

### 3. HASIL DATA REVIEW

#### 3.1. Deteksi Pemalsuan Kunyit Bubuk Menggunakan Metanil Yellow

Jenis instrumen yang telah dikumpulkan dari banyak paper ada dua jenis yaitu spektroskopi dan kromatografi. Jenis-jenis spektroskopi antara lain NIR, UV-vis, EIS, Raman *Spectral Imaging*, FTIR, dan FT-Raman. Sedangkan untuk jenis kromatografi yaitu MLC, UHPLC, dan HPTLC. Dari 15 paper yang telah dikumpulkan sebanyak 27% menggunakan NIR spektroskopi, 20% menggunakan FT-Raman spektroskopi dan FT-IR spektroskopi, 13% menggunakan UV vis spektroskopi. Metode deteksi spektroskopi yang paling banyak digunakan berturut-turut yaitu NIR spektroskopi dan UV-vis, dan gabungan FTIR dan FT-Raman spektroskopi.

Persentase konsentrasi metanil yellow yang ditambahkan pada sampel dibuat bervariasi dengan tujuan untuk mengetahui kemampuan instrumen mendeteksi konsentrasi metanil yellow baik konsentrasi paling tinggi hingga paling rendah.

Dari 15 jurnal penelitian eksperimen spektroskopi dan kromatografi yang telah dikumpulkan, terdapat konsentrasi metanil yellow terendah yang mampu dideteksi oleh instrumen spektroskopi dan kromatografi yaitu 1 % dan  $5 \times 10^{-6}$  %. *Limit of detection* dan *limit of quantification* terendah yang dapat dideteksi spektroskopi yaitu  $4,8 \times 10^{-3}$  % dan  $1,47 \times 10^{-2}$  %. Sedangkan *limit of detection* dan *limit of quantification* terendah yang dapat dideteksi spektroskopi yaitu  $1 \times 10^{-6}$  % dan  $5 \times 10^{-6}$  %.

Tabel 4. Kandungan Metanil Yellow yang Ditambahkan pada Kunyit Bubuk

No	Konsentrasi MY yang ditambahkan pada sampel (%)	Metode deteksi	Konsentrasi MY			Referensi
			Terendah yang bisa Terdeteksi (%)	LOD (%)	LOQ (%)	
1	2, 5, 10	NIR Spektroskopi	2	2	N/A	Ranjan <i>et al.</i> , 2021
2	0,0-30	NIR Spektroskopi	1,1	N/A	1,1	Rukundo <i>et al.</i> , 2020
3	0,2 – 30	NIR Spektroskopi	1,1	0,33	1,1	Rukundo <i>et al.</i> , 2020
4	1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25	NIR Spektroskopi	1	0,315	1	Kar <i>et al.</i> , 2017
5	0, 5, 10, 20, 30, 40, 50	EI Spektroskopi	5	N/A	N/A	Das <i>et al.</i> , 2019
6	0, 5, 10, 20, 30, 40, 50	FT-MIR	5	N/A	N/A	Das <i>et al.</i> , 2019
7	0,01; 0; 1; 5; 10; 15; 20; 25	FT-Raman & FT-IR Spektroskopi	1	N/A	N/A	Dhakal <i>et al.</i> , 2016
8	0,01, 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30	FT-Raman & FT-IR Spektroskopi	5 (FTIR) dan 1 (FT-Raman)	N/A	N/A	Dhakal <i>et al.</i> , 2016
9	1, 5, 10, 15, 20, 25	FTIR-ATR Spektroskopi	5	N/A	N/A	Khodabakhshian <i>et al.</i> , 2021
10	0, 5, 10, 20, 30, 40, 50	UV-Vis Spektroskopi	5	N/A	N/A	Das <i>et al.</i> , 2019
11	0,4; 0,6; 0,8	UV-Vis Spektroskopi	0,4	$4,8 \times 10^{-3}$	$1,47 \times 10^{-2}$	Partha <i>et al.</i> , 2013
12	1, 3, 5, 7, 10	FT-Raman, Raman Spektral Imaging Spektroskopi	1	N/A	N/A	Chao <i>et al.</i> , 2018
13	$5 \times 10^{-7}$ , $1 \times 10^{-6}$ , $25 \times 10^{-7}$ , $5 \times 10^{-6}$ , $1 \times 10^{-5}$ , $25 \times 10^{-6}$ , $5 \times 10^{-5}$	MLC	$5 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-6}$	$5 \times 10^{-6}$	Ashok, <i>et al.</i> , 2015
14	$6 \times 10^{-4}$ , $7 \times 10^{-4}$ , $8 \times 10^{-4}$	UHPLC	$6 \times 10^{-4}$	N/A	$1,3 \times 10^{-5}$	Rao <i>et al.</i> , 2021
15	0,5; 1; 1,5	HPTLC	1,5	1,91	3,59	Dixit <i>et al.</i> , 2008

**Keterangan:**

N/A : *not available*

MY : *Metanil Yellow*

EIS : *Electrical Impedance Spectroscopy*

FT-IR : *Fourier Transform Infrared*

FT-Raman : *Fourier Transform Raman*

FT-MIR : *Fourier Transform Mid Infrared*

HPTLC : *High-Performance Thin-Layer Chromatography*

MLC : *Micellar Liquid Chromatography*

NIR : *Near Infrared*

UHPLC : *Ultra-High Performance Liquid Chromatography*

UV-Vis : *Ultraviolet visible*



### 3.2. Metode Analisis Pemalsuan Metanil Yellow pada Kunyit Bubuk Menggunakan Spektroskopi

Sebelum mendeteksi sampel perlu dilakukan preparasi pada sampel terlebih dahulu. Tujuan dari preparasi sampel untuk meminimalisir terdapatnya pengotor yang terdapat pada berbagai sampel. Sampel berupa kunyit digiling halus sehingga membentuk bubuk dan metanil yellow (dengan kemurnian 70% dan 98%) dicampur menggunakan vortex selama 3 menit. Kemudian ada beberapa sampel yang diberi pelarut dan tidak menggunakan pelarut. Sebagian besar sampel yang dideteksi menggunakan spektroskopi tidak memerlukan pelarut.

Pada Tabel 5, NIR spektroskopi tidak menggunakan preparasi sampel. Penelitian yang menggunakan instrumen UV-Vis spektroskopi, sampel harus dalam bentuk larutan yang jernih untuk deteksi lebih lanjut. Pelarut yang digunakan pada deteksi yang menggunakan UV-Vis yaitu air deionisasi dan air destilasi. Pada Tabel 6, dapat dilihat bahwa alat deteksi adulteran berupa FT-Raman Spektroskopi, FT-IR Spektroskopi, dan Raman *Spectral Imaging* tidak memerlukan preparasi sampel. FT-IR ATR dan FT-Raman menggunakan 0,5 gram air deionisasi sebagai pelarut. Semua penelitian pada Tabel 6 tidak menggunakan bantuan interpretasi data.

Pita serapan gugus fungsi N=N mengindikasikan terdapat senyawa amina dan amida yang nampak pada bilangan gelombang 250-3500  $\text{cm}^{-1}$  pada FT-Raman. Gugus fungsi C-O mengindikasikan terdapat senyawa alkohol, eter, asam karboksilat, dan ester yang terlihat pada bilangan gelombang 750- 4000  $\text{cm}^{-1}$  pada FT-IR. Deteksi menggunakan FT-MIR pada bilangan gelombang 500-4000  $\text{cm}^{-1}$  terdapat gugus fungsi N=N yang mengindikasikan terdapat senyawa amina dan amida.

Klasifikasi kemometrik yang digunakan pada penelitian ini ada dua jenis yaitu kualitatif (terdiri dari PCA, PLS-DA, SIMCA) dan kuantitatif (terdiri dari PLSR). Dari semua penelitian, hanya NIR spektroskopi dan FT-IR ATR spektroskopi yang menggunakan analisis kemometrik. NIR spektroskopi, menggunakan *Principal Component Analysis* (PCA) dan *Soft Independent Modeling of Class Analogy*

(SIMCA) untuk menunjukkan pengelompokan pemalsu, sedangkan analisis kuantitatif menggunakan *Partial Least Square Regression* (PLSR). FT-IR ATR spektroskopi menggunakan analisis kemometrik kualitatif yaitu gabungan antara PLS-DA dan SIMCA.



Tabel 5. Deteksi Metanil Yellow pada Kunyit Bubuk Menggunakan Spektroskopi

No	Preparasi Sampel	Massa Sampel Kunyit (gram)	Rasio sampel : pelarut	Jenis Instrumen	Wavelength Range (nm)	Spectra Penentu MY (nm)	Gugus Fungsi	Interpretasi Data	Referensi
1	Penggilingan sampel	3	-	NIR Spectroscopy	400–2500	1480–1680, 1740	-NH	PLSR	Rukundo <i>et al.</i> , 2020
2	N/A	1	-	NIR Spectroscopy	900–1700	1400– 1500	N-H	PCA dan PLSR	Kar <i>et al.</i> , 2017
3	N/A	3	-	NIR Spectroscopy	780–2500	N/A	N/A	PCA dan SIMCA	Rukundo <i>et al.</i> , 2020
4	N/A	N/A	-	NIR Spectroscopy	1300–2600	N/A	N/A	PCA-DA dan SIMCA	Ranjan <i>et al.</i> , 2021
5	N/A	0,02	-	EIS Spectroscopy	1 KHz - 5 MHz	N/A	N/A	N/A	Das <i>et al.</i> , 2019
6	Ditambahkan 2,5 ml air deionisasi Diberi 10	0,02	1:125	UV-Vis	250–550	442	-	N/A	Das <i>et al.</i> , 2019
7	ml air distilasi	1	1:10	UV-Vis	300–600	450	-	N/A	Partha <i>et al.</i> , 2013

Keterangan:

N/A: *not available*

MY: Metanil Yellow

EIS : *Electrical Impedance Spectroscopy*NIR : *Near Infrared*UV-Vis: *Ultraviolet visible*PLSR: *Partial Least Squares Regression*PLS-DA: *Partial Least Squares Discriminant Analysis*

PCA: *Principal Component Analysis*

PCA-DA: *Principal Component Analysis Discriminant Analysis*

SIMCA: *Soft Independent Modeling by Class Analogy*



Tabel 6. Deteksi Metanil Yellow pada Kunyit Bubuk Berbasis *Fourier Transform Spectroscopy*

No	Preparasi sampel	Massa Sampel Kunyit (gram)	Rasio sampel : pelarut	Jenis Instrumen	Wavenumber (cm <sup>-1</sup> )	Spectra Penentu MY (cm <sup>-1</sup> )	Gugus Fungsi	Interpretasi Data	Referensi
1	N/A	1	2:1	FT-Raman dan FT-IR	100–3700 (FT-Raman) 650–4000 (FT-IR)	1406 (FT-Raman) 1140 (FT-IR)	N=N	N/A	Dhakai <i>et al.</i> , 2016
2	N/A	1	2:1	FT-Raman dan FT-IR	250–3500 (FT-Raman) 750–4000 (FT-IR)	1406 (FT-Raman) 1140 (FT-IR)	N=N	N/A	Dhakai <i>et al.</i> , 2016
3	Ditambahkan 0,5 g air deionisasi	5	10:1	FT-IR ATR	650–2000	1138 dan 1590	N=N	PLS-DA dan SIMCA	Khodabakhshian <i>et al.</i> , 2021
4	N/A	0,27	-	FT-Raman, Raman Spektral Imaging	620–1602	1147 dan 1433	N=N	N/A	Chao <i>et al.</i> , 2018
5	Ditambahkan KBr	0,02	-	FT-MIR	500–4000	1597 dan 1145	N=N	N/A	Das <i>et al.</i> , 2019

Keterangan :

N/A : *not available*

MY: Metanil yellow

FT-IR : *Fourier Transform Infrared*



FT-Raman : *Fourier Transform Raman*  
FT-MIR : *Fourier Transform Mid Infrared*



### 3.3. Berbagai Jenis Kromatografi dan Prinsip Kerja untuk Deteksi Metanil Yellow pada Kunyit Bubuk

Pada Tabel 7, hampir semua sampel harus melalui tahap preparasi yaitu dengan diberi campuran pelarut terlebih dahulu, selain itu juga ada yang disentrifugasi dan dikeringkan lalu digiling. Tujuan menggunakan perbedaan campuran pelarut agar berbagai senyawa yang dapat ditarik oleh pelarut dapat diketahui (Sri *et al.*, 2020). Pada penelitian (Ashok *et al.*, 2015) menggunakan 100 mL HPLC grade water (tersusun dari campuran asam klorida, natrium hidroksida, pentanol, metanol, dan air) sebagai pelarut. 0,15 M *Sodium Dodecyl Sulphate* dipilih sebagai fase gerak karena memiliki *retention time* paling minimum dibandingkan dengan konsentrasi lainnya yaitu sebesar 5,6 menit, mudah dibersihkan, sensitif, selektivitas tinggi, dan desorpsi. Selain itu juga menggunakan 6% pentanol karena memiliki *retention time* paling rendah diantara jenis alkohol lainnya yaitu 3,5 menit. pH 3 dipilih sebagai pH optimum karena dari segi asimetri dan faktor efisiensi lebih baik dibandingkan dengan menggunakan pH 5 dan pH 7. Pada penelitian (Sahu *et al.*, 2020) menggunakan campuran pelarut yaitu 0,1% *trifluoroacetic acid* dan 0,1% *formic acid* dengan perbandingan 50:50 (v/v) digunakan untuk *buffer* (pH  $2,5 \pm 0,2$ ). Campuran kedua pelarut yang berbeda tersebut bertujuan untuk mencapai pemisahan analit yang memadai. *Recovery* yang didapatkan sebesar 92,2 – 120%. Penelitian (Rao *et al.*, 2021) menggunakan campuran pelarut 0,6305 g ammonium format, 100 mL asam format sebagai retensi metanil yellow pada kolom yang akan terdeteksi pada panjang gelombang 413 nm. Penelitian (Dixit *et al.*, 2008) menggunakan chloroform–methanol (9:1 V/V) yang berfungsi sebagai pelarut non polar organik. *Recovery* yang didapatkan sebesar 97,1 – 103%.

Tabel 7. Deteksi Metanil Yellow pada Kunyit Bubuk Berbasis Kromatografi

N o	Preparasi Sampel	Massa Sampel Kunyit (gram)	Rasio sampel : pelarut	Jenis Instrumen	Wavelength (nm)	Mobile Phase	Mobile Phrase Flow Rate (mL/min)	Retention Time (menit)	Recovery (%)	Referensi
1	Diberi pelarut	0,01	0,01:100	MLC	427	0,15 M SDS, 6% pentanol buffer pH 3	1	3,5	N/A	Ashok, <i>et al.</i> , 2015
2	Dikeringkan & digiling	0,5	0,5:0,63	UHPLC	413	10 mL Methanol	1	21	92,2 - 120	Rao <i>et al.</i> , 2021
3	Diberi pelarut	0,5	1:100	HPTLC	410	Chloroform- methanol (9 + 1, v/v)	N/A	10	97,1 - 103	Dixit <i>et al.</i> , 2008

Keterangan :

N/A : *not available*HPTLC: *High-Performance Thin-Layer Chromatography*MLC : *Micellar Liquid Chromatography*UHPLC : *Ultra-High Performance Liquid Chromatography*