhadap kadar polifenol yang tidak dipanaskan adalah sangat kecil yaitu sekitar 1%

Hal ini mungkin disebabkan karena katekin dan epikatekin penyusun sebagian besar polifenol kakao dalam bentuk oligomer diduga cukup resisten terhadap panas, dibandingkan dengan dalam bentuk monomernya seperti dalam teh, dan senyawa tersebut diduga mempunyai titik leleh lebih

tinggi (Misnawi dkk., 2002). Informasi tersebut di atas juga didukung oleh data hasil penelitian yang menunjukkan bahwa penyangraian pada suhu 120 °C selama 45 menit hanya merubah atau menurunkan kandungan total polifenol sebesar 3% (Misnawi dkk., 2002).

Menurut Datta dan Anantheswaran (2001), pemanasan dengan EGM berlangsung lebih singkat, akibatnya reaksi Maillard tidak dapat berlangsung dengan sempurna, sehingga dihasilkan senyawa antara misalnya senyawa reduk-

ton, sementara itu pada pemanasan konvensional pemanasan berlangsung relative lebih lambat, sehingga reaksi Mailard dapat berlangsung sempurna sampai pada pembentukan produk akhir yang berupa melanoidin yang berwarna coklat.

Menurut Bailey dkk. (1997), senyawa redukton yang terbentuk dari hasil degradasi Amadori selama pemanasan mempunyai sifat sebagai reduktor yang kuat, bahkan lebih kuat dari melanoidin. Kedua senyawa tersebut mungkin masih tercampur dalam ekstrak kasar polifenol, ditunjukkan oleh warna ekstrak kuning kecoklatan. Jika dugaan tersebut benar maka terdapatnya senyawa redukton dan melanoidin dalam ekstrak kasar polifenol akan berpengaruh terhadap hasil analisis kadar polifenol yang berdasar pada reaksi reduksi, kearah nilai yang lebih besar. Dengan demikian dapat dimengerti jika kadar total polifenol pada ekstrak kasar kakao yang telah dipanaskan secara teori lebih kecil karena lebih banyak po-

lifenol yang teroksidasi, tetapi tidak berbeda dengan kadar total polifenol ekstrak kakao yang tidak dipanaskan.

Perubahan fraksi senyawa polifenol dalam ekstrak kakao

Perubahan fraksi senyawa polifenol dalam ekstrak kakao hasil penyangraian dengan EGM, konvensional dan kontrol (tidak disangrai) ditunjukkan dalam bentuk kromatogram HPLC seperti pada Gambar 1.

Pada Gambar 1 tampak bahwa fraksi utama penyusun senyawa polifenol kakao yang disangrai dengan EGM dan konvensional adalah sama, yaitu fraksi yang mempunyai waktu retensi 4,85 menit. Jika dibandingkan dengan kontrol (7,13 menit) waktu retensi fraksi utama dari kedua cara penyangraian lebih singkat. Hal ini menunjukkan bahwa penyangraian dengan EGM dan konvensional mengakibatkan

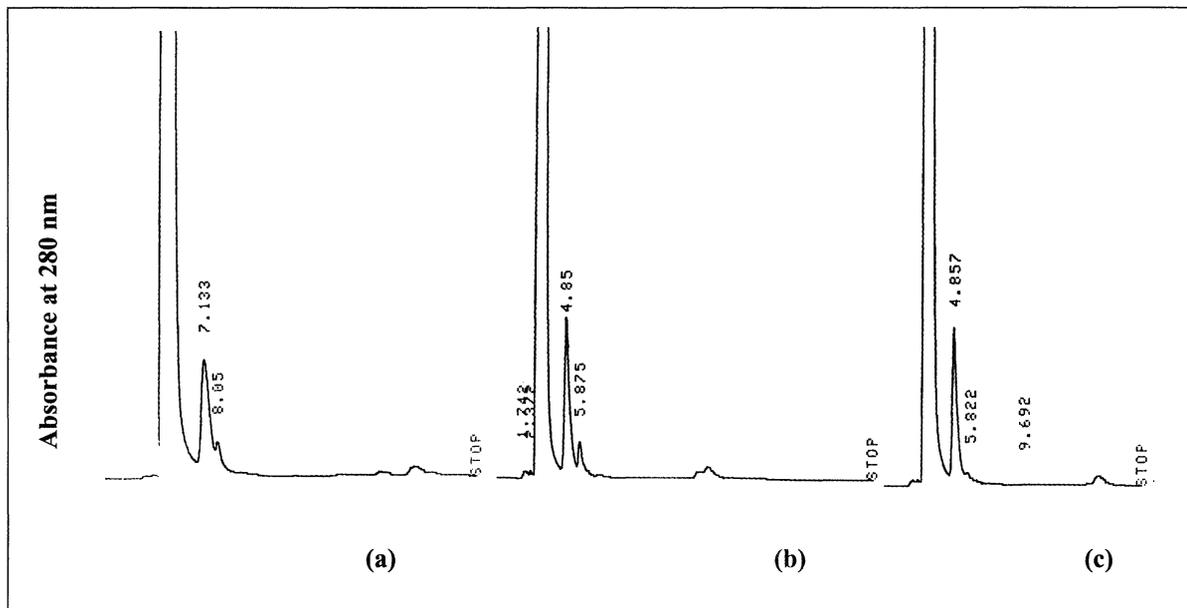


Figure 1. HPLC separation of crude extracts derived from (a) unroasted, (b)conventional, and (c) microwave roasted samples

perubahan senyawa polifenol menjadi bersifat lebih polar dibandingkan dengan senyawa polifenol kontrol.

Berdasarkan jumlah puncak yang muncul pada kromatogram HPLC, pada ekstrak polifenol kakao hasil penyangraian yang dilakukan dengan pemanasan EGM terpisah menjadi 3 puncak atau fraksi, sedangkan pada ekstrak kakao hasil penyangraian konvensional yang dilakukan dengan pemanasan konvensional hanya 2 fraksi, demikian pula pada kontrol menjadi 2 fraksi. Data ini menunjukkan bahwa penyangraian dengan EGM mengakibatkan perubahan senyawa polifenol yang lebih besar dibandingkan dengan konvensional dan kontrol.

Senyawa polifenol erat kaitannya dengan aktivitas antioksidatif produk kakao, tetapi perubahan senyawa polifenol yang terjadi selama penyangraian seperti yang ditunjukkan dalam Gambar 2, tampaknya tidak cukup dapat memberikan perbedaan yang nyata terhadap aktivitas antioksidatifnya. Menurut hasil penelitian kami sebelumnya (data belum dipublikasi), aktivitas penangkapan radikal bebas *diphenyl picryl hydrazyl* (DPPH) antara ekstrak polifenol yang tidak disangrai, disangrai dengan EGM dan konvensional tidak berbeda nyata.

Untuk mengetahui lebih lanjut jenis senyawa fraksi tersebut, dilakukan analisis HPLC dengan menggunakan katekin standar sebagai pembanding, hasilnya ditunjukkan seperti dalam Gambar 2

Gambar 2 menunjukkan bahwa fraksi penyusun terbesar dari senyawa polifenol kakao tidak mempunyai sifat seperti senyawa katekin standar, sebagaimana ditunjukkan oleh waktu retensi yang berbeda, pada katekin standar waktu retensinya 8,53 menit, sedangkan fraksi utama senyawa polifenol kakao pada sample yang tidak disangrai 7,13 menit. Pada gambar 2 juga menunjukkan bahwa senyawa polifenol kakao terpisah menjadi 2 fraksi, salah satunya yaitu fraksi yang lebih kecil mempunyai waktu retensi yang hampir sama dengan waktu retensi katekin standar yaitu 8,65 menit. Hal tersebut bisa terjadi mungkin karena antara fraksi penyusun terbesar polifenol kakao dengan katekin standar mempunyai polaritas yang hampir sama.

Untuk mengetahui lebih lanjut perubahan polifenol kakao selama penyangraian, dilakukan fraksinasi terhadap ekstrak kasar polifenol menggunakan berbagai pelarut yang

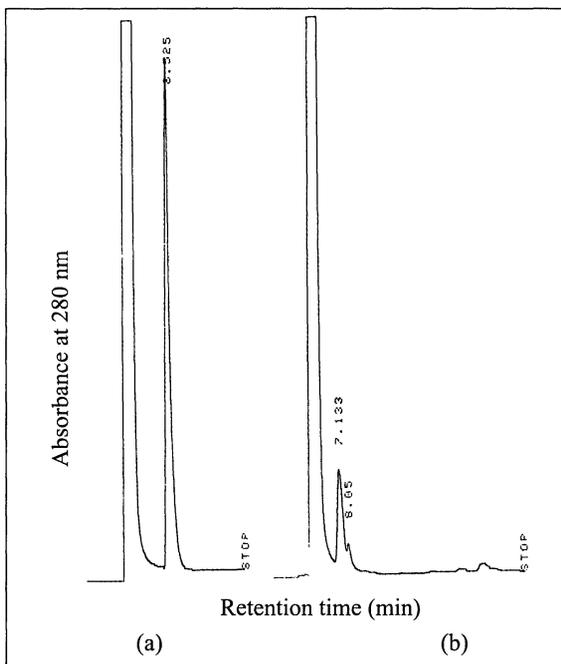


Figure 2. HPLC separation of (a) reference catechin and (b) polyphenols extracted from unroasted cocoa nib

mempunyai polaritas berbeda. Merujuk hasil penelitian kami (data belum dipublikasi), fraksi larut dalam etil asetat mempunyai aktivitas penangkapan radikal bebas DPPH paling besar, dibandingkan fraksi larut dalam metanol dan etanol, baik yang disangrai dengan EGM, konvensional maupun kontrol. Fraksi larut dalam etil asetat kemudian di fraksinasi lagi menggunakan HPLC

Gambar 3 menunjukkan bahwa fraksi senyawa polifenol larut dalam etil asetat dari kakao yang disangrai dengan

EGM, terpisah menjadi 8 fraksi, sedangkan fraksi senyawa polifenol kakao yang disangrai secara konvensional terpisah menjadi 2 fraksi dan fraksi senyawa polifenol kakao kontrol terdiri atas 1 fraksi. Data tersebut menunjukkan bahwa penyangraian dengan EGM mengakibatkan perubahan senyawa polifenol yang lebih besar dibandingkan dengan penyangraian konvensional dan kontrol.

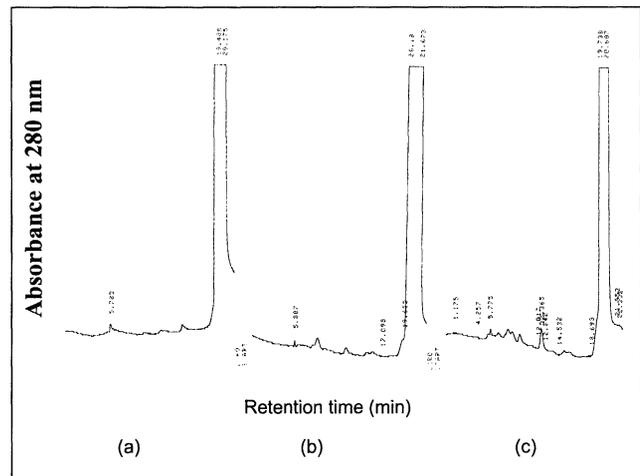


Figure 3. HPLC separation of polyphenols soluble in ethyl acetate extracted from (a) unroasted, (b) conventional roasted, and (c) microwave roasted samples

Perubahan ikatan kimia molekul polifenol ekstrak kakao

Pada Gambar 4 a, b dan c tampak bahwa pada daerah sidik jari (*fingerprint region*) yaitu pada frekuensi antara 700 – 1500 cm^{-1} dan pada daerah gugus fungsi (*functional group region*) yaitu pada frekuensi antara 1600 – 4000 cm^{-1} mempunyai pola spektrum yang identik. Hal ini menunjukkan bahwa senyawa polifenol kakao yang tidak di sangrai adalah identik dengan senyawa polifenol kakao yang di sangrai, baik dengan cara konvensional maupun dengan EGM.

Dari spektrum infra merah pada kisaran spektrum gugus fungsi, tampak bahwa senyawa polifenol kakao kontrol (Gambar 4a), senyawa polifenol kakao yang disangrai cara konvensional (Gambar 4b) dan senyawa polifenol kakao yang disangrai dengan EGM (Gambar 4c), masing-masing mengandung ikatan O-H, C-H, dan C=C. Keberadaan O-H ditunjukkan oleh pita pada frekuensi 3200 – 3500 cm^{-1} , ikatan C-H ditunjukkan oleh pita pada frekuensi antara 2960–2850 cm^{-1} dan ikatan C=C ditunjukkan oleh pita pada frekuensi 600-1680 cm^{-1} . Jumlah ikatan OH, C-H dan C=C pada senyawa polifenol dari ekstrak kakao yang tidak disangrai, disangrai secara konvensional dan dengan EGM, dalam satuan transmitansi dan absorbansi disajikan pada Tabel 2

Table 2. FTIR absorbance of polyphenols extracted from unroasted, conventional roasted, and microwave roasted of ground cocoa nibs

No	Bond	Unroasted		Conventional roasted		Microwave roasted	
		% T	Abs	% T	Abs	% T	Abs
1.	O – H	7.56	1.12	7.56	1.12	12.19	0.91
2.	C – H	28.03	0.55	24.91	0.60	32.96	0.48
3.	C = C	15.35	0,81	12.44	0.91	22.75	0.64

Perubahan ikatan O-H dalam molekul polifenol ekstrak kakao

Jumlah O-H pada senyawa polifenol dari kakao yang disangrai cara konvensional sama dengan jumlah O-H pada polifenol dari kakao yang tidak disangrai (Tabel 2). Hal ini menunjukkan bahwa penyangraian hancuran nib kakao cara konvensional pada suhu 140 °C selama 40 menit tidak terjadi oksidasi secara intensif. Dalam

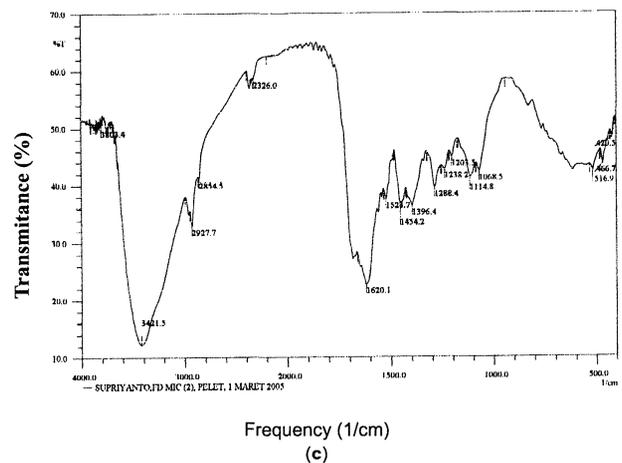
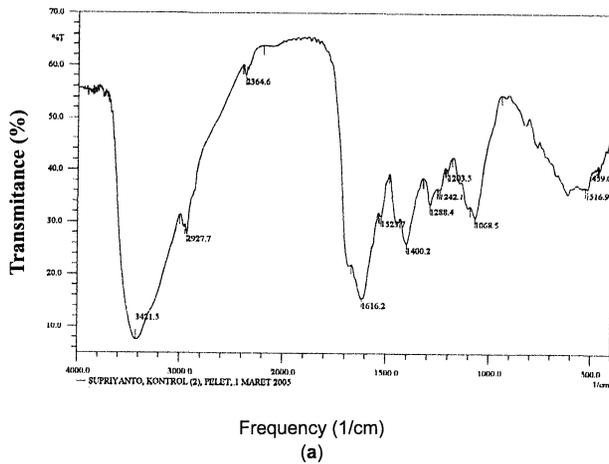
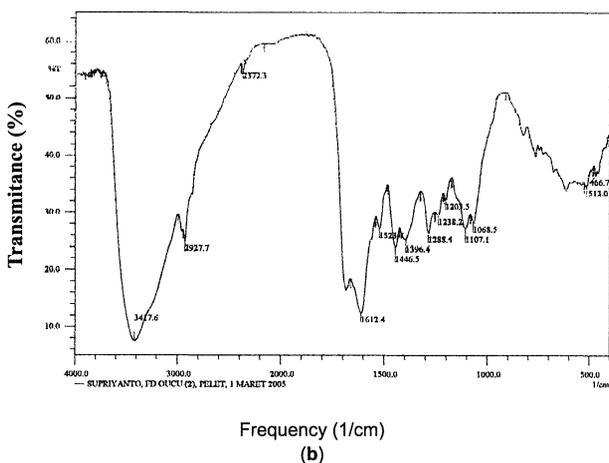


Figure 4. FTIR spectra of cocoa polyphenols extracted from (a) unroasted, (b) conventional roasted, and (c) microwave roasted of ground cocoa nibs



molekul polifenol, ikatan O-H adalah yang paling berperan terhadap aktivitas antioksidasi yaitu sebagai donor H, jika jumlah O-H tidak berubah maka penyangraian konvensional tidak berpengaruh terhadap aktivitas antioksidasi. Hal tersebut sesuai dengan hasil penelitian kami sebelumnya (data belum dipublikasi).

Dalam polifenol kakao hasil penyangraian dengan EGM jumlah ikatan O-H lebih kecil dibandingkan dengan O-H dalam polifenol kakao yang tidak disangrai maupun dalam polifenol kakao hasil penyangraian konvensional (Tabel 2). Hal ini menunjukkan bahwa penyangraian dengan EGM mengakibatkan oksidasi yang lebih intensif. Jumlah O-H yang makin kecil akan memberikan aktivitas antioksidatif yang lebih kecil, karena kemampuannya sebagai donor H juga makin kecil. Akan tetapi menurut hasil penelitian kami sebelumnya (data belum dipublikasi), aktivitas antioksidatif antara polifenol kakao hasil penyangraian EGM dan konvensional tidak berbeda nyata, hal ini mungkin disebabkan karena yang menentukan aktivitas antioksidatif polifenol bukan hanya berdasarkan jumlah O-H, tetapi juga dipengaruhi

oleh posisi O-H dalam molekul. Ikatan O-H pada posisi C₃₁, C₄₁ dan C₅₁ pada cincin B ditambah O-H pada posisi C₃ pada cincin C adalah yang paling besar peranannya, sedangkan O-H yang lain tidak banyak berpengaruh, sehingga kehilangan O-H selain pada posisi tersebut tidak banyak berpengaruh terhadap aktivitas antioksidatifnya (Heywood, 1972; Shahidi, 1997)

Perubahan ikatan C-H dalam molekul polifenol ekstrak kakao

Senyawa polifenol kakao yang disangrai dengan EGM jumlah ikatan C-H ternyata lebih sedikit dibandingkan dengan konvensional dan kontrol, sementara itu jumlah ikatan C-H pada senyawa polifenol kakao yang disangrai konvensional lebih besar dibandingkan dengan kontrol (Tabel 2).

Perubahan ikatan C=C dalam molekul polifenol ekstrak kakao

Pada senyawa polifenol dari kakao yang disangrai dengan EGM jumlah ikatan C=C lebih kecil dibandingkan dengan konvensional dan kontrol, sementara itu jumlah ikatan C=C pada konvensional lebih besar dibandingkan dengan kontrol (Tabel 2). Perubahan jumlah ikatan C=C mungkin disebabkan karena pada peristiwa oksidasi dengan pengambilan atom H mengakibatkan kehilangan ikatan C=C. Makin banyak kehilangan OH karena oksidasi, makin banyak atom H yang terambil, mengakibatkan makin banyak kehilangan ikatan C=C. Akan tetapi ikatan C=C yang hilang mungkin bukan pada posisi ikatan C₂=C₃ pada cincin C, sebab jika itu terjadi akan kehilangan aktivitas antioksidatif yang cukup besar. Hal tersebut didukung oleh hasil penelitian kami sebelumnya (data belum dipublikasi), yang menunjukkan bahwa aktivitas antioksidatif polifenol hasil penyangraian konvensional, dan EGM tidak berbeda.

Spektrum infra merah senyawa katekin standar

Gambar 5 menunjukkan bahwa pola spektrum senyawa katekin standar pada daerah sidik jari adalah berbeda dengan pola spektrum dari polifenol kakao yang tidak disangrai, disangrai konvensional, dan EGM

Data tersebut menunjukkan bahwa senyawa polifenol kakao yang di ekstrak dari hancuran keeping biji kakao yang tidak disangrai, disangrai secara konvensional dan EGM tidak mempunyai sifat sama seperti katekin, mungkin senyawa polifenol yang terekstrak masih berupa campuran dari beberapa senyawa flavonoid lain, mengingat senyawa yang termasuk polifenol nabati sangat banyak. Menurut Sanbongi dkk. (1998) dalam polifenol kakao kecuali katekin, ditemu-

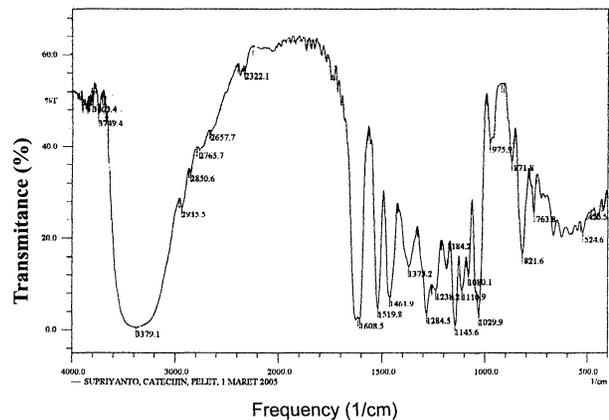


Figure 5. FTIR spectra of catechin reference

kan beberapa senyawa lain seperti misalnya kuersetin, klovamid, epikatekin, kuersetin-3-arabinosida, dan kuersetin-3-glukosida. Menurut Natsume dkk. (2000) polifenol kakao dapat berupa dimer, trimer, oligomer dan sebagainya yang mempunyai sifat berbeda dengan monomer seperti katekin.

Spektrum dari katekin standar pada daerah gugus fungsi mempunyai pola yang sama dengan spectrum dari senyawa polifenol kakao yang di ekstrak dari hancuran nib kakao yang tidak disangrai, disangrai konvensional dan EGM, tetapi mempunyai jumlah ikatan O-H yang lebih besar, ditunjukkan oleh nilai transmittansi yang lebih kecil (0,555%) atau absorbansi yang lebih besar (2,025). Katekin standar dengan OH yang lebih banyak ditunjang pada posisi C yang reaktif, mempunyai aktivitas antioksidatif yang lebih besar, sesuai dengan penelitian kami sebelumnya (data belum dipublikasi).

KESIMPULAN

Penyangraian hancuran keeping biji kakao dapat merubah sifat senyawa polifenol yang terkandung didalamnya. Penyangraian yang dilakukan dengan pemanasan menggunakan EGM mengakibatkan perubahan polifenol yang lebih besar dibandingkan dengan penyangraian cara konvensional. Perubahan senyawa polifenol ditunjukkan oleh perubahan jumlah fraksi penyusun total polifenol, polaritas dan jumlah ikatan O-H, C-H dan C=C pada molekul senyawa polifenol. Namun demikian perubahan yang terjadi secara keseluruhan tidak berpengaruh nyata terhadap kandungan total polifenol.

DAFTAR PUSTAKA

Hamid, A.A. dan Mustafa, N.R.N. 1998. Extraction and characterization of antioxidant from cocoa by-products. Dalam: Packer, L. dan Ong, A.S.H. (eds.), *Biological Oxidants and Antioxidants: Molecular*

- Mechanisms and Health Effects*. AOCS Press Champaign, Illinois.
- Bailey, M.E., Clarke, A.D., Kim, Y.S., dan Fernando, L. 1997. Antioxidant Properties of Maillard Reaction Products as meat Flavor Compounds. Dalam: Shahidi, F (ed.). *Natural Antioxidants, Chemistry, Health Effects, and Applications*. AOCS Press, Champaign, Illinois.
- Bonvehi, J.S. dan Coll, F.V. 1997. Evaluation of bitterness and astringency of polyphenolic compounds in cocoa powder. *Journal of Food Chemistry* **60**: 365-370.
- Datta, A.K. dan Anantheswaran, R.C. 2001. *Handbook of Microwave technology for Food Application*. Marcel Dekker, Inc. New York-Basel.
- Heywood, V.H., 1972. *Plant Phenolics*. Oliver and Boyd Tweeddale Court, 14 High Street, Edinburgh EH 1 YL.
- Jinap, S., Rosli W.W.I., Russly, A.R., dan Nordin 1998. Effect of roasting time and temperature on volatile component profiles during nib roasting of cocoa beans (*Theobroma cacao*). *Journal of Science Food Agriculture* **77**: 441-448.
- Kim, H dan Keeney, P.G., 1983. Method of analysis for (-) -epicatechin in cocoa beans by high performance liquid chromatography. *Journal of Food Science* **48**: 548-551.
- Lees, R. dan Jackson, E.B. 1985. *Sugar Confectionery and Chocolate Manufacture*. Leonard Hill, Thompson Litho Ltd. East Kilbride, Scotland.
- Makris, D.P. dan Rossiter, J.T. 2001. Comparison of quercetin and a non orthohydroxy flavonol as antioxidants by competing in vitro oxidation reaction. *Journal of Agriculture Food Chemistry*. **49**, 3370 – 3377
- Minifie, B.W. 1982., *Chocolate, Cocoa and Confectionery*. AVI Publ. Co. Inc., Wesport, Connecticut.
- Misnawi, Jinap, S., Jamilah, B., dan Nazamid, S. 2002. Effects of cocoa liquor roasting on polyphenols content, hydrophobicity and tanning capacity. Scientific Conference on Food Antioxidant, UPM., Malaysia
- Mudgett, R.E., 1989., Microwave food processing. *Food Technology*, pp. 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. *Bioscience Biotechnology and Biochemistry* **64**: 2581- 2587.
- Osakabe, N., Sanbongi, C., Natsume, M., Takaziwa, T., Gomi, S., dan Osawa, T. 1998. Antioxidative polyphenols isolated from *Theobroma cacao*. *Journal of Agriculture Food Chemistry* **46**: 454-457.
- Osakabe, N., Yamagishi, M., Sanbongi, C., Natsume, M., Takizawa, T., dan Osawa, T. 1997. The antioxidative substances in cacao liquor. *Journal of Nutrition Science Vitaminology* **44**: 313-321.
- Sanbongi, C., Osakabe, N., Natsume, M., Takizawa, T., Gomi, S., dan Osawa, T., 1998. Antioxidative polyphenols isolated from *Theobroma cacao*. *Journal of Agriculture Food Chemistry*. **46** 454-457.
- Shahidi, F. 1997. *Natural Antioxidants Chemistry, Health Effects, and Applications*. AOCS Press. Champaign, Illinois.
- Shahidi, F., and Naczki, M. 1995. *Food Phenolics, Sources, Chemistry, Effects Applications*. Technomic Publ. Co. Inc. Basel Switzerland.
- Wilkinson, S.L. 1999. take two cups of coffee and call me tomorrow, coffee and chocolate contain antioxidants that may promote health. *Chemical and Engineering News* April 12, 47-50.