

II. TINJAUAN PUSTAKA

A. Sejarah Kopi di Indonesia

Tanaman kopi di Indonesia pertama kali ditanam oleh pemerintah Hindia Belanda pada tahun 1699 karena Indonesia beriklim tropis, sehingga banyak tanaman dapat tumbuh dengan subur, termasuk tanaman kopi (Raharjo, 2012). Banyaknya tanaman kopi yang berhasil dibudidayakan di Indonesia dibawa dan diteliti ke Belanda pada tahun 1706. Hasil dari penelitian membuktikan bahwa kopi tersebut memiliki kualitas yang baik. Hal demikian membuat seluruh perkebunan telah mengembangkan bibit tanaman kopi di Indonesia seperti di daerah Jawa Tengah, Jawa Timur, Sumatera, Sulawesi, Flores, Bali dan pulau-pulau lainnya (Afriliana, 2018).

Indonesia tercatat sebagai negara penghasil kopi terbesar keempat setelah Brazil, Vietnam, dan Kamboja. Kopi dikenal memiliki cita rasa dan aroma yang khas adalah salah satu minuman yang paling banyak dikonsumsi di dunia (Campanha dkk., 2010). Kopi Indonesia diperdagangkan dalam bentuk biji kopi hijau, kopi sangrai, kopi bubuk, kopi instan, dan berbagai macam produk (Sativa dkk., 2014). Kopi merupakan komoditi perkebunan yang memiliki nilai ekonomis yang cukup tinggi di dunia diantara tanaman perkebunan lainnya (Marhaenanto dkk., 2015).

Kopi berkontribusi terhadap sumber pendapatan devisa negara, pendapatan petani, pembangunan wilayah, menciptakan lapangan kerja, dan sebagai pendorong agribisnis dan agroindustri karena permintaan dan

peminatnya yang meningkat setiap tahunnya (Sudjarmoko, 2013). Kopi Indonesia mengalami kenaikan produksi yang cukup tinggi terutama pada sektor perkebunan rakyat (Direktorat Jendral Perkebunan, 2016). Produksi kopi perkebunan rakyat pada tahun 2015 sebesar 602, 37 ribu ton, pada tahun 2016 sebesar 632 ribu ton yang menandakan terjadinya peningkatan sebesar 4,92 % dan pada tahun 2017 produksi kopi sebesar 636, 7 ribu ton meningkat 0,74 % dari tahun 2016 (Direktorat Statistik Tanaman Perkebunan, 2017). Tingginya produksi kopi di Indonesia dipengaruhi oleh tanah vulkanik yang kaya akan mineral organik dan nonorganik, sehingga tanaman kopi dapat tumbuh subur dan berkualitas baik (Rukmana, 2014).

B. Tanaman Kopi

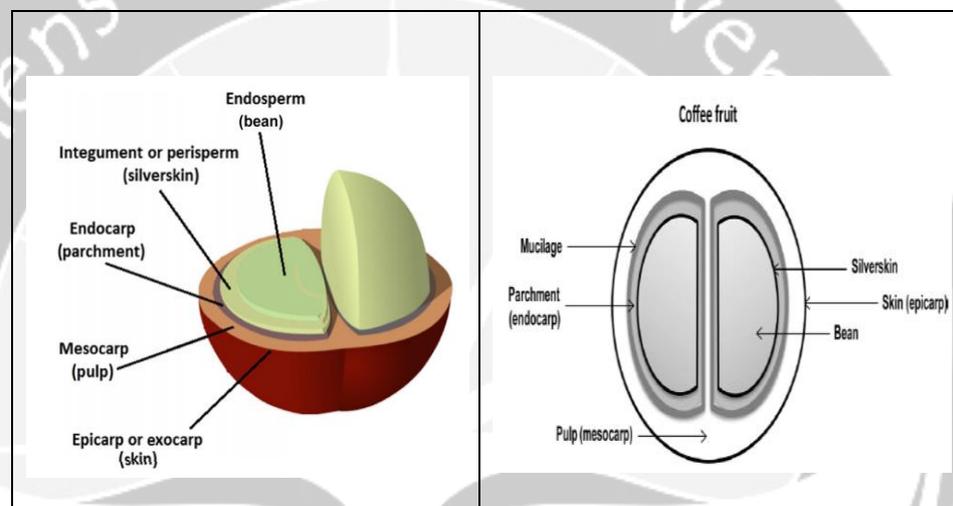
Tanaman kopi memerlukan waktu selama 3 – 4 tahun mulai dari perkecambahan hingga menjadi tanaman yang berbunga dan dapat menghasilkan buah kopi. Bunga tanaman kopi terdapat pada ketiak daun dari cabang yaitu 4 – 5 tandan yang masing-masing terdiri dari 3 – 5 bunga, serta memiliki warna putih dan memiliki aroma yang wangi. Proses pembungaan pada tanaman kopi Robusta dan terbentuknya perkembangan buah hingga berwarna merah membutuhkan waktu selama 300 – 350 hari (Medina dkk., 1984). Tanaman kopi memiliki dua tipe percabangan yaitu ortotrop tumbuh ke arah vertikal dan plagiotop tumbuh ke arah horizontal. Tanaman kopi memiliki daun berwarna hijau mengkilap, berbentuk lonjong, dan dapat tumbuh berpasangan dengan berlawanan arah (Raharjo, 2012).

Buah kopi ada yang berbiji tunggal dan ada yang terdiri dari dua biji kopi. Masing-masing biji akan dibungkus oleh kulit ari yang tipis (*spermoderm/zilverskin*) dan dilapisi kulit tanduk (*parchment skin*) yang keras dan yang menempel langsung di permukaan biji kopi. Kadar air pada buah kopi setelah dipanen sebesar 60 – 65 % dan sering disebut sebagai buah kopi gelondong basah. Buah kopi gelondong kering adalah buah kopi yang setelah panen tidak melewati proses pengupasan kulit buah (tidak melibatkan air) dan langsung dijemur (Direktur Jenderal Perkebunan, 2012).

Buah kopi memiliki lima lapisan bahan pelindung yang perlu dihilangkan untuk memperoleh biji kopi (*green bean*). Lapisan pelindung berdasarkan susunannya dari luar ke dalam terdiri dari kulit (epikarpium atau eksokarpium), daging buah (mesokarpium), kulit tanduk (endokarpium), kulit ari (*silver skin*), dan biji kopi (Wintgens, 2004). Lapisan pertama pada buah kopi yaitu Eksokarpium berupa lapisan monoseluler yang ditutupi oleh zat lilin, berwarna hijau tua ketika buah masih muda dan saat matang memiliki warna kuning ketika setengah matang, serta berwarna merah ketika masak penuh (*full ripe*). Kulit buah kopi yang merah akan menjadi kehitam-hitaman jika masak penuh telah terlampaui atau *over ripe* (Yahmadi, 2007).

Lapisan kedua yaitu mesokarpium tersusun oleh daging buah yang berasa manis, dan memiliki lapisan lendir yang tersusun oleh pektin (Farah dan Santos, 2015). Kulit tanduk atau endokarpium merupakan lapisan ketiga pada buah kopi lapisan ini memiliki pelindung berupa polisakarida tipis dan mengeras saat buah kopi matang (Perez-Sarinana dan Saldana-Trinidad,

2017). Lapisan keempat yaitu kulit ari merupakan lapisan tipis yang melapisi biji kopi terdiri dari polisakarida terutama selulosa dan hemiselulosa berfungsi sebagai pelindung biji kopi. Lapisan kelima yaitu biji kopi, biji kopi umumnya memiliki bentuk bulat telur, selain itu mengandung endosperma dan embrio (Farah dan Santos, 2015). Morfologi buah kopi dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Morfologi Buah Kopi (Farah dan Santos, 2015).

C. Kopi Robusta (*Coffea canephora*)

Kopi Robusta (*Coffea canephora*) diperkenalkan dan masuk ke Indonesia pada tahun 1900 (Wintgens, 2004). Tanaman kopi Robusta memiliki kemampuan adaptasi yang tinggi dan lebih baik jika dibandingkan dengan spesies kopi lainnya terhadap penyakit kerat daun akibat jamur *Hemileia vastatrix* dan terhadap penyakit pada buah kopi akibat *Colletotrichum kahawae* (Galanakis, 2017). Pemeliharaan, stabilitas produksi, keseragaman pematangan buah, dan syarat tumbuh yang mudah pada tanaman kopi Robusta membuat tanaman ini paling banyak diusahakan

oleh petani dan berkembang pesat di perkebunan kopi Indonesia (Contarato dkk., 2010).

Produksi buah kopi Robusta lebih tinggi dibanding dengan kopi Arabika yaitu 2.300 – 4.000 kg/ha. Mahkota bunga pada kopi Robusta yang berwarna putih berjumlah 3 – 8 daun mahkota dengan penyerbukan bersifat menyerbuk silang (*cross pollinator*) dengan jumlah kromosom sebanyak 22. Buah kopi Robusta masak dalam kurun waktu 10 – 11 bulan yang berada tetap di pohonnya (Januariani, 2018).

Kopi Robusta dapat tumbuh baik pada daerah yang lebih rendah yaitu 100 – 800 meter di atas permukaan laut dan memiliki suhu pertumbuhan 18 – 28 °C. Cuurah hujan untuk tanaman kopi Robusta sebesar 1250 – 2500 mm setiap tahunnya, dan pH tanah sebesar 5,5 – 6 (Ferry dkk., 2015). Kedudukan dan hirarki kopi Robusta (*Coffea canephora*) dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Kedudukan dan Hirarki Kopi Robusta (*Coffea canephora*)

Kerajaan	Plantae
Super divisi	Spermatophyta
Divisi	Magnoliopsida
Anak Kelas	Asteridae
Bangsa	Rubiales
Suku	Rubiaceae
Marga	Coffea
Anak Marga	Eucoffea
Jenis	<i>Coffea canephora</i>

(Sumber : Farah dan Santos, 2015).

Kopi Robusta memiliki karakter morfologi yang khas yaitu tajuknya lebar, perwatakan besar, ukuran daun lebih besar dibandingkan dengan varietas kopi Arabika, dan memiliki pangkal yang tumpul. Terdapat

perbedaan karakteristik biji kopi Robusta dan biji kopi Arabika. Biji kopi Robusta memiliki nilai rendemen berat biji yang lebih tinggi dibandingkan dengan biji kopi Arabika (Najiyatih dan Danarti 2012).

Biji kopi Robusta memiliki bentuk biji bulat telur, panjang sekitar 8 – 16 mm, dan lebarnya sebesar 15 – 18 mm. Selain itu, karakteristik pada lengkung bijinya yang lebih tebal dibandingkan kopi Arabika, dan garis tengah dari atas sampai ke bawah hampir rata. Biji kopi Arabika memiliki ciri – ciri yaitu ujung bijinya mengkilap, celah tengah pada bagian datarnya berlekuk, dan bentuknya memanjang (oval) (Panggabean, 2011). Perbedaan biji kopi Robusta dan Arabika dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Bentuk Biji Kopi (A) Arabika dan (B) Robusta (Wintgens,2004).

Kopi Robusta memiliki cita rasa yang lebih pahit dan memiliki tingkat keasaman yang lebih rendah dibandingkan kopi Arabika (Wintgens, 2004). Kandungan kafein pada kopi Robusta sebesar 1,7 – 4 % lebih tinggi dibandingkan dengan kadar kopi Arabika yaitu sebesar 0,8 – 1,4 % (Belitz dkk., 2009). Biji kopi ini berwarna hijau, memiliki aroma yang khas dan manis, serta tekstur yang lebih kasar dibanding Arabika (Afriliana, 2018). Kopi Robusta akan memiliki cita rasa yang jauh lebih kuat apabila difermentasi dengan bantuan mikroorganisme yang dapat menghasilkan

metabolit asam, sehingga dapat membentuk cita rasa yang unik yaitu meningkatkan keasaman pada kopi (Clarke dan Macrae, 1987).

D. Proses Pascapanen Biji Kopi

Pemanenan buah kopi merupakan langkah penting untuk mencegah terjadinya pembusukan pada buah. Buah kopi matang berwarna merah cenderung menghasilkan kopi berkualitas yang lebih baik dibandingkan buah kopi yang belum matang. Buah kopi pada tanaman yang sama biasanya tidak mencapai tingkat kematangan buah yang seragam, sehingga proses pemanenan dilakukan ketika sebagian besar buah pada satu tanaman sudah matang (Clarke dan Macrae, 1987).

Proses pemanenan buah kopi dapat dilakukan secara manual dan mekanis. Pemanenan manual dapat dilakukan dengan memetik buah kopi yang sudah matang satu per satu dan mengumpulkan semua buah kopi termasuk buah yang sudah matang dan belum matang. Pemanenan secara mekanis dilakukan dengan mengguncangkan tanaman kopi dan memotong seluruh ranting menggunakan alat, sehingga dapat memberikan cacat ekstrinsik dan intrinsik. Cacat ekstrinsik dapat dikarenakan pada saat pemanenan buah kopi ranting, batu, dan sekam dapat terbawa sedangkan cacat intrinsik disebabkan oleh buah kopi yang belum matang, rusak, dan busuk (Farah dan Santos, 2015).

Proses pascapanen bertujuan untuk menurunkan kadar air pada biji kopi segar, sehingga memenuhi standar biji – bijian pada bahan pangan yaitu sebesar 10 – 12,5 %. Proses pascapanen juga digunakan untuk menghilangkan

lapisan lendir yang mengelilingi dan menempel pada biji kopi. Selain itu, proses pascapanenan pada kopi digunakan untuk mempersiapkan biji kopi sesuai dengan kebutuhan pasar (Winthems, 2004). Proses pascapanenan kopi terdiri atas sortasi buah, pengupasan, fermentasi, pencucian, pengeringan, sortasi biji, pengemasan, penyimpanan, standarisasi mutu, dan penyangraian (Nasir dkk., 2012).

Buah kopi yang sudah dipanen kemudian melalui tahap sortasi buah yaitu memisahkan buah berdasarkan ukuran, dan tingkat kecacatan pada buah (Farah dan Santos, 2015). Pengupasan dilakukan untuk memisahkan buah kopi dari kulit (eksokarpium) dan daging buah (mesokarpium), sehingga didapatkan kulit tanduk dan kulit ari yang masih menempel pada biji kopi. Selain itu, proses *pulping* dapat mengurangi beban pengeringan dan proses *hulling*, memperbaiki mutu fisik biji kering dan mutu citarasa seduhan, serta mengurangi kemungkinan adanya cacat citarasa. Alat yang digunakan untuk mengupas kulit buah kopi disebut dengan *pulper* (Clarke dan Macrae, 1987).

Fermentasi adalah proses perubahan senyawa kimia oleh enzim yang dihasilkan oleh mikroorganisme (Chojnacka, 2009). Fermentasi kopi bertujuan untuk menghilangkan lapisan lendir pada kulit tanduk yang kaya akan polisakarida (pektin). Fermentasi memungkinkan adanya pertumbuhan mikroorganisme yang mampu menghasilkan enzim poligalakturonase dan pectinolitik yang diperlukan untuk mendepolimerisasi dan menghidrolisis pektin yang terdapat pada lendir (Silva dkk., 2013). Polisakarida yang terdapat pada lendir kopi sebesar 46 – 53 % berupa pektin, selulosa, dan

hemiselulosa, sehingga dapat digunakan mikroorganisme sebagai substrat pertumbuhan (Poltronieri dan Rossi, 2016). Pelepasan lendir oleh mikroorganisme dapat menurunkan kadar air dan menghasilkan hasil metabolit sekunder yang akan berdifusi ke bagian dalam biji kopi, sehingga akan bereaksi dengan zat yang bertanggung jawab untuk membentuk cita rasa (Avallone dkk., 2002).

Fermentasi kopi pada umumnya terdiri dari dua acara yaitu fermentasi cara kering dan fermentasi cara basah (Hick, 2012). Fermentasi kering dilakukan dengan menjemur di bawah sinar matahari seluruh bagian dari buah kopi yang dipanen dari beberapa tahap pematangan buah kopi hingga kering (Silva dkk., 2008). Fermentasi kering dilakukan selama 10 – 25 hari sampai kadar air pada buah kopi mencapai $\leq 12,5$ % untuk menghindari pertumbuhan mikroorganisme seperti bakteri dan jamur. Lebih dari 80 % proses fermentasi kering dilakukan untuk kopi Arabika (Farah dan Santos, 2015). Setelah proses fermentasi kering selesai buah kopi telah kering, kulit buah, kulit tanduk, dan kulit ari dipisahkan dari biji kopi menggunakan mesin pengupas (*huller*) dan didapatkan biji kopi hijau (*green bean*) (Rahardjo, 2012).

Fermentasi basah dipilih untuk menghasilkan kopi dengan kualitas yang baik karena menggunakan buah kopi yang matang dan berwarna merah (Clarke dan Macrae, 1987). Air merupakan media yang digunakan pada fermentasi basah pada biji kopi. Fermentasi basah dilakukan di dalam tangki dan direndam air dengan waktu fermentasi selama 24 – 48 jam. Proses

fermentasi basah dapat terjadi secara alami, maupun dengan bantuan mikroorganisme, dan penambahan enzim (Farah dan Santos, 2015).

Proses fermentasi pada kopi dapat melibatkan beberapa mikroorganisme yang berbeda dan dapat menghasilkan enzim proteolitik, asam asetat, asam laktat, asam butirat, alkohol, serta asam karboksilat rantai panjang lainnya (Silva dkk., 2013). Bakteri asam laktat (*Lactobacillus plantarum*, *L. brevis*, *Lactococcus lactis*, *Leuconostoc mesenteroides*) dapat ditemui pada proses fermentasi basah pada kopi (Viela dkk., 2010). Selain itu terdapat khamir (*Pichia fermentans*, *P. guilliermondii*, *P. Carbbica*) dan mikroorganisme lain *Enterobacter cloacae*, *E. Aerogenes*, *E. Sakazakii*, *Bacillus subtilis*, *B. Cereus*) (Pereira dkk., 2014).

Enzim utama yang terlibat dalam fermentasi kopi cara basah adalah poligalakturonase (PG) yang berfungsi untuk mengkatalis dan menghidrolisis ikatan α -1,4 glikosidik menjadi asam poligalakturonat. Selain itu, pektin lyase (PL) bertindak mengkatalisasi kerusakan pektin dengan melepaskan asam galakturonat tak jenuh. Enzim pektin metilesterase (PME) bertanggung jawab atas reaksi esterifikasi pektin membentuk asam pektik dan metanol. Enzim pektinase yang membantu mendekomposisi lendir dengan menghidrolisis pektin dapat dihasilkan oleh mikroorganisme alami yang terdapat pada kopi yaitu *Aspergillus* sp (Boccas dkk., 1994). Degradasi polisakarida berupa pektin, selulosa, dan hemiselulosa yang terdapat pada lendir biji kopi dapat dilakukan oleh bakteri asam laktat *Leuconostoc mesenteroides*, *Lactobacillus plantarum*, dan *Lactobacillus brevis*, sehingga menghasilkan asam laktat,

asam asetat, dan alkohol (Silva dkk., 2013). Syarat mutu biji kopi dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Syarat Mutu Biji Kopi SNI 01-2907-2008

No	Kriteria	Satuan	Persyaratan
1	Serangga hidup	-	Tidak ada
2	Biji berbau busuk dan atau berbau kapang	-	Tidak ada
3	Kadar air, (b/b)	%	Maks. 12.5
4	Kadar kotoran	%	Maks. 0.5

Keterangan: b/b = berat/berat dalam kondisi basah.

(Sumber : Badan Standarisasi Nasional, 2008)

Pencucian dilakukan setelah biji kopi difermentasi yang bertujuan untuk menghilangkan sisa – sisa lendir yang masih menempel pada kulit tanduk biji kopi. Penghilangan lendir dilakukan dengan cara pencucian dengan air yang menempel pada biji kopi hingga tidak licin agar proses pengeringan dapat lebih ringan dan lebih cepat. Biji kopi yang sudah dicuci kemudian dikeringkan. Pengeringan merupakan salah satu tahap yang dapat menentukan cita rasa dan mutu kopi. Kadar air biji kopi setelah tahap pencucian yaitu sekitar 50 – 55 %, sehingga harus dikeringkan mencapai kadar air 10 – 12,5 % sebagai syarat standar perdagangan. Pengeringan biji kopi lebih cepat karena jumlah air yang harus diuapkan pada biji kopi lebih sedikit dan hanya dilapisi oleh kulit tanduk saja (Yusianto, 1998).

E. Bakteri Asam Laktat *Leuconostoc mesenteroides*

Bakteri asam laktat (BAL) merupakan bakteri berbentuk bulat atau batang, bersifat anaerob fakultatif, tidak motil, tidak menghasilkan spora, menghasilkan asam laktat, dan merupakan bakteri Gram positif, bakteri asam laktat bersifat katalase negatif yaitu tidak memiliki kemampuan untuk mengubah H_2O_2 menjadi H_2O dan O_2 . Bakteri ini hanya membutuhkan

oksigen yang sedikit untuk bertahan hidup, akan bakteri asam laktat mampu mengubah H_2O_2 toksik menjadi H_2O karena memiliki enzim peroksidase (Salminen dan Wright, 1998).

Bakteri asam laktat merupakan bakteri yang digunakan sebagai *starter* dalam proses fermentasi bahan pangan karena memiliki kemampuan dalam menfermentasi karbohidrat berupa pektin, selulosa, dan hemiselulosa sehingga menghasilkan asam – asam organik salah satunya yaitu asam laktat. Berdasarkan hasil fermentasinya, Bakteri asam laktat dapat dibedakan menjadi dua macam yaitu homofermentatif dan heterofermentatif. Bakteri asam laktat homofermentatif adalah bakteri yang menghasilkan asam laktat 90 % pada hasil akhir fermentasi, sedangkan bakteri asam laktat heterofermentatif menghasilkan asam laktat kurang dari 90 % sehingga asam – asam organik (asam asetat, gas CO_2 , dan etanol yang dihasilkan pada hasil akhir fermentasi seimbang (Winarno, 2004).

BAL adalah bakteri dalam kategori *Generally Recognized as Safe* (GRAS) dan merupakan mikroorganisme yang berguna bagi kesehatan karena tidak memberikan resiko bagi tubuh (Sulistiani dan Khusniati, 2016). BAL dapat digunakan untuk memperpanjang dan mengawetkan makanan karena merupakan agen biopreservasi pada produk pangan. BAL yang sering digunakan sebagai starter maupun agen biopreservasi pada makanan yaitu *Lactobacillus*, *Lactococcus*, *Leuconostoc*, dan *Sterptococcus* (Nanasombat dkk., 2012; Noordiana dkk., 2013).

Leuconostoc mesenteroides merupakan bakteri asam laktat bersifat Gram positif, katalase negatif, tidak motil, dan bersifat heterofermentatif. *Leuconostoc mesenteroides* berbentuk bulat yang terdapat secara berpasangan atau rantai pendek dan dapat tumbuh pada suhu 10 – 45 °C dengan optimum pertumbuhan pada suhu 20 – 30 °C, *Leuconostoc mesenteroides* mampu tumbuh pada pH lingkungan 4,4, namun tidak mampu tumbuh pada pH lingkungan 9,6 dengan pH optimal untuk pertumbuhan sebesar 6 – 7 dan menunjukkan adanya aktivitas proteolitik, peptidolitik, aminotransferase, dan aktivitas esterolitik (Liu, 2016). *Leuconostoc mesenteroides* merupakan bakteri asam laktat yang membutuhkan waktu singkat untuk pertumbuhannya yaitu selama 24 jam pada suhu 30 °C pada medium dengan metode *pour plate* (Bergey dan Boone, 2009).

F. Penyangraian Biji Kopi

Penyangraian kopi merupakan faktor yang sangat penting untuk mengembangkan kopi yaitu dengan mengubah biji kopi (*green bean*) menjadi kopi yang dapat dinikmati (Preedy, 2015). Penyangraian kopi adalah proses terjadinya perpindahan panas secara kompleks dengan adanya perpaduan suhu dan waktu yang dapat merubah struktur dan sifat kimia dalam biji kopi hijau melalui proses pirolisis. Proses penyangraian akan mengakibatkan terjadinya kehilangan berat dan penurunan densitas pada biji kopi. Selain itu volume pada biji kopi akan mengalami peningkatan dan terjadi perubahan sifat sensorik seperti perubahan warna, cita rasa, dan aroma (Sivetz dan Foote, 1963).

Tiga tahapan reaksi fisik dan kimia selama proses penyangraian yaitu penguapan air dari dalam biji kopi, penguapan senyawa volatil antara aldehid, keton, ester, furfural, dan alkohol, serta proses pencokelatan biji atau proses pirolisis. Kontrol terhadap suhu yang tepat diperlukan pada proses penyangraian biji kopi untuk menghindari terjadinya sangria berlebihan, sehingga akan memengaruhi kualitas produk. Proses penyangraian kopi terbagi menjadi tiga tahap yaitu pemanasan awal (*pre-heat*), sangrai, dan pendinginan (Edzuan dkk., 2015).

Tahap pemanasan awal (*pre-heat*) yaitu memanaskan terlebih dahulu drum penyangraian dengan temperatur sebesar 120 °C sebagai temperatur awal penyangraian, Temperatur dijaga selama tahap *pre heat* berlangsung agar tingkat kematangan pada biji kopi sesuai dengan tingkat penyangraian yang diinginkan (Bottazzi dkk., 2012). Tahap penyangraian terbagi menjadi enam tahap yaitu pengeringan (*drying*), penguningan (*yellowing*), letusan pertama (*first crack*), pengembangan biji (*development*), letusan kedua (*second crack*), dan penggosongan (Rao, 2014).

Tahap pertama pada proses sangrai yaitu tahap pengeringan (*drying phase*) yaitu tahap mengeringkan dan menguapkan air pada biji kopi (*green bean*) yang memiliki kadar air sebesar 10 – 12,5 % pada suhu 120 – 150 °C, sehingga akan menimbulkan aroma daging panggang (Stephenson, 2015). Tahap kedua penguningan (*yellowing*), terjadi perubahan volume dan warna biji kopi menjadi putih susu karena kadar air pada biji kopi menguap. Selain itu, terjadi pirolisis yang ditandai adanya reaksi dekomposisi senyawa

hidrokarbon yaitu karbohidrat, hemiselulosa dan selulosa yang ada dalam biji kopi akibat terjadinya pemanasan setelah suhu sangrai mencapai 180°C, sehingga menimbulkan aroma seperti roti panggang. Tahap ketiga yaitu tahap pengeringan dan *yellowing*, merupakan tahap penting dalam penyangraian kopi karena jika kadar air yang terkandung pada biji kopi tidak menguap secara sempurna, maka proses penyangraian pada biji tidak terjadi secara merata. Kelembaban berlebih pada biji kopi akan menghasilkan rasa pahit dan asam pada biji kopi sangrai, sehingga akan memengaruhi kualitas cita rasa biji kopi (Rao, 2014).

Akumulasi gas yang sebagian besar terdiri dari CO₂ dan uap air pada biji kopi akan meningkatkan tekanan di dalam biji kopi. Tekanan yang tinggi menyebabkan biji kopi akan terbuka, umumnya dikenal sebagai *first crack* yang merupakan tahap letusan pertama yang terjadi pada biji kopi selama proses penyangraian. Tahap keempat merupakan tahap pengembangan biji kopi dan pada tahap ini terjadi pada menit ke 7 – 9 menit dari awal penyangraian pada suhu 175 – 185 °C (Edzuan dkk., 2015). Proses pengembangan biji kopi akan menentukan warna akhir yang terbentuk pada biji kopi karena seiring dengan perkembangan biji kopi yang terus berlangsung kandungan asam akan menurun seiring dengan meningkatnya rasa pahit pada biji kopi (Gloess dkk., 2014).

Tahap kelima yaitu letusan kedua (*second crack*) yaitu terjadinya letusan kedua pada biji kopi yang diakibatkan akumulasi secara terus menerus gas CO₂. *Second crack* biasanya terjadi saat temperatur penyangraian

mencapai 200 °C dan menghasilkan bunyi yang lebih lembut dibandingkan *first crack*. Penggosongan merupakan tahap akhir proses penyangraian biji kopi yang terjadi pada suhu 250 °C selama 10 – 15 menit dari waktu awal proses penyangraian (Edzuan dkk., 2015). Tahap penyangraian biji kopi dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Tahap Penyangraian Biji Kopi (Hoffmann, 2014).

Terdapat tiga jenis penyangraian biji kopi yaitu penyangraian ringan *Light Roast (Cinnamon roast)*, penyangraian sedang *Medium Roast (City roast dan Fully city roast)* dan penyangraian berat *Dark Roast (French roast dan Italian roast)*. *Light roast* merupakan profil penyangraian biji kopi pada suhu 160 - 180 °C dengan lama waktu penyangraian 8 – 9 menit. Biji kopi berwarna coklat muda, dan minyak yang terbentuk selama proses penyangraian sangat sedikit. (Antol, 2002). Biji kopi pada jenis penyangraian

ini akan mengalami kehilangan berat sebesar 10 – 14 %, namun akan memberikan cita rasa kurang matang atau mentah (Preedy, 2015).

Penyangraian *Medium Roast* akan menghasilkan warna cokelat dan terjadi kehilangan berat sebesar 15 – 21 % pada biji kopi dan proses penyangraian akan berlangsung selama 12 – 14 menit dengan suhu 180 – 200 °C, sedangkan *Dark roast* merupakan jenis penyangraian pada suhu 200 – 250 °C selama 15 – 22 menit penyangraian dengan kehilangan berat sebesar ≥ 21 % (Preedy, 2015). Seduhan biji kopi yang disangrai dengan jenis penyangraian *Medium Roast* akan menghasilkan cita rasa yang seimbang antara tingkat kepahitan dan keasaman pada kopi. Biji kopi hasil sangrai *Dark roast* berwarna cokelat tua dan mengkilap karena minyak dari dalam biji akan keluar selama proses penyangraian, sehingga menghasilkan rasa yang sangat kuat pada seduhan kopinya (Antol, 2002). Kopi yang sudah disangrai didinginkan pada suhu ruang (25 – 27 °C) untuk menghindari terjadinya pemanasan lanjut (Edzuan dkk., 2015). Biji kopi selanjutnya dikecilkan ukurannya menjadi bubuk dan mutunya diatur dalam SNI 01-3542-2004 yang dapat dilihat pada Tabel 3.

Tabel 3. Syarat Mutu Kopi Bubuk.

No	Kriteria Uji	Satuan	Persyaratan	
			I	II
1	Keadaan			
1.1.	Bau	-	Normal	Normal
1.2.	Rasa	-	Normal	Normal
1.3.	Warna	-	Normal	Normal
2	Air	%b/b	Maks. 7	Maks. 7
3	Abu	%b/b	Maks. 5	Maks. 5
4	Kealkalian abu	$\frac{mlxN.NaOH}{100g}$	57-64	Min. 35
5	Sari kopi	%b/b	20-36	Maks. 60

Lanjutan Tabel 3. Syarat Mutu Kopi Bubuk

6	Kafein (anhidrat)	%b/b	0.9-2	0,45-2
7	Bahan-bahan lain	-	Tidak boleh ada	Boleh ada
8	Cemaran Logam			Maks. 2.0
8.1.	Timbal (Pb)	mg/kg	Maks.2.0	Maks.2.0
8.2.	Tembaga (Cu)	mg/kg	Maks. 30.0	Maks. 30.0
8.3.	Seng (Zn)	mg/kg	Maks. 40.0	Maks. 40.0
8.4.	Timah (Sn)	mg/kg	Maks.40/250*	Maks.40/250*
8.5	Raksa (Hg)	mg/kg	Maks. 0.03	Maks. 0.03
9	Arsen (As)	mg/kg	Maks. 1.0	Maks. 1.0
10	Cemaran mikroba			
10.1	Angka Lempeng Total	Koloni/g	Maks. 10 ⁶	Maks. 10 ⁶
10.2	Kapang	Koloni/g	Maks. 10 ⁴	Maks. 10 ⁴

(Sumber : Badan Standarisasi Nasional, 2004)

Warna coklat yang muncul pada penyangraian disebabkan karena adanya senyawa melanoidin. Melanoidin merupakan senyawa hasil reaksi *Maillard* (reaksi antara asam amino dengan gula pereduksi), dan bersifat larut dalam air. Kadar melanoidin tersebut akan semakin meningkat seiring meningkatnya suhu sangrai yang semakin meningkat (Samporn dkk., 2011).

Melanoidin dalam kopi dapat mencapai 25 % dari kopi sangrai (Delgado-Andrade dan Morales, 2005). Mekanisme pembentukan melanoidin terdiri dari dua tahap yaitu pada tahap awal gugus aldehida dari gula pereduksi dan gugus amino bereaksi untuk menghasilkan komponen dengan struktur parsial (-CHOH-CO-CH₂NHR). Tahap selanjutnya senyawa aldehida, keton, dan furfural yang terbentuk pada awal proses penyangraian akan bereaksi dengan senyawa amino, sehingga membentuk melanoidin dengan berat molekul yang tinggi (Takenaka dkk., 2005).

G. Perubahan Kandungan Kimia Biji Kopi setelah Penyangraian

Biji kopi Robusta memiliki komponen kimia yang kompleks pada saat sebelum penyangraian (*green bean*) maupun sesudah penyangraian. Perubahan komponen kimia pada biji kopi disebabkan karena adanya reaksi kimia yang terjadi selama proses penyangraian berlangsung (Clarke dan Macrae, 1985). Biji kopi hijau Robusta memiliki polisakarida sebesar 37 – 47 %, oligosakarida 5 – 7 %, monosakarida 0,2 – 0,5 %, mineral 4 – 4,5 %, lemak sebesar 9 – 13 %, asam lemak 1,5 – 2 %, asam amino bebas 2 %, protein 10 – 15 %, asam klorogenik (CGA), 7- 10 %, Trigonelin 0,6 – 0,8 %, kafein sebesar 1,6 – 2,4 %. Selain itu, pada biji kopi Robusta yang telah disangrai memiliki oligosakarida 0 – 3,5 %, monosakarida sebesar 0,2 – 0,5 %, lemak 11 – 16 %, protein 10 – 15 %, asam klorogenik (CGA) 3,9 – 4,6 %. Mineral 4,6 – 5,6 %, melanoidin 16 – 17 %, kafein 2 %, dan trigonelin 0,3 – 0,6 % (Preedy, 2015).

Penyangraian rendah biji kopi menyebabkan penurunan karbohidrat (polisakarida) sebanyak 12 – 24 %, sedangkan pada jenis penyangraian tinggi sebanyak 35 – 40 %. Penurunan karbohidrat diakibatkan adanya degradasi rantai samping pada α -(1-3)-l-arabinofuranosa, α -(1-5)-l-arabinofuranosa, β -(1-3)-d-galaktopiranososa, dan β -(1-6)-d-galaktopiranososa yang merupakan unit arabinogalaktan menjadi arabinosa (Redgwell dkk., 2002). Komponen karbohidrat (galaktomanan dan seulososa) sedikit terdegradasi atau tetap utuh selama proses penyangraian (Bradbury, 2001). Terjadinya perubahan komponen karbohidrat pada biji kopi (*green bean*) dan biji kopi sangrai tidak berkontribusi pada pembentukan aroma kopi selama proses penyangraian.

Penurunan kadar gula akan berpengaruh terhadap viskositas minuman kopi dan bereaksi dengan asam amino membentuk warna coklat (Preedy, 2015).

Asam klorogenik (CGA) adalah prekursor terbentuknya rasa pahit pada biji kopi. CGA merupakan hasil esterifikasi asam hidroksisinamat (*acid caffeic, ferulic, dan p-coumaric acid*) dengan asam kuintat. *Caffeoyl quinic acid* (CQA) menyumbang sebesar 80 % dari total asam klorogenik (Dorfner dkk., 2003). Jenis penyangraian pada biji kopi menyebabkan terjadinya penurunan terhadap aktivitas antioksidan yaitu karena adanya penurunan terhadap asam klorogenik (CGA) dan adanya reaksi pembentukan Maillard (Castillo dkk., 2002). Hal ini sesuai dengan penelitian Trugo dan Macrae (1984), CGA pada kopi robusta yang telah disangrai (*dark roast*) akan turun sebesar 1,75 %. Aktivitas antioksidan pada proses seduhan panggang rendah pada biji kopi sebesar 428 μmol CGA/gram, pada proses penyangraian sedang sebesar 419 μmol CGA/gram, dan pada proses penyangraian tinggi sebanyak 325 μmol CGA/gram, sehingga semakin tinggi suhu penyangraian akan memberikan pengaruh terhadap aktivitas antioksidan pada biji kopi (Delgado Andrade dkk., 2005).

Penyangraian memengaruhi asam amino bebas pada biji kopi, karena merupakan kunci terjadinya reaksi Maillard yang akan memengaruhi komponen kimia pada kopi sangrai. Asam glutamate, asam aspartate, dan asparagin merupakan tiga asam amino bebas utama pada biji kopi, namun distribusi asam amino tunggal akan menentukan profil aromatik pada reaksi Maillard (Wong dkk., 2008). Asam amino bebas sepenuhnya terurai selama

proses penyangraian kopi. Protein merupakan prekursor pembentuk aroma pada kopi sangrai karena dapat terurai menjadi molekul reaktif yang lebih kecil saat proses penyangraian (De-Maria dkk., 1996).

Proses penyangraian dapat menurunkan kadar air pada biji kopi, yang disebabkan adanya penguapan air dari pori-pori biji kopi. Proses penguapan air pada penyangraian biji kopi dapat meningkatkan volume biji kopi dan memberikan tekstur renyah pada biji kopi. Biji kopi hijau yang mengalami proses penyangraian pada suhu 210 °C pH-nya meningkat dari 5,7 – 5,9 menjadi 6,7 pada biji kopi hijau yang belum disangrai, sehingga pada proses penyangraian yang semakin tinggi akan memberikan rasa yang lebih pahit (Mwithiga dan Jindal, 2007).

Rasa pahit yang diakibatkan oleh kenaikan pH pada saat penyangraian dipengaruhi oleh adanya gugus hidroksil (OH^-) yang terdapat pada struktur kimia asam klorogenat lakton. Selain itu, adanya reaksi antara gula pereduksi dan asam amino saat proses penyangraian akan membentuk melanoidin (Ginz dkk., 2000). Kopi memiliki asam lemak yaitu asam linoleat ($\text{C}_{18:2}$) dan asam palmitat ($\text{C}_{16:0}$). Proses penyangraian dapat mengakibatkan lemak pada biji kopi dapat keluar yaitu melalui penguapan, sehingga asam lemak berpindah pada permukaan biji kopi yang sedang disangrai (Hanifah dan Kurniawati, 2013).

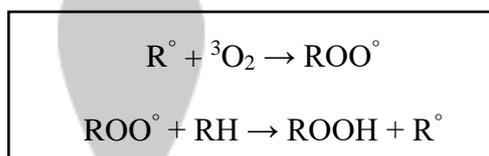
H. Radikal Bebas, Antioksidan, dan Mekanisme Penghambatan Radikal Bebas oleh Antioksidan

Radikal bebas (OH) merupakan produk yang dihasilkan oleh adanya reaksi oksidasi. Radikal bebas dapat membentuk reaksi berantai dengan

molekul lainnya, sehingga menghasilkan radikal bebas yang lebih banyak. Radikal bebas sebagai senyawa yang tidak stabil karena tidak memiliki pasangan elektron, sehingga radikal bebas dapat berpasangan dengan merebut elektron senyawa lain untuk membuatnya stabil (Khaira, 2010).

Radikal bebas dapat dihasilkan melalui tiga tahap yaitu tahap inisiasi, tahap propagasi, dan tahap terminasi. Pada tahap inisiasi radikal bebas mulai terbentuk dengan adanya proses ekstrusi, pemanasan, tekanan pada proses pemotongan bahan polimer, dan adanya oksidasi. Oksigen triplet akan bereaksi dengan asam lemak (RH), sehingga radikal lemak (R°) dan radikal peroksida (HOO°) dihasilkan dengan adanya inisiator cahaya atau panas (Gordon, 1990).

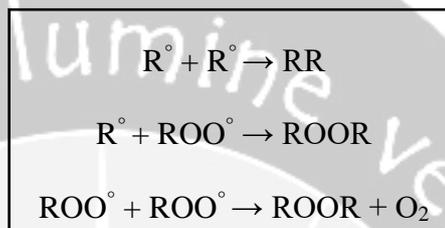
Tahap propagasi merupakan tahap terjadinya pemanjangan rantai radikal bebas. Tahap ini akan terjadi proses oksigenaasi radikal lemak (R°) yang sangat cepat dan menghasilkan radikal peroksida (ROO°) yang semakin meningkat. Terbentuknya radikal peroksida akan bereaksi dengan asam lemak lain yang akan menghasilkan hidroperoksida dan radikal lemak baru (R°) (Khaira, 2010). Reaksi tahap propagasi dapat dilihat pada Gambar 4.



Gambar 4. Reaksi Propagasi Radikal Bebas (Gordon, 1990).

Tahap terminasi merupakan tahap akhir dari proses pembentukan radikal bebas. Pada tahap ini, radikal bebas akan bereaksi dengan senyawa radikal bebas yang lain, sehingga potensi propagasinya rendah. Senyawa

yang tidak radikan terbentuk pada tahap ini karena adanya senyawa stabil dan hidroperoksida akan terdekomposisi menjadi produk alkohol, asam keton, dan substrat lain yang stabil (Gordon, 1990). Tahapan terminasi pada radikal bebas dapat dilihat pada Gambar 5.



Gambar 5. Reaksi Terminasi Radikal Bebas (Gordon, 1990).

Radikal bebas yang terbentuk dapat dihambat oleh antioksidan. Antioksidan merupakan komponen yang mampu menunda terjadinya reaksi oksidasi oleh radikal bebas. Antioksidan mampu mendonorkan salah satu elektronnya untuk senyawa yang memiliki sifat oksidan, sehingga keaktifan senyawa oksidan dapat dihambat. Antioksidan bersifat sebagai reduktor kuat yang mudah teroksidasi, sehingga dapat berikatan dengan radikal bebas. Antioksidan yang semakin mudah teroksidasi maka semakin efektif dalam proses penghambatan terhadap radikal bebas (Khaira, 2010).

Berdasarkan jenisnya antioksidan dapat dibedakan menjadi 2 macam yaitu antioksidan endogen dan antioksidan eksogen. Antioksidan endogen dapat diproduksi didalam tubuh dan terdiri dari 3 enzim yaitu superoksida dismutase (SOD), glutathion peroksidase (GSHPx), katalase, dan noenzim yaitu senyawa protein kecil glutathion (Muray, 2003). Antioksidan eksogen merupakan antioksidan yang dapat ditemukan diluar tubuh. Antioksidan eksogen dapat dengan mudah ditemukan dari berbagai macam bahan pangan

karena secara alami terdapat dalam berbagai macam sayuran, buah – buahan, rempah – rempah, dan suplemen (Khaira, 2010). Antioksidan secara alami dapat diperoleh dari senyawa yang dimiliki oleh tumbuhan yaitu flavonoid, asam askorbat (vitamin C), tokoferol (vitamin E), asam organik, kumarin, dan turunan senyawa asam hidroksiamat (Kumar, 2014).

Kerusakan oksidatif yang diakibatkan oleh radikal bebas pada umumnya dapat diatasi dari dalam tubuh oleh adanya antioksidan endogen. Radikal bebas yang terdapat dalam tubuh dalam jumlah yang berlebih dan melampaui kemampuan kinerja antioksidan endogen, maka dibutuhkan antioksidan eksogen dari luar tubuh. Antioksidan eksogen dapat membantu menetralkan radikal bebas yang ada dalam tubuh (Sayuti dan Yenrinam 2015).

Antioksidan berdasarkan fungsi dan mekanisme kerjanya terbagi menjadi tiga yaitu antioksidan primer, sekunder, dan tersier. Antioksidan primer bekerja untuk mencegah terjadinya pembentukan senyawa radikal baru. Antioksidan primer memiliki mekanisme pemutusan terhadap rantai reaksi radikal dengan mendonorkan atom hydrogen secara cepat pada radikal lipid, sehingga produk yang dihasilkan lebih stabil. Contoh antioksidan primer adalah Superoksida Dismutase (SOD), Glutation Peroksidase (GPx), katalase dan protein pengikat logam. SOD dan GPx sebagai antioksidan enzimatis, sehingga dapat melindungi jaringan dari kerusakan oksidatif yang disebabkan oleh radikal bebas oksigen seperti anion superoksida ($O_2^{\circ-}$), radikal hidroksil (OH°), dan hidrogen peroksida (H_2O_2) (Sayuti dan Yenrina, 2015).

Antioksidan sekunder merupakan antioksidan yang bekerja dengan cara mengkelat logam dan bertindak sebagai pro oksidan, yaitu menangkap radikal dan mencegah agar tidak terjadi reaksi berantai. Antioksidan sekunder berperan sebagai pengikat ion-ion logam, penangkap oksigen, pengurai hidroperoksida menjadi senyawa non radikal, penyerap radiasi UV atau deaktivasi singlet oksigen. Contoh antioksidan sekunder adalah vitamin E, vitamin C, betakaroten, isoflavon, bilirubin dan albumin. Antioksidan sekunder berpotensi memotong reaksi oksidasi berantai dari radikal bebas dengan cara menangkapnya, sehingga radikal bebas tidak dapat bereaksi dengan komponen seluler (Sayuti dan Yenrina, 2015). Antioksidan tersier bekerja memperbaiki kerusakan biomolekul yang disebabkan radikal bebas. Contoh antioksidan tersier adalah enzim-enzim yang memperbaiki DNA dan metionin sulfida reduktase (Murray, 2013).

Penghambatan radikal bebas 1-1, diphenyl-2-2-picryl hidrazyl (DPPH) dapat digunakan untuk mengukur aktivitas antioksidan. Senyawa DPPH merupakan senyawa stabil yang dapat menerima donasi elektron atau hydrogen membentuk molekul diamagnetik. Elektron yang didonorkan oleh antioksidan mampu diterima oleh senyawa DPPH, sehingga molekulnya menjadi stabil (Raghabendra dkk., 2013). Senyawa DPPH yang dicampurkan dengan substansi dengan aktivitas antioksidan yang tinggi akan mendonorkan elektron atau atom hidrogennya dan menstabilkan senyawa DPPH, sehingga akan menghilangkan warna ungu yang terbentuk menjadi warna kuning.

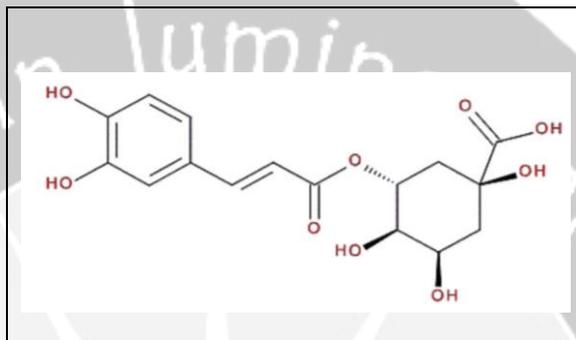
Senyawa DPPH berwarna ungu dan dapat diukur pada Panjang gelombang 515 – 520 nm (Blois, 1958).

I. Aktivitas Antioksidan Biji Kopi

Biji kopi merupakan sumber yang kaya akan antioksidan yang berasal dari asam hidroksisinamat (kaffeik, klorogenik, kumarik, ferulik, dan sinapik). Selain itu, kopi memiliki senyawa aktif biologis lainnya yang berpotensi sebagai antioksidan seperti kafein, asam nikotinat, trigonelin, kafestol, dan kahweol) (Minamisawa dkk., 2004). Kopi merupakan sumber mineral yang tinggi seperti magnesium dan senyawa volatil dengan berat molekul rendah terutama senyawa heterosiklik yang diperoleh dari reaksi *Maillard* selama proses penyangraian. Senyawa heterosiklik (pyrroles, oxazoles, furans, thiazoles, thiophenes, imidazoles, dan pirazin) dapat ditemukan pada biji kopi. Pirol dan furan dapat menunjukkan aktivitas antioksidan terkuat yang hampir sama dengan aktivitas α -tokoferol (Yanagimoto dkk., 2002).

Senyawa fenolik yang paling melimpah dan dominan di dalam biji kopi adalah asam klorogenat (CGA). Asam klorogenik termasuk ester yang terbentuk dari gabungan asam kuintat dan berbagai asam transinamat (kaffeik, p-kumarik, dan asam ferulat). Asam klorogenat dapat melindungi tanaman kopi terhadap mikroorganisme, serangga, dan sinar UV (Monteiro dkk., 2007). Asam klorogenik (CGA) pada biji kopi hijau sebanyak 4 – 14 % (Farah dan Donangelo, 2006). CGA dapat dibagi sesuai dengan sifat, jumlah sinamat, dan esterifikasi pada cincin sikloheksana dari asam kuintat. Kelas

utama CGA pada kopi adalah asam caffeoylquinic (CQA) dengan asam 5-caffeoylquinic (5-CQA) sebagai isomer yaitu sebesar 56 – 62 % dari total CGA (Monteiro dan Farah, 2012). Struktur asam klorogenik dapat dilihat pada Gambar 6.



Gambar 6. Struktur Asam Klorogenik (Susan dkk., 2015).

Kelompok CGA yang melimpah selanjutnya yaitu asam dikaffeoilquinik (diCQA) sebesar 15 – 20 % dan asam feruloilquinik (FQA) 5 – 13 % dari seluruh total CGA dari biji kopi hijau (Farah dan Donangelo, 2006). Asam diferuloilkuinik (diFQA), asam di-p-coumaroilquinik (di-p-CoQA), asam dimethoxikinnamoilkuinik menyumbang sebesar 1 % dari total CGA pada biji kopi hijau (Clifford dkk., 2006). CGA berperan penting dalam pembentukan rasa kopi saat proses penyangraian dan menentukan kualitas minuman kopi (Farah dkk., 2006).

Trigonelin (1-methylpyridinum-3-carboxylate) merupakan salah satu komponen antioksidan pada biji kopi. Trigonelin secara termal tidak stabil dan akan dikonversi selama proses penyangraian menjadi asam nikotianat dan senyawa nitrogen lainnya yang akan berkontribusi terhadap rasa (Shimizu dan Mazzafera, 2000). Trigonelin akan semakin meningkat

jumlahnya dengan meningkatnya suhu penyangraian (Casal dkk., 2000). Penyangraian kopi Robusta pada temperatur 240 °C akan mendegradasi trigonelin dan hanya 15 % dari senyawa ini yang tersisa, sedangkan asam nikotianat akan meningkat secara proporsional dengan temperatur penyangraian yang lebih tinggi. Dekomposisi trigonelin dapat dikarakteristikkan dengan rasio kandungan asam nikotianat karena asam nikotianat yang ditemukan di dalam kopi sangrai berasal dari trigonelin pada kopi hijau (Minamisawa dkk., 2004).

Tokoferol adalah kelompok amphipathik yang dapat larut dalam lemak (α -, β -, γ -, δ -) dan merupakan senyawa antioksidan pada biji kopi (Gilliland dkk., 2006). Tokoferol merupakan komponen penting dari vitamin E dan dikenal sebagai antioksidan yang dapat larut dalam lemak alami, sehingga efektif untuk melindungi membran sel dari radikal peroksil dan spesies nitrogen oksida mutagenik (Gliszczynka-Świgło dan Sikorska, 2004). Tokoferol yang teridentifikasi pada biji kopi Robusta hijau maupun sangrai yaitu tokoferol (α - dan β -) (Alves dkk., 2010).

Kandungan tokoferol akan semakin meningkat selama proses pemanggangan (Jham dkk., 2007). Minuman kopi mengandung vitamin E sebesar $7 \pm 3 \mu\text{g}/100 \text{ ml}$ dan kandungan α -tokoferol pada biji kopi sangrai berkisar antara $7,55 \mu\text{g}/\text{gram}$ dan $33,54 \mu\text{g}/\text{gram}$, sedangkan pada kopi hijau berkisar antara $2,02 \mu\text{g}/\text{gram}$ dan $16,76 \mu\text{g}/\text{gram}$. β -tokoferol pada biji kopi hijau sebesar $47,12 \mu\text{g}/\text{gram}$ dan pada kopi sangrai sebesar $106,60 \mu\text{g}/\text{gram}$,

sedangkan γ -tokoferol jumlahnya bervariasi antara 2,63 $\mu\text{g}/\text{gram}$ pada biji kopi hijau dan 70,99 $\mu\text{g}/\text{gram}$ pada biji kopi sangrai (Gonzales dkk., 2001).

Kafestol dan kahweol merupakan dua diterpen eksklusif yang dapat ditemukan di dalam biji kopi dan merupakan senyawa antioksidan (Silva dkk., 2012). Struktur kafestol dan kahweol hampir identik dan hanya berbeda pada derajat kejenuhan satu ikatan terkonjugasi pada cincin furan. Selain itu, hanya sebagian kecil kafestol dan kahweol (0,7 – 3,5 %) hadir di dalam biji kopi sebagai alkohol diterpene bebas, sedangkan mayoritas terjadi diesterifikasi dengan asam lemak dalam bentuk diterpen ester (Kurzrock dan Speer, 2001).

Diesterifikasi Kafestol dan kahweol yang paling umum terjadi dengan asam palmitat (36 – 49 %), asam linoleat (22 – 30 %), dan beberapa lainnya hadir dalam jumlah kecil seperti oleat, stearat, dan asam eikosanoat. Penyangraian dengan temperatur tinggi dapat membentuk dehidrokafestol dan dehidrokahweol dalam jumlah yang kecil dan akan menghadirkan produk hasil penguraiannya yaitu kahweal, kafestal, isokahweol, dan dehydroisokahweol (Speer dan Kolling-Speer, 2006). Biji kopi Robusta yang disangrai sedang (*medium roast*) akan meningkatkan kafestol dan kahweol sebesar 10 % (Sridevi dkk., 2011).

Senyawa melanoidin merupakan salah satu komponen utama yang terdapat pada biji kopi yang telah disangrai. Senyawa melanoidin merupakan senyawa hasil dari reaksi *Maillard* yaitu antara gula pereduksi dengan gugus amin pada asam amino. Melanoidin memiliki aktivitas antioksidan yang kuat

dan kemampuannya dalam mengkelat logam yang terdapat di dalam biji kopi sangrai (Delgado-Andrade dan Morales, 2005). Profil penyangraian medium dapat menghasilkan senyawa melanoidin yang memiliki kapasitas penghambatan radikal bebas tertinggi (Nicoli, 1997).

Penyangraian biji kopi dapat memengaruhi aktivitas antioksidan, hal ini disebabkan tingginya suhu penyangraian dapat menurunkan senyawa fenolik, sehingga akan menurunkan aktivitas antioksidan. Senyawa fenolik yang terdapat pada biji kopi bersifat sensitif terhadap proses penyangraian, sehingga mudah terdegradasi bersama dengan berat molekul pada biji kopi dan terjadinya reaksi *Maillard* (Farah dkk., 2005). Biji kopi hijau memiliki aktivitas antioksidan yang lebih tinggi dibandingkan dengan biji kopi sangrai, Penyangraian pada suhu 205 °C dapat mengurangi total CGA pada biji kopi hijau Robusta sebesar 59,7 % (sangrai rendah), 76,4 % (sangrai medium), dan 93 % (sangrai tinggi) (Fujioka dan Shibamoto, 2008).

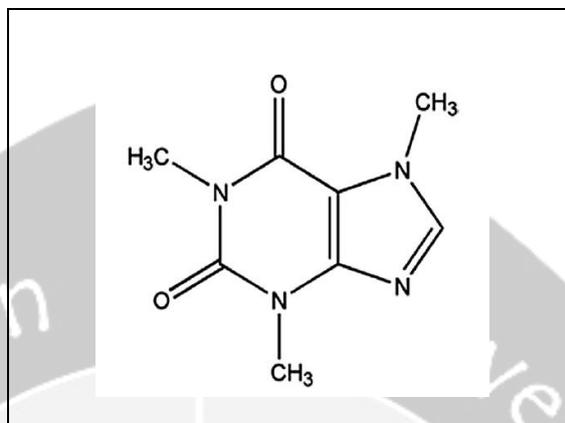
Berkurangnya antioksidan disebabkan ketika penyangraian mencapai suhu 50 °C panas akan dapat mendegradasi asam klorogenat menjadi asam kuinik dan mengalami laktonisasi menjadi asam lakton, asam klorogenat, dan akan terdegradasi seluruhnya pada suhu sangrai 210 °C (Wang dan Lim, 2017). Maka, kopi sangrai masih memiliki aktivitas antioksidan yang cukup tinggi walaupun penyangraian dilakukan dengan profil sangrai yang tinggi. Aktivitas antioksidan tersebut diprekursori oleh terbentuknya senyawa melanoidin selama penyangraian akibat terjadinya reaksi *Maillard* (Dijilas dan Milik, 1994).

Produk yang dihasilkan dari reaksi *Maillard* yaitu komponen volatil heterosiklik bersifat volatil dan terekstrak saat kopi diseduh (Fuster dkk., 2000). Komponen heterosiklik kopi yang telah teridentifikasi memiliki aktivitas antioksidan yaitu pirol, furan, tiofen, dan pirazin. Setiap komponen memiliki level aktivitas antioksidan masing-masing, 500 µg/ ml pirol memiliki aktivitas antioksidan sampai 100 % melalui uji *hexanal oxidation* yang diamati menggunakan kromatografi gas (Yanagimoto dkk., 2002).

J. Kafein Biji Kopi

Kafein (1, 3, 7-trimethylxanthine) adalah alkaloid yang hadir dalam jumlah bervariasi dalam kopi yang diseduh (Higdon dan Frei, 2006). Secangkir kopi (240 ml) mengandung kafein sebesar 100 mg. McCusker dkk., (2003), penelitian yang telah dilakukan terhadap 20 kopi yang berbeda di Amerika mengandung kafein sebesar 76 – 282 mg / 8 ons. Kafein pada kopi berkontribusi memberikan rasa pahit (Rachel dkk., 2007).

Asupan kafein yang dianjurkan bagi kesehatan yaitu ≤ 400 mg (setara dengan 6,5 mg / kg) untuk berat badan 70 kg pada orang dewasa (Nawrot dll., 2003). Kafein sebagian besar dikenal karena efek spesifiknya pada sistem saraf, namun dapat memberikan efek buruk pada saluran pencernaan, jantung, dan kehamilan (Harland, 2000) Struktur kafein dapat dilihat pada Gambar 7.



Gambar 7. Kafein (1, 3, 7-trimethylxanthin) (Higdon dan Frei, 2006).

Kandungan kafein dalam minuman kopi tergantung pada jenis biji kopi, kekuatan menyeduh, dan proses penyangraian. Umumnya, jenis kopi yang sama dan diseduh dengan cara yang sama dapat mengandung kandungan kafein mulai dari 130 hingga 282 mg / 240 ml (Higdon dan Frei, 2006). Kopi Arabika mengandung kafein antara 36 dan 112 mg kafein / 100 ml, sedangkan dalam Robusta kandungan kafein dapat bervariasi dari 56 hingga 203 mg / 100 ml (Oestreich-Janzen, 2010).

Kandungan kafein dari biji kopi hijau berada dalam kisaran 1 – 4 % (verat kering) (Mazzafera dan Silvarolla, 2010). Penyangraian biji kopi menyebabkan penurunan kadar kafein sebesar 30 %. Kafein menyajikan penurunan yang berbeda untuk kondisi pemanggangan 200 °C dan 300 °C, penyangraian pada suhu 300 °C menunjukkan penurunan yang lebih tajam (Franca dkk., 2009). Kelarutan kafein dalam air dan adanya peningkatan suhu selama proses penyangraian biji kopi dapat dikaitkan dengan hilangnya kafein adanya uap air yang dilepaskan selama proses penyangraian. Sesuai

penelitian Dutra dkk., (2001), kafein terdeteksi dalam gas buangan dari proses penyangraian biji kopi.

K. Espresso Biji Kopi

Penyeduhan kopi merupakan proses terjadinya ekstraksi kopi oleh air panas (Lingle, 2011). Salah satu proses penyeduhan kopi yang populer digunakan yaitu *Espresso*. *Espresso* adalah minuman kopi yang dibuat dari biji kopi yang sudah disangrai dan digiling serta diperoleh dengan adanya perkolasi air panas dan tekanan pada bubuk kopi yang dipadatkan melalui waktu yang singkat. Jumlah kopi bubuk yang digunakan sebanyak $6,5 \pm 1,5$ gram dan parameter untuk secangkir minuman kopi *Espresso* menggunakan suhu 90 ± 5 °C, tekanan 9 ± 2 bar, dan waktu selama 30 ± 5 detik (Illy dkk., 2005).

Tekanan adalah kunci dari minuman kopi *Espresso* karena tekanan diubah menjadi energi kinetik dan sebagian dari energi kinetik ini akan diubah menjadi energi potensial permukaan dan energi panas. Energi ini secara substansial akan mengubah karakter organoleptik akibat terjadinya proses ekstraksi. Busa padat (*crema*) yang melimpah akan menutupi permukaan cairan pada *Espresso* kopi yang merupakan bentuk dari emulsi minyak selama proses penyeduhan (Illy dan Navarini, 2011). Faktor yang dapat memengaruhi *Espresso* kopi yaitu jenis, proses sangrai, penggilingan, dan penyimpanan biji kopi. (Andueza dkk., 2003). Standar kualitas *espresso* kopi dapat dilihat pada Tabel 4 SNI 01-4314-1996 yang mengatur kualitas minuman kopi dalam kemasan.

Tabel 4. Syarat Mutu Minuman Kopi dalam Kemasan

No	Jenis Uji	Satuan	Persyaratan
1	Keadaan		Khas normal
1.1	Bau	-	Khas normal
1.2	Rasa	-	Khas normal
1.3	Warna	-	Normal
2	Kafein	mg/kg	Min 200
3	Bahan Tambahan Makanan		
3.1	Pemanis buatan	-	Tidak boleh ada
3.2	Pewarna Tambahan	-	Sesuai dengan SNI 01-0222-1995
4	Cemaran Logam		
4.1	Timbal	mg/kg	Maks. 0,2
4.2	Tembaga	mg/kg	Maks 2
4.3	Seng	mg/kg	Maks 5
4.4	Tanah	mg/kg	Maks 40
5	Cemaran arsen	mg/kg	Maks 0,1
6	Cemaran mikroba		
6.1	Angka lempeng total	Kol/ml	Maks 10 ²
6.2	Coliform	APM/ml	< 3
6.3	<i>Clostridium perfringens</i>	Per ml	0
6.4	<i>Staphylococcus aureus</i>	Per ml	0
6.5	Kapang	Kapang/ml	0

(Sumber : Badan Standarisasi Nasional, 1996).

L. Hipotesis Penelitian

1. Penambahan BAL *Leuconostoc mesenteroides* dan variasi waktu lama fermentasi pada biji kopi Robusta (*Coffea canephora*) Merapi dapat meningkatkan aktivitas antioksidan, menurunkan kafein, dan memiliki cita rasa yang disukai.