

## ANALISIS KADAR KATEKIN DAN EVALUASI AKTIVITAS ANTIOKSIDAN BEBERAPA PRODUK BERBAHAN UTAMA BUBUK KAKAO

*(Content Analysis And Evaluation Activities Antioxidant Catechins Some  
Major Products Based Cocoa Powder)*

**Tamrin, Nur Asyik, Eka Pratiwi Heriyanto**

Dosen dan Alumni Fakultas Teknik dan Industri Pertanian  
Univ. Halu Oleo Kendari –Sulawesi Tenggara

### ABSTRAK

Antioksidan katekin pada biji kakao diperkirakan bisa mencapai 10%. Senyawa tersebut memberikan banyak manfaat bagi kesehatan. Namun dalam proses pengolahan menjadi bubuk senyawa tersebut banyak mengalami penurunan. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui kadar katekin dan mengevaluasi aktivitas antioksidan pada beberapa produk berbahan utama bubuk kakao di kota Kendari. Kegiatan penelitian diawali dengan survey dan pengambilan sampel produk pada beberapa pasar/toko di Kota Kendari Sulawesi Tenggara. Analisis katekin menggunakan komponen katekin standar (+)-katekin dan evaluasi aktivitas antioksidan menggunakan metode DPPH (*2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl*). Hasil penelitian menunjukkan bahwa dari 11 produk komersil (yang diberi kode A – K), kadar katekin terendah diperoleh pada produk H sebesar 1,40% dan tertinggi pada produk I (2,72%). Hasil evaluasi aktivitas antioksidan produk dengan kadar katekin tertinggi (produk I) juga menunjukkan aktivitas antioksidan tertinggi sebesar 21,37%. 11 produk komersil tersebut seluruhnya memiliki kadar katekin yang lebih rendah dibandingkan produk bubuk kakao dengan kode L yang diolah dari biji kakao lokal.

**Kata kunci :** katekin, antioksidan, bubuk, kakao, DPPH

### ABSTRACT

*Antioxidant catechins in cocoa beans is expected to reach 10%. The compounds provide many health benefits. But in the process of processing into powder compounds are plenty decreased. This study aims to determine the levels of catechins and evaluate the antioxidant activity in some of the major products made from cocoa powder in Kendari. Research activities beginning with a survey and sampling of products in some markets / shops in the city of Kendari, Southeast Sulawesi. Analysis of catechins catechin using standard components (+) - catechin and evaluation of antioxidant activity using DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl). The results showed that of the 11 commercial products (code A - C), low levels of catechins obtained on H amounted to 1.40% and the highest in the product I (2.72%). The results of the evaluation of the antioxidant activity of the product with the highest catechin content (product I) also showed the highest antioxidant activity of 21.37%. 11 The commercial products all have lower levels of catechins than cocoa powder products with the code L prepared from local cocoa beans.*

**Keywords:** catechins, antioxidants, powder, cocoa, DPPH

### PENDAHULUAN

Pengaruh konsumsi produk pangan dengan bahan utama biji kakao telah banyak dikaitkan manfaatnya terhadap kesehatan. Corti *et al.*, 2009 menjelaskan pengaruh mengkonsumsi kakao terutama terkait

fungsi jantung membaik dan relief angina pektoris, rangsangan sistem saraf, memfasilitasi pencernaan, dan ginjal serta meningkatkan fungsi usus. Selain itu, kakao telah digunakan untuk mengobati anemia, kelelahan mental, TBC, demam, encok, batu

ginjal, dan bahkan turunnya nafsu seksual.

Manfaat kesehatan dari kakao banyak hubungannya dengan senyawa antioksidan dalam biji kakao yang didominasi oleh kelompok polifenol khususnya flavonoid. Senyawa flavonoid yang terdapat dalam biji kakao antara lain katekin dan epikatekin, baik dalam bentuk monomer, dimer, trimer maupun oligomer (Keen et al., 2005). Menurut Wollgast (2004), total senyawa polifenol yang terdapat dalam biji kakao kering yang telah bebas lemak berkisar antara 15-20 %. Namun senyawa antioksidan tersebut banyak mengalami penurunan selama proses penanganan pasca panen dan pengolahan biji kakao menjadi bubuk.

Pasca panen kakao meliputi pemeraman buah, pemecahan kulit buah, fermentasi biji dan pengeringan. Afoakwa et al., (2012) menjelaskan bahwa proses pemeraman buah dan fermentasi menurunkan kadar polifenol, terutama jika pemeraman dilakukan lebih dari 7 hari dan lama fermentasi 6 hari, kondisi demikian menurunkan polifenol secara drastis. Stark et al., (2005) menjelaskan bahwa katekin, epikatekin, dan procyanidin, mengalami penurunan yang sangat tajam selama proses fermentasi. Hii et al., (2009b) menambahkan bahwa penurunan polifenol (dari jenis Criollo) antara lain karena selama fermentasi antosianin dihidrolisis menjadi antosianidin, kemudian dipolimerisasi dengan katekin sederhana untuk membentuk tanin yang kompleks.

Tahap selanjutnya dari pasca panen kakao adalah pengolahan biji kakao kering menjadi produk coklat batangan atau menjadi butter dan bubuk kakao. Pengolahan biji kakao menjadi bubuk melalui beberapa tahap antara lain penyangraian, pengempaan dan penggilingan (penepungan). Hannum dan Erdman, (2004) menjelaskan bahwa penyangraian dan alkalisasi berkontribusi besar dalam penurunan senyawa antioksidan

sehingga pada bubuk kakao komersil hanya diperoleh 1-2% kadar katekin/epikatekin. Tamrin (2013) melaporkan bahwa selama proses penyangraian (konvensional) dari biji kakao menjadi nib (biji kakao tanpa kulit) telah terjadi penurunan antioksidan katekin dari 3,20% menjadi 2,90%. Selanjutnya Tamrin et al., (2012) menjelaskan bahwa dengan sistem penyangraian vakum kadar katekin pada bubuk kakao dapat mencapai 5%. Kondisi tersebut menggambarkan adanya perbedaan teknik pengolahan dapat memberikan pengaruh terhadap kadar katekin yang terkandung dalam bubuk kakao yang dihasilkan. Perbedaan kadar katekin tersebut kemungkinan dapat terjadi pada produk-produk bubuk kakao komersil yang diperdagangkan di Kota Kendari.

#### **METODOLOGI PENELITIAN**

Metode yang digunakan dalam penelitian ini adalah metode survey untuk observasi jenis-jenis produk komersil berbahan utama bubuk kakao pada beberapa pasar/toko di Kota Kendari. Teknik pengambilan sampel menggunakan *simple random sampling* dan penentuan ukuran sampel menurut Riduwan, (2007) dan Nazir, (1988). Jumlah sampel yang digunakan sebanyak 12 sampel. 11 sampel merupakan produk komersil dari toko di Kota Kendari yang dihasilkan dari industri skala besar yang diberi kode A - K, dan satu produk merupakan produk bubuk kakao skala rumah tangga yang diolah dari biji kakao Sulawesi Tenggara yang diberi kode L. Selanjutnya untuk analisis katekin digunakan komponen katekin standar (+)-katekin, diperoleh dari Sigma Chemical Co., St. Louis. Prosedur analisis menggunakan metode yang telah dimodifikasi menurut, Calderon *et al.*, 2009 dan Tamrin *et al.*, (2012a).

Preparasi sampel dilakukan untuk memperoleh ekstrak bubuk kakao kering dari setiap sampel produk

yang digunakan dalam penelitian. Prosedur preparasi sampel dilakukan dengan metode menurut Ruzaidi *et al.*, (2008) dan Othman *et al.*, (2010) dengan sedikit dimodifikasi. Produk bubuk kakao yang telah dihilangkan lemaknya, dimaserasi menggunakan ethanol 70% (1 gram bubuk kakao dilarutkan dalam 25 mL zat pelarut (ethanol 70%) selama 120 menit pada suhu 50°C menggunakan *orbital shaker*. Prosedur evaluasi aktivitas antioksidan diawali dengan melarutkan DPPH dalam methanol, dan sejumlah 0,1 mL larutan ekstrak bubuk kakao (100 ppm) ditambahkan kedalam 2,9 mL larutan DPPH. Campuran diinkubasi pada suhu kamar dan kondisi gelap selama 30 menit. Penurunan absorbansi diukur menggunakan spektrofotometer pada  $\lambda$  517 nm setiap 3 menit. Larutan kontrol dibuat dari 0,1 mL methanol dan 2,9 mL larutan DPPH (Brand-Williams *et al.*, 1995; Belscak *et al.*, 2009), Persentase penangkapan radikal DPPH selama inkubasi dihitung menggunakan persamaan:

$$\% \text{ Penangkapan radikal DPPH} = \frac{(\text{Abst}_0 - \text{Abst}_n)}{\text{Abst}_0} \times 100 \%$$

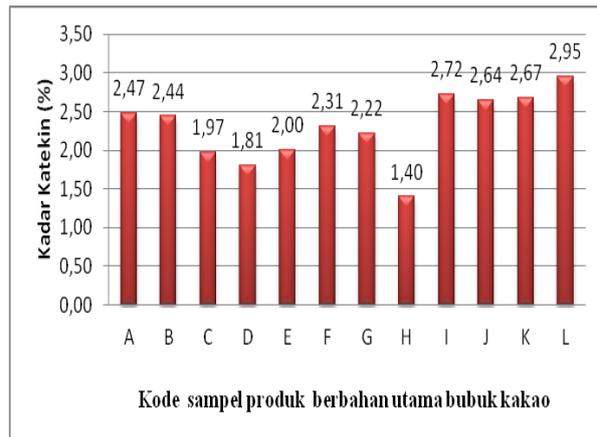
Seluruh data yang diperoleh ditabulasi dan dianalisis menggunakan prosedur statistik

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Kadar Katekin

Hasil analisis senyawa katekin dari 12 produk berbahan utama bubuk kakao menunjukkan kadar yang berbeda-beda. Perbedaan tersebut menggambarkan tingkat kehilangan senyawa antioksidan katekin selama proses penanganan pasca panen maupun tahap pengolahan berbeda-beda. Kondisi ini dapat menjadi indikator adanya perbedaan penanganan pasca panen maupun teknik pengolahan biji kakao menjadi bubuk yang diduga kuat berpengaruh terhadap penurunan kadar katekin. Secara rinci perbedaan kadar tersebut

dapat dilihat pada Gambar 1. Kadar katekin terendah ditemukan sebesar 1,40% pada produk dengan kode H, dan tertinggi sebesar 2,95 pada produk dengan kode L (bubuk kakao yang diolah dari biji kakao Sulawesi Tenggara) disusul produk bubuk kakao komersil yang diberi kode I dengan kadar katekin sebesar 2,72%.



Gambar 1. Kadar katekin (%) pada sampel produk berbahan utama bubuk kakao di Kota Kendari.

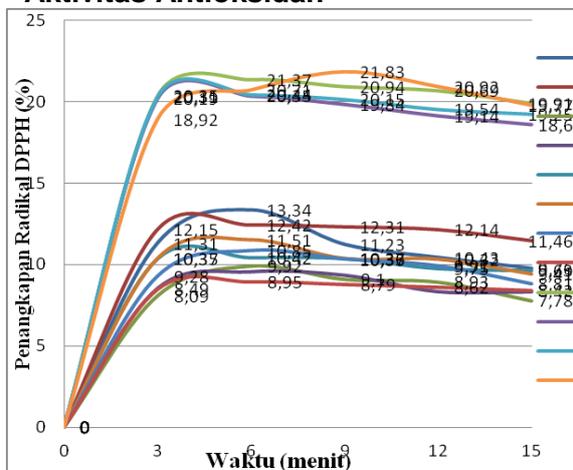
Data pada Gambar 1 menunjukkan tingginya tingkat kehilangan senyawa antioksidan katekin selama proses pengolahan. Sebagian besar kadar katekin berada dibawah 2,5%, dan hanya empat produk yang memiliki kadar katekin dengan kisaran 2,6 – 2,95% yaitu produk dengan kode I, J, K dan L. Hurst *et al.*, (2011) menyatakan bahwa proses pengeringan dan penyangraian dapat menyebabkan penurunan (+)-katekin. Proses fermentasi akan sangat mempengaruhi kandungan katekin dalam biji kakao. Misnawi (2005) menyatakan kandungan dan komposisi polifenol dalam biji kakao berubah secara nyata selama proses fermentasi dan kandungan katekin akan menurun sebesar 50% setelah proses fermentasi. Hal ini menunjukkan tingginya kehilangan kadar katekin pada tingkat penanganan pasca panen buah kakao sampai menjadi biji kakao kering. Proses penyangraian

juga sangat mempengaruhi kandungan katekin. Pemanasan pada sistem penyangraian konvensional (tanpa vakum), memungkinkan oksigen (triplet) yang terdapat pada atmosfer penyangraian teraktivasi sehingga menjadi oksigen singlet yang reaktif. Oksigen tersebut mudah bereaksi dengan molekul organik pada bahan pangan dan dapat merusak katekin melalui proses oksidasi. Kerusakan tersebut menyebabkan turunnya kadar katekin yang dapat mempengaruhi aktivitas antioksidannya. Aktivitas antioksidan sangat tergantung pada jumlah gugus hidroksil, karena terkait dengan donor hidrogen yang diberikan untuk menghambat reaksi berantai dari radikal bebas. Dengan demikian jika kadar senyawa antioksidan tinggi maka peluang jumlah gugus hidroksil dan donor hidrogen akan tinggi (Tamrin *et al.*, 2012). Pengaruh panas terhadap perubahan senyawa katekin selama proses pengolahan juga dapat diketahui dengan perubahan komposisi epikatekin dan katekin dalam reaksi epimerisasi. Kofink *et al* (2007) menjelaskan bahwa kondisi panas selama proses penyangraian dapat memicu reaksi epimerisasi epikatekin menjadi katekin sehingga merubah komposisi katekin dan epikatekin pada bubuk kakao.

Berdasarkan Gambar 1 diketahui bahwa pada produk berbahan utama bubuk kakao yang diuji terdapat 8 produk yang aktivitas antioksidannya dibawah 15% yaitu hanya berkisar antara 8,95 - 13,34% dan 4 produk lainnya mencapai 20,35 – 21,37% pada menit ke enam. Pengukuran dilakukan berdasarkan serapan maksimum aktivitas antioksidan tertinggi yang dicapai rata-rata pada menit ke-6 dan tertinggi diperoleh produk I (21,37%). Hanya terdapat satu produk yang mencapai aktivitas antioksidan tertinggi pada menit ke-9 yaitu produk L sebesar 21,83%. Hal ini menjelaskan bahwa puncak aktivitas antioksidan dari produk L berlangsung lebih lambat dibanding produk I. Setelah menit ke-6 dan ke-9 rata-rata aktivitas antioksidan akan mengalami penurunan. Dengan kata lain kemampuan menangkap radikal bebas DPPH sangat tinggi pada menit ke-6 dan ke-9, setelah waktu tersebut penangkapan radikal bebas mengalami penurunan sehingga pada menit ke-15 dari 12 produk tersebut, 8 produk aktivitas antioksidan hanya berkisar 7,78 – 11,46 dan produk lainnya 18,60 - 19,91%.

Kondisi lain yang juga terlihat yaitu produk yang mengandung kadar katekin yang tinggi juga menunjukkan aktivitas antioksidan yang tinggi. Dengan demikian dapat dikatakan bahwa antioksidan katekin pada produk berbahan utama bubuk kakao memiliki kemampuan untuk menangkap radikal bebas (DPPH). Namun belum dapat dikatakan bahwa katekin merupakan satu-satunya antioksidan pada produk berbahan utama bubuk kakao tersebut yang berperan dalam menghambat aktivitas radikal DPPH. Hal ini karena antioksidan pada produk tersebut tidak hanya katekin (belum 100% katekin), hanya kadarnya yang dominan/lebih tinggi, sehingga mungkin terdapat peran antioksidan lain walaupun dalam kadar yang rendah. Biji kakao juga mengandung sejumlah kecil antosianin (terutama *cyanidin glycosides*) dan flavonols (*quercetin glycosides*)

**Aktivitas Antioksidan**



Gambar 2. Aktivitas antioksidan produk berbahan utama bubuk kakao dari Kota Kendari

(Lecumburri, 2006). Sementara radikal DPPH tidak hanya bereaksi dengan donor hidrogen dari katekin, tetapi akan bereaksi dengan semua donor hidrogen dari antioksidan yang terdapat pada bubuk kakao. Tingginya kadar katekin berpeluang terhadap tingginya jumlah donor hidrogen yang dapat bereaksi dengan radikal bebas (DPPH). Dalam proses reaksi, antioksidan akan memberikan satu elektronnya yang akan membentuk radikal DPPH yang stabil (Jagetia *et al.*, 2003), atau adanya donor hydrogen tersebut memberikan radikal hydrogen kepada DPPH sehingga tereduksi menjadi DPPH-H (1,1-difenil-2-pikrilhidrazin) (Prakash *et al.*, 2001).

Gambar 2 juga menunjukkan bahwa menunjukkan produk dengan bahan utama bubuk kakao dari biji kakao lokal mempunyai kadar katekin dan aktivitas antioksidan yang lebih tinggi dibandingkan dengan 11 produk yang diuji. Mengacu dari penjelasan sebelumnya, memberikan dugaan kuat bahwa tahapan penanganan pasca panen biji kakao yang terlalu panjang dan lama maupun teknik pengolahan dalam industry skala besar sangat berkontribusi tinggi terhadap kehilangan kadar katekin pada bubuk kakao. Berdasarkan pengamatan pada kemasan, 11 produk (berbahan utama bubuk kakao) komersil yang menjadi sampel dalam penelitian ini seluruhnya dihasilkan dari industry yang pabriknya jauh dari sumber bahan baku biji kakao. Kondisi ini menggambarkan rantai pasca panen yang panjang dan lama sebelum biji kakao tersebut diolah. Selain itu, hampir semua industry skala besar diduga kuat menerapkan tahap alkalisasi nib kakao untuk meningkatkan nilai organoleptik sebelum bahan tersebut diolah menjadi bubuk kakao.

Prediksi terhadap kondisi tersebut perlu mendapat perhatian untuk mengupayakan penanganan pasca panen dan sistem pengolahan yang dapat mengurangi kehilangan senyawa katekin maupun antioksidan

lainnya pada produk bubuk kakao. Hal ini antara lain dapat ditempuh dengan memperpendek dan mempercepat tahapan penanganan pasca panen dan teknik pengolahan bubuk kakao atau menerapkan teknik tertentu yang dapat mengurangi penurunan kadar katekin. Tamrin *et al.*, (2012) menjelaskan bahwa mengurangi kontak bubuk kakao dengan udara selama proses penyangraian dapat membantu mengurangi kehilangan kadar katekin.

## KESIMPULAN

Berdasarkan hasil pembahasan disimpulkan bahwa 11 produk berbahan utama bubuk kakao komersil memiliki kadar katekin kurang dari 3%. Kadar katekin terendah diperoleh pada produk H sebesar 1,40% dan tertinggi pada produk I (2,72%). Hasil evaluasi aktivitas antioksidan produk dengan kadar katekin tertinggi (produk I) juga menunjukkan aktivitas antioksidan tertinggi sebesar 21,37%. 11 produk komersil tersebut seluruhnya memiliki kadar katekin yang lebih rendah dibandingkan produk bubuk kakao dengan kode L yang diolah dari biji kakao lokal. Kondisi ini memberikan dugaan kuat bahwa tahapan penanganan pasca panen biji kakao yang terlalu panjang dan lama, maupun teknik pengolahan dalam industry skala besar sangat berkontribusi tinggi terhadap kehilangan kadar katekin pada bubuk kakao.

## DAFTAR PUSTAKA

- Afoakwa E.O., 2008. Cocoa and Chocolate Consumption (Are there aphrodisiac and other benefit for human health?). S.Afr. J. Clin Nutr. : 21 (3): pp.107-112.
- Corti, R., A. J. Flammer, N. K. Hollenberg, T. F. Lüscher, 2009. Cocoa and Cardiovascular Health. Contemporary Reviews in Cardiovascular Medicine.

- AHA *Journal Circulation* 119: pp. 1433-1441.
- Calderon A.I., B. J. Wright, W.J. Hurst, and R.B. Van Breemen, 2009. Screening Antioxidants Using LC – MS : Case Study With Cocoa. *J. Agric. Food Chem* (57): pp. 5693–5699.
- Hannum S.M., and J.W. Erdman, 2004. Emerging Health Benefit from Cocoa and Chocolate. *Journal of Medicine Food*, Vol. 3(2): pp.73-75
- Hii, C.L., C.L. Law, , S. Suzannah, Misnawi and M. Cloke, 2009. Polyphenols in Cocoa (*Theobroma cacao L.*) As. *J. Food Ag-Ind.* 2 (04): pp. 702-722.
- Hurst, W. J., Krake, S. H., Bergmeier, S. C., Payne, M. J., Miller, K. B., dan Stuart, D. A. 2011. Impact of Fermentation, Drying, Roasting and Dutch Processing on Flavan-3-ol Stereochemistry in Cacao Beans and Cocoa Ingredients, *Chemistry Central Journal* 5:53
- Jagetia G.C., V.A. Venkatesha, and T.K. Reddy. 2003. Naringin, a citrus flavonone, protects against radiation-induced chromosome damage in mouse bone marrow. *Mutagenesis* 18 (4): pp. 337 – 343.
- Keen, Carl L., Holt, Roberta R., Oteiza, Patricia I., Fraga, Cesar G., and Schmitz, H. H. 2005. *Cocoa antioxidants and cardiovascular health. Am. J. Clin. Nutr.*
- Kofink, M., Papagiannopoulos, M., and Galensa, R. 2007. (-)-Catechin in Cacao and Chocolate: Occurrence and Analysis of an Atypical Flavan-3-ol Enantiomer. *Molecules*, 12:1274-1288.
- Lecumberri E., R. Mateos, M.Izquierdo-Pulido, P.Ruperez, L. Goya, L. Bravo, 2006. Dietary Fibre Composition, Antioxidant Capacity and Physico-Chemical Properties of a Fibre-Rich Product From Cocoa (*Theobroma cacao L.*). *J. Food Chem.*, 104 (3): pp. 948-954.
- Lee K.W., Kim Y.J., Lee H.J., Lee C.Y., 2003. Cocoa has more phenolic phytochemical and a higher tioxidant capacitythan teas and red wine. *Journal Agric. Food Chemistry* 51. 7292-7295.
- Misnawi S. 2005. Effect of cocoa liquor roasting on polyphenol content, hydrophobicity astringenc. *ASEAN Food Journal* 12(2):103-113.
- Nazir M., 1988. Metode penelitian. Galia Indonesia. Jakarta. p. 622.
- Othman A., A.M.M. Jalil, K.K. Weng, A. Ismail, N. Abd.Gani, I. Adnan, 2010. Epicatechin Content and Antioxidant Capacity of Cocoa Beans from Four Different Countries. *African Journal of Biotechnology* Vol. 9(7): . 1052-1059. <http://www.academicjournals.org/AJB>.
- Prakash A., F. Rigelhof, E. Miller, 2001. Antioxidant Activity. Medallion Laboratories, Analytical Progress. J. The Heart of a Giant Resource, 19 (2): pp. 1 – 6.
- Ruzaidi, A., A. Maleyki, I. Amin, A.G. Nawalyah, H. Muhajir, M.B.S.M.J.Pauliena and M.S.Muskinah, 2008. Hypoglycaemic Properties of Malaysian Cocoa (*Theobroma cacao*) Polyphenol- Rich Extract. *J. International Research Food* 15 (3). 1-8
- Stark T., S. Bareuther, and T. Hofmann, 2005. Sensory-Guided Decomposition of Roasted Cocoa Nibs (*Theobroma cacao*) and Structure Determination of

- Taste-Active Polifenols. Universität Münster.
- Tamrin, Harijono, S. Y. Sudarminto, E. Teti, and S. Umar. 2012. The change of catechin antioxidant during vacuum roasting of cocoa powder. *Journal of Nutrition & Food Sciences*. Vol. 2 (10) :1-5.
- Tamrin, Harijono, S.S. Yuwono, T. Estiasih, U. Santoso, 2012b. Various Temperature of Vacuum and Conventional Roasting on Color Alteration and Polyphenols Content of Cocoa Powder. *Journal of Food Science and Engineering* 2(11):pp. 642-651.
- Tamrin, 2013. Analisis Tahap Pasca Penen Kakao dan Penurunan Kadar Antioksidan Katekin dalam Proses Pengolahan Bubuk Kakao. Prosiding Seminar Nasional Perhimpunan Ahli Teknologi Pangan Indonesia (PATPI), Padang-Sumatera Barat.
- Wollgast, J. 2004. The contents and effects of polyphenols in chocolate. Dissertation of Faculty of Agricultural and Nutritional Sciences, Home Economics, and Environmental Management, University of Gieben, Germany.

