

## Komponen Kimia dari Aroma Biji *Theobroma cacao* L.

Meiny Suzery, Sriani Hendarko<sup>\*)</sup>, Sulistyowati<sup>\*\*)</sup>, Nazli, Bambang Cahyono

Laboratorium Kimia Organik, Jurusan Kimia F-MIPA UNDIP, Kampus tembalang Semarang 50275

\* Laboratorium Mikrobiologi, Jurusan Biologi F-MIPA UNDIP, Kampus Tembalang Semarang

\*\* Laboratorium Pusat Penelitian Kopi dan Kakao, Jl. Pahlawan Jember - Jawa Timur

---

### Abstrak

Telah dilakukan studi kimia terhadap komponen aroma dalam biji kakao jenis mulia (*Theobroma cacao* L.). Dengan indera penciuman, hasil analisis menunjukkan bahwa fermentasi selama 4 hari memberi aroma yang lebih baik dibanding dengan tanpa fermentasi, sebanding dengan makin banyaknya puncak pada kromatogramnya. Melalui Gas Kromatografi - Spektrometri massa (GCMS), analisis kimia beberapa komponen utama penyusun aroma kopi dapat diinterpretasikan.

**kata kunci :** *Theobroma cacao* L., kakao, aroma, analisis kimia

---

### Abstract

#### Chemical Constituents of *Theobroma cacao* L. Aroma

Chemical study of cocoa beans (*Theobroma cacao* L.) of mulia variety has been done. The results showed that the aroma components increased in function of fermentation time. Chemical elucidation of important components have been performed using GC-MS

**Key-words :** *Theobroma cacao* L; cacao, beverages, chemical constituent

---

**Diterima : Desember 1998. Telah Diseminarkan pada Acara SPMIPA'98, 28 November 1998**

### PENDAHULUAN

Tanaman kakao (*Theobroma cacao* L.) merupakan salah satu hasil perkebunan yang dapat diandalkan dalam meningkatkan ekspor nonmigas. Produksi kakao termasuk salah satu komoditas bahan yang dapat dikembangkan di masa mendatang sehingga dapat memberikan sumbangan bagi devisa negara dan sekaligus dapat memenuhi kebutuhan dalam negeri.

Untuk meningkatkan daya saing dalam pemasaran, peningkatan produksi harus dibarengi dengan peningkatan mutu kakao. Sebagai bahan industri, biji kakao harus memiliki citarasa yang khas, aroma yang kuat dan tidak mudah hilang. Adanya keseimbangan citarasa antara aroma dan rasa dari biji kakao inilah yang mendorong beberapa industri makanan cokelat meneliti

kandungan aroma dan citarasa dari biji kakao<sup>(1)</sup>.

Kedua aspek terakhir ini ditentukan secara genetis biji kakao yang digunakan.<sup>[2]</sup> Meski demikian, aroma yang timbul sangat dipengaruhi proses sangrai dan proses fermentasi.<sup>[3]</sup> Jadi, untuk memperoleh biji kakao yang memiliki potensi aroma yang kuat diperlukan tahap pengolahan yang baik, khususnya fermentasi, agar kandungan calon aromanya optimum.

Beberapa permasalahan tersebut di atas akan dipelajari dengan menggunakan biji kakao jenis mulia sebagai obyek penelitian, meliputi isolasi komponen-komponen penyusun aroma pada tingkat-tingkat fermentasi dan analisis struktur dengan gas kromatografi-spektrometri massa.

## EKSPERIMENTAL

### Bahan dan Alat

**Bahan.** Biji kakao (*Theobroma cacao* L.) diambil dari PT Perkebunan XXIII di Renteng, Jember-Jawa Timur.

**Alat.** Peralatan distilasi uap-semimikrodistilasi, sesuai dengan desain yang digunakan oleh Huidiyono<sup>[4]</sup>. Alat kromatografi gas type HP 5890 (kolom : Carbowex 20M, l = 50m, d = 0,32mm, suhu = 50-200°C, 5°C/mnt; gas pembawa : N<sub>2</sub>, 11,7ml/mnt; detektor : FID, 250°C; suhu injektor = 250°C, kecepatan kertas : 1cm/mnt). Alat kromatografi gas-spektrometri massa type Shimadzu-QP 5000 (kolom : carbowax 20M, l=50m, d=0,32mm, suhu = 50-200°C, 5°C/mnt., gas pembawa He = 0,2ml/mnt; detektor : FID, 200°C, suhu injektor = 250°C; energi ionisasi = 70 ev).

### Metode Penelitian.

#### A. Perlakuan terhadap bahan penelitian

Biji buah kakao yang telah masak dipecah kulit buahnya. Sebelum dikeringkan pada suhu 55°C

selama 20 jam, biji kakao diberi perlakuan pendahuluan sebagai berikut,

1. Biji kakao tanpa fermentasi. Biji yang telah dihilangkan daging buahnya (pulp) dicuci dengan akuadest.
2. Biji kakao hasil fermentasi. Biji kakao yang belum dihilangkan pumpunya, difermentasi di perkebunan XXIII Renteng, Jember. Fermentasi dilakukan selama 2 hari (36jam) dan 4 hari (81jam). Biji kakao yang telah difermentasi tersebut kemudian dicuci dengan akuadet.

#### B. Persiapan sampel dan Isolasi.

Biji kakao yang telah diberi perlakuan seperti di atas, disangkrai dengan alat oven pada suhu 140°C selama 20 menit. Uji pendahuluan dilakukan dengan indera penciuman untuk menentukan aroma yang terbaik. Biji kakao yang telah disangkrai ini kemudian dihilangkan kulit bijinya. Keping biji dihancurkan dengan blender hingga halus. Ditimbang sebanyak 40g serbuk halus dan dibungkus dengan kertas saring untuk didestilasi dengan teknik gabungan distilasi uap-semi mikrodistilasi<sup>[5]</sup>, diikuti dengan ekstraksi menggunakan pelarut kloroform (20ml). Proses ini dilakukan selama 4jam).

Ekstrak hasil isolasi dikeringkan dengan Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidrous, kemudian dipekatkan dengan gas nitrogen hingga 0,1ml.

#### C. Karakterisasi Komponen Aroma Kakao

Terhadap ekstrak aroma kakao dilakukan analisis dengan gas kromatografi dan gas kromatografi-spektrometri massa (GC-MS).

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil uji pendahuluan terhadap aroma dari biji kakao yang telah disangkrai dengan indera penciuman dapat dilihat pada tabel 1. Dari tabel ini terlihat bahwa pada tingkat fermentasi optimum, aroma khas yang dihasilkan dari biji kakao sangat tajam.

Tabel 1. Uji pendahuluan aroma biji kakao pada beberapa tingkat fermentasi.

| Waktu fermentasi | Aroma                                                             |
|------------------|-------------------------------------------------------------------|
| tanpa fermentasi | tidak ada aroma khas, hanya ada aroma biji-bijian yang disangkrai |
| 2 hari (36jam)   | ada aroma khas tetapi agak lemah                                  |
| 4 hari (81 jam)  | ada aroma khas yang tajam                                         |

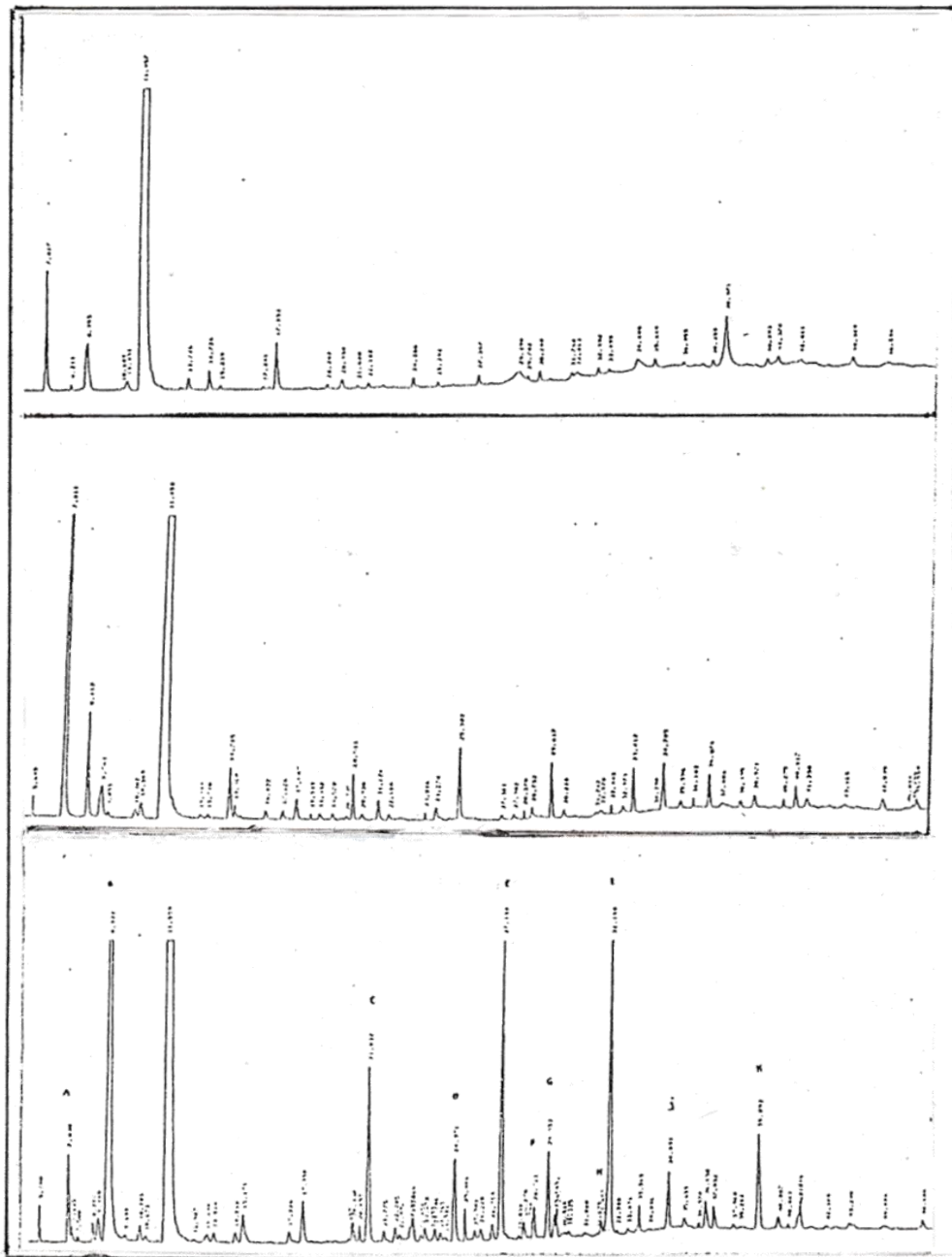
Analisis komponen aroma biji kakao jenis mulia dengan kromatografi gas (gambar1) menunjukkan adanya perubahan komponen penyusun aroma. Meskipun referensi external tidak digunakan, tetapi dengan jumlah bahan, jumlah ekstrak dan volume injeksi sama banyak, dapat diindikasikan adanya peningkatan jumlah dan kadar komponen dengan bertambahnya waktu fermentasi. Beberapa aroma pada biji kakao seperti ini telah dilaporkan berhubungan erat dengan kadar asam amino dan gula pereduksi.<sup>[5]</sup> Pada proses sangrai, asam amino bebas jenis tertentu, dengan bantuan gula pereduksi, akan bereaksi menghasilkan senyawa aroma yang tertentu melalui reaksi Maillard dan degradasi Strecker<sup>[6]</sup>. Sebagai contoh, pembentukan senyawa aroma seperti isovaleraldehida dan asam isovalerat ditentukan oleh asam amino jenis leusina, sedangkan untuk senyawa aroma seperti fenil asetaldehida, bensaldehida dan 2-fenil etanol dibentuk oleh asam amino jenis fenilalanin<sup>[7]</sup>.

Dengan kromatogram yang sama, analisis kualitatif terhadap aroma biji kakao menunjukkan adanya perubahan jumlah komponen penyusunnya (gambar). Dapat dicatat, sebelum fermentasi terdapat 31

komponen, sedangkan setelah 4 hari fermentasi, penyusun aroma biji kakao jenis mulia menjadi 65 komponen. Diduga, selama proses fermentasi, mikroorganisme jenis tertentu dapat mengadakan biotransformasi senyawa-senyawa calon penyusun aroma kakao. Pengetahuan ini telah memberi ide pengembangan laboratorium guna mempelajari kemungkinan adanya biotransformasi senyawa-senyawa penyusun aroma kakao.

Dalam penelitian ini, struktur kimia penyusun aroma biji kakao hasil fermentasi 4 hari, dilakukan dengan metode gabungan gas kromatografi-spektrometri massa (tabel 2). Guna memudahkan interpretasi, identifikasi hanya akan dilakukan pada puncak-puncak yang memiliki intensitas cukup tinggi, terhitung terdapat 11 senyawa utama penyusun aroma (A-K).

Dengan bantuan referensi yang tersedia di komputer, ditambah dengan interpretasi terhadap puncak-puncak spesifik pada spektrum massanya, struktur senyawa penyusun komponen aroma tersebut dapat diinterpretasikan. Meski demikian, dua senyawa, yakni puncak G dan puncak J hingga kini belum dapat diinterpretasikan.



Gambar Kromatogram aroma biji kakao jenis mulia dari kromatogram gas : (A) tanpa fermentasi, (B) fermentasi 2 hari (36 jam), (C) 4 hari (81 jam)

Tabel 2. Data kromatografi gas dan spektra massa dari biji kakao hasil fermentasi 4 hari

| Puncak | t <sub>r</sub> (mnt) | Intesitas | m/e ( % )                                                                                                                               | Senyawa                                                           |
|--------|----------------------|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| A      | 7,05                 | 119.750   | 45 (100), 47 (16), 61 (5), 73 (40), 103 (16), 118 (2)                                                                                   | 1,1-dietoksi etana, C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> |
| B      | 8,83                 | 1.205.887 | 44 (88), 45 (19), 50 (6), 53 (7), 55 (8), 57 (55), 58 (100), 71 (25), 86 (6)                                                            | Isovaleraldehida, C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O                |
| C      | 20,97                | 258.691   | 45 (100), 55 (2), 73 (2), 88 (4)                                                                                                        | 3-hidroksi butanon, C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>  |
| D      | 24,92                | 124.082   | 51 (42), 52 (58), 54 (55), 64 (7), 66 (9), 80 (16), 81 (49), 107 (4), 122 (100), 123 (7)                                                | trimetil pirazin, C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>   |
| E      | 27,09                | 451.871   | 50 (8), 51 (16), 52 (16), 53 (34), 54 (100), 94 (3), 95 (4), 136 (24)                                                                   | tetrametil pirazin, C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> |
| F      | 28,67                | 48.413    | 48 (6), 50 (72), 51 (100), 52 (25), 62 (6), 74 (20), 77 (65), 78 (18), 105 (34), 106 (36)                                               | benzaldehida, C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O                     |
| G      | 29,31                | 121.421   | 45 (100), 55 (26), 73 (41), 88 (15), 221                                                                                                | ?                                                                 |
| H      | 30,28                | 18.767    | 44 (5), 45 (7), 50 (14), 51 (20), 60 (5), 62 (12), 63 (28), 64 (5), 65 (52), 73 (7), 89 (12), 91 (100), 92 (30), 120 (9)                | fenil asetaldehida, C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O               |
| I      | 32,14                | 474.536   | 45 (50), 50 (6), 55 (14), 60 (100), 61 (6), 69 (11), 73 (57), 87 (24), 91 (5)                                                           | asam isovalerat, C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>    |
| J      | 34,84                | 81.701    | 45 (17), 50 (13), 51 (22), 52 (6), 63 (12), 65 (31), 73 (10), 77 (15), 87 (7), 89 (11), 91 (34), 103 (13), 104 (100), 105 (12), 174 (3) | ?                                                                 |
| K      | 39,04                | 156.384   | 45 (17), 50 (16), 51 (26), 52 (8), 73 (6), 74 (5), 77 (9), 89 (9), 91 (100), 92 (51), 103 (3), 104 (4), 122 (16)                        | 2-fenil etil alkohol, C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O            |

## KESIMPULAN.

Telah berhasil diisolasi komponen penyusun aroma dari biji kakao (*Theobroma cacao* L.) jenis mulia melalui metode gabungan distilasi uap-semimikrodistilasi. Dengan GC-MS, beberapa senyawa penyusun aroma ini telah diinterpretasikan.

Komponen penyusun aroma kakao sangat dipengaruhi oleh proses fermentasi. Data perbedaan ini dapat membuka jalan bagi penelitian yang lebih mendalam, khususnya dalam mempelajari biotransformasi senyawa-senyawa penyusun komponen aroma kakao.



### UCAPAN TERIMAKASIH :

Ucapan terimakasih kepada DR. Surip Mawardi, atas segala fasilitas dan bantuan yang telah diberikan untuk penelitian ini.

### REFERENSI :

1. Charalambus, G. dan G.E. Inglett (1978), Flavor of Food and Beverages : Chemistry and Technology, Acad. Press Inc, NY.
  2. Wahyudi, T (1988), "Periksa Kakao dan Komponen-komponennya", *Pelita Perkebunan*, **4**, 106-110
  3. Sulistyowati (1994), "Keasaman Biji Kakao dan Masalahnya", *Pelita Perkebunan*, **3**, 151-158
  4. Hudiyono, S (1994), "Metode Distilasi Uap-Mikrodistilasi : Suatu Cara Alternatif Isolasi Senyawa Volatil untuk Analisis Komponen Suatu Aroma" Proceeding UNESCO National Seminar, Depok, 15-16 Desember 1994
  5. Rohan, T.A., dan T. Stewart (1967), "The Precursors of Chocolate Aroma : Production of Free Amino Acids during Fermentation of Cocoa beans", *J. Food Science*, **32**, 395-398 dan 399-402
  6. Lopez, A.S. (1986), "Chemical Change Occuring during the Processing of Cacao", *Proc. Cacao Biotech. Sym.*, Pennsylvania, p. 19-54.
  7. Baigrie, B.D. dan S.J. Rumbelow (1987), "Investigation of Flavor Defect in Asian Cocoa Liquors", *J. Science Food Agric.*, **39**, p. 357-368
- Bailey, S.D., D.G. Mitchell, M.L. Bazinet dan C. Weurman (1961), "Studies on the Volatile Components of Different Varieties of Cacao Beans", *J. Food Sciene*, **27**, p. 165
- Bainbridge, J.S. dan S.H.Davies (1972), "The Essential Oil of Cacao", *J. Chem. Soc.* **101**, p. 2209
- Lopez, A. dan V.C. Quesnel (1973), "Volatile Fatty Acid Production in Cacao Fermentation and Effect on Chocolate Flavour", *J. Science Food Agric.*, **24**, p. 319-326
- Vitzthum, O.G. (1975), "Volatile Components of Roasted Cocoa, Basic Fraction", *J. Food Science*, **40**, p. 911-916

----- (BC) -----