

PENENTUAN KUALITI MINYAK MASAK DAN LEMAK KOMERSIAL MENGUNAKAN TEKNIK KIMOMETIK

(Determination of Commercial Cooking Oils and Fats Using Chemometrics
Methods)

Azwan Mat Lazim^{1*}, Mohd Zuli Jaafar², Phang Wei Shong¹, Suzereen Jamil¹

¹Pusat Pengajian Sains Kimia & Teknologi Makanan, Fakulti Sains & Teknologi,
Universiti Kebangsaan Malaysia, 43600 Bangi, Selangor, Malaysia

²Universiti Teknologi MARA, 72007 Kuala Pilah, Negeri Sembilan

*Corresponding author: azwani79@ukm.my

Abstrak

Dalam kajian ini, kaedah kimometrik telah digunakan bagi menentukan kualiti beberapa jenis minyak masak komersil daripada dua jenama yang berbeza. Sampel minyak masak yang telah digunakan ialah minyak zaitun, minyak bunga matahari dan mentega dalam dua keadaan yang berbeza, iaitu segar dan digoreng. Kaedah konvensional dilakukan untuk menentukan kualiti minyak, iaitu peratus asid lemak bebas, nilai iodin dan nilai peroksida. Sebanyak 12 sampel minyak telah dianalisis menggunakan spektroskopi inframerah fourier transformasi (FTIR) pada jalur 4000-400 cm^{-1} . Stimulasi komputer telah dilakukan berdasarkan pencaman corak FTIR dan data pencaman corak dioptimumkan kepada model analisis komponen utama (PCA) dan kuasa dua terkecil separa (PLS). Model PCA digunakan dalam kajian ini bagi membezakan sifat-sifat antara minyak komersial segar dan minyak digoreng. Kemudian model PLS digunakan untuk mendapatkan ujian pengesahan antara kedua-dua minyak. Ujian ini dapat membandingkan hasil yang diramal oleh kaedah PLS dengan nilai yang diperolehi menggunakan kaedah konvensional. Keputusan yang diperolehi menunjukkan ujian pengesahan bagi minyak komersial mempunyai nilai kecerunan graf iaitu 0.90. Ini menunjukkan kaedah kimometrik adalah signifikan dengan kaedah konvensional.

Kata kunci : Kimometrik; kualiti minyak; PCA; PLS

Abstract

In this study, chemometric method has been used in determining the oil quality. The samples used were olive oil, sunflower oil and butter from two different brands. Two different conditions were applied, either it was fresh or fried. Titration, a conventional method was used to determine free fatty acids content (FFA), iodine value (IV), and peroxide value (PV). Twelve samples were then used for analysis and their FTIR spectra were measured at 4000-400 cm^{-1} . The computer stimulation was used to process the data based on their pattern recognition which optimized by principal component analysis (PCA) and partial least squares (PLS). PCA model was used to distinguish the properties between fresh and fried oil. The PLS model was used to predict the value for validation test in comparison with conventional results. Results showed the validation value for fresh oil was 0.90. This indicated the chemometric method was in agreement with conventional method.

Keywords: Chemometric; Oil quality; PCA; PLS

Pengenalan

Pada awal tahun 50an Sinclair et. al. (1952) telah mempelopori usaha menggunakan kaedah infra merah bagi menentukan kualiti minyak [1]. Beliau telah menyatakan hubungan linear antara bilangan ikatan ganda dua *cis* bagi satu siri asid lemak metal ester (FAME) dengan menggunakan julat serapan pada 2920 cm^{-1} dan 3020 cm^{-1} bagi merujuk kepada getaran regangan kumpulan $-\text{CH}$ dan olefinik $=\text{CH}-$. Pada tahun 1971 Arnold dan Hartung memperkenalkan gabungan antara serapan infra merah dengan kaedah kimometrik di mana nilai darjah ketidaktepuan minyak ditentukan dengan menggunakan nisbah serapan getaran regangan $-\text{CH}$ olefinik (3030 cm^{-1}) dan

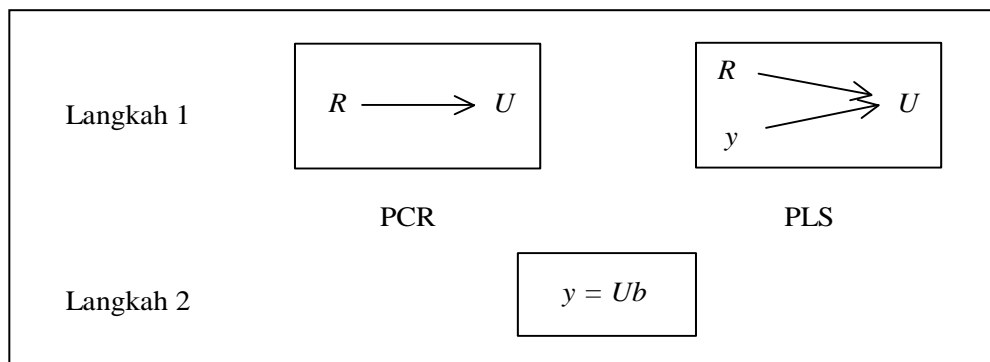
Setiap komponen kepada model PCA dicirikan daripada tiga pelengkap, iaitu varian, muatan (*loading*) dan skor [9]. Varian adalah pelengkap pengukuran ralat dan muatan menerangkan struktur data dalam segi pemboleh ubah kolerasi manakala skor pula adalah menerangkan pencirian, perbezaan atau persamaan dengan sampel. Selain itu, skor komponen utama dilakarkan bertujuan mendedahkan corak dan kelompok dalam sampel. Gambar rajah skema PCA yang diberikan dalam Rajah 1. Bagi data matrik $X [m \times n]$, $T [m \times p]$ adalah matriks skor, $P [p \times n]$ adalah matriks muatan dan $E [m \times n]$ adalah ralat.

Regresi Kuasa Dua Terkecil Separa (Partial Least Square Regression, PLS)

Merujuk kepada dalam kaedah MLR, kesukaran terjadi dalam pembinaan model apabila matrik $R^T R$ tidak boleh disongsangkan iaitu matrik $(R^T R)^{-1}$ tidak wujud kerana kolineariti pemboleh ubah x . Analisis komponen utama mengatasi masalah kolineariti pemboleh ubah x dengan pembinaan satu matrik baru U yang mempunyai ciri lajur kombinasi linear dengan lajur matrik R . Menggunakan matrik baru U boleh disongsangkan, model baru boleh ditulis sebagai persamaan 2.1.

$$y = U\tilde{b} \tag{2.1}$$

Kaedah PLS menggunakan matrik R dan matrik y bagi menghasilkan matrik U . Kovarian matrik y dan varian matrik R diambil kira untuk menghasilkan matrik U (Leardi & Gonzalez 1998) [10]. Kaedah PCR hanya mempertimbangkan matrik y sahaja semasa pembentukan matrik U . Perbezaan kaedah PLS dan kaedah PCR dijelaskan dalam Rajah 2.



Rajah 2. Ilustrasi perbezaan antara PLS dan PCR

Matrik U sebagai hasil daripada peralatan atau perisian semasa penghasilan pemboleh ubah R yang mempunyai komponen atau faktor PLS sejajar dengan pengukuran y . Matrik skor berkaitan dengan matrik R seperti persamaan 2.2.

$$R = USV^T \tag{2.2}$$

dengan U adalah matrik skor, V matrik yang mengandungi muatan (*loading*) dan S adalah matrik diagonal. Matrik U diperolehi dengan menyelesaikan persamaan 1.10 dan akan diperolehi persamaan 2.3.

$$U = RVS^{-1} \tag{2.3}$$

Kemudian, model PLS diperolehi apabila vektor pekali model regresi \tilde{b} dikenal pasti menerusi persamaan 2.4.

$$\tilde{b} = U^T y \tag{2.4}$$

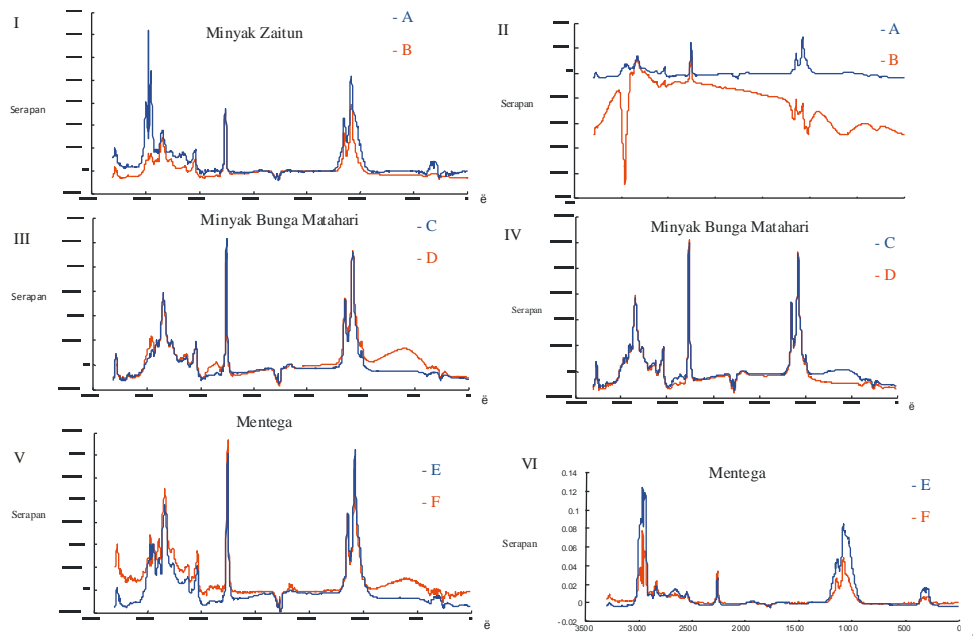
Akhir sekali, vektor regrasi \tilde{b} tersebut boleh digunakan untuk membuat ramalan ke atas aktiviti biologi, $y_{i,p}$ bagi sebatian yang tidak diketahui. Pekali korelasi, R^2 memberikan ukuran tahap kebolegunaan persamaan kepada data atau mengukur tahap ketinggian korelasi. Nilai R^2 yang sempurna bernilai +1 (korelasi positif) atau -1 (korelasi negatif) dan nilai 0 bermakna tiada korelasi. Kaedah kiraan R^2 diberikan oleh persamaan 2.5.

$$R^2 = \frac{\left[\sum xy - \frac{\sum x \sum y}{n} \right]^2}{\left[\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n} \right] \left[\sum y^2 - \frac{(\sum y)^2}{n} \right]} \quad 2.5$$

dengan x dan y adalah pemboleh ubah tak bersandar dan bersandar masing-masing. R^2 juga disebut sebagai peratus varian yang dapat diterangkan oleh model regresi. Nilai yang memuaskan bagi R^2 adalah sekitar 0.90.

Keputusan dan Perbincangan

Rajah 3 menunjukkan spektrum serapan tipikal FTIR bagi tiga jenis sampel minyak komersial (segar) dan sampel minyak yang telah digoreng menggunakan jenama yang berbeza. Keputusan menunjukkan spektrum yang diperolehi adalah hampir sama walaupun menggunakan jenama yang berbeza. Dengan menggunakan kaedah FTIR, pencirian bagi setiap minyak dapat diperolehi oleh nombor gelombang spektrum inframerah pada serapan yang tertentu seperti nilai iodin, nilai peroksida dan nilai keasidan [5].



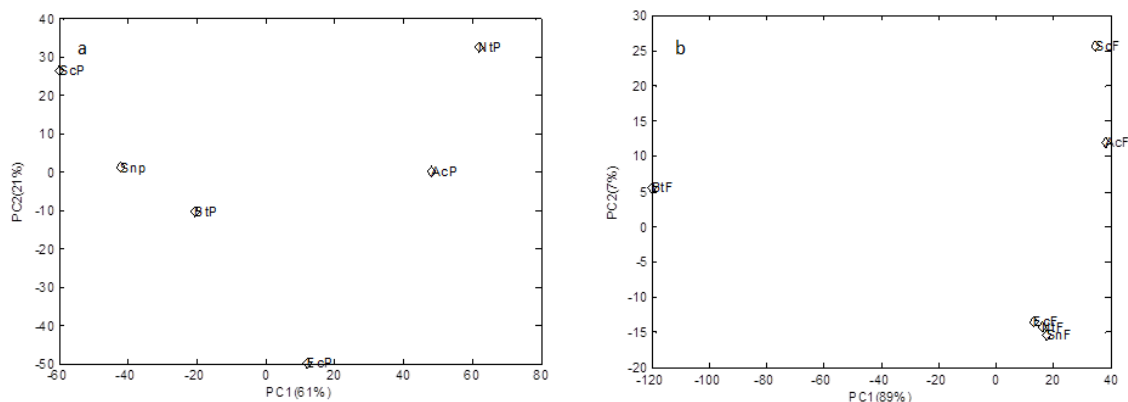
Rajah 3. Spektrum serapan FTIR bagi sampel minyak daripada jenama yang berbeza (A – F) pada dua keadaan iaitu segar (I, III, V) dan yang telah digoreng (II, IV, VI).

Nilai iodin selalunya ditentukan menggunakan keluk serapan pada nombor gelombang 3006, 1654 dan 968 cm^{-1} yang merujuk kepada regangan cis =CH, regangan cis C=C dan bengkokan trans C=C [11]. Rajah 3 (I dan II) menunjukkan perbandingan kualiti minyak komersial dan minyak digoreng dan didapati minyak yang telah digunakan untuk menggoreng secara umumnya merosot. Ini dapat dilihat pada serapan pada jalur sekitar 3000-2800 cm^{-1} yang merujuk kepada nilai iodin [4].

Bagi menentukan nilai peroksida, perubahan nilai boleh dirujuk kepada regangan OH di jalur 3440 cm^{-1} . Setiap spektrum terdapat serapan regangan pada jalur 3050-2800 cm^{-1} merujuk kepada cis C=C, CH₂ dan CH₃. Jalur pada rantau sekitar 1744 cm^{-1} merupakan serapan karbonil bagi rangkaian ester. Apabila proses pengoksidaan berlaku, jalur 3800-3200 cm^{-1} yang merujuk regangan O-H menjadi lebar dan rantau bagi serapan karbonil dan regangan kumpulan CH akan berkurang [5]. Dari Rajah 3(II, IV, VI) boleh diperhatikan bahawa spektrum untuk setiap minyak digoreng mempunyai jalur serapan OH lebih lebar berbanding dengan minyak segar. Ini menunjukkan nilai peroksida kepada minyak digoreng adalah lebih tinggi daripada minyak komersial. Selektiviti spektrum infra merah adalah penting untuk menunjukkan pencirian atau parameter kualiti bagi sesuatu minyak. Oleh itu, spektrum yang dipilih akan digunakan sebagai data input sebelum diproses menggunakan kaedah kimometrik.

Penganalisan kaedah kimometrik

Selepas pra-pemprosesan data dilaksanakan, PCA telah dilakar plot skor untuk sampel minyak segar dan digoreng. Plot skor adalah plot yang menunjukkan pola atau taburan sampel yang mungkin wujud seperti ditunjukkan dalam Rajah 3.



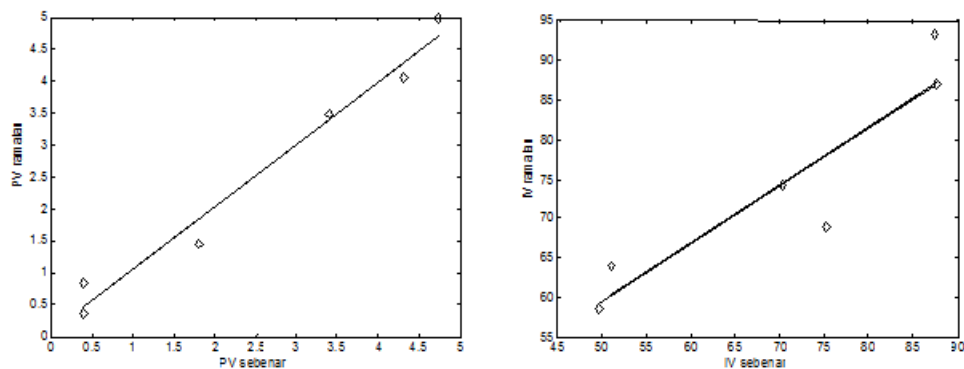
Rajah 4. Plot skor PCA minyak komersial segar (a) manakala minyak yang telah digoreng (b) dengan akronim yang digunakan; SnP- Minyak Bunga Matahari C, EcP- Minyak Bunga Matahari D, NtP- Minyak Zaitun A, BtP- Minyak Zaitun B, AcP- Mentega F, ScP- Mentega E

Rajah 4 menunjukkan plot skor adalah plot taburan sampel bagi enam jenis minyak komersial segar dan yang telah digoreng. Keputusan menunjukkan minyak segar daripada jenis yang berbeza mempunyai jarak taburan yang berbeza. Ini menunjukkan setiap jenis minyak komersial mempunyai perbezaan dalam segi kimia dan fizikal. Plot skor PCA kepada minyak digoreng agak berbeza dengan minyak segar. Lazimnya, skor kepada setiap dua minyak berjenama lain adalah hampir sama. Pada Rajah 4b menunjukkan skor dua minyak berjenamayang berbeza seperti minyak bunga matahari dan minyak zaitun boleh diplot dalam kategori yang sama. Ini kerana kedua-dua minyak tersebut mempunyai komposisi minyak yang sama. Namu begitu, bagi sampel mentega keputusan yang diperoleh adalah berbeza. Hasil ini mungkin disebabkan oleh bahan tambah yang diperkaya dalam setiap jenama yang berbeza.

Ujian Pengesahan

Rajah 5 menunjukkan ujian pengesahan kepada model pemboleh ubah terpilih PV dan IV bagi minyak komersial. Satu garis lurus diperolehi dengan kecerunannya adalah 0.90 dengan dapat beberapa titik berada pada satu garis

lurus. Nilai kecerunan ini menunjukkan bahawa keputusan yang diperoleh adalah persis (March et al. 1999). Selain daripada itu, nilai R^2_{CV} diperolehi adalah 0.975 menunjukkan kaedah konvensional dan kaedah kimometrik adalah sepadan. Bagi ujian pengesahan kepada model pemboleh ubah terpilih IV bagi minyak digoreng ditunjukkan dari Rajah 5. Satu garis lurus juga diperolehi dengan kecerunan yang rendah iaitu 0.90. Nilai kecerunan ini menunjukkan keputusan adalah persis setara dengan minyak komersial. Nilai R^2_{CV} yang diperolehi pula adalah 0.847.



Rajah 5. Ujian pengesahan antara nilai peroksida serta nilai iodin ramalan dengan nilai sebenar kepada minyak komersial.

Kesimpulan

Berdasarkan keputusan eksperimen makmal, kaedah konvensional adalah selalu digunakan untuk menentukan kualiti minyak sekiranya terdapat kebanyakan keputusan daripada eksperimen makmal agak sama dengan data daripada rujukan. Walaubagaimanapun, kaedah konvensional dilakukan dalam kajian ini masih mendapat ralat dari segi bacaan dan sistem. Melalui kaedah konvensional mendapati setiap dua minyak jenis sama walaupun jenamanya berlainan mempunyai perbezaan dari segi fizikal dan kimia. Selain itu, pencirian minyak komersial yang telah digunakan untuk menggoreng agak berbeza dengan minyak komersial. Keadaan ini disebabkan oleh tindak balas pengoksidaan dan hidrolisis berlaku pada minyak komersial semasa menggoreng.

Bagi analisis kimometrik pula, pencaman corak FTIR daripada setiap 12 sampel minyak dioptimumkan untuk membina model PCA dan PLS. Dalam kajian ini, perbandingan keputusan yang dibuat antara nilai pencirian minyak yang diramalkan oleh PLS dengan nilai pencirian minyak komersial yang ditentukan dalam kaedah konvensional. Satu garis lurus dengan kecerunan 0.90 diperolehi dengan sekiranya beberapa titik berada satu garis lurus manakala nilai pekali korelasi pengesahan silang, R^2_{CV} adalah menghampiri satu. Kaedah ini memberikan alternatif kepada kaedah konvensional bagi menentukan kualiti minyak masak.

Penghargaan

Penyelidik ingin mengucapkan terima kasih kepada Kementerian Pengajian Tinggi Malaysia atas geran FRGS/1/2011/SG/UKM/02/25 dan Universiti Kebangsaan Malaysia atas geran penyelidikan UKM-GGPM-NBT-030-2011.

Rujukan

1. Sinclair, R.G., McKay, A.F., Myers, G.S. & Jones, R.N. (1952). The Infrared Absorption Spectra of Unsaturated Fatty Acids and Esters I. *Journal of the American Chemical Society*, 74 (10): 2578-2585.
2. Arnold, R.G. & Hartung, T.E. (1971). Infrared spectroscopic determination of degree of unsaturated of fats and oils. *Journal of Food Science*, 36 (1): 166-168.
3. Bernard, J.L. & Sims, L.G. (1980). IR spectroscopy for determination of total unsaturation.:
4. Voort, F.R., Ismail, A.A., Sedman, J., Dubois, J. & Nicodemo, T. (1994). The determination of peroxide value by fourier transform infrared spectroscopy. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 71 (9): 921-926.

5. Ho, M.M. & Sue, T.T., *A review on the quantitative analysis of fats and oils using FTIR*, M.P.O.B. (MPOB), Editor 1999. p. 30-37.
6. Moh, M.H., Che Man, Y.B., Badlishah, B.S., Jinap, S., Saad, M.S. & Abdullah, W.J.W. (1999). Quantitative Analysis of Palm Carotene Using Fourier Transform Infrared and Near Infrared Spectroscopy. *JAACS, Journal of the American Oil Chemists Society*, 76 (2): 249-254.
7. Hussein, M.Z., Tarmizi, R.S.H., Zainal, Z., Ibrahim, R. & Badri, R.M. (1996). Preparation and characterization of active carbons from oil palm shells. *Carbon*, 34 (11): 1447-1453.
8. Wesolowski, M., Suchacz, B. (2001). Classification of rapeseed and soybean oils by use of unsupervised pattern-recognition methods and neural networks. *J.Anal Chem*, 3 (30): 323-371.
9. Brereton, R.G., *Chemometrics: Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant*. 2003, Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd.
10. Riccardo Leardi, A.L.G. (1998). Genetic Algorithms applied to feature selection in PLS Regression : how and when to use them. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 41: 195-207.
11. Guillén, M.D. & Cabo, N. (1997). Infrared spectroscopy in the study of edible oils and fats. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 75 (1): 1-11.