

## BAB II TINJAUAN PUSTAKA

### 2.1. KAKAO

Kakao merupakan salah satu tanaman perkebunan yang mempunyai nilai ekonomis tinggi, karena dapat mendatangkan devisa bagi negara (Anonim, 1991). Tanaman kakao diperkirakan masuk ke Indonesia sebelum tahun 1560 (Honger, 1913; Soenaryo, 1989). Biji kakao dibawa masuk oleh orang-orang Spanyol ketika mereka pertamakali mendarat di kepulauan Sangir (Soenaryo, 1989).

Kakao merupakan tanaman yang digolongkan ke dalam kelompok tanaman *caulifloris*, karena bunga terletak pada batang atau cabang. Adapun sistematikanya menurut taksonomi sebagai berikut:

Divisio : Spermatophyta

Klas : Dicotyledoneae

Ordo : Malvales

Familia : Sterculiaceae

Genus : Theobroma

Species : *Theobroma cacao* Linn

*Theobroma leiocarpa*

Kini ada dua jenis tanaman kakao yang dikembangkan di Indonesia, yakni criollo (*Theobroma cacao* Linn), yang lebih dikenal dengan sebutan *edel cacao* atau kakao mulia dan ferastero (*Theobroma leiocarpa*) yang dikenal dengan sebutan *bulk cacao* atau kakao lindak, keduanya termasuk Familia Sterculiceae (Soemadi, 1973).

Kakao mulia (*Theobroma cacao* Linn) mempunyai ciri-ciri, yaitu bijinya berbentuk bulat, kulit bijinya berwarna putih suram atau sedikit ungu; daging dari buah yang sudah masak keadaannya agak lunak dan mudah dibelah; ukuran daun lebih sempit bila dibandingkan dengan kakao lindak; tumbuhnya menghendaki tanah yang subur dan hasil buahnya juga tinggi bila dibandingkan dengan kakao lindak (Soemadi, 1973)

Kakao mulia didalam perdagangan lebih dikenal dengan sebutan *flavour cacao* karena kegunaannya dalam industri cokelat lebih berperan sebagai bahan pencampur untuk memberikan aroma, yang dalam industri cokelat digunakan sebagai bahan baku (Anonim, 1988).

Kakao mulia memiliki beberapa kelebihan dari kakao lindak atau *bulk cacao*, aromanya lebih semerbak dan rasanya lebih enak. Sesuai dengan namanya kakao mulia ini dikembangkan lewat teknik okulasi, lebih dari itu kakao mulia juga hanya cocok dikembangkan di daratan pada ketinggian 300-600 m diatas permukaan laut dan baru berproduksi setelah usia 4-5 tahun dengan rata-rata produksi konstannya sekitar 300kg/ha/th (Anonim, 1988).

Kakao lindak (*Theobroma leiocarpa*) mempunyai ciri-ciri, yaitu bentuk bijinya panjang, agak keping, warna kulit biji ungu tua; daging buahnya tebal, agak sukar diolah, permukaan agak licin; daunnya lebih besar dari kakao mulia; sukar

tumbuh pada tanah yang untuk kakao mulia sudah dianggap subur, kapasitas produksi lebih tinggi daripada kakao mulia dan bentuk buahnya pendek (Soemadi, 1973).

Kakao lindak mempunyai sifat-sifat produksinya yang tinggi yakni rata-rata 2000-2500kg/ha/th, cocok dikembangkan pada lahan dataran rendah (pantai sampai ketinggian 300m di atas permukaan laut) dan perbanyakkan cukup lewat biji yang disemai dan sudah mulai berbuah pada usia 2 th. Saat ini hampir 90% produksi kakao dunia adalah kakao lindak yang terkenal mengandung kadar lemak yang cukup tinggi yakni di atas 50%, sementara itu 2/3 penggunaan kakao diutamakan sebagai penghasil lemak (Anonim, 1988).

Tabel. 1. Perbedaan Karakteristik Kakao Mulia dan Kakao Lindak

Karakteristik	Kakao Lindak	Kakao Mulia
Bentuk buah	Bulat sampai bulat telur	Bulat telur sampai lonjong
Warna buah muda	Hijau	Merah
Warna keping biji	Dominan ungu; cokelat tua	Dominan putih; cokelat muda
Biji	Gepeng atau kecil	Besar dan bulat
Kadar lemak biji	50% atau lebih dari 50%	Kurang dari 50%
Berat biji kering	1 gram atau lebih dari 1 gram	Lebih dari 1,2 gram
Rasa dan aroma	Kurang kuat	Lebih kuat

Sumber: *Pelita Perkebunan I* (4)

Dalam industri cokelat, biji kakao yang digunakan berasal dari kakao lindak dan kakao mulia. Penggunaan biji kakao mulia dalam industri cokelat lebih berperan sebagai bahan pencampur (*blending*) untuk memberi aroma, jadi secara proporsional kakao mulia dibutuhkan dalam jumlah terbatas, sedangkan kakao lindak dalam jumlah besar (Soenaryo dan Iswanto, 1985), lebih lanjut Saerotoni

(1986) mengemukakan bahwa kakao mulia digunakan sebagai pencampur kakao lindak dengan perbandingan 1: 9. Soenaryo dan Iswanto (1985) menguraikan secara garis besar perbedaan kakao lindak dan kakao mulia seperti disajikan pada tabel 1.

Biji kakao akan diolah terlebih dahulu menjadi *cacao butter* (lemak kakao) atau *cacao powder* (tepung kakao) yang kemudian bahan dasar ini akan diolah kembali menjadi produk yang siap untuk dipasarkan oleh berbagai macam industri, seperti industri makanan, kosmetik dan obat-obatan (Anonim, 1988).

## 2.2. MUTU BIJI KAKAO

Menurut Wood dan Lass (1985), pada dasarnya persyaratan mutu biji kakao lindak dan kakao mulia adalah sama, perbedaannya terletak pada kekuatan citarasanya.

Djarmiko dan Wahyudi (1985) mengemukakan bahwa persyaratan mutu biji kakao ditentukan oleh dua faktor yaitu, faktor penentu rendemen (*yield determining factor*) meliputi kadar lemak, kadar air, kadar kulit ari, ukuran dan keseragaman biji, biji berjamur, biji berserangga dan benda-benda asing dan faktor penentu mutu (*quality determining factor*) meliputi kemurnian biji, yaitu berupa biji yang terfermentasi dan biji yang tidak terfermentasi; citarasa, yaitu berupa rasa asam, pahit, manis dan asin, serta karakteristik lemak, yang meliputi titik cair, kandungan asam lemak bebas (sebagai asam oleat), bilangan penyabunan dan bilangan iod.

Proses pengolahan kakao di perkebunan besar diakhiri dengan sortasi sebelum biji kering tersebut disimpan atau dikemas. Sortasi didasarkan atas bentuk dan warna biji, sehingga dihasilkan beberapa tingkat mutu yang digolongkan

sebagai mutu A,B,C, *Grois* (biji pecahan), *Afval* (biji pipih), dan *Zwart* (biji hitam) (Hardiman dan Kartika, 1980; Nasution, 1980).

Berdasarkan standar biji kakao yang dikeluarkan oleh Departemen Perdagangan (SP-45-1979 yang direvisi pada Februari 1990), klasifikasi mutu biji kakao kering menurut jenis tanaman dan cara pengolahan digolongkan dalam jenis kakao mulia (*fine cacao*) dan kakao lindak (*bulk cacao*), dicuci dan tidak dicuci yang masing-masing dikelompokkan dalam 2 jenis mutu, yaitu mutu I dan mutu II, kemudian menurut ukuran berat biji yang dinyatakan dalam jumlah biji/100 gr contoh biji kakao digolongkan kedalam lima golongan ukuran dengan penandaan AA, A, B, C dan sangat kecil berturut-turut untuk jumlah biji (maksimal) per 100 gram: 85, 100, 110, 120 dan lebih besar dari 120 (Anonim, 1990).

Mutu biji kakao yang diinginkan oleh industri pengolahan cokelat meliputi 5 aspek, yaitu citarasa kakao yang terdiri dari rasa manis, asam, pahit dan asin; kemurnian biji kakao meliputi biji yang terfermentasi dan biji yang tidak terfermentasi; keseragaman bentuk dan warna biji; rendemen bahan olah yang dapat dimakan, yaitu meliputi kadar lemak dan karakteristik lemak, yang meliputi titik cair, kandungan asam lemak bebas (sebagai asam oleat), bilangan penyabunan dan bilangan iod (Wood, 1983; Powell, 1983; Wardoyo, 1991).

Tiga aspek pertama yaitu citarasa, kemurnian biji serta keseragaman bentuk dan warna biji dapat dikendalikan oleh produsen biji kakao, sedangkan aspek lainnya dipengaruhi oleh keadaan lingkungan dan iklim (Yusianto dan Wahyudi, 1990). Produsen cokelat yang umumnya sangat mengutamakan aspek citarasa dan rendemen bahan olah yang dapat dimakan, memberi nilai oleh setiap aspek mutu dengan bobot yang berbeda sebagai dasar penentuan harga.

Produsen cokelat juga menghendaki biji kakao tidak mengandung cacat citarasa (*off flavour*) yang dapat merusak mutu produk akhir. Beberapa cacat citarasa yang lazim dijumpai diantaranya adalah cacat citarasa karena asap (*smoky off flavour*), cacat citarasa karena kapang (*mouldy off flavour*), rasa pahit dan sepat (*excessive bitterness & astringency*), bau apek (*mosty flavour*) dan cacat citarasa karena bahan kimia (*chemical off flavour*) (Lass dan Wood, 1985; Christophersen, 1991; Effendi, 1991).

Effendi (1991) mengemukakan bahwa hasil survei pasar secara umum menunjukkan mutu biji kakao Indonesia mempunyai kelemahan dalam hal tidak difermentasi dengan baik, menyebabkan citarasanya lemah, tidak cukup dikeringkan, kandungan lemak rendah dan beragam, pH rendah dan memberikan rasa asam, citarasa beragam, ukuran biji tidak seragam dan mudah pecah akibat pencucian (khusus bagi kakao mulia dari beberapa PTP).

Masalah pokok yang dihadapi pengembang kakao Indonesia adalah mutu biji kakao yang rendah dan tidak konsisten terhadap hasil produk perkebunan atau daerah tertentu.

### 2.3. LEMAK

Lemak merupakan sumber zat tenaga yang kedua setelah karbohidrat, molekul lemak terdiri dari unsur karbon, hidrogen dan oksigen. Lemak ada yang berbentuk cair dan ada pula yang berbentuk padat. Lemak yang berbentuk cair lebih mudah dicernakan daripada lemak yang berbentuk padat. Ada juga lemak yang jika dipanaskan sedikit saja sudah mencair, misalnya mentega. Lemak memberikan rasa gurih dan halus pada makanan dan dapat memberikan rasa kenyang lebih lama.

Menurut sumbernya lemak dibagi menjadi 2 golongan, yaitu lemak yang berasal dari tumbuh-tumbuhan yang lazim disebut minyak seperti minyak kelapa, minyak kacang tanah, minyak jagung, margarine dan sebagainya dan lemak yang berasal dari hewan, seperti lemak sapi, lemak kambing, mentega, lemak babi, minyak ikan dan sebagainya.

Fungsi dari lemak diantaranya adalah memberikan kalori sebanyak 9 kalori setiap gram lemak dan melarutkan vitamin A, D, E dan K sehingga dapat diserap oleh dinding usus halus serta memberikan asam-asam lemak esensial. Asam lemak esensial tidak dapat dibuat oleh tubuh, harus diambil dari makanan dan berfungsi untuk melindungi alat-alat tubuh yang halus.

Sumber zat lemak dapat dibedakan menjadi lemak yang dapat dilihat seperti mentega, margarine, minyak kelapa, minyak goreng dan sebagainya, lemak yang tidak dapat dilihat seperti lemak dari kacang tanah, lemak kemiri, kuning telur, kenari, susu dan sebagainya.

Rata-rata manusia membutuhkan lemak  $\frac{3}{4}$  - 1 gram setiap orang, ini disebabkan oleh karena lemak memberikan kalori yang lebih tinggi sehingga dapat melindungi tubuh dari iklim yang dingin disekelilingnya. Kadar lemak dikatakan tinggi apabila mencapai lebih dari 42%.

### **2.3.1. LEMAK KAKAO**

Lemak kakao merupakan suatu komponen yang berharga dalam biji kakao. Lemak kakao adalah lemak yang diekstrak dari bagian biji kakao. Sifat-sifat lemak kakao menguntungkan untuk digunakan sebagai bahan baku berbagai industri, misalnya industri kembang gula, industri kosmetika dan industri obat. Dalam

perdagangan biji kakao, karakteristik lemak kakao merupakan salah satu aspek mutu yang diutamakan, terutama oleh konsumen biji kakao terbesar yaitu industri makanan coklat (Powell, 1984; Wahyudi, 1988).

Lemak kakao memiliki keistimewaan dapat mencair sedikit dibawah suhu badan, karena keistimewaan itu didukung oleh perkembangan teknologi yang pesat, timbul peluang bagi kakao untuk dijadikan bahan dasar berbagai industri (Sulistyowati dan Soenaryo, 1988).

Sebagai bahan dasar industri, karakteristik lemak kakao yang diinginkan oleh produsen coklat adalah kadar asam lemak bebas di bawah 1% dan tingkat kekerasan lemak tinggi, sehingga akan menentukan mutu dan sifat produk yang dihasilkan (Chin dan Nushirwan, 1984; Sulistyowati, 1988). Kadar lemak kakao juga merupakan salah satu aspek mutu yang diutamakan, kadar lemak biji kakao yang diinginkan oleh produsen coklat adalah biji kakao dengan kadar lemak lebih dari 42%, yang digunakan untuk berbagai macam bahan dasar industri.

### **2.3.2. FAKTOR YANG MEMPENGARUHI KADAR LEMAK KAKAO**

Hasil penelitian menunjukkan bahwa biji kakao dari daerah yang berbeda mempunyai kadar lemak yang berbeda pula (Minifie 1984; Wood dan Lass 1985). Hal tersebut terjadi karena kadar lemak kakao dipengaruhi oleh sifat genetik tanaman, tanaman kakao mempunyai perbedaan susunan genetik yang merupakan salah satu faktor penyebab keragaman kadar lemak, biji yang diperoleh dari penyerbukan silang antara tanaman dari jenis yang berbeda akan mempunyai susunan genetik yang berbeda pula. Kadar lemak juga dipengaruhi oleh lingkungan pertumbuhan, biji kakao yang ditanam pada musim kering (curah hujan rendah)



cenderung mempunyai kandungan lemak rendah. Praktek budidaya juga merupakan salah satu faktor yang mempengaruhi kadar lemak kakao, untuk mendapatkan bahan tanam biji kakao yang mempunyai kadar lemak tinggi sebaiknya benih diperoleh dari tanaman yang telah teruji kualitas lemaknya, faktor terakhir yang mempengaruhi kadar lemak kakao adalah teknik penanganan pasca panen, buah yang dipanen harus benar-benar masak sehingga biji yang diperoleh mempunyai kadar lemak yang tinggi, proses fermentasi dan pengeringan harus dilakukan secara benar sehingga dapat diperoleh kadar lemak yang tinggi (Wardojo, 1991).

Pengaruh lama fermentasi terhadap kadar lemak mengikuti persamaan kuadratik, artinya peningkatan kadar lemak sekitar 1% terjadi pada 2 hari pertama fermentasi dan selanjutnya turun sedangkan kenaikan kadar lemak sebesar 5% terjadi setelah satu minggu fermentasi (Humphries 1939 dalam Roelofsen, 1958). Selanjutnya dinyatakan bahwa terjadi sedikit sintesis yang diikuti dengan difusi lemak tanpa didahului hipolisis, akan tetapi kenaikan tersebut diragukan apakah diakibatkan oleh proses ekstraksi atau kontaminasi oleh sejumlah lemak, tetapi menurut Rohan (1963) kadar lemak biji kakao selama fermentasi relatif tetap . Pencucian dan perendaman ternyata tidak berpengaruh terhadap kadar lemak (Sulistyowati dan Soenaryo, 1988). Makin tinggi suhu pengeringan ( $40^{\circ}$ - $60^{\circ}$ ) makin rendah kadar lemaknya, penurunan ini kemungkinan besar disebabkan oleh terhidrolisisnya lemak menjadi asam lemak dan gliserol (Guritno dan Hardjosuwito, 1983).

### 2.3.3. ASAM LEMAK

Asam lemak yang terdapat di alam dapat dikelompokkan atas dasar jumlah atom C, taraf kejenuhan dan tingkat esensialitas. Pengelompokkan atas dasar jumlah atom C antara lain adalah asam asetat (asam binoat) dengan 2 atom C, sedangkan asam palmitat (asam heksadekanat) mempunyai 16 atom C. Asam lemak yang tergolong dalam asam lemak esensial antara lain asam linoleat dan asam linolenat, kedua asam lemak ini termasuk dalam asam lemak tidak jenuh, sedangkan asam lemak yang tergolong asam lemak non esensial antara lain laurat dan arachidat, kedua asam lemak ini termasuk dalam asam lemak jenuh.

Asam lemak terpenting yang terdapat dalam minyak dan lemak digolongkan menjadi 2 jenis, yaitu asam lemak jenuh merupakan asam lemak non esensial yang terutama terdapat pada lemak hewan meliputi asam asetat, butirat, isovalerat, kaproat, kaprilat, laurat, miristat, stearat, arachidat, bekenat dan lignoserat (Krischenbaver, 1960 dalam Ketaren, 1986). Asam lemak jenuh yang terbanyak adalah yang beratom C16 dan C18 (Martoharsono, 1993), sedangkan asam lemak tidak jenuh merupakan asam lemak esensial yang banyak terdapat pada tumbuh-tumbuhan meliputi asam hyponat, palmitoleat, physotoleat, oleat, rapat, gadoleat, eroleat, linoleat, asam linoleat, clopanodonat dan arachidonat (Krischenbaver, 1960 dalam Ketaren, 1986). Asam lemak tidak jenuh yang banyak terdapat dalam alam adalah asam lemak beratom C sebanyak 18 (Martoharsono, 1993).

Sebagian besar minyak nabati berbentuk cair pada suhu kamar karena mengandung sejumlah asam lemak tidak jenuh yaitu asam oleat, linoleat dan asam linolenat dengan titik cair yang rendah sedangkan lemak hewan umumnya berbentuk

padat pada suhu kamar karena mengandung asam lemak jenuh yaitu palmitat, stearat dengan titik cair yang tinggi (Ketaren, 1986).

Sifat asam lemak tercermin oleh sifat rantai hidrokarbonnya, secara alamiah asam lemak jenuh yang mengandung atom karbon C1-C8 berwujud cair dan jika lebih besar dari C8 berwujud padat, semakin banyak jumlah ikatan rangkap pada suatu rantai karbon tertentu, titik cair semakin rendah (Ketaren, 1986).

Kualitas minyak ditentukan oleh komposisi asam lemaknya semakin tinggi proporsi asam lemak tidak jenuh (*poly unsaturated fatty acid*) dianggap kualitas minyak makin baik (Karyadi, 1990).

#### 2.3.4. BILANGAN IOD

Bilangan iod adalah jumlah (gram) iod yang dapat diikat oleh 100 gr lemak (Djatiniko dan Wijaya, 1985). Ikatan rangkap yang terdapat pada asam lemak tidak jenuh akan bereaksi dengan iod atau senyawa iod membentuk komponen tambahan, oleh karena itu bilangan iod dapat dipergunakan untuk menyatakan derajat ketidakjenuhan suatu lemak, makin rendah bilangan iod menandakan semakin rendahnya tingkat ketidakjenuhan lemak sehingga mempunyai titik cair yang tinggi sedangkan lemak dengan tingkat ketidakjenuhan tinggi mempunyai bilangan iod yang tinggi pula dan mempunyai titik cair yang rendah, karena bilangan iod menunjukkan jumlah ikatan yang terdapat pada lemak tersebut (Easton dan Moler, 1952).

Menurut *Draft Malaysian Standard Specification for Cocoa Butter* (Nushirwan, 1984) bilangan iod lemak kakao antara 33-42 mg iod per 100 gr lemak sedangkan Minifie (1970) menunjuk angka 35-40 mg iod per 100 gr lemak.

## 2.4. PROTEIN

Protein merupakan kelompok nutrien yang sangat penting yang didapatkan dalam sitoplasma pada semua sel hidup, baik binatang maupun tumbuhan. Fungsi protein terutama sebagai unsur pembentuk struktur sel, protein yang aktif (enzim, berperan sebagai katalis segala proses biokimia dalam sel dan juga sebagai bagian dari makanan yang dipergunakan sebagai pengganti jaringan sel (Martoharsono, 1991).

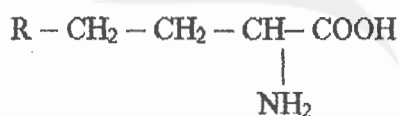
Molekul protein mempunyai beberapa ciri, yaitu berat molekulnya besar, ribuan sampai jutaan sehingga merupakan suatu makromolekul, umumnya terdiri atas 20 macam amino, asam amino berikatan (secara kovalen) satu dengan yang lain dalam variasi urutan yang bermacam-macam, membentuk suatu rantai polipeptida merupakan ikatan antara gugus  $\alpha$  karboksil dari asam amino yang satu dengan gugus  $\alpha$  amino dari asam amino yang lainnya, terdapatnya ikatan kimia lain, yang menyebabkan terbentuknya lengkungan-lengkungan polipeptida menjadi struktur 3 dimensi protein, sebagai contoh misalnya ikatan hidrogen, ikatan hidrofob (ikatan polar), ikatan ion atau elektrostatik dan ikatan Van der Waals, strukturnya tidak stabil terhadap beberapa faktor seperti pH, radiasi, temperatur, medium pelarut organik dan detergen, umumnya reaktif dan sangat spesifik, disebabkan terdapatnya gugus samping yang reaktif dan susunan khas struktur makromolekulnya (Wirahadikusumah, 1989)

Biji berbagai macam tumbuhan menyimpan protein nutrien yang dibutuhkan untuk pertumbuhan embrio tanaman, terutama contoh yang telah dikenal adalah protein biji dari gandum, jagung dan beras (Thenawidjaja, 1990).

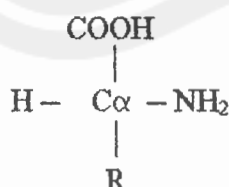
Protein yang diisolasi dari sel hidup ada beratus-ratus semuanya mengandung unsur-unsur C, H, O, N dan hampir semua mengandung S, beberapa protein juga mengandung P, Fe, Zn dan Cu. Nilai mutu protein tergantung pada asam amino yang dikandungnya yang merupakan bagian terkecil dari zat protein (Wirahadikusumah, 1989).

## 2.5. ASAM AMINO

Asam amino merupakan satuan penyusun protein yang diperoleh dengan cara hidrolisis dengan bantuan asam maka hasilnya adalah asam amino yang jumlahnya tergantung dari panjang rantai, berat molekul dan lain-lain. Berdasarkan rumus bangunnya asam amino dapat dipandang sebagai turunan asam karboksilat yang satu atom hidrogennya digantikan oleh gugus amino (-NH<sub>2</sub>), pada umumnya gugus itu terikat pada atom C alfa, dengan bangun molekul umum seperti pada gambar 1.



disingkat dengan



Sumber: *Biokimia Metabolisme Energi, Karbohidrat dan Lipid*  
Gambar 1. Bangun molekul umum gugus amino

Berdasarkan kepentingan nutrisi dalam diet manusia asam amino dibagi menjadi dua, yaitu asam amino esensial (asam amino yang tidak dapat disintesis oleh tubuh manusia), contohnya adalah trionin, metionin, leusin, isoleusin,

fenilalanin, triptofan dan arginin serta histidin, asam-asam tersebut harus ada dalam-pangan tingkat tinggi dan cukup untuk dapat mendukung pertumbuhannya dan asam amino non esensial (asam amino yang dapat di sintesis oleh tubuh manusia), contohnya adalah glisin, alanin, serin, sistein, prolin, asam aspartat, asam glutamat, asparagin, glutamin dan tirosin (Martoharsono, 1991).

Asam amino tidak larut dalam eter, dalam air menampakkan struktur kutub ganda, kelarutannya dalam air pada umumnya paling kecil pada pH antara 4,8-6,3 atau dapat dikatakan kadar ion kutub ganda yang paling kecil terdapat pada pH tersebut diatas. Daerah tersebut diatas dinamakan daerah *isolistrik* atau *isoionik*, pada daerah ini asam amino tersebut akan mengendap (Martoharsono, 1991).

Berdasarkan sifat kekutuban (*polarity*) gugus R (R= gugus yang terikat pada atom karbon pada asam amino), asam amino dibagi menjadi 4 golongan, yaitu asam amino tak mengutub (non polar) atau hidrofob, asam amino mengutub (polar) tak bermuatan, asam amino bermuatan positif, asam amino bermuatan negatif (Wirahadikusumah, 1989).

Asam amino dapat membentuk ester, bila direaksikan dengan alkohol dengan bantuan katalisator asam. Ester ini mudah menguap yang selanjutnya dapat dipisahkan dengan jalan penyulingan bertingkat. Bila asam amino direaksikan dengan asam nitrit timbullah gas  $N_2$  yang berasal dari gugus  $NH_2$  (Martoharsono, 1991).

Reaksi khas asam amino disebabkan oleh adanya gugus  $\alpha$ -karboksil,  $\alpha$ -amino dan gugus yang terdapat pada rantai samping ( R ). Senyawa amida, ester dan asilhalida dapat terbentuk dari asam amino ini:

#### a. Reaksi Ninhidrin

Reaksi ini dapat dipakai untuk penetapan atau penentuan kuantitatif asam amino, dengan memanaskan campuran asam amino dan ninhidrin, terjadilah larutan berwarna biru yang intensitasnya dapat ditentukan dengan cara spektrofotometri. Semua asam amino dan peptida yang mengandung gugus  $\alpha$  aminobebas memberikan reaksi ninhidrin yang positif (Wirahadikusumah, 1991)

#### b. Reaksi Denisil Klorida

Reaksi densil klorida ialah reaksi antara gugus amino dengan 1-dimetil-amino naftalen-5-sulfonil klorida (densil klorida).

#### c. Reaksi basa Schiff

Reaksi basa Schiff ialah reaksi reversibel antara gugus  $\alpha$  amino dengan gugus aldehid. Basa Schiff biasanya terjadi sebagai senyawa antara dalam reaksi enzim antara  $\alpha$  asam amino dan substrat.

#### d. Reaksi dengan gugus R

Gugus H pada sistein, hidroksifenol pada tirosin dan guanidium pada arginin menunjukkan reaksi khas yang biasa pada gugus fungsi tersebut. Gugus sulfhidril pada sistein bereaksi dengan ion logam berat (seperti  $\text{Ag}^+$  &  $\text{Hg}^+$ ).

### 2.5.1. AROMA KAKAO

Senyawa yang merupakan calon aroma kakao adalah asam amino, peptida dan gula reduksi (Sulistiyowati dan Soenaryo, 1989), tetapi yang paling sering mendapat perhatian para peneliti adalah asam amino dan gula reduksi, kedua komponen ini terbentuk selama fermentasi biji kakao sebagai hasil degradasi karbohidrat (sukrosa) (Wahyudi, 1988).

Kadar gula (gula reduksi) yang maksimum akan menunjukkan kandungan senyawa calon aroma yang maksimum. Gula reduksi pada biji kakao terfermentasi sebagian besar adalah glukosa dan fruktosa yang merupakan hasil hidrolisis dari sukrosa. Gula reduksi merupakan faktor yang terpenting dalam pembentukan aroma kakao (Alamsyah, 1991).

### 2.5.2. PERISA KAKAO

Secara umum perisa kakao diartikan sebagai gabungan antara citarasa (manis, asam, pahit, asin) dan bau, tidak mempunyai nilai gizi dan bersifat labil terhadap panas (Pnangborn dan Russel, 1976; Wahyudi, 1988). Perisa kakao dibagi dalam dua kelompok besar berdasar komponen penyusunnya, yaitu komponen perisa yang mudah menguap (*volatil*) dan tidak mudah menguap. Kelompok pertama terdiri atas sekitar 400 senyawa, sedangkan kelompok kedua terdiri dari theobromin dan kafein (penyebab rasa pahit) serta tanin (penyebab rasa sepat) (Zaan, 1979; Wahyudi, 1988).

Pembentukan calon perisa dalam fermentasi biji kakao baru dimulai setelah biji mati (Knapp, 1937; Rohan, 1960; Sulistyowati, 1988), penyebab kematian biji ini adalah adanya asam asetat, alkohol dan panas yang timbul secara bersama-sama yang merupakan produk dari aktifitas mikrobial selama proses fermentasi (Quesnel, 1965; Sulistyowati, 1988). Dengan matinya biji terjadi peruraian sel, sehingga tidak terdapat penghalang biologis yang memisahkan enzim dan substratnya (Sulistyowati, 1988). Pembentukan calon perisa antara lain melalui proses hidrolisis dan oksidasi enzimatis (Lopez, 1986; Sulistyowati, 1988), karena bersifat



enzimatis, berlangsungnya reaksi tersebut dipengaruhi oleh kondisi lingkungannya seperti keasaman, pada kondisi kurang asam, penguraian sel terjadi secara kurang sempurna, akibatnya proses pembentukan perisa juga kurang sempurna sehingga perisa yang dihasilkan mempunyai rasa pahit dan sepat, sedangkan kondisi lingkungan yang lain adalah suhu, pada suhu yang tinggi aktifitas enzim akan naik akibatnya penguraian sel terjadi secara sempurna sehingga perisa yang dihasilkan tidak mempunyai rasa yang sepat dan pahit, serta ada atau tidak adanya oksigen dalam biji (Kempf, 1953; Griffiths, 1960; Lopez, 1989; Sulistyowati, 1988).

## 2.6. pH

Makin rendah keasaman suatu larutan maka pH makin besar dan sebaliknya, dengan perkataan lain pH merupakan ukuran kekuatan suatu asam, pH suatu larutan dapat ditera dengan beberapa cara antara lain dengan jalan menitrasi larutan dengan asam, basa dengan kertas indikator atau yang lebih teliti dengan pH meter.

Reaksi biokimia berlangsung dalam media cair, pH cairan sangat menentukan reaktivitas senyawa yang terdapat didalamnya (Martoharsono, 1993). Suatu asam kuat misalnya HCl, dalam larutan akan mengion sempurna menjadi ion-ionnya sebagai berikut:  $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$

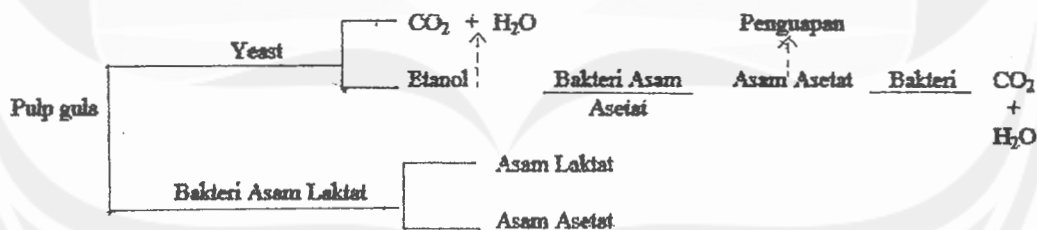
Dalam hal ini dikatakan bahwa derajat ionisasi HCl sama dengan satu. Keasaman dalam larutan ini dinyatakan sebagai kadar ion hidrogen disingkat dengan ( $\text{H}^+$ ) atau sebagai pH yang artinya  $-\log (\text{H}^+)$  (Martoharsono, 1993)

### 2.6.1. KEASAMAN

Menurut Sulistyowati (1988) masalah keasaman merupakan masalah utama bagi mutu biji kakao Indonesia, hal ini disebabkan karena biji kakao yang

asam mempunyai harga rendah di pasaran karena biasa dihubungkan dengan rasa asam yang tajam, pahit dan sepat, perisa yang dimilikinya lemah.

Akibat dari pertumbuhan mikrobia pada pulp kakao selama proses fermentasi adalah terbentuknya beberapa macam asam, disamping adanya asam-asam yang secara alami terdapat dalam pulp. Jenis-jenis asam yang sangat berpengaruh terhadap keasaman adalah asam asetat (Knapp, 1973; Liau, 1978; Lopez dan Patus, 1984; Sulistyowati, 1988). Asam lain yang pada umumnya dianggap ikut berperan adalah asam laktat dan asam sitrat, asam sitrat secara alami terdapat dalam pulp biji kakao, sedangkan asam asetat dan asam laktat terbentuk melalui mekanisme seperti pada gambar 2 (Baigrie dan Rombelow, 1986; Liau, 1978; Lopez dan Patus, 1984; Sulistyowati, 1988).



Sumber: *Pelita Perkebunan III (4)*

Gambar. 2. Mekanisme pembentukan asam asetat dan asam laktat

Tingkat keasaman biji kakao pada umumnya dinyatakan dengan pH (Soetiardjo dan Mangoensoekardjo, 1980; Sulistyowati, 1988). Apabila pH biji lebih dari 5,8 menandakan bahwa biji tersebut fermentasinya kurang sempurna atau berlebihan sedangkan biji asam mempunyai pH 5,0 (Liau, 1976; Sulistyowati, 1988). pH yang paling disukai di pasaran menurut Lopez dan Patus (1984) pada umumnya dapat menerima biji kakao yang mempunyai pH 5,1 sampai dengan 5,8.

## 2.7. KADAR AIR

Kadar air merupakan jumlah air yang terkandung didalam suatu bahan yang merupakan hasil pengurangan antara berat basah dengan berat kering suatu bahan.

Salah satu persyaratan mutu yang dikehendaki oleh konsumen atau pabrikan adalah kandungan bahan yang dapat dimakan yang diantaranya ditentukan oleh kadar kulit, kadar air dan kadar lemaknya (Wood, 1983; Soenaryo dan Sulistyowati, 1985).

Salah satu tahap dalam pengerjaan lepas panen yang diharapkan dapat meningkatkan mutu biji cokelat adalah proses pengeringan. Proses pengeringan ini adalah proses pengeluaran air dari suatu hasil pertanian sampai kadar air seimbang dengan keadaan udara disekelilingnya (*equilibrium with normal atmospheric air*) atau sampai tingkat kadar air yang akan mengakibatkan mutu hasil pertanian tersebut dapat dipertahankan dari serangan jamur dan aktifitas serangga (Hendersan dan Perry, 1955; Guritno dan Hardjosuwito, 1984). Dengan pengeringan, biji basah di lapangan mengalami pengurangan berat sampai 37% (Siregar, 1994). Menurut Wood (1979) biji cokelat akan aman disimpan jika kadar air telah mencapai 6-7%.

## 2.8. HIPOTESIS

1. Waktu penyimpanan hanya berpengaruh terhadap mutu biji kakao pada parameter tertentu yaitu bilangan iod dan kadar air.
2. Biji kakao mulia (*Theobroma cacao* Linn) mempunyai mutu kadar lemak, bilangan iod, kadar air, kadar protein dan asam amino yang hampir sama dengan biji kakao lindak (*Theobroma leiocarpa*).