

jTEP

JURNAL KETEKNIKAN PERTANIAN

P-ISSN No. 2407-0475 E-ISSN No. 2338-8439

Vol. 6, No. 3, Desember 2018



Publikasi Resmi
Perhimpunan Teknik Pertanian Indonesia
(Indonesian Society of Agricultural Engineering)
bekerjasama dengan
Departemen Teknik Mesin dan Biosistem - FATETA
Institut Pertanian Bogor



Jurnal Keteknikan Pertanian (JTEP) terakreditasi berdasarkan SK Dirjen Penguatan Riset dan Pengembangan Kementerian Ristek Dikti Nomor I/E/KPT/2015 tanggal 21 September 2015. Selain itu, JTEP juga telah terdaftar pada Crossref dan telah memiliki Digital Object Identifier (DOI) dan telah terindeks pada ISJD, IPI, Google Scholar dan DOAJ. JTEP terbit tiga kali setahun yaitu bulan April, Agustus dan Desember, dan mulai tahun ini berisi 15 naskah untuk setiap nomornya. Peningkatan jumlah naskah pada setiap nomornya ini dimaksudkan untuk mengurangi masa tunggu dengan tidak menurunkan kualitas naskah yang dipublikasikan. Jurnal berkala ilmiah ini berkiprah dalam pengembangan ilmu keteknikan untuk pertanian tropika dan lingkungan hayati. Jurnal ini diterbitkan dua kali setahun baik dalam edisi cetak maupun edisi online. Penulis makalah tidak dibatasi pada anggota PERTETA tetapi terbuka bagi masyarakat umum. Lingkup makalah, antara lain meliputi teknik sumberdaya lahan dan air, alat dan mesin budidaya pertanian, lingkungan dan bangunan pertanian, energi alternatif dan elektrifikasi, ergonomika dan elektronika pertanian, teknik pengolahan pangan dan hasil pertanian, manajemen dan sistem informasi pertanian. Makalah dikelompokkan dalam invited paper yang menyajikan isu aktual nasional dan internasional, review perkembangan penelitian, atau penerapan ilmu dan teknologi, technical paper hasil penelitian, penerapan, atau diseminasi, serta research methodology berkaitan pengembangan modul, metode, prosedur, program aplikasi, dan lain sebagainya. Penulisan naskah harus mengikuti panduan penulisan seperti tercantum pada website dan naskah dikirim secara elektronik (online submission) melalui <http://journal.ipb.ac.id/index.php/jtep>.

Penanggungjawab:

Ketua Perhimpunan Teknik Pertanian Indonesia
Ketua Departemen Teknik Mesin dan Biosistem, Fakultas Teknologi Pertanian, IPB

Dewan Redaksi:

Ketua : Wawan Hermawan (Scopus ID: 6602716827, Institut Pertanian Bogor)
Anggota : Asep Sapei (Institut Pertanian Bogor)
Kudang Boro Seminar (Scopus ID: 54897890200, Institut Pertanian Bogor)
Daniel Saputra (Scopus ID: 6507392012, Universitas Sriwijaya - Palembang)
Bambang Purwantana (Universitas Gadjah Mada - Yogyakarta)
Yohanes Aris Purwanto (Scopus ID: 6506369700, Institut Pertanian Bogor)
Muhammad Faiz Syuaib (Scopus ID: 55368844900, Institut Pertanian Bogor)
Salengke (Scopus ID: 6507093353, Universitas Hasanuddin - Makassar)
I Made Anom Sutrisna Wijaya (Scopus ID: 56530783200, Universitas Udayana - Bali)

Redaksi Pelaksana:

Ketua : Rokhani Hasbullah (Scopus ID: 55782905900, Institut Pertanian Bogor)
Sekretaris : Lenny Saulia (Scopus ID: 16744818700, Institut Pertanian Bogor)
Bendahara : Hanim Zuhrotul Amanah (Universitas Gadjah Mada - Yogyakarta)
Anggota : Dyah Wulandani (Scopus ID: 1883926600, Institut Pertanian Bogor)
Usman Ahmad (Scopus ID: 55947981500, Institut Pertanian Bogor)
Satyanto Krido Saptomo (Scopus ID: 6507219391, Institut Pertanian Bogor)
Slamet Widodo (Scopus ID: 22636442900, Institut Pertanian Bogor)
Liyantono (Scopus ID: 54906200300, Institut Pertanian Bogor)
Administrasi : Diana Nursolehat (Institut Pertanian Bogor)

Penerbit: Perhimpunan Teknik Pertanian Indonesia (PERTETA) bekerjasama dengan Departemen Teknik Mesin dan Biosistem, Institut Pertanian Bogor.

Alamat: Jurnal Keteknikan Pertanian, Departemen Teknik Mesin dan Biosistem, Fakultas Teknologi Pertanian, Kampus Institut Pertanian Bogor, Bogor 16680.
Telp. 0251-8624 503, Fax 0251-8623 026,
E-mail: jtep@ipb.ac.id atau jurnaltep@yahoo.com
Website: web.ipb.ac.id/~jtep atau <http://journal.ipb.ac.id/index.php/jtep>

Rekening: BRI, KCP-IPB, No.0595-01-003461-50-9 a/n: Jurnal Keteknikan Pertanian

Percetakan: PT. Binakerta Makmur Saputra, Jakarta

Ucapan Terima Kasih

Redaksi Jurnal Keteknikan Pertanian mengucapkan terima kasih kepada para Mitra Bebestari yang telah menelaah (*me-review*) Naskah pada penerbitan Vol. 6 No. 3 Desember 2018. Ucapan terima kasih disampaikan kepada: Prof.Dr.Ir. Sutrisno, M.Agr. (Departemen Teknik Mesin dan Biosistem, Institut Pertanian Bogor), Prof.Dr.Ir. Slamet Budijanto, M.Agr. (Departemen Ilmu dan Teknologi Pangan, Institut Pertanian Bogor), Prof.Dr.Ir. Daniel Saputra, MS. (Fakultas Pertanian, Universitas Sriwijaya), Prof.Ir. Loekas Susanto, MS., Ph.D. (Fakultas Pertanian, Universitas Jenderal Soedirman), Prof.Dr.Ir. Muhammad Idrus Alhamid (Departemen Teknik Mesin, Fakultas Teknik Universitas Indonesia), Prof.Dr.Ir. Sobir, M.Si. (Departemen Agronomi dan Hortikultura (AGH), Fakultas Pertanian, Institut Pertanian Bogor), Dr.Ir. Bambang Susilo, M.Sc.Agr. (Program Studi Teknik Pertanian, Universitas Brawijaya), Dr. Radi, STP., M.Eng. (Departemen Teknik Pertanian dan Biosistem, Fakultas Teknologi Pertanian, Universitas Gadjah Mada), Dr.Ir. Evi Savitri Iriani M.Si. (Balai Besar Litbang Pascapanen Pertanian), Dr.Ir. Hermantoro, MS. (Institut Pertanian Stiper (INSTIPER) Yogyakarta), Dr.Ir. Ridwan Rachmat, M.Agr. (Balai Besar Penelitian Tanaman Padi), Dr.Ir. Rokhani Hasbullah, M.Si. (Departemen Teknik Mesin dan Biosistem, Institut Pertanian Bogor), Dr.Ir. Usman Ahmad, M.Agr (Departemen Teknik Mesin dan Biosistem, Institut Pertanian Bogor), Dr. Leopold Oscar Nelwan, STP., M.Si. (Departemen Teknik Mesin dan Biosistem, Institut Pertanian Bogor), Dr. Slamet Widodo, STP., M.Sc. (Departemen Teknik Mesin dan Biosistem, Institut Pertanian Bogor), Dr. Muhamad Yulianto, ST., MT. (Departemen Teknik Mesin dan Biosistem, Institut Pertanian Bogor), Dr. Nora H. Pandjaitan, DEA. (Departemen Teknik Sipil dan Lingkungan, Institut Pertanian Bogor), Dr. Chusnul Arif, STP., M.Si. (Departemen Teknik Sipil dan Lingkungan, Institut Pertanian Bogor), Dr. Satyanto Krido Saptomo, STP, M.Si. (Departemen Teknik Sipil dan Lingkungan, Institut Pertanian Bogor), Wilson Palelingan Aman, STP., M.Si. (Fakultas Pertanian dan Teknologi Pertanian, Universitas Negeri Papua), Andri Prima Nugroho, STP., M.Sc., Ph.D. (Departemen Teknik Pertanian dan Biosistem, Fakultas Teknologi Pertanian Universitas Gadjah Mada), Asna Mustofa, STP., MP. (Program Studi Teknik Pertanian, Universitas Jenderal Soedirman), Diding Suhandy, S.TP., M.Agr., Ph.D. (Jurusan Teknik Pertanian, Universitas Lampung) Agus Ghautsum Ni'am, STP., M.Si. (Departemen Teknik Mesin dan Biosistem, Institut Pertanian Bogor).

Technical Paper

Akurasi Metode NIRS dalam Prediksi Kandungan Kimia Bubuk Green Coffee Bondowoso dengan Model Kubelka-Munk

Accuracy of NIRS method for Prediction of Chemical Content of Bondowoso Green Coffee Powder using Kubelka-Munk Model

Vivin Purningsih, Sekolah Pascasarjana, Program Studi Teknologi Pascapanen,
Departemen Teknik Mesin dan Biosistem, Institut Pertanian Bogor. Email: vivin.purningsih@gmail.com
I Wayan Budiastira, Departemen Teknik Mesin dan Biosistem, Institut Pertanian Bogor.
Email: wbudiastira@yahoo.com

Sutrisno, Departemen Teknik Mesin dan Biosistem. Institut Pertanian Bogor.
Email: kensutrisno@yahoo.com

Sukrisno Widyotomo, Pusat Penelitian Kopi dan Kakao. Email: swidyotomo@gmail.com.

Abstract

Green coffee has a variety of benefits that are good for the human body, because of the antioxidants content like chlorogenic acid and trigonelline as well as caffeine as a central nervous stimulant. Commonly, determination of these chemical contents was done by the chemical method that less efficient in terms of time, cost and sample preparation. NIR Spectroscopy has been applied as an alternative method for prediction of these chemical contents but the accuracy is not quite accurate. In this research, Kubelka-Munk Model was applied to increase the accuracy of NIRS for prediction of these chemical content of bondowoso green coffee powder. The sample of coffee was grounded into particle size of 355 and 150 μm , and the reflectance of the sample (30 gram) were measured by FT-NIRS in the wavelength of 1000-2500 nm. Furthermore, the chemical content of the samples were determined by Liquid Chromatography Mass Spectrometry (LCMS). The obtained spectrum was transformed to absorbance ($\text{Log } 1/R$) and K/S of Kubelka-Munk model. Data pretreatment such as standard normal variate (SNV), second derivative (dg_2) and their combination was also done to increase accuracy of NIRS prediction. The calibration and validation of processed NIR spectra and chemical content were carried out using Partial Least Square (PLS). The results show that K/S of Kubelka-Munk model was continued with data pretreatment dg_2 on the 150 μm particle size of coffee powder giving the best prediction of caffeine, trigonelline and CGA of Bondowoso green coffee powder by NIRS ($R^2 > 0.98$; RPD > 5.31 ; CV $< 1.07\%$).

Keywords: *chlorogenic acid, green coffee, Kubelka-Munk, NIRS, trigonelline*

Abstrak

Green coffee memberikan berbagai manfaat bagi kesehatan tubuh manusia, karena kandungan antioksidan seperti asam klorogenat dan trigonelin serta kafein sebagai perangsang sistem syaraf pusat. Umumnya, penentuan kandungan ini dilakukan dengan metode kimia yang kurang efisien dalam waktu, mahal dan perlu persiapan sampel. *NIR Spectroscopy* telah diterapkan sebagai metode alternatif untuk prediksi kandungan ini, namun hasilnya tidak terlalu akurat. Dalam penelitian ini, model *Kubelka-Munk* diterapkan untuk peningkatan akurasi NIRS dalam memprediksi kandungan kimia bubuk *green coffee* Bondowoso. Sampel kopi digiling pada ukuran partikel 355 dan 150 μm , dan reflektan sampel (30 gram) diukur dengan FT-NIRS pada panjang gelombang 1000-2500 nm. Selanjutnya, pengukuran kandungan kimia sampel dilakukan dengan *Liquid Chromatography Mass Spectrometry* (LCMS). Spektrum yang diperoleh ditransformasi ke absorban ($\text{Log } 1/R$) dan K/S dari model *Kubelka-Munk*. *Data pretreatment* seperti *standard normal variate* (SNV), *second derivative* (dg_2) dan kombinasinya juga dilakukan untuk meningkatkan akurasi prediksi NIRS. Kalibrasi dan validasi spektra NIR terolah dengan data kimia dilakukan menggunakan *Partial Least Square* (PLS). Hasil penelitian menunjukkan bahwa K/S dari model *Kubelka-Munk* dilanjutkan dengan *data pretreatment* dg_2 pada ukuran partikel bubuk kopi 150 μm memberikan prediksi terbaik untuk penentuan kandungan kafein, trigonelin dan CGA dari bubuk *green coffee* Bondowoso dengan NIRS ($R^2 > 0.98$; RPD > 5.31 ; CV $< 1.07\%$).

Kata Kunci: asam klorogenat, *green coffee*, *Kubelka-Munk*, NIRS, trigonelin

Diterima: 16 Januari 2018; Disetujui: 9 Mei 2018

Pendahuluan

Kabupaten Bondowoso salah satu kabupaten terbesar di Indonesia penghasil kopi Arabika. Konsumsi kopi saat ini bukan hanya dalam persoalan citarasa dan aroma, tetapi juga berkaitan dengan manfaat bagi kesehatan terutama pada *green coffee* yang memiliki kandungan antioksidan seperti asam klorogenat (*Chlorogenic Acid*, CGA) yang punya aktivitas sebagai antimutagenik dan juga dapat membantu dalam menurunkan berat badan (Mills et al. 2013). Trigonelin juga terbukti dapat memperbaiki profil lipid sehingga dapat bermanfaat sebagai antidiabetes dan anti alzheimer (Makowska et al. 2013) dan kafein yang berfungsi sebagai stimulan sistem syaraf pusat (Zhang et al. 2013).

Menurut Dziki et al. (2015), bubuk *green coffee* dapat digunakan secara langsung maupun diekstrak sebagai suplemen makanan. Şemen et al. (2017) menambahkan bahwa proses penyangraian akan mempengaruhi kandungan kimia dari *green coffee* yang menyebabkan berkurangnya kandungan kimia tersebut. Penggunaan *green coffee* sebagai suplemen makanan masih dalam tahap penelitian oleh banyak pihak dan belum ada acuan yang pasti seberapa banyak yang baik untuk dikonsumsi.

Selama ini penentuan kandungan dari suatu bahan hasil pertanian masih menggunakan metode kimia secara destruktif yang membutuhkan waktu yang lama, mahal dan butuh persiapan sampel, antara lain menggunakan *Liquid Chromatography Mass Spectrometry* (LCMS). Untuk itu diperlukan suatu metode yang cepat dan efisien untuk mengatasi permasalahan tersebut dan salah satunya dengan menggunakan *Near Infrared Reflectance Spectroscopy* (NIRS). NIRS memiliki panjang gelombang 750-2500 nm, dimana penyerapan oleh molekul terjadi dan kombinasi dari getaran dasar pada daerah *infrared* sangat efektif digunakan untuk mengkarakterisasi senyawa kimia pada suatu produk bahan hasil pertanian (Craig et al. 2014) yaitu berdasarkan ikatan hidrogennya seperti C-H, N-H, O-H dan S-H (Páscoa et al. 2015).

Penentuan kandungan kafein, trigonelin dan CGA dengan NIRS sudah dilakukan pada biji *green coffee Java preanger* (Ayu 2017) dan kopi Gayo (Rosita et al. 2016) dengan nilai $0.936 < r < 0.975$. Pada bubuk kopi, penentuan kandungan kafein sudah dilakukan antara lain oleh Zhang et al. (2013) dengan nilai $r = 0.918$ dan kandungan CGA oleh Shan et al. (2014) dengan nilai $r = 0.76$. Prediksi NIRS untuk kandungan kafein dan CGA pada bubuk kopi masih belum terlalu akurat. Dalam penelitian ini, model *Kubelka-Munk* diterapkan dalam metode NIRS untuk memprediksi kandungan kafein, trigonelin dan CGA bubuk *green coffee* Bondowoso. Secara khusus, penelitian ini menganalisis variasi ukuran partikel, transformasi dari reflektan (model *Kubelka-Munk*) dan *data pretreatment* terhadap akurasi prediksi kandungan kafein, trigonelin

dan CGA dengan metode NIRS pada bubuk *green coffee* Bondowoso.

Bahan dan Metode

Persiapan Sampel

Sampel biji *green coffee* arabika Bondowoso (kadar air 8.5-9.5%) diperoleh dari Pusat Penelitian Kopi dan Kakao Indonesia (PUSLITKOKA). Biji kopi digiling dengan alat *grinder* dan disaring dengan ayakan 355 μm dan 150 μm . Sebanyak 100 sampel bubuk *green coffee* pada masing-masing ukuran partikel disiapkan untuk pengukuran *NIR Spectroscopy*.

Pengukuran NIRS

Sebanyak 30 gram sampel bubuk *green coffee* diletakkan dalam cawan petri serta dilakukan pemadatan sampel dan pemerataan pada permukaan sampel di dalam cawan petri, reflektan sampel diukur dengan alat FT-NIR Spektrometer *type* NIRFlex N-500 (BUCHI Labortechnik AG Switzerland) dengan interval 4 cm^{-1} dari panjang gelombang 1000 nm sampai 2500 nm dengan jumlah data/sampelnya sebanyak 3 scan/s yang selanjutnya dirata-ratakan dan suhu pengoperasian alat 22–25°C.

Pengukuran Kandungan Kimia

Setelah pengukuran NIRS bubuk *green coffee* Bondowoso, dilakukan pengukuran kafein, trigonelin dan CGA menggunakan LCMS (Shimadzu LC-MS 2020). Sebelumnya, dilakukan pengukuran kadar air dan ekstraksi sampel. Pengukuran kadar air sampel dilakukan dengan metode gravimetri.

Untuk pengukuran dengan LCMS, sebanyak 2 ppm standar kafein, trigonelin dan CGA, masing-masing disuntikkan ke dalam LCMS. Kondisi pada LCMS adalah C-18 kolom air dengan suhu 40°C, fase gerak dibagi menjadi fase gerak A (40% air/asam format 0.1%) dan fase gerak B (60% asetonitril) dengan laju alir yaitu 0.2 mL/menit. Puncak setiap konsentrasi komponen diperoleh pada waktu tertentu. Setelah itu, 0.2 gram setiap sampel kopi disuntikkan ke LCMS dan akan diperoleh puncak konsentrasi untuk setiap komponen. Konsentrasi masing-masing komponen dapat dihitung dari luas dan tinggi puncak, dengan menggunakan persamaan 1 dan 2.

$$C_f = \frac{100}{100 - K_a} \quad (1)$$

$$C = C_s \times \frac{100}{1000} \times \frac{100}{W_s} \times C_f \quad (2)$$

Dimana,

C_f = faktor koreksi

K_a = kadar air (%)

C = konsentrasi (%)

C_s = konsentrasi komponen dalam sampel (ppm)

W_s = berat sampel yang disuntikkan (mg)

Transformasi dan Data Pretreatment

Spektrum reflektan ditransformasi menjadi absorbansi ($\log 1/R$) dan K/S dari model *Kubelka-Munk*. Kemudian sampel dibagi menjadi 67 sampel untuk kalibrasi dan 33 sampel untuk validasi berdasarkan distribusi data kimia yang sama. Data spektra dengan variabel konsentrasi kafein, trigonelin dan CGA dimasukkan ke dalam *software unscrambler v10.3* versi trial (CAMO, Norwegia) untuk *data pretreatment*, kalibrasi dan validasi. Beberapa metode *data pretreatment* seperti SNV, dg2 dan kombinasi keduanya dilakukan untuk mengembangkan model kalibrasi terbaik untuk kafein, trigonelin dan CGA. Selanjutnya metode regresi PLS digunakan untuk membangun model kalibrasi. *Test set validation* digunakan untuk menguji kinerja model kalibrasi dan dievaluasi berdasarkan koefisien determinasi (R^2), *standard error* (SE), *ratio of performance to deviation* (RPD) dan *coefficient of variation* (CV) (Andasuryani 2014). Setelah itu dilakukan perhitungan *Limits of Detection* (LOD) dan *Limit of Quantification* (LOQ) (persamaan 3 dan 4) untuk melihat batas terendah kandungan kimia bubuk *green coffee* yang bisa diprediksi dengan menggunakan NIR (Fix and Steffens 2004).

$$LOD = \frac{3 \times SD}{a} \quad (3)$$

$$LOQ = \frac{10 \times SD}{a} \quad (4)$$

Dimana,

SD = standar deviasi dari data kimia

a = slope dari kurva plot prediksi

Hasil dan Pembahasan

Spektrum Absorban Bubuk *Green Coffee* pada Dua Jenis Ukuran Partikel

Pada Gambar 1 dapat dilihat terjadinya penyerapan (absorpsi) cahaya NIR oleh kandungan kimia kopi yang ditandai oleh puncak-puncak pada spektra absorban. Puncak-puncak penyerapan tersebut berada pada panjang gelombang 1210-1230 nm, 1440-1480 nm, 1550-1580 nm, 1720-1730 nm, 1750-1770 nm, 1920-1940 nm, 2080-2110 nm, 2290-2300 nm dan 2320-2340 nm. Menurut Ribeiro *et al.* (2011), penyerapan oleh kandungan kafein terjadi pada panjang gelombang 1128 nm, 1298 nm, 1672 nm, 1726 nm dan 1934 nm, penyerapan oleh kandungan trigonelin terjadi pada panjang gelombang 1128 nm, serta penyerapan oleh kandungan CGA terjadi pada panjang gelombang 1477 nm, 1726 nm, 1934 nm dan 2128 nm. Sedangkan Caporaso *et al.* (2018) menyatakan bahwa penyerapan oleh kandungan trigonelin terjadi pada panjang gelombang 1668 nm dan 2269 nm. Namun, puncak penyerapan dari kandungan trigonelin tidak tampak.

Tabel 1. Kandungan kafein, trigonelin dan CGA *green coffee* Bondowoso.

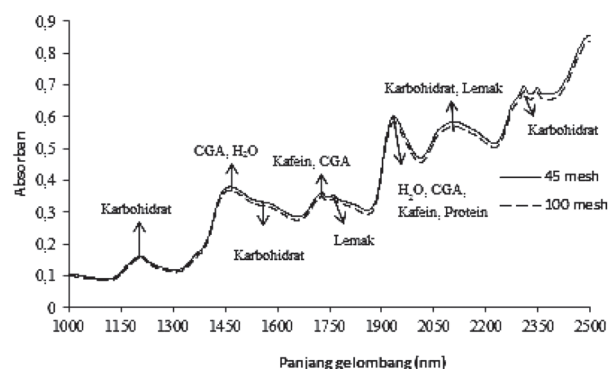
Parameter	Konsentrasi (%)	Mean (%)	Standar Deviasi (%)
Kafein	1.27-1.57	1.44	0.08
Trigonelin	0.57-0.77	0.66	0.05
CGA	6.66-8.88	7.77	0.55

Semakin tinggi konsentrasinya di dalam bahan, maka nilai absorbannya akan semakin besar. Penyerapan NIR oleh kandungan trigonelin tidak tampak. Hal ini disebabkan konsentrasi trigonelin dalam kopi lebih kecil dibanding kandungan kimia lainnya (Tabel 1). Nilai absorbansi pada ukuran partikel 150 μm lebih kecil dibanding ukuran partikel 355 μm . Hal ini disebabkan oleh efek hamburan cahaya (*scattering*) yang lebih banyak pada ukuran partikel yang lebih kecil (150 μm). Hal ini sejalan dengan penelitian Dryden (2003) yang menyimpulkan bahwa ukuran partikel mempengaruhi hamburan radiasi saat melewati sampel.

Kandungan kafein, trigonelin dan CGA pada bubuk *green coffee* Bondowoso masing-masing berkisar antara 1.27-1.57%, 0.57-0.77%, dan 6.66-8.88% (Tabel 1). Tingkat kandungan tersebut hampir sama dengan hasil penelitian Mussatto *et al.* (2011) pada kopi *green Arabika* yaitu berkisar antara 0.8-1.4% untuk kafein, 0.6-1.2% untuk trigonelin dan 6.7-9.2% untuk CGA. Kandungan CGA paling tinggi, disusul dengan kafein dan trigonelin.

Spektrum Absorban dengan Tiga Data Pretreatment

Dengan metode *data pretreatment standard normal variate* (SNV) (Gambar 2a), puncak penyerapan pada spektranya masih sama dengan spektra absorban original. Penyerapan dari kandungan trigonelin masih belum terlihat. Namun perbedaan antara spektra original dengan SNV dapat kita lihat dari rentang nilai absorbannya, dimana pada spektra SNV rentang nilai absorbannya lebih bervariasi. Metode *data pretreatment second derivative* (dg2) (Gambar 2b), puncak penyerapan trigonelin mulai tampak pada



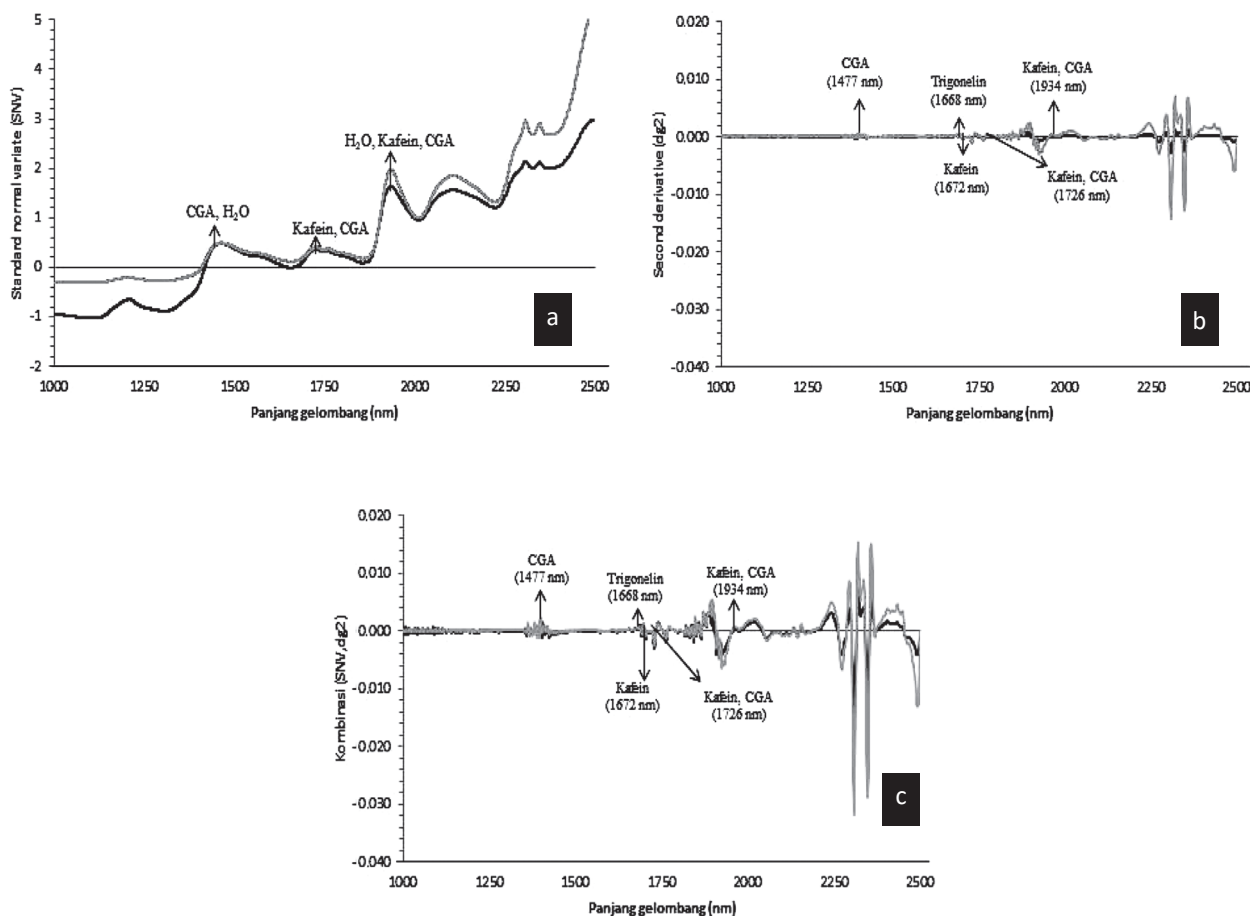
Gambar 1. Spektra absorban bubuk *green coffee* ukuran partikel 355 μm dan 150 μm .

Tabel 2. Akurasi prediksi NIRS pada dua jenis ukuran partikel.

Parameter	Ukuran partikel (μm)	Konsistensi (%)	R ²	CV (%)	RPD
Kafein	355	102.46	0.31	4.57	1.00
	150	103.33	0.46	4.32	1.02
Trigonelin	355	86.72	0.26	6.82	1.10
	150	89.12	0.31	6.80	1.11
CGA	355	104.67	0.31	5.70	1.26
	150	105.99	0.37	5.40	1.27

Tabel 3. Hasil kalibrasi dan validasi kandungan kafein.

Transformasi data spektra	Data pretreatment	Faktor PLS	R ²	SEC (%)	SEP (%)	CV (%)	RPD	Konsistensi (%)
Absorban (100 mesh)	Original	7	0.46	0.065	0.063	4.32	1.02	103.33
	SNV	7	0.60	0.065	0.060	4.15	1.06	107.83
	dg2	6	0.86	0.013	0.013	0.90	4.87	95.14
	SNV+dg2	6	0.90	0.012	0.013	0.87	5.08	97.42
Kubelka-Munk (100 mesh)	Original	7	0.48	0.060	0.062	4.27	1.04	96.18
	SNV	7	0.61	0.051	0.060	4.10	1.09	86.26
	dg2	5	0.98	0.014	0.013	0.90	5.31	105.45
	SNV+dg2	5	0.98	0.014	0.013	0.88	5.46	109.70



Gambar 2. Spektrum absorban dengan (a) SNV; (b) dg2; (c) kombinasi SNV dan dg2.

Tabel 4. Hasil kalibrasi dan validasi kandungan trigonelin.

Transformasi data spektra	Data pretreatment	Faktor PLS	R ²	SEC (%)	SEP (%)	CV (%)	RPD	Konsistensi (%)
Absorban (100 mesh)	Original	7	0.31	0.040	0.045	6.80	1.11	89.12
	SNV	7	0.38	0.038	0.039	6.03	1.12	96.81
	dg2	6	0.85	0.007	0.008	1.16	5.81	99.66
	SNV+dg2	6	0.88	0.007	0.007	1.12	6.04	94.81
Kubelka-Munk (100 mesh)	Original	7	0.38	0.038	0.041	6.23	1.15	92.22
	SNV	7	0.40	0.037	0.039	5.98	1.20	95.84
	dg2	6	0.98	0.006	0.007	1.07	6.13	86.31
	SNV+dg2	6	0.98	0.006	0.007	1.01	6.52	87.72

Tabel 5. Hasil kalibrasi dan validasi kandungan CGA.

Transformasi data spektra	Data pretreatment	Faktor PLS	R ²	SEC (%)	SEP (%)	CV (%)	RPD	Konsistensi (%)
Absorban (100 mesh)	Original	7	0.37	0.436	0.411	5.40	1.27	105.99
	SNV	7	0.41	0.414	0.395	5.19	1.33	104.69
	dg2	6	0.85	0.080	0.090	1.17	5.87	89.69
	SNV+dg2	6	0.89	0.084	0.085	1.12	6.15	98.78
Kubelka-Munk (100 mesh)	Original	7	0.41	0.410	0.399	5.21	1.38	102.91
	SNV	7	0.42	0.408	0.398	5.20	1.38	102.62
	dg2	5	0.98	0.081	0.081	1.05	6.44	100.71
	SNV+dg2	5	0.98	0.084	0.077	1.01	6.72	108.82

panjang gelombang 1668 nm. *Data pretreatment* dg2 mampu untuk memunculkan puncak penyerapan dari kandungan seperti kafein, trigonelin, dan CGA. Metode *data pretreatment* kombinasi SNV dan dg2 (Gambar 2c), puncak penyerapan trigonelin tampak lebih jelas dan memiliki nilai penyerapan yang lebih tinggi dibandingkan metode dg2. Hal ini disebabkan oleh metode kombinasi SNV dan dg2 selain dapat memperlebar rentang nilai absorbannya, metode ini juga mampu untuk menguraikan komponen-komponen kimia yang tumpang tindih dan puncak penyerapan trigonelin muncul. Hal ini sesuai dengan Chen *et al.* (2013) yang mengatakan bahwa penggunaan *data pretreatment* kombinasi memberikan efek yang lebih baik daripada *data pretreatment* yang terpisah. Huck *et al.* (2005) menambahkan bahwa kandungan dengan konsentrasi yang kecil membutuhkan *data pretreatment* untuk meningkatkan hasil prediksi kandungannya. Terutama pada kandungan trigonelin pada bubuk *green coffee* Bondowoso yang memiliki konsentrasi yang sangat kecil.

Akurasi Prediksi NIRS pada Dua Jenis Ukuran Partikel

Ukuran partikel 150 μm menghasilkan akurasi prediksi kandungan kafein, trigonelin dan CGA yang lebih baik dibandingkan ukuran partikel 355 μm berdasarkan nilai R², konsistensi, CV dan RPD. Hal ini disebabkan karena nilai reflektan pada ukuran partikel

yang kecil lebih tinggi, nilai absorban lebih kecil, sehingga *S/N ratio* lebih tinggi pada ukuran partikel yang kecil (150 μm). Variasi pada ukuran partikel sampel mempengaruhi penyebaran radiasi NIR pada saat melewati bahan, dimana partikel dengan ukuran yang besar tidak dapat menyebarkan radiasi NIR sebanyak radiasi yang diserap.

Akurasi Prediksi NIRS pada berbagai Data Pretreatment dan Transformasi Data Spektra

Hasil pendugaan kandungan kafein, trigonelin dan CGA pada bubuk *green coffee* Bondowoso berdasarkan hasil terbaik pada Tabel 2, yakni pada ukuran partikel 150 μm dengan menggunakan PLS dan beberapa metode *data pretreatment* serta jenis transformasi data spektra NIRS masing-masing dapat dilihat pada Tabel 3, 4 dan 5.

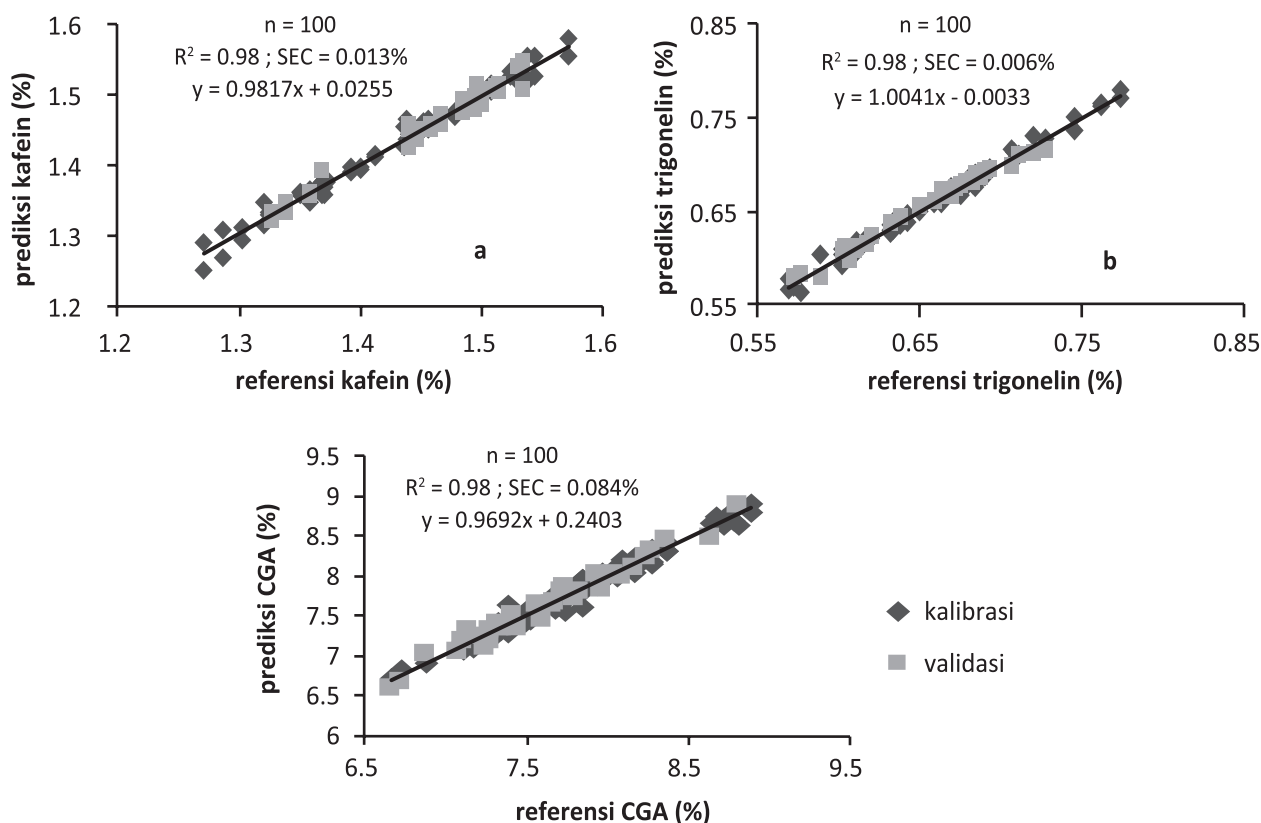
Berdasarkan pada Tabel 3, Tabel 4 dan Tabel 5, transformasi data spektra *Kubelka-Munk* lebih baik dibandingkan data absorban Log (1/R), karena pada transformasi data spektra *Kubelka-Munk* bukan hanya berdasarkan penyerapannya saja, tetapi juga dihubungkan dengan faktor *scattering*, sehingga dapat mengurangi efek *scattering* yang ada pada spektra yang dihasilkan. Menurut Hunter *et al.* (2008), *Kubelka-Munk* digunakan untuk sampel dengan ukuran partikel kecil yang menghubungkan antara koefisien penyerapan (K) dan karakteristik hamburan (S). Namun, penggunaan model *Kubelka-*

Munk ini tidak mampu meningkatkan akurasi prediksi dari masing-masing kandungan. Akurasi prediksi meningkat sangat baik setelah model *Kubelka-Munk* disertai dengan metode *data pretreatment*, terutama *data pretreatment* dg2.

Pada *data pretreatment* untuk setiap kandungan pada masing-masing tabel hasil kalibrasi dan validasi, *data pretreatment* SNV juga tidak berbeda secara signifikan dengan data original berdasarkan nilai koefisien determinasi (R^2). Perubahan yang cukup signifikan terjadi setelah dilakukan *data pretreatment* dg2. Hal ini karena *data pretreatment* dg2 selain mampu untuk memunculkan kandungan kimia kafein, trigonelin, dan CGA dapat juga mereduksi efek basis dari adanya penambahan dari proses absorban dan menghilangkan masalah basis kemiringan persamaan regresi. Perubahan juga terjadi pada *data pretreatment* kombinasi SNV dan dg2, yang disebabkan oleh metode ini selain mampu memunculkan informasi kandungan seperti kafein, trigonelin, dan CGA, metode ini juga dapat menghilangkan gangguan *additive scatter*. Namun secara keseluruhan tidak terlalu signifikan dari *data pretreatment* dg2 dan untuk memperoleh hasil dari *data pretreatment* kombinasi SNV dan dg2 membutuhkan proses yang lebih panjang dibandingkan metode *data pretreatment* dg2. Oleh karena itu, *data pretreatment* dg2 sudah mampu untuk meningkatkan akurasi prediksi dengan sangat baik untuk kandungan kafein, trigonelin, dan CGA, serta tepat digunakan pada sampel bubuk kopi *green bean Arabika Bondowoso*.

Metode PLS yang digunakan memberikan akurasi prediksi kandungan kafein dan CGA dengan model PLS 5 faktor serta trigonelin dengan model PLS 6 faktor yang paling baik. Pemilihan faktor PLS yang tinggi menyebabkan *overfitting*, dimana menghasilkan nilai SEP yang lebih besar dari nilai SEC sehingga mengurangi keakuratan dalam prediksi kandungan, sehingga sangat penting dalam membangun model kalibrasi NIR selain *data pretreatment*. Menurut Lammertyn et al. (2000), model prediksi yang baik memiliki nilai R^2 mendekati 1, nilai konsistensi pada rentang 80-110%, serta nilai SEC dan SEP yang mendekati 0. Lebot et al. (2009) menambahkan bahwa model prediksi yang baik memiliki nilai RPD lebih dari 2.

Gambar 3 menunjukkan plot hasil prediksi terbaik untuk kandungan kafein, trigonelin dan CGA, dimana hasil prediksi dengan metode NIRS tidak jauh berbeda dengan hasil analisis kimia. Nilai koefisien determinasi (R^2) yang didapat sudah mendekati 1 dan nilai SEC juga sudah sangat kecil yaitu hampir mendekati 0%, dimana nilai tersebut menunjukkan bahwa model yang dikembangkan sudah sangat baik. Berdasarkan Gambar 3 juga diperoleh *Limit of Detection* (LOD) untuk kafein, trigonelin, dan CGA berturut-turut adalah 0.24%, 0.15%, dan 1.70%, sedangkan *limit of quantification* (LOQ) untuk kafein, trigonelin, dan CGA berturut-turut adalah 0.81%, 0.50%, dan 5.67%. Nilai LOD dan LOQ ini merupakan konsentrasi terkecil dari masing-masing kandungan yang dapat diprediksi dengan NIR.



Gambar 3. Plot prediksi terbaik kandungan (a) kafein; (b) trigonelin; (c) CGA menggunakan model PLS.

Simpulan

Ukuran partikel 150 μm memberikan akurasi prediksi yang lebih baik dibandingkan ukuran partikel 355 μm . Model *Kubelka-Munk* yang disertai *data pretreatment* dg2 mampu dalam meningkatkan akurasi prediksi dari kandungan kafein, trigonelin, dan CGA lebih tinggi dari absorban ($\log 1/R$). Akurasi prediksi terbaik untuk penentuan kandungan kafein, trigonelin, dan CGA *green bean* kopi Arabika Bondowoso adalah menggunakan PLS 5-6 faktor, ukuran partikel 150 μm , transformasi data spektra menggunakan model *Kubelka-Munk*, dan *data pretreatment* dg2 dengan nilai $R^2 > 0.98$; RPD > 5.31 ; CV $< 1.07\%$.

Ucapan Terima Kasih

Kami mengucapkan terima kasih kepada Direktorat Riset dan Pengabdian Masyarakat, KEMENRISTEK DIKTI yang telah mendanai riset ini melalui SKIM-STRANAS dan Pusat Penelitian Kopi dan Kakao Indonesia yang telah berkolaborasi dalam penelitian ini.

Daftar Pustaka

- Andasuryani. 2014. Pengembangan metode spektroskopi NIR untuk pengukuran kandungan katekin dan kadar air gambir (*Uncaria gambir* Roxb.) secara nondestruktif. (Disertasi). Departemen Teknik Mesin dan Biosistem Fakultas Teknologi Pertanian, IPB. Bogor.
- Ayu, P.C. 2017. Pengembangan model penentuan kandungan kimia utama pembentuk *flavour* biji kopi Java Preanger menggunakan FT-NIRS. (Tesis). Departemen Teknik Mesin dan Biosistem Fakultas Teknologi Pertanian, IPB. Bogor.
- Caporaso, N., M.B. Whitworth, S. Grebby and I.D. Fisk. 2018. Non-destructive analysis of sucrose, caffeine and trigonelline on single green coffee beans by hyperspectral imaging. *Journal Food Research International*. 106: 193-203.
- Chen, H., Q. Song, G. Tang, Q. Feng and L. Lin. 2013. The combined optimization of Savitzky-Golay smoothing and multiplicative scatter correction for FT-NIR PLS models. *ISRN Spectroscopy*: 1-9.
- Craig, A.P., A.S. Franca, L.S. Oliveira, J. Irudayaraj and K. Ileleji. 2014. Fourier transform infrared spectroscopy and near infrared spectroscopy for the quantification of defects in roasted coffees. *Talanta*: 8.
- Dryden, G.M. 2003. Near infrared reflectance spectroscopy: Applications in deer nutrition. The University of Queensland. Australia.
- Dziki, D., U. Gawlik-Dziki, L. Pecio, R. Rózyło, M. Świeca, A. Krzykowski and S. Rudy. 2015. Ground green coffee beans as a functional food Supplement-Preliminary study. *Journal Food Science and Technology* (63):691-699.
- Fix, I., K.J. Steffens. 2004. Quantifying low amorphous or crystalline amounts of alpha-lactose-Monohydrate using x-ray powder diffraction, near-infrared spectroscopy, and differential scanning calorimetry. *Drug Development and Industrial Pharmacy* 30 (5): 513-523.
- Huck, C.W., W. Guggenbichler and G.K. Bonn. 2005. Analysis of caffeine, theobromine and theophylline in coffee by near infrared spectroscopy (NIRS) compared to high-performance liquid chromatography (HPLC) coupled to mass spectrometry. *Journal Analytica Chimica Acta* (538):195-203.
- Hunter, S. Richard and R.W. Harold. 2008. The Kubelka-Munk theory and K/S. Application Note. Hunter Associates Laboratory, Inc. Virginia. Vol 18:7.
- Lammertyn, J., A. Peirs, B.J. De and B. Nicolaï. 2000. Light penetration properties of NIR radiation in fruit with respect to nondestructive quality assessment. *Postharvest Biology Technology* (18):121-132.
- Lebot, V., A. Champagne, R. Malapa and D. Shiley. 2009. NIR determination of major constituents in tropical root and tuber crop flours. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* (57):10539-10547.
- Makowska, J., D. Szczesny, A. Lichucka, A. Gieldoń, L. Chmurzyński and R. Kaliszan. 2013. Preliminary studies on trigonelline as potential anti-Alzheimer disease agent: Determination by hydrophilic interaction liquid chromatography and modeling of interactions with beta-amyloid. *Journal of Chromatography*: (4).
- Mills, C.E., M.J. Oruna-Concha, D.S. Mottram, G.R. Gibson and J.P.E. Spencer. 2013. The effect of processing on chlorogenic acid content of commercially available coffee. *Journal Food Chemistry* (141):3335-3340.
- Mussatto, S.I., E.M.S. Machado, S. Martins and J.A. Teixeira. 2011. Production, composition and application of coffee and its industrial residues. *Food and Bioprocess Technology* (4):661-672.
- Páscoa R.N.M.J., M.C. Sarraguca, L.M. Magalhães, J.R. Santos, A.O.S.S. Rangel and J.A. Lopes. 2015. Use of near-infrared spectroscopy for coffee beans quality assessment. *Coffee in Health and Disease Prevention*: 103.
- Ribeiro, J.S., M.M.C. Ferreira, T.J.G. Salva. 2011. Chemometric models for the quantitative descriptive sensory analysis of Arabica coffee beverage using near infrared spectroscopy. *Talanta*. 83: 1352-1358.
- Rosita, R., I.W. Budiastara dan Sutrisno. 2016. Penentuan kandungan kimia biji kopi arabika Gayo secara non destruktif dengan *Near Infrared Spectroscopy*. *Jurnal Keteknik Pertanian* 4(2):179-186.

- Şemen, S., S. Mercan, M. Yayla and M. Açıkkol. 2017. Elemental composition of green coffee and its contribution to dietary intake. *Journal Food Chemistry* (215):92–100.
- Shan, J., T. Suzuki, D. Suhandy, Y. Ogawa and N. Kondo. 2014. Chlorogenic acid (CGA) determination in roasted coffee beans by Near Infrared (NIR) spectroscopy. *Journal Engineering in Agriculture, Environment and Food* (7):139-142.
- Zhang, X., W. Li, B. Yin, W. Chen, D.P. Kelly, X. Wang, K. Zheng and Y. Du. 2013. Improvement of near infrared spectroscopic (NIRS) analysis of caffeine in roasted Arabica coffee by variable selection method of stability competitive adaptive reweighted sampling (SCARS). *Journal Molecular and Biomolecular Spectroscopy* (114):350–356.