

## Autentikasi Minyak Ikan Patin (*Pangasius micronemus*) menggunakan Metode Spektroskopi FTIR yang dikombinasikan dengan Kemometrika

### *Authentication of Patin Fish Oil (Pangasius micronemus) using FTIR Spectroscopy Combined with Chemometrics*

Anggita Rosiana Putri<sup>1</sup>, Abdul Rohman<sup>1,3\*</sup>, Sugeng Riyanto<sup>1</sup>, Widiastuti Setyaningsih<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Departemen Kimia Farmasi, Fakultas Farmasi, Universitas Gadjah Mada, Jalan Sekip Utara, Sendowo, Sinduadi, Mlati, Sleman, 55281, Yogyakarta

<sup>2</sup> Departemen Teknologi Pangan dan Hasil Pertanian, Fakultas Teknologi Pertanian, Universitas Gadjah Mada, Jalan Flora No.1, Bulaksumur, Depok, Sleman, 55281, Yogyakarta

<sup>3</sup> Institute for Halal Industry and System (IHIS), Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta, Indonesia

\* Corresponding author: Abdul Rohman | email: [abdulrohmanugm@gmail.com](mailto:abdulrohmanugm@gmail.com)

Received: 1 November 2020; Revised: 20 December 2020; Accepted: 2 January 2021; Published: 14 February 2021

**Abstract:** Authentication of Patin fish oil (MIP) is essential to prevent adulteration practice, to ensure quality, nutritional value, and product safety. The purpose of this study is to apply the FTIR spectroscopy combined with chemometrics for MIP authentication. The chemometrics method consists of principal component regression (PCR) and partial least square regression (PLSR). PCR and PLSR were used for multivariate calibration, while for grouping the samples using discriminant analysis (DA) method. In this study, corn oil (MJ) was used as an adulterate. Twenty-one mixed samples of MIP and MJ were prepared with the adulterate concentration range of 0-50%. The best authentication model was obtained using the PLSR technique using the first derivative of FTIR spectra at a wavelength of 650-3432  $\text{cm}^{-1}$ . The coefficient of determination ( $R^2$ ) for calibration and validation was obtained 0.9995 and 1.0000, respectively. The value of root mean square error of calibration (RMSEC) and root mean square error of prediction (RMSEP) were 0.397 and 0.189. This study found that the DA method can group the samples with an accuracy of 99.92%.

**Keywords:** Patin fish oil, corn oil, FTIR spectroscopy, chemometrics, discriminant analysis

**Abstrak:** Autentikasi minyak ikan patin (MIP) menjadi sangat penting untuk mencegah pemalsuan MIP guna menjamin kualitas mutu, nilai gizi, dan keamanan produk. Tujuan dari penelitian ini adalah mengaplikasikan metode spektroskopi FTIR dan kemometrika untuk autentikasi MIP. Kemometrika untuk kalibrasi multivariat menggunakan teknik *principal component regression* (PCR) dan *partial least square regression* (PLSR), sedangkan untuk pengelompokan menggunakan metode *discriminant analysis* (DA). Minyak jagung (MJ) digunakan sebagai pemalsu, total terdapat 21 sampel campuran MIP dan MJ dengan rentang konsentrasi pemalsu 0-50%. Melalui spektroskopi FTIR yang dikombinasikan dengan kemometrika, diperoleh model autentikasi terbaik dengan teknik PLSR menggunakan sektra FTIR turunan pertama pada panjang gelombang 650-3432  $\text{cm}^{-1}$ . Dengan teknik tersebut, diperoleh nilai koefisien determinasi ( $R^2$ ) untuk kalibrasi dan validasi masing-masing 0.9995 dan 1.0000. Nilai *root mean square error of calibration* (RMSEC) dan *root mean square error of prediction* (RMSEP) masing-masing diperoleh 0.397 dan 0.189. Sedangkan metode DA digunakan mengelompokkan MIP murni dan palsu, dari studi ini diperoleh bahwa metode DA mampu mengelompokkan sampel dengan akurasi 99,92%.

**Kata kunci:** minyak ikan patin, minyak jagung, spektroskopi FTIR, kemometrika, analisis diskriminan

## 1. PENDAHULUAN

Indonesia merupakan negara yang memiliki sumber daya perairan yang sangat berlimpah, sehingga produksi pengolahan ikan cukup menjanjikan baik dari pengolahan ikan laut, tawar maupun perairan payau. Salah satu komoditas budidaya ikan air tawar yang paling banyak diminati di Indonesia adalah budidaya ikan patin. Berdasarkan data statistik dari Kementerian Kelautan dan Perikanan (KKP), produksi ikan patin di Indonesia mengalami peningkatan yang pesat, pada tahun 2009 produksi ikan patin hanya sebesar 6.400 ton, kemudian mengalami peningkatan sebesar 410.684 ton pada tahun 2013 dan pada tahun 2016 produksi ikan patin telah mencapai 437.111 ton [1,2].

Ikan patin (*Pangasius micronemus*) memiliki potensi dalam pemanfaatan minyaknya sebagai sumber asam lemak tak jenuh omega-3. Potensi ini terlihat dari hasil analisis kandungan lemak ikan patin yakni sebesar 31%, jika dibandingkan dengan kadar lemak ikan tawar lain seperti ikan gabus dan ikan mas berturut-turut 4,0% dan 2,9%, ikan patin memiliki kadar lemak yang lebih tinggi [3,4].

Autentikasi minyak ikan patin (MIP) menjadi sangat penting untuk mencegah pemalsuan MIP, selain itu guna menjamin kualitas mutu, nilai gizi, dan keamanan produk bagi konsumen. Oleh sebab itu, diperlukan suatu metode analisis untuk autentikasi MIP. Beberapa metode analisis yang dapat digunakan untuk autentikasi adalah metode *gas chromatography – mass spectrometry* (GC-MS) [5,6], *differential scanning calorimetry* (DSC) [7,8], *nuclear magnetic resonance* (NMR) [9,10], dan spektroskopi *Fourier Transform* (FTIR) [11-13].

Metode FTIR dipilih sebagai metode untuk autentikasi karena metode ini memiliki kemampuan sebagai metode sidik jari (*fingerprint*), mudah dalam pengerjaannya, reliabel, peka, tidak bersifat destruktif terhadap sampel, cepat, dan tidak memerlukan preparasi yang sulit untuk analisis minyak [14]. Kemometrika merupakan disiplin ilmu terkait dengan penerapan metode statistika dan matematika untuk analisis kimia [15]. Kemometrika untuk kalibrasi multivariat yang sering digunakan untuk kuantifikasi adalah *principal component regression* (PCR) dan *partial least square* (PLS). Kedua metode ini sering digunakan dalam analisis lemak dan minyak berdasarkan pada pengurangan data dan kalibrasi terbalik [16,17]. Dengan kombinasi spektroskopi FTIR dengan kemometrika dapat diperoleh hasil analisis komponen dalam campuran dengan cepat dan reliabel.

Spektroskopi FTIR yang dikombinasikan dengan kemometrika untuk analisis minyak telah banyak digunakan dalam beberapa penelitian, misalnya dalam analisis minyak kelapa sawit di dalam minyak zaitun [18], minyak jagung dan minyak biji bunga matahari dalam *virgin coconut oil* (VCO) [13], serta deteksi minyak buah merah dalam minyak bunga matahari dan minyak kelapa sawit [19]. Pada penelitian sebelumnya, minyak ikan patin telah diautentikasi dengan model pemalsu minyak kelapa sawit dan minyak ikan gabus [11,20]. Pada penelitian ini, digunakan minyak jagung sebagai model pemalsu karena harganya yang lebih murah dibanding minyak ikan patin. Melalui studi literatur yang dilakukan, belum ada penelitian yang melaporkan penggunaan spektroskopi FTIR yang dikombinasikan dengan kemometrika sebagai metode untuk autentikasi minyak ikan patin dengan minyak jagung.

## 2. BAHAN DAN METODE

### 2.1. Bahan

Minyak ikan patin (MIP) diperoleh melalui proses maserasi selama 24 jam menggunakan pelarut n-heksana (Merck, Jerman) dan minyak jagung (MJ) diperoleh dari salah satu pasar di Yogyakarta.

### 2.2. Pembuatan Model Pemalsuan

Model pemalsuan MIP dengan MJ dibuat dengan mencampur kedua minyak tersebut dengan rentang konsentrasi pemalsu 0, 3, 5, 7, 10, 13, 15, 17, 20, 23, 25, 27, 30, 33, 35, 37, 40, 43, 45, 47, dan 50%. Untuk pembacaan FTIR, juga disiapkan MIP dan MIJ murni (100%).

### 2.3. Analisis FTIR

MIP yang dipalsukan dianalisis dengan menggunakan spektrofotometer FTIR (*Thermo Scientific Nicolet iS10*, Madison, WI) yang dioperasikan menggunakan *software* Omnic. Pengukuran dilakukan pada area tengah inframerah ( $4000\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ ) dengan pembacaan 32 kali dan dengan resolusi  $8\text{ cm}^{-1}$  menggunakan *horizontal attenuated total reflectance* (HATR). Masing-masing sampel dianalisis menggunakan FTIR sebanyak tiga kali.

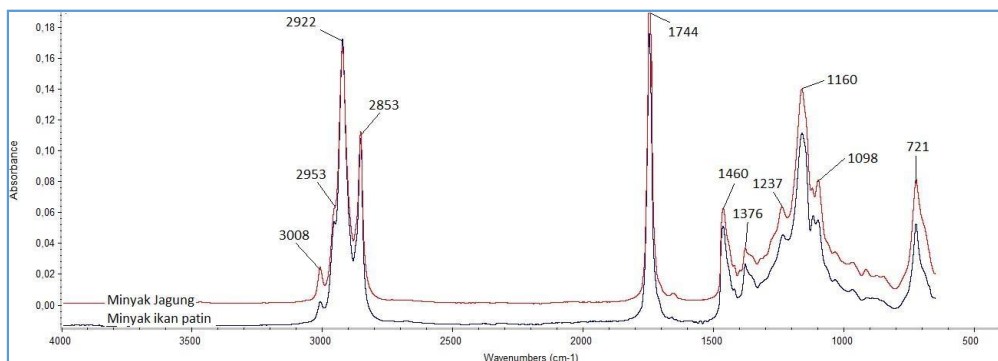
### 2.4. Analisis Kemometrika

Analisis kemometrika untuk kalibrasi multivariat menggunakan teknik PCR dan PLSR serta analisis diskriminan yang dilakukan dengan menggunakan *software* TQ Analyst versi 9 (*Thermo Fisher Scientific, Inc*).

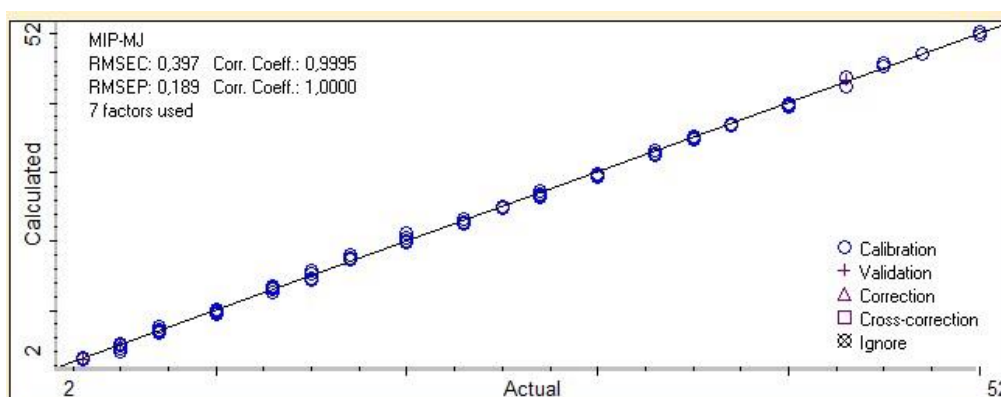
## 3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada penelitian ini, spektroskopi FTIR dikombinasikan dengan kemometrika yang terdiri dari kalibrasi multivariat *principal component regression* (PCR) dan *partial least square regression* (PLSR) digunakan untuk autentikasi MIP yang dipalsukan dengan MJ. Analisis spektra FTIR dilakukan pada area tengah infra-merah ( $4000\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ ). Spektra FTIR dari MIP dan MIJ disajikan pada gambar 1. Pada gambar 1 nampak bahwa spektra MIP dan MJ memiliki kemiripan spektra, selain itu keduanya juga memiliki kemiripan warna, sehingga MJ dapat digunakan sebagai pemalsu MIP.

Berdasarkan gambar 1, terdapat beberapa pita serapan dari kedua spektra MIP dan MJ. Pita serapan pada  $3008\text{ cm}^{-1}$  merupakan serapan dari vibrasi ulur dari cis C=CH, sedangkan pita serapan pada  $2953\text{ cm}^{-1}$  merupakan vibrasi ulur dari gugus metil ( $-\text{CH}_3$ ). Pita serapan pada  $2922$  dan  $2853\text{ cm}^{-1}$  adalah vibrasi ulur simetris dan asimetris dari metilen ( $-\text{CH}_2$ ). Vibrasi ulur dari karbonil (C=O) teramati pada munculnya pita serapan di panjang gelombang  $1744\text{ cm}^{-1}$ , pita serapan pada panjang gelombang  $1460$  dan  $1376\text{ cm}^{-1}$  merupakan vibrasi tekuk dari metilen dan metil. Pita serapan pada  $1237$ ,  $1160$ , dan  $1098\text{ cm}^{-1}$  merupakan pita serapan dari vibrasi C-O [17,21,12].



Gambar 1. Spektra FTIR minyak ikan patin (MIP) dan minyak jagung (MJ)



Gambar 2. Hubungan antara konsentrasi aktual (sumbu-x) dan konsentrasi prediksi (sumbu-y) MIP dipalsukan yang diperoleh dengan teknik PLSR

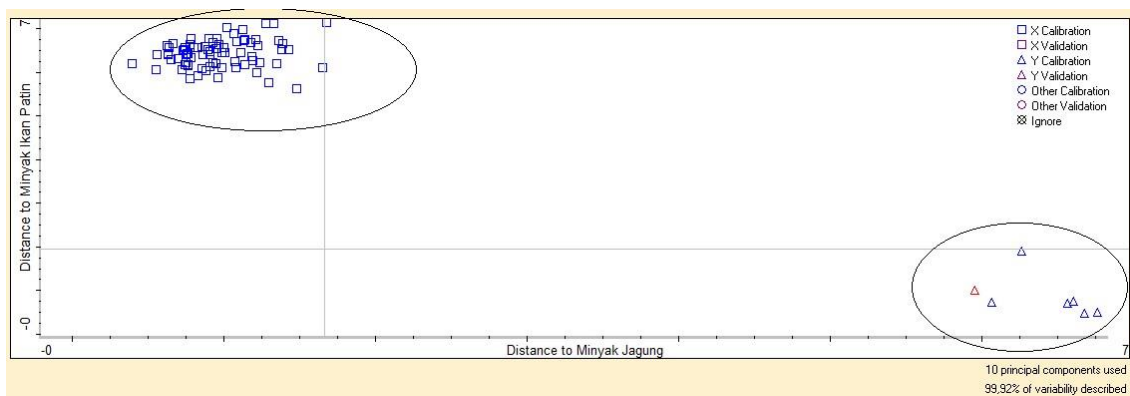
Untuk mendapatkan model prediksi yang terbaik, maka dilakukan optimasi kalibrasi multivariat. Spektra FTIR dioptimasi pada spektra normal, turunan 1, dan turunan 2. Hasil optimasi kalibrasi multivariat disajikan pada tabel 1. Metode yang dipilih adalah yang memiliki nilai koefisien determinasi yang tertinggi ( $R^2$ ) dan dengan *error* yang paling rendah. PLSR pada panjang gelombang 650-3432  $\text{cm}^{-1}$  dan dengan spektra turunan pertama dipilih untuk model kalibrasi dan validasi, dengan nilai  $R^2$  kalibrasi dan validasi masing-masing 0.9995 dan 1.0000. Nilai *root mean square error of calibration* (RMSEC) dan *root mean square error of prediction* (RMSEP) masing-masing diperoleh 0.397 dan 0.189. Nilai  $R^2$  yang tinggi dan nilai RMSEP serta RMSEC yang rendah tersebut, menunjukkan bahwa model yang dikembangkan untuk autentikasi MIP cukup akurat dan presisi. Gambar 2 menunjukkan korelasi antara konsentrasi aktual (sumbu x) dan konsentrasi prediksi (sumbu y) yang diperoleh dari kombinasi spektroskopi FTIR dan kemometrika.

DA merupakan salah satu teknik kemometrik yang disupervisi dan biasanya digunakan untuk mengelompokkan sampel murni dan yang dipalsukan [19]. Variabel yang digunakan untuk DA adalah absorbansi dari spektra FTIR, yang selanjutnya diolah dan dihitung jarak Mahalanobis menggunakan absorbansi tersebut. Gambar 4 menunjukkan plot Cooman yang menggambarkan pengelompokkan antara MIP murni dan yang dipalsukan dengan tingkat akurasi 99,92%. Hasil ini menunjukkan bahwa DA merupakan metode yang efektif untuk mengelompokkan sampel murni dan yang dipalsukan.

**Tabel 1.** Optimasi spektroskopi FTIR dan kalibrasi multivariat pada panjang gelombang yang berbeda untuk autentikasi MIP yang dipalsukan dengan MJ

Kalibrasi Multivariat	Panjang gelombang ( $\text{cm}^{-1}$ )	Spektra	Kalibrasi		Prediksi	
			RMSEC	$R^2$	RMSEP	$R^2$
PCR	650-3432	Normal	2.480	0.9810	3.490	0.9978
		Turunan pertama	1.070	0.9965	0.910	0.9997
		Turunan kedua	1.040	0.9967	0.960	0.9992
	651-831	Normal	2.550	0.9800	0.760	0.9980
		Turunan pertama	2.710	0.9773	1.320	0.9999
		Turunan kedua	2.820	0.9775	1.540	0.9997
	861-1372	Normal	1.920	0.9888	1.840	1.0000
		Turunan pertama	1.320	0.9947	0.530	1.0000
		Turunan kedua	1.320	0.9946	0.410	1.0000
1662-1934	Normal	1.210	0.9956	1.440	0.9994	
	Turunan pertama	1.420	0.9939	1.570	1.0000	
	Turunan kedua	1.680	0.9914	1.940	1.0000	
2790-3432	Normal	3.000	0.9722	1.570	0.9997	
	Turunan pertama	1.780	0.9903	1.880	0.9999	
	Turunan kedua	2.230	0.9847	3.560	0.9985	
<b>650-3432</b>	Normal	5.680	0.8962	7.590	0.9713	
	<b>Turunan pertama</b>	<b>0.397</b>	<b>0.9995</b>	<b>0.189</b>	<b>1.0000</b>	
	Turunan kedua	0.750	0.9983	0.510	0.9997	
PLSR	651-831	Normal	11.400	0.4615	21.90	0.1051
		Turunan pertama	9.900	0.6341	20.40	0.3625
		Turunan kedua	6.010	0.8869	12.60	0.8059
	861-1372	Normal	2.850	0.9749	2.550	0.9968
		Turunan pertama	0.990	0.9970	0.590	0.9999
		Turunan kedua	0.880	0.9976	1.060	0.9997
	1662-1934	Normal	1.200	0.9956	1.720	0.9990
		Turunan pertama	1.340	0.9945	1.270	0.9999
		Turunan kedua	1.870	0.9893	1.350	0.9997
2790-3432	Normal	2.950	0.9731	1.380	0.9994	
	Turunan pertama	0.740	0.9983	0.680	0.9999	
	Turunan kedua	0.830	0.9979	0.960	0.9998	

Variabel yang dipilih ditandai dengan huruf tebal



**Gambar 3.** Plot Cooman yang diperoleh melalui DA untuk mengelompokkan MIP murni dan dipalsukan

#### 4. KESIMPULAN

Spektroskopi FTIR yang dikombinasikan dengan kemometrika dengan Teknik PLSR dan DA mampu mengkuantifikasi dan mengklasifikasikan MIP murni dan dipalsukan dengan baik. Spektra FTIR turunan pertama pada panjang gelombang 650-3432  $\text{cm}^{-1}$  dipilih untuk model kalibrasi dan validasi, dengan nilai  $R^2$  kalibrasi dan validasi masing-masing 0.9995 dan 1.0000. Nilai *root mean square error of calibration* (RMSEC) dan *root mean square error of prediction* (RMSEP) masing-masing diperoleh 0.397 dan 0.189. Sedangkan metode DA mampu mengelompokkan MIP murni dan palsu dengan tingkat akurasi 99,92%.

#### UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis ucapkan terimakasih kepada Kementerian Pendidikan dan Kebudayaan atas beasiswa Pendidikan Magister menuju Doktor untuk Sarjana Unggul (PMDSU) yang telah diberikan kepada penulis, sehingga penelitian ini dapat terselesaikan dengan baik.

#### DAFTAR PUSTAKA

1. DJPB. *Statistik DJPB: Data Statistik Tahunan Produksi Perikanan Budidaya Indonesia*. <http://www.djpb.kkp.go.id> (diakses pada tanggal 5 Jan, 2020).
2. KKP. *Industri Patin Indonesia Rebut Pasar Global*. <https://kkp.go.id/artikel/3163-industri-patin-indonesia-rebut-pasar-global> (diakses pada tanggal 5 Jan, 2020).
3. Hashim, R. B.; Jamil, E. F.; Zulkipli, F. H.; Daud, J. M. Fatty Acid Compositions of Silver Catfish, *Pangasius* Sp. Farmed in Several Rivers of Pahang, Malaysia. *J. Oleo Sci.* **2015**, *64*, 205–209.
4. Panagan, A. T.; Yohandini, H.; Gultom, J. U. Analisis Kualitatif Dan Kuantitatif Asam Lemak Tak Jenuh Omega-3 Dari Minyak Ikan Patin (*Pangasius pangasius*) Dengan Metoda Kromatografi Gas. *J. Penelit. Sains.* **2011**, *14*, 38-42.
5. Yang, Y.; Ferro, M. D.; Cavaco, I.; Liang, Y. Detection and Identification of Extra Virgin Olive Oil Adulteration by GC-MS Combined with Chemometrics. *J. Agric. Food Chem.* **2013**, *61*, 3693–3702.
6. Gul, I.; Nasrullah, N.; Nissar, U.; Saifi, M.; Abdin, M. Z. Development of DNA and GC-MS Fingerprints for Authentication and Quality Control of *Piper nigrum* L. and Its Adulterant *Carica papaya* L. *Food Anal. Methods.* **2018**, *11*, 1209–1222.
7. Jafari, M.; Kadivar, M.; Keramat, J. Detection of Adulteration in Iranian Olive Oils Using Instrumental (GC, NMR, DSC) Methods. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2009**, *86*, 103–110.
8. Marina, A. M.; Che Man, Y. B.; Nazimah, S. A. H.; Amin, I. Monitoring The Adulteration Of Virgin Coconut Oil By Selected Vegetable Oils Using Differential Scanning Calorimetry. *J. Food Lipids.* **2009**, *16*, 50–61.

9. Amargianitaki, M.; Spyros, A. NMR-Based Metabolomics in Wine Quality Control and Authentication. *Chem. Biol. Technol. Agric.* **2017**, *4*, 1-12.
10. Ferrari, E.; Foca, G.; Vignali, M.; Tassi, L.; Ulrici, A. Adulteration of the Anthocyanin Content of Red Wines: Perspectives for Authentication by Fourier Transform-Near InfraRed and <sup>1</sup>H NMR Spectroscopies. *Anal. Chim. Acta.* **2011**, *701*, 139–151.
11. Putri, A. R.; Rohman, A.; Riyanto, S. Comparative Study of Fatty Acid Profiles in Patin (*Pangasius micronemus*) And Gabus (*Channa striata*) Fish Oil and Its Authentication Using FTIR Spectroscopy Combined With Chemometrics. *Int. J. Appl. Pharm.* **2019**, *11*, 55–60.
12. Irnawati; Riyanto, S.; Martono, S.; Rohman, A. The Employment of FTIR Spectroscopy and Chemometrics for Authentication of Pumpkin Seed Oil from Sesame Oil. *Food Res.* **2019**, *4*, 42–48.
13. Rohman, A.; Che Man, Y. B. The Use of Fourier Transform Mid Infrared (FT-MIR) Spectroscopy for Detection and Quantification of Adulteration in Virgin Coconut Oil. *Food Chem.* **2011**, *129*, 583–588.
14. Tobiszewski, M.; Namieśnik, J. Direct Chromatographic Methods in the Context of Green Analytical Chemistry. *TrAC Trends Anal. Chem.* **2012**, *35*, 67–73.
15. Lavine, B.; Workman, J. Chemometrics. *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 4519–4531.
16. Paradkar, M. M.; Irudayaraj, J. A Rapid FTIR Spectroscopic Method for Estimation of Caffeine in Soft Drinks and Total Methylxanthines in Tea and Coffee. *J. Food Sci.* **2002**, *67*, 2507–2511.
17. Fadzilliah, N. A.; Che Man, Y. B.; Rohman, A. FTIR Spectroscopy Combined with Chemometric for Analysis of Sesame Oil Adulterated with Corn Oil. *Int. J. Food Prop.* **2014**, *17*, 1275–1282.
18. Rohman, A.; Che Man, Y. B. C. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy for Analysis of Extra Virgin Olive Oil Adulterated with Palm Oil. *Food Res. Int.* **2010**, *43*, 886–892.
19. Rohman, A.; Riyanto, S.; Sasi, A. M.; Yusof, F. Mohd. The Use of FTIR Spectroscopy in Combination with Chemometrics for the Authentication of Red Fruit (*Pandanus conoideus lam*) Oil from Sunflower and Palm Oils. *Food Biosci.* **2014**, *7*, 64–70.
20. Putri, A. R.; Rohman, A.; Riyanto, S. Authentication of Patin (*Pangasius micronemus*) Fish Oil Adulterated With Palm Oil Using FTIR Spectroscopy Combined With Chemometrics. *Int. J. Appl. Pharm.* **2019**, *11*, 195–199.
21. Li, B.; Wang, H.; Zhao, Q.; Ouyang, J.; Wu, Y. Rapid Detection of Authenticity and Adulteration of Walnut Oil by FTIR and Fluorescence Spectroscopy: A Comparative Study. *Food Chem.* **2015**, *181*, 25–30.

