

## Autentikasi Serbuk Kunyit dari Sudan I, Kuning Quinoline dan Kuning Metanil dengan Metode FTIR yang Dikombinasi Dengan Kemometrik

Wiranti Sri Rahayu<sup>1\*)</sup>, Herliningsih<sup>2</sup>, Asmiyenti Djaliasrin Djalil<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universitas Muhammadiyah Purwokerto

Jl KHA Dahlan 53182 Purwokerto, Jawa Tengah Indonesia

<sup>2</sup>STIKES Muhammadiyah Kuningan

\*)E-mail: [wirantisriahayu@gmail.com](mailto:wirantisriahayu@gmail.com)

### ABSTRAK

Serbuk kunyit merupakan salah satu komoditi yang banyak digunakan dalam industri farmasi dan makanan. Kebutuhan pasar akan bubuk kunyit yang tinggi menjadi salah satu faktor yang menyebabkan terjadinya pemalsuan bubuk kunyit dengan pewarna sintetik. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengembangkan metode analisis ATR-FTIR yang dikombinasi dengan kemometrik untuk autentikasi serbuk kunyit yang diadulterasi dengan pewarna sintetik seperti sudan I, kuning quinolin dan kuning metanil. Serbuk kunyit ditempatkan pada kristal diamond ATR. Selanjutnya dilakukan *scanning* spektrum IR pada bilangan gelombang 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ . Spektrum yang diperoleh selanjutnya dianalisis secara kemometrik yaitu dengan PCA (*Principal Component Analysis*) dan PLS (*Partial Least Square*). PCA score plot menunjukkan bahwa serbuk kunyit dapat dibedakan dari tiga pewarna sintetik yaitu sudan I, kuning quinolin dan kuning metanil. Hasil analisis PLS memberikan kalibrasi yang baik dengan nilai  $R^2$  pada rentang 0,863-0,934 dan nilai RMSE pada rentang 6,149-13,791 pada bilangan gelombang 1581,63-871,82  $\text{cm}^{-1}$ . FTIR yang dikombinasi dengan kemometrik dapat digunakan untuk autentikasi serbuk kunyit dari sudan I, kuning quinolin dan kuning metanil.

**Kata kunci:** Serbuk kunyit, FTIR, autentifikasi, kemometrik

## Authentication of Turmeric Powder from Sudan I, Quinoline Yellow and Methanyl Yellow by FTIR Method Combined With Chemometric

### ABSTRACT

*Turmeric is an essential commodity widely used in the food, drug, and cosmetic industries. The high demand for turmeric leads to many possibilities of adulterating turmeric powder with synthetic dyes. This study aims to develop an ATR-FTIR analysis method combined with chemometrics to authenticate turmeric powder adulterated with synthetic dyes such as sudan I, quinoline yellow, and methanyl yellow. Turmeric powder is placed above the diamond crystal in ATR. Spectrum scanning is performed at wavenumbers 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ . The spectrum obtained is then analyzed by chemometrics, namely Principal Component Analysis (PCA) and Partial Least Square (PLS). PCA score plot shows turmeric powder can be distinguished from 3 synthetic colors: sudan I, quinoline yellow and methanyl yellow. The results of analysis with PLS provide good calibration with an  $R^2$  value of 0.863-0.934 and RMSE value of 6.149-13.791 at wavenumbers 1581.63-871.82  $\text{cm}^{-1}$ . The combination of FTIR with chemometrics can be used to authenticate turmeric powder from adulterants in the form of sudan I, quinoline yellow, and methanyl yellow.*

**Keywords:** Turmeric powder, FTIR, authentication, chemometrics

### 1. PENDAHULUAN

Kunyit (*Curcuma longa*) adalah salah satu komoditi tanaman obat yang penting dalam perdagangan dalam negeri maupun luar negeri. Tanaman kunyit merupakan tanaman asli yang tumbuh di wilayah asia tenggara dan banyak di budidayakan di daerah tropis dan subtropis [1]. Tanaman kunyit dimanfaatkan sebagai pewarna alami yang memiliki banyak peranan dan manfaat dalam produk makanan, obat dan

kosmetik [2]. Kunyit memiliki khasiat sebagai antiinflamasi, antikanker, antioksidan dan penyembuh luka [1, 3, 4]. Saat ini serbuk kunyit sudah banyak dipasarkan dan termasuk komoditi yang banyak diminati. Tingginya permintaan pasar membuat banyak produsen yang memalsukan serbuk kunyit untuk mendapatkan keuntungan.

Bahan yang digunakan untuk memalsukan serbuk kunyit antara lain amilum, pewarna sintetik, kurkumin dan tanaman yang memiliki kemiripan dengan kunyit [5]. Kuning metanil dan sudan I adalah pewarna kuning sintetik yang dilarang digunakan dalam produk makanan, sedangkan kuning quinolin adalah pewarna kuning sintetik yang boleh digunakan dalam produk makanan tetapi dengan batasan [6]. Studi kasus mengenai pemalsuan dengan pewarna sintetik terjadi di beberapa negara. Berdasarkan penelitian di India ditemukan bahwa serbuk kunyit mengandung kuning metanil [7]. Selain itu juga ditemukan adulterasi produk herbal dengan sudan I [8].

Beberapa metode analisis telah digunakan untuk mendeteksi adanya penambahan bahan kimia dan kontaminan dalam serbuk kunyit dan berbagai bumbu serbuk. Metode tersebut antara lain kromatografi cair kinerja tinggi [9], *High Performance Capillary Electrophoresis* [10], *High Performance Liquid Chromatography-Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry (HPLC-ESI-MS/MS)* [11].

FTIR yang dikombinasi dengan kemometrik menjadi alternatif metode yang cukup menarik karena merupakan metode analisis yang cepat, sederhana, tidak memerlukan preparasi sampel dan tidak destruktif. Tujuan penelitian adalah untuk autentikasi serbuk kunyit dari pewarna kuning sintetik yaitu sudan I, kuning quinolin dan kuning metanil memakai metode FTIR yang dikombinasi dengan kemometrik sehingga serbuk kunyit di pasaran dijamin otentikasi, kualitas, keamanan, dan efikasinya.

## 2. METODE PENELITIAN

Tanaman kunyit dideterminasi di laboratorium Biologi Farmasi, Fakultas Farmasi, Universitas Muhammadiyah Purwokerto. Serbuk kunyit dibuat dengan pengelupasan, pembersihan dan pengirisan rizoma menjadi potongan kecil. Selanjutnya dikeringkan dan digerus hingga halus.

### 2.1. Analisis dengan FTIR

Instrumen analisis yang digunakan adalah FTIR (Shimadzu IR- 100) yang dilengkapi dengan ATR (SPECAC) yang dihubungkan dengan *software Lab Solution IR*. Serbuk sampel langsung diletakkan diatas kristal diamond ATR (Attenuated Total Reflection). Pengukuran dilakukan pada bilangan gelombang 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  dengan 32 scan/min dan resolusi 8  $\text{cm}^{-1}$ . Serbuk kunyit murni dan sampel referen dianalisis dengan FTIR dan data yang

diperoleh dianalisis secara kemometrik PCA dan PLS. Sampel referen disiapkan dengan mencampurkan serbuk kunyit dengan pewarna sintesis sudan I, kuning quinolin dan kuning metanil dengan rentang kadar 10-100% (b/b).

### 2.2. Analisis kemometrik

Spektrum IR yang diperoleh dianalisis secara kemometrik PCA dan PLS. Software yang digunakan adalah XLSTAT 2020 yang terintegrasi dengan Microsoft Excel 2013. Analisis PLS dilakukan pada bilangan gelombang yang berada di daerah sidik jari.

## 3. HASIL DAN PEMBAHASAN

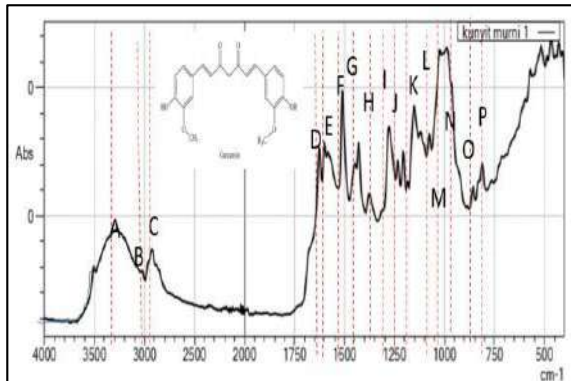
Tanaman obat memiliki banyak kandungan kimia. Beberapa gugus fungsi akan menyerap energi IR pada bilangan gelombang tertentu [12]. Kunyit memiliki kandungan kurkuminoid (kurkumin, demetoksikurkumin, bisdemetoksikurkumin) [13]. Spektrum IR serbuk kunyit pada gambar 1 menunjukkan adanya vibrasi di bilangan gelombang 1022,27 dan 1627,92  $\text{cm}^{-1}$  yang menunjukkan gugus fungsi karbonil dan karbonil terkonjugasi. Vibrasi pada bilangan gelombang tersebut tidak dijumpai pada spektrum kuning metanil karena tidak memiliki gugus fungsi karbonil dan karbonil terkonjugasi. Spektrum IR kuning metanil pada gambar 2 menunjukkan adanya vibrasi spesifik yang tajam pada bilangan gelombang 1597,06 dan 1145,72  $\text{cm}^{-1}$  yang mengindikasikan gugus fungsi N=N.

Sudan I berada pada puncak 752,24  $\text{cm}^{-1}$  menunjukkan bahwa sudan I dapat dideteksi pada konsentrasi ini. Daerah vibrasi sudan I dan kunyit berada pada 1022,27  $\text{cm}^{-1}$ , hal ini di tunjukkan dengan adanya *ring breathing*, 1141,86  $\text{cm}^{-1}$  (sudan I), dan 1153,43  $\text{cm}^{-1}$  (kunyit) hal ini di tunjukkan dengan adanya *CH<sub>3</sub> rocking methoxy*, 1377,17  $\text{cm}^{-1}$  (kunyit) di tandai dengan OH bending alcoholic, 1392,61  $\text{cm}^{-1}$  pada (sudan I) (Ar- O + Ar- N- R) membungkuk berada dalam rentang frekuensi yang dekat.

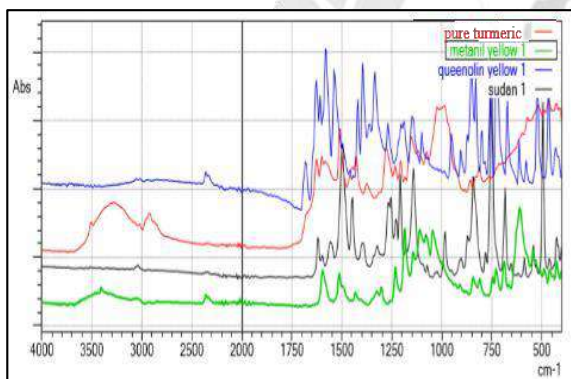
Hasil interpretasi IR kuning quinolin terdapat serapan *overtone* pada IR 3811,34 dan 3911,64  $\text{cm}^{-1}$ , hal ini di tunjukkan dengan C=O. Penyerapan yang kuat ada pada IR 1026,13  $\text{cm}^{-1}$  dengan adanya (C-O *stretching*), IR 1072,42  $\text{cm}^{-1}$  (C-SO<sub>3</sub>) dan 1419,61  $\text{cm}^{-1}$  (*alkyl bending*).

PCA adalah salah satu *unsupervised pattern recognition* yang membuat pengelompokkan berdasarkan kemiripan dari *principal component* (PC) [14]. Analisis PCA pada gambar 3 dilakukan untuk membedakan sampel berdasarkan spektrum IR pada bilangan gelombang 871,82-1581,63  $\text{cm}^{-1}$ . Daerah

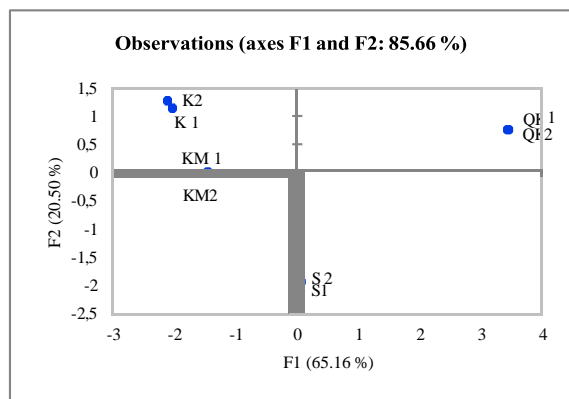
bilangan gelombang ini dipilih karena memiliki informasi yang kompleks dan lengkap dengan banyak vibrasi dari komponen kimia pada semua sampel. Hasil *score plot* menunjukkan terdapat 4 kelompok pada 4 kuadran yang berbeda, yang artinya metode FTIR mampu membedakan kunyit dari 3 pewarna sintetis yaitu sudan I, kuning quinolin dan kuning metanil.



Gambar 1. Spektrum IR serbuk kunyit



Gambar 2. Spektrum IR serbuk kunyit, sudan I, kuning quinolin dan kuning metanil



Gambar 3. Score plot kunyit (K), kuning metanil (KM), kuning quinolin (QK) dan sudan I (S)

Tabel 1. Karakteristik spektrum IR serbuk kunyit

Kode	Bilangan Gelombang (cm <sup>-1</sup> )	Gugus Fungsional
A	3344,57	O-H str intermolekuler bonded
B	3020,53	O-H str alcohol
C	2924,09	-CH <sub>2</sub> asymmetric stretching
D	1627,92	Disubstituted C=C stretching
E	1600,92	C=C stretching
F	1581,63	δ (Ar-O+Ar-O-R) bending
G	1512,19	δ (Ar-O+Ar-O-R) bending
H	1446,61	CH bending
I	1377,17	δ (OH) bending alcoholic
J	1276,88	COH+ CO (CH <sub>3</sub> ) stretching
K	1234,44	CH bending
L	1207,44	C-O (CH <sub>3</sub> ) stretching
M	1184,29	CH <sub>3</sub> deformation
N	1153, 43	δ (CH <sub>3</sub> ) rocking, methoxy
O	1022,27	Ring breathing
P	887	Ar CH bending

PLS adalah salah satu teknik regresi linear dalam analisis multivariat yang mentransformasikan variabel asli ke variabel laten yang memiliki korelasi tinggi dengan variabel respon [14]. Hasil analisis PLS pada tabel 2 menunjukkan validasi pada sampel referen dilakukan pada bilangan gelombang 871,82-1581,63 cm<sup>-1</sup> yang memberikan nilai R<sup>2</sup> pada rentang 0,863-0,934 dan nilai RMSE pada rentang 6,149-13,791. Hasil analisis PLS menunjukkan adanya hubungan atau korelasi yang baik antara nilai aktual dan nilai prediksi.

Tabel 2. Hasil validasi PLS sampel referen (campuran serbuk kunyit dengan adulteran kuning metanil, sudan I dan kuning quinolin di beberapa rentang bilangan gelombang)

Bilangan Gelombang (cm <sup>-1</sup> )	Formula Sampel Referen	Parameter
528,5-1627,92	Kunyit-Kuning metanil	R <sup>2</sup> : 0.828
	Kunyit-Kuning Quinolin	RMSE: 10.928
	Kunyit-Sudan I	R <sup>2</sup> : 0.698
		RMSE: 23.438
651,9-1512,19	Kunyit-Kuning metanil	R <sup>2</sup> : 0.923
	Kunyit-Kuning Quinolin	RMSE: 7.391
	Kunyit-Sudan I	R <sup>2</sup> : 0.691
		RMSE: 20.141
871,82-1581,63	Kunyit-Kuning metanil	R <sup>2</sup> : 0.692
	Kunyit-Kuning Quinolin	RMSE: 23.594
	Kunyit-Sudan I	R <sup>2</sup> : 0.595
		RMSE: 27.173
871,82-1581,63	Kunyit-Kuning metanil	R <sup>2</sup> : 0.863
	Kunyit-Sudan I	RMSE: 13.791
		R <sup>2</sup> : 0.910
		RMSE: 12.242
	Kunyit-Sudan I	R <sup>2</sup> : 0.934
		RMSE: 6.149

#### 4. KESIMPULAN

FTIR yang dikombinasi dengan kemometrik adalah metode analisis yang cepat, sederhana, murah dan nondestruktif untuk mendeteksi pewarna sintetik sudan I, kuning metanil dan kuning quinolin pada serbuk kunyit pada bilangan gelombang 871,82-1581,63  $\text{cm}^{-1}$ . Metode analisis kemometrik PCA dapat mendiskriminasi serbuk kunyit dari sudan I, kuning metanil dan kuning quinolin dengan terbentuknya 4 kelompok pada 4 kuadran yang berbeda. Model kalibrasi PLS menunjukkan metode valid digunakan untuk analisis kuantitatif serbuk kunyit dan adulterannya.

#### 5. UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis mengucapkan terimakasih terhadap pihak-pihak terkait pengambilan data, perijinan, dan pendanaan dalam penelitian ini.

#### 6. PENDANAAN

Penelitian ini tidak didanai oleh sumber hibah manapun.

#### 7. KONFLIK KEPENTINGAN

Seluruh penulis menyatakan tidak terdapat potensi konflik kepentingan dengan penelitian, kepenulisan (*authorship*), dan atau publikasi artikel ini.

#### DAFTAR PUSTAKA

1. Kusbiantoro D, Y Purwaningrum, Pemanfaatan kandungan metabolit sekunder pada tanaman kunyit dalam mendukung peningkatan pendapatan masyarakat, Jurnal Kultivasi, 2018; 17: 1: 544-549
2. Dhakal, S, Chao, K, Schmidt, W, Qin, J, Kim, M, Chan, D. Evaluation of turmeric powder adulterated with metanil yellow using FT-Raman and FT-IR spectroscopy. Foods ,2016, (5.): 36
3. Khan MA, El-Khatib R, Rainsford KD, Whitehouse MW. Synthesis and anti-inflammatory properties of some aromatic and heterocyclic aromatic curcuminoids. Bioorganic Chem 2012;40:30-8.
4. Yuliet Susanto, Fitri Anggun Solehah, Andi Fadya, Khildah Khaerati, Potensi Kombinasi Ekstrak Rimpang Kunyit (*Curcuma longa* L.) dan Kapur Sirih Sebagai Anti Inflamasi dan Penyembuh Luka Sayat, JPSCR, 2023, 8:1
5. Pothitirat W, Gritsanapan W. Quantitative analysis of curcumin, demethoxycurcumin and bisdemethoxycurcumin in the crude curcuminoid extract from *Curcuma longa* in Thailand by TLC densitometry. Mahidol Univ J Pharm Sci 2005;32:23-30.
6. Peraturan Kepala Badan Pengawas Obat dan Makanan Republik Indonesia No. 37 tahun 2013 tentang Batas Maksimum Penggunaan bahan Tambahan Pangan Pewarna, Badan Pengawas Obat dan Makanan Republik Indonesia: Jakarta., 2013
7. Nath, P. P., Sarkar, K., Tarafder, P., Mondal, M., Das, K. and Paul, G, Practice of using metanil yellow as food colour to process food in unorganized sector of West Bengal - A case study. International Food Research Journal, 2015, 22(4):1424-1428
8. Un-Nisa, A., Naseem Zahra and Farwa Akhlaq., Detection of Sudan dyes in different spices. Pakistan Journal of Food Sciences, 2015, 25(3):144-149.
9. Rafi M., Wulansari I, Heryanto R, Darusman LK, Lim LW. Takeuchi T., Curcuminoid 's content and fingerprint analysis for authentication and discrimination of curcuma xanthorrhiza and Zingiber cassuunar by thin layer chromatography fingerprinting analysis, Food Anal Methods 2015, 8:2185-2193
10. Chen, L., Hu, J., Zhang, W., Zhang, J., Guo, P., Sun, C., Simultaneous determination of nine banned azo dyes in foodstuffs and beverages by high-performance capillary electrophoresis. Food Analytical Methods, 2015, 8:1903-1910.
11. Zhao, S., Yin, J., Zhang, J., Ding, X., Wu, Y., Shao, B., Determination of 23 dyes in chili powder and paste by high-performance liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry. Food Analytical Methods, 2012, 5:1018-1026.
12. Rodriguez Saona LE, Giusti MM, Shotts M. Advances in infrared spectroscopy for food authenticity testing, in advances in food authenticity testing, Elsevier; 2016. p. 71-116.
13. Paramasivam M, Poi R, Banerjee H, Bandyopadhyay A. Highperformance thin-layer chromatographic method for the quantitative determination of curcuminoids in curcuma longa germplasm. Food Chem, 2009;113:640-4.
14. Miller JN, Miller JC. Statistics and chemometrics for analytical chemistry. 6ed Harlow: Prentice Hall; 2010