

PENGGUNAAN KAEDAH KEMOMETRIK BAGI MENENTUKAN KUALITI MINYAK KELAPA SAWIT, MINYAK JAGUNG DAN MINYAK KELAPA SEGAR DAN TERPAKAI

(Utilization of Chemometric Technique to Determine the Quality of Fresh and Used Palm, Corn and Coconut Oil)

Mohd Zuli Jaafar

Hamidah Mat Agil¹, Zuli Jaafar², M. Suzeren Jamil¹, Azwan Mat Lazim^{1*}

¹School of Chemical Sciences and Food Technology,
Faculty of Science and Technology

Universiti Kebangsaan Malaysia, 43600 Bangi, Selangor Darul Ehsan, Malaysia

²Universiti Teknologi MARA Kampus Kuala Pilah, 72002 Kuala Pilah, Negeri Sembilan, Malaysia

*Corresponding author: azwanlazim@ukm.edu.my

Abstrak

Kajian ini dijalankan untuk mengkaji kemerosotan kualiti minyak sebelum dan selepas digoreng. Sebanyak 12 sampel minyak daripada sumber yang berlainan iaitu daripada minyak kelapa sawit, minyak jagung dan minyak kelapa telah digunakan. Proses pengorengan diulang sebanyak empat kali pada suhu 180 °C bertujuan untuk mengesan sebarang perubahan yang berlaku pada suhu yang tinggi. Sebanyak tiga parameter utama dikaji bagi menentukan kualiti minyak iaitu nilai peroksida, nilai iodin dan nilai asid. Kaedah kemometrik yang berdasarkan pencarian corak digunakan sebagai kaedah alternatif untuk penentuan kualiti minyak dalam kajian ini berdasarkan serapan FTIR pada rentan 4000-700 cm⁻¹. Analisis data dijalankan dengan menggunakan kaedah PCA dan PLS dalam permodelan Matlab. PCA memberikan pengkelasan data mengikut jenis minyak manakala PLS memberikan penentuan kualiti terhadap tiga parameter yang dikaji. Bagi pengkelasan minyak segar PC1 mempunyai nilai peratus varian 70 % manakala PC2 mempunyai nilai peratus varian 15 %. Bagi minyak goreng pula, PC1 mempunyai nilai peratus varian 57 % dan PC2 mempunyai nilai peratus varian 25 %. Menerusi PLS, model nilai iodin bagi pembolehubah terpilih berdasarkan korelasi, R²CV pada > 0.984 merupakan model yang terbaik untuk minyak segar. Manakala model bagi nilai peroksida bagi pembolehubah terpilih berdasarkan korelasi, R²CV pada > 0.7423 untuk minyak goreng adalah model terbaik.

Kata kunci: minyak masak, kemometrik, nilai peroksida, nilai iodin dan nilai asid

Abstract

This study was conducted to evaluate the quality of natural oil and the deterioration of frying oil. A total of 12 different oil samples from palm oil, corn oil and coconut oil were used. The frying process was repeated four times at 180 °C in order to observe the stability of the oil towards oxidation. Three main parameters have been studied to determine oil qualities which were peroxide value, iodine value and acid value. This study emphasized on the usage of FTIR in the range of 4000-700 cm⁻¹. Alternatively, the chemometrics method based on pattern recognition has been used to determine the oil quality. Data analysis were conducted by using PCA and PLS method in the Matlab modeling. The PCA provided data classification according to types of oil while PLS predicted the oil quality of the parameters studied. For the classification of pure oil, the variance for PC1 was 70% while PC2 was 15 %. For the fried/used oil, PC1 gave 57 % while PC2 gave 25 %. By using PLS, the iodine the best model for pure oils value model variable based on correlation with R²CV > 0.984. Whereas, the peroxide value model for fried/used oils, was the best obtained R²CV > 0.7423.

Keywords: cooking oil, chemometric, peroxide value, iodine value and acid value

Pengenalan

Kualiti lemak dan minyak ditentukan oleh beberapa parameter fizikal dan kimia, yang mana ia bergantung kepada sumber minyak serta keadaan pemprosesan dan penyimpanan. Kemerosotan kualiti minyak ini berpunca daripada

proses hidrolisis dan pengoksidaan yang berlaku ke atas minyak disebabkan oleh suhu yang tinggi serta penyerapan oksigen dan air [1]. Pendedahan yang maksimum kepada haba, cahaya dan udara akan menyebabkan minyak menjadi tengik. Apabila minyak menjadi tengik, pembentukan radikal bebas yang terjadi akan mempercepatkan kerosakkan minyak [2].

Terdapat tiga ujian utama yang selalu digunakan bagi menentukan kualiti minyak iaitu nilai peroksida, nilai iodin dan nilai asid. Penentuan terhadap nilai peroksida merupakan satu kaedah umum yang digunakan untuk mengukur pengoksidaan lipid dan pembentukan peroksida pada peringkat awal pengoksidaan [3]. Penentuan nilai iodin adalah bertujuan untuk menentukan jumlah asid lemak tak tepu dalam minyak. Ia juga boleh ditakrifkan sebagai bilangan iodin yang bertindak balas dengan 100 g lemak di bawah ujian kawalan [4]. Nilai asid pula bertujuan untuk mengetahui kandungan asid lemak bebas (FFA). Selain daripada itu, fosfat dan asid amino juga menyumbang kepada nilai asid. Nilai FFA yang tinggi di dalam sampel bermakna nilai keasidan adalah tinggi dan ini menunjukkan kualiti minyak adalah rendah [5].

Nilai parameter yang diperolehi daripada kaedah pentitratan bagi kesemua jenis minyak dibandingkan dengan menggunakan teknik yang baharu iaitu kemometrik. Sebelum perbandingan dibuat, sampel yang telah diuji melalui teknik pentitratan perlu dianalisis dengan menggunakan teknik inframerah transformasi fourier (FTIR). Analisis ini bertujuan untuk mengetahui peratus komposisi unsur yang hadir dalam minyak, iaitu nombor gelombang dan peratus serapan [6]. FTIR dalam bidang analisis kimia telah mendapat perhatian untuk kegunaan dalam analisis kuantitatif lemak dan minyak. FTIR berpotensi untuk mengesan sebarang percampuran atau percampuran dalam kandungan minyak [7].

Istilah kemometrik diperkenalkan oleh Svante Wold pada tahun 1984 [8]. Wold menyatakan istilah kemometrik diambil sempena dengan penggunaan teknik statistik dan matematik untuk latihan data kimia. Kemometrik juga turut digunakan dalam pelbagai bidang sebagai salah satu kaedah perbandingan, pelaksanaan statistik dan matematik. Bagi penggunaan kaedah ini dalam bidang ekonomi disebut sebagai ekonometrik [9]. Kemometrik menggunakan pendekatan statistik untuk mentafsir corak dalam data multivarian. Kemometrik bukan sahaja dapat memberikan hasil kajian dengan cepat, malah dapat menghasilkan penentuan yang tepat bagi komposisi sampel dari segi sifat-sifat kimia dan fizikal. Teknik kemometrik berpotensi digunakan sebagai kaedah alternatif untuk menggantikan teknik konvensional yang mengambil masa yang lama. Selain itu, teknik ini boleh mengurangkan penggunaan bahan kimia toksik yang berbahaya kepada manusia serta persekitaran [10].

Dalam kajian ini, kaedah konvensional digunakan untuk mendapat data parameter kualiti minyak. Data-data parameter kualiti minyak akan digunakan untuk membuat perbandingan antara kaedah konvensional dengan kaedah kemometrik. Jika perbandingan data antara dua kaedah adalah hampir sama, ini membuktikan bahawa kaedah kemometrik adalah sesuai dan boleh dijadikan alternatif bagi menggantikan kaedah konvensional (eksperimen makmal) dalam penentuan kualiti minyak.

Bahan dan Metodologi

Bagi menentukan kualiti minyak masak bahan-bahan kimia berikut telah digunakan seperti penunjuk kanji, natrium tiosulfat, natrium hidroksida, kalium iodida, larutan wijs (iodin monoklorida) dan larutan dietileter: alkohol, larutan asid asetik – kloroform. Sampel-sampel minyak kelapa sawit, minyak jagung dan minyak kelapa pula telah dibeli dari pasaran.

Bagi menentukan kualiti minyak masak, kaedah piawaian MPOB telah digunakan. Secara umum terdapat tiga penentuan kualiti minyak yang akan diukur, iaitu nilai iodin, nilai peroksida dan nilai asid.

Nilai Peroksida

Sebanyak 5.00 g sampel akan ditimbang ke dalam kelalang kon 250 mL. Seterusnya, sebanyak 30 mL larutan asetil glacial dan 20 mL kloroform dengan nisbah 3:2 ditambah. Larutan kemudiannya digoncang. Diikuti sebanyak 0.5 mL iodida tepu ditambah dan digoncang selama satu minit dan kemudiannya, diikuti dengan penambahan 30 mL air suling yang telah dididih dan disejukkan. Larutan kemudiannya dititrat dengan larutan piawai 0.1 natrium tiosulfat

sambil kelalang kon digoncang. Apabila warna kuning hampir hilang, beberapa titik larutan penunjuk kanji (1 %) ditambah, dimana larutan kemudiannya bertukar menjadi biru. Larutan diteruskan titrat sehingga larutan biru hilang.

Nilai Iodin (IV)

Sampel sebanyak 0.15 gram ditimbang tepat kepada 0.0001 dan dimasukkan ke dalam 250 mL kelalang kon berpenutup. Seterusnya, 15 mL karbon tetraklorida (CCl_4) ditambahkan untuk melarutkan minyak. Diikuti sebanyak 25 mL larutan Wijs ditambah dengan cepat ke dalam campuran tersebut. Kemudian kelalang kon ditutup lalu digoncangkan dan disimpan pada tempat yang gelap selama satu jam. Setelah satu jam kelalang kon itu akan dikeluarkan. 20 mL larutan kalium iodida akueus 10 % dan 150 mL air suling ditambah ke dalam campuran. Kelalang digoncang untuk mencampur larutan campuran didalam kon dengan baik. Kemudian campuran dititrat dengan larutan tiosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 0.1 N sehingga warna kuning hilang. Setelah itu, campuran ditambah dengan 1 hingga 2 mL larutan kanji 1% sebagai penunjuk warna dan warna biru akan terbentuk. Pentitratan akan diteruskan sehingga warna biru hilang setelah di goncang dengan kuat. Kemudian, isipadu titrat iaitu isipadu larutan natrium tiosulfat yang telah digunakan dicatat. Langkah yang sama diulang sebanyak 3 kali bagi setiap sampel di bawah keadaan yang sama. Nilai purata akan di hitung untuk mendapatkan nilai yang lebih jitu.

Nilai Asid (AV)

Dalam langkah penentuan nilai asid ini, sebanyak 10 gram sampel mengandungi 0.02 gram ditimbang ke dalam kelalang kon 250 mL. Seterusnya 50 mL pelarut yang telah dineutralkan ditambahkan ke dalam kelalang kon dan kemudiannya di letakkan ke atas plat pemanas dan suhu ditetapkan pada 40°C . Kelalang di goncang dengan perlahan semasa proses pentitratan dengan larutan alkali piawai natrium hidroksida (NaOH). Takat akhir pentitratan ditentukan apabila warna merah jambu muncul dan kekal sekurang-kurangnya 30 saat.

Analisis FTIR

Sampel minyak telah dianalisa menggunakan instrumen spektrometer FTIR. Semua spektrum inframerah ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) telah diambil dengan Perkin Elmer Spektrum 670 Spektrometer FTIR (Perkin Elmer Inc. Wellesley, MA). Instrumen ini telah dilengkapi dengan aksesori *Horizontal Attenuated Total Reflectance* (HATR) (Kristal ZnSe) dan pengesan *Deuterated Tri-glycerine Sulphate* (DTGS). Aksesori HATR digunakan untuk mengumpul data spektrum minyak. Resolusi ditetapkan pada 2 cm^{-1} dan bilangan imbasan yang dikumpul untuk setiap spektrum adalah sebanyak 128.

Analisis Kemometrik

Dalam kajian ini kaedah PCA dan PLS digunakan dalam model Matlab 7.6.0 (2008)a. Kelebihan Matlab ialah sistemnya yang berorientasikan matrik yang mana mudah digunakan dalam analisis data multivarian. Penggunaan Microsoft Excel juga diperlukan pada awalnya untuk memindahkan data-data yang diperolehi daripada FTIR ke dalam sistem kemometrik. Penggunaan Matlab kebiasaannya melibatkan penggunaan Microsoft Excel dan Matlab secara serentak [11].

Prapemprosesan Data

Semua kaedah kemometrik memerlukan pemprosesan data terlebih dahulu. Ini adalah untuk menyediakan maklumat yang diperlukan sebelum algoritma matematik di aplikasikan [11]. Prapemprosesan data merupakan langkah yang perlu diutamakan. Langkah prapemprosesan ini akan menentukan keputusan akhir pembinaan model. Keputusan yang berbeza akan diperolehi apabila menggunakan kaedah prapemprosesan yang berlainan. Urutan langkah prapemprosesan bermula dengan perubahan individual seterusnya penskalaan baris dan terakhir ialah penskalaan lajur [9]. Penskalaan lajur terdiri daripada dua bahagian iaitu nilai purata tertumpu (*mean centering*) dan pempiawaan (*standardization*).

Analisis Komponen Utama

PCA adalah salah satu kaedah multivarian yang membolehkan untuk meneroka corak dalam data. Multivarian bermaksud lebih daripada satu pengukuran boleh dibuat ke atas sampel tunggal [11]. Contohnya spektroskopi boleh merekod beratus-ratus nilai nombor gelombang dalam sampel tunggal. Rekabentuk matrik merupakan konsep utama bagi kemometrik bertujuan untuk menerangkan data eksperimen dengan membentuk hubungan matematik

diantara pembolehubah [11]. Dalam kajian ini, sebanyak 12 sampel digunakan dalam baris dan sebanyak 3301 pembolehubah digunakan dalam lajur. Algoritma *Nonlinear Iterative Partial Least Squares*, NIPALS digunakan dalam kajian ini. Matrik data asal akan berkurang kepada matrik data baru sebagai komponen utama (principal component, PC). Skor dan muatan (*loading*) akan dikeluarkan dari data matrik asal. Plot skor PCA akan menerangkan corak data bagi sampel. Manakala, plot *loading* PCA untuk menunjukkan corak bagi pelbagai pembolehubah yang dikaji [9]

Keputusan dan Perbincangan

Analisis FTIR

Dalam kajian ini sebanyak 12 jenis sampel yang berlainan dianalisis dengan menggunakan FTIR bagi tujuan kuantitatif. Kajian ini ditumpukan kepada kawasan serapan antara $4000-700\text{ cm}^{-1}$. Dengan menggunakan FTIR, ianya dapat menunjukkan kumpulan berfungsi pada nombor gelombang yang tertentu.

Penggunaan infra merah tengah (MIR) semakin meningkat dalam industri makanan dan lain-lain komoditi kebelakangan ini [12]. Kepentingannya terletak pada keupayaan untuk mencirikan kumpulan berfungsi yang berbeza-beza dengan cepat dan dapat dilakukan secara serentak [13]. Pada kawasan spektrum yang diukur, terdapat serapan kumpulan berfungsi daripada kawasan cap jari yang mencirikan sesuatu sebatian [14]. Data yang diperolehi kemudiannya akan digunakan untuk di aplikasikan dalam teknik kemometrik.

Analisis FTIR Minyak Segar dan Minyak Goreng

Rajah 1 menunjukkan pertindihan spektrum bagi jenama minyak yang sama antara minyak segar dan minyak goreng. Spektrum berwarna biru adalah bagi minyak goreng dan spektrum berwarna merah adalah bagi minyak segar. Rajah 1 (i dan ii) menunjukkan kelas minyak jagung, (iii dan iv) kelas minyak kelapa dan (v dan vi) kelas minyak kelapa sawit.

Spektrum pertindihan minyak jagung bagi jenama Mazola dan Lays memperlihatkan perbezaan pada semua nombor gelombang. Komposisi minyak jagung yang terdiri daripada 52 % asid linoleik, yang merupakan asid lemak poli tak tepu [15] menyebabkan minyak ini lebih mudah mengalami tindak balas pengoksidaan, hidrolisis dan pempolimeran [16].

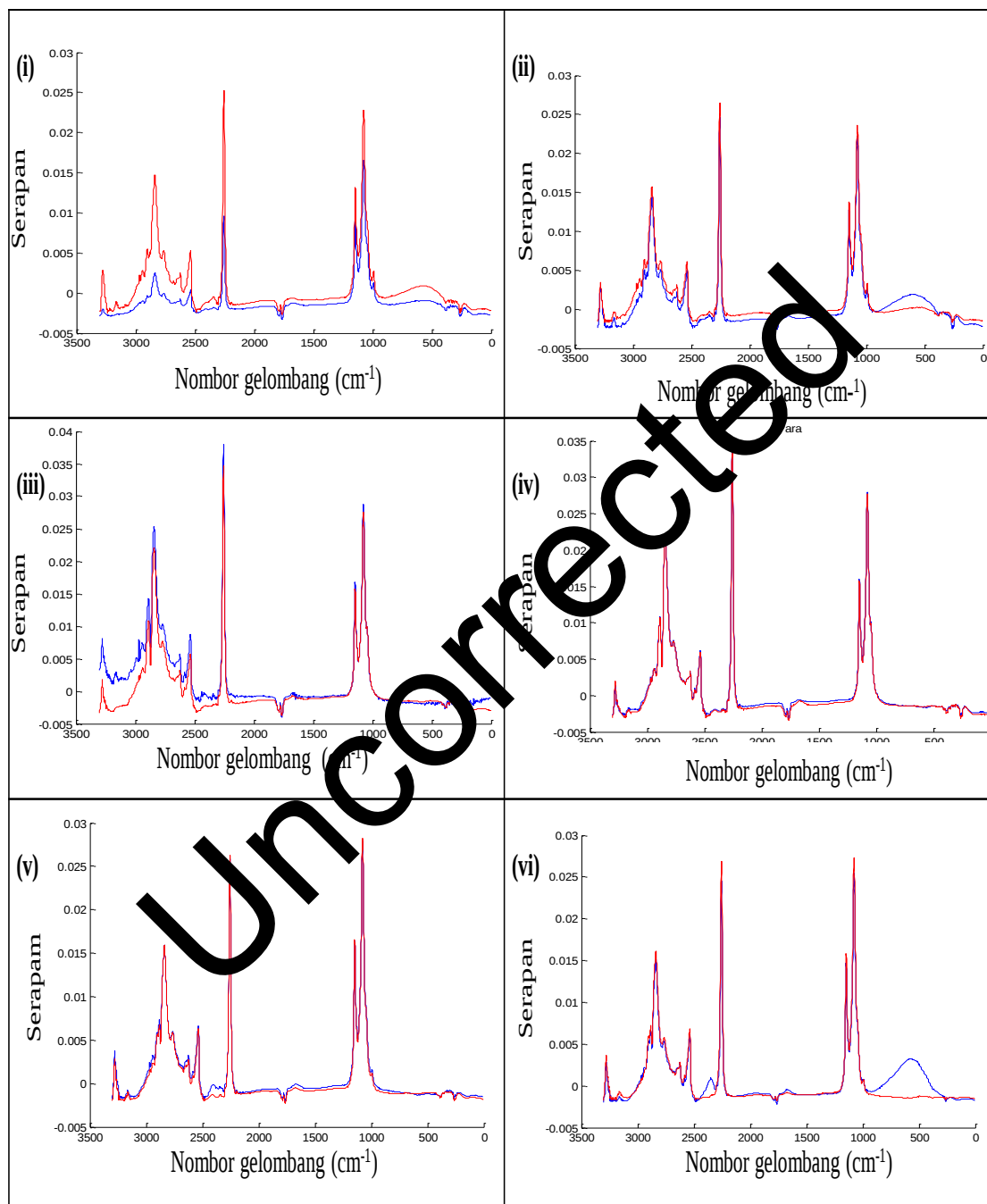
Bagi minyak kelapa, jenama buatan rumah menunjukkan pertindihan spektrum sedikit berlainan berbanding minyak jenama Para. Cara penghasilan minyak ini boleh mengakibatkan sifat-sifat antara kedua jenama minyak adalah sedikit berlainan. Salah satu faktor yang memberi kesan kepada kualiti minyak ialah cara pengendalian, pengilangan, penyimpanan dan pengangkutan [17]. Minyak jenama Para menunjukkan pertindihan yang hampir sama. Ini disebabkan minyak kelapa mempunyai komposisi asid lemak tepu yang tinggi iaitu sebanyak 48.2 % asid laurik dan 20.2 % asid mirisic [15].

Minyak kelapa sawit memperlihatkan pertindihan spektrum yang hampir sama. Ini kerana minyak kelapa sawit mengandungi kandungan asid lemak tak tepu dan asid lemak tepu yang seimbang iaitu sebanyak 50 % asid lemak tak tepu, 40 % asid lemak mono tak tepu dan 10 % asid lemak poli tak tepu [18]. Oleh itu, tindakbalas seperti pengoksidaan adalah lebih rendah berbanding minyak lain.

Kaedah Kemometrik

Dalam penyelidikan ini, analisis data regresi linear yang dijalankan adalah dengan menggunakan kaedah PCA dan PLS dalam permodelan Matlab. Matlab merupakan satu singkatan (Matrix Laboratory) bagi satu perisian yang digunakan untuk menganalisis data dalam jumlah yang besar. Model yang dibina adalah berasaskan skrip dan pengaturcaraan yang direka untuk menganalisis data [11].

Rekabentuk matrik merupakan konsep utama dalam kemometrik. Rekabentuk ini membolehkan ujian dapat dilaksanakan dalam beberapa parameter yang berbeza seperti penentuan nilai peroksida, nilai asid dan nilai iodine.



Rajah 1. Pertindihan spektrum FTIR mengikut kelas antara minyak segar dengan minyak goreng. Rajah (i) menunjukkan kelas minyak Daisy, (ii) minyak Mazola, (iii) minyak buatan rumah, (iv) minyak Para, (v) minyak Saji dan (vi) minyak Buruh.

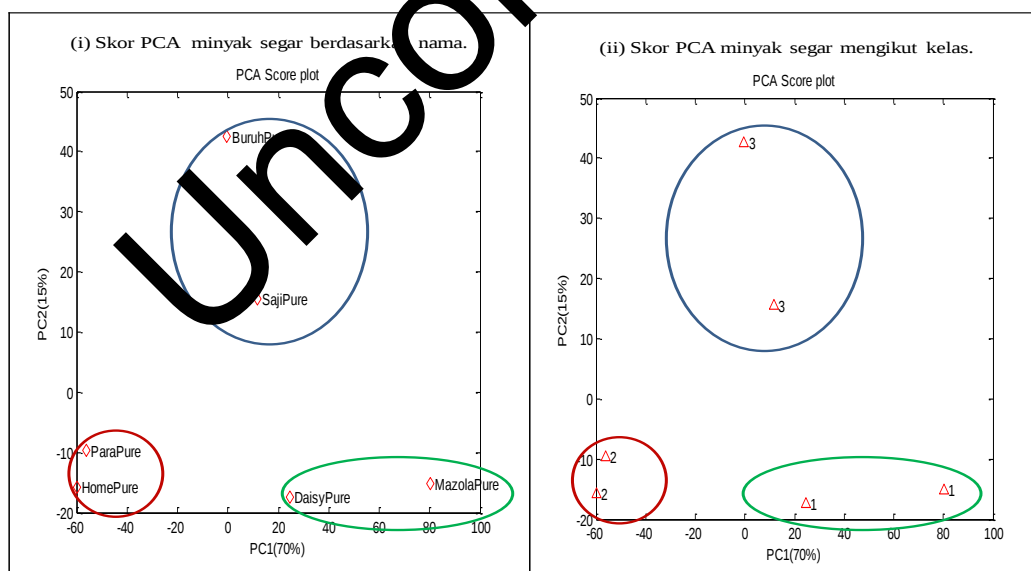
Analisis Komponen Utama

PCA merupakan kaedah dalam kemometrik yang membenarkan bilangan pembolehubah untuk dikurangkan tetapi masih mengekalkan kebanyakan maklumat yang menerangkan keseluruhan data [12]. Peratusan varian setiap komponen dalam PCA dikira untuk menentukan pembolehubah yang paling banyak menerangkan keseluruhan data. PCA mengurangkan data set kepada paksi baru yang dikenali sebagai (PC1) dan seterusnya. Skor (*score*) iaitu sampel dan muatan (*loading*) iaitu pembolehubah diplotkan di atas paksi PC1 dan PC2 yang mempunyai peratusan varian yang paling tinggi. Komponen utama (PC1) merangkumi jumlah pemboleh ubah maksimum dalam data dan diikuti PC seterusnya [11].

Kebiasaannya juga, graf PC1 melawan PC2 di plot untuk membezakan dan mengelaskan sampel yang berlainan jenis. Paparan grafik bagi skor akan menentukan pengkelasan minyak. Pengkelompokan dalam set data bagi sampel yang serupa cenderung untuk berdekatan di antara satu sama lain [11]. PCA digunakan untuk mengenalpasti pola dalam data dengan cara memberi penekanan terhadap persamaan dan perbezaan sifat-sifat serta komposisi sampel. Selain itu, ianya turut digunakan untuk menunjukkan hubungan di antara pembolehubah dalam set data atau menunjukkan hubungan yang mungkin ada di antara sampel [11].

PCA dapat ditentukan berdasarkan plot skor dan muatan (*loading*). Plot skor PCA adalah untuk menunjukkan corak atau taburan bagi jenis-jenis sampel. Manakala plot muatan (*loading*) PCA untuk menunjukkan taburan corak dalam data berdasarkan kesemua pembolehubah [11].

Rajah 2 menunjukkan plot skor bagi sampel minyak segar untuk PC1 melawan PC2. Sebanyak 85 % jumlah PCA berjaya menerangkan keseluruhan maklumat sampel yang diuji. PC1 mempunyai nilai peratus varian 70 % yang menerangkan sampel sebanyak 70 % data manakala PC2 mempunyai nilai peratus varian sebanyak 15 % yang dapat menerangkan 15 % data. Di dalam analisis komponen skor, komponen utama yang tinggi nilai peratus variannya diambil untuk membayangkan data di dalam PCA [19].

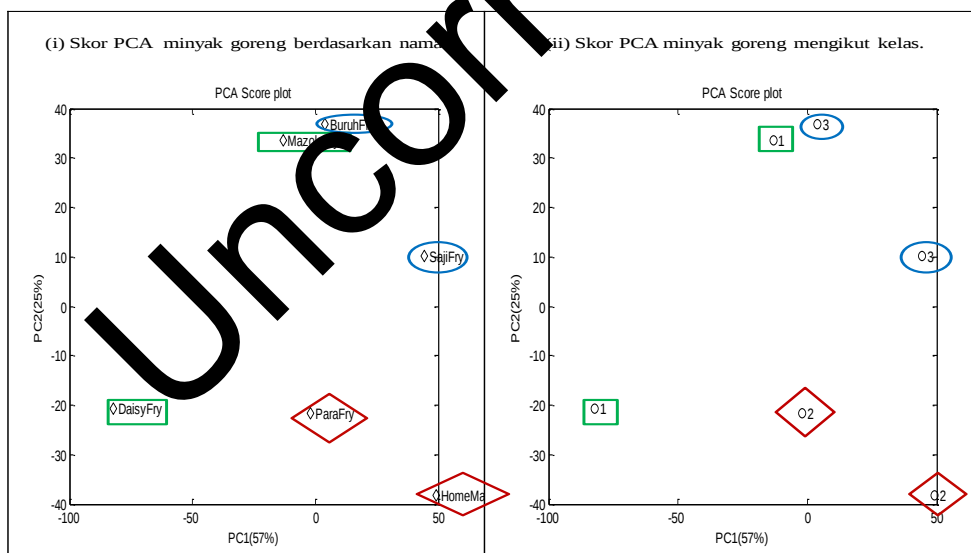


Rajah 2. Skor PCA bagi minyak segar berdasarkan (i) jenama dan (ii) kelas

Secara keseluruhannya, keputusan taburan plot skor bagi setiap sampel boleh membentuk perkumpulan mengikut jenis minyak dari kelas (jenis) yang sama. Sebagai contoh, minyak Mazola dan minyak Daisy cenderung untuk berada berdekatan kerana kedua-dua minyak ini adalah berasal dari jenis kumpulan yang sama iaitu minyak jagung (kelas nombor satu). Minyak jenama Para dan minyak kelapa buatan rumah daripada jenis minyak kelapa juga cenderung membentuk titik yang berdekatan dan membentuk kelas nombor dua. Manakala minyak jenama Buruh dan Saji daripada jenis minyak kelapa sawit membentuk kelas nombor tiga. Titik yang berdekatan menunjukkan minyak itu adalah dari kelas yang sama. Bagi minyak segar sebelum diberi rawatan lain seperti pendedahan kepada suhu yang tinggi atau cahaya, kebanyakannya mempunyai komposisi asid lemak yang sama dan memberikan nilai parameter seperti nilai iodin, nilai peroksida dan nilai asid yang hampir sama [20].

Rajah 3 menunjukkan plot skor bagi sampel minyak goreng untuk PC1 melawan PC2. PC1 mempunyai nilai peratus varian 57 % yang menerangkan sampel sebanyak 57 % data. Manakala PC2 mempunyai nilai peratus varian 25 % yang menerangkan sebanyak 25 % data. Keseluruhannya, model PCA dengan hanya dua komponen penting (PC1 dan PC2) dapat menerangkan 82 % keseluruhan data. Dari segi taburan skor untuk minyak goreng pula, pembentukan titik bagi minyak goreng ini menunjukkan dalam pengkelompokan yang berjauhan. Titik-titik ini berjauhan kerana berlakunya tindak balas kimia bagi minyak goreng apabila dipanaskan pada suhu yang tinggi secara berulang kali. Apabila minyak dikenakan pada suhu yang tinggi, ianya boleh menyebabkan berlakunya pengoksidaan, hidrolisis dan pempolimeran [20]. Ini mengakibatkan perubahan terhadap sifat kimia dan fizikal minyak.

Sebagai contohnya, titik bagi minyak Daisy dan Mazola berada berbeza setelah digoreng (jika dibandingkan dengan plot bagi minyak Daisy dan Mazola sebelum digoreng seperti dalam Rajah 3). Perkumpulan di antara minyak ini dapat memberi gambaran kepada penentuan nilai-nilai parameter sebelum dan selepas minyak digoreng di mana nilai-nilai tersebut akan berubah dan berbeza dari nilai asalnya.



Rajah 3 Skor PCA bagi minyak goreng berdasarkan (i) jenama dan (ii) kelas

Separa Kuasa Dua Terkecil (PLS)

Kaedah PLS telah digunakan untuk membina model bagi penentu ukuran. Perkaitan spektrum menunjukkan hubungkait di antara serapan pada nombor gelombang tertentu dengan ciri-ciri yang dikehendaki [21]. Perkaitan spektrum ini dikaji untuk mengenal pasti ciri-ciri spektrum yang berhubung kait dengan data-data parameter yang dikaji iaitu nilai asid, nilai peroksida dan nilai iodin.

Model PLS dibina menggunakan keseluruhan pembolehubah tanpa menggunakan kaedah pemisahan sampel telah dibina. Model yang dibina tersebut boleh digunakan untuk meramal nilai tiga parameter minyak masak. Kualiti model ditentusahkan oleh nilai R^2CV (Pekali Korelasi Kuasa Dua Ramalan). Nilai ini diperolehi dari model dan boleh diplot bagi menunjukkan hubungan diantara nilai ramalan terhadap nilai sebenar. Bagi mendapatkan model yang terbaik, dua model dibina bagi setiap parameter iaitu model yang menggunakan keseluruhan pembolehubah dan model yang hanya menggunakan pembolehubah berkaitan dengan parameter yang diinginkan iaitu nilai peroksida, nilai iodin dan nilai asid melalui kaedah pemilihan pembolehubah. Kaedah pemilihan pembolehubah kepada pembolehubah yang hanya berkaitan dengan parameter yang diinginkan di dalam analisis minyak melalui kaedah spektroskopi FTIR terbukti dapat meningkatkan kualiti model melalui peningkatan nilai R^2CV [11]. Jadual 1 dan 2 menunjukkan ringkasan bagi pekali korelasi (R^2CV) dan komponen PLS yang berkaitan untuk pembinaan model bagi setiap parameter. Nilai pada barisan yang dihitamkan menunjukkan pembinaan model yang terbaik sebagai penentuan parameter kualiti minyak yang dikaji.

Jadual 1. Keputusan regresi PLS bagi minyak segar untuk setiap parameter, nilai iodin, nilai peroksida dan nilai asid

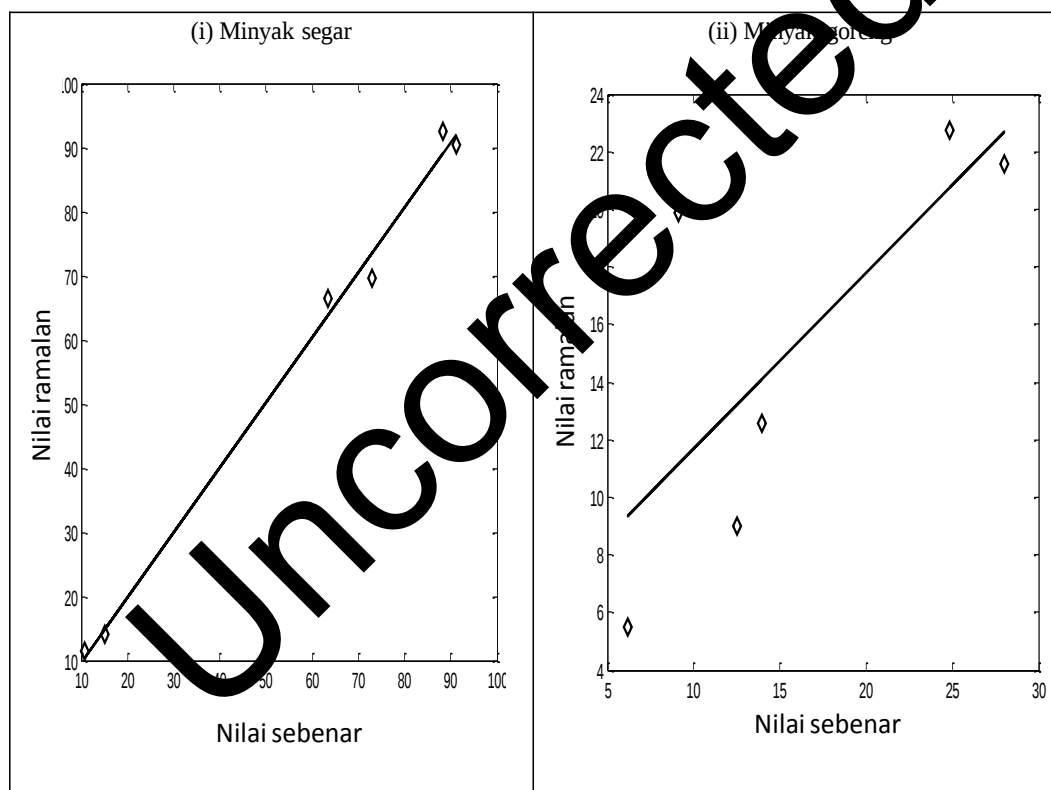
Parameter	Model (PLS)	Hubung kait	R^2CV	Komponen PLS
IV	Pembolehubah terpilih	> 0.9000	0.9972	1
	Pembolehubah semua	-	0.9957	9
	Pembolehubah Terpilih	> 0.7000	0.8014	1
PV	Pembolehubah semua	-	0.0450	5
	Pembolehubah Terpilih	> 0.6000	0.9722	9
	Pembolehubah semua	-	0.0352	2

Jadual 2. Keputusan regresi PLS bagi minyak goreng untuk setiap parameter, nilai iodin, nilai peroksida dan nilai asid

Parameter	Model (PLS)	Hubung kait	R^2CV	Komponen PLS
IV	Pembolehubah terpilih	> 0.7000	0.8239	18
	Pembolehubah semua	-	0.7400	1
	Pembolehubah Terpilih	> 0.7000	0.7423	1
PV	Pembolehubah semua	-	-0.6416	15
	Pembolehubah Terpilih	> 0.5000	0.1509	3
	Pembolehubah semua	-	-0.2014	14

Ujian pengesahan perlu dilakukan bagi memastikan pemilihan sesuatu arkitektur adalah baik. Plot aktiviti sebenar melawan aktiviti ramalan menunjukkan model yang dibangunkan dengan kaedah langkah demi langkah mempunyai taburan secara rawak di sepanjang garisan ideal. Ciri ini menunjukkan tiada sebarang masalah kepada model yang dihasilkan. Menurut Miller (2000), jika kecerunan garis regresi yang diperolehi ialah >1 atau <1 , menunjukkan terdapat ralat sistematik dalam salah satu plot kalibrasi yang dibuat. Namun begitu, dengan kecerunan menghampiri satu, ini memberikan keyakinan bahawa keputusan yang diperolehi adalah betul [22].

Kualiti model terbaik bagi meramal nilai iodin menggunakan pembolehubah terpilih berdasarkan korelasi ditunjukkan seperti pada Rajah 4. Pada rajah ini plot aktiviti sebenar melawan aktiviti ramalan nilai iodin bagi minyak segar memberikan nilai R^2CV sebanyak 0.9972, adalah model yang paling baik. Manakala bagi minyak goreng, nilai peroksida bagi pembolehubah terpilih berdasarkan korelasi, R^2CV terhadap parameter nilai peroksida di > 0.7423 adalah yang paling baik. Plot aktiviti sebenar melawan aktiviti ramalan menunjukkan tiada sebarang perbezaan yang ketara atau tersasar jauh dari garisan ideal dan boleh meramal nilai parameter minyak.



Rajah 4. Plot aktiviti sebenar melawan aktiviti ramalan. (i) Minyak segar dan (ii) Minyak goreng

Kesimpulan

Secara keseluruhannya, kajian terhadap penentuan kualiti minyak menggunakan teknik kemometrik berdasarkan pencaman corak berjaya dilakukan. Dalam kajian ini, kaedah PCA mengurangkan bilangan pembolehubah untuk membuat model yang menerangkan maklumat keseluruhan data, di mana model yang mempunyai peratus varian yang tinggi dibina. PCA juga menggambarkan persamaan dan perbezaan di antara jenis minyak dan minyak sebelum dan selepas digoreng melalui taburan skor yang diplotkan. Manakala kaedah PLS dapat menentukan kualiti

minyak bagi ketiga-tiga parameter yang dikaji iaitu nilai iodin, nilai peroksida dan nilai asid. Melalui ujian pengesahan, nilai iodin bagi minyak segar dipilih sebagai model yang terbaik untuk memberi nilai ramalan. Manakala bagi minyak goreng nilai peroksida dipilih sebagai pembinaan model yang terbaik. Kajian seterusnya mungkin boleh mengaplikasikan kaedah kemometrik yang lain seperti untuk pengkelasan di antara minyak segar dan minyak goreng. Kaedah seperti SVM (*Support Vector Machine*) dan LDA (*Linear Discrimination Analysis*) boleh digunakan untuk mengkelaskan minyak kepada kelas masing-masing.

Penghargaan

Penulis ingin mengucapkan terima kasih kepada Kementerian Pendidikan Malaysian (Pengajian Tinggi) untuk geran penyelidikan INDUSTRI-2013-022 dan INDUSTRI-2013-052 Universiti Kebangsaan Malaysia untuk geran.

Rujukan

1. Aderolu, A.Z. & Akinremi, O.A. 2009. Dietary effects of coconut and peanut oil in improving biochemical characteristic of *Clarias gariepinus* Juvenile. *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*. 9: 105-110.
2. Arrifin, D. & Fairus, H. 2002. *Introduction to Malaysian Palm Oil Industry*. Palm Oil Familiarization Programme 2002. Kuala Lumpur. POFP 2002: 1-15.
3. Azwani S. 2004. Penggunaan perceptron pelbagai lapisan untuk penentuan kualiti minyak sawit berdasarkan pencaman corak. Thesis Ijazah Sarjana Sains. Bangi: Universiti Kebangsaan Malaysia.
4. Brereton R.G. 2003. *Applied Chemometrics for Scientists*. John Wiley & Sons Ltd. hlmn 183-315.
5. Brereton R. G. 2009. *Chemometrics for Pattern Recognition*. John Wiley & Sons Ltd.
6. Bothell. 1996. Chemometrics applications overview. Infometrix Inc. http://www.infometrix.com/apps/14-0296_chromatogao.pdf [8 Mei 2012]
7. Brown S. 2011. <http://www.infometrix.com/chemometrics/chemometrics.html> [12 November 2011].
8. Che Man, Y.B., Setiowatty, G. & Van De Voort, F.R. 1999. Determination of iodine value of palm oil by fourier transform infrared spectroscopy. *Journal Am. Oil. Chem. Soc. Press* 76(6): 693-699.
9. Che Man, Y.B. 2004. Syarahan Inaugural. *Oils and fats analysis: Recent advances and future prospects*. ISBN 967-960-171-4. Universiti Putra Malaysia.
10. Choo, Y.M. & Yap, S.C. 1992. The role of free radicals in the properties of palm oil; chemical basic atherosclerosis. *PORIM Annual Research Report Project CT 187087.51*.
11. Choo, Y.M. 1994. Palm oil carotenoids. *Food & Nutrition Bulletin* 15: 1-14.
12. Choo, Y.M. 1999. Speciality products: carotenoid. *Advance in Oil Palm Research*. hlm. 34-52. Kuala Lumpur: PORIM.
13. Choe, E. & Min, D.B. 2007. Chemistry of deep-fat frying oils. *Journal of Food Science*. 72(5): 78-85.
14. Elias, C. & Yvonne, T. 2005. *Composition of Bailey's industrial oil and fat products*. John Wiley & Sons. Inc. Vol 6
15. Fulop, A., Krar, M. & Handok, J. 2008. Application of NIR spectroscopy by determination of quality properties of vegetable oils and their derivatives. *Hungarian Journal of Industrial Chemistry Veszprem* 36: 1-2
16. Gee, P.T. 1995. Iodine value determination by FTIR spectroscopy. *Mal. Oil Sci. Tech.* 4: 182-185.
17. Gunstone, F. D. 2004. *The Chemistry of Oils and Fats*. Source, composition, properties and uses.
18. Ghidurus, M., Turtoi, M., Boskou, G., Niculita, P. & Stan, V. 2010. Nutritional and health aspects related to frying (1). *Romanian Biotechnological Letters* 15, No 6
19. Hong, Y., Joseph, I. & Manish, M.P. 2004. Discrimination analysis of edible oils and fats by FTIR, FT-NIR and FT-Raman spectroscopy. *Food Chemistry* 93: 25-32.
20. Jing, D., Deguang, W., Linfang, H., Shilin, C. & Minjian, Q. 2011. Application of chemometrics in quality evolution of medicinal plants. *Journal of Medicine Plants Research*. 5(17): 4001-4008.
21. Jumat, S., Said, M., Ramli, S. & Azwani, S. 2006. *Oils and Fats Analysis*. Ed 1. Bangi: Universiti Kebangsaan Malaysia.
22. Kamaliah, M. & Norsaadah, A.R. 1997. Kaedah spektroskopi dalam pengenalanpastian sebatian organik. Kuala Lumpur: Penerbit Universiti Malaya.
23. Karoui, K., Downey, G. & Blecker, C. 2010. Mid-infrared spectroscopy coupled with chemometrics: A tool for the analysis of intact food system and the exploration of their molecule structure. *Chem Rev.* 110(10): 6144-6168.
24. Kuntom, A. 1990. Oxidation and palm oil. *PORIM Bulletin* 20: 32-40

25. Lawson, H. 1995. Deep fat frying. Chapter 2: *Food Oil and Fats: Technology, Utilization and Nutrition*. New York: Champan & Hall. Page 6-14
26. March, J.G., Simonet, B.M. & Grases, F. 1999. Determination of phytic acid by catalytic fluorimetric. *Analyst* 124: 897-900
27. McMurry, J. 2004. Organic Chemistry. Singapore: Thomson Learning Inc
28. Miller, J.N. & Miller, J.C. 2000. Statistic and chemometrics for analytical chemistry. Ed. Ke-4. England. Pearson Education Limited.
29. Moh, M.H. & Tang, T.S. 1999. A review on the quantitative analysis of fats and oils using FTIR. *PORIM Bulletin*. 41: 30-37
30. Muzik, B., Lendi, B., Molina-Diaz, A. & Ayora-Canada, M.J. 2005. Direct monitoring of lipid oxidation in edible oils by Fourier transform Roman spectroscopy chemistry physics of lipid. 134: 173-182.
31. Rethinam, P. 2003. *Health and Nutritional Aspects of Coconut Oil*. Asian and Pacific Coconut Community. Jakarta: 1-7.
32. Rohaya, M. & Ma, A.N. 2001. Effect of temperature on the quality of fresh crude palm oil at different stages of processing. *Palm Oil Bulletin* 43: 31-37.
33. Rohman, A., Ismail, A., Che Man, Y.B. & Hashim, A. 2011. Monitoring the oxidative stability of virgin coconut oils during oven test using chemical indexes and FTIR spectroscopy. *International Food Research Journal*. 18: 303-310.
34. Rohman, A. & Che Man, Y.B. 2011. Quantification and classification of corn and sunflower oils as adulterations in olive oil using chemometrics and FTIR spectra. *Scientific World Journal*. Article ID 250795.
35. Sarfaraz, A. M. 2010. Analytical characterization & quality evaluation of poultry feed commercially available in Sindh with emphasis on poultry feed oil. Thesis Ph.D. Pakistan University of Sindh, Jamshoro
36. Serjouie, A., Tan, C. P., Mirhosseini, H. & Che Man Y.B. 2010. Effect of vegetable based-oil blends on physicochemical properties of oils during deep-fat frying. *American Journal of Food Technology*. 5: 310-323
37. Sivakesava, S. & Irudayaraj, J. 2001. Detection of Inverted beet sugar adulteration of honey by FTIR spectroscopy. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 82: 683-690.
38. Stavros L. 2009. Advance in Deep-Fat Frying of Foods. Chapter 4: Quality of frying oil. Taylor & Francis Group. Page 59-74.
39. Sunisa, W., Warapong, U., Sunisa, S., Saowakorn, S. & Saowakan W. 2011. Quality changes of chicken frying oil as affected of frying conditions. *International Research Journal* 18: 615-620.
40. Tang, T.S. 1991. Palm kernel and palm kernel oil quality today. *PORIM Bulletin*. Vol 23: 15-31.
41. The Healthy Benefits of Coconut Oil. *Bioriginal Food & Science Corp.* www.bioriginal.com/services/files/Healthbenefitsofcoconutoil.pdf [25 December 2011]
42. Van de Voort, F.R., Ismail, A.A., Sedman, J., Dubois, J. & Nicodemo, T. 1994. The determination of peroxide value by FTIR. *Journal Am Oil Chem Soc* 71: 921-926
43. Vlachos, N., Skopelitis, Y., Psaroudaki, M., Konstantinidou, V., Chatzilazarou, A. & Tegou, E. 2006. Application of Fourier transform infrared spectroscopy to edible oils. *Analytica Chimica Acta*. Vol 573-574: 459-465
44. Yahya, S.A.D., Al-Ghouti, & Nidaa S. 2011. Determination of frying quality of vegetable oils used for preparing falafel using infrared spectroscopy and multivariate calibration. *Journal Food Anal. Methods*. 4: 540-549
45. Yingxu, Z. 2010. Exploring the capabilities of gas chromatography and liquid chromatography single and random mass spectrometry for discriminating and characterizing marine oils by using chemometric tools. Thesis Phd. University of Bergen.
46. Zuli, J. 2011. Chemometric and pattern recognition methods with applications to environmental and quantitative structure activity relationship studies. Thesis Phd. University of Bristol.