

MODEL PENDUGAAN KANDUNGAN AIR, LEMAK DAN ASAM LEMAK BEBAS PADA TIGA PROVENAN BIJI JARAK PAGAR (*Jatropha curcas L.*) MENGGUNAKAN SPEKTROSKOPI INFRAMERAH DEKAT DENGAN METODE *PARTIAL LEAST SQUARE (PLS)*

Prediction Model of Moisture , Fat, and Free Fatty Acid Content of Physic Nut (Jatropha curcas L.) Seed Using Near Infrared (NIR) Spectroscopy and Partial Least Square (PLS) Method

LADY C. E. CH. LENGKEY¹⁾, I WAYAN BUDIASTRA²⁾, KUDANG B. SEMINAR²⁾, dan BAMBANG S. PURWOKO³⁾

¹⁾Jurusan Teknologi Pertanian, Fakultas Pertanian, Universitas Sam Ratulangi, Manado
Jalan Kampus Kleak, Manado, Sulawesi Utara, 95115.

²⁾Teknik Mesin dan Biosistem, Fakultas Teknologi Pertanian IPB

³⁾Departemen Agronomi dan Hortikultura, Fakultas Pertanian IPB
Institut Pertanian Bogor, IPB Kampus Darmaga
PO Box 16680, Bogor

e-mail: ladotster@gmail.com

(Diterima Tgl.11-7-2013 – Disetujui Tgl. 28-10-2013)

ABSTRAK

Jarak pagar berpotensi sebagai sumber biodiesel karena kandungan lemak yang tinggi (>40%) dan belum ada penggunaan lainnya. Spektroskopi (*Near Infrared*) NIR adalah metode yang cepat untuk mengukur spektrum sampel dan tidak terdapat limbah kimia. Tujuan penelitian adalah mengembangkan metode pendugaan komposisi kimia beberapa provenan jarak pagar berdasarkan spektroskopi NIR menggunakan kalibrasi PLS. Pengujian dilakukan menggunakan tiga provenan jarak pagar yaitu IP-3A, IP-3M, dan IP-3P masing-masing 85 sampel. Spektrum reflektansi diukur menggunakan alat *NIRFlex Solids Petri* pada panjang gelombang 1000–2500 nm. Sekitar 2/3 jumlah sampel digunakan untuk mengembangkan persamaan kalibrasi dan 1/3 jumlah sampel untuk validasi. Pra perlakuan data spektrum dilakukan dengan normalisasi antara 0-1, turunan pertama Savitzky-Golay 9 titik dan gabungan keduanya. Hasil penelitian menunjukkan spektroskopi NIR dapat menduga kadar air, lemak, dan asam lemak bebas. Koefisien korelasi (*r*) antara komponen kimia metode acuan dengan dugaan NIR >0,83 menunjukkan ketepatan model cukup baik (*r* kadar air=0,96, *r* kadar lemak=0,92, dan *r* ALB=0,89). Konsistensi model kalibrasi kadar air=94,85%, lemak=82,56%, dan ALB=87,80%. Koefisien keragaman dugaan (*Prediction Coefficient Variability/PCV*) ketiga model ≤10% menunjukkan model yang dibangun cukup handal. *Ratio of standard error prediction to deviation (RPD)* menunjukkan metode spektroskopi NIR dapat digunakan untuk menentukan kadar air (RPD=3,30) dan lemak (RPD=2,06). Model-model yang dikembangkan secara umum layak untuk menentukan kadar air dan lemak biji jarak pagar, tetapi belum optimal untuk penentuan kadar ALB biji jarak pagar.

Kata kunci: NIR, jarak pagar, kadar air, kadar lemak, kadar asam lemak bebas

ABSTRACT

Physic nut is a potential source of biodiesel. It is high in fat content, above 40% and has not been used for other purposes. Moisture, free fatty acid, and fat content are the chemical compounds and determinant factor for physic nut seed quality. The objective of this study was to develop a

method to predict chemical composition of physic nut by NIR spectroscopy and PLS calibration. The study was conducted using three provenances of physic nut, i.e. IP-3A, IP-3M, and IP-3P, with 85 samples each. The wavelengths of near infrared reflectance ranged from 1000 to 2500 nm, and measured by NIR Flex Solids Petri Apparatus. Approximately 2/3 of total samples were used for developing calibration equation, while 1/3 of total samples for performing validation. Pre-treatment of spectrum data was done by applying normalization, first derivative of Savitzky-Golay 9 points, and as well as their combination. The results showed that NIR spectroscopy performed acceptable prediction for moisture and fat content. Correlation coefficients (*r*) between the reference method and NIR prediction were 0.96 for moisture content, 0.92 for fat content, and 0.89 for FFA and the consistency of the model were 94.85% for moisture content, 82.56% for fat, and 87.80% for FFA. Prediction of coefficient of variability (PCV) of the three models ≤10 % shows that the models are reliable. Ratio of standard error prediction to deviation (RPD) for moisture content has the potential to be used for screening (RPD=3.30) though the fat content model has rough screening (RPD=2.06).

Key words: NIR, physic nut, moisture, fat, free fatty acid contents.

PENDAHULUAN

Pemanfaatan biodiesel berbahan baku lemak jarak pagar (*Jatropha curcas L.*) sebagai energi terbarukan dapat menjadi salah satu solusi tepat dalam menghadapi kelangkaan energi fosil. Hal ini disebabkan hampir semua bagian tanaman jarak pagar dan limbah yang dihasilkan, baik pada pengepresan biji jarak pagar maupun gliserin, dapat dimanfaatkan. Jarak pagar sangat potensial sebagai sumber biodiesel karena kandungan lemaknya yang tinggi (lebih dari 40%) dan belum ada pemanfaatan lain. Jarak pagar dapat dikembangkan dalam skala industri dan pertanian rakyat, utamanya sebagai bahan baku dalam

pembuatan biodiesel. Namun, belum adanya standar panen dan variasi tingkat kematangan dalam satu tandan buah, menyebabkan kualitas jarak pagar menjadi sangat beragam. Pembuatan biodiesel dari biji jarak pagar membutuhkan biji yang berkualitas baik dan seragam. Parameter mutu umum yang digunakan adalah kandungan lemak, asam lemak bebas (ALB), dan kadar air karena parameter ini akan menentukan proses, rendemen, dan kualitas biodiesel (BRITAINE dan LUTALADIO, 2010).

Provenan jarak pagar mempunyai karakteristik fisiko kimianya yang spesifik, seperti kandungan lemak berbeda. Menurut SANTOSO (2009), terdapat perbedaan karakter hasil biji di antara ekotipe jarak pagar asal Lombok Barat, Lombok Tengah, Lombok Timur, Sumbawa, Bima, Palu, dan IP-1A. Perbedaan ekotipe tersebut berpengaruh terhadap kandungan lemak biji jarak pagar. Kandungan lemak berkaitan dengan rendemen lemak, sedangkan ALB berkaitan dengan proses pembuatan biodiesel. EMIL *et al.* (2010) menyatakan bahwa kandungan ALB memiliki korelasi positif dengan asam lemak tak jenuh ganda. Lemak dengan ALB yang tinggi (lebih dari 1%) perlu perlakuan pendahuluan atau reaksi esterifikasi karena akan menyebabkan terjadinya penyabunan sehingga hasil biodiesalnya rendah (NASIR, 2011; BERCHMANS dan HIRATA, 2007).

Selama ini, analisis komposisi kimia biji dan lemak jarak pagar dilakukan dengan metode kimia (KAUL *et al.*, 2009; TOWAHA *et al.*, 2008; GUBITZ *et al.*, 1999). Analisis ini bersifat mahal, membutuhkan waktu yang lama, dan menyisakan limbah bahan-bahan kimia. Metode ini belum mendukung kebutuhan pengukuran *cepat* dan *on-line* pada industri pengolahan biji jarak pagar.

Salah satu metode yang potensial untuk kebutuhan tersebut adalah spektroskopi infra merah dekat (*Near Infrared/NIR*). Aplikasi spektroskopi NIR telah banyak dilakukan di bidang pertanian dan industri pangan, terutama untuk mendukung pertanian presisi (MAN dan MOH, 1988; PASQUINI, 2003). BÜNING-PFAUE dan KEHRAUS (2001) menyatakan bahwa metode spektroskopi NIR dapat dipercaya, tidak mahal, cepat, dan dapat menggambarkan *finger print* senyawa-senyawa produk pangan. Sementara itu, RASPE dan SILVA (2013) menyatakan bahwa spektroskopi (*Fourier Transform Near Infrared Reflectance* (FT-NIR) dengan metode kalibrasi *Partial Least Square* (PLS) dapat digunakan untuk menduga nilai ALB dari sampel biodiesel dengan nilai *Root Square Standard Error of Prediction* (RMSEP) sekitar 1,1% dan koefisien korelasi yang tinggi ($r > 99\%$) antara nilai ALB dugaan NIR dan metode acuan. Penelitian sebelumnya, menyebutkan bahwa BALABIN dan SAFIEVA (2011) menggunakan spektroskopi NIR untuk menganalisis kualitas minyak biodiesel.

Penentuan komposisi kimia pada biji jarak pagar utuh pernah dilakukan oleh oleh MARDISON (2010) menggunakan metode kalibrasi jaringan saraf tiruan (JST) menunjukkan nilai RMSEP yang tinggi untuk pendugaan kadar lemak 3,71; ALB 1,314; dan air 1,989%, sedangkan nilai koefisien korelasi (r) untuk kadar lemak 0,848; ALB

0,872; dan air 0,993%. Hasil ini menunjukkan bahwa model penentuan komposisi kimia belum cukup akurat dan tepat sehingga masih perlu dikembangkan dengan metode kalibrasi lainnya.

Untuk mendapatkan model kalibrasi yang lebih akurat maka pengujian menggunakan tiga provenan yang berbeda (IP-3A, IP-3M, dan IP-3P) dengan model persamaan kalibrasi metode multivariat PLS. Model tersebut diharapkan dapat digunakan untuk menduga komponen kimia biji jarak. Tujuan penelitian ini adalah untuk mengembangkan metode pendugaan komposisi kimia jarak pagar berdasarkan spektroskopi NIR dan pra perlakuan data spektra NIR menggunakan kalibrasi PLS.

BAHAN DAN METODE

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah tepung biji jarak pagar dengan 3 provenan yang berbeda, yaitu provenan IP-3P berasal dari kebun percobaan Balai Penelitian Tanaman Industri dan Penyegar (Balittri) di Pakuwon, Sukabumi, Jawa Barat; rovenan IP-3M berasal dari kebun induk Balai Penelitian Tanaman Pemanis dan Serat (Balittas) di Muktiharjo, Pati, Jawa Tengah; dan provenan IP-3A berasal dari kebun induk Balittas di Serat Desa Asembagus, Kabupaten Situbondo, Jawa Timur.

Biji jarak pagar yang berasal dari kebun percobaan Pakuwon (IP-3P) dipanen bulan Desember sampai Januari 2012, sedangkan kedua provenan lainnya dipanen pada bulan Januari sampai Maret 2012. Sampel dikering-anginkan terlebih dahulu selama 2-4 minggu untuk mengurangi kadar air sebelum dibuat tepung. Tepung jarak pagar diperoleh dari 50 g biji jarak pagar yang dihaluskan menggunakan *grinder* lalu diayak dengan ayakan ukuran 30 (mesh 28). Tepung jarak pagar sebanyak 35 g diletakkan pada cawan petri kemudian dipindai. Jumlah sampel yang dipindai masing-masing sebanyak 85 sampel.

Kadar air dianalisis menggunakan metode oven (APRIYANTONO *et al.*, 1998), ALB menggunakan modifikasi metode titrasi (APRIYANTONO *et al.*, 1998), dan kandungan lemak menggunakan metode ekstraksi soxhlet (APRIYANTONO *et al.*, 1998). Setiap pengukuran dilakukan sebanyak dua kali pada setiap sampel dan perhitungan didasarkan pada rata-rata pengukuran.

Pemindaian NIR

Instrumen NIR yang digunakan dalam penelitian ini adalah NIRFlex Solids Petri N-500. Tepung jarak pagar disinari inframerah dekat (NIR) dengan rentang panjang gelombang 1000–4000/cm dengan interval 4/cm atau 1000–2500 nm dengan interval 1 nm. Cawan petri di putar 120° dari titik awal pada setiap pergeseran titik pengukuran. Total tiga spektrum setiap sampel digunakan untuk analisis dan membangun model persamaan kalibrasi. Data spektrum dan acuan laboratorium diatur dan dianalisis menggunakan perangkat lunak NirCal 5.2 2 (Büchi Labortechnik AG, Flawil, Switzerland). Kira-kira ⅓ sampel digunakan untuk

kalibrasi dan sisanya untuk validasi model. Untuk menentukan batas penerimaan kalibrasi, data ekstrim bawah dan atas dimasukkan pada pengaturan kalibrasi.

Pra Perlakuan Data

Spektrum yang diperoleh dari hasil pengukuran reflektansi NIR kemudian ditransformasikan menjadi spektrum absorban. Selanjutnya, dilakukan pra perlakuan data untuk dianalisis lebih lanjut menggunakan PLS. Perlakuan data yang dilakukan pada penelitian ini adalah (1) Tanpa perlakuan data, (2) Normalisasi antara 0-1 (n01), (3) Turunan Pertama Savitzky-Golay 9 titik (dg1), dan (4) Kombinasi n01 dan dg1. Normalisasi berfungsi untuk memperbesar nilai reflektansi kedalam rentang 0-1 sehingga akan tampak lebih jelas pembedanya dan menghilangkan pengaruh perbedaan ukuran partikel sampel uji. Sementara itu, turunan pertama berfungsi untuk memisahkan komponen kimia yang *overlapping*.

Kalibrasi dan Validasi

Data hasil pemindaian dianalisis dengan menggunakan bantuan Microsoft Excel dan *software* terkait, serta alat NIRFlex N-500 merk BUCHI, yaitu NIRWare Management Console dan NIRCal 5.2. NIRWare Management Console digunakan untuk memasukkan data hasil analisis kimiawi laboratorium (data acuan) dan mengeksport data spektra dan referensi ke program NIRCal 5.2. NIRCal 5.2. digunakan untuk membuat model kalibrasi antara data reflektansi terhadap hasil analisis kimiawi laboratorium (acuan) dengan metode kalibrasi multivariat, yaitu PLS. Keluaran analisis data penelitian metode kalibrasi multivariat tersebut berupa data dugaan, grafik, dan regresi kalibrasi antara data reflektansi NIR dengan nilai hasil analisis kimiawi laboratorium dengan koefisien korelasi (R) yang dihitung berdasarkan persamaan (1), koefisien determinasi (R^2) (persamaan 2), standar deviasi, dan bias.

$$R = \frac{\sum (X_n - \bar{X}_n) \sum (Y_n - \bar{Y}_n)}{\sqrt{\sum (X_n - \bar{X}_n)^2} \sqrt{\sum (Y_n - \bar{Y}_n)^2}} \quad (1)$$

$$R^2 = (R)^2 \quad (2)$$

dengan X_n = data kimia (uji laboratorium); \bar{X}_n = rata-rata data kimia (uji laboratorium); Y_n = data kimia (dugaan NIR); \bar{Y}_n = rata-rata data kimia (dugaan NIR).

Untuk membangun model persamaan kalibrasi yang baik diawali dengan penentuan jumlah komponen utama (*Principle Component Regression/PCR*) atau faktor pada PLS (HAALAND dan THOMAS, 1988). Penentuan jumlah faktor PLS dilakukan berdasarkan nilai PRESS. Jika C-PRESS dan V-PRESS hampir sama dan terkecil (mendekati 0), maka faktor PLS adalah optimal untuk digunakan (ANONYMOUS, 2010). Koefisien determinasi (R^2) menunjuk-kan kemampuan model menerangkan keragaman

nilai peubah tak bebas. Semakin besar nilai R^2 maka model semakin mampu menerangkan perilaku peubah tak bebas (ELFADL *et al.*, 2010). Apabila $R^2 \geq 80-95\%$ maka analisis dapat dinyatakan baik, sedangkan R^2 pada selang 70-80% maka analisis dapat dinyatakan cukup baik (ANONYMOUS, 2010; ELFADL *et al.*, 2010).

Validasi bertujuan untuk menguji ketepatan pendugaan komposisi kimia dengan regresi kalibrasi yang telah dibangun. Parameter keberhasilan dilihat dari nilai galat baku kalibrasi (SEC) dan galat baku prediksi (SEP). Nilai galat baku diharapkan mendekati standar deviasi nilai referensi data kimia.

$$SE = \sqrt{\frac{\sum (Y_{nir} - Y_{ukur})^2}{n}} \quad (3)$$

dengan n adalah jumlah sampel, Y_{nir} adalah komposisi kimia dugaan NIR, Y_{ukur} adalah komposisi kimia (uji laboratorium).

Persyaratan lain yang juga menjadi acuan hasil kalibrasi yang baik dapat dilihat dari koefisien keragaman (CV). CV menunjukkan nilai keragaman yang merupakan hasil pembagian antara galat baku terhadap nilai rata-rata analisis referensi data kimia. Nilai koefisien keragaman yang ideal untuk CV kalibrasi (CCV) adalah $\leq 5\%$ dan untuk CV prediksi (PCV) $\leq 10\%$ (MLČEK *et al.*, 2006).

$$CV = \frac{SE}{\bar{X}_n} \times 100\% \quad (4)$$

dengan \bar{X}_n adalah rata-rata komposisi kimia aktual sampel, dan SE adalah galat baku. Akurasi menunjukkan nilai V-Set Bias yang memberikan informasi rata-rata deviasi antara nilai yang diduga oleh NIR dengan nilai acuan data kimia. V-Set Bias diharapkan mendekati nol, sedangkan C-Set Bias sudah menjadi ketentuan memiliki nilai nol. Perhitungan V-Set Bias berdasarkan persamaan (5):

$$Bias = \frac{1}{n} \times \sum (X_n - Y_n) \quad (5)$$

RPD adalah nisbah standar deviasi metode pembandingan terhadap nilai SEP, Nilai RPD > 2 (WILLIAM dan SOBERING, 1993). Persamaan (6) digunakan untuk menghitung RPD.

$$RPD = \frac{SD}{SEP} \times 100\% \quad (6)$$

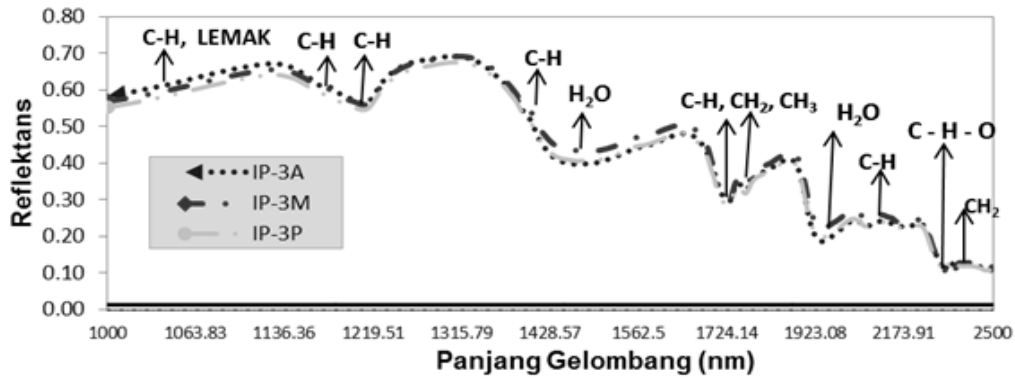
HASIL DAN PEMBAHASAN

A. Komposisi Kkimia dan Spektra Sampel Original

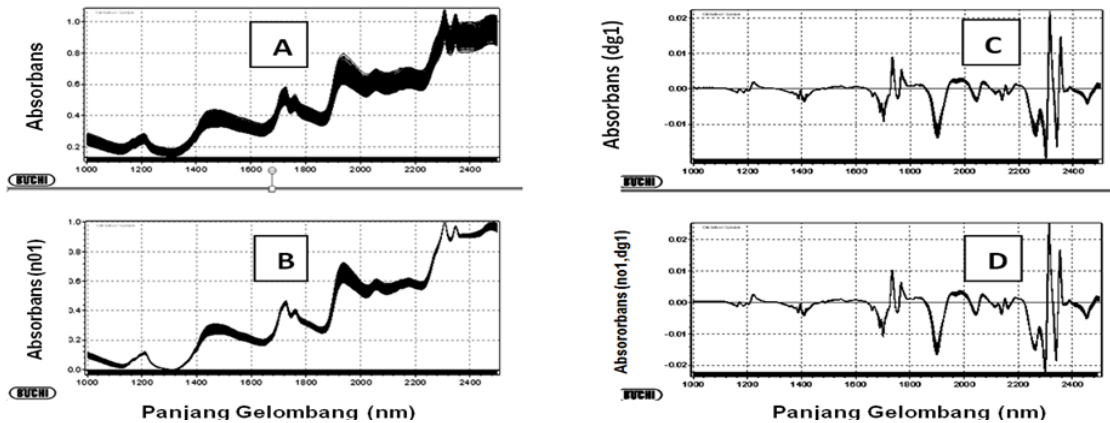
Rata-rata spektra reflektansi dari tiga provenan jarak pagar dan rata-rata gabungan spektra dari keseluruhan sampel disajikan pada Gambar 1. Walaupun berbeda provenan, pola spektra hasil pemindaian NIR menunjukkan

bentuk yang sama dengan tingkat intensitas reflektansinya sedikit berbeda. Nilai reflektansi yang tinggi menunjukkan absorptivitas yang rendah oleh komponen yang ada dalam bahan. Setiap komponen bahan mempunyai serapan yang

berbeda. Kandungan air yang terdiri atas ikatan O–H menyerap pada panjang gelombang 1450 dan 1940 nm diindikasikan oleh lembah yang cukup tajam pada spektrum reflektansi NIR (Gambar 1).



Gambar 1. Rata-rata spektra reflektansi (R) tiga provenansi jarak pagar
 Figure 1. The reflectance (R) spectra average of three provenances of physic nut



Gambar 2. Spektra (A) absorbansi original dan pra perlakuan, (B) normalisasi (n01), (C) turunan pertama Savitzky-Golay 9 titik (dg1), dan (D) kombinasi n01 dan dg1

Figure 2. Spectra (A) original absorbance and pre treatment, (B) normalization (n01), (C) first derivative Savitzky-Golay 9 points (dg1), and (D) combination n01 and dg1

Puncak serapan pada panjang gelombang 1450 dan 1940 nm yang mengandung ikatan O-H terlihat tidak tajam. Hal ini disebabkan kandungan air pada biji jarak pagar yang digunakan dalam penelitian ini sangat rendah, yaitu 2,53-7,02% bb (Tabel 1). Menurut BUNING-PFAUE (2003), pada bahan pangan dengan kandungan air yang tinggi, ikatan O-H terlihat pada panjang gelombang 1450 dan 1950 nm, tetapi pada bahan pangan dengan kandungan air rendah, ikatan O-H yang berhubungan dengan air bebas tidak terlihat, kecuali pada kacang kedelai, terdeteksi penyerapan NIR pada panjang gelombang 1430 nm. Pita penyerapan NIR yang kuat terjadi pada 1400-1440 nm dan 1900-1950 nm seringkali diterapkan untuk analisis kuantitatif kadar air pada makanan. Gambar 2C memperlihatkan puncak-puncak

penyerapan setelah dilakukan pra perlakuan data spektra turunan pertama Savitzky-Golay 9 titik. Adanya puncak penyerapan dengan intensitas yang tinggi terlihat pada panjang gelombang 1410 nm dan 1920-1930 nm menunjukkan adanya air pada biji jarak pagar.

Kadar lemak terdiri atas ikatan-ikatan CH, CH₂ dan CH₃ menyerap pada panjang gelombang 1053, 1415, 1620-1765, dan 2310-2323 nm (WILLIAM and SOBERING, 1993). Struktur kimia lemak jarak pagar terdiri dari trigliserida dengan rantai asam lemak yang lurus (tidak bercabang) dan dengan atau tanpa rantai karbon tak jenuh. Gambar 2C dan 2D memperlihatkan serapan kuat ikatan CH₃ terlihat pada panjang gelombang 1695 nm, ikatan CH₂ terdapat pada panjang gelombang 1415 nm, puncak paling tajam

juga terlihat pada panjang gelombang 1765 nm. Sementara itu, pada panjang gelombang 2310-2323 nm menunjukkan adanya kandungan lemak. Biji jarak pagar mengandung kandungan lemak yang cukup tinggi, yaitu 25,06-43,80%. Ini merupakan komponen kimia tertinggi pada sampel.

Struktur ALB adalah asam lemak yang terpisahkan dari trigliserida, digliserida, monogliserida, dan gliserin bebas. Secara umum, ALB memiliki ikatan R-C=O-OH. Pita CH *stretching* menyerap pada panjang gelombang 1215, 1395, 1725, 1765, 2200, 2310, dan 2323 nm. Gambar 2 memperlihatkan serapan kuat pada panjang gelombang tersebut menunjukkan adanya ikatan CH₂, CH₃, C=O, dan

OH yang menandakan adanya kandungan asam lemak. Asam lemak berada pada daerah panjang gelombang yang sama dengan lemak (MAN dan MOH, 1998). Pada panjang gelombang NIR 1600-1800 dan 2100-2200 nm mengandung informasi kandungan ALB pada berbagai kandungan lemak dan minyak. Perbedaan kandungan air, lemak, dan ALB dapat dilihat dari intensitas penyerapan. Intensitas penyerapan dari sampel biji jarak pagar berbeda untuk setiap sampel. Hal ini menyatakan bahwa setiap sampel mempunyai kandungan air, lemak, dan ALB yang berbeda dilihat dari kisaran yang cukup lebar pada setiap komponen kimia (Tabel 1).

Tabel 1. Komposisi kimia sampel biji jarak pagar IP-3A, IP-3M, dan IP-3P.

Table 1. Chemical composition of physic nut IP-3A, IP-3M, and IP-3P

Komposisi kimia Chemical composition (%)	Rataan Average	Standar Deviasi Deviation standart	Minimal Minimum	Maksimal Maximum
Kadar air/Water content	4,81	1,23	2,53	7,02
Kadar lemak/Fat content	34,68	3,07	25,06	43,80
Kadar asam lemak bebas/ Free fatty acid content	0,72	0,10	0,54	1,08

Sebanyak kira-kira $\frac{2}{3}$ dari keseluruhan jumlah sampel terpilih digunakan untuk membangun model kalibrasi, sedangkan sisanya ($\frac{1}{3}$ dari keseluruhan jumlah sampel) digunakan untuk tahap validasi. Sebaran data dan

simpangan baku menunjukkan pengaturan yang cukup baik untuk membangun model kalibrasi, untuk menduga kadar air, lemak, dan ALB biji jarak pagar (Tabel 2).

Tabel 2. Pengaturan data kalibrasi dan validasi sampel biji jarak pagar

Table 2. Calibration and validation set data of physic nut seed samples

Komposisi Kimia Chemical composition (%)	Tahap Penelitian Research phase	Jumlah Sampel Number of sample	Rataan Average	Standar Deviasi/ Standard deviation	Minimum Minimum	Maksimum Maximum
Kadar air/Water content	Kalibrasi/Calibration	423	4,810	1,233	2,525	7,020
	Validasi/Validation	201	4,760	1,223	2,550	6,800
Kadar lemak/Fat content	Kalibrasi/Calibration	426	34,795	3,133	25,055	43,800
	Validasi/Validation	201	34,458	2,920	25,835	42,545
Kadar asam lemak bebas/ Free fatty acid	Kalibrasi/Calibration	495	0,720	0,095	0,540	1,080
	Validasi/Validation	243	0,716	0,097	0,568	1,070

B. Model Kalibrasi untuk Menduga Kandungan Kadar Air, Lemak, dan ALB

Tabel 3 menunjukkan ringkasan statistik pada model kalibrasi dan validasi yang dihasilkan dari analisis menggunakan metode PLS dengan beberapa metode pra perlakuan pada data spektra. Hasil analisis menunjukkan bahwa terdapat perbedaan model kalibrasi untuk setiap komposisi kimia dan setiap komponen kimia mempunyai performansi model yang berlainan. Galat baku (SE) digunakan untuk membandingkan hasil dugaan NIR dan metode konvensional, baik untuk SEC maupun untuk SEP. SE merupakan selisih antara nilai hasil dugaan dengan nilai sebenarnya. Semakin kecil SEC dan SEP menunjukkan

model semakin baik. Koefisien korelasi (r) menunjukkan hubungan korelasi antara hasil dugaan NIR dan acuan.

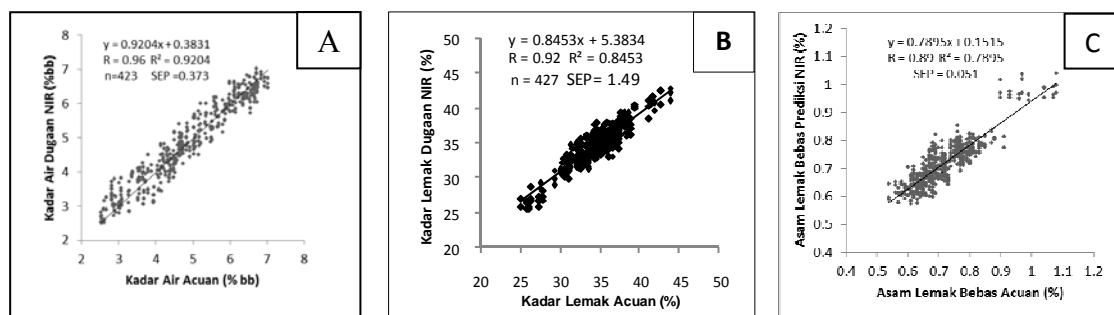
Model kalibrasi yang dihasilkan tanpa pra perlakuan data mempunyai performansi yang kurang baik (Tabel 3). Untuk membangun model yang lebih baik dilakukan pra perlakuan data spektra. Menurut TIAPRASIT dan SANGPITHUKWONG (2010), tidak ada aturan tentang metode apa yang harus digunakan untuk pra perlakuan spektra. Pada program aplikasi NirCal 5.2 tersedia *toolbox* yang dapat digunakan untuk mengolah data sehingga dapat diperoleh performansi model yang baik. Pengembangan model dilakukan berdasarkan studi yang dilakukan pada sampel biji jarak IP-3P (LENGKEY *et al.*, 2012; LENGKEY *et al.*, 2013). Model kalibrasi untuk menduga kadar air, ALB,

dan lemak biji jarak pagar dilakukan dengan pra perlakuan data spektra, normalisasi antara 1 dan 0, turunan pertama Savitzky-Golay 9 titik, dan kombinasi keduanya. Model kalibrasi terbaik ditentukan berdasarkan $r \sim 1$, $R^2 \sim 1$, $SEP \sim 0$, konsistensi pada kisaran 80-100%, $PCV \leq 10$, dan $RPD \geq 2$. Hasil kalibrasi terbaik diperoleh dengan pra perlakuan data kombinasi normalisasi antara 0–1 dan turunan pertama Savitzky-Golay 9 titik untuk menduga kadar air dan lemak saja, sedangkan untuk menduga kadar ALB model terbaik diperoleh dari pra perlakuan data turunan pertama Savitzky-Golay 9 titik.

Hasil analisis menunjukkan model dugaan untuk menduga kadar air biji jarak pagar paling baik diantara ketiga model yang dibangun. Hal ini dapat dilihat dari nilai r untuk kadar air 0,96; sedangkan kadar lemak dan ALB, berturut-turut 0,92 dan 0,88 (Tabel 3). Penelitian MARDISON (2010) yang menggunakan analisis JST menunjukkan bahwa koefisien korelasi yang tinggi ($r=0,993$ untuk kadar air; $r=0,848$ untuk lemak; dan $r=0,872$ untuk ALB) tetapi tidak disertai dengan nilai SEP yang rendah. Sama seperti analisis PLS, model pendugaan kadar air biji jarak pagar adalah yang terbaik. Koefisien korelasi untuk pendugaan kadar air pada penelitian MARDISON (2010) lebih tinggi dari penelitian ini, namun belum berarti lebih baik karena nilai SEP yang diperoleh lebih besar dari penelitian ini dan PCA

(faktor PLS dalam analisis PLS) sebanyak 20 menyebabkan terjadinya *overfitting*. Dalam pengembangan model kalibrasi *overfitting* harus dihindari. Hasil menunjukkan bahwa model pendugaan kadar air, lemak, dan ALB jarak pagar menggunakan analisis PLS lebih baik dari analisis JST, namun tidak dapat dibandingkan karena pada penelitian MARDISON (2010) pemindaian sampel dilakukan pada biji jarak utuh, sedangkan pada penelitian ini dalam bentuk tepung.

Model kalibrasi terbaik pada penelitian ini diperoleh dari analisis dengan menggunakan faktor PLS optimum untuk masing-masing model kalibrasi, yaitu 8, 9, dan 8, berturut-turut untuk model kalibrasi kadar air, lemak, dan ALB. Faktor PLS diperoleh dengan menghitung V-set PRESS. Nilai V-PRESS terkecil dan mendekati 0 berarti faktor PLS optimum. Faktor PLS diperlukan untuk menghilangkan *overfitting* dari model-model yang dibangun (COZZOLINO, 2005). *Overfitting* terjadi jika jumlah faktor PLS terlalu besar. *Overfitting* dapat dihilangkan jika perbedaan antara galat baku dan R^2 untuk model kalibrasi dan validasi mempunyai nilai kecil (ELFADL *et al.*, 2010). Hubungan korelasi terbaik antara kadar air hasil dugaan NIR dan acuan (analisis kimia) disajikan pada Gambar 3A, 3B, dan 3C.



Gambar 3. Hubungan antara hasil dugaan NIR dan acuan laboratorium (A) kadar air, (B) kadar lemak, dan (C) kadar ALB
 Figure 3. Relationship between predicted NIR and reference methods of chemical components (A) moisture content, (B) fat content, and (C) free fatty acid content

Proses untuk menguji ketepatan model yang dihasilkan disebut dengan validasi (MARK dan CAMPBELL, 2008). Validasi dilakukan dengan data acuan yang belum digunakan untuk membangun model dugaan. Untuk mengukur akurasi model dugaan digunakan nilai SEP yang dihitung dari seberapa baik nilai dugaan NIR pada setiap sampel dibandingkan dengan nilai acuan laboratorium untuk sampel-sampel yang sama. Model yang baik harus mempertimbangkan rasio SEC/SEP atau konsistensi model. Jika nilai SEC kecil dan SEP besar terjadi *overfitting*, sebaliknya nilai SEP kecil dan SEC besar akan terjadi *underfitting*. Konsistensi model dikatakan baik jika rasio SEC/SEP berada pada kisaran 80-110% (TIAPRASIT dan SANGPITHUKWONG, 2010). Pada penelitian ini diperoleh konsistensi untuk model kalibrasi terbaik untuk model kalibrasi kadar air, lemak, dan ALB, berturut-turut 93,40;

82,56; dan 85,90% (Tabel 3). Hasil ini menunjukkan bahwa model-model kalibrasi yang dibangun baik untuk menduga komponen kimia dari biji jarak pagar dan *overfitting* dapat dihindari.

Keakuratan model kalibrasi kadar air lebih baik dari lemak dan ALB, tetapi ketiga komposisi kimia biji jarak dapat diduga dengan metode NIR. Keakuratan model kalibrasi ditentukan berdasarkan nilai R^2 dan RPD. Menurut KAROU *et al.* (2006), nilai R^2 berkisar 0,66 dan 0,81 menunjukkan dugaan kuantitatif, nilai R^2 antara 0,82 dan 0,90 menyatakan dugaan yang baik, dan nilai R^2 diatas 0,91 menyatakan dugaan sangat baik. Nilai RPD antara 2 dan 3 menyatakan model baik untuk pendugaan kasar, diantara 3 dan 5 menunjukkan potensial untuk pendugaan, antara 5 dan 8 dapat digunakan untuk analisis kontrol, dan

lebih besar dari 8 menunjukkan model cocok untuk aplikasi analisis.

Hasil pengembangan model terbaik menunjukkan nilai R^2 untuk model kalibrasi kadar air, lemak, dan ALB, berturut-turut adalah 0,920; 0,845; dan 0,779, sedangkan nilai RPD untuk model kalibrasi kadar air, lemak, dan ALB, berturut-turut adalah 3,3; 2,01; dan 1,89 (Tabel 3). Hasil ini menunjukkan bahwa model kalibrasi alat spektroskopi NIR potensial digunakan untuk menduga

kadar air maupun kadar lemak biji jarak pagar secara kasar, sedangkan untuk menduga ALB biji jarak pagar model kalibrasi belum optimal. Hal ini mungkin disebabkan karena ALB mempunyai nilai yang sangat kecil dengan kisaran yang sempit. Nilai standar deviasi kadar ALB sampel yang kecil menyebabkan nilai RPD menjadi kecil. Keterbatasan mendeteksi pada komponen-komponen yang mempunyai nilai sangat kecil menjadi salah satu kelemahan metode spektroskopi NIR (MARK dan CAMPBELL, 2008).

Tabel 3. Statistik NIR kalibrasi dan validasi untuk kadar air, lemak, dan ALB jarak pagar
Table3. Statistic of NIR calibration and validation result of Moisture, Fat and FFA content

Komposisi kimia/ Chemical composition	PLS faktor/ Factor PLS	Statistik/ Statistic	Tanpa pra perlakuan data/ No Data pretreatment	Normalisasi 0-1 (n01)/ Normalizati on between 0-1	Turunan pertama Savitzky-Golay 9 titik (dg1)/ First derivative Savitzky-Golay 9 points(dg1)	Kombinasi n01 dan dg1/ Combination of n01 and dg1
Kadar Air (%)/ Moisture content (%)	8	r kalibrasi / r calibration	0,847	0,862	0,96	0,96
		R^2 kalibrasi / R^2 calibration	0,72	0,74	0,92	0,92
		r validasi / r validation	0,84	0,86	0,95	0,95
		R^2 validasi / R^2 validation	0,70	0,74	0,89	0,91
		Bias (%) / Bias (%)	0,07	0,05	0,02	0,04
		SEC (%) / SEC (%)	0,656	0,626	0,350	0,348
		SEP (%) / SEP (%)	0,68	0,63	0,40	0,37
		Konsistensi (%) / Consistency	96,85	98,71	87,65	93,40
		RPD / RPD	1,81	1,94	3,08	3,30
		PCV (%) / PCV	14,13	13,22	8,32	7,77
Kadar Lemak (%)/Fat Content (%)	9	r kalibrasi / r calibration	0,64	0,71	0,92	0,92
		R^2 kalibrasi / R^2 calibration	0,40	0,50	0,84	0,85
		r validasi / r validation	0,55	0,52	0,86	0,86
		R^2 validasi / R^2 validation	0,30	0,27	0,74	0,74
		Bias (%) / Bias (%)	0,02	0,28	0,16	0,15
		SEC (%) / SEC (%)	2,42	2,22	1,25	1,23
		SEP (%) / SEP (%)	2,47	2,55	1,50	1,49
		Konsistensi (%) / Consistency (%)	97,97	87,01	83,34	82,56
		RPD / RPD	1,24	1,20	2,04	2,06
		PCV (%) / PCV	7,11	7,34	4,33	4,30
Kadar Asam Lemak Bebas (%) / Free fatty acid content (%)	8	r kalibrasi / r calibration	0,70	0,75	0,89	0,88
		R^2 kalibrasi	0,49	0,57	0,79	0,78
		r validasi / r validation	0,69	0,77	0,86	0,86
		R^2 validasi / R^2 validation	0,48	0,59	0,73	0,73
		Bias (%) / bias (%)	-0,02	-0,01	-0,01	-0,01
		SEC (%) / SEC (%)	0,067	0,062	0,043	0,044
		SEP (%) / SEP (%)	0,07	0,06	0,05	0,05
		Konsistensi (%) / Consistency (%)	95,33	98,88	85,90	87,80
		RPD / RPD	1,35	1,52	1,89	1,88
		PCV (%) / PCV (%)	9,83	8,75	7,03	7,05

Model dugaan untuk menentukan pH dan kadar NaCl dalam keju European Emmental mempunyai performansi kurang baik karena mempunyai RPD kurang dari 2 diduga karena pengukuran pH dan NaCl menggunakan metode

tidak langsung, dan kisaran sampel yang digunakan juga kecil (KAROUI *et al.*, 2006). Penentuan kandungan ALB biji jarak pagar dengan menggunakan NIR spektroskopi ini juga mempunyai nilai RPD kurang dari 2. Dari hasil penelitian

ini, maka penggunaan metode NIR ini perlu memperhatikan kelebihan/kekurangannya dibandingkan metode analisis kimia. Usaha peningkatan model pendugaan ALB biji jarak perlu dilakukan, misalnya dengan meningkatkan ketelitian penentuan ALB dengan metode kimia dan pemilihan sampel yang lebih seragam. Hasil penelitian LENGKEY *et al.* (2013) dengan satu provenan biji jarak pagar diperoleh nilai RPD untuk ALB sebesar 2,05 sehingga model kalibrasi dapat digunakan untuk pendugaan kasar.

Nilai PCV menunjukkan keragaman data yang merupakan hasil pembagian antara galat prediksi terhadap nilai rata-rata data acuan kimia. Pada penelitian ini diperoleh nilai PCV 7,7; 4,30; dan 7,03% berturut-turut untuk kadar air, lemak, dan ALB. Hasil menunjukkan bahwa ketiga model yang dibangun handal. MLČEK *et al.* (2006) menyebutkan bahwa model yang baik mempunyai nilai PCV $\leq 10\%$. Koefisien keragaman diatas menunjukkan adanya tingkat keragaman yang besar antara model kalibrasi dan validasi. Nilai koefisien keragaman ditentukan oleh ratio SEP dan rata-rata komponen kimia acuan sampel. Keragaman yang besar diperkirakan karena biji jarak pagar yang digunakan berasal dari tiga lokasi yang iklim tumbuh berbeda.

Kualitas kemampuan pendugaan kalibrasi lebih dapat dibenarkan dengan menggunakan nilai bias yang mendekati nol. Hal ini menunjukkan tidak ada kesalahan sistematis pada nilai-nilai dugaan (MAN dan MOH, 1998). Model dugaan untuk kadar air, lemak, dan ALB tepung jarak pagar mempunyai nilai bias yang mendekati nol, berturut-turut 0,0395; 0,1495; dan -0,0114. Hasil penelitian menunjukkan bahwa NIR spektroskopi merupakan teknik yang dapat dipergunakan untuk menentukan komposisi kimia (parameter kualitas) biji jarak pagar seperti kadar air, lemak, dan ALB.

KESIMPULAN

Model pendugaan kadar air, lemak, dan ALB biji jarak pagar (*J. curcas*) diperoleh dengan metode pra perlakuan data yang berbeda. Pendugaan kadar air dan lemak biji jarak pagar terbaik diperoleh dengan pra perlakuan data kombinasi antara normalisasi 0-1 dengan turunan pertama Savitzky-Golay setiap 9 titik. Model kalibrasi untuk kadar air $y = 0,9204x + 0,3831$ akurat dan potensial digunakan menduga kandungan air dalam biji jarak pagar. Nilai koefisien korelasi $r=0,96$ dan $R^2=0,92$ dengan SEP 0,37%, PCV 7,7%, dan nilai RPD sebesar 3,30. Model kalibrasi untuk menduga kadar lemak juga akurat dan potensial digunakan, dengan persamaan $y = 0,8453x + 0,3834$, nilai $r=0,92$ dan $R^2=0,84$ dengan SEP 1,49%, PCV 4,30%, dan RPD 2,06. Untuk menduga ALB, model terbaik diperoleh dengan pra perlakuan data turunan pertama Savitzky-Golay 9 titik, dengan persamaan model kalibrasi $y = 0,7895x + 0,1515$, dengan nilai $r=0,89$; $R^2=0,79$, SEP=0,05%, PCV=7,05%, dan RPD=1,89. Model-model yang dikembangkan secara umum layak dan handal digunakan

untuk menentukan kadar air dan lemak biji jarak pagar, tetapi belum optimal untuk penentuan kadar ALB pada kisaran pengujian.

DAFTAR PUSTAKA

- ANONYMOUS. 2010. Quick Guide NIRCAl with Toolbox. BUCHI NIR Application Support. Bangkok, Thailand. 55 p.
- APRIYANTONO, A., D. FARDIAZ, N. L. PUSPITASARI, SEDAMAWATI dan S. BUDIYANTO. 1989. Petunjuk Laboratorium Analisis pangan. Pusat Antar Universitas Pangan dan Gizi, IPB Press. Bogor. 229 hlm.
- BALABIN, R.M. and R.Z. SAFIEVA. 2011. Biodiesel classification by base stock type (vegetable oil) using Near Infrared Spectroscopy data. *Analytica Chimica Acta*. 689: 190-197.
- BERCHMANS, H.J. and S. HIRATA. 2008. Biodiesel production from crude *Jatropha curcas* L. seed oil with a high content of free fatty acids. *Bioresource Technology*. 99: 1716-1721.
- BÜNING-PFAUE, H. 2003. Analysis of water in food by near infrared spectroscopy. *J Food Chemistry*. 82: 107-115.
- BÜNING-PFAUE, H. and S. KEHRAUS. 2001. Application of near infrared spectroscopy (NIRS) in the analysis of frying oils. *Eur. J. Lipid Sci. Technol*. 103: 793-797.
- BRITAINE, R. dan N. LUTALADIO. 2010. *Jatropha: A Smallholder Bioenergy Crop, the Potential for Pro-Poor Development*. Integrated Crop Management 8. ISBN 978-92-5-106438-2. FAO-ROMA. <http://www.fao.org/docrep/012/i1219e/i1219e.pdf> [diunduh Tgl. 18 November 2010].
- COZZOLINO, D., I. MURRAYA, A CHREEB, and J.R. SCAIFEC. 2005. Multivariate determination of free fatty acids and moisture in fish oils by partial least-squares regression and near-infrared spectroscopy. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*. 38: 821-828.
- EMIL, A., YAKOUB, KUMAR, JAHIM, and SALIMON. 2010. Comparative evaluation of physicochemical properties of jatropha seed oil from Malaysia, Indonesia, and Thailand. *J. Am Oil Chem Soc*. 87: 689-685.
- ELFADL, E., C. REINBRECHT, and W. CLAUPEINA. 2010. Development of near infrared reflectance spectroscopy (NIRS) calibration model for estimation of oil content in a worldwide safflower germplasm collection. *International Journal of Plant Production*. 4(4): 259-270. ISSN: 1735-6814 (Print), 1735-8043 (Online). www.ijpp.info. [diunduh Tgl. 28 Oktober 2011]
- GUBITZ, G.M, M. MITTELBACH, and M. TRABI. 1999. Exploitation of the tropical oil seed plant *Jatropha curcas* L. *Bioresource Technology*. 67: 73-82.

- HAALAND D.M. and THOMAS E.V. 1988. Partial Least-Squares Methods for Spectral Analyses. Relation to Other Quantitative Calibration Methods and The Extraction Of Qualitative Information. *Anal. Chem.* 60 (11): 1193–1202.
- KAROUI R, A M MOUAZENA, E DUFOURB, L PILLONELC, E SCHALLERD, J DE BAERDEMAEKERA, dan J O BOSSETC. 2006. Chemical characterisation of European Emmental cheeses by near infrared spectroscopy using chemometric tools. *International Dairy Journal.* 16: 1211–1217.
- KAUL, S., J. PORWAL, and M.O. GARG. 2009. Parametric study of jatropha seeds for biodiesel production by reactive extraction. *J Am Oil Chem Soc.* 87: 903–908.
- LENGKEY, L.C.E.CH., D.P. SARI, I W. BUDIASTRA, K.B. SEMINAR, and B.S. PURWOKO. 2012. Prediction of chemical properties of *Jatropha curcas* L. seeds IP-3P by near infrared method. Makalah The 2nd Asia Pacific Symposium on Postharvest Research, Education, and Extension. (APS2012). 8 hlm
- LENGKEY, L.C.E.CH., I W. BUDIASTRA, K.B. SEMINAR, and B.S. PURWOKO. 2013. Determination of chemical properties in *Jatropha curcas* L. seeds IP-3P by partial least square regression and near infrared spectroscopy. *International Journal of Agriculture Innovation and Research.* 2(1): 41-48.
- MAN, Y.B.C. and M.H. MOH. 1988. Determination of free fatty acids in palm oil by near-infrared reflectance spectroscopy. *JAOCS.* 75(5): 559-562.
- MARDISON. 2010. Penentuan Komposisi Kimia Biji Jarak Pagar secara Non Destruktif dengan Metode NIR dan Jaringan Saraf Tiruan (Thesis). Sekolah Pascasarjana, Institut Pertanian Bogor. 64 hlm.
- MLČEK, J.K., ŠUSTOVA, and J. SIMEONOVOVA. 2006. Application of FT NIR spectroscopy in the determination of basic chemical composition of pork and beef. *Czech J. Anim. Sci.* 51(8): 361–368.
- MARK, H. and B. CAMPBELL. 2008. An Introduction to Near Infrared Spectroscopy and Associated Chemometrics. <http://www.idrc-chambersburg.org/cnirs/pdfs/nirandchemometrics.pdf>. [diunduh Tgl. 28 Juni 2011].
- NAZIR, N. 2011. Pengaruh Proses Pembuatan Biodiesel Jarak Pagar (*Jatropha curcas* L.) melalui Transesterifikasi In Situ katalis Heterogen dan Detoksifikasi (Disertasi). Institut Pertanian Bogor. 205 hlm.
- PASQUINI, C. 2003. Review: Near infra red spectroscopy: fundamental, practical aspects, and analytical applications. *J. Braz. Chem. Soc.* 15(2): 198-219.
- RASPE, D.T. and C. DA SILVA. 2013. Determination of free fatty acid by FT-NIR Spectroscopy in esterification reaction for biodiesel production. *Journal of Energy.* Vol (2013): 1-5 ID 301647 <http://dx.doi.org/10.1155/2013/301647>. [diunduh Tgl. 29 Mei 2013].
- SANTOSO, B. 2009. Karakterissi Morfo Ekotipe dan Kajian Beberapa Aspek Agronomi Jarak pagar (*Jatropha curcas*) di Nusa Tenggara Barat (Disertasi). Sekolah Pascasarjana, Institut Pertanian Bogor. 164 hlm.
- TIAPRASIT, W. and C. SANGPITHUKWONG. 2010. BUCHI NIRFlex N-500 Training Course. BUCHI NIR Application Support, Bangkok, Thailand.
- TOWAHA, J., D. PRANOWO, dan N. HERYANA. 2008. Pengaruh tingkat kematangan buah terhadap rendemen dan kualitas lemak jarak pagar (*Jatropha curcas* L.). *Buletin RISTRI.* 1(2): 105-112.
- WILLIAM, P.C. and D.C. SOBERING. 1993. Comparison of commercial near infrared transmittance and reflectance instruments for analysis of whole grain and seeds. *J. Near Infrared Spectrosc.* 1: 25-32.