

**KAJIAN PUSTAKA ANALISIS ADULTERAN MINYAK WIJEN DENGAN METODE
SPEKTROSKOPI FT-IR DIKOMBINASIKAN DENGAN KEMOMETRIK**

Laporan Tugas Akhir

**Ina Siti Maulina
11161087**



**Universitas Bhakti Kencana
Fakultas Farmasi
Program Strata I Farmasi
Bandung
2020**

LEMBAR PENGESAHAN

KAJIAN PUSTAKA ANALISIS ADULTERAN MINYAK WIJEN DENGAN METODE SPEKTROSKOPI FT-IR DIKOMBINASIKAN DENGAN KEMOMETRIK

Laporan Tugas Akhir

Diajukan untuk memenuhi syarat kelulusan Program Strata I Farmasi

Ina Siti Maulina
11161087

Bandung, Agustus 2020

Menyetujui,

Pembimbing Utama,



(Anne Yuliantini, M.Si.)

Pembimbing Serta,



(apt. Dr. Fauzan Zein Muttaqin, M.Si.)

ABSTRAK

KAJIAN PUSTAKA ANALISIS ADULTERAN MINYAK WIJEN DENGAN METODE SPEKTROSKOPI FT-IR DIKOMBINASIKAN DENGAN KEMOMETRIK

Oleh :

Ina Siti Maulina

11161087

Minyak wijen memiliki rasa yang khas serta memiliki stabilitas oksidatif yang tinggi. Kandungan senyawa tokoferol dan lignan bermanfaat sebagai antioksidan. Minyak wijen diperoleh dari biji wijen yang diekstraksi. Harga jual biji wijen tinggi sehingga tidak sedikit pemasok yang melakukan pemalsuan dengan menambahkan minyak nabati yang lebih rendah khasiatnya seperti minyak kedelai, minyak bunga matahari dan minyak kacang tanah ke dalam minyak wijen. Kajian pustaka yang dilakukan bertujuan untuk mengetahui terjadinya pemalsuan terhadap minyak wijen menggunakan metode FTIR yang dikombinasi dengan kemometrik. Pada kajian pustaka ini dilakukan penelusuran pustaka berupa jurnal ilmiah nasional dan internasional melalui *Science Direct* dan *Google Scholar* dengan kata kunci adulteran pada minyak wijen menggunakan metode FTIR yang dikombinasikan dengan kemometrik. Spektrum dari FTIR dianalisis dengan PCA supaya yang tumpang-tindih terbaca hingga didapat nilai PC1 dan PC2 masing-masing 99.98% dan 72.0%. Persentase PC yang didapat kemudian dibuat model regresi linier dengan PLS atau OC-PLS. Metode HCA digunakan untuk membentuk satu cluster baru dalam bentuk dendrogram. Untuk mengetahui persentase pemalsuan digunakan metode LDA dengan model diskriminan.

Kata kunci : Adulteran; FTIR; Kemometrik; Minyak Wijen

ABSTRACT

LITERATURE REVIEW WIJEN OIL ADULTERANT ANALYSIS WITH FT-IR SPECTROSCOPE METHOD COMBINED WITH CHEMOMETRY

By :

Ina Siti Maulina

11161087

Sesame oil has a distinctive taste and has high oxidative stability. The content of tocopherol compounds and lignans is useful as antioxidants. Sesame oil is obtained from extracted sesame seeds. The selling price of sesame seeds is high so there are many suppliers who cheat by adding vegetable oils that are less potent, such as soybean oil, sunflower oil and groundnut oil to sesame oil. The literature review was conducted to determine the occurrence of adulteration of sesame oil using the FTIR method combined with chemometrics. In this literature review, a literature search was carried out in the form of national and international scientific journals through Science Direct and Google Scholar with the keyword adulterant in sesame oil using the FTIR method combined with chemometrics. The FTIR spectrum was analyzed by PCA so that the overlapping was read until the PC1 and PC2 values were 99.98% and 72.0% respectively. The percentage of PCs obtained was then made a linear regression model with PLS or OC-PLS. The HCA method is used to form a new cluster in the form of a dendrogram. To find out the percentage of falsification used the LDA method with a discriminant model.

Keywords: adulterant, FTIR, chemometrics, sesame oil.

KATA PENGANTAR

Puji dan syukur penulis panjatkan kehadirat Allah SWT yang telah melimpahkan Rahmat dan Hidayah-Nya, sehingga penulis dapat menyelesaikan penulisan laporan tugas akhir yang berjudul “Kajian Pustaka Analisis Adulteran Minyak Wijen Dengan Metode Spektroskopi FT-IR Dikombinasikan Dengan Kemometrik”. Tidak lupa pula shalawat serta salam penulis panjatkan kepada Rasulullah Muhammad SAW, yang telah menuntun umatnya dari zaman jahiliah menuju zaman yang terang benderang, yang penuh dengan ilmu pengetahuan luar biasa saat ini.

Dengan ini penulis menyadari bahwa penulisan laporan tugas akhir ini tidak akan tersusun dengan baik tanpa adanya bantuan dari pihak-pihak yang terkait. Oleh karena itu, pada kesempatan ini tidak lupa juga penulis mengucapkan banyak terimakasih kepada semua pihak yang telah membantu penulis dalam penyusunan penulisan laporan tugas akhir ini.

Ucapan terimakasih yang sebesar-besarnya penulis ucapkan kepada:

1. Dr. Entris Sutrisno, MH.Kes., Apt selaku Rektor Universitas Bhakti Kencana Bandung.
2. Dr. Patonah, M.Si., Apt selaku dekan Fakultas Farmasi Universitas Bhakti Kencana Bandung.
3. Anne Yuliantini, M.Si. dan Dr. Fauzan Zein Muttaqin, M.Si., Apt selaku dosen pembimbing, yang memberikan banyak kesabaran, waktu dan ilmu dalam membimbing penulis agar skripsi ini tersusun dengan baik dan benar.
4. Segenap sivitas akademik Fakultas Farmasi, terutama seluruh dosen, terimakasih atas segenap ilmu dan bimbingannya.
5. Kedua orang tua tercinta yang selalu mendoakan, memberikan dukungan dan motivasi agar penulis dapat menyelesaikan penyusunan laporan tugas akhir, baik berupa moral maupun materil.
6. Seluruh rekan-rekan mahasiswa Fakultas Farmasi Universitas Bhakti Kencana Bandung angkatan 2016 yang selalu kompak dan memberikan dukungan serta semangat selama penyusunan laporan tugas akhir ini.
7. Semua pihak yang secara langsung maupun tidak langsung memberikan bantuan dan motivasi kepada penulis dalam menyelesaikan laporan tugas akhir.

Dalam penyusunan laporan tugas akhir ini, penulis menyadari bahwa masih banyak kekurangan dan kekeliruan dikarenakan keterbatasan kemampuan. Dengan kerendahan hati, segala kritik dan saran yang bersifat membangun, sangat penulis harapkan. Akhir kata, semoga laporan tugas akhir ini dapat bermanfaat bagi menulis khususnya dan bagi semua pembaca pada umumnya.

Bandung, Agustus 2020

Penulis

DAFTAR ISI

ABSTRAK	i
ABSTRACT	ii
KATA PENGANTAR	iii
DAFTAR ISI	v
DAFTAR TABEL	vi
DAFTAR GAMBAR	vii
DAFTAR LAMPIRAN	vii
DAFTAR SINGKATAN DAN LAMBANG	viii
BAB I. PENDAHULUAN	1
BAB II. TINJAUAN PUSTAKA	3
BAB III. METODOLOGI PENELITIAN	6
BAB IV. PROSEDUR PENELITIAN	7
BAB V. HASIL DAN PEMBAHASAN	8
BAB VI. SIMPULAN DAN SARAN	17
DAFTAR PUSTAKA	18

DAFTAR TABEL

Tabel 5.1. Metode spektroskopi FTIR yang digabungkan dengan metode kemometrik untuk analisis adulteran minyak wijen	8
.....	

DAFTAR GAMBAR

Gambar 5.1 Spektrum MIR dari minyak wijen dan minyak pemalsu pada wilayah MIR	10
Gambar 5.2 Plot Skor PC1/PC2	11
Gambar 5.3 Hubungan antara konsentrasi aktual dan prediksi pada minyak wijen yang diperoleh dari pemodelan PLS	12
Gambar 5.4 Dendogram dari data minyak nabati yang memperlihatkan dua kelompok	14
Gambar 5.5 Plot skor tiga dimensi dari PC1 vs PC2 vs PC3 minyak wijen dengan minyak pemalsu	15

DAFTAR SINGKATAN DAN LAMBANG

SINGKATAN	MAKNA
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy
FT-MIR	Mid-infrared Fourier transform spectroscopy
FT-NIR	Near-infrared Fourier transform spectroscopy
PCA	Principal components analysis
PLS	Partial least square
PLS-DA	Partial least squares discriminant analysis
OC-PLS	One-class partial least square
HCA	Hierarchical Cluster analysis
LDA	Linear discriminant analysis

BAB I. PENDAHULUAN

1.1. Latar belakang

Minyak wijen adalah minyak yang berasal dari biji wijen yang sering digunakan sebagai penambah rasa terutama di Cina dan negara Asia lainnya (Peng, D., et al., 2015). Kandungan senyawa dalam minyak wijen diantaranya asam lemak tak jenuh, tokoferol, pitosterol dan lignan (sesamolin, sesamin, dan sesamol) yang merupakan komponen dari bioaktif (Dossa, K., et al., 2018). Senyawa lignan dalam minyak wijen dapat berkhasiat sebagai antioksidan, antibakteri dan anti estrogenik (Kumar, C.M. & Singh, S.A. 2015). Dengan adanya senyawa tokoferol dan lignan menjadikan minyak wijen memiliki stabilitas oksidatif yang tinggi (Abou-Gharbia et al., 2000). Oleh karena itu minyak wijen dijual dengan harga yang lebih tinggi dari minyak nabati lainnya sehingga berpotensi terjadi pemalsuan.

Tindakan pemalsuan produk minyak wijen terjadi karena bahan utama berupa biji wijen domestik cenderung mahal sehingga biji wijen didapatkan dengan cara impor. Namun biji wijen impor ini memiliki tingkat pajak yang tinggi. Sehingga terjadilah pemalsuan dengan minyak nabati lainnya yang lebih murah seperti minyak kedelai, minyak lobak, minyak bunga matahari (Lee et al., 2001). Dampak dari pemalsuan ini dapat meningkatkan laba pemasok yang curang serta dapat menimbulkan masalah kesehatan yang serius (Johnson, R., 2014). Dengan demikian perlu dilakukan analisis untuk mendeteksi pemalsuan terhadap minyak wijen dan mengontrol kemurnian serta keaslian dari produk minyak wijen.

Beberapa teknik yang dapat digunakan untuk menganalisis pemalsuan dari minyak wijen diantaranya teknik spektroskopi seperti FTIR, NIR dan NMR, teknik kromatografi seperti kromatografi cair atau gas dan kromatografi cair kinerja tinggi. Teknik yang banyak dipilih adalah spektroskopi FTIR karena tidak memerlukan teknik destruktif, dapat digunakan untuk skrining cepat, serta pengerjaannya yang mudah (Georgouli, et al., 2017). FTIR digunakan untuk mendeteksi pola spektrum sidik jari sehingga dapat memberikan informasi yang lebih akurat dan realistis (Mok & Chau, 2006).

Berdasarkan latar belakang tersebut, maka kajian pustaka yang dilakukan diharapkan dapat memberikan informasi mengenai terjadinya pemalsuan terhadap minyak wijen menggunakan metode FTIR yang dikombinasi dengan kemometrik.

1.2 . Rumusan masalah

Metode kemometrik apa saja yang dapat dikombinasikan dengan FTIR untuk analisis adulteran?

1.3. Tujuan dan manfaat penelitian

Mengetahui metode kemometrik apa saja yang dapat dikombinasikan dengan FTIR untuk analisis adulteran.

1.4. Hipotesis penelitian

Diduga metode kemometrik yang dapat dikombinasikan dengan FTIR untuk analisis adulteran diantaranya PCA, PLS dan DA.

1.5. Tempat dan waktu Penelitian

Penelitian dilakukan di Laboratorium Fakultas Farmasi Universitas Bhakti Kencana pada bulan Februari hingga April 2020.

BAB II. TINJAUAN PUSTAKA

Spektroskopi infra-merah (FTIR) merupakan metode spektroskopi yang dilengkapi dengan transformasi fourier untuk mendeteksi serta menganalisa hasil spektrum yang didapatkan. Pada umumnya pola spektrum sidik jari dapat memberikan informasi yang lebih akurat dan realistis (Mok & Chau, 2006). Spektrum yang dihasilkan dari spektroskopi FT-IR ini menunjukkan banyaknya puncak absorpsi berupa pita pada panjang gelombang tertentu. Spektrum inframerah dari tiap senyawa memiliki perbedaan baik dalam jumlah puncaknya, intensitasnya atau bilangan gelombang dari tiap-tiap puncak.

Spektroskopi inframerah digunakan untuk mengkonfirmasi keberadaan gugus fungsional dalam suatu senyawa. Dalam tujuan interpretasi, Spektrum inframerah dibagi menjadi empat wilayah berbeda berdasarkan tujuan interpretasinya, yaitu: (Nnorom & Onuegbu, 2019)

- 1) 4000 - 2500 cm^{-1} : penyerapan ikatan tunggal ke hidrogen, misalnya CH, OH, NH
- 2) 2500 - 2000 cm^{-1} : penyerapan ikatan rangkap tiga, misalnya C \equiv C dan C \equiv N
- 3) 2000 - 1500 cm^{-1} : penyerapan ikatan rangkap, misalnya C=C, C=O
- 4) 1500 - 400 cm^{-1} : penyerapan karena deformasi ikatan lainnya, misalnya berputar, scissoring dan beberapa lentur.

Wilayah antara 1500 - 400 cm^{-1} adalah wilayah sidik jari karena unik untuk setiap senyawa. Wilayah ini membantu mengidentifikasi molekul tertentu karena tidak ada senyawa lain yang memiliki pola penyerapan yang sama. Wilayah kisaran menengah berada pada rentang 450-4000 cm^{-1} atau disebut FT-MIR. Sedangkan untuk wilayah jarak dekat berada pada rentang 4000-10000 cm^{-1} atau disebut FT-NIR.

Mid-infrared Fourier transform spectroscopy (FT-MIR) adalah teknik spektroskopi yang cepat karena tidak memerlukan persiapan sampel dan tidak memerlukan pelarut sehingga ramah lingkungan (Jing, et al., 2010). Pada dasarnya wilayah MIR berkaitan dengan transisi antara getaran dan rotasi ikatan molekul yang kemudian akan memberikan informasi profil kimia dalam jumlah yang lebih besar daripada NIR (Lohumi, et al., 2015).

Teknik spektroskopi *near-infrared* (NIR) hampir sama dengan FT-MIR yaitu teknik analisis sampel cepat bahkan hitungan detik, non-invasif dan non-destruktif bahkan memungkinkan untuk pengukuran melalui wadah sampel transparan secara

langsung. FT-NIR bekerja dengan mengukur nada dan kombinasi getaran mendasar atau disebut pita kombinasi getaran molekuler yang akan menghasilkan absorpsi yang lebih rendah dari FT-MIR. Akibatnya pita-pita NIR lebih luas dan kurang jelas karena intensitasnya lemah serta tumpang tindih. (Christensen, et al., 2008). Oleh karena itu diperlukan metode lain untuk analisis data, seperti metode kemometrik.

Kemometrik merupakan disiplin ilmu yang menggunakan alat statistik dan matematika untuk memperoleh informasi atau menafsirkan data dari eksperimen kimia. Teknik FTIR yang dikombinasikan dengan kemometrik merupakan pendekatan yang kuat karena kemometrik memiliki kemampuan dalam menghubungkan spektrum dan informasi dari suatu sampel. Sehingga dapat memudahkan analisa data yang dihasilkan oleh spektrum inframerah. (Lukman, et al., 2016).

Teknik kemometrik terdiri dari beberapa jenis, seperti analisis komponen utama (PCA), kalibrasi multivariat dari kuadrat parsial terkecil (PLS), analisis diskriminan (DA), Analisis Hierarchical Cluster (HCA) dan metode lainnya yang dapat digunakan untuk memecahkan masalah yang berkaitan dengan pemalsuan minyak wijen.

Principal components analysis (PCA) adalah teknik analisis multivariat yang bertujuan untuk mengurangi dimensi set data yang didasarkan pada varians. Sejumlah besar variabel asli yang saling berkorelasi akan diubah menjadi variabel tidak berkorelasi baru yang disebut komponen utama (PC) yang lebih rendah dengan variabilitas data maksimum (Peng, D., et al., 2015). Komponen utama berisi informasi fisikokimia pada sampel. Varians sistematis dalam spektrum menggambarkan komponen utama yang paling baik (Christensen, et al., 2008).

Partial least square (PLS) merupakan pendekatan regresi yang sering digunakan dalam kemometrik karena penerapan yang luas serta algoritma tersedia dalam berbagai jenis perangkat lunak. Tujuan dari PLS adalah untuk memperkirakan koefisien regresi dalam bentuk model linier dengan variabel-x yang berkorelasi (Gomez, et al., 2016). PLS dapat menyelesaikan respon dari spektral yang tumpang tindih. PLS dibagi menjadi beberapa jenis, seperti PLSR, PLS-DA dan OC-PLS.

Partial least squares regression (PLSR) digunakan untuk analisis kuantifikasi. Proses validasi silang dilakukan dalam validasi dengan subset sesuai dengan banyaknya yang dimasukkan kedalam matriks kalibrasi menggunakan metode *one-out-leave*. (Rizki, et al., 2016). Dalam evaluasi akurasi menggunakan akar kuadrat rata-rata kalibrasi (RMSEC), akar kuadrat rata-rata validasi silang (RSMECV), nilai R^2 , kemiringan dan nilai statistik *offset* (Arslan & Caglar, 2019).

Partial least squares discriminant analysis (PLS-DA) adalah pendekatan berbasis variabel laten yang digunakan untuk pengenalan pola spektrum yang didasarkan pada algoritma regresi PLS. Variabel laten digunakan untuk menetapkan batas kelas, sedangkan analisis diskriminan digunakan untuk mengklasifikasikan sampel (Jimenez, et al., 2017). Pemilihan jumlah variabel laten yang optimal dilakukan menggunakan kriteria dari kesalahan prediksi terendah dalam validasi silang dan prediksi optimal dari nilai y untuk sampel validasi eksternal yang tidak digunakan dalam kalibrasi. Parameter untuk mengoptimalkan adalah skor, beban dan residu yang dapat disusun menjadi residu. (Oussama, et al., 2012).

One-class partial least square (OC-PLS) adalah pendekatan berdasarkan algoritma dari PLS dengan menggunakan variabel respon berupa pengukuran kepadatan sampel berbasis jarak. OC-PLS digunakan untuk sampel dari kelompok tertentu, dimana variabel target Y terdiri dari elemen yang sama dengan satu. Wilayah kepercayaan pada OC-PLS ditentukan dengan menghitung nilai residu dan ACR dan dibandingkan dengan batas kepercayaan atas. Untuk meningkatkan prediksi dari OC-PLS maka jarak skor dengan nilai ambang batas ditentukan menurut statistik. (Pieszczyk, et al., 2018).

Analisis Hierarchical Cluster (HCA) merupakan metode yang digunakan untuk memprediksi kemungkinan dari sampel yang dimiliki oleh kelompok sebelumnya dengan membentuk tingkatan tertentu. Hasil dari analisis HCA disajikan dalam bentuk dendrogram. Dendrogram adalah representasi visual yang menunjukkan bagaimana suatu cluster terbentuk dan menentukan koefisien jarak dari langkah-langkah dalam HCA hingga terbentuk satu cluster. Analisis HCA dilakukan dengan menggunakan SPSS.17.0. Terdapat dua pendekatan yang digunakan dalam HCA yaitu aglomerasi (penggabungan) atau dengan divisif. Pada umumnya algoritma dalam HCA menggunakan pendekatan divisif. (de Magalhaes, et al., 2020).

Linear discriminant analysis (LDA) adalah metode linier yang digunakan untuk pengenalan pola pada batas optimal yang dikembangkan pada analisis diskriminan (DA). Pada umumnya LDA seperti PCA, namun untuk mencapai pemisahan yang maksimum LDA memilih arah ruang atau dimensi. Pada penggunaannya, LDA tidak memerlukan parameter untuk disesuaikan. Selain menggunakan dimensi, untuk mengklasifikasikan sampel yang belum diketahui maka analisis dengan LDA menggunakan jarak Euclidean. (Gomez, et al., 2016).