

5. ANALISIS MULTIVARIAT DALAM DETEKSI ADULTERAN PADA MADU

Analisis multivariat merupakan salah satu metode kalibrasi yang digunakan untuk menerjemahkan dan mengolah data-data spektra seperti spektrofotometer inframerah (Valand *et al.*, 2020). Nama lain dari teknik ini adalah analisis kemometri. Dasar dari analisis ini dilakukan dengan mengolah, menggabungkan, dan mengumpulkan data untuk mengetahui keaslian dari suatu bahan pangan selain menggunakan analisis bioinformatika (Danezis *et al.*, 2016). Analisis kemometrik didapatkan dari simulasi pendekatan kimia untuk menganalisis data secara multidimensional dengan statistik matematika. Ada beberapa keuntungan yang diperoleh bila menggunakan analisis multivariat yaitu mengurangi jumlah analisis, pengukuran cepat, hemat biaya, dan dapat mendeteksi bahan asli yang sudah dipalsukan. Oleh karena itu, teknik ini banyak dikembangkan dan dikombinasikan dengan teknik lain untuk menguji keaslian bahan pangan dan mengklasifikasikan berdasarkan komposisi kimianya (Efenberger-Szmechtyk *et al.*, 2018; Kamruzzaman *et al.*, 2015).

Ada beberapa teknik analisis multivariat yang digunakan dalam spektrofotometer inframerah seperti FTIR. Salah satunya adalah PLS dan PCA. Metode FTIR yang dikombinasikan dengan analisis kemometrik sudah banyak digunakan untuk mendeteksi adulteran pada madu seperti penelitian untuk membedakan madu asli dan palsu (Pita-Calvo *et al.*, 2017), dan mendeteksi madu yang dipalsukan dengan gula dan sirup (Se *et al.*, 2018). Deteksi adulteran pada madu menggunakan analisis multivariat dengan analisis FTIR dapat dilihat pada Tabel 6.

5.1 PLS (*Partial Least Square*)

Partial least squares (PLS) merupakan salah satu metode untuk memprediksikan data spektra berdasarkan analisis kuantitatif (Sivakesava & Irudayaraj, 2001).. Metode tersebut dapat dikembangkan untuk mendapatkan model yang sesuai berdasarkan

rentang spektra yang diinginkan. Terdapat banyak penelitian yang menggunakan metode *partial least squares* (PLS) untuk menganalisis adanya adulteran pada madu menggunakan FTIR (Başar & Özdemir, 2018; Hernández *et al.*, 2015; Rios-Corripio *et al.*, 2012; Riswahyuli *et al.*, 2020; Se *et al.*, 2018).

Berdasarkan penelitian dari Rios-Corripio *et al.* (2012) diketahui bahwa nilai regresi paling tinggi terdapat pada gula standar dan nilai SEC (*Standard Error of Calibration*) dan SEP (*Standard Error of Prediction*) paling tinggi terdapat pada sirup. Penelitian dari Riswahyuli *et al.* (2020) menunjukkan bahwa bahwa nilai regresi paling tinggi terdapat pada gula kelapa (kalibrasi) dan gula tebu (Prediksi) walaupun nilai SEC (*Standard Error of Calibration*) dan SEP (*Standard Error of Prediction*) paling tinggi terdapat pada gula tebu (SEP) dan gula aren (SEV).

Berdasarkan penelitian dari Se *et al.* (2018), diketahui bahwa nilai regresi paling tinggi terdapat pada fruktosa dan sirup jagung namun nilai SEC dan SEP paling tinggi terdapat pada D(-) glukosa dan D(+) sukrosa. Fruktosa dan sirup jagung memberikan nilai regresi paling tinggi di antara seluruh bahan adulteran. Golongan sirup sederhana (sukrosa, D- fruktosa, D- glukosa) memiliki nilai SEC terkecil sedangkan sirup jagung memiliki nilai paling besar.

Berdasarkan Tabel 6, dapat dilihat bahwa nilai regresi yang makin tinggi dan SEP dan SEC yang rendah menunjukkan bahwa model penelitian yang digunakan memiliki kemampuan prediksi yang baik dalam mengukur konsentrasi adulteran pada sampel madu (Se *et al.*, 2018). Sehingga dapat dikatakan bahwa air, oxytetracycline, sirup standar (glukosa, fruktosa, sukrosa), gula kelapa (kalibrasi) dan gula tebu (prediksi) memiliki prediksi standar yang terbilang bagus untuk diukur menggunakan analisis FTIR. Hal ini sesuai dengan pernyataan dari Duarte *et al.* (2002) di mana kalibrasi paling optimal untuk menentukan kandungan adulteran pada madu ditetapkan berdasarkan koefisien kuadrat paling tinggi (R^2) dan SEC paling rendah.

Namun sirup jagung pada penelitian Se *et al.* (2018) dan Başar & Özdemir (2018) memiliki nilai yang cenderung berbeda jauh. Hal ini disebabkan karena penelitian dari Başar & Özdemir (2018) menggunakan teknik pencampuran bertingkat sehingga hasilnya tidak sesuai dengan yang diharapkan karena sudah tercampur dengan adulteran yang lain. Selain itu, jagung merupakan tumbuh C4 yang sangat kompleks strukturnya dan lebih banyak menggunakan CO₂ saat malam hari melalui siklus calvin (Guler *et al.*, 2014).

5.2. GILS (*Genetic algorithm based inverse least squares*)

Genetic algorithm based inverse least squares (GILS) merupakan salah satu cara yang bisa digunakan untuk mendeteksi keaslian madu yang asli dan palsu dengan menggunakan metode FTIR (Başar & Özdemir, 2018). GILS merupakan metode yang digunakan untuk mengetahui keaslian suatu benda dengan memiliki satu rentang bilangan gelombang tertentu dari data spektra penuh dan berevolusi menggunakan general algoritma sesuai pemilihan bilangan gelombang (Uner *et al.*, 2009). Metode GILS pada madu yang dideteksi menggunakan FTIR sudah dilakukan melalui percobaan Başar & Özdemir (2018) dengan menggunakan perbandingan menggunakan PLS.

Berdasarkan penelitian dari Başar & Özdemir (2018) pada Tabel 6 , dapat diketahui bahwa metode GILS memiliki koefisien regresi yang lebih baik dan SEP dan SEC yang lebih rendah. Sehingga menurut Se *et al.* (2018), dapat dikatakan bahwa metode GILS lebih baik daripada PLS karena koefisien regresi lebih baik dan nilai SEC yang lebih rendah sehingga memiliki nilai prediksi yang lebih baik di bandingkan menggunakan PLS. Hal ini membuat metode GILS (*Genetic algorithm based inverse least squares*) bisa menjadi bahan pertimbangan dalam mendeteksi adulteran pada madu menggunakan alat FTIR.

5.3. PCR (*Principal Component Regression*)

PCR (*principal component regression*) merupakan salah satu metode yang digunakan dalam mendeteksi adulteran pada madu selain menggunakan Teknik PLS (Cengiz & Durak, 2019). PCR hanya menggunakan algoritma regresi dalam menganalisis suatu bahan termasuk adulteran atau bahan asli.

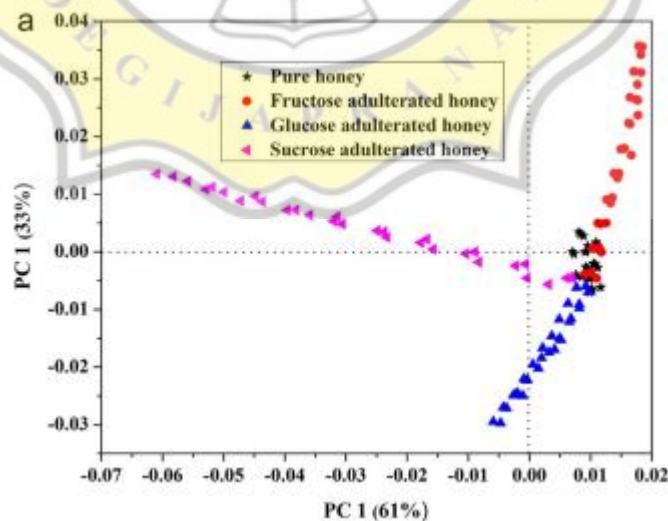
Berdasarkan Tabel 6, dapat diketahui bahwa nilai regresi sukrosa terhadap madu asli adalah 0,986 yang mengindikasikan bahwa terdapat korelasi yang kuat antara prediksi sukrosa dengan yang sebenarnya.

5.4 PCA (*Principal Component Analysis*)

Analisis komponen utama (PCA) pada spektrum FTIR digunakan untuk menentukan keaslian bahan pangan dengan pengelompokan menurut kluster-kluster tertentu yang bersifat sementara (Sivakesava & Irudayaraj, 2001). Metode PCA dilakukan dengan menciptakan kluster/titik pada masing-masing puncak yang dideteksi adanya gugus fungsi pada madu maupun adulteran dalam bilangan gelombang tertentu (Gok *et al.*, 2015). Metode analisis komponen utama (PCA) dapat digunakan untuk mendeteksi adanya adulteran pada madu menggunakan FTIR. Pada penelitian Rios-Corripio *et al.* (2012) yang menggunakan enam adulteran yang berbeda-beda saat deteksi adulteran pada madu menggunakan FTIR, diketahui bahwa sampel madu murni yang dideteksi dapat dilihat pada bagian tengah perpotongan antara tiga adulteran yang diuji (glukosa, fruktosa dan sukrosa). Ketiga adulteran berserta sampel madu tersebut membentuk susunan tetrahedral di mana gula murni berada di dalam tetrahedral sedangkan tiga adulteran lainnya berada di tepi tetrahedral menggunakan plot PCA 3 dimensi. Berdasarkan pengamatan tiga adulteran lainnya menggunakan sirup yang berbeda, diamati terdapat garis linier dan ada dua arah pemalsuan terutama karena pemalsuan dengan sirup gula *invert* dan sirup gula tebu yang garisnya saling tumpah tindih pada struktur dua dimensi. Setelah PCA dibuat menjadi bentuk tiga dimensi, adulteran yang

saling tumpang tindih dapat diamati dengan jelas tanpa adanya saling tumpang tindih seperti saat dibuat dengan dua dimensi.

Penelitian dari Se *et al.* (2018) pada gambar 6. mengamati perbedaan antara madu asli dengan yang palsu menggunakan metode PCA dikombinasikan dengan SIMCA (*Soft-independent Modeling Class Analogy*) dan terbukti dapat memberikan presentase kebenaran hingga 100 %. SIMCA merupakan metode klasifikasi yang diawasi dan ditetapkan dari sampel yang tidak diketahui dalam kelas yang berbeda pada kalibrasi data (Marini, 2013). Metode SIMCA bisa membantu PCA dalam mendiferensiasi adulteran yang memiliki konsentrasi rendah (2, 5, dan 8 %). Konsentrasi rendah pada adulteran menjadi kelas yang berbeda pada SIMCA karena susah dideteksi oleh PCA. Selain itu, terdapat penelitian yang menggunakan PCA sebagai analisis multivariat dalam mendeteksi adulteran pada madu (J. D. Kelly *et al.*, 2006; Riswahyuli *et al.*, 2020). Semua penelitian tersebut menunjukkan hasil yang sama di mana adulteran yang ada dapat dipisahkan dengan kluster madu asli. Sehingga, metode PCA merupakan salah satu metode yang bisa digunakan untuk mendeteksi adulteran pada madu pada FTIR.



Gambar 6. Hasil Analisis PCA dalam Deteksi Gula sebagai Adulteran pada Madu (Se *et al.*, 2018)

Tabel 6. Analisis Multivariat Kuantitatif Adulteran pada Madu Menggunakan FTIR

No	Adulteran	Analisis Multivariat	Kalibrasi		Prediksi		Sumber
			R ²	SEC	R ²	SEP	
1	Gula Bit	PLS	0.9846	2.26	0.9846	1.66	(Başar & Özdemir, 2018)
2	Sirup Jagung	PLS	0.9772	2.43	0.9772	2.55	(Başar & Özdemir, 2018)
3	Air	PLS	0.9959	1.47	0.9959	1.18	(Başar & Özdemir, 2018)
4	Gula Bit	GILS	0.9910	1.43	0.9910	1.54	(Başar & Özdemir, 2018)
5	Sirup Jagung	GILS	0.9976	0.98	0.9976	1.64	(Başar & Özdemir, 2018)
6	Air	GILS	0.9982	0.97	0.9982	0.9	(Başar & Özdemir, 2018)
7	Sukrosa	PCR	0.986	-	-	-	(Cengiz & Durak, 2019)
8	sukrosa, D- fruktosa, D- glukosa	PLS	> 0.999	0.377–0.583	> 0.999	1.550–3.150	(Rios-Corripio <i>et al.</i> , 2012)
9	sirup jagung, sirup- gula invert, sirup tebu	PLS	> 0.984	1.720–4.300	> 0.976	1.860–4.860	(Rios-Corripio <i>et al.</i> , 2012)
10	D(-)-fruktosa	PLS	0.999	0.708	0.999	0.645	(Se <i>et al.</i> , 2018)
11	D(+)-glukosa	PLS	0.997	1.087	0.998	0.83	(Se <i>et al.</i> , 2018)
12	D (+)-sukrosa	PLS	0.998	0.929	0.994	1.489	(Se <i>et al.</i> , 2018)
13	Sirup Jagung	PLS	0.999	0.686	0.999	0.659	(Se <i>et al.</i> , 2018)
14	Sirup Tebu tergranulasi	PLS	0.998	0.783	0.999	0.581	(Se <i>et al.</i> , 2018)
15	Gula aren	PLS	0.9988	0.185	0.9973	1.54	(Riswahyuli <i>et al.</i> , 2020)
16	Gula kelapa	PLS	0.9997	0.442	0.9977	0.940	(Riswahyuli <i>et al.</i> , 2020)
17	Gula tebu	PLS	0.9988	0.626	0.9993	0.666	(Riswahyuli <i>et al.</i> , 2020)

Berdasarkan Tabel 6, dapat diketahui bahwa metode analisis multivariat yang sering digunakan dalam deteksi adulteran pada madu yaitu *Partial Least Squares* (PLS). Metode analisis multivariat menggunakan PLS pada spektrofotometer FTIR dapat digunakan untuk memprediksi tingkat pemalsuan adulteran gula dalam sampel madu (Wang *et al.*, 2010). Pemilihan spektra FTIR sangat berpengaruh terhadap model prediksi PLS. Hal ini dikarenakan spektra yang akan dipilih akan merujuk pada gula yang ingin dideteksi dengan menggunakan sinar inframerah (Wang *et al.*, 2010). Masih terdapat metode analisis multivariat yang digunakan untuk deteksi adulteran pada madu seperti PCA (*Principal Component Analysis*). Metode ini digunakan untuk mengklasifikasikan sampel berdasarkan kelompok-kelompok tertentu menurut kesamaan (Rios-Corripio *et al.*, 2012).

