

**DISTRIBUSI UNSUR KELUMIT ESSENSIAL (Fe, Cu, Mn, Zn,
Ni) DALAM BIJI KAKAO (*Theobroma cacao* L.) DARI
DAERAH PERKEBUNAN DAN DAERAH PESISIR DI LUWU
TIMUR**

DISTRIBUTION OF ESSENTIAL TRACE ELEMENTS (Fe, Cu,
Mn, Zn, Ni) IN COCOA BEANS (*Theobroma cacao* L.) FROM
PLANTATION AREA AND COASTAL AREA IN EAST LUWU

INA OKTAVIANI SIMANJUNTAK



PROGRAM PASCASARJANA

UNIVERSITAS HASANUDDIN

MAKASSAR

2019

**DISTRIBUSI UNSUR KELUMIT ESSENSIAL (Fe, Cu, Mn, Zn, Ni)
DALAM BIJI KAKAO (*Theobroma cacao* L.) DARI DAERAH
PERKEBUNAN DAN DAERAH PESISIR DI LUWU TIMUR**

Tesis

Sebagai Salah Satu Syarat Untuk Mencapai Gelar Magister

Program Studi

Magister Kimia

Disusun dan diajukan oleh

INA OKTAVIANI SIMANJUNTAK

Kepada

PROGRAM PASCASARJANA

UNIVERSITAS HASANUDDIN

MAKASSAR

2019

TESIS

DISTRIBUSI UNSUR KELUMIT ESENSIAL (Fe, Cu, Mn, Zn, Ni) DALAM BIJI
KAKAO (*Theobroma Cacao* L) DARI DAERAH PERKEBUNAN DAN
DAERAH PESISIR DI LUWU TIMUR

Disusun dan diajukan oleh:

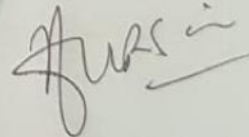
INA OKTAVIANI SIMANJUNTAK
Nomor Pokok : H012171020

Telah dipertahankan di depan Panitia Ujian Tesis
pada tanggal 23 Mei 2019
dan dinyatakan telah memenuhi syarat

Menyetujui,
Komisi Penasehat

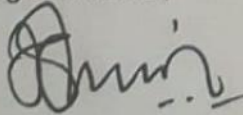


Prof. Dr. Alfian Noor, M.Sc
Ketua



Dr. Nursiah La Nafie, M.Sc
Anggota

Ketua Program Studi
Magister Kimia,



Dr. Hasnah Natsir, M.Si



Dekan Fakultas MIPA
Universitas Hasanuddin,

Dr. Eng. Amiruddin, M.Si

LEMBAR PERNYATAAN KEASLIAN TESIS

Yang bertanda tangan dibawah ini

Nama : Ina Oktaviani Simanjuntak
Nomor Mahasiswa : H012171020
Program Studi : Magister Kimia

Menyatakan dengan sebenarnya bahwa tesis yang saya tulis ini benar-benar merupakan hasil karya saya sendiri, bukan merupakan pengambil alihan tulisan atau pemikiran orang lain. Apabila dikemudian hari terbukti atau dapat dibuktikan bahwa sebagian atau keseluruhan tesis ini hasil karya orang lain, saya bersedia menerima sanksi atas perbuatan tersebut.

Makassar, Mei 2019
Yang menyatakan

Ina Oktaviani Simanjuntak

PRAKATA

Puji Syukur penulis panjatkan ke hadirat Tuhan Yesus Kristus karena atas rahmat dan anugerah-Nya penulis dapat menyelesaikan penulisan hasil penelitian yang berjudul “**Distribusi Unsur Kelumit Essensial (Fe, Cu, Mn, Zn, Ni) dalam Biji Kakao (*Theobroma Cacao* L.) dari Daerah Perkebunan dan Daerah Pesisir di Luwu Timur.**”

Dalam kesempatan ini penulis mengucapkan terima kasih dan penghargaan yang sebesar-besarnya kepada:

1. Prof. Dr. Ir. Jamaluddin, M.Sc, selaku Dekan Sekolah Pascasarjana Universitas Hasanuddin
2. Prof. Dr. Alfian Noor, M.Sc, selaku ketua komisi penasihat yang telah mencurahkan seluruh perhatian, bimbingan dan motivasi selama proses penyusunan tesis,
3. Dr. Nursiah La Nafie, M.Sc, selaku komisi penasehat yang telah mencurahkan seluruh bimbingan dan motivasinya selama proses penyusunan tesis.
4. Prof. Dr. Ahyar Ahmad, Dr. Maming, M.Si dan Dr. Siti Fauziah, M.Si, selaku komisi penilai, terima kasih atas masukan yang telah diberikan demi penyempurnaan penulisan tesis,
5. Dr. Hasna Natsir, M.Si selaku ketua program pascasarjana kimia terimakasih atas motivasi dan bantuannya,

6. Dr. Paulina Taba, M.Phil selaku pembimbing akademik, terima kasih masukan dan bantuannya selama proses kuliah,
7. Dekan Fakultas MIPA, Ketua Jurusan Kimia FMIPA dan seluruh dosen Kimia pascasarjana Universitas Hasanuddin yang telah membagi ilmunya serta seluruh staf Fakultas MIPA Universitas Hasanuddin terima kasih atas bantuan dan kerjasamanya,
8. Kepala Laboratorium dan seluruh Staff Laboratorium FMIPA Universitas Hasanuddin, dan Laboratorium forensik Makassar, terima kasih atas segala bantuan fasilitas yang telah diberikan selama proses penelitian,
9. Kepala Pusdiklat Industri Kementerian Perindustrian atas kesempatan yang diberikan kepada penulis untuk memperoleh beasiswa dalam menyelesaikan program Pascasarjana,
10. Bapak Sahar beserta keluarga dan teman-teman di desa Tarengge, kecamatan Wotu, kabupaten Luwu Timur atas bantuannya dalam penyiapan bahan penelitian (Tanah dan buah kakao),
11. Ayahanda Junjungan Simanjuntak, Ibunda (+) Juliani, dan Saudaraku, Ima Oktaviana Simanjuntak dan Tolhas Pascal Simanjuntak atas dukungan yang berlimpah-limpah baik berupa materi, doa, dan kasih sayang,
12. Kepala, Kasubag Tata Usaha, Wakasek Bidang Hubungan Kerja Sama, dan seluruh rekan-rekan pegawai SMK-SMAK Makassar yang telah memberikan dukungan selama proses perkuliahan penulis berlangsung,

13. Rekan penelitian, Yunita Pare Rombe, atas segala dukungan dan kerja sama yang telah diberikan selama proses penelitian dan penyusunan tesis berlangsung,
14. Teman-teman seperjuangan Pascasarjana Kimia UNHAS 2017: Andi Citra J., Rizal Irfandi, Ayu Safitri A., Sri Wahyuni, Mutmainnah, Riswandi, Nut Asmi, Nur Faiizah A., Ita Hasmila, Miftahul Jannah, Yunita Pare R., Muhammad Arham Y., Zulkifli I. Tuara, Abdul Fattah, Fatimah, Andi Tenri S., Akhmad Rifai, terima kasih atas dukungan dan semangat yang telah diberikan.
15. Bapak Pdt. Andreas Supratman, Ev. Grace Jaffry, beserta seluruh rekan-rekan Kompa, dan Guru SM GKI Gratia atas segala dukungan moril dan doa yang telah diberikan,
16. Semua pihak yang tidak dapat penulis sebutkan satu persatu semoga Tuhan senantiasa membalas dengan berkat yang berlipat ganda.

Penulis menyadari masih banyak kekurangan yang terdapat dalam penyusunan tesis ini. Oleh karena itu, penulis mengharapkan kritik dan saran yang membangun bagi penulis guna memperbaiki penelitian dan penulisan pada kesempatan mendatang.

Akhir kata penulis mengharapkan tesis ini dapat bermanfaat bagi berkembangnya ilmu pengetahuan.

Makassar, Mei 2019

Penulis

Ina Oktaviani Simanjuntak

ABSTRAK

INA OKTAVIANI SIMANJUNTAK: Distribusi Unsur Kelumit Esensial (Fe, Cu, Mn, Zn, Ni) Dalam Biji Kakao (*Theobroma cacao* L.) Dari Perkebunan dan Daerah Pesisir Di Luwu Timur.

(Dibimbing oleh: Prof. Dr. Alfian Noor, M.Sc dan Dr. Nursiah La Nafie, M.Sc)

Pada penelitian ini telah dilakukan analisis kandungan unsur kelumit esensial pada tanah dan biji kakao yang berasal dari daerah perkebunan dan daerah pesisir pada sentra kakao di Luwu Timur. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengetahui jenis dan kandungan unsur kelumit esensial dalam biji kakao dan potensinya sebagai bahan baku produk pangan yang dapat menyumbang kebutuhan nutrisi tubuh. Kandungan unsur kelumit esensial dalam sampel dianalisis dengan metode destruksi kering dan diukur menggunakan Inductively Coupled Plasma (ICP). Hasil penelitian menunjukkan jenis unsur kelumit esensial dalam biji kakao dari daerah perkebunan dan daerah pesisir adalah besi (Fe), mangan (Mn), nikel (Ni), seng (Zn), dan tembaga (Cu). Pada daerah perkebunan nilai rata-rata kandungan Fe, Mn, Ni, Zn, dan Cu masing-masing adalah 2,022; 1,571; 1,478; 5,829; 3,009 mg/100 g. Untuk daerah pesisir nilai rata-rata kandungan Fe, Mn, Ni, Zn, dan Cu masing-masing adalah 3,990; 6,330; 2,443; 5,918; 2,316 mg/100 g. Berdasarkan data kandungan unsur kelumit esensial menunjukkan bahwa biji kakao daerah perkebunan dan daerah pesisir dapat digunakan sebagai bahan baku produk pangan yang dapat menyumbang kebutuhan nutrisi tubuh.

Kata kunci: unsur kelumit esensial, pesisir, perkebunan, nutrisi.

ABSTRACT

INA OKTAVIANI SIMANJUNTAK: *Distribution of Essential Trace Elements (Fe, Cu, Mn, Zn, Ni) in Cocoa Beans (Theobroma cacao L.) from Plantation Area and Coastal Area in East Tuwu.*
(Dibimbing oleh: Prof. Dr. Alfian Noor, M.Sc dan Dr. Nursiah La Nafie, M.Sc)

This research was analyzed contents of essential trace elements in the soil and cocoa beans from plantation area and coastal area at the cocoa center in East Luwu. The purpose of this study was to determine the type and content of essential trace elements in cocoa beans and their potential as raw material for food products that meet the body's nutritional adequacy. The content of essential trace elements in the sample was analyzed using dry ash method and measured using Inductively Coupled Plasma (ICP). The results showed that the types of essential trace elements in cocoa beans from plantation areas and coastal areas were iron (Fe), manganese (Mn), nickel (Ni), zinc (Zn), and copper (Cu). In the plantation area average content of Fe, Mn, Ni, Zn, and Cu were 2,022; 1,571; 1,478; 5,829; 3,009 mg/100 g of cocoa respectively. Whereas in coastal area average content of Fe, Mn, Ni, Zn, and Cu were 3,990; 6,330; 2,443; 5,918; 2,316 mg/100 g of cocoa respectively. Based on analysis data of essential trace elements, it shows that cocoa beans in plantation and coastal areas can be used as raw material for food products that can contribute to the body's nutritional needs.

Keywords: essential trace elements, coastal, plantations, nutrition.

DAFTAR ISI

	halaman
HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN PENGESAHAN	iii
PRAKATA	v
ABSTRAK	viii
ABSTACT	ix
DAFTAR ISI	x
DAFTAR TABEL	xii
DAFTAR GAMBAR	xiii
DAFTAR LAMPIRAN	xiv
DAFTAR SIMBOL DAN SINGKATAN	xv
BAB I PENDAHULUAN	1
A. Latar Belakang	1
B. Rumusan Masalah	4
C. Tujuan Penelitian	5
D. Manfaat Penelitian	5
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	7
A. Theobroma	7
B. Kakao (<i>Theobroma cacao L.</i>)	7
C. Persyaratan mutu kakao(<i>Theobroma cacao L.</i>)	9
D. Persyaratan tumbuh tanaman kakao(<i>Theobroma cacao L.</i>)	12
E. Unsur kelumit esensial	13

F. Perbedaan unsur kelumit dalam tanah pada suatu lingkungan	19
G. Distribusi unsur kelumit dalam tumbuhan	23
H. Daerah pesisir	26
I. Teknik destruksi	27
J. <i>Inductively Coupled Plasma</i> OES	29
K. Kerangka fikir dan hipotesis	33
BAB III METODOLOGI PENELITIAN	
A. Waktu dan lokasi penelitian	35
B. Alat dan bahan	35
C. Prosedur penelitian	36
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	
A. Kandungan unsur kelumit esensial pada daerah perkebunan dan daerah pesisir	38
B. Penyerapan unsur kelumit esensial dari tanah tempat tumbuh ke dalam biji kakao	46
C. Kecukupan unsur kelumit esensial dalam biji kakao sebaga bahan baku produk pangan	52
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN	
A. Kesimpulan	59
B. Saran	59
DAFTAR PUSTAKA	
LAMPIRAN	

DAFTAR TABEL

nomor	halaman
1. Syarat umum standar mutu biji kakao	10
2. Syarat khusus standar mutu biji kakao	11
3. Enzim yang mengandung ion logam sebagai kofaktornya	14
4. Angka kecukupan gizi unsur kelumit esensial	15
5. Unsur kelumit di berbagai lingkungan pelapukan	22
6. Hasil analisis tingkat unsur kelumit tumbuhan kakao di Pantai Gading	25

DAFTAR GAMBAR

nomor	halaman
1. Diagram siklus umum unsur kelumit dalam tanah	20
2. Komponen Penyusun ICP-OES	32
3. Diagram alir kerangka teori penelitian	33
4. Histogram kandungan unsur kelumit esensial dalam tanah pada daerah perkebunan dan daerah pesisir	38
5. Histogram kandungan unsur kelumit esensial dalam biji kakao pada daerah perkebunan dan daerah pesisir	40
6. Histogram nilai TF Unsur Kelumit Esensial dari tanah tempat tumbuh ke biji kakao pada daerah Perkebunan dan Daerah Pesisir	47

DAFTAR LAMPIRAN

nomor	halaman
1. Bagan kerja	67
2. Dokumentasi sampling	71
3. Dokumentasi preparasi sampel	73
4. Data Penimbangan	76
5. Perhitungan	77
6. Data analisis kandungan unsur kelumit esensial dalam tanah dan kakao	79
7. Data nilai faktor translokasi unsur kelumit esensial dari tanah tempat tumbuh ke biji kakao	81
8. Data pH tanah	81
9. Dokumentasi hasil analisis ICP	82

DAFTAR SIMBOL DAN SINGKATAN

Lambang/singkatan	Arti dan keterangan
%	Persen
°C	Derajat celcius
pH	Derajat keasaman
m	Meter
mdpl	Meter diatas permukaan laut
SNI	Standar Nasional Indonesia
ppm	part per milion
mg	Miligram
Kg	Kilogram
KTK	Kapasitas Tukar Kation
LS	Lintang Selatan
LU	Lintang Utara
TF	Transocation Factor
ICP	Inductively Coupled Plasma
Rf	frekuensi radio
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma- Optical Emission Spectroscopy
AKG	Angka Kecukupan Gizi
Hb	Hemoglobin
BB	Berat badan

BAB I

PENDAHULUAN

A. Latar Belakang

Tanaman kakao (*Theobroma cacao* L.) merupakan salah satu famili *Sterculiaceae* dari genus *Theobroma*, berasal dari Amazone dan daerah-daerah tropis lainnya di Amerika Tengah dan Amerika Selatan (Soenariyo, dkk. 2005). Indonesia merupakan produsen kakao terbesar ketiga setelah Pantai Gading dan Ghana. Ditinjau dari segi kualitas, kakao Indonesia tidak kalah dengan kakao dunia dimana bila dilakukan fermentasi dengan baik dapat mencapai cita rasa setara dengan kakao yang berasal dari Ghana. Selain itu, kakao Indonesia mempunyai kelebihan yaitu tidak mudah meleleh sehingga cocok untuk *blending* (Pusdatin Kementan, 2016).

Peluang pasar kakao Indonesia cukup terbuka baik ekspor maupun kebutuhan dalam negeri. Komoditi biji kakao Indonesia selain untuk memenuhi kebutuhan konsumen dalam negeri juga diekspor ke luar negeri, antara lain ke USA, Eropa, Singapore dan Australia (Yusriana dan Jaya, 2016). Peranan strategis komoditi kakao tersebut telah menjadi daya tarik bagi pengembangan penelitian dewasa ini, khususnya terkait nutrisi dalam biji kakao. Biji kakao merupakan sumber nutrisi yang sangat kaya akan mineral esensial (Cinquanta, dkk., 2016). Mineral adalah komponen dari semua jaringan tubuh dan ditemukan dalam jumlah besar pada tulang, gigi dan kuku. Mineral secara umum diklasifikasikan menjadi dua, yaitu makro

dan mikro (unsur kelumit). Mineral sangat penting untuk keperluan proses metabolisme tubuh (Soetan, dkk., 2010).

Kandungan mineral makro dan unsur kelumit esensial yang terdapat dalam biji kakao telah diteliti dengan menganalisis sampel yang berasal dari 23 titik lokasi negara penghasil kakao. Hasil analisis yang diperoleh menunjukkan bahwa mineral yang paling melimpah kandungannya adalah kalium (K) yaitu sebesar 10 g/kg. Selanjutnya, untuk fosfor (P), magnesium (Mg), dan kalsium (Ca) diperoleh hasil konsentrasi mulai dari 10 mg/kg hingga 1 g/kg. Sedangkan untuk konsentrasi aluminium (Al) dan besi (Fe) adalah antara 1 g/kg dan 100 mg/kg. Unsur seng (Zn), rubidium (Rb), mangan (Mn), boron (B), tembaga (Cu), natrium (Na) dan stronsium (Sr) semuanya hadir di konsentrasi antara 10 mg/kg dan 100 mg/kg (Bertoldi, dkk., 2016).

Penelitian lainnya yang telah dilakukan pada enam titik lokasi penghasil kakao di Pantai Gading menunjukkan bahwa kakao mengandung unsur kelumit esensial seperti zat besi (Fe), tembaga (Cu) dan seng (Zn) masing-masing sebesar 9,71, 3,12 dan 4,42 mg/100 g. Sedangkan untuk kandungan mineral makro esensial, didapatkan hasil kandungan kalium (K), fosfor (P) dan magnesium (Mg) masing-masing sebesar 637, 623, dan 304 mg/100 g (Laine, dkk., 2015).

Penelitian terhadap kandungan mineral makro dan unsur kelumit esensial telah dilakukan di negara-negara penghasil kakao dengan dilandasi pada unsur kepentingan mineral esensial dalam kakao sebagai

sumber nutrisi dalam produk pangan hasil olahan kakao. Namun umumnya untuk perkebunan kakao di Indonesia belum memiliki data tersebut. Perkembangan penelitian mutu kakao di Indonesia masih banyak pada aspek fisik dan sensorik biji kakao serta analisis kandungan cemaran logam berat.

Kandungan unsur kelumit esensial sendiri dapat bervariasi di dalam biji kakao yang disebabkan karena beberapa faktor. Faktor-faktor tersebut diantaranya adalah proses pemupukan, asal genetik, faktor musiman atau tahunan, kondisi panen, penyimpanan, pengolahan dan pencemaran lingkungan (Guldas, 2008). Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan didapatkan adanya perbedaan sebaran unsur kelumit esensial di setiap daerah. Hal ini dipengaruhi oleh letak geografis, kelembapan, keasaman, dan unsur organik yang terkandung (Hicsonmez, dkk., 2012).

Salah satu sentra produksi kakao terbesar di Indonesia terdapat di Kabupaten Luwu Timur dengan penghasilan 10.222 ton pada tahun 2014 (Pusdatin Kementan, 2016). Lahan perkebunan kakao di Luwu Timur paling tidak terdapat 2 jenis lahan yang diupayakan sebagai area perkebunan yaitu daerah perkebunan yang dari awal memang digunakan sebagai lahan kebun dan lokasi perkebunan di daerah pesisir. Lokasi lahan daerah perkebunan dan daerah pesisir memiliki perbedaan sebaran kandungan mineral pada tanah. Adapun karakteristik untuk tanah yang berada di pesisir adalah memiliki kadar mineral sukar lapuk relatif lebih tinggi dibandingkan mineral mudah lapuk (Khusrizal, 2012). Mineral sukar lapuk adalah mineral

yang sulit melapuk seiring dengan proses pembentukan tanah, sedangkan mineral mudah lapuk merupakan mineral yang dapat melapuk dan melepaskan unsur-unsur penyusunnya ke dalam tanah pada saat proses pembentukan tanah (Pramuji, dkk, 2009).

Teknik analisis penentuan kandungan unsur kelumit secara simultan dapat dilakukan dengan menggunakan instrumen *Inductively Coupled Plasma* (ICP). Aplikasi alat ICP dapat digunakan pada banyak kategori seperti pada pertanian dan makanan, biologi dan klinik, geologi, air dan lingkungan, logam, dan bahan organik. Berdasarkan pemaparan di atas maka pada penelitian ini akan dilakukan penelitian tentang distribusi kandungan unsur kelumit pada biji kakao dari perkebunan kakao daerah perkebunan dengan daerah pesisir di Luwu Timur menggunakan ICP-OES. Pemilihan ICP-OES dikarenakan pengukuran cukup selektif dan dapat digunakan untuk menentukan beberapa unsur secara simultan dalam sampel.

B. Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang, maka rumusan masalah dalam penelitian ini adalah:

1. apakah terdapat unsur kelumit esensial (Fe, Mn, Cu, Ni, Zn) yang terkandung dalam biji kakao yang berasal dari daerah perkebunan dan daerah pesisir di Luwu Timur?
2. berapa kandungan unsur kelumit esensial dalam biji kakao yang berasal dari daerah perkebunan dan daerah pesisir di Luwu Timur?

3. apakah kandungan unsur kelumit esensial dalam biji kakao yang berasal dari daerah perkebunan dan daerah pesisir di Luwu Timur memenuhi standar untuk menjadi bahan baku produk pangan yang dapat menyumbang kebutuhan nutrisi tubuh ?

C. Tujuan Penelitian

Tujuan penelitian ini adalah:

1. menentukan unsur kelumit esensial (Fe, Mn, Cu, Ni, Zn) yang terkandung dalam biji kakao yang berasal dari daerah perkebunan dan daerah pesisir di Luwu Timur,
2. menghitung kandungan unsur kelumit esensial dalam biji kakao yang berasal dari daerah perkebunan dan daerah pesisir di Luwu Timur,
3. mempelajari potensi biji kakao pada daerah perkebunan dan daerah pesisir di Luwu Timur sebagai bahan baku produk pangan yang dapat menyumbang kebutuhan nutrisi tubuh.

D. Manfaat Penelitian

Manfaat penelitian ini adalah:

1. menambah pengetahuan dan informasi ilmiah tentang distribusi kandungan unsur kelumit esensial yang terdapat dalam biji kakao yang berasal dari daerah perkebunan dan daerah pesisir di Luwu Timur
2. memberikan informasi terhadap kandungan nutrisi dari biji kakao sebagai referensi untuk industri hilir kakao.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

A. *Theobroma*

Theobroma adalah genus tanaman berbunga dalam keluarga mallow, *Malvaceae*, yang kadang-kadang diklasifikasikan sebagai anggota *Sterculiaceae*. Genus ini berisi sekitar 22 spesies yang diklasifikasikan ke dalam enam kelompok, berasal dari hutan tropis Amerika Tengah dan Selatan (Silva, dkk., 2004)

B. Kakao (*Theobroma cacao* L)

Kakao merupakan satu-satunya dari 22 jenis marga *Theobroma*, suku *Sterculiaceae*, yang diusahakan secara komersial dan hanya spesies jenis ini yang cocok diolah menjadi coklat (Thompson, dkk., 2011). Buah kakao terdiri dari tiga komponen utama, yaitu kulit buah (70% berat buah masak), biji (27-29% berat buah masak) dan plasenta yang merupakan pengikat dari 30-40 biji. Permukaan biji dilapisi pulp berwarna putih dan bila matang mempunyai biji yang diselimuti pulp yang lunak dan terasa manis (Misnawi, 2008). Sistematika tanaman kakao adalah sebagai berikut: (Syakir, 2010)

Divisio : Spermatophyta
Subdivisio : Angiospermae
Kelas : Dicotyledoneae
Ordo : Malvales

Familia : Sterculiaceae
Genus : Theobroma
Spesies : *Theobroma cacao L.*

Beberapa sifat (penciri) dari buah dan biji digunakan dasar klasifikasi dalam sistem taksonomi. Biji kakao dapat diklasifikasikan ke dalam tiga kelompok genetik, yaitu forastero, criollo, dan trinitario. Forastero ditandai dengan warna kotiledon ungu yang merupakan warna khas dari senyawa antosianin dalam biji kakao, criollo dengan warna kotiledon putih, dan trinitario yang merupakan keturunan dari forastero dan criollo. Ketiga jenis kakao tersebut dikembangkan di Indonesia (Martono, 2014).

Adapun sifat dari kakao criollo adalah pertumbuhannya kurang kuat, daya hasil lebih rendah, dan relatif gampang terserang hama dan penyakit dibandingkan kakao forastero. Selain itu, kakao criollo memiliki kadar lemak yang lebih rendah serta masa fermentasi yang lebih singkat dibandingkan kakao forastero (Susanti, 2013). Untuk Indonesai sendiri, kakao dikenal dengan dua jenis, yaitu kakao mulia yang berasal dari varietas criollo dan kakao lindak berasal dari varietas forastero dan trinitario (Arham, 2016).

Jenis tanaman kakao yang diusahakan sebagian besar adalah jenis kakao lindak dengan sentra produksi utama adalah Sulawesi Selatan, Sulawesi Tenggara dan Sulawesi Tengah. Di samping itu juga diusahakan jenis kakao mulia oleh perkebunan besar negara di Jawa Timur dan Jawa Tengah. Kakao lindak (bulk) yang telah tersebar luas di daerah tropika adalah anggota sub jenis *sphaerocarpum*. Bentuk bijinya lonjong, pipih dan

keping bijinya berwarna ungu gelap. Permukaan kulit buahnya relatif halus karena alur-alurnya dangkal dan kulit buah tipis tetapi keras (liat) (Dirjen Perkebunan, 1993).

Kakao merupakan sumber makanan yang kaya akan senyawa-senyawa bioaktif, terutama polifenol yang mempunyai khasiat sebagai antioksidan dan antimikroba. Selain kaya akan senyawa bioaktif, biji kakao juga kaya akan mineral. Pada penelitian yang dilakukan Grembecka (2012) menyatakan dalam biji kakao mengandung kelimpahan makroelement esensial berturut-turut kalium (K), fosfor (P), magnesium (Mg) dan Kalsium (Ca), serta mikroelement utama yaitu zat besi (Fe). Penentuan kandungan unsur kelumit pada enam titik lokasi yang berbeda di Negara Pantai Gading menunjukkan bahwa kandungan unsur kelumit besi (Fe) dalam kakao ditemukan dalam jumlah lebih besar dibandingkan unsur kelumit tembaga (Cu) dan seng (Zn) (Laine, 2015).

C. Persyaratan Mutu Kakao (*Theobroma cacao* L)

Mutu biji kakao menjadi bahan perhatian oleh konsumen, dikarenakan biji kakao digunakan sebagai bahan baku makanan atau minuman. Pada akhir tahun 2011, biji kakao yang diperdagangkan harus memenuhi SNI 01-2323-2008 tentang standar mutu biji kakao. SNI mengatur penggolongan mutu biji kakao kering maupun persyaratan umum dan khususnya guna menjaga konsistensi mutu biji kakao yang dihasilkan (Ariyanti, 2017).

Standar mutu diperlukan sebagai sarana untuk pengawasan mutu. Setiap bagian biji kakao yang akan diekspor harus memenuhi persyaratan standar mutu dan diawasi oleh lembaga yang ditunjuk. Standar ini meliputi definisi, klasifikasi, syarat mutu, cara pengambilan contoh, cara uji, syarat penandaan (labelling), cara pengemasan dan rekomendasi. Syarat umum biji kakao yang akan diekspor ditentukan atas dasar ukuran biji, tingkat kekeringan dan tingkat kontaminasi benda asing. Ukuran biji dinyatakan dalam jumlah biji per 100 g biji kakao kering (kadar air 6 - 7 %). Di bawah ini adalah Tabel syarat umum dan khusus mutu biji kakao yang diatur dalam SNI 2323:2008.

Tabel 1. Syarat umum standar mutu biji kakao (BSN, 2008)

Jenis Uji	Satuan	Persyaratan
Serangga Hidup	-	tidak ada
Kadar air	% fraksi massa	maks. 7,5
Biji berbau asap dan hammy dan atau berbau asing	-	tidak ada
Kadar benda asing	-	tidak ada

Salah satu permasalahan mutu kakao Indonesia yang masih rendah adalah disebabkan oleh penanganan pascapanen yang belum dilakukan dengan baik dan benar. Secara teknis operasional, keragaman mutu kakao disebabkan oleh minimnya sarana penerapan teknologi budidaya dan pengolahan, serta lemahnya pengawasan mutu pelaksanaan proses produksi kakao rakyat. Oleh karena itu pengawasan dan pemantauan pada

setiap tahapan proses mestinya dilakukan secara rutin agar tidak terjadi penyimpangan mutu (Munarso, dkk., 2016).

Tabel 2. Syarat khusus standar mutu biji kakao (%) (BSN, 2008)

Jenis Mutu		Persyaratan				
Kakao Mulia (<i>Fine Cocoa</i>)	Kakao Lindak (<i>Bulk Cocoa</i>)	Kadar Biji Berjamur (biji/biji)	Kadar Biji <i>Slaty</i> (biji/biji)	Kadar Biji Berseranga (biji/biji)	Kadar Kotoran Waste (biji/biji)	Kadar Biji berkecamb a (biji/biji)
I – F	I - B	Maks. 2	Maks. 3	Maks. 1	Maks. 1,5	Maks. 2
II – F	II - B	Maks. 4	Maks. 8	Maks. 2	Maks. 2,0	Maks. 3
III – F	III - B	Maks. 4	Maks.20	Maks. 2	Maks. 3,0	Maks. 3

Angka persyaratan yang tercantum pada Tabel 2 merupakan % bobot/bobot terhadap sampel biji kakao dengan penggunaan bobot sampel sesuai dengan petunjuk teknis yang telah dipersyaratkan dalam SNI 2323:2008. Sebagai contoh untuk kadar biji pecah dinyatakan dalam presentase bobot per bobot dalam 100 g sampel dengan perhitungan sebagai berikut:

$$\frac{(M2 - M1)}{M0} \times 100\%$$

Keterangan :

M0 = bobot contoh uji, dinyatakan dalam gram;

M1 = bobot kaca arloji/cawan kosong, dinyatakan dalam gram;

M2 = bobot kaca arloji/cawan dan biji pecah, dinyatakan dalam gram.

D. Persyarat Tumbuh Tanaman Kakao (*Theobroma cacao*, L)

Kakao merupakan tanaman tahunan yang memerlukan lingkungan khusus untuk dapat berproduksi secara baik. Lingkungan alami kakao

adalah hutan hujan tropis. Di daerah itu suhu udara tahunan tinggi dengan variasi kecil, curah hujan tahunan tinggi dengan musim kemarau pendek, kelembapan udara tinggi, dan intensitas cahaya matahari rendah (Dirjen Perkebunan, 1993). Ditinjau dari wilayah penanamannya, kakao ditanam pada daerah-daerah yang berada pada 10° LU-10° LS. Namun demikian penyebaran kakao umumnya berada di antara 7° LU-18° LS. Hal ini erat kaitannya dengan distribusi curah hujan dan jumlah penyinaran matahari sepanjang tahun. Kakao juga masih toleran pada daerah 20° LU-20° LS. Indonesia yang berada pada 5° LU-10° LS masih sesuai untuk pertanaman kakao (Syakir, 2010).

Seperti tanaman pertanian lainnya, kakao dapat berproduksi tinggi dan menguntungkan jika diusahakan pada lingkungan yang sesuai. Salah satu persyaratan tumbuh yang diperlukan oleh tumbuhan secara umum adalah kondisi tanah yang subur. Kesuburan tanah dapat dievaluasi melalui pendekatan dengan analisis tanah atau uji tanah. Parameter kesuburan tanah paling tidak mencakup lima parameter sebagaimana tercantum dalam penelitian Prabowo, 2018, meliputi Kapasitas Tukar Kation (KTK); Kejenuhan Basa (KB); C-organik; kadar P dan K total tanah yang diuji sesuai petunjuk teknis evaluasi kesuburan tanah.

Secara khusus beberapa faktor yang mempengaruhi pertumbuhan tanaman kakao adalah :

1. Curah hujan.

Distribusi curah hujan sepanjang tahun adalah 1.100-3.000 mm per tahun. Curah hujan yang melebihi 4.500 mm per tahun kurang baik

karena berkaitan erat dengan serangan penyakit busuk buah. Daerah yang curah hujannya lebih rendah dari 1.200 mm per tahun masih dapat ditanami kakao, tetapi dibutuhkan air irigasi.

2. Keadaan tanah.

Tanaman kakao dapat tumbuh sampai ketinggian tempat maksimum 1200 m dpl, ketinggian tempat optimum adalah 1-600 m dpl dengan kemiringan lereng maksimum 40°. Selain itu, kakao memerlukan tanah dengan struktur kasar yang berguna untuk memberi ruang agar akar dapat menyerap nutrisi yang diperlukan sehingga perkembangan sistem akar dapat optimal. Tanaman kakao dapat tumbuh dengan baik pada kondisi kemasaman tanah (pH) optimum sebesar 6,0-6,5; tidak lebih tinggi dari 8 serta tidak lebih rendah dari 4 (Desiana, 2013).

E. Unsur Kelumit Esensial

Pada manusia, mineral esensial dibagi menjadi dua kelompok berdasarkan banyaknya, yaitu mineral makro dan mikro. Mineral makro diperlukan atau terdapat dalam jumlah relatif besar, meliputi kalsium (Ca), fosfor (P), kalium (K), natrium (Na), klor (Cl), sulfur (S), dan magnesium (Mg). Mineral mikro (unsur kelumit) esensial ialah mineral yang diperlukan dalam jumlah sangat sedikit dan umumnya terdapat dalam jaringan dengan konsentrasi sangat kecil, yaitu besi (Fe), tembaga (Cu), seng (Zn), mangan (Mn), Kobalt (Co), Iodium (I), dan Selenium (Se) (Arifin, 2008). Salah satu

peranan mineral esensial yang cukup penting adalah mengaktifkan sejumlah reaksi enzimatik pada metabolisme tubuh. Beberapa mikro esensial seperti Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} berikatan sangat kuat dengan enzim dan membentuk metaloenzim (Utami, 2010).

Metaloenzim adalah penyebutan untuk group enzim yang didalamnya terdapat ion logam sebagai bagian integral dalam strukturnya (Arya, 2019). Adapun fungsi ion logam ini dalam struktur enzim diantaranya adalah menjadi pusat katalis primer, menjadi tempat untuk mengikat substrat, dan sebagai stabilisator supaya enzim tetap aktif (Utami, 2010). Beberapa contoh enzim yang memerlukan ion logam sebagai kofaktornya dapat terlihat pada Tabel 3.

Tabel 3. Enzim yang mengandung ion logam sebagai kofaktornya (Arya, 2019).

Ion Logam	Enzim
Fe^{2+}	Katalase Peroksidase
Mn^{2+}	Arginase Piruvat karboksilase
Zn^{2+}	Thermolysin Alkohol dehidrogenase
Cu^{2+}	Superoksida dismutase Sitokrom c oksidase

Berikut pemaparan peranan beberapa unsur kelumit esensial dalam tubuh (Siska, 2011):

1. Besi (Fe).

Besi merupakan unsur kelumit esensial yang paling banyak terdapat di dalam tubuh manusia. Besi mempunyai beberapa fungsi esensial di

dalam tubuh yaitu sebagai alat angkut oksigen dari paru-paru ke jaringan tubuh, sebagai alat angkut elektron di dalam sel dan sebagai bagian terpadu berbagai reaksi enzim di dalam jaringan tubuh.

2. Tembaga (Cu).

Tembaga merupakan unsur esensial yang bila kekurangan dapat menghambat pertumbuhan dan pembentukan hemoglobin. Tembaga dianggap sebagai zat gizi esensial pada tahun 1928, ketika ditemukan bahwa anemia hanya dapat dicegah bila tembaga dan besi keduanya ada di dalam tubuh dalam jumlah cukup.

3. Seng (Zn).

Mineral seng berperan pada beberapa kegiatan metabolisme dalam tubuh manusia. Sejumlah 70 macam enzim metal memerlukan mineral seng agar dapat berfungsi, termasuk diantaranya enzim-enzim karbonik anhidrase, alkalinfosfatase, laktat dehidrogenase dan karboksipeptidase. Selain berfungsi dalam mengatur aktifitas enzim, mineral seng berperan pula dalam metabolisme asam nukleat dan sintesis protein.

Pada tumbuhan dan tanaman, unsur kelumit esensial umumnya proporsi kandungannya diberikan dalam *part per million* (ppm). Penggunaan istilah esensial elemen hanya digunakan untuk unsur-unsur yang telah terbukti penting untuk pertumbuhan tanaman. Unsur kelumit yang terkandung dalam tanah pada umumnya berasal dari batuan melalui geokimia dan proses pelapukan pedokimia yang menjadi bahan pembentuk tanah (Pendias, dkk., 2001).

Tabel 4. Angka kecukupan gizi unsur kelumit esensial (Republik Indonesia, 2013)

Umur (Tahun)	Cu mg/hari	Mn mg/hari	Fe mg/hari	Zn mg/hari
Laki- laki				
10-12	0,7	1,9	13	14
13-15	0,8	2,2	19	18
16-18	0,89	2,3	15	17
19-29	0,9	2,3	13	13
30-49	0,9	2,3	13	13
Tahun ke atas				
Perempuan				
10-12	0,7	1,6	20	13
13-15	0,8	1,6	26	16
16-18	0,89	1,6	26	14
19-29	0,9	1,8	25	10
30-49	0,9	1,8	25	10
Tahun ke atas				

Adapun unsur kelumit yang esensial bagi pertumbuhan Tanaman secara umum adalah : besi (Fe), tembaga (Cu), seng (Zn), mangan (Mn) dan nikel (Ni) (Avci, dkk., 2013 dan Shanying He, dkk, 2012). Berikut deskripsi dari masing-masing unsur kelumit esensial bagi tanaman :

1. Besi (Fe).

Besi (Fe) dapat dianggap sebagai elemen utama karena peringkat ketiga dalam kelimpahan (sekitar 5 %) di antara unsur mineral di kerak bumi setelah silikon dan aluminium. Dalam nutrisi tumbuhan, Fe bertindak sebagai unsur kelumit yang kandungannya umumnya lebih banyak

dibandingkan unsur kelumit lainnya seperti boron (B), mangan (Mn), selenium (Se) atau seng (Zn). Fungsi esensial dari Fe baik untuk tanah maupun tanaman telah dipahami dari waktu yang lampau.

Kandungan total Fe pada tanah dengan iklim sedang pada umumnya bervariasi dari 1 sampai 5 %. Kandungan Fe ditemukan sejumlah 1% pada tanah dengan tekstur kasar yang bersifat asam serta pada tanah gambut. Dibandingkan dengan kelimpahan Fe pada tanah, kandungan Fe pada tanaman adalah rendah sekalipun jumlahnya masih lebih tinggi dibandingkan unsur kelumit lainnya (Grembecka, dkk. 2012). Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan oleh Afoakwa pada Tahun 2013, diketahui kandungan besi (Fe) pada biji kakao segar adalah 4,26 mg/100 g.

2. Tembaga (Cu).

Tembaga (Cu) terdapat dalam tanah dalam bentuk ion Cu^{2+} yang diabsorpsi oleh clay atau material organik. Mineral ini cukup mudah larut pada saat proses pelapukan dan ditemukan dalam bentuk ionnya. Namun, ion Cu juga mudah mengalami pengendapan saat berikatan dengan berbagai anion seperti sulfida, karbonat, dan hidroksida. Dengan demikian, Cu adalah elemen yang sedikit pergerakannya di tanah dan menunjukkan relatif sedikit variasi pada konten total dalam profil tanah. Fiksasi mikroba memiliki peranan yang menonjol dalam pengikatan Cu pada permukaan tanah (Pendias, dkk., 2001).

Konsentrasi Cu dalam tanah yang telah ditentukan menggunakan berbagai teknik, berada pada rentang 14 sampai 109 mg/kg. Pada jaringan

akar, Cu ditemukan dalam bentuk senyawa kompleksnya. Konsentrasi Cu pada xylem dan floem berada pada rentang kelumit hingga 140 μM dan berkorelasi dengan konsentrasi asam amino (Pendias, dkk., 2011). Kandungan rata-rata Cu pada daun dan biji kakao yang berasal dari Peru telah diteliti dari yang terendah sebesar 7,00 $\mu\text{g/g}$ hingga yang tertinggi 11,3 $\mu\text{g/g}$ (Arevalo, dkk., 2017).

3. Seng (Zn).

Seng (Zn) merupakan salah satu mikro mineral esensial pada tanaman, yang diduga memiliki peranan kritis dalam metabolisme termasuk struktur molekul enzim. Kelarutan mineral Zn selama proses pelapukan adalah dalam bentuk ion Zn^{2+} , khususnya pada kondisi asam. Mineral Zn mudah diserap oleh komponen organik. Zn diyakini dapat menstimulasi ketahanan tanaman terhadap cuaca kering dan panas dan juga terhadap penyakit bakteri dan jamur.

Konsentrasi total mineral Zn dalam tanah yang berasal dari beberapa negara berbeda adalah pada rentang dari 17 sampai 125 ppm. Meskipun konsentrasi Zn pada tanaman bervariasi, namun konsentrasinya pada beberapa jenis tanaman pangan dan pakan ternak adalah hampir stabil. Rentang kandungan Zn pada tanaman pangan adalah 1,2 – 27 mg/kg. Pada jaringan tanaman, konsentrasi Zn tertinggi adalah pada akar yang diikuti dedaunan dan batang (Pendias dan Mukherjee, 2007). Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan oleh Afoakwa pada Tahun 2013, diketahui kandungan seng (Zn) pada biji kakao segar adalah 1,04 mg/100 g.

4. Mangan (Mn).

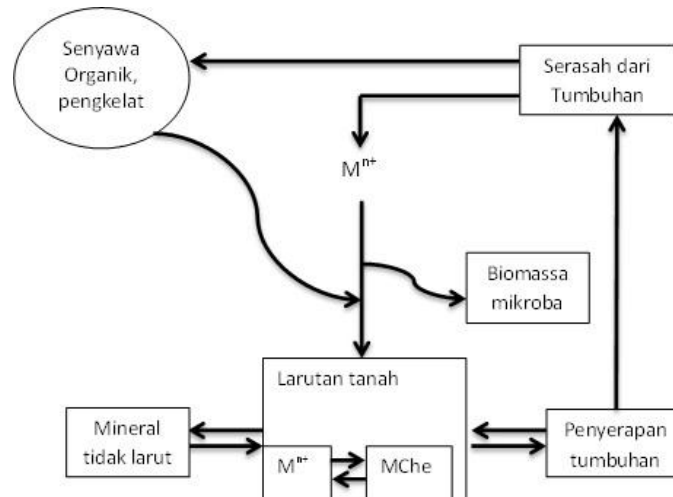
Mangan (Mn) merupakan salah satu unsur kelumit yang melimpah di Litosfer, dan umumnya pada bebatuan ditemukan pada kadar 350 hingga 2000 ppm. Selama proses pelapukan, senyawa Mn dioksidasi pada kondisi di bawah atmosfer dan dihasilkan sebagai oksida Mn yang selanjutnya diambil kembali dan mudah ditemukan dalam bentuk sekunder mineral Mn (Pendias, dkk., 2001). Konsentrasi Mn dalam tanaman bergantung pada faktor-faktor tanah seperti pH dimana meningkatkan pH tanah menurunkan serapan tanaman Mn (Tait dan Hurrell, 1996).

Secara keseluruhan, persenyawaan Mn merupakan konstituen yang penting untuk tanah karena elemen ini merupakan elemen esensial dan mengontrol kehadiran beberapa mikronutrien lainnya. Sebaran konsentrasi Mn pada tumbuhan yang ditanam pada tanah yang sama berada pada rentang nilai 300 ppm hingga sekitar 500 ppm (Pendias dan Mukherjee, 2007).

F. Perbedaan Kandungan Unsur Kelumit Dalam Tanah Pada Suatu Lingkungan

Kandungan dan distribusi unsur kelumit pada tanah secara umum bergantung pada siklus biogeokimia dan ekosistem dimana unsur kelumit tersebut ditemukan. Biogeokimia merupakan perubahan atau pertukaran yang terjadi secara terus menerus antara komponen biosfer yang tak hidup dengan yang hidup. Fungsi daur ini adalah sebagai siklus materi yang mengembalikan semua unsur-unsur kimia yang sudah terpakai oleh semua

yang ada di bumi baik komponen biotik maupun abiotik. Secara umum siklus biogeokimia dari unsur kelumit dapat teramati pada Gambar 1 (Paul, 2007).



Gambar 1. Diagram siklus umum unsur kelumit dalam tanah (Paul, 2007).

Konsentrasi elemen sebagai ion bebas atau kompleks yang larut sangat dipengaruhi oleh reaksi abiotik seperti perubahan keadaan oksidasi, fiksasi untuk permukaan mineral, kompleksasi dengan bahan organik, dan pembentukan mineral tidak larut. Mikro organisme mampu melarutkan mineral dan meningkatkan ketersediaan unsur kelumit bagi tanaman. Daur ulang unsur kelumit terjadi saat tanaman serasah dikembalikan ke tanah dan termineralisasi oleh biomassa mikroba dan melepaskan unsur kelumit kembali. Produksi dan sekresi berbagai agen pengkelat oleh akar tanaman dan mikroorganisme menyebabkan pelapukan dan kelarutan mineral sehingga memfasilitasi pergerakan unsur kelumit untuk diserap oleh akar (Paul, 2007).

Rentang konsentrasi unsur kelumit dalam material geologis adalah besar, dan bahkan dalam tipe batuan tertentu komposisi dapat sangat

bervariasi (Cancela, dkk., 2002). Sumber lain mengatakan kandungan unsur total dalam tanah yang tidak terkontaminasi memiliki hubungan yang sangat erat dengan material induk tanah, kandungan bahan organik, tekstur tanah, dan kedalaman tanah (Bañuelos, dkk., 1999). Unsur kelumit pada beberapa kondisi lingkungan pelapukan dapat dilihat dalam Tabel 5 (Pendias, dkk., 2001).

Pada penelitian ini dilakukan pengambilan sampel tanah pada daerah perkebunan dan daerah pesisir. Karakteristik tanah yang berada di daerah perkebunan adalah jenis organosol yaitu jenis tanah yang kaya akan bahan organik (Huang, 2009). Sedangkan untuk kawasan pesisir, umumnya terbentuk dari bahan sedimen marin serta bahan aluvium-koluvium yang berasal dari landsekap yang telah melapuk. Jenis tanah ini termasuk ke dalam kelompok regosol. Tanah regosol umumnya mempunyai susunan hara tanaman yang cukup untuk P dan K yang masih segar dan belum siap diserap oleh akar tanaman, serta kekurangan unsur N, sehingga kesuburan tanah rendah (Ma'ruf, 2018). Tanah pesisir pantai diketahui pula memiliki kadar mineral sukar lapuk relatif lebih tinggi dibandingkan mineral mudah lapuk (Khusrizal, 2012).

Tabel 5. Unsur kelumit di berbagai lingkungan pelapukan.

Tingkat mobilitas	Kondisi lingkungan	Unsur kelumit
Tinggi	Oksidasi dan asam	B, Br, I
	netral atau basa	B, Br, F, I Li, Mo, Re, Se, U, V, W dan Zn
	Reduksi	B, Br, I
Medium	Oksidasi dan asam	Li, Cs, Mo, Ra, Rb, Se, Sr, F, Cd, Hg, Cu, Ag, dan Zn
	Terutama asam	Ag, Au, Cd, Co, Cu, Hg, dan Ni
	Reduksi dengan variabel potensial	As, Ba, Cd, Cr, F, Fe, Ge, Li, Mn, Nb, Sb, Sn, Sr, Ti, U, dan V
Rendah	Oksidasi dan asam	Ba, Be, Bi, Cs, Fe, Ga, Ge, La, Li, Rb, Si, Th, Ti, dan Y
	Netral dan basa	Ba, Be, Bi, Co, Cu, Ge, Hf, Mn, Ni, Pb, Si, Ta, Te, dan Zr
Sangat rendah	Oksidasi dan asam	Al, Au, Cr, Fe, Ga, Os, Pt, Rh, Ru, Sc, Sn, Ta, Te, Th, Ti, Y, dan Zr
	Netral dan basa	Ag, Al, Au, Cu, Co, Fe, Ga, Ni, Th, Ti, Y, dan Zr
	Reduksi	Ag, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cu, Cs, Ge, Hg, Li, Mo, Ni, Pb, Re, Se, Te, Th, Ti, U, Y, V, Zn, dan Zr

Tanah yang berada di pesisir juga memiliki tingkat salinitas yang tinggi dikarenakan natrium (Na) dan klor (Cl). Seperti halogen lainnya,

distribusi klor (Cl) dalam tanah menunjukkan kecenderungan penurunan konsentrasi yang jelas dengan meningkatnya jarak dari laut. Pada tanah dengan zona iklim lembab, Cl⁻ dilepaskan dan ditransportasikan melalui drainase, sedangkan di tanah iklim kering dan semi kering, Cl diketahui terkonsentrasi di permukaan. Keberadaan Cl dalam kondisi yang sangat tinggi pada tanah memiliki efek yang sangat merusak pada tanah dan vegetasi (Pendias dkk., 2001).

G. Distribusi Unsur Kelumit Dalam Tumbuhan

Sebagaimana rentang unsur kelumit bervariasi dalam tanah dikarenakan beberapa faktor. Distribusi unsur kelumit pada tumbuhan juga bervariasi. Ketika berada di tanah, beberapa elemen dapat dengan mudah diserap oleh tanaman dan ditranslokasi ke jaringan tanaman karena memiliki karakteristik kelat yang lemah (misalnya, Zn, Cd, Mn, Mo, Se, B). Cu, Ni, dan Co karakteristik kelat sangat besar, hal ini menyebabkan sebagian kecil dari Cu teradsorpsi ditranslokasi ke tunas daripada Zn (Bañuelos, 1999).

Secara umum, penyerapan elemen oleh tanaman dipengaruhi atas beberapa faktor, di samping kemampuan khusus tanaman. Faktor tersebut berkaitan dengan tanah media pertumbuhannya, yaitu adalah pH, kandungan tanah liat, bahan organik, kapasitas tukar kation, keseimbangan nutrisi, dan konsentrasi unsur kelumit lainnya. Juga, kondisi iklim mempengaruhi tingkat serapan unsur kelumit, yang mungkin sebagian merupakan dampak tidak langsung karena fenomena aliran air. Umumnya,

pengaruh suhu lingkungan yang lebih tinggi berkaitan dengan serapan unsur kelumit yang lebih besar (Pendias dkk., 2001).

Mekanisme serapan hara berkaitan dengan kondisi perakaran tanaman kakao. Permukaan akar kakao banyak ditumbuhi bulu-bulu akar. Bulu-bulu akar melakukan kontak dengan koloid tanah untuk menyerap hara di dalam tanah. Mekanisme serapan unsur hara ada tiga sebagai berikut (Wahyudi, 2015):

1. Aliran massa.

Proses pengangkutan bahan terlarut dalam profil tanah seperti pupuk. Proses ini menjelaskan bahwa zat dalam larutan tanah akan bergerak dari daerah yang basah ke daerah yang kering. Proses aliran massa dan difusi berperan penting dalam memindahkan unsur hara dari suatu tempat ke dekat permukaan akar supaya dapat diserap oleh akar tanaman, kecuali untuk unsur hara N, hal tersebut tidak berlaku.

2. Difusi.

Proses menghasilkan gerak termal bebas dari suatu ion, atom, dan molekul. Suatu komponen yang tidak bermuatan akan bergerak dari larutan yang berkonsentrasi tinggi ke larutan yang berkonsentrasi lebih rendah. Laju perubahan dari konsentrasi larutan tergantung pada perbedaan konsentrasi awal dari dua volume larutan atau jarak dari keduanya. Selain itu, laju difusi juga ditentukan oleh temperatur larutan.

3. Intersepsi akar.

Melalui proses intersepsi, akar tanaman akan tumbuh memanjang untuk mencapai larutan tanah sehingga terjadi kontak antara akar dan unsur

hara. Mekanisme ini menyebabkan terjadinya kontak yang intensif sehingga unsur hara mudah terjangkau dan mudah terserap tanaman.

Sebaran nilai unsur kelumit Fe, Zn, Cu pada kakao telah diteliti oleh Laine dkk., 2015 dengan mengambil sampel dari 6 titik lokasi di Pantai Gading yang meliputi : Zona 1; Zona 2; Zona 3; Zona 4; Zona 5; dan Zona 6. Hasil yang diperoleh adalah didapatkan hasil sebaran nilai unsur kelumit Fe, Zn, Cu yang bervariasi pada masing-masing area. Sebagaimana terlihat pada Tabel 6.

Tabel 6. Hasil analisis kandungan unsur kelumit tumbuhan kakao di Pantai Gading (Laine, 2015)

Jenis Unsur	Kandungan Tertinggi	Kandungan Terendah
Fe	Zona 1	Zona 6
Cu	Zona 1	Zona 5
Zn	Zona 1	Zona 5

H. Daerah Pesisir

Pada tataran global, definisi wilayah pesisir tergantung dari tujuan pengelolaan, dari definisi paling sempit sampai luas. Berdasarkan hasil Rapat Kerja Proyek *Marine Resource Evaluation and Planning* (MREP) bulan Agustus di Manado, Sulawesi Utara disepakati bahwa dalam pengelolaan kawasan pesisir tersebut digunakan tiga batasan wilayah, yaitu pendekatan ekologi, pendekatan administrasi dan pendekatan perencanaan.

Dalam konteks pendekatan ekologis, wilayah pesisir didefinisikan sebagai kawasan daratan yang masih dipengaruhi oleh proses dan

dinamika laut, seperti pasang surut, intrusi air laut, dan kawasan laut yang masih mendapat pengaruh dari proses dan dinamika daratan, seperti sedimentasi dan pencemaran (Pramudji, 2002). Lahan pasir pesisir didominasi oleh pasir dengan kandungan lebih dari 70%, porositas rendah atau kurang dari 40%, sebagian besar ruang pori berukuran besar sehingga aerasinya baik, daya hantar cepat, tetapi kemampuan menyimpan air dan zat hara rendah (Sunardi, 2007).

Adapun pendekatan administrasi yaitu, membatasi wilayah pesisir sebagai wilayah yang administrasi pemerintahan memiliki batas terluar sebelah hulu dari kecamatan atau kabupaten/kota yang mempunyai laut dan ke arah laut sejauh 12 mil dari garis pantai untuk provinsi dan seper tiganya untuk kabupaten/kota. Sedangkan dalam konteks pendekatan perencanaan, wilayah pesisir merupakan wilayah perencanaan pengelolaan sumber daya yang difokuskan pada penanganan isu yang akan dikelola secara bertanggung jawab (Pramudji, 2002).

I. Teknik Destruksi

Preparasi sampel sangat menentukan keberhasilan dalam suatu analisis. Untuk menentukan kandungan mineral pada suatu sampel, sampel tersebut perlu dihancurkan atau didestruksi dulu. Destruksi merupakan suatu perlakuan pemecahan senyawa menjadi unsur-unsurnya sehingga dapat dianalisis. Istilah destruksi ini disebut juga perombakan, yaitu dari bentuk organik logam menjadi bentuk logam-logam anorganik. Pada dasarnya ada dua jenis destruksi yang dikenal dalam ilmu kimia yaitu

destruksi basah (oksida basah) dan destruksi kering (oksida kering). Kedua destruksi ini memiliki teknik pengerjaan dan lama pemanasan atau pendestruksian yang berbeda (Kristianingrum, 2012).

1. Destruksi basah

Dekstruksi basah yaitu pemanasan sampel (organik atau biologis) dengan adanya pengoksidasi kuat seperti asam-asam mineral baik tunggal maupun campuran (Hidayati, 2013). Pada prinsipnya proses ini menggunakan asam nitrat untuk mendestruksi zat organik pada suhu rendah dengan maksud menghindari kehilangan mineral akibat penguapan. Pelarut-pelarut yang dapat digunakan untuk destruksi basah antara lain asam nitrat, asam sulfat, asam perklorat dan asam klorida (Kristianingrum, 2012).

Kesempurnaan destruksi ditandai dengan diperolehnya larutan jernih pada larutan destruksi, yang menunjukkan bahwa semua konstituen yang ada telah larut sempurna. Senyawa garam yang terbentuk setelah destruksi merupakan senyawa garam yang stabil dan disimpan selama beberapa hari. Pada umumnya pelaksanaan kerja destruksi basa dilakukan secara metode Kjeldhal. Namun dewasa ini telah dilakukan modifikasi dari peralatan yang digunakan. Destruksi basah memiliki keuntungan yaitu suhu yang digunakan tidak melebihi titik didih larutan (Amin, 2015).

2. Destruksi kering

Destruksi kering merupakan metode yang paling umum digunakan dengan cara membakar habis bagian organik dan

meninggalkan residu anorganik sebagai abu untuk analisis lebih lanjut. Pada destruksi kering suhu pengabuan harus diperhatikan karena banyak elemen abu yang dapat menguap pada suhu tinggi, selain itu suhu pengabuan juga dapat menyebabkan dekomposisi senyawa tertentu. Suhu yang digunakan pada umumnya berkisar antara 400-800°C, bergantung pada jenis sampel yang akan dianalisis (Hidayati, 2013).

Untuk menentukan suhu pengabuan dengan sistem ini terlebih dahulu ditinjau jenis logam yang akan dianalisis. Bila oksida-oksida logam yang terbentuk bersifat kurang stabil, maka perlakuan ini tidak memberikan hasil yang baik. Untuk logam Fe, Cu, dan Zn oksidanya yang terbentuk adalah Fe_2O_3 , FeO, CuO, dan ZnO. Semua oksida logam ini cukup stabil pada suhu pengabuan yang digunakan. Oksida-oksida ini kemudian dilarutkan ke dalam pelarut asam encer baik tunggal maupun campuran, setelah itu dianalisis menurut metode yang digunakan (Kristianingrum, 2012).

J. Inductively Coupled Plasma - OES

Inductively Coupled Plasma (ICP) adalah metoda yang didasarkan pada eksitasi ion dan memancarkan sinar. Intensitas sinar yang terpancar pada panjang gelombang tertentu mempunyai karakteristik suatu unsur tertentu yang terukur berhubungan dengan konsentrasi dari tiap unsur dari sampel. Alat ICP pertama kali dikembangkan untuk spektrometri emisi optik pada pertengahan tahun 1960. ICP dapat digunakan untuk pengukuran kadar logam dari berbagai matriks sampel yang berbeda (Hou dan Jones,

2000). Aplikasi alat ICP – OES dapat digunakan pada banyak kategori seperti pada pertanian dan makanan, biologi dan klinik, geologi, air dan lingkungan, logam, dan bahan organik (Boss dan Fredeen, 2004).

1. Prinsip Kerja

Inductively Coupled Plasma (ICP) adalah induksi yang diperoleh dari arus bolak-balik pada frekuensi radio melalui kumparan. Cairan dan gas akan diinjeksikan ke dalam instrumen, untuk itu sampel padat harus diekstraksi terlebih dahulu dengan digesti asam karena analisis dilakukan menggunakan sampel dalam bentuk larutan. Cairan sampel akan diubah menjadi aerosol pada nebulizer dan selanjutnya dialirkan menuju pusat plasma.

Pada pusat plasma suhu dipertahankan dalam rentang 6000-10.000 K (lebih dari 3300°-9700° C), sehingga aerosol cepat menguap. Selanjutnya, analit dibebaskan sebagai atom bebas dalam keadaan gas. Lebih jauh, eksitasi tabrakan didalam plasma memberikan energi tambahan pada atom dan mengangkat ke keadaan tereksitasi. Energi yang cukup tersedia mengubah atom menjadi ion kemudian akan mengubah keadaan ion menjadi tereksitasi. Baik atom ataupun ion tereksitasi kemudian dapat perlahan ke keadaan dasar melalui emisi gas foton (Safitri, 2018).

Foton mempunyai karakteristik energi yang ditentukan oleh struktur tingkat energi untuk atom dan ion. Emisi foton oleh atom atau ion-ion dalam ICP-OES dikonversikan ke sinyal listrik oleh fotomultiplier dalam spektrometer. Intensitas dari sinyal dibandingkan intensitas standar yang

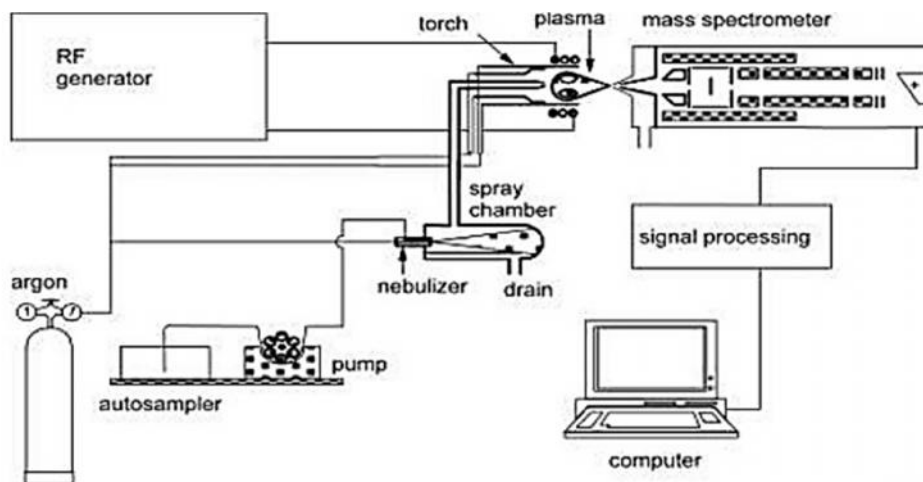
diketahui konsentrasinya yang telah diukur sebelumnya. Beberapa elemen memiliki lebih dari satu panjang gelombang spesifik dalam spektrum yang dapat digunakan untuk analisis. Total foton yang teridentifikasi secara langsung berbading lurus dengan konsentrasi asli unsur didalam sampel. Selanjutnya, gelombang yang keluar dari monokromator akan diubah menjadi sinyal listrik oleh fotodetektor. Sinyal listrik ini akan ditampilkan pada layar komputer (Hou dan Jones, 2000).

Pada instrumen ICP-OES terdapat sebuah kumparan tembaga, disebut *load coil*, yang mengelilingi ujung atas torch dan terhubung dengan RF (*Radio Frequency*) generator. Gas argon akan diarahkan melalui torch yang terdiri dari tiga buah tabung konsentris dari bahan kuarsa atau bahan lainnya yang sesuai untuk torch. Osilasi atau arus bolak balik dari daya RF pada load coil akan menyebabkan terbentuknya medan listrik dan medan magnet pada atas torch. Gas argon akan berputar di atas torch dan menyebabkan elektron menjadi terlepas dari atom gas argon. Elektron dari gas argon akan diperangkap dan dipercepat pada medan magnet. Penambahan energi elektron dengan kumparan disebut sebagai *inductively coupling*.

Pelepasan lebih banyak elektron dilakukan dengan menumbukkan atom argon dengan elektron berenergi tinggi. *Inductively coupled plasma* (ICP) *discharge* terjadi ketika gas diubah menjadi plasma yang terdiri dari atom argon, ion argon dan elektron. Ionisasi tumbukan gas argon pada reaksi berantai menyebabkan gas dapat diubah menjadi plasma. Keadaan

ICP *discharge* ini dipertahankan selama proses transfer energi RF dengan inductive coupling di dalam torch dan load coil . Fungsi ICP *discharge* ini dengan suhu tinggi untuk dapat menghilangkan pelarut pada aerosol dengan hanya menyisakan partikel garam mikroskopis, untuk selanjutnya partikel garam diuapkan dan diatomisasi dan akan dieksitasi dan ionisasi sehingga dapat memancarkan radiasi (Boss dan Fredeen, 2004).

2. Instrumentasi ICP – OES (*Inductively Coupled plasma-Optical Emission Spectrometry*)



Gambar 2. Komponen penyusun ICP-OES (Boss dan Fredeen, 2004).

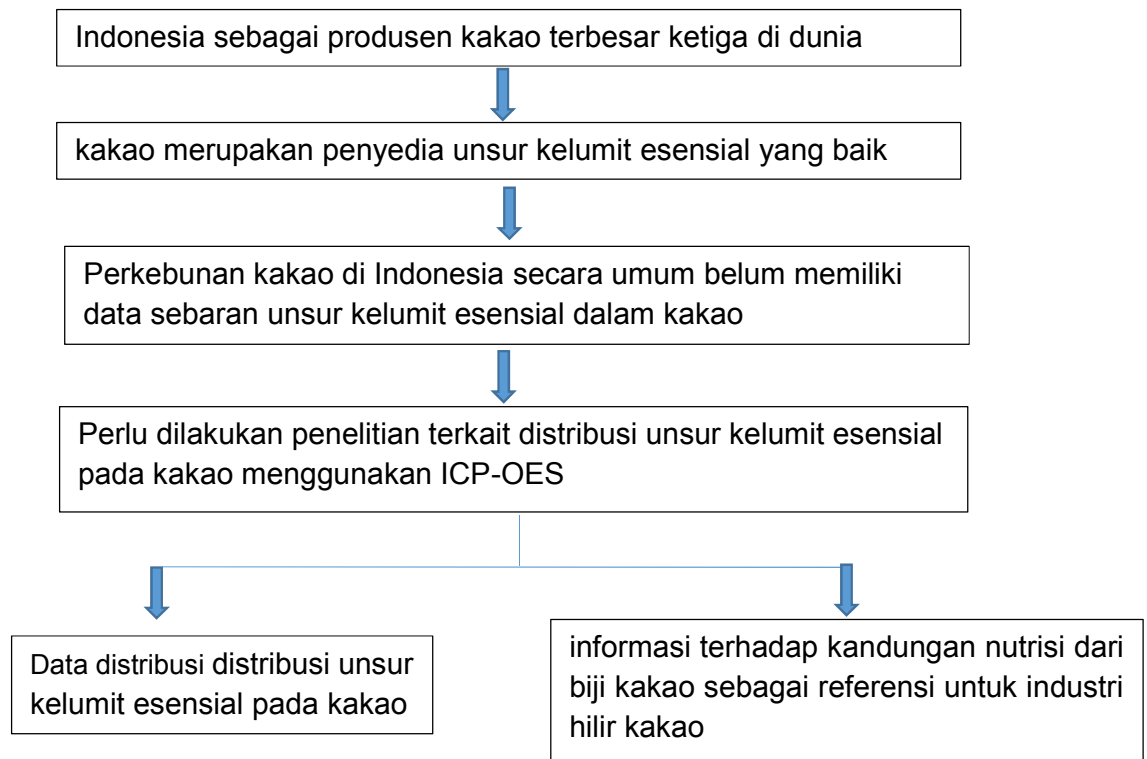
Pada *Inductively Couple Plasma – Optical Emission Spectrometry* sampel ditransportasikan ke instrumen dalam bentuk cairan. Proses nebulisasi merubah cairan menjadi aerosol oleh alat nebulizer. Aerosol selanjutnya ditransportasikan ke pusat plasma dimana aerosol akan diuapkan, diatomisasi, diionisasi dan atau dieksitasi oleh plasma. Radiasi khas dipancarkan dari eksitasi atom dan ion yang akan dikumpulkan oleh

alat yang memilah radiasi dengan panjang gelombang dari polikromatik menjadi monokromatik atau pendispersian panjang gelombang oleh monokromator. Radiasi akan dideteksi dan diubah menjadi sinyal elektronik yang akan diubah menjadi informasi konsentrasi analisis (Boss dan Fredeen, 2004).

K. Kerangka Fikir dan Hipotesis Penelitian

1. Kerangka fikir

Indonesia merupakan produsen kakao terbesar ketiga setelah Pantai Gading dan Ghana. Komoditi kakao merupakan penyedia mineral dan unsur-unsur kelumit yang baik. Mineral dan unsur-unsur kelumit sangat penting untuk proses metabolisme dalam tubuh. Penelitian distribusi kandungan unsur kelumit dalam biji kakao telah cukup banyak dilakukan di beberapa negara penghasil kakao. Namun umumnya untuk perkebunan kakao di Indonesia masih jarang yang memiliki data tersebut. Kandungan unsur kelumit yang terkandung dalam biji kakao mencerminkan tanah dimana tumbuhan ini ditanam, seperti halnya pada tanaman pangan lainnya. Sebagai bahan baku produk pangan, kandungan mineral dan unsur kelumit esensial dalam biji kakao menjadi penting. Olehnya itu perlu dilakukan penelitian terkait distribusi unsur kelumit pada kakao. Penentuan kandungan mineral dan unsur kelumit pada biji kakao dapat dilakukan dengan metode ICP-OES. Pemilihan ICP-OES dikarenakan pengukuran cukup selektif dan dapat digunakan untuk menentukan beberapa unsur secara simultan dalam sampel.



Gambar 3. Diagram alir kerangka teori penelitian

2. Hipotesis

Berdasarkan pemaparan kerangka pemikiran di atas maka hipotesis dalam penelitian ini adalah kandungan unsur kelumit yang terkandung dalam biji kakao yang berasal dari daerah perkebunan lebih tinggi dibandingkan pada daerah pesisir di Luwu Timur dan memenuhi standar mutu sebagai bahan baku untuk menjadi produk pangan yang dapat menyumbang kebutuhan nutrisi manusia.

BAB III

METODE PENELITIAN

A. Waktu dan Lokasi Penelitian

Penelitian ini dilaksanakan pada bulan November 2018 - Maret 2019 di Laboratorium Kimia Analitik Fakultas MIPA Universitas Hasanuddin dan Laboratorium Forensik Makassar. Pengambilan sampel penelitian dilakukan pada bulan Desember 2018 pada Perkebunan Kakao di Dusun Bubuh dan Dusun Harapan Makmur, Kabupaten Luwu Timur, Sulawesi Selatan.

B. Alat Dan Bahan

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah alat gelas kimia yang umum dipakai pada laboratorium kimia analitik, tempat sampel polietilen, mortar/gilingan, ICP-OES Perkin Elmer Optima 8300, oven, neraca analitik, batang pengaduk, saringan 100 mesh, 20 mesh, cawan silika, botol semprot, dan tanur.

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah HNO₃ p.a. (65%, Merck), HCl p.a. (37 %, Merck), *tissue roll*, buah kakao (*Theobroma cacao* L), sampel tanah, aquabides, kantong sampel, kertas saring Whatman No. 42.

C. Prosedur Penelitian

1. Metode sampling tanah

Sampel tanah dikumpulkan pada lima titik lokasi di masing-masing kebun secara random menggunakan model spasial domain *transect line* (Okalebo, dkk, 2002). Sampel tanah diambil pada kedalaman 10 cm sejumlah 500 g disimpan dalam tempat polietilen. Selanjutnya sampel dikeringkan dengan oven pada suhu 70 °C selama 24 jam, digiling dengan mortar porselen dan diayak dengan saringan 100 mesh (Avci dkk., 2013).

2. Metode sampling buah kakao

Sampel buah dikumpulkan dari pohon yang terletak pada lokasi pengambilan contoh tanah. Sampel buah diambil sesuai dengan ketersediaannya di setiap pohon. Biji kakao dipisahkan dari nibs, dan dikeringkan dengan udara. Biji kakao kering dibagi menjadi kacang dan cangkang (lapisan kacang). Selanjutnya sampel dikeringkan dengan oven pada suhu 60 °C selama 24 jam, digiling dan diayak dengan saringan 20 mesh (Arevalo dkk., 2017).

3. Analisis Menggunakan ICP OES

a. Sampel Tanah

Sebanyak 4 gram sampel dalam cawan porselen dimasukkan dalam tanur pada 200-250 °C selama 30 menit, dan ditanur kembali selama 4 jam pada suhu 480 °C. Cawan dikeluarkan dan didinginkan, kemudian ke dalam cawan ditambahkan 8 mL HNO₃ 5 M dan uapkan sampai kering pada penangas. Cawan didinginkan dan dipanaskan hingga 400 °C selama

15 menit, selanjutnya didinginkan dan dibasahi dengan 16 tetes air suling. Sebanyak 8 mL HCl pekat ditambahkan ke dalam cawan dan sampel diuapkan sampai kering, kemudian 20 mL HCl 2 M ditambahkan dan diaduk lagi. Larutan disaring dengan kertas saring Whatman No. 42, kemudian larutan dipindahkan ke labu ukur 100 mL dengan menambahkan air suling (Hseu dkk., 2004)

b. Sampel Biji Kakao

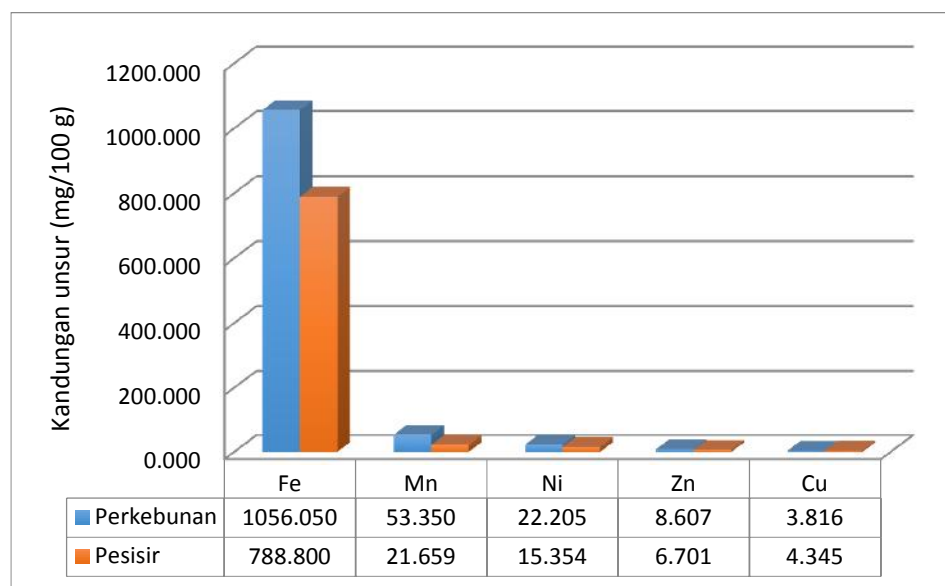
Sebanyak 10 g sampel ditimbang dalam cawan silica, kemudian sampel dipanaskan di atas api langsung dengan hati-hati sampai mengarang (suhu pemanasan tidak boleh terlalu tinggi sehingga terjadi pemijaran). Selanjutnya cawan dipindahkan ke dalam tanur untuk pengabuan pada suhu 500 °C selama 2 jam. Cawan dikeluarkan dan didinginkan, kemudian ke dalam cawan ditambahkan 1 mL sampai dengan 2 mL air bebas mineral dan 3 mL asam nitrat (1:1) untuk kemudian dipanaskan diatas penangas air dan setelah kering dipanaskan di atas nyala api dengan hati-hati pada suhu rendah sehingga semua nitrat hilang. Cawan dimasukkan kembali ke dalam tanur dengan suhu 525 °C selama 1 jam. Selanjutnya, cawan dinginkan dan larutkan abu yang diperoleh dengan 10 mL asam klorida (1:1) sambil dipanaskan kemudian dipindahkan ke dalam labu takar 100 mL dengan air bebas mineral dan tetapkan volumenya. Kandungan unsur kelumit pada masing-masing sampel ditentukan menggunakan Inductively Coupled Plasma (BSN, 2010).

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

A. Kandungan Unsur Kelumit Esensial pada Daerah Perkebunan dan Daerah Pesisir

Pada penelitian ini telah dilakukan analisis kandungan unsur kelumit esensial pada tanah dan biji kakao dari sentra perkebunan Luwu Timur yang ditanam pada daerah perkebunan dan daerah pesisir. Lokasi pengambilan sampel bertempat di dusun Harapan Makmur untuk daerah perkebunan dan dusun Bubuh untuk daerah pesisir. Adapun metode yang digunakan dalam pengambilan sampel tanah adalah model *transect lines*. Data kandungan unsur kelumit esensial di dalam tanah pada daerah perkebunan dan daerah pesisir tersaji pada Gambar 4.



Gambar 4. Histogram kandungan unsur kelumit esensial dalam tanah pada daerah perkebunan dan daerah pesisir.

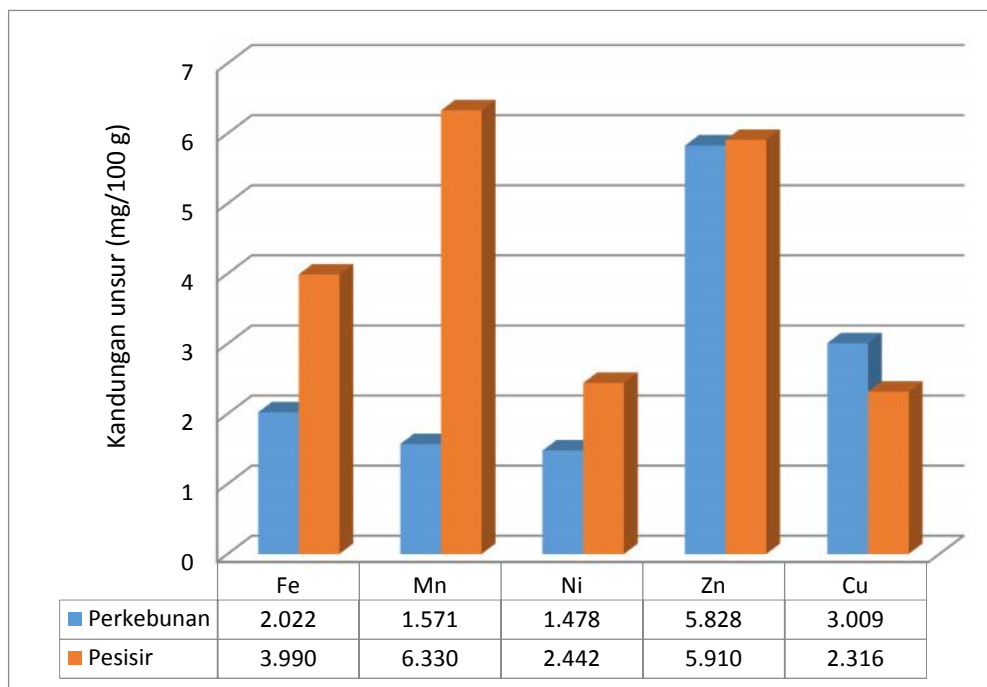
Berdasarkan data pada Gambar 4 di atas terlihat kandungan unsur kelumit esensial yang terdapat pada tanah baik di daerah perkebunan dan daerah pesisir meliputi besi (Fe), mangan (Mn), nikel (Ni), seng (Zn), tembaga (Cu). Data analisis menunjukkan ketersediaan unsur yang paling melimpah diantara kelima unsur tersebut adalah besi (Fe). Besi merupakan salah satu unsur utama penyusun litosfer dengan konten rata-rata pada kerak bumi sebesar 5% (Pendias, 2011). Dalam Colombo, 2013, menyatakan mineral besi (Fe) merupakan unsur yang relatif melimpah di alam dengan rata-rata konsentrasi pada lahan yang dibudidayakan adalah 20-40 g/kg.

Ketersediaan unsur kelumit esensial pada suatu tanah tidak lepas dari proses pelapukan batuan induk. Pada proses ini berlangsung dua tahapan, yang pertama adalah perubahan konstituen mineral primer batuan induk melalui proses pelapukan baik secara fisika maupun kimia. Tahap kedua, yaitu pedogenik yang menghasilkan pembentukan profil tanah dari material batuan lapuk. Rangkaian tahapan tersebut mengarah pada pengembangan tanah zonal yang matang sebagai titik akhir dari proses pelapukan dan proses pedogenik yang saling berinteraksi satu dengan yang lainnya. Proses pelapukan dan pedogenik tidak mudah dibedakan dan dipisahkan karena keduanya dapat terjadi secara bersamaan dan saling terkait (Pendias, 2011).

Proses pelapukan secara kimia dapat digambarkan sebagai proses pelarutan, hidrasi, hidrolisis, oksidasi, reduksi, dan karbonasi. Pada keenam

proses yang telah disebutkan, proses hidrolisis memegang peranan terpenting dalam pelapukan kimia. Secara singkat proses ini merupakan reaksi antara mineral silikat dan asam (larutan yang mengandung ion H^+) dimana memungkinkan pelarutan mineral silikat dan membebaskan kation logam dan silika (Pendias, 2011). Secara keseluruhan kandungan unsur kelumit esensial pada daerah perkebunan teramati lebih tinggi dibandingkan pada daerah pesisir. Rendahnya ketersediaan unsur kelumit esensial pada daerah pesisir dapat disebabkan karena pada tanah pesisir tersusun atas kadar mineral sukar lapuk relatif lebih tinggi dibandingkan mineral yang mudah lapuk (Khusrizal, 2012).

Selanjutnya, data kandungan unsur kelumit esensial biji kakao tersaji pada Gambar 5.



Gambar 5. Histogram kandungan unsur kelumit esensial dalam kakao pada daerah perkebunan dan daerah pesisir

Berdasarkan Gambar 5 di atas terlihat kandungan unsur kelumit yang terdapat pada kakao baik di daerah perkebunan dan daerah pesisir adalah besi (Fe), mangan (Mn), nikel (Ni), seng (Zn), tembaga (Cu). Masing-masing unsur kelumit tersebut memiliki fungsi dan peranan tertentu pada tumbuhan. Peranan dan hasil analisis kandungan terhadap masing-masing unsur kelumit tersebut akan dijelaskan dibawah ini.

Besi sangat melimpah di dalam tanah atau batuan, sehingga suplementasi nutrisi ini tidak diperlukan untuk tanaman. Besi dapat bersumber dari beberapa mineral, seperti goethit (α -FeOOH), limonit (FeOOH.nH₂O), hematit (α -Fe₂O₃), magnetit (FeO. Fe₂O₃), dan siderite (FeCO₃) (Warmada, 2004). Besi berperan penting dalam tanaman pada proses biologis dasar seperti fotosintesis, sintesis klorofil, respirasi, dan fiksasi nitrogen (Sahoo dkk., 2015). Selain itu, besi memiliki fungsi pengarah struktur kloroplas guna membentuk klorofil serta pengaktifan enzim. Kekurangan Fe dapat berakibat pada pengurangan produksi klorofil dan ditandai oleh klorosis pada daun, ditunjukkan dengan area kuning yang berbentuk tidak teratur (Gelyaman, 2018 & Mc Cauley dkk., 2011).

Pada hasil analisis, kandungan Fe dalam kakao dari daerah perkebunan dan daerah pesisir nilainya masing-masing sebesar 2,022 dan 3,990 mg/100 g. Hasil ini memiliki kecenderungan sama dengan kakao yang berasal dari sentra kakao di Pantai Gading bagian Barat Daya yaitu sebesar 2,76 mg/100 g (Laine, 2015). Kandungan Fe dalam kakao yang lebih tinggi diperoleh dari kakao yang berasal dari Pantai Gading bagian Tenggara sebesar 9,71 mg/100 g (Laine dkk., 2015).

Mangan merupakan salah satu unsur kelumit esensial yang juga memegang peranan penting dalam proses fotosintesis. Unsur kelumit ini berperan aktif dalam pembentukan asam amino dan mengaktifasi beberapa enzim yang dibutuhkan untuk pemecahan air saat fotosintesis (Gunawan, 2016). Kloroplas (organel tumbuhan tempat fotosintesis terjadi) adalah organel sel yang paling sensitif terhadap defisiensi Mn. Tanaman yang kekurangan Mn akan memiliki gejala klorosis kekuningan diantara tulang daun pada daun muda (Mc Cauley dkk., 2011).

Pada hasil analisis, kandungan Mn dalam kakao dari daerah perkebunan dan daerah pesisir masing-masing sebesar 1,571 dan 6,330 mg/100 g. Kandungan Mn pada daerah perkebunan memiliki nilai yang lebih rendah dibandingkan dengan kakao yang berasal dari Polandia dan Austria yang masing-masing nilainya sebesar 3,41 dan 4,90 mg/100 g (Grembecka, 2012 & Sager, 2012). Sedangkan untuk kandungan Mn pada daerah pesisir memiliki nilai yang lebih besar, tingginya nilai Mn ini dapat dihubungkan dengan tingginya aktivitas mikroba dalam mereduksi oksida-Mn dalam tanah. Keberadaan mikroorganisme yang dapat mereduksi oksida-Mn telah lama diketahui dapat meningkatkan ketersediaan Mn bagi tanaman. Ghiorse, W.C. dalam Gunawan (2016) menyatakan bahwa 15 sampai 36% total bakteri heterotrofik di dalam sedimen ferromanganit yang dikoreksi dari laut Baltik Barat ternyata dapat mereduksi oksida-Mn.

Nikel telah dipertimbangkan untuk menjadi salah satu unsur kelumit esensial dan ditemukan di organ vegetatif sebagian besar tanaman dalam kisaran 1-10 mg/kg (Shanying He dkk., 2012). Nikel berperan sebagai

kofaktor untuk memungkinkan urease mengkatalisis reaksi konversi urea menjadi ion amonium, sehingga dapat digunakan tanaman sebagai sumber Nitrogen (Simonne dkk., 2011). Gejala yang timbul akibat kekurangan Ni belum banyak diketahui.

Pada hasil analisis, kandungan Ni dalam kakao dari daerah perkebunan dan daerah pesisir masing-masing sebesar 1,478 dan 2,443 mg/100 g. Kandungan Ni pada daerah perkebunan memiliki nilai yang hampir sama dengan kakao yang berasal dari Austria yaitu sebesar 1,53 mg/100 g (Sager, 2012).

Kandungan seng dalam tanaman sangat bervariasi mencerminkan keberagaman ekosistem dan genotip dari tanaman tersebut (Pendias, 2011). Enzim tanaman yang diaktifkan oleh Zn terlibat dalam metabolisme karbohidrat, pemeliharaan integritas membran sel, sintesis protein, regulasi sintesis auksin dan pembentukan serbuk sari (Hafeez, dkk, 2013). Selain itu, seng dibutuhkan oleh tanaman untuk pertumbuhan khususnya untuk perpanjangan bagian ruas pada batang. Tanaman yang kekurangan Zn umumnya menunjukkan stunting yang parah (Mc Cauley dkk., 2011).

Pada hasil analisis, kandungan Zn dalam kakao dari daerah perkebunan dan daerah pesisir masing-masing sebesar 5,829 dan 5,918 mg/100 g. Hasil ini lebih rendah dari kandungan kakao yang berasal dari Austria yaitu sebesar 7,88 mg/100 g (Sager, 2012). Namun pada penelitian lainnya didapatkan hasil yang lebih rendah pada kakao yang berasal dari Pantai Gading bagian Tenggara dan Polandia masing-masing sebesar 4,42 dan 3,53 mg/100 g (Laine, 2015 & Grembecka, 2012).

Pada tanaman, tembaga mengaktifkan sejumlah enzim yang terlibat dalam sintesis lignin dan memegang fungsi penting pada proses fisiologis (Pendias, 2011). Selain itu, Cu terlibat dalam mekanisme resistensi penyakit. Resistensi tanaman terhadap jamur cenderung terkait dengan pasokan Cu yang memadai. Tanaman yang kekurangan Cu akan rentan terhadap peningkatan penyakit, khususnya ergot (jamur yang menyebabkan penurunan hasil dan kualitas biji-bijian (Mc Cauley dkk., 2011)).

Pada hasil analisis, kandungan Cu dalam kakao dari daerah perkebunan dan daerah pesisir masing-masing sebesar 3,009 dan 2,316 mg/100 g. Kisaran data kandungan Cu tersebut memiliki rentang yang sama pada kakao yang berasal dari Pantai Gading bagian Tenggara dan bagian Barat daya dengan nilai masing-masing sebesar 3,12 mg /100 g , 2,08 mg/100 g (Laine, 2015). Kandungan Cu lebih tinggi didapatkan dari kakao yang berasal dari Austria yaitu sebesar 5,59 mg/100 g (Sager, 2012).

Kandungan empat unsur kelumit esensial, Fe, Mn, Ni, dan Zn yang telah disebutkan di atas menunjukkan sebaran nilai kandungan yang lebih tinggi pada kakao yang berasal dari daerah pesisir dibandingkan daerah perkebunan. Hal ini dapat dimungkinkan terjadi karena serapan unsur kelumit yang lebih tinggi pada tanaman kakao di daerah pesisir dibandingkan perkebunan. Besarnya serapan unsur kelumit dari tanah ke tanaman dipengaruhi oleh beberapa faktor, salah satu yang paling penting dan merupakan indikator kesuburan tanah adalah pH.

Nilai pH tanah dapat digunakan sebagai indikator kesuburan tanah karena dapat mencerminkan ketersediaan hara dalam tanah tersebut. Ketersediaan optimum unsur kelumit esensial di tanah untuk Fe berada pada pH 6,0 kebawah sedangkan Mn, Zn, Cu, Ni berada pada pH 5,0-6,5 (Hanafiah, 2005). Pada daerah pesisir pH tanah yang terukur adalah sekitar pH 6,0 sedangkan pada daerah perkebunan memiliki pH 6,4. Kondisi pH tanah di daerah pesisir yang lebih kecil ini memungkinkan ketersediaan unsur kelumit esensial yang lebih tinggi dibandingkan pada daerah perkebunan. Namun kondisi pH tersebut rupanya berpengaruh terhadap kandungan Cu pada biji kakao.

Kandungan Cu pada biji kakao dari daerah pesisir memiliki nilai lebih rendah dibandingkan pada daerah perkebunan. Faktor yang mempengaruhi ketersediaan unsur kelumit selain pH adalah interaksi antar unsur kelumit itu sendiri. Unsur kelumit Cu berkompetisi dengan Fe dalam proses metabolisme, sehingga serapan Fe yang tinggi akan mendorong defisiensi terhadap unsur Cu (Hanafiah, 2005). Faktor ini dapat dimungkinkan menjadi penyebab rendahnya Cu pada kakao daerah pesisir dibandingkan daerah perkebunan dengan mengamati data kandungan Fe pada biji kakao daerah pesisir yang lebih besar daripada daerah perkebunan.

B. Penyerapan Unsur Kelumit Esensial dari Tanah Tempat Tumbuh ke dalam Biji Kakao

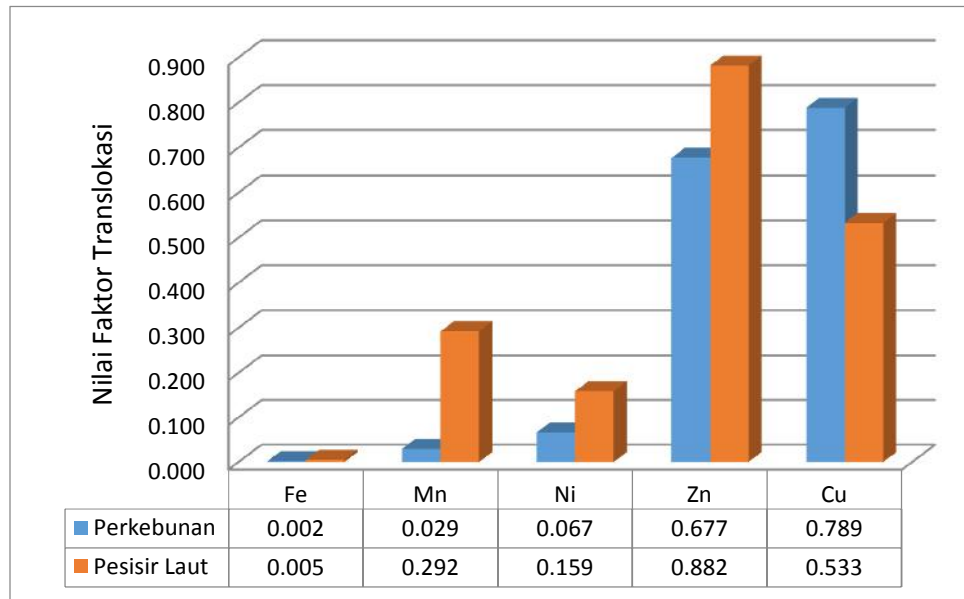
Sumber utama unsur kelumit esensial dalam tanaman adalah media tempat tumbuhnya yang meliputi larutan nutrisi dan tanah. Salah satu faktor penting yang menentukan ketersediaan unsur kelumit dalam tanaman adalah ikatannya dengan konstituen di tanah. Hal ini dikarenakan tanaman dapat menyerap spesi unsur kelumit yang larut dalam larutan tanah baik dalam bentuk ion maupun kompleksnya (Pendias, 2011). Penyerapan unsur kelumit oleh tumbuhan dapat diamati melalui perhitungan nilai Faktor Translokasi (TF). Nilai Faktor Translokasi (TF) dihitung untuk menentukan nilai relatif translokasi unsur kelumit dari tanah ke bagian lain dari spesies tanaman. Adapun nilai TF diperoleh menggunakan persamaan sebagai berikut (Singh, 2010) :

$$TF = \frac{\textit{konsentrasi unsur kelumit di biji}}{\textit{konsentrasi unsur kelumit di tanah}}$$

Data nilai unsur kelumit dari tanah tempat tumbuh ke biji kakao pada daerah perkebunan dan daerah pesisir dapat dilihat pada Gambar 6.

Nilai TF dari besi (Fe) memiliki nilai yang paling kecil diantara unsur kelumit esensial lainnya baik di daerah perkebunan maupun daerah pesisir, nilainya masing-masing adalah sebesar 0,002 dan 0,005. Besi sangat melimpah di dalam tanah atau batuan yang bersumber dari beberapa mineral, seperti goethite (α -FeOOH), limonit (FeOOH.nH₂O), hematit (α -Fe₂O₃), magnetit (FeO. Fe₂O₃), dan siderite (FeCO₃). Sekalipun besi

melimpah di alam, namun ketersediaan secara hayati atau bioavailabilitas besi bagi tumbuhan sangat rendah (Gelyaman, 2018).



Gambar 6. Histogram nilai tf unsur kelumit esensial dari tanah tempat tumbuh ke biji kakao pada daerah perkebunan dan daerah pesisir

Nilai TF besi sangat rendah pada kedua daerah tersebut dapat terjadi dikarenakan beberapa faktor, salah satunya adalah pH. Nilai pH tanah di daerah perkebunan dan daerah pesisir berkisar pada pH 6,0 – 6,4 sedangkan sebagaimana yang telah disebutkan sebelumnya pH optimum ketersediaan Fe adalah pada pH di bawah 6 (Hanafiah, 2005). Selain faktor pH, bioavailabilitas besi dipengaruhi faktor lainnya diantaranya besi bersenyawa dengan unsur lain membentuk material sukar larut dalam air (Gelyaman, 2018). Selain itu, spesi Fe yang paling melimpah di tanah adalah oksida besi, serta tingkat kristalinitas mineral yang mempengaruhi kecilnya kelarutan dalam tanah, sedangkan tanaman dapat menyerap besi

dari dalam tanah hanya jika besi berada dalam bentuk solut (Mielki dkk., 2015).

Banyak reaksi yang terlibat dalam kelarutan Fe dalam tanah, tetapi hidrolisis dan pembentukannya spesies kompleks tampaknya paling penting. Kelarutan Fe^{3+} dan Fe^{2+} oksida hidroksida amorf terutama mengontrol mobilitas Fe di tanah (Pendias, 2007) . Selain terkait kelarutan besi di tanah, rendahnya distribusi besi dari tanah tempat tumbuh ke biji kakao dikarenakan secara umum sekitar 80% zat besi ditemukan dalam sel fotosintesis yang memiliki peranan penting untuk biosintesis sitokrom dan molekul heme lainnya, termasuk klorofil, sistem transportasi elektron, dan pembangunan kluster Fe-S (Sahoo dkk., 2015).

Nilai TF unsur kelumit mangan (Mn) dan nikel (Ni) terlihat perbedaan yang menonjol antara daerah perkebunan dan daerah pesisir. Nilai TF dari kedua unsur ini pada daerah pesisir jauh lebih tinggi dibandingkan daerah perkebunan. Kandungan Mn dan Ni pada tanah perkebunan sebenarnya lebih besar dibandingkan tanah pesisir. Kandungan rata-rata Mn dan Ni pada tanah daerah perkebunan terbaca masing-masing sebesar 53,350 dan 22,201 mg/100 g. Sedangkan pada daerah pesisir kandungan Mn dan Ni pada tanah terbaca masing-masing sebesar 21,659 dan 11,370 mg/100 g.

Ketersediaan unsur Mn dan Ni yang lebih besar pada tanah daerah perkebunan dibandingkan daerah pesisir adalah hal yang wajar. Hal ini dikarenakan tanah pesisir tersusun atas kadar mineral sukar lapuk relatif

lebih tinggi dibandingkan mineral mudah lapuk, dan umumnya tanah ini kaya tipe mineral kaolinitik, terutama kuarsa (Khusrizal, 2012). Selain itu, lahan pesisir mempunyai sifat kemarginalan terhadap tekstur tanah, kemampuan menahan air, kandungan kimia dan bahan organik tanah (Ma'aruf, 2018). Namun tingginya nilai TF unsur kelumit Mn dan Ni pada daerah pesisir dapat dimungkinkan karena beberapa faktor diantaranya pH tanah, potensi redoks, kandungan bahan organik, dan suhu (Shanying He dkk., 2012).

Mangan berasal dari batuan primer yang pada umumnya dalam bentuk feromagnesit. Mn merupakan unsur yang tidak stabil dalam kondisi oksido-reduksi larutan tanah, sehingga kesetimbangan Mn dalam siklusnya di dalam tanah terletak dalam berbagai jenis spesi Mn, yaitu Mn^{2+} , Mn^{3+} dan Mn^{4+} . Tingginya kelarutan Mn pada tanah pesisir dibandingkan dengan tanah perkebunan dapat disebabkan oleh proses reduksi Mn trivalent dan tetravalent dalam kondisi pH yang cenderung asam sehingga dapat meningkatkan penyerapan unsur Mn oleh tanaman (Pendias 2011). Selain itu, proses reduksi Mn juga dapat terjadi karena aktivitas mikroorganisme. Keberadaan mikroorganisme yang dapat mereduksi oksida-Mn telah lama diketahui dapat meningkatkan ketersediaan Mn bagi tanaman. Mikroorganisme tersebut cukup beragam mulai dari bakteri aerob dan jamur sampai dengan bakteri an-aerob (Gunawan, 2016).

Nikel dikaitkan secara geokimia dengan besi dan kobalt, dan tanah yang mengandung unsur-unsur tersebut dalam jumlah yang tinggi

umumnya mengandung nikel dalam jumlah besar pula (Harasim dkk., 2012). Tingginya penyerapan Ni oleh tanaman pada tanah pesisir dibandingkan pada tanah perkebunan dapat disebabkan oleh kondisi pH serta ketersediaan bahan organik dalam tanah. Bioavailabilitas Ni akan semakin tinggi ketika pH cenderung asam, hal ini sesuai dengan kondisi pada lapangan dimana nilai pH pada tanah pesisir cenderung lebih asam, pH 6 dibandingkan pada tanah perkebunan yang memiliki pH 6,4. Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan diperoleh data bahwa peningkatan pH dari 4,5 hingga 6,5 dapat menurunkan serapan Ni pada tanaman. Selain itu, bioavailabilitas Ni juga akan menurun pada tanah yang kaya akan bahan organik dibandingkan tanah berpasir, hal ini terkait pengikatan Ni dalam tanah yang menyebabkan tingkat kelarutannya menjadi kecil (Harasim dkk., 2012).

Pada data nilai TF untuk unsur kelumit esensial tembaga (Cu) dan seng (Zn) memiliki nilai TF yang lebih besar dibandingkan ketiga unsur kelumit esensial lainnya dengan kisaran nilai TF lebih dari 0,5. Kondisi ini teramati baik pada kakao yang berasal dari daerah perkebunan maupun daerah pesisir. Nilai TF yang cukup tinggi dibandingkan unsur kelumit lainnya dapat dimungkinkan terjadi karena adanya sumber lain selain dari tanah yang terserap dalam biji kakao. Salah satu sumber yang mungkin adalah adanya polutan yang bersumber dari pencemaran udara.

Potensi cemaran unsur kelumit Cu dapat dimungkinkan berasal dari penggunaan fungisida berbasis Cu (Aikpokpodion dkk., 2013). Pada lokasi

pengambilan sampel, proses untuk mengatasi hama yang menyerang kakao secara umum telah digunakan metode sarunisasi. Metode sarunisasi adalah metode untuk mencegah hama menyerang buah kakao dengan melakukan pembungkusan pada buah kakao yang baru muncul. Namun di sekitar lokasi masih terdapat juga digunakan metode konvensional menggunakan penyemprotan fungisida yang berpotensi sebagai sumber polutan Cu. Sumber polutan Zn dapat berasal dari kegiatan industri, seperti pertambangan dan industri peleburan logam (Mukhtar dkk., 2012).

Proses akumulasi unsur kelumit Cu dan Zn yang berasal dari udara tidak lepas dari potensi senyawa pektin yang terkandung dalam kulit buah kakao yang memiliki daya serap cukup tinggi terhadap kedua unsur ini yaitu 90,71% untuk Cu dan 87,55% untuk Zn (Maulidiyah, 2014). Proses biosorpsi logam oleh pektin dapat terjadi dikarenakan adanya gugus-gugus yang memiliki pasangan elektron bebas seperti gugus karboksilat dan hidroksi yang terdapat pada polimer pektin, sehingga kation logam dapat tertarik dan berikatan membentuk kompleks pektin dan logam (Maulidiyah, 2014).

Nilai TF dari empat unsur kelumit, Fe, Mn, Ni, dan Zn pada masing-masing wilayah menunjukkan bahwa distribusi unsur kelumit dari tanah tumbuh ke biji kakao yang lebih besar adalah pada daerah Pesisir. Hal ini dapat dimungkinkan terjadi dikarenakan faktor pH tanah di daerah pesisir yang lebih rendah dibandingkan daerah perkebunan sehingga dapat meningkatkan ketersediaan unsur mineral untuk diserap oleh tanaman

(Hanafiah, 2005). Sedangkan untuk nilai TF Cu di daerah pesisir lebih kecil dibandingkan pada daerah perkebunan dapat dimungkinkan dikarenakan adanya interkasi antara Fe dan Cu sebagaimana yang telah dijelaskan pada pembahasan kandungan biji kakao di atas, yaitu serapan Fe yang tinggi akan mendorong defisiensi terhadap unsur Cu (Hanafiah, 2005).

C. Kecukupan Unsur Kelumit Esensial dalam Biji Kakao Sebagai Bahan Baku Produk Pangan

Tubuh manusia memanfaatkan mineral untuk keperluan yang tepat bagi penyusun tulang dan darah dan pemeliharaan dari fungsi sel secara normal. Mineral adalah nutrisi anorganik, biasanya dibutuhkan dalam jumlah kecil kurang dari 1 hingga 2500 mg per hari, tergantung pada jenis mineralnya. Mineral digolongkan dalam makro mineral dan mikro mineral berdasarkan kebutuhannya dalam tubuh. Mineral makro adalah mineral yang dibutuhkan tubuh lebih dari 100 mg sehari, misalnya kalsium (Ca), magnesium (Mg), kalium (K), dan natrium (Na). Mineral mikro dibutuhkan kurang dari 100 mg sehari, seperti tembaga (Cu), besi (Fe), mangan (Mn), cobalt (Co), dan seng (Zn) (Cinquanta, 2016).

Mineral mikro sekalipun dibutuhkan hanya dalam jumlah yang kecil namun memiliki peranan penting dalam metabolisme tubuh yang berhubungan dengan pengaktifan enzim dan beberapa fungsi fisiologis lainnya. Hasil analisis di atas telah menyebutkan unsur kelumit esensial yang terkandung dalam biji kakao meliputi besi (Fe), mangan (Mn), tembaga (Cu), dan seng (Zn). Sama seperti halnya dalam tanaman, setiap

unsur kelumit esensial tersebut memiliki peranan masing-masing dalam tubuh manusia pada jumlah tertentu.

Besi (Fe) memiliki beberapa fungsi vital dalam tubuh diantaranya berfungsi sebagai pembawa oksigen ke seluruh jaringan dari paru-paru oleh hemoglobin sel darah merah. Besi juga bertindak sebagai media transportasi untuk elektron dalam sel, dan sebagai bagian penting yang terintegrasi dengan sistem enzim di berbagai jaringan tubuh (WHO, 2004). Total kandungan zat besi tubuh adalah sekitar 50 mg/kg. Distribusi besi dalam tubuh yaitu, lebih dari 60% dalam hemoglobin sel darah merah dan sekitar 25% dalam bentuk penyimpanan, terutama di hati. Dan sisa lainnya terdistribusi antara mioglobin di otot (8%) dan enzim (5%). Sebagian kecil (sekitar 3 mg) pada kondisi transit dalam sirkulasi yang terikat dengan protein transport plasma, transferrin (Truswell dkk., 2002).

Pada Tabel 4 angka kecukupan gizi Indonesia, asupan mineral Fe yang dibutuhkan untuk laki-laki adalah kisaran 13-19 mg sedangkan untuk perempuan 20-26 mg. Berdasarkan data analisis kandungan Fe dalam biji kakao pada daerah perkebunan dan daerah pesisir masing-masing dapat menyumbang asupan mineral Fe sebesar 2,022 dan 3,990 mg. Data analisis pada beberapa variasi produk coklat menunjukkan pada produk jenis coklat susu ditemukan kandungan Fe sebesar 1,19 mg/100 g (Cinquanta, 2016). Berdasarkan data tersebut maka biji kakao yang berasal baik dari daerah perkebunan maupun daerah pesisir dapat menyuplai nutrisi sebagai produk pangan khususnya pada produk turunan coklat jenis coklat susu.

Efek kekurangan Fe dalam tubuh dikaitkan dengan sejumlah jenis penyakit yang paling jelas adalah anemia (Truswell dkk., 2002). Gejala yang timbul karena anemia secara umum merupakan akibat dari kekurangan pasokan oksigen dalam tubuh. Gejalanya meliputi kelelahan, detak jantung yang cepat, dan pernapasan cepat saat beraktivitas (Blake, 2008).

Mangan (Mn) adalah konstituen dari tiga metalo enzim (yaitu arginase, piruvat karboksilase, dan manganese-superoxide dismutase). Selain itu, mangan juga mengaktifkan sejumlah besar enzim, seperti hidrolase, kinase, dan khususnya dekarboksilase. Laporan terkait kasus defisiensi mangan yang terjadi secara alami atau toksisitas pada manusia masih belum ada. Namun kekurangan mangan pada beberapa spesies hewan menunjukkan adanya kelainan yang muncul meliputi kegagalan pertumbuhan, kinerja reproduksi yang buruk, gangguan toleransi glukosa, dan sintesis jaringan ikat yang abnormal (Truswell dkk., 2002).

Pada Tabel 4 angka kecukupan gizi Indonesia, asupan mineral Mn yang dibutuhkan untuk laki-laki adalah pada kisaran 1,9-2,3 mg sedangkan untuk perempuan 1,6-1,8 mg. Berdasarkan data analisis kandungan Mn dalam biji kakao pada daerah perkebunan dapat menyumbang asupan mineral Mn sebesar 1,571 mg. Data analisis pada beberapa variasi produk coklat menunjukkan pada produk dengan komposisi 60% kakao ditemukan kandungan Mn sebesar 1,65 mg/100 g (Cinquanta, 2016). Berdasarkan data tersebut maka biji kakao yang berasal dari daerah perkebunan dapat menyuplai nutrisi sebagai produk pangan khususnya pada produk turunan

coklat dengan komposisi 60% kakao. Sedangkan untuk kandungan Mn pada daerah pesisir menunjukkan jumlah kandungan yang cukup besar dibandingkan unsur kelumit esensial lainnya yaitu 6,3 mg/100 gr, namun jumlah ini masih masuk dalam rentang jumlah Mn pada tanaman pangan yaitu 0,13 - 11,3 mg/100 g (Pendias, 2011).

Seng (Zn) adalah komponen penting dari sejumlah besar (> 300) enzim yang berperanan dalam sintesis dan degradasi karbohidrat, lipid, protein, dan asam nukleat serta dalam metabolisme zat gizi mikro lainnya. Seng menstabilkan struktur molekul komponen seluler dan membran, yang berperanan pada pemeliharaan sel dan organ (WHO, 2004). Seng bisa diserap oleh protein khusus dalam sel-sel usus yang disebut metallothionein. Seng terikat oleh metallothionein sampai dibutuhkan dalam darah (Blake, 2008). Seng hadir di semua jaringan dan cairan tubuh. Kandungan total seng dalam tubuh diperkirakan sekitar 2 g, dengan distribusi pada otot rangka sekitar 60% dari total isi tubuh dan massa tulang (WHO, 2004).

Pada Tabel 4 angka kecukupan gizi Indonesia, asupan mineral Zn yang dibutuhkan untuk laki-laki adalah pada kisaran 13-18 mg sedangkan untuk perempuan 10-16 mg. Berdasarkan data analisis kandungan Zn dalam biji kakao pada daerah perkebunan dan daerah pesisir masing-masing dapat menyumbang asupan mineral Zn sebesar 5,828 dan 5,910 mg. Data analisis pada beberapa variasi produk coklat menunjukkan pada produk dengan komposisi 90% kakao ditemukan kandungan Zn sebesar 3,52 mg/100 g (Cinquanta, 2016). Berdasarkan data tersebut maka biji

kakao yang berasal baik dari daerah perkebunan maupun daerah pesisir dapat menyuplai nutrisi sebagai produk pangan khususnya pada produk turunan coklat dengan komposisi 90% kakao.

Efek dari kekurangan mineral Zn yang telah dilaporkan adalah gangguan penyembuhan luka, rabun senja dan defisiensi imun. Namun gejala-gejala tersebut tidak selalu terjadi bersamaan. Di usia anak-anak, defisiensi seng diekspresikan sebagai berkurangnya nafsu makan, ketajaman rasa yang buruk dan pertumbuhan yang buruk (Truswell dkk., 2002).

Tembaga digunakan dalam enzim yang disebut sitokrom c oksidase sebagai penghasil energi mitokondria dalam sel. Sitokrom c oksidase membantu dalam produksi ATP, sumber utama energi dalam tubuh. (Blake, 2008). Konsentrasi tembaga cenderung bervariasi dan dapat berkontribusi besar terhadap asupan keseluruhan. Penyerapan ditingkatkan oleh nutrisi organik seperti asam amino khususnya, histidin. Sebaliknya, penyerapan dihambat oleh kelebihan kation divalen lain seperti seng dan besi (Truswell dkk., 2002).

Pada Tabel 4 angka kecukupan gizi Indonesia, asupan mineral Cu yang dibutuhkan baik untuk laki-laki maupun perempuan adalah pada kisaran 0,7-0,9 mg. Berdasarkan data analisis kandungan Cu dalam biji kakao pada daerah perkebunan dan daerah pesisir masing-masing dapat menyumbang asupan mineral Cu sebesar 3,009 dan 2,316 mg. Adapun asupan Cu yang masih dapat ditoleransi oleh tubuh terbagi pada beberapa

kategori yaitu anak-anak usia 4-8 tahun sebesar 3 mg/hari; 9-13 tahun sebesar 5mg/hari; 14-18 tahun sebesar 8 mg/hari; dan untuk dewasa pada usia 19 tahun ke atas (termasuk laktasi) sebesar 10mg/hari (Bhattacharya dkk., 2016).

Data analisis pada beberapa variasi produk coklat menunjukkan pada produk dengan komposisi 90% kakao ditemukan kandungan Cu sebesar 2,02 mg/100 g (Cinquanta, 2016). Berdasarkan data tersebut maka biji kakao yang berasal baik dari daerah perkebunan maupun daerah pesisir dapat menyuplai nutrisi sebagai produk pangan khususnya pada produk turunan coklat dengan komposisi 90% kakao. Efek kekurangan dari Cu relatif jarang. Adapun gejala yang umum apabila kekurangan Cu pada prinsipnya mirip dengan yang dijelaskan untuk seng (Truswell dkk., 2002).

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

A. Kesimpulan

1. Kandungan unsur kelumit esensial Fe, Mn, Ni, Zn, Cu yang terdapat dalam biji kakao pada daerah perkebunan masing-masing sebesar 2,022; 1,571; 1,478; 5,829; 3,009 mg/100 g.
2. Kandungan unsur kelumit esensial Fe, Mn, Ni, Zn, Cu yang terdapat dalam biji kakao pada daerah pesisir masing-masing sebesar 3,990; 6,330; 2,443; 5,918; 2,316 mg/100 g.
3. Biji kakao kaya akan mineral esensial dan memiliki potensi menjadi bahan baku produk pangan yang dapat menyumbang kebutuhan nutrisi tubuh.

B. Saran

1. Agar pada penelitian selanjutnya dapat dilakukan penelitian kandungan unsur kelumit esensial pada sentra perkebunan kakao di luar daerah Luwu Timur.
2. Agar pada penelitian selanjutnya masa sampling dapat dipilih bukan saat musim hujan untuk mempermudah penanganan sampel.

DAFTAR PUSTAKA

- Afoakwa, E. O, Kongor, J.E., Takrama, J.F., dan Budu A.S., 2013, Changes in acidification, sugars and mineral composition of cocoa pulp during fermentation of pulp pre-conditioned cocoa (*Theobroma cacao*) beans, *International Food Research Journal*, 20(3):1215-1222.
- Aikpokpodion, P.E., Lajide, L., Alyesanmi, A.F., 2013, Impacts of Cu-Based Fungicide on Copper Residue and Mineral Elements Distribution in Cocoa Beans and Pods, *World Journal of Agricultural Sciences*, 9 (1): 10-16.
- Arham, S., Asmin, L.O., Rosmini dan Hasriati, 2016, Analisis Tingkat Pencemaran Logam Berat Tanah Perkebunan Kakao Kolaka Timur, Lppm Institut Agama Islam Negeri (IAIN), *Skripsi*, Kendari.
- Arifin, Z., 2008, Beberapa Unsur Mineral Esensial Mikro Dalam Sistem Biologi dan Metode Analisisnya, *Jurnal Litbang Pertanian*, 27(3):99-105.
- Ariyanti, M., 2017, Karakteristik Mutu Biji Kakao (*Theobroma Cacao L*) Dengan Perlakuan Waktu Fermentasi Berdasar SNI 2323-2008, *Jurnal Industri Hasil Perkebunan*, 12:34-42.
- Arevalo, G.E., Cesar, O., Hernandez, A., Virupax, C.B., dan Zhenli, L.H., 2017, Heavy Metal Accumulation in Leaves and Beans of Cacao (*Theobroma cacao L.*) in Major Cacao Growing Regions in Peru, *Journal Of Science of the Total Environment*, 605(606): 792–800.
- Arya, A., Kumar, A., dan Jha, J., 2019, *Understanding Enzymes : An Introductory Text*, Drawing Pin Publishing, New Delhi, India.
- Avci, H., dan Deveci, T., 2013, Assessment Of Trace Element Concentrations In Soil And Plants From Cropland Irrigated With Wastewater, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 98:283–291.
- Badan Standarisasi Nasional (BSN), 2008. SNI 2323:2008, Badan Standarisasi Nasional, Jakarta.
- Bhattacharya, P.T., Misra, S.R., dan Husain, M., 2016, Nutritional Aspects of Essential Trace Elements in Oral Health and Disease: An Extensive Review, Hindawi Publishing Corporation Scientifica, 1-12.

- Bañuelos, G.S., dan Ajwa, H.A., 1999, Trace Elements in Soils and Plants: An Overview, *Journal of Environmental Science and Health*, 34(4): 951-974.
- Bertoldi, D., Barbero, A., Camin, F., Caligiani, A., dan Larcher R., 2016, Multielemental fingerprinting and geographic traceability of Theobroma cacao beans and cocoa products, *Journal Food Control*, 65:46-53.
- Boss, B.C., dan Fredeen J.K., 2004, *Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*, Perkin Elmer, USA.
- Cancela, C., Abreu, C.A., dan Paz, G.A., 2002, Total trace element contents in natural soils by two methods, *Journal Food Control*, 65:46-53.
- Cinquanta L., Cesare, C.D., Manoni, R., Piano, A., Roberti, P., dan Salvatori, G., 2016, Mineral essential elements for nutrition in different chocolate products, *International Journal of Food Sciences And Nutrition*, ISSN: 0963-7486.
- Colombo, C., Palumbo, G., Zheng, H., J., Pinton, R., And Cesco, S. 2013. Review On Iron Availability in Soil: Interaction of Fe Minerals, Plants, And Microbes. *J. Soils Sediment*.
- Desiana, C., 2013, Pengaruh Pupuk Organik Cair Urin Sapi Dan Limbah Tahu Terhadap Pertumbuhan Bibit Kakao, *Skripsi*, Fakultas Pertanian Universitas Lampung.
- Direktorat Jenderal Perkebunan, 1993, Pengolahan Kakao, Departemen Pertanian RI.
- Gelyaman, G.D., 2018, Faktor – Faktor yang Mempengaruhi Bioavailabilitas Besi bagi Tumbuhan, *Jurnal Saintek Lahan Kering*, 1: 17-19.
- Graham, R.D., dan Stangoulis, J.C.R., 2003, Trace Element Uptake and Distribution in Plants, *American Society for Nutritional Sciences*, Department of Plant Science, University of Adelaide, Waite Campus, South Australia.
- Grembecka, M., dan Szefer, P., 2012, Trace Differentiation of Confectionery Products Based on Mineral Composition, *Journal of Food Anal. Methods*, 5:250–259 .

- Guldas, M., 2008, Comparison Of Digestion Methods And Trace Elements Determination in Chocolates With Pistachio Using Atomic Absorption Spectrometry, *Journal of Food and Nutrition Research*, 2(47): 92-99.
- Gunawan, B., 2016, Biokimia Mn dalam Tanah, *Seminar Dosen Program Studi Agroteknologi Fakultas Pertanian*, Universitas Muhammadiyah Yogyakarta, Yogyakarta.
- Hafeez, B., Khanif, M., dan Saleem, M., 2013, Role of Zinc in Plant Nutrition- A Review, *American Journal of Experimental Agriculture*, 3(2): 374-391.
- Hanafiah, K.A., 2005. *Dasar-Dasar Ilmu Tanah*. Rajagrafindo Persada, Jakarta.
- Harasim, P., dan Filipek, T., 2015, Nickel in the environment- A Review, *Journal of Elementology*, 20(2): 525-534.
- Hicsonmez, U., Ozdemir, C., Ozdenmir, A., Cam, S., Erees, F.S., 2012, Major-Minor Element Analysis In Some Plant Seeds Consumed As Feed In Turkey , *Natural Science*, 4(5): 298-303.
- Hidayati, E.N., 2013, Perbandingan Metode Destruksi Pada Analisis Pb Dalam Rambut Dengan Aas, *Skripsi*, Fakultas Matematika Dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Semarang.
- Hou, X., dan Jones, T.B., 2000, *Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectrometry in Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester.
- Hseu, Z.Y., Chi Tsai, C., and Chen Z.S. 2004. Digestion Methods for Total Heavy Metals in Sediments and Soils. *Bioresource Tecology*. 95:53-59.
- Huang, P.T., Patel, M., Santagata, M.C., and Bobet, A. 2009. Classification of Organik Soils. FHWA/IN/JTRP-2008/2. School of Civil Engineering Purdue University. Amerika Serikat.
- Khusrizal, Basyaruddin, Mulyanto, B., Rauf, A., 2012, Karakteristik Mineralogi Tanah Pesisir Pantai Aceh Utara yang Terpengaruh Tsunami, *Bionatura-Jurnal Ilmu-ilmu Hayati dan Fisik*, 14(1) : 12-21, ISSN : 1411 – 0903.
- Kristianingrum, S., 2012, Kajian Berbagai Proses Destruksi Sampel Dan Efeknya, *Prosiding Seminar Nasional Penelitian, Pendidikan dan Penerapan MIPA*, Fakultas MIPA, Universitas Negeri Yogyakarta.

- Laine, M. D., Jnd, T., Eec, L., dan Ed, S., 2015, Evaluation of Levels of Minerals and Trace Elements of Cocoa (*Theobroma cacao*) in côte d'ivoire, *Academia Journal of Agricultural Research*, 3(11): 321-326.
- Ma'ruf, A., 2018, Karakteristik Lahan Pesisir dan Pengolahannya Untuk Pertanian, *Review*, Universitas Asahan, Sumatera Utara.
- Martono, B., 2014, Karakteristik Morfologi Dan Kegiatan Plasma Nutfah Tanaman Kakao, *Bunga Rampai: Inovasi Teknologi Bioindustri Kakao*.
- Maulidiyah, Halimatussadiyah, Susanti, F., Nurdin, M., Ansarrullah. 2014. Isolasi Pekpin Dari Kulit Buah Kakao (*Theobroma Cacao L.*) Dan Uji Daya Serapnya Terhadap Logam Tembaga dan Logam Seng. *Jurnal Agroteknos*. 4(2):113-119.
- Mc Cauley A., Jones C., Jacobsen J., 2011, *Nutrient Management Module*, College of Agriculture, Montana State University, Bozwan, America.
- Mielki, G.F., Novais, R.F., Ker, J.C., Vergutz, L., de Castro, G.F., 2015, Iron Availability in Tropical Soils and Iron Uptake by Plants, *Rev Bras Cienc Solo*, 40: 1-14.
- Mukhtar, R., Wahyudi, H., Hamonangan, E., Lahtiani, S., Santoso M., Lestiani, D.D., dan Kurniawati, S., 2013, Kandungan Logam Berat dalam Udara Ambien pada Beberapa Kota di Indonesia, *Jurnal Ecolab*, 7(2) : 49-108.
- Misnawi, 2008, Perubahan Fisiko-Kimia Selama Fermentasi Biji Kakao Dan Enzim Kunci Yang Berperan, *Review Penelitian Kopi dan Kakao*, 24(1): 47-64.
- Munarso, S.J., Miskiyah, dan Thamrin, M., 2016, Pengaruh Penanganan Pascapanen Terhadap Mutu dan Keamanan Pangan Biji Kakao, *Jurnal Industri Hasil Perkebunan*, 1(11) : 1-8.
- Okalebo, J.R., Gathua, K.W., dan Woomer, P.L., 2002, *Laboratory Methods Of Soil And Plant Analysis: A Working Manual*, Sarred, Africa.
- Paul, A.E., 2007, *Soil Microbiology, Ecology, and Biochemistry*, Academic Press, United States of America.
- Pendias, K.A., dan Pendias H., 2001, *Trace Elements in Soils and Plants*, CRC Press, New York, Washington D.C.
- Pendias, K.A. 2011. *Trace Elements in Soils and Plants*. CRC Press. London New York Washington. D.C.

- Pendias, K.A., dan Mukherjee, A.B., 2007, *Trace Elements from Soils to Human*, Springer Berlin Heidelberg, New York.
- Prabowo, R., dan Subantoro, R., 2018, Analisis Tanah Sebagai Indikator Tingkat Kesuburan Lahan Budidaya Pertanian Di Kota Semarang, *Jurnal Ilmiah Cendekia Eksakta*, ISSN 2528-5912.
- Pramuji, dan Bastaman, M., 2009, Teknik Analisis Mineral Tanah Untuk Menduga Cadangan Sumber Hara, *Buletin Teknik Pertanian*, 14(2): 80-82.
- Pramudji, 2002, Pengelolaan Kawasan Pesisir Dalam Upaya Pengembangan Wisata Bahari, *Oseana*, 27(1): 27-35, ISSN: 0216-1877.
- Pusat Data dan Sistem Informasi Pertanian, 2016, *Outlook Kakao Komoditas Pertanian Subsektor Perkebunan*, Kementerian Pertanian, ISSN: 1907-1507.
- Republik Indonesia, 2013, Peraturan Menteri Kesehatan Republik Indonesia Nomor 75 Tahun 2013, Sekretariat Negara. Jakarta.
- Safitri, I.A., 2018, Analisis Kandungan Logam Berat pada Hewan Karang di Cagar Alam Laut Kepulauan Krakatau, *Skripsi*, Fakultas Matematika Dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Semarang.
- Safuan, L.A., Kandari, A.M., dan Natsir, M., 2013, Evaluasi Kesesuaian Lahan Tanaman Kakao (*Theobroma cacao*.) Berdasarkan Analisis Data Iklim Menggunakan Informasi Geografi, *Jurnal Arroteknos*, 2(3): 80-85.
- Sager, M., 2012, Chocolate and Cocoa Products as A Source of Essential Elements in Nutrition, *Journal of Nutrition & Food Sciences*, 2(1): 1-10.
- Sahoo, S., dan Rout, G.R., 2015, Role of Iron in Plant Growth and Metabolism, *Journal of Agricultural Science*, 3: 1-24.
- Sunardi, dan Sarjono, Y. 2007, Penentuan Kandungan Unsur Makro Pada Lahan Pasir Pantai Samas Bantul Dengan Metode Analisis Aktivasi Neutron (AAN), *Prosiding PPI – PDIPTN*, Yogyakarta, 123-128, ISSN 0216 - 3128.
- Shanying He, Zhenli He, Yang, X., dan Baligar, V.C., 2012, Mechanisms of Nickel Uptake and Hyperaccumulation by Plants and Implications for Soil Remediation, *Advances in Agronomy*, 117: 117-165.

- Silva, R.C., dan Figueira A., 2004, Phylogenetic analysis of *Theobroma* (Sterculiaceae) based on Kunitz-like trypsin inhibitor sequences, *Journal of Plant Syst. Evol*, 250: 93–104.
- Singh, R., Singh, D.P., Narendra, K., Bhargava, S.K., dan Barman, S.C., 2010, Accumulation and Translocation of Heavy Metal in Soil and Plants From Fly Ash Contaminated Area, *Journal of Environmental Biology*, 31: 421-430.
- Simonne, E.H., Liu, G., Li, Y., 2011, *Nickel Nutrition in Plants*, Horticultural Sciences Department, University of Florida, Florida, USA.
- Siska, S., 2011, Pengaruh Metode Pengolahan Terhadap Kandungan Mineral Keong Ipong-Ipong (*Fasciolora salmo*), *Skripsi*, Fakultas Perikanan dan Ilmu Kelautan, IPB Bogor.
- Soenariyo, dan Situmorang,S., 2005 Budidaya dan Pengolahan Coklat, Balai penelitian Perkebunan Jember.
- Soetan, K.O., Olaiya C.O., Oyewole O.E., 2010, The importance of mineral elements for humans,domestic animals and plants: A review, *African Journal of Food Science*, 4(5): 200-222.
- Susanti, C.M., 2013, Pengaruh Jumlah Pelarut Etanol Dan Suhu Fraksinasi Terhadap Karakteristik Lemak Kakao Hasil Ekstraksi Non Alkalized Cocoa Powder, *Skripsi*, Fakultas Pertanian Universitas Lampung.
- Syakir, M., Karmawati, E., Mahmud, Z., Munarso, S.J., Ardana, I.K., dan Rubiyo , 2010, Budidaya dan Pasca Panen Kakao, Pusat Penelitian dan Pengembangan Perkebunan Bogor.
- Tait, S.F., dan Hurrell, R.F., 1996, Bioavailability of Minerals and Trace Elements, *Nutrition Research Reviews*, 9: 295-325.
- Truswell, A.S., dan Mann, J., 2002, *Essentials of Human Nutrition Second Edition*, Oxford University Press, New York.
- Utami, J., 2010, Pengaruh Konsentrasi Induser Dan Penambahan Kofaktor Enzim Terhadap Produksi Ekstrak Kasar Enzim Lipase Ekstraseluler Oleh *Pseudomonas aeruginosa*, *Skripsi*, Fakultas Matematika Dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Sumatera Utara.
- Vitola V., Ciprovica I.,2016, The Effect of Cocoa Beans Heavy and Trace Elements on Safety and Stability of Confectionery Products, *Rural Sustainability Research*, 35(330).

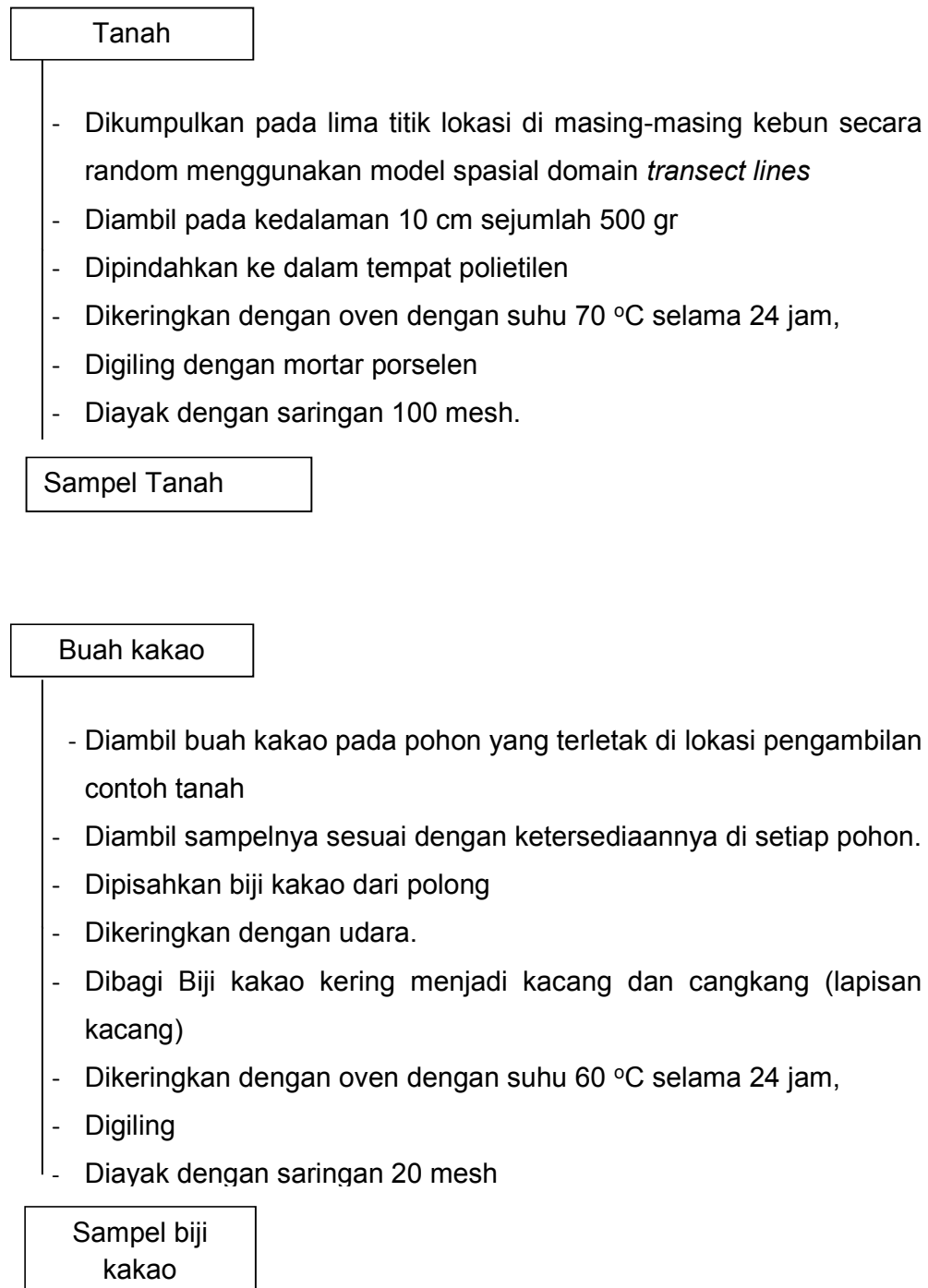
Wahyudi T., Pujiyanto, dan Misnawi, 2015. *Kakao : Sejarah, Botani, Proses Produksi, Pengolahan, dan Perdagangan*. Gadjah Mada University Press, Yogyakarta.

Warmada I. W., dan Titisari A.D., 2004. *Agromineralogi (Mineralogi untuk Ilmu Pertanian)*. Fakultas Teknik UGM, Yogyakarta.

WHO, 2004, *Vitamin and Mineral Requirements in Human Nutrition*, United Nations.

Yusriana dan Jaya, R., 2016, Karakteristik Mutu Spesifik Kakao Aceh: Fisik, Kimia dan Sensori, *Seminar Hasil Riset dan Standarisasi Industri, Aceh*.

Lampiran 1. Bagan Kerja

1. Pengambilan dan preparasi Sampel Tanah dan buah kakao (*Theobroma cacao* L)

Destruksi Biji Kakao

Sampel

- Ditimbang 10 g sampel kedalam cawan silica
- dipanaskan di atas api langsung dengan hati-hati sampai sampel mengarang (suhu pemanasan tidak boleh terlalu tinggi sehingga terjadi pemijaran
- dipindahkan kedalam tanur untuk pengabuan pada suhu 500 °C selama 2 jam
- Dikeluarkan cawan
- Didinginkan, kemudian
- Ditambahkan 1 ml sampai dengan 2 ml air bebas mineral dan 3 ml asam nitrat
- Dipanaskan diatas pengangas air dan setelah kering, panaskan di atas nyala api dengan hati-hati pada suhu rendah sehingga semua nitrat hilang.
- Dimasukkan kembali ke dalam tanur dengan suhu 525 °C selama 1 jam.
- Dinginkan dan larutkan abu yang diperoleh dengan 10 mL asam klorida sambil
- dipanaskan dan dipindahkan ke dalam labu takar 100 mL dengan air bebas mineral dan tetapkan volumenya.
- Ditentukan Kandungan trace element pada masing-masing sampel menggunakan ICP-OES

Perhitungan dan kesimpulan

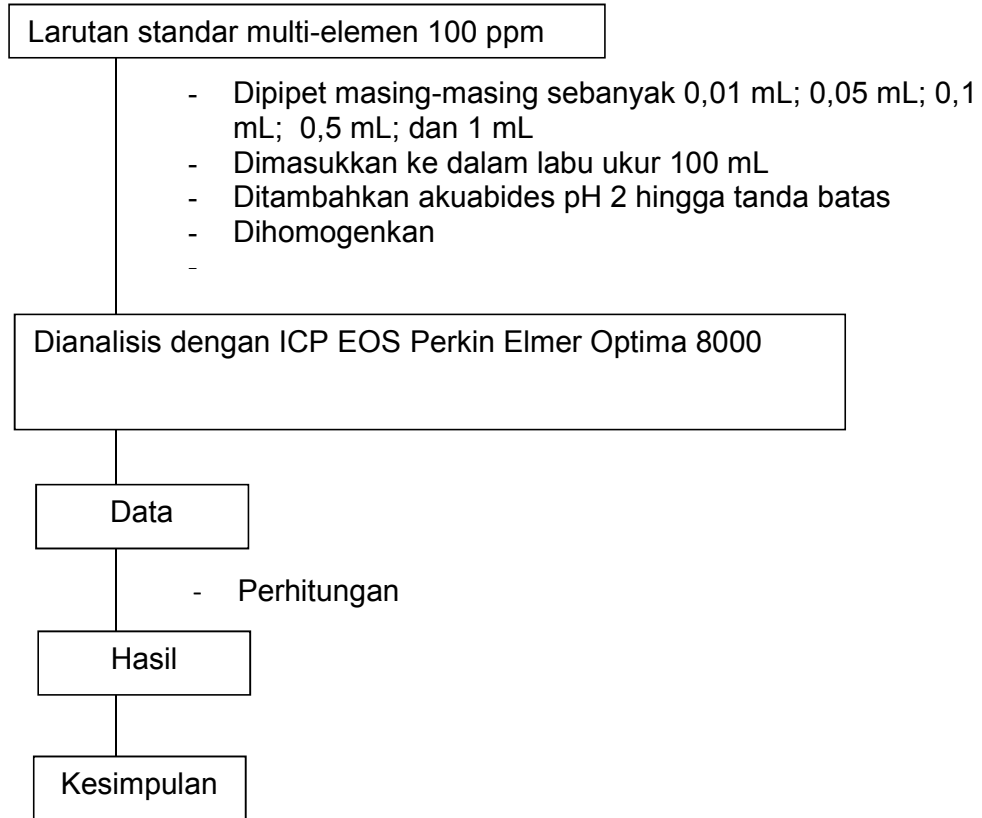
Destruksi Sampel Tanah

Sampel Tanah

- Ditimbang 4 g sampel dalam cawan porselen
- Dimasukkan dalam tanur pada 200 - 250 °C selama 30 menit, dan ditanur kembali selama 4 jam pada suhu 480 °C.
- Dikeluarkan cawan dan didinginkan.
- Ditambahkan 8 ml HNO₃ 5 M dan uapkan sampai kering pada penangas
- Didinginkan dan dipanaskan hingga 400 C selama 15 menit, selanjutnya
- Didinginkan dan dibasahi dengan 16 tetes air suling).
- Ditambahkan 8 ml HCl pekat dan sampel diuapkan sampai kering,
- Ditambahkan 20 ml HCl 2 M dan diaduk.
- Disaring dengan kertas saring Whatman No. 42, kemudian dipindahkan ke labu ukur 100 ml dengan menambahkan air suling.
- Ditentukan Kandungan trace element pada masing-masing sampel menggunakan Inductively Coupled Plasma

Hasil

2. Pembuatan Deret Standar Larutan



Catatan: dikerjakan blanko

Lampiran 2. Dokumentasi sampling

1. Lokasi daerah perkebunan



2. Lokasi daerah pesisir



Lampiran 3. Dokumentasi preparasi sampel

1. Sampel Kakao



Daerah Pesisir



Daerah Perkebunan

2. Sampel Tanah



Daerah Pesisir



Daerah Perkebunan

3. Destruksi Biji Kakao



4. Destruksi Sampel Tanah



Lampiran 4. Data Penimbangan

Tabel 1. Bobot penimbangan daerah perkebunan

Titik Lokasi	Sampel	Massa Sampel (gram)	Volume Sampel (mL)
1	Tanah	4,0003	100
	Biji Kakao	10,0007	100
2	Tanah	4,0005	100
	Biji Kakao	10,0009	100
3	Tanah	4,0002	100
	Biji Kakao	10,0005	100
4	Tanah	4,0008	100
	Biji Kakao	10,0004	100
5	Tanah	4,0009	100
	Biji Kakao	10,0004	100

Tabel 2. Bobot penimbangan daerah pesisir

Titik Lokasi	Sampel	Massa Sampel (gram)	Volume Sampel (mL)
1	Tanah	4,0001	100
	Biji Kakao	10,0003	100
2	Tanah	4,0006	100
	Biji Kakao	10,0002	100
3	Tanah	4,0003	100
	Biji Kakao	10,0005	100
4	Tanah	4,0004	100
	Biji Kakao	10,0006	100
5	Tanah	4,0002	100
	Biji Kakao	10,0006	100

Lampiran 5. Perhitungan

1. Pembuatan HNO₃ 5 M

$$M = \frac{\% \text{ HNO}_3 \times \text{BJ HNO}_3 \times 1000}{M_r \text{ HNO}_3}$$

$$M = \frac{65\% \times 1,39 \text{ g/mL} \times 1000 \text{ mL/L}}{63 \text{ g/mol}}$$

$$M = 14,34 \text{ M}$$

$$V_1 M_1 = V_2 M_2$$

$$V_1 = \frac{V_2 \times M_2}{M_1}$$

$$V_1 = \frac{100 \text{ mL} \times 6 \text{ M}}{14,34 \text{ M}}$$

$$V_1 = 41,84 \text{ mL}$$

2. Perhitungan Konsentrasi Unsur Kelumit Esensial

$$C = \frac{axV}{g}$$

Keterangan:

C = konsentrasi sebenarnya (mg/kg)

a = konsentrasi dari hasil analisis ICP (mg/L)

V = volume sampel (L)

g = massa sampel (kg)

a. Tanah

$$C = \frac{2,030 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \times 100 \text{ mL}}{4,0003 \text{ g}}$$

$$= 50,75 \text{ mg/kg}$$

$$= \frac{50,75 \text{ mg/kg}}{10}$$

$$= 5,075 \text{ mg/100 g}$$

b. Biji Kakao

$$C = \frac{1,253 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \times 100 \text{ mL}}{10,0007 \text{ g}}$$

$$= 12,529 \text{ mg/kg}$$

$$= \frac{12,529 \text{ mg/kg}}{10}$$

$$= 1,253 \text{ mg/100 g}$$

3. Perhitungan Faktor Translokasi

$$TF = \frac{\text{Konsentrasi logam di bagian tumbuhan}}{\text{Konsentrasi logam di tanah}}$$

$$TF = \frac{1,253 \text{ mg/100 g}}{5,057 \text{ mg/100 g}}$$

$$= 0,248$$

Lampiran 6. Data Analisis Kandungan Unsur Kelumit Esensial dalam Tanah dan Kakao

Tabel 3. Kandungan Unsur Kelumit Esensial dalam Tanah pada Daerah Perkebunan

Tanah (mg/100g)						
Mineral	1	2	3	4	5	rata-rata
Fe	1115,000	1118,250	1126,500	952,250	968,250	1056,050
Mn	59,225	68,625	36,975	50,500	51,425	53,350
Ni	23,513	22,208	20,648	23,968	20,668	22,201
Zn	9,555	8,730	7,460	8,850	8,440	8,607
Cu	5,075	4,643	2,243	4,363	2,758	3,816

Tabel 4. Kandungan Unsur Kelumit Esensial dalam Tanah pada Daerah Pesisir

Tanah (mg/100g)						
Mineral	1	2	3	4	5	rata-rata
Fe	874,25	624,250	953,500	762,000	730,000	788,800
Mn	21,545	21,630	18,523	23,985	22,613	21,659
Ni	12,2125	22,920	15,685	14,580	11,370	15,354
Zn	5,385	10,588	6,870	6,260	4,405	6,702
Cu	4,0725	2,243	4,350	6,158	4,903	4,345

Tabel 5. Kandungan Unsur Kelumit Esensial dalam Kakao pada Daerah Perkebunan

Kakao (mg/100g)						
Mineral	1	2	3	4	5	rata-rata
Fe	0,766	1,563	1,946	3,629	2,206	2,022
Mn	0,659	1,253	1,963	1,745	2,236	1,571
Ni	1,641	1,103	1,378	1,339	1,928	1,478
Zn	5,849	4,721	4,007	7,208	7,359	5,829
Cu	1,253	2,396	3,267	3,666	4,463	3,009

Tabel 6. Kandungan Unsur Kelumit Esensial dalam Kakao pada Daerah Pesisir

Kakao (mg/100g)						
Mineral	1	2	3	4	5	rata-rata
Fe	6,518	4,974	1,832	2,476	4,151	3,990
Mn	6,929	7,379	2,908	5,519	8,916	6,330
Ni	2,861	1,533	2,183	2,833	2,804	2,443
Zn	6,841	7,395	4,155	4,165	7,033	5,918
Cu	2,273	2,270	1,640	1,749	3,648	2,316

Lampiran 7. Data Nilai Faktor Translokasi Unsur Kelumit Esensial dari Tanah Tempat Tumbuh ke Biji Kakao

Tabel 7. Data Nilai Faktor Translokasi pada Daerah Perkebunan

Faktor Translokasi (TF)						
Mineral	1	2	3	4	5	rata-rata
Fe	0,001	0,001	0,002	0,004	0,002	0,002
Mn	0,011	0,018	0,053	0,035	0,043	0,029
Ni	0,070	0,050	0,067	0,056	0,093	0,067
Zn	0,612	0,541	0,537	0,814	0,872	0,677
Cu	0,247	0,516	1,457	0,840	1,618	0,788

Tabel 8. Data Nilai Faktor Translokasi pada Daerah Pesisir

Faktor Translokasi (TF)						
Mineral	1	2	3	4	5	rata-rata
Fe	0,007	0,008	0,002	0,003	0,006	0,005
Mn	0,322	0,341	0,157	0,230	0,394	0,292
Ni	0,234	0,067	0,139	0,194	0,247	0,159
Zn	1,270	0,698	0,605	0,665	1,597	0,883
Cu	0,558	1,012	0,377	0,284	0,744	0,533

Lampiran 8. Data nilai pH tanah pada daerah Perkebunan dan Pesisir

pH						
Lokasi	1	2	3	4	5	rata-rata
Perkebunan	6,5	6,4	6,5	6,5	6,4	6,5
Pesisir	6,2	6,2	5,9	5,9	6,0	6,0

Lampiran 9. Dokumentasi hasil analisis ICP-OES

SampleID	Analyte	Mean
Blanko	As 188,979	
	Cd 228,802	
	Co 228,616	
	Cu 327,393	
	Fe 238,204	
	Mn 257,610	
	Mo 202,031	
	Ni 231,604	
	Pb 220,353	
	Zn 206,200	
std 1	As 188,979	[0,01] mg/L
	Cd 228,802	[0,01] mg/L
	Co 228,616	[0,01] mg/L
	Cu 327,393	[0,01] mg/L
	Fe 238,204	[0,01] mg/L
	Mn 257,610	[0,01] mg/L
	Mo 202,031	[0,01] mg/L
	Ni 231,604	[0,01] mg/L
	Pb 220,353	[0,01] mg/L
	Zn 206,200	[0,01] mg/L
std 2	As 188,979	[0,05] mg/L
	Cd 228,802	[0,05] mg/L
	Co 228,616	[0,05] mg/L
	Cu 327,393	[0,05] mg/L
	Fe 238,204	[0,05] mg/L
	Mn 257,610	[0,05] mg/L
	Mo 202,031	[0,05] mg/L
	Ni 231,604	[0,05] mg/L
	Pb 220,353	[0,05] mg/L
	Zn 206,200	[0,05] mg/L

SampleID	Analyte	Mean
std 3	As 188,979	[0,1] mg/L
	Cd 228,802	[0,1] mg/L
	Co 228,616	[0,1] mg/L
	Cu 327,393	[0,1] mg/L
	Fe 238,204	[0,1] mg/L
	Mn 257,610	[0,1] mg/L
	Mo 202,031	[0,1] mg/L
	Ni 231,604	[0,1] mg/L
	Pb 220,353	[0,1] mg/L
	Zn 206,200	[0,1] mg/L
std 4	As 188,979	[0,5] mg/L
	Cd 228,802	[0,5] mg/L
	Co 228,616	[0,5] mg/L
	Cu 327,393	[0,5] mg/L
	Fe 238,204	[0,5] mg/L
	Mn 257,610	[0,5] mg/L
	Mo 202,031	[0,5] mg/L
	Ni 231,604	[0,5] mg/L
	Pb 220,353	[0,5] mg/L
	Zn 206,200	[0,5] mg/L
std 5	As 188,979	[1] mg/L
	Cd 228,802	[1] mg/L
	Co 228,616	[1] mg/L
	Cu 327,393	[1] mg/L
	Fe 238,204	[1] mg/L
	Mn 257,610	[1] mg/L
	Mo 202,031	[1] mg/L
	Ni 231,604	[1] mg/L
	Pb 220,353	[1] mg/L
	Zn 206,200	[1] mg/L

SampleID	Analyte	Mean
AK 1 KAKAO		
	As 188,979	0,000 mg/L
	Cd 228,802	-0,017 mg/L
	Co 228,616	-0,019 mg/L
	Cu 327,393	0,027 mg/L
	Fe 238,204	0,007 mg/L
	Mn 257,610	0,047 mg/L
	Mo 202,031	0,410 mg/L
	Ni 231,604	-0,052 mg/L
	Pb 220,353	-0,057 mg/L
	Zn 206,200	-0,411 mg/L
AK 2 KAKAO		
	As 188,979	0,000 mg/L
	Cd 228,802	0,041 mg/L
	Co 228,616	-0,007 mg/L
	Cu 327,393	1,253 mg/L
	Fe 238,204	0,766 mg/L
	Mn 257,610	0,659 mg/L
	Mo 202,031	-1,194 mg/L
	Ni 231,604	1,641 mg/L
	Pb 220,353	1,717 mg/L
	Zn 206,200	5,849 mg/L
AK 3 KAKAO		
	As 188,979	0,000 mg/L
	Cd 228,802	0,030 mg/L
	Co 228,616	0,004 mg/L
	Cu 327,393	2,396 mg/L
	Fe 238,204	1,563 mg/L
	Mn 257,610	1253 mg/L
	Mo 202,031	-1,844 mg/L
	Ni 231,604	1,103 mg/L
	Pb 220,353	1,858 mg/L
	Zn 206,200	4,721 mg/L

SampleID	Analyte	Mean
AK 4 KAKAO		
	As 188,979	0,000 mg/L
	Cd 228,802	0,039 mg/L
	Co 228,616	-0,004 mg/L
	Cu 327,393	3,267 mg/L
	Fe 238,204	1,946 mg/L
	Mn 257,610	1,963 mg/L
	Mo 202,031	-1,371 mg/L
	Ni 231,604	1,378 mg/L
	Pb 220,353	1,571 mg/L
	Zn 206,200	4,007 mg/L
AK 5 KAKAO		
	As 188,979	0,000 mg/L
	Cd 228,802	0,037 mg/L
	Co 228,616	-0,016 mg/L
	Cu 327,393	3,666 mg/L
	Fe 238,204	3,629 mg/L
	Mn 257,610	1,745 mg/L
	Mo 202,031	-2,360 mg/L
	Ni 231,604	1,339 mg/L
	Pb 220,353	1,396 mg/L
	Zn 206,200	7,208 mg/L
AK 6 KAKAO		
	As 188,979	0,000 mg/L
	Cd 228,802	0,065 mg/L
	Co 228,616	0,004 mg/L
	Cu 327,393	4,463 mg/L
	Fe 238,204	2,206 mg/L
	Mn 257,610	2236 mg/L
	Mo 202,031	-4,272 mg/L
	Ni 231,604	1,928 mg/L
	Pb 220,353	2,101 mg/L
	Zn 206,200	7,359 mg/L

SampleID	Analyte	Mean
AK 1 TANAH		
	As 188,979	0,000 mg/L
	Cd 228,802	-0,088 mg/L
	Co 228,616	0,623 mg/L
	Cu 327,393	0,146 mg/L
	Fe 238,204	-0,001 mg/L
	Mn 257,610	0,120 mg/L
	Mo 202,031	-9,371 mg/L
	Ni 231,604	4,265 mg/L
	Pb 220,353	1,984 mg/L
	Zn 206,200	2,477 mg/L
AK 2 TANAH		
	As 188,979	0,000 mg/L
	Cd 228,802	-0,008 mg/L
	Co 228,616	1,624 mg/L
	Cu 327,393	2,030 mg/L
	Fe 238,204	446,0 mg/L
	Mn 257,610	23,69 mg/L
	Mo 202,031	-16,83 mg/L
	Ni 231,604	9,405 mg/L
	Pb 220,353	3,282 mg/L
	Zn 206,200	3,822 mg/L
AK 3 TANAH		
	As 188,979	0,000 mg/L
	Cd 228,802	0,198 mg/L
	Co 228,616	1,582 mg/L
	Cu 327,393	1,857 mg/L
	Fe 238,204	447,3 mg/L
	Mn 257,610	27,45 mg/L
	Mo 202,031	-14,74 mg/L
	Ni 231,604	8,883 mg/L
	Pb 220,353	3,243 mg/L
	Zn 206,200	3,492 mg/L

SampleID	Analyte	Mean
PL 1 KAKAO		
	As 188,979	0,000 mg/L
	Cd 228,802	0,018 mg/L
	Co 228,616	0,150 mg/L
	Cu 327,393	2,480 mg/L
	Fe 238,204	120,1 mg/L
	Mn 257,610	8,904 mg/L
	Mo 202,031	0,434 mg/L
	Ni 231,604	4,601 mg/L
	Pb 220,353	1,765 mg/L
	Zn 206,200	6,944 mg/L
PL 2 KAKAO		
	As 188,979	0,000 mg/L
	Cd 228,802	-0,001 mg/L
	Co 228,616	0,039 mg/L
	Cu 327,393	2,273 mg/L
	Fe 238,204	6,518 mg/L
	Mn 257,610	6,929 mg/L
	Mo 202,031	-1,191 mg/L
	Ni 231,604	2,861 mg/L
	Pb 220,353	1,362 mg/L
	Zn 206,200	6,841 mg/L
PL 3 KAKAO		
	As 188,979	0,000 mg/L
	Cd 228,802	-0,011 mg/L
	Co 228,616	-0,003 mg/L
	Cu 327,393	2,270 mg/L
	Fe 238,204	4,974 mg/L
	Mn 257,610	7,379 mg/L
	Mo 202,031	0,657 mg/L
	Ni 231,604	1,533 mg/L
	Pb 220,353	0,782 mg/L
	Zn 206,200	7,395 mg/L

SampleID	Analyte	Mean
PL 4 KAKAO		
	As 188,979	0,000 mg/L
	Cd 228,802	0,008 mg/L
	Co 228,616	0,043 mg/L
	Cu 327,393	1,640 mg/L
	Fe 238,204	1,832 mg/L
	Mn 257,610	2,908 mg/L
	Mo 202,031	-2,409 mg/L
	Ni 231,604	2,183 mg/L
	Pb 220,353	1,252 mg/L
	Zn 206,200	4,155 mg/L
PL 5 KAKAO		
	As 188,979	0,000 mg/L
	Cd 228,802	0,001 mg/L
	Co 228,616	0,129 mg/L
	Cu 327,393	1,749 mg/L
	Fe 238,204	2,476 mg/L
	Mn 257,610	5,519 mg/L
	Mo 202,031	1,125 mg/L
	Ni 231,604	2,833 mg/L
	Pb 220,353	1,623 mg/L
	Zn 206,200	4,165 mg/L
PL 6 KAKAO		
	As 188,979	0,000 mg/L
	Cd 228,802	-0,002 mg/L
	Co 228,616	0,139 mg/L
	Cu 327,393	3,648 mg/L
	Fe 238,204	4,151 mg/L
	Mn 257,610	8,916 mg/L
	Mo 202,031	-0,017 mg/L
	Ni 231,604	2,804 mg/L
	Pb 220,353	1,652 mg/L
	Zn 206,200	7,033 mg/L

SampleID	Analyte	Mean
PL 1 TANAH		
	As 188,979	0,000 mg/L
	Cd 228,802	-0,129 mg/L
	Co 228,616	0,763 mg/L
	Cu 327,393	0,083 mg/L
	Fe 238,204	-0,001 mg/L
	Mn 257,610	0,355 mg/L
	Mo 202,031	-12,94 mg/L
	Ni 231,604	6,924 mg/L
	Pb 220,353	3,014 mg/L
	Zn 206,200	3,505 mg/L
PL 2 TANAH		
	As 188,979	0,000 mg/L
	Cd 228,802	0,169 mg/L
	Co 228,616	0,494 mg/L
	Cu 327,393	1,629 mg/L
	Fe 238,204	349,7 mg/L
	Mn 257,610	8,618 mg/L
	Mo 202,031	-6,832 mg/L
	Ni 231,604	4,885 mg/L
	Pb 220,353	2,121 mg/L
	Zn 206,200	2,154 mg/L
PL 3 TANAH		
	As 188,979	0,000 mg/L
	Cd 228,802	-0,083 mg/L
	Co 228,616	1,225 mg/L
	Cu 327,393	0,897 mg/L
	Fe 238,204	249,7 mg/L
	Mn 257,610	8,652 mg/L
	Mo 202,031	-10,91 mg/L
	Ni 231,604	9,168 mg/L
	Pb 220,353	3,797 mg/L
	Zn 206,200	4,235 mg/L

SampleID	Analyte	Mean
PL 4 TANAH		
	As 188,979	0,000 mg/L
	Cd 228,802	-0,100 mg/L
	Co 228,616	0,782 mg/L
	Cu 327,393	1,740 mg/L
	Fe 238,204	381,4 mg/L
	Mn 257,610	7,409 mg/L
	Mo 202,031	-7,289 mg/L
	Ni 231,604	6,274 mg/L
	Pb 220,353	2,445 mg/L
	Zn 206,200	2,748 mg/L
PL 5 TANAH		
	As 188,979	0,000 mg/L
	Cd 228,802	-0,034 mg/L
	Co 228,616	0,662 mg/L
	Cu 327,393	2,463 mg/L
	Fe 238,204	304,8 mg/L
	Mn 257,610	9,594 mg/L
	Mo 202,031	-6,548 mg/L
	Ni 231,604	5,832 mg/L
	Pb 220,353	2,345 mg/L
	Zn 206,200	2,504 mg/L
PL 6 TANAH		
	As 188,979	0,000 mg/L
	Cd 228,802	0,019 mg/L
	Co 228,616	0,484 mg/L
	Cu 327,393	1,961 mg/L
	Fe 238,204	292,0 mg/L
	Mn 257,610	9,045 mg/L
	Mo 202,031	-12,10 mg/L
	Ni 231,604	4,548 mg/L
	Pb 220,353	1,661 mg/L
	Zn 206,200	1,762 mg/L