

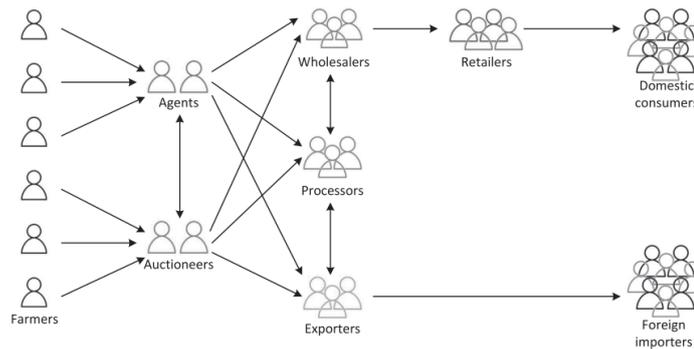
## 1. PENDAHULUAN

### 1.1. Latar Belakang

Rempah-rempah khususnya kunyit banyak digunakan sebagai penyedap makanan, olahan minuman, pengobatan, dan bahan campuran kosmetik. Penggunaan kunyit yang luas untuk berbagai keperluan, nilai jualnya menjadi tinggi, dan salah satu rempah yang banyak diekspor.

Sebagai komoditi yang bernilai tinggi, kunyit menjadi salah satu bahan yang sering dipalsukan dengan penambahan berbagai bahan. Beberapa senyawa yang umum ditemukan, ditambahkan dalam produk kunyit bubuk meliputi yang umumnya metanil yellow, *lead chromate*, *acid orange*, *yellow soapstone* (Sasikumar, 2019). Berdasarkan penelitian Dixit *et al.*, 2008 menunjukkan sampel kunyit bermerk tidak tercemar pewarna sintetik, akan tetapi ditemukan kandungan metanil yellow pada bubuk kunyit yang tidak bermerk (Dixit *et al.*, 2009). Selain itu (Jaiswal *et al.*, 2016) juga terdapat pemalsuan metanil yellow, sudan III, dan pewarna sintetik pada 10 dari 15 sampel kunyit yang berasal dari Prayag, India. Tidak hanya itu, terdapat juga studi mengenai 39 sampel kunyit komersial yang digunakan sebagai makanan, suplemen makanan, dan campuran kosmetik terjual di berbagai supermarket maupun toko ritel di Inggris, India, Belanda, Islandia, dan Greenland (Booker *et al.*, 2014). Terdapat pemalsuan kunyit yang mengandung pewarna sintetik yang bersifat karsinogenik (*The New Indian Express*, 2020). Supermarket di India juga ditemukan kunyit bubuk yang dipalsukan dengan tepung jagung dan beras (Isalkar, 2018). Banyaknya contoh kasus yang ditemukan di India disebabkan negara tersebut sebagai produsen, konsumen, serta eksportir kunyit terbesar di dunia (Dixit *et al.*, 2009; Dixit *et al.*, 2008).

Pemalsuan metanil yellow pada kunyit bubuk dilakukan secara langsung dengan mencampur dan terjadi pada rantai pasok yang tunjukkan oleh Gambar 1. Pada tahap-tahapan tersebut kemungkinan besar pemalsuan terjadi, baik pemalsuan yang disengaja dengan motif ekonomi. Pelaku yang dengan sengaja kemungkinan memasukkan pemalsu dalam jumlah sedikit pada *batch* tertentu hingga proses akhir dan peralatan dibersihkan (Rukundo *et al.*, 2020).



Gambar 1. Skema Rantai Pasok Kunyit bubuk

(Rukundo *et al.*, 2020)

Disana muncul perhatian untuk pemalsuan kunyit dengan senyawa timbal kuning, beracun dan karsinogenik kromat. Deteksi cepat dari timbal kromat berbahaya ini penting untuk melindungi konsumen (Erasmus *et al.*, 2021).

Beberapa alasan yang melatarbelakangi diperlukannya alat yang mampu mendeteksi pemalsu secara akurat karena metanil yellow tergolong murah, pewarna yang cukup stabil, memiliki kemiripan berupa warna dan tekstur, meningkatkan intensitas warna dan berat (Feng *et al.*, 2011). Penambahan hingga 50% tidak akan mengubah warna maupun aroma, sulit diamati secara visual karena membutuhkan pengujian secara subjektif dan pengalaman (Rukundo *et al.*, 2020), dan metanil yellow bersifat toksik jika dikonsumsi (Ghosh *et al.*, 2017). Alasan tersebut yang memicu orang yang tidak bertanggung jawab menambahkan metanil yellow ke kunyit bubuk. Badan pengatur dan pengolahan makanan harus mampu mendeteksi zat pemalsu dan menjaga keaslian kunyit bubuk agar dapat memenuhi persyaratan kualitas dan keamanan makanan untuk konsumen (Che Man *et al.*, 2005). Sehingga diperlukannya metode deteksi secara valid dalam mendeteksi pemalsuan pada kunyit bubuk.

Penelitian review ini berfokus pada mengevaluasi efektivitas berbagai metode analisis dalam mendeteksi pemalsuan metanil yellow pada kunyit bubuk ini penting dilakukan untuk mengetahui berapa persen kandungan metanil yellow yang dapat dideteksi oleh spektroskopi dan kromatografi dan mengetahui alat deteksi yang mampu mendeteksi adulteran secara akurat. Pemalsuan bubuk kunyit dengan



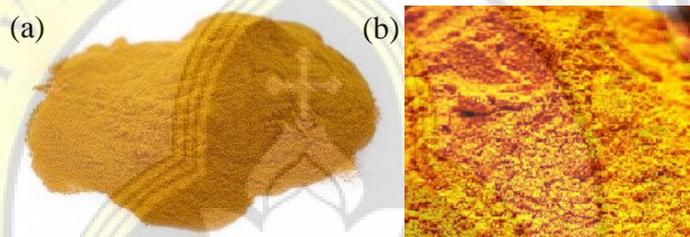
Kebutuhan kunyit meningkat seiring dengan meningkatnya permintaan masyarakat untuk berbagai keperluan. Negara India mampu menghasilkan 80% kunyit yang ada di dunia (Rajkumar, 2012), sehingga kasus pemalsuan produk kunyit di negara India banyak terjadi. Seiring tingginya permintaan kunyit, memicu orang yang tidak bertanggung jawab dengan sengaja memalsukan produk kunyit bubuk dengan menggunakan pewarna sintetik untuk memberi kesan warna yang lebih cerah dan menarik (Dhanya *et al.*, 2011).

Pengertian pemalsuan yaitu menambahkan zat ilegal baik sengaja maupun tidak sengaja pada makanan sebagai tiruan produk yang dipalsukan sehingga tidak sesuai dengan standar resmi yang telah ditetapkan (Manning & Soon, 2014). Pemalsuan disengaja mencakup memalsukan sebagian atau seluruh bahan inferior karena menyerupai sifat morfologis dengan menambahkan bahan kimia berbahaya. Sedangkan pemalsuan tidak sengaja karena tidak adanya metode evaluasi yang sesuai (Preethi *et al.*, 2014).

Faktor yang melatarbelakangi terjadinya pemalsuan pada rempah khususnya kunyit yaitu faktor finansial yang bertujuan mendapatkan keuntungan maksimal tanpa perlu mengeluarkan biaya yang tinggi. Selain itu, terdapat beberapa faktor lain yaitu mudahnya untuk mendapatkan bahan baku untuk memalsukan kunyit, kecenderungan konsumen membeli dengan harga murah, belum banyak teknologi yang mampu mendeteksi kunyit yang dipalsukan, kebijakan mengenai *food fraud* tidak sebanding dengan regulasi internasional dan belum adanya tindak lanjut hukum mengenai *food fraud* (Fitrawanti *et al.*, 2021). Walaupun beberapa alasan tersebut berakar dari faktor ekonomi tetapi secara tidak langsung berdampak pada citra perusahaan, semua pelaku dalam rantai pasok dan berbagai sektor, pemangku kepentingan lainnya (otoritas nasional dan asosiasi industri) terhadap masyarakat. Selain itu, dengan adanya pemalsuan akan sangat berdampak pada kesehatan konsumen (Yang *et al.*, 2019).

### 1.2.2. Pemalsuan Bubuk Kunyit dan Penggunaan Metanil Yellow sebagai Adulteran

Metanil yellow adalah zat pewarna azo beracun yang diklasifikasikan sebagai kategori CII oleh FAO/WHO Expert committee in Food Additives sehingga penggunaannya dilarang terutama pada bahan pangan. Metanil yellow memiliki ikatan dipol ionik permanen karena tersusun atas atom yang menyebabkan distribusi elektron yang tidak merata disekitar molekul (Zakerhamidi *et al.*, 2012). Adulteran berupa metanil yellow dipilih untuk dibahas pada review ini karena banyak ditemukan pada beberapa kasus pencemaran metanil yellow yang sangat umum digunakan sebagai pemalsu kunyit bubuk di berbagai negara (Purba *et al.*, 2015). Metanil yellow memiliki warna kuning dan bentuk bubuk yang mirip dengan kunyit bubuk (dapat dilihat pada Gambar 3).



Gambar 3. (a) Gambar Kunyit (b) Gambar metanil yellow

(<https://en.wikipedia.org/wiki/File:Kurkumina.jpg>; Ashok *et al.*, 2015)

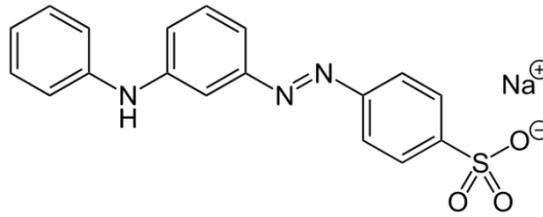
Menurut Wasuja (2021) metanil yellow tergolong pewarna kuning dan diproduksi dari asam metanilat dan difenilamin. Selain digunakan sebagai pewarna, penambahan metanil yellow untuk memberi penampakan kunyit menjadi bersih serta memiliki kualitas tinggi (Begum, 2008). Menurut Permenkes No. 1168/MenKes/Per/X/1999 (Mujianto *et al.*, 2013) penggunaan metanil yellow dilarang untuk makanan. Apabila mengonsumsi bahan pangan yang mengandung metanil yellow dalam jangka waktu panjang akan menyebabkan kerusakan otak, kerusakan sel epitel saluran pencernaan, gangguan pernafasan, kerusakan hati dan ginjal, muntah, kerusakan jantung (Ghosh *et al.*, 2017). Batas maksimum yang diperbolehkan oleh *Prevention Food Adulteration Act of India* yaitu dibawah 100 mg/kg sampel makanan (Dixit *et al.*, 2011). Berdasarkan penelitian yang dilakukan (Nagaraja & Desiraju, 1993) menunjukkan bahwa ambang batas kadar metanil

yellow yang dapat membahayakan kesehatan yaitu 0,3%. Pentingnya menentukan batasan maksimum penggunaan metanil yellow untuk memeriksa paparan warna berlebihan yang dapat menimbulkan masalah kesehatan.

*Organization for Standardization (ISO), American Spice Trade Association (ASTA), The Food Safety and Standards Authority India (FSSAI)* telah menerapkan regulasi kualitas rempah yang akan diekspor dan diimpor. Di Indonesia sudah ditetapkan regulasi yang mengatur tentang *food fraud* yaitu UU No. 18 tahun 2012 tentang Pangan, terutama pada pasal 71, pasal 89, dan pasal 90. Berdasarkan Peraturan Menteri Kesehatan No.239/Menkes/Per/V/85 dan Peraturan Menteri Kesehatan Nomor 033 tahun 2012 menetapkan metanil yellow sebagai zat pewarna yang dilarang digunakan pada produk pangan (Cahyadi, 2012). Berdasarkan *Investigation Testing Rationale and Results* yang dilakukan oleh *US Food and Drug Administration* pada 1 Oktober 2013 – 31 Desember 2015 menyatakan metanil yellow merupakan pewarna ilegal yang tidak boleh digunakan. Karakteristik dan sifat fisikokimia pada metanil yellow dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Karakteristik dan Sifat Fisikokimia Metanil Yellow

	Karakteristik dan Sifat Fisikokimia	Sumber
Rumus kimia	$C_{18}H_{14}N_3 NaO_3S$	
Nama IUPAC	<i>Sodium salt [m-(panilinophenyl) azo] benzene sulfonic</i>	Partha <i>et al.</i> , 2013
Berat molekul	375,38 g/ mol	
Struktur kimia	Terdapat 3 atom nitrogen (N=N dan –NH), Asam sulfat $SO_3^{2-}$ , dan tidak memiliki gugus fungsi C–H <sub>3</sub>	(Dhakal <i>et al.</i> , 2016)
Indeks warna	13,065	Feng <i>et al.</i> , 2011
Kelarutan	Larut dalam air, alkohol, benzene (sedikit), aseton (sangat sedikit)	Purba <i>et al.</i> , 2015)
Sifat	Stabil terhadap pemanasan, stabil pada berbagai rentang pH, dan warnanya tidak memudar apabila terpapar oksigen maupun cahaya, namun tidak larut dalam lemak atau minyak.	(Partha <i>et al.</i> , 2013)
Kegunaan	Semir sepatu, pernis, tekstil, tinta, dan digunakan di laboratorium untuk indikator asam-basa	(Garg <i>et al.</i> , 2019)



Gambar 4. Struktur kimia metanil yellow

(Sleiman *et al.*, 2007)

Menganalisis pemalsuan kunyit berbentuk bubuk sulit dilakukan karena zat pemalsu memiliki kemiripan dengan kunyit dari segi warna dan bentuk, penambahan metanil yellow tidak merubah warna dan saturasi kunyit bubuk tidak banyak berubah sehingga diperlukan metode khusus untuk mendeteksi (Dhakal *et al.*, 2016; Mandal *et al.*, 2021).

### 1.2.3. Metode Deteksi untuk Menganalisis Keberadaan Metanil Yellow pada Kunyit

Sejauh ini sudah banyak teknik yang telah dikembangkan untuk mendeteksi keberadaan pemalsu akibat meningkatnya kesadaran konsumen terhadap kualitas dan keamanan pangan, sehingga secara tidak langsung produsen dituntut untuk dapat menjaga kunyit bubuk yang berada di pasaran tidak mengandung metanil yellow (Wilhelmsen, 2004). Alat uji yang digunakan setiap pabrik atau produsen berbeda-beda tergantung pada proses dan evaluasi structural menggunakan metode fisik, analisis profil kimia, dan pendekatan bioteknologi (Smillie & Khan, 2010).

Cara menentukan apakah metode analisis yang digunakan untuk mendeteksi adulteran efektif atau tidak dapat digunakan beberapa parameter, yaitu ketelitian, akurasi, batas deteksi, batas kuantitas, dan rentang spektra (Wisudyaningsih, 2015). *Limit of detection* (LOD) adalah konsentrasi terendah yang mampu dideteksi pada tingkat kepercayaan yang telah diketahui (Skoog *et al.*, 2018). Pengertian *limit of quantification* (LOQ) yaitu konsentrasi minimal pada sampel yang mampu ditentukan secara presisi dan akurat. LOD dan LOQ digunakan untuk mencari nilai paling penting ketika mempertimbangkan validitas suatu metode deteksi (Saadati *et al.*, 2013). Menentukan batas deteksi dan batas kuantitasi dapat dihitung dengan persamaan sebagai berikut:

$$\text{LoD} = 3,3 \left( \frac{\sigma}{S} \right)$$

$$\text{LoQ} = 10 \left( \frac{\sigma}{S} \right) \text{ (Sahu et al., 2020)}$$

Keterangan:

$\sigma$  = standar deviasi dari respon

S = kemiringan kurva kalibrasi yang sesuai

Berdasarkan survei literatur yang telah dilakukan, terdapat banyak teknik untuk mendeteksi pemalsuan pada kunyit baik yang menggunakan satu alat maupun dengan mengkombinasikan dengan alat uji lainnya. Metode analitik untuk mendeteksi pemalsu yang ada pada kunyit bubuk menggunakan analisis kualitatif dan kuantitatif yaitu spektroskopi (*UV/Vis Spectrophotometry, Mass Spectrometry, FT-NIR, Near-Infrared, Fluorescence Spectroscopy*) dan *chromatography (Thin Layer Chromatography, High Performance Liquid Chromatography, High Performance Thin Layer Chromatography)*. Diperlukannya kebutuhan alat deteksi yang cepat, tidak merusak sampel, murah, dan bebas dari berbagai bahan pemalsu yang dapat digunakan untuk mendeteksi pemalsu pada produk pangan berupa rempah khususnya kunyit bubuk (Kar et al., 2018).

Macam-macam alat deteksi yang digunakan:

#### a. UV-Vis Spektrofotometer

Spektrofotometer UV-Vis dapat mengukur absorbansi suatu bahan melalui cahaya dengan panjang gelombang. Spektrofotometer jenis ini menggunakan metode yang dapat mengukur interaksi antara sinar UV dan cahaya tampak dengan senyawa kimia yang berbeda-beda (Power et al., 2019). Spektrofotometer UV-Vis mampu mendeteksi 50% kandungan metanil yellow pada larutan kunyit dengan panjang gelombang 442 nm dan pada kunyit murni dengan panjang gelombang 420 nm (Das et al., 2019).

Prinsip kerja dari UV-Vis dengan menembakkan sumber cahaya menuju sampel lalu cahaya yang ditembakkan akan direkam menggunakan detektor panjang gelombang yang akan dikonversikan menjadi grafik panjang gelombang. Grafik akan dimulai dari yang paling bawah lalu kemudian grafik perlahan-lahan naik

sampai puncaknya. Grafik sendiri menunjukkan panjang gelombang dalam nanometer (nm) di sumbu x dan absorbansi (A) pada sumbu y (tanpa satuan). Spektrofotometer UV-Vis biasanya diintegrasikan dengan *High-Performance Liquid Chromatography* (HPLC) serta detektor panjang gelombang (Rocha *et al.*, 2018). Pengukuran Spektrofotometer ini dilakukan secara kuantitatif dengan menggunakan hukum Lambert-Beer (Rohman, 2007). Pada hukum Lambert-Beer, dapat dilihat bahwa absorbansi cahaya (A) sebanding dengan panjang lintasan yang dilalui sampel (l), konsentrasi (C) dan absorptivitas molar ( $\epsilon$ ). Ketiga kriteria tersebut menjadi acuan karakteristik senyawa yang diteliti (Rocha *et al.*, 2018).

### ***b. Near Infrared Spectroscopy***

NIR Spektroskopi mampu mendeteksi secara kompleks mengenai perilaku getaran pada *range spectra* 730 hingga 2300 nm yang terletak antara *visible light* dan *infrared light* (Büning-Pfaue, 2003). Terdapat kombinasi ikatan molekul yang mencakup O-H, S-H, C-H, dan N-H (Cen & He, 2007; Tanaka *et al.*, 2008). Ikatan hidrogen tersebut memiliki frekuensi penyerapan yang kecil dari keadaan internal maupun eksternal dan stabilitas spectra lebih besar pada wilayah *near infrared*.

Tabel 2. Senyawa Organik dari *Near Infrared* Spektroskopi (Stuart, 2005)

<i>Wavelength</i> (nm)	Gugus yang Terdeteksi
2200 - 2450	Kombinasi renggangan C–H
2000 - 2200	Kombinasi renggangan N–H, kombinasi renggangan O–H
1650 - 1800	Nada pertama atas renggangan C–H
1400 - 1500	Nada pertama atas renggangan N–H, nada pertama atas renggangan O–H
1300 - 1420	Kombinasi renggangan C–H
1100 - 1125	Nada kedua atas renggangan C–H
950 - 1100	Nada pertama atas renggangan N–H, nada kedua atas renggangan O–H
850 - 950	Nada ketiga atas renggangan C–H
775 - 850	Nada ketiga atas renggangan N–H

Prinsip kerja NIR spektroskopi yaitu pengukuran dari pantulan cahaya dan transmisi dari sampel. Terjadi transfer energi menjadi energi mekanik yang berkaitan dengan adanya ikatan kimia pada molekul sehingga menghasilkan spektrum. NIR spektroskopi dengan panjang tertentu akan ditembakkan ke sampel,

lalu cahaya ditransmisikan pada sampel yang terkumpul oleh detektor sehingga menjadi spektrum (Patel, 2017).

### **c. Infrared Spectroscopy (IR)**

Radiasi *infrared* merupakan wilayah spektrum elektromagnetik antara terlihat (*visible*) dan panjang gelombang mikro (Cozzolino, 2011). Instrumen ini mengamati interaksi molekul pada panjang gelombang 0,75 – 1.000  $\mu\text{m}$  atau bilangan gelombang 13.000 – 10  $\text{cm}^{-1}$ .

Spektrofotometer IR digunakan untuk mengidentifikasi senyawa-senyawa organik murni maupun senyawa anorganik. Jika senyawa disinari inframerah, maka sebagian sinar akan diserap oleh senyawa, sementara yang lainnya dilanjutkan. Beberapa senyawa organik yang terdeteksi antara lain  $-\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}$ , dan lain-lain. Senyawa-senyawa organik yang dideteksi selanjutnya akan digunakan untuk menentukan struktur dari senyawa yang terdeteksi (Patty, 2016).

Prinsip kerjanya yaitu fotometri, sinar yang ditransmisi dari sampel akan difokuskan pada detektor. Intensitas sinar yang berubah membentuk gelombang interferens. Gelombang tersebut akan diubah menjadi sinyal oleh detektor, diperkuat, dan terakhir diubah menjadi bentuk sinyal digital (Stuart, 2005).

Grafik IR Spektroskopi menghubungkan banyaknya sinar yang terserap dengan panjang gelombang sinar berupa spektrum absorpsi. Spektra IR spektroskopi digunakan sebagai informasi untuk analisis kualitatif. Spektra absorpsi pada IR Spektroskopi dapat digunakan sebagai analisis kuantitatif dengan cara membandingkan tingginya sinar yang diserap panjang gelombang dan banyaknya jumlah molekul yang dapat menyerap radiasi (Gusnedi *et al.*, 2013). Nilai absorbansi bergantung pada zat yang diuji, semakin banyak kandungan metanil yellow yang diuji maka semakin banyak molekul yang terserap cahaya pada panjang gelombang tertentu. Sehingga dapat disimpulkan bahwa, semakin tinggi absorbansi maka konsentrasi metanil yellow yang terdeteksi semakin tinggi.

### **d. Electrical Impedance Spectroscopy (EIS)**

EIS merupakan teknik baru yang digunakan untuk mendeteksi pemalsuan pada makanan dan minuman terutama untuk analisis sifat bio dielektrik dari beberapa

sistem biologis. Prinsip EIS menggunakan sinyal listrik dari frekuensi variabel yang diterapkan pada sepasang elektroda logam yang direndam dalam larutan yang akan diuji. Sinyal input maupun sinyal yang dihasilkan akan diproses secara internal untuk menyediakan impedansi bersih yang bergantung pada frekuensi dari sistem. Bagian nyata dari impedansi memberikan resistansi sampel, sedangkan pada bagian imajiner terdiri dari reaktansi induktif. Spektrum yang dibutuhkan akan tercapai dengan mengukur impedansi yang bergantung pada kapasitansi, konduktansi, dan frekuensi. Parameter tersebut bergantung pada pengaturan eksperimental dan variasi komposisi sampel (Chakraborty *et al.*, 2018).

#### ***e. Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectroscopy***

FT-IR merupakan gabungan teknik *Fourier Transform* dalam matematika menggunakan bantuan komputer dan *infrared*. FT-IR memperoleh *spectrum infrared* dengan mengukur pola interferensi pada sampel dan membuat *fourier transform* pada interferogram (Su & Sun, 2018). FT-IR mengandalkan fitur yang mayoritas molekul mengikat cahaya di *infrared electromagnetic spectrum* (Bansal *et al.*, 2017).

Cara kerjanya yaitu sinar inframerah dilewatkan melalui spesimen, sebagian inframerah ditarik spesimen, dan bagian lainnya dilewatkan. Spektrum menghasilkan asimilasi dan transmisi molekuler yang berakhir pada deteksi pemalsu. FT-IR spektrum tunggal, zat pemalsu dideteksi karena berkaitan dengan wilayah inframerah dari spektrum elektromagnetik berupa cahaya dengan frekuensi lebih rendah daripada cahaya tampak dan panjang gelombang yang lebih panjang (Bunaciu *et al.*, 2011).

*Attenuated Total Reflectance (ATR)* merupakan teknik analitik yang digunakan untuk mempelajari macam-macam molekul yang berbeda pada kisaran kondisi yang berbeda. Keuntungan dari penggunaan ATR yaitu tidak merusak sampel, cepat, dan mudah digunakan (Glassford *et al.*, 2013).

Hasil FT-IR lebih akurat jika digabungkan dengan teknik analisis data kemometrik. Umumnya penggunaan FT-IR spektroskopi digabungkan dengan alat uji FT-Raman

untuk mendeteksi berbagai pemalsu dan kontaminan kimia pada produk makanan (Lohumi *et al.*, 2014).

**f. *Fourier Transform Mid Infrared (FT-MIR) Spectroscopy***

FT-MIR spektroskopi memiliki rentang spectrum 2,5 sampai 50  $\mu\text{m}$  (4000 sampai 500  $\text{cm}^{-1}$ ). Gugus fungsi yang sebagian besar muncul yaitu amida I (regangan C=O), amida II (regangan -CN dan pembengkokkan -NH), dan amida III (peregangan -CN, pembengkokkan -NH, dan pembengkokkan C-O) (Ganim *et al.*, 2008).

Prinsip kerjanya yaitu protein dipecah menggunakan cahaya dan elektrokimia (atau menggunakan *buffer*) sehingga mengarah ke spektrum yang terdapat pita positif dan negatif muncul sebagai variasi frekuensi atau intensitas yang disebabkan perubahan lingkungan dan perubahan kimia (Fonfría *et al.*, 2009).

**g. *Fourier Transform Raman (FT-Raman) Spectroscopy***

Spektrum Raman dihasilkan dari hamburan inelastis dari *incident photons* yang mengakibatkan perubahan polarisasi getaran molekuler. Alat uji ini memberi struktur dan informasi kimiawi pada sampel sehingga memungkinkan analisis kualitatif dan kuantifikasi senyawa (Haughey *et al.*, 2015). Kebanyakan FT-Raman menggunakan laser 1064 nm. Prinsip dasar deteksi FT-Raman Spektroskopi yaitu analisis kimia mengenai struktur molekul yang tidak mengakibatkan perubahan kimia dan fisik. Cara kerja FT-Raman berfokus pada resolusi dan cermin. Keakuratan panjang gelombang berdasarkan peningkatan jumlah periode gelombang. Semakin lama cermin bergerak maka akan membuat banyak siklus yang diamati dan semakin akurat (McCreery, 2001).

**h. *Raman Spectral Imaging Spectroscopy***

*Raman Spectral Imaging* merupakan metode gabungan antara spektroskopi dan *spectral imaging* yang secara efektif dapat menganalisis serta mengevaluasi komposisi dan struktur sampel dari bahan kimia (Chao *et al.*, 2018). *Hyperspectral imaging* merupakan gabungan dari teknik spektroskopi dan *imaging technique* untuk memperoleh spektrum berupa gambar sampel. Raman 1064 nm

menggunakan FT-Raman spektroskopi berbasis interferometer untuk mengukur spektral sampel yang memancarkan fluoresensi yang tinggi (Khan *et al.*, 2020).

Cara kerja instrumen ini yaitu sampel dimasukkan ke wadah berlapis nikel (volume: 25x25x1mm) dan permukaan diratakan dengan wadah. Kamera dipasang pada pemindai lab yang berfungsi memindai sampel. Data berupa gambar dari setiap sampel diperoleh dengan waktu 1 detik dan daya laser 80 mW (Chao *et al.*, 2018; Ma *et al.*, 2019).

#### **i. *Micellar Liquid Chromatography (MLC)***

*Micellar Liquid Chromatography* digunakan sebagai alternatif dari *Reversed Phase Liquid Chromatographic* (RPLC) dengan fase gerak berupa surfaktan (non-ionik atau ionik) di atas *Critical Micellar Concentration* (CMC). Modifikasi dari fase diam berupa jumlah surfaktan mendekati monomer yang konstan dan fase gerak diubah dengan adanya misel yang menyebabkan interaksi berupa steric, ionic, dan hidrofobik yang berimplikasi besar pada selektivitas dan retensi (Ruiz *et al.*, 2009). Prinsip kerjanya memisahkan berdasarkan RPLC dan perbedaan kepolaran menggunakan surfaktan dan larutan misel sebagai pembeda kepolaran dan fase gerak.

#### **j. *Ultra-High Performance Liquid Chromatography (UHPLC)***

UHPLC adalah modifikasi dari HPLC dengan tambahan kolom berukuran kecil dan pompa (Öncü-Kaya, 2017). Cara kerja UHPLC yaitu menggunakan fase diam (berukuran kurang dari 2  $\mu\text{m}$ ) agar sampel dapat dideteksi secara maksimal. Perbedaan UHPLC dan HPLC yaitu ukuran partikel yang digunakan lebih kecil sehingga kapasitas puncak dan kecepatan dapat meningkat, tekanan pompa lebih tinggi yaitu 1000 bar sehingga dapat menggunakan kolom dengan ukuran kecil dan *flow rate* 5 mL/ menit (Roge *et al.*, 2011 ; Annissa *et al.*, 2019).

#### **k. *High-Performance Thin Layer Chromatography (HPTLC)***

HPTLC merupakan alternatif bagi HPLC karena mampu mendeteksi sampel dalam waktu singkat dan mencegah terjadinya kontaminasi silang selama pendeteksian

(Geissler *et al.*, 2017). Tahap deteksi HPTLC yaitu aplikasi sampel, pengembangan kromatogram, derivatisasi, dan deteksi. Tahap pertama diawali dengan menetapkan pita untuk mengekstrak sampel. Pengembangan kromatografi secara otomatis menggunakan AMD2 dan ADC2 sehingga tidak memerlukan bantuan manusia. Tahap derivatisasi memungkinkan zat tanpa fluorofor atau kromotor divisualisasikan dengan baik. Tahap deteksi menggunakan bantuan kamera digital dan kromatogram kemudian dianalisis menggunakan TLC visualizer.

#### **1.2.4. Analisis Kesenjangan untuk Kajian Literatur**

Dari review yang sudah dipublikasikan dalam kurun waktu 10 tahun terakhir, terdapat empat jurnal review yang membahas mengenai pemalsuan kunyit bubuk dengan metanil yellow (dapat dilihat pada Tabel 2). Beberapa jurnal review yang telah dipublikasikan hanya membahas jenis pemalsu yang mengkontaminasi kunyit, metode analitik untuk mendeteksi kandungan kurkuminoid, alat uji spektroskopi yang mampu mendeteksi berbagai pemalsuan pada rempah, menentukan keaslian dan keterlacakan rempah-rempah.

Beberapa review sebelumnya masih kurang detail membahas mengenai metode apa saja yang dapat mendeteksi keberadaan pencemar, kurang spesifik membahas mengenai pemalsu khususnya metanil yellow, dan seberapa efisien metode analitik tersebut (dapat dilihat pada Tabel 2). Oleh karena itu, penelitian ini akan difokuskan pada mencari dan menentukan metode deteksi yang dianggap paling valid dalam mendeteksi metanil yellow pada kunyit bubuk.

### **1.3. Tujuan Penelitian**

Tujuan dari penelitian ini yaitu mengevaluasi metode analisis yang paling efektif untuk mendeteksi keberadaan metanil yellow pada kunyit bubuk.

Tabel 3. Publikasi Review Sebelumnya Terkait Pemalsuan Kunyit

No	Judul Artikel	Penulis, Tahun	Aspek-aspek yang direview	Kesimpulan
1	<i>A Critical Review of Analytical Methods for Determination of Curcuminoids in Turmeric</i>	(Kotra, Satyabanta, & Goswami, 2019)	Mengulas berbagai metode analitik seperti spektrofotometri, kromatografi, <i>capillary electrophoresis</i> , dan teknik biosensor untuk memantau kandungan kurkuminoid pada kunyit	Pemisahan kurkumin dengan metode TLC memungkinkan identifikasi tingkat rendah pada kurkuminoid tanpa adanya gangguan dari senyawa lain. Metode spectrofluorimetry dan electrochemical tidak mampu memberikan komposisi relatif pada masing-masing kurkuminoid.
2	<i>Advances in Adulteration and Authenticity Testing of Turmeric (Curcuma longa L.)</i>	(Sasikumar, 2019)	Berbagai jenis <i>adulterant</i> yang dapat mencemari kunyit utuh maupun kunyit bubuk yang dapat dideteksi menggunakan $^1\text{H}$ NMR Spectroscopy-metabolomics, FT-Raman, FT-IR, HPLC-MS, AAS, PCR	Metode yang sesuai untuk mendeteksi <i>adulterant</i> sintesis dan kunyit bekas adalah berbasis DNA untuk mendeteksi bahan pencemar biologis (kecuali <i>spent turmeric</i> ) dalam komoditas tersebut.
3	<i>Application of Infrared Spectroscopy Techniques for The Assessment of Quality And Safety In Spices: A Review</i>	(Kaavya et al., 2020)	Penerapan teknik spektroskopi dalam mendeteksi pemalsuan, penilaian kualitas rempah, dan mendeteksi pemalsuan secara efisien	<i>Vibrational Spectroscopy</i> paling sesuai digunakan sebagai alternatif analisis karena tidak membutuhkan biaya yang mahal dan waktu yang lebih singkat. Selain itu, analisis menggunakan inframerah mampu mengukur semua yang berkaitan dengan karakteristik sampel.
4	<i>Nontargeted Analytical Methods as a Powerful Tool for The Authentication of Spices and Herbs: A Review</i>	(Oliveira, Cruz-Tirado, & Barbin, 2019)	Membandingkan beberapa alat uji untuk mendeteksi otentikasi rempah yang meliputi penentuan asal dan identifikasi bahan pemalsu.	Spektroskopi lebih efisien dalam menganalisis keaslian rempah meskipun dari hasil evaluasi harus diperluas ke varietas lainnya. Selain itu, NMR juga efisien untuk mendeteksi keaslian rempah dengan melakukan pengelompokkan berdasarkan asalnya dan perbedaan pada profil metabolisme.