

Mekanisme Pembentukan Senyawa Aromatik pada Produk Olahan Biji Kakao

Hendy Firmanto¹⁾

¹⁾Pusat Penelitian Kopi dan Kakao Indonesia, Jl. PB. Sudirman 90 Jember 68118

Citarasa merupakan sensasi yang diperoleh dari hasil penerjemahan indera pengecap (lidah) dengan indera penciuman (rongga hidung) terhadap senyawa kimia tertentu yang terdapat pada bahan makanan. Aroma pada produk pangan olahan termasuk coklat, dihasilkan oleh senyawa hasil reaksi/interaksi dari senyawa kompleks yang terurai karena adanya tiga proses utama yakni proses degradasi enzimatik, proses pemanasan, dan proses oksidasi. Pengolahan pascapanen melalui perlakuan fermentasi, penjemuran, dan penyangraian merupakan proses yang banyak mempengaruhi citarasa di luar faktor yang lebih bersifat *origin* seperti genetik tanaman, kondisi geografis lahan, dan populasi mikrobial pada lingkungan setempat.

Senyawa kimia yang berkontribusi terhadap citarasa terbagi menjadi dua yakni senyawa kimia yang tidak menguap (*non-volatile*) yang diindera oleh lidah dan senyawa kimia yang bersifat dapat menguap (*volatile*) yang diindera oleh rongga hidung atau dikenal dengan istilah aroma. Citarasa makanan pada dasarnya mencakup tiga macam unsur, yaitu rasa (*taste*), bau atau aroma (*flavour*), dan sensasi atau *mouthfeel* (dingin, pedas, berpasir, dll), paling kompleks dan menentukan bahkan sudah terindera meskipun belum masuk ke dalam mulut adalah aroma.

Aroma merupakan salah satu atribut utama penentu kualitas sensori biji kakao selain keasaman (*acidity*), rasa pahit (*bitterness*), dan rasa sepat/getir (*astringency*). Aroma umumnya bersifat mudah menguap (*volatile*), sedangkan rasa pahit, asam, dan getir merupakan atribut yang bersifat tidak dapat menguap (*non-volatile*). Aroma dapat menentukan keunikan pada produk

cokelat yang dapat digunakan untuk menentukan kategori sebagai aroma spesial (*fine/flavour cocoa*) yang umum dideskripsikan pada produk-produk coklat *single origin* serta menunjukkan identitas asal daerah dan negaranya.

Aroma dapat dipengaruhi oleh faktor *on-farm* maupun *off-farm*. Faktor *on-farm* berkaitan dengan pengaruh pada proses metabolisme pembentukan senyawa kimia penyusun biji, sedangkan faktor *off-farm* berkaitan dengan perlakuan pascapanen. Perlakuan pascapanen merupakan faktor yang dapat dimodifikasi secara langsung, sehingga perubahan aroma berdasarkan perbedaan perlakuan pascapanen dapat dievaluasi dengan mudah. Perbedaan perlakuan tersebut misalnya berupa perbedaan metode fermentasi, cara pengeringan, dan perbedaan cara penyangraian. Perlakuan-perlakuan mekanis tersebut secara kimiawi berkaitan erat dengan terjadinya proses degradasi enzimatik, serta reaksi yang terjadi karena proses pemanasan dan proses oksidasi.

Pembentukan Aroma Melalui Proses Degradasi Enzimatis

Enzim adalah katalis dalam suatu reaksi biokimia yang dapat secara aktif memecah suatu senyawa kimia aktivasi enzim didorong oleh adanya faktor suhu dan suasana asam. Senyawa hasil pemecahan enzim merupakan suatu senyawa yang dapat berupa prekursor aromatik ataupun senyawa aromatik itu sendiri. Senyawa prekursor aromatik adalah senyawa kimia yang bersifat non-volatil namun karena adanya interaksi/reaksi dengan prekursor lain, menghasilkan senyawa aromatik yang bersifat volatil, contohnya senyawa gula sederhana hasil pemecahan karbohidrat oleh enzim invertase, yang bereaksi dengan protein dapat menghasilkan senyawa aromatik yang volatil berupa Pirazin (C₄H₄N₂) melalui jalur reaksi *Maillard*. Senyawa aromatik juga dapat terbentuk langsung dari senyawa prekursor yang awalnya bersifat non-aromatik namun dipecah ikatannya oleh enzim tertentu sehingga hasil pecahannya menghasilkan suatu senyawa aromatik, contohnya senyawa prekursor aromatik glikosidik yang terikat pada senyawa non-aromatik berupa monosakarida

atau disakarida, dapat terlepas menjadi senyawa aromatik dengan pemecahan oleh enzim glikosidase.

Proses degradasi enzimatis sebagian besar terjadi pada proses fermentasi dan pengeringan biji kakao. Sumber enzim dapat berasal dari sekresi mikroba yang ada (interseluler) maupun dari bahan baku biji kakao itu sendiri (ekstraseluler). Hasil penelitian adanya aktivitas beberapa enzim saat proses fermentasi dan pengeringan yang secara langsung berkontribusi terhadap pembentukan senyawa aromatik ditunjukkan pada tabel di bawah ini¹⁾.

Pembentukan Aroma Melalui Perlakuan Pemanasan

Reaksi-reaksi yang dapat timbul pada bahan pangan yang disebabkan induksi panas antara lain: reaksi karamelisasi senyawa gula, reaksi *Maillard* antara gula reduksi dengan senyawa asam amino, dan pirolisis protein. Mekanisme reaksi senyawa gula hasil pemecahan karbohidrat serta reaksi senyawa asam amino hasil pemecahan protein ditunjukkan pada gambar di bawah.

Perubahan aktivitas enzim selama proses fermentasi

Enzyme	Days of heap fermentation (day)				
	0	1	2	3	4
<i>Endoprotease</i>	381	312	227	187	190
<i>Aminopeptidase</i>	1-14	0-49	0-06	0-07	0-06
<i>Carboxypeptidase</i>	0-33	0-25	0-18	0-18	0-05
<i>Invertase (cotyledon)</i>	0-037	0-011	NS	NS	NS
<i>Invertase (pulp)</i>	0-573	0-046	NS	NS	NS
<i>Polyphenol oxidase</i>	4-51	2-07	0-27	0-21	0-24
<i>β-Galactosidase</i>	9-9	9-6	10-7	9-8	6-7
<i>α-Arabinosidase</i>	2-9	2-7	2-9	2-6	2-2
<i>α-Mannosidase</i>	27-8	26-7	22-2	22-2	20-5

*NS = not significant.

Pengaruh pengeringan terhadap aktivitas enzim

Enzyme	Unfermentation		Fermented	
	Freeze dried	Freeze dried	Sun dried	Artificially dried
<i>Endoprotease</i>	381	312	227	187
<i>Aminopeptidase</i>	1-14	0-49	0-06	0-07
<i>Carboxypeptidase</i>	0-33	0-25	0-18	0-18
<i>Invertase (cotyledon)</i>	0-037	0-011	NS	NS
<i>Invertase (pulp)</i>	0-573	0-046	NS	NS
<i>Polyphenol oxidase</i>	4-51	2-07	0-27	0-21
<i>β-Galactosidase</i>	9-9	9-6	10-7	9-8
<i>α-Arabinosidase</i>	2-9	2-7	2-9	2-6
<i>α-Mannosidase</i>	27-8	26-7	22-2	22-2

Sumber: Hansen *et al.*, (1998).

Pemanasan bahan pada suhu 100-130°C akan melepaskan molekul air pada senyawa gula, namun tidak mengubah struktur gula. Adapun pemanasan pada 150-180°C menyebabkan molekul air terlepas keseluruhan dan senyawa gula berubah struktur menjadi suatu anhidrida. Senyawa anhidrida ini selanjutnya akan menghasilkan senyawa furfural dari gula pentosa dan hidroksimetil furfural dari gula heksosa.

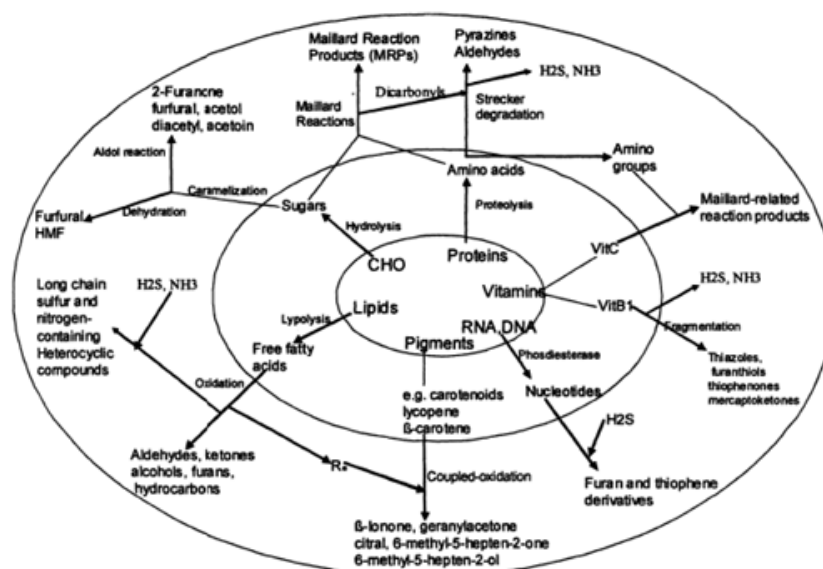
Pemanasan yang terus dilakukan pada waktu yang lama, selain menimbulkan dehidrasi juga akan memicu proses karamelisasi. Proses karamelisasi akan menghasilkan senyawa turunan-turunan furan, senyawa karbonil, senyawa alkohol, senyawa hidrokarbon alifatik maupun hidrokarbon aromatik. Senyawa furan berkontribusi terhadap *aroma nutty-like*, *popcorn-like*, dan *coumarine-like*, senyawa alkohol menimbulkan aroma *sweet*, *caramel*, dan *flowery*, sedangkan hidrokarbon aromatik menimbulkan aroma *fruity*²⁾.

Jika terjadi reaksi antara gula reduksi dengan asam amino, maka jenis reaksi yang akan terjadi adalah reaksi Maillard. Reaksi Maillard terjadi pada suhu pemanasan yang tidak terlalu tinggi dibandingkan karamelisasi. Reaksi *Maillard* juga disertai warna yang kecokelatan yang disebabkan oleh senyawa melanoidin yang terbentuk oleh reaksi glukosa dengan glisin. Reaksi kompleks *Maillard* akan menghasilkan senyawa-senyawa aromatik seperti Pirazine dan Aldehid yang dominan berkontribusi pada atribut aroma *hazelnut*, *roasted*, *cocoa*, *malt*, dan *coffee*.

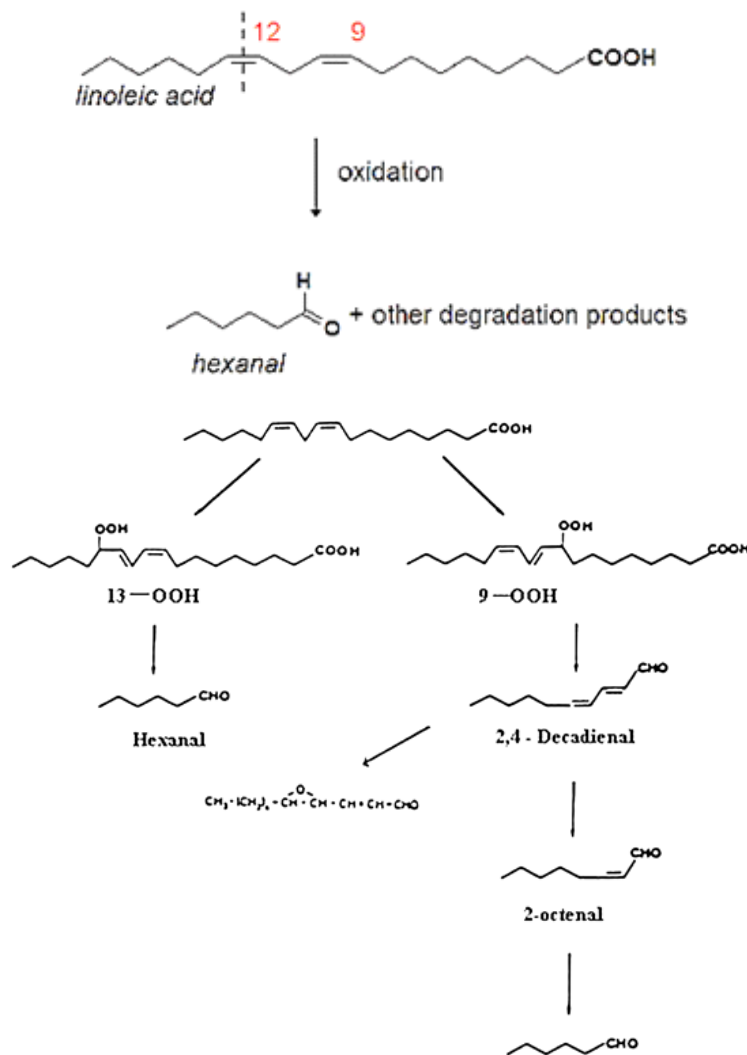
Pembentukan Aroma oleh Proses Oksidasi

Oksidasi pada senyawa kimia akan menghasilkan senyawa-senyawa aromatik tertentu yang dapat mempengaruhi citarasa. Proses oksidasi terjadi secara simultan dengan proses degradasi enzimatis maupun pemanasan selama proses pengolahan biji kakao. Selama proses penjemuran atau pengeringan, karena paparan oksigen dan panas, maka senyawa polifenol yang ada di dalam biji yang terpecah oleh enzim polifenol-oksidas. Polifenol akan mengalami oksidasi menjadi fenol yang dapat menghasilkan aroma manis (*sweet*). Oksidasi yang intensif terjadi pada senyawa lipida atau gliserida dapat menimbulkan aroma *cacat* (*off-flavour*) yakni berupa aroma tengik (*rancid*), langu (*grassy*) atau masam (*rubbery*) pada biji.

Selain polifenol dan lipid, aldehid, dan keton hasil oksidasi lipid juga dapat lebih lanjut teroksidasi dengan adanya asam-asam amino. Gambar di bawah menunjukkan contoh oksidasi asam lemak linoleat yang menghasilkan senyawa heksanal dengan aroma greenish. Reaksi lanjutan dapat mengubahnya menjadi 2,4-dekadiena dan 2-oktanal. Gambar dibawah ini juga menjelaskan hasil oksidasi asam lemak yang bereaksi dengan hidrogen sulfida (H₂S) atau amonia dapat menghasilkan rantai panjang sulfur dan nitrogen yang memiliki gugus heterosiklik. Sulfur dalam kondisi ini dapat dihasilkan oleh degradasi lignin atau lignoselulosa yang dapat terkandung pada biji atau kulit biji



Sumber: Mathias K. Sukan & Deepthi K. Weerasinghe (2005).
Mekanisme reaksi-reaksi kimia dalam pembentukan flavour



Contoh oksidasi gliserida menghasilkan heksanal

(shell). Aroma kurang baik yang akan dihasilkan dari reaksi ini adalah aroma hangus.

Penutup

Pembentukan aroma atau *flavour biogenesis* pada pengolahan pascapanen kakao terjadi secara simultan, baik aroma yang dihasilkan oleh degradasi enzimatik, pemanasan maupun proses oksidasi. Aroma yang terbentuk dapat berkonotasi positif (*desirable*) maupun negatif (*undesirable*) bergantung pada cara pengolahan yang dilakukan. Perbaikan aroma yang berkorelasi dengan perlakuan mekanis pada pengolahan pascapanen kakao, dapat dilakukan dengan memperhatikan kondisi untuk aktivasi enzim, mengatur pemanasan, dan mengontrol reaksi oksidasi. Aplikasi pada perlakuan teknisnya adalah memantau kondisi fermentasi, proses pengeringan, dan penyangraian.

Sumber Pustaka

- ¹Hansen, C.E.; M. del Olmo & C. Burri (1998). Enzyme Activities in Cocoa Beans During Fermentation. *Journal of Science of Food and Agriculture*, 77, 273–281.
- ²Tran, P.D.; D. Van de Walle; N. De Clercq; A. DeWinne; D. Kadow; R. Lieberei; K. Messens; D.N. Tran; K. Dewettinck & J.V. Durme (2015). Assessing Cocoa Aroma Quality By Multiple Analytical Approaches. *Journal of Food Research International*, 77, 657–669.
- ³Sucan, M.K. & D.K. Weerasinghe (2005). *Process and Reaction Flavours. An Overview*. p. 1–23. **In:** D.K. Weerasinghe & M.K. Sucan (Eds.). Process and reaction flavours. ACS Symposium Series. Washington.
- ⁴Mottram, D.S. & H.R. Mottram (2002). An Overview of The Contribution of Sulfur-Containing Compound to The Aroma in Heated Foods. ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington DC.