

Deteksi Kemurnian Air Zamzam Menggunakan Metode Spektrofotometri Near Infra Red (NIR) dan Kemometrik (*Detection of Zamzam Water Purity Using Near Infra Red Spectroscopy (NIR) and Chemometrics*)

Irwin Ulil Hidayah, Bambang Kuswandi, Lestyo Wulandari
Fakultas Farmasi Universitas Jember
Jln. Kalimantan No. 37 Jember 68121
e-mail korespondensi: irwinulil@gmail.com

Abstract

Zamzam water is called the holy water that is located in the heard city of Mecca. Zamzam is believed to have many benefits for health so widely consumed by Moslems throughout the world. In 2010, the Government of Saudi Arabia implementing rules ban export of zamzam water for commercial purposes, but zamzam water are sold freely in the world. In this research, the determination of the purity of Zamzam water was developed. The method used was NIR spectroscopy combined with multivariate statistical methods (chemometric). Zamzam water simulation were consist of pure Zamzam water, mineral water, and a mixture of Zamzam water and mineral water with a concentration range of 0% -100%. Chemometric model used are PLS, LDA, SIMCA, and SVM. LDA classification model is the best chemometric model with 100% recognition ability and prediction ability respectively. NIR spectroscopy and chemometric method have been applied succesfully to detect the purity of Zamzam water samples which marketed in Jember.

Keywords: *zamzam water, purity, NIR, spectroscopy, chemometrics.*

Abstrak

Air zamzam adalah air suci yang terletak di Kota Mekah. Air ini dipercaya memiliki banyak keutamaan sehingga banyak dikonsumsi oleh umat muslim di seluruh dunia. Pada tahun 2010, Pemerintah Arab Saudi menerapkan aturan larangan ekspor air zamzam keluar negeri untuk kepentingan komersial, akan tetapi saat ini masih terdapat penjualan air zamzam secara bebas di dunia. Dalam penelitian ini dilakukan penentuan kemurnian air zamzam. Metode yang digunakan adalah spektroskopi NIR yang dikombinasikan dengan metode statistik multivariat (kemometrik). Sampel air zamzam simulasi terdiri dari air zamzam murni, air mineral, dan campuran air zamzam-air mineral dengan rentang konsentrasi air mineral 0%-100%. Analisis data kemometrik PLS, LDA, SIMCA, dan SVM. Model klasifikasi LDA merupakan model klasifikasi kemometrik yang paling baik dengan kemampuan pengenalan sebesar 100% dan kemampuan prediksi sebesar 100%. Metode spektroskopi NIR dan kemometrik dapat diaplikasikan untuk mendeteksi kemurnian air zamzam pada sampel yang beredar di Jember.

Kata kunci: air zamzam, kemurnian, NIR, spektroskopi, kemometrik.

Pendahuluan

Zamzam adalah air yang dianggap suci oleh umat Islam. Zamzam secara bahasa berarti banyak atau melimpah. Air zamzam dapat diperoleh dari sumur zamzam yang terletak di kota Mekah, sebuah kota yang dianggap suci

oleh umat Islam. Kota ini terletak di bagian barat Arab Saudi sekitar 70 Km selatan kota Jeddah dari pesisir Laut Merah. Sumur zamzam memiliki kedalaman 30,5 meter dengan diameter berkisar antara 1,46 sampai 2,66 meter, dan banyaknya air yang keluar dari sumur bisa mencapai 40.000 liter setiap jam[1].

Air zamzam memiliki banyak keutamaan dibandingkan air mineral biasa, yaitu sesuai dengan hadist Rasulullah SAW "Sebaik-baik air di muka bumi adalah air zamzam. Air tersebut bisa menjadi makanan yang mengenyangkan dan bisa sebagai obat penyakit". Keutamaan air zamzam tersebut sangat dipercaya oleh umat Islam sehingga air ini banyak dikonsumsi oleh jutaan umat muslim di dunia. Hal itu menyebabkan permintaan air zamzam di dunia sangat tinggi. Akan tetapi pada tahun 2010 Pemerintah Arab Saudi memberlakukan undang-undang larangan ekspor air zamzam keluar negeri untuk kepentingan komersial[2]. Namun demikian saat ini masih banyak perdagangan air zamzam secara bebas di dunia termasuk di Indonesia. Pada tahun 2014 di Indonesia ditemukan industri air zamzam palsu yakni di kota Semarang yang memasok air zamzam untuk daerah Jawa Timur, Jawa Tengah dan DKI Jakarta[3].

Berdasarkan wacana diatas maka diperlukan suatu metode yang mampu mendeteksi kemurnian dari air zamzam yang beredar di pasaran, guna melindungi hak-hak konsumen di Indonesia. Metode analisis yang telah digunakan untuk mendeteksi keaslian air zamzam yaitu dengan menganalisis masing-masing kadar mineral pada air zamzam seperti kadar Na dan K dengan *flame photometer*, penentuan kadar Ca dan Mg dengan titrasi EDTA, penentuan kadar Cl, F⁻, NO₃⁻, dan SO₄²⁻ dengan Kromatografi ion, dan mengukur pH air, pH air zamzam dan air mineral biasa adalah 7,9-8 dan 7,2. Metode selanjutnya dengan menggunakan TDS meter untuk mengukur jumlah padatan/partikel terlarut dalam air, kadar TDS (*total dissolved solid*) air zamzam sebesar 835 mg/l sedangkan air mineral biasa sebesar 350 mg/l [4]. Akan tetapi berdasarkan tinjauan literatur metode tersebut belum mampu membedakan antara air zamzam murni dan air zamzam campuran (air zamzam campuran air mineral). Maka dari itu diperlukan metode yang bisa membedakan antara air zamzam murni dan air zamzam campuran, metode yang akan dikembangkan adalah deteksi kemurnian air zamzam murni dan campuran dengan menggunakan *Near Infra Red Spectroscopy* (NIR). NIR bisa digunakan untuk menentukan konsentrasi mineral, karena asosiasi antara mineral dan gugus fungsional organik efek pada ikatan O-H, estimasi unsur mineral oleh NIR pada umumnya tergantung pada keberadaan unsur-unsur dalam campuran organik atau

senyawa terhidrasi dan garam (kation dan anion)[5]. Untuk mendapatkan informasi yang diinginkan dari spektrum NIR ditentukan oleh kualitas spektrum yang dihasilkan dan metode kalibrasi yang digunakan untuk menganalisa spektrum. Terdapat beberapa metode yakni kalibrasi multivariat, teknik dan metode kemometrik multivariat seperti analisis komponen utama dan kuadrat terkecil parsial. [6].

Near Infra Red Spectroscopy (NIR) atau Spektroskopi Infra Merah Dekat merupakan gelombang elektromagnetik yang panjang gelombangnya diatas daerah sinar tampak yaitu pada 700-3000 nm. Spektroskopi Infra Merah Dekat banyak diterapkan dalam analisis senyawa organik. Keunggulan dari metode ini adalah memiliki kecepatan dan tingkat ketepatan yang baik, serta mudah untuk dilakukan[7].

Analisis kemometrik dengan teknik *Partial Least Square* (PLS), *Linear Discriminant Analysis* (LDA), *Soft Independent Modelling of Class Analogies* (SIMCA) dan *Support Vector Machine* (SVM) merupakan teknik analisis multivariat yang bisa digunakan untuk penentuan multikomponen. Keuntungan teknik ini ialah dapat mengeliminasi spektrum pengganggu dalam kuantifikasi, meningkatkan selektivitas [8].

Metode Penelitian

Alat dan Bahan

Bahan yang digunakan adalah air zamzam asli (King Abdul Aziz Saudi Arabia), air mineral (Merk Aqua Indonesia), sampel air zamzam yang ada di pasaran. Sedangkan alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah perangkat spektrofotometer NIR (Brimrose corporation luminar 3070), perangkat lunak BRIMROSE, perangkat lunak The Unscrambler X 10.2 (Camo), pipet volume, pipet Mikro 100 P, gelas beaker.

Pembentukan Model

Tahap pertama adalah pembuatan sampel air zamzam simulasi, cara membuatnya yaitu dengan cara mencampurkan air mineral dan air zamzam total volume 10 ml, campuran yang dihasilkan kemudian dikocok agar homogen.

Sampel air zamzam simulasi dibagi menjadi dua kelompok yaitu *training set* dan *test set*. *Training set* terdiri dari objek/sampel yang

diketahui pengkategorianya dan digunakan untuk membentuk model klasifikasi kemometrik [9]. Satu sampel air zamzam simulasi murni (konsentrasi air mineral 0% air zamzam murni) dan sepuluh sampel air zamzam campuran simulasi disiapkan sebagai *training set*. Sepuluh sampel air zamzam simulasi campuran disiapkan dengan rentang konsentrasi air mineral 10-100% (10%; 20%; 30%; 40%; 50%; 60%; 70%; 80%; 90%; 100%). *Test set* juga terdiri dari objek/sampel yang diketahui pengkategorianya namun digunakan untuk mengevaluasi reliabilitas model yang telah dibentuk oleh *training set* [9]. Lima sampel air zamzam simulasi disiapkan sebagai *test set*, yaitu satu sampel air zamzam simulasi murni (konsentrasi air mineral 0%), satu sampel air mineral (konsentrasi air mineral 100%) dan empat sampel air zamzam campuran simulasi campuran (konsentrasi 10%, 20%, 50% dan 80%).

Tahap kedua adalah melakukan pengukuran transmitan dari sampel *training set* dan *test set* menggunakan Spektrofotometer NIR. Data spektrum yang diperoleh tersebut kemudian dianalisis kemometrik dengan metode PLS, SIMCA, LDA, dan SVM menggunakan perangkat lunak *The Unscrambler X* versi 10.2.

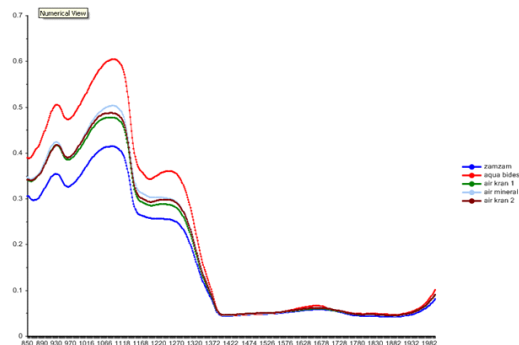
Hasil yang diperoleh dari analisis kemometrik tersebut kemudian dipilih yang terbaik berdasarkan kemampuan model dalam membedakan air zamzam murni dan campuran yang dapat dilihat berdasarkan nilai kemampuan pengenalan oleh model klasifikasi dan nilai parameter persamaan model kalibrasi terhadap sampel dalam *training set* dan *test set*. Kedua kemampuan tersebut juga digunakan dalam memilih model klasifikasi yang terbaik dimana memiliki nilai kemampuan pengenalan dan prediksi yang paling besar. Model yang ideal adalah model yang memiliki nilai kemampuan pengenalan dan prediksi sebesar 100% [9]. Aplikasi pada sampel

Tahap pertama sebelum model di aplikasikan pada sampel adalah melakukan survei. Survei dilakukan di semua toko yang menjual air zamzam di pasar Tanjung kabupaten Jember. Survei dilakukan dengan mendata semua merek produk air zamzam. Teknik pengambilan sampel menggunakan teknik *total sampling*, yaitu teknik penentuan sampel dengan mengambil seluruh anggota populasi sebagai responden atau sampel. Kemudian setelah di dapatkan sampel air zamzam dipasaran di uji kemurniannya menggunakan model terbaik.

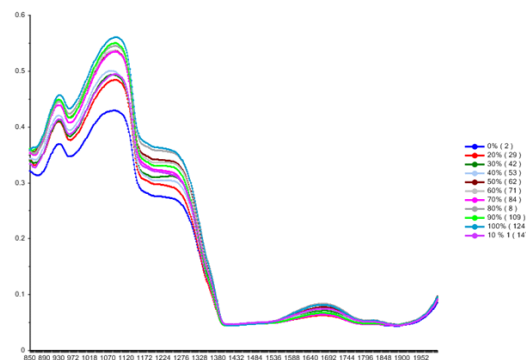
Hasil Penelitian

Spektra Sampel

Penelitian dilakukan *scanning* sampel simulasi dalam 11 konsentrasi dan dilakukan *scanning* pada sampel berbagai jenis ai mineral dan air tanpa mineral (aqua bidestilata). Pola spektrum baik pada air zamzam murni, air zamzam campuran, air mineral dan air tanpa mineral (aqua bidestilata) tampak sama hanya berbeda pada intensitasnya. Pola spektrum pada dapat dilihat pada Gambar 1 dan 2,



Gambar 1. Spektrum air zamzam, air mineral, dan air tanpa mineral (aqua bidestilata)



Gambar 2. Spektrum *training set*

Pembentukan dan Pemilihan Model

Data spektrum yang dihasilkan kemudian di analisis kemometrik multivariat menggunakan LDA (Linear Discriminant Analysis), SIMCA (Soft Independent Modelling of Class Analogies), SVM (Support Vector Machine) sehingga diperoleh hasil yang dapat dilihat pada Tabel 1 dan untuk pembentukan model kalibrasi digunakan PLS (Partial Least Square) dengan hasil yang dapat dilihat pada Tabel 2. Hasil analisis kemometrik pada Tabel 1 dapat dilihat bahwa model klasifikasi LDA merupakan model klasifikasi terbaik sehingga dapat digunakan untuk menentukan kemurnian air zamzam.

Tabel 1. Hasil analisis model klasifikasi kemometrik

Model	Kemampuan Pengenalan dan Prediksi	
	Pengenalan (%)	Prediksi (%)
LDA	100	100
SIMCA	93,3	59,25
SVM	100	94

Tabel 2. Hasil analisis model kalibrasi PLS

	Parameter	Nilai
Training set	R- square	0,98
	RMSE	4,81
Test set	R- Square	0,93
	RMSEP	9,68
	R2	0,96

Aplikasi Pada Sampel

Teknik sampling menggunakan teknik total sampling karena jumlah sampel yang terdapat di pasaran khususnya Kota Jember hanya terdapat empat macam, dimana jumlah ini memenuhi kebutuhan peneliti. Sampel air zamzam yang digunakan pada penelitian ini sejumlah empat yaitu: Sampel air zamzam yang digunakan pada penelitian ini yaitu: sampel A, B, C, dan D.

Pengukuran berat jenis dengan piknometer menunjukkan bahwa air zamzam murni memiliki berat jenis yang lebih besar dibandingkan dengan air zamzam yang beredar dipasaran. Kemudian dilakukan uji Kruskal Wallis yang menunjukkan perbedaan berat jenis yang bermakna antara berat jenis air zamzam murni dengan sampel air zamzam yang beredar dipasaran. Hasil pengukuran berat jenis dapat dilihat pada Tabel 3.

Tabel 3. Hasil pengukuran berat jenis

Sampel	Berat Jenis			Rata-rata±CV (%)
	Replika si 1	Replika si 2	Replika si 3	
Sampel A	0,9959	0,9951	0,9957	0,9955±0,034
Sampel B	0,9963	0,9963	0,9959	0,9961±0,019
Sampel C	0,9961	0,9962	0,9961	0,9961±0,005
Sampel D	0,9959	0,9954	0,9952	0,9955±0,029
Air Zamzam	0,9966	0,9965	0,9965	0,9965±0,0004

Pembahasan

Spektra hasil pengukuran sampel *training set* digunakan untuk membentuk model kalibrasi dan klasifikasi. Selain melakukan pengukuran sampel *training set* juga dilakukan pengukuran beberapa jenis air dengan menggunakan NIR tujuannya untuk melihat apakah ada efek kandungan mineral terhadap spektrum IR yang dihasilkan dan dapat diketahui bahwa sampel air zamzam murni, air mineral dan air tanpa mineral (aquabidestilata) memiliki spektrum yang sama hanya berbeda nilai kuantitatif transmisinya. Adanya perbedaan intensitas spektrum tersebut disebabkan adanya perbedaan konsentrasi mineral dan TDS (*total dissolved solid*) dalam air zamzam.

Pembentukan model kalibrasi menggunakan PLS yang ditampilkan dalam bentuk nilai regresi. Tujuan digunakannya model PLS adalah untuk mereduksi dampak dari banyaknya prediktor yang tidak relevan dengan keragaman data sehingga dapat mengestimasi kesalahan prediktor sehingga dapat meningkatkan kemampuan dari model [10]. Dari hasil pembentukan model PLS, terdapat data nilai *slope*, *Offset*, RMSE dan *R-square*, nilai *R-Square* menunjukkan seberapa dekat hubungan antara nilai real atau kenyataan dengan nilai prediksi dari instrumen NIR. Menurut International conference on Harmonization dalam Rohman (2011), Apabila nilai *R-Square* semakin mendekati 1, maka hubungan yang diharapkan dari model akan semakin baik. Sedangkan nilai RMSE adalah nilai kesalahan dalam model. Semakin kecil nilai RMSE, maka semakin baik model tersebut [11]. Pada data diatas dapat dilihat bahwa model tersebut memiliki yaitu nilai *R-Square* 0,977 dan nilai RMSE 4,81, sedangkan Dari hasil pengujian test set didapatkan beberapa parameter validasi yaitu R² (koefisien determinasi), R-Square (koefisien korelasi), RMSEP, SEP, *Slope* dan bias. Nilai R² menunjukkan presisi dalam kalibrasi nilai R² dikatakan baik jika nilainya antara 0,70 hingga 0,90, jika nilai R² kurang dari 0,70 maka mengindikasikan bahwasannya model yang terbentuk hanya bisa digunakan untuk tujuan skrining, yang hanya bisa memisahkan antara nilai konsentrasi terendah, medium dan tertinggi [12]. Dalam pustaka lain disebutkan bahwa semakin besar nilai R² maka model semakin mampu menerangkan perilaku peubah tak bebas [13] dalam hal ini peubah tak bebas adalah nilai transmitan. Apabila R² > 0,8-

0,95 maka analisis dapat dinyatakan baik, sedangkan R^2 pada selang 0,7-0,8 maka analisis dapat dinyatakan cukup baik [14]. Menurut Sun (2008) nilai R^2 untuk menunjukkan kemampuan prediksi yang baik harus memiliki nilai yang tinggi yaitu $\geq 0,90$ sementara dengan nilai yang rendah $\leq 0,64$ tidak mungkin untuk memberikan akurasi yang tinggi dan konsisten dengan analisis spektroskopi NIR. RMSEP dapat dihitung untuk validasi yang menunjukkan kesalahan pada validasi model, RMSEP sama dengan RMSE pada pembentukan model kalibrasi, nilai ini berguna untuk menguji kinerja model untuk data selanjutnya, semakin kecil nilai RMSEP maka model tersebut semakin baik [15]. Pada pengujian menggunakan *test set*, didapatkan nilai *R-Square* 0,93, R^2 0,96 dan RMSEP 9,68.

Spektrum *training set* kemudian diklasifikasikan menggunakan model klasifikasi kemometrik LDA, SIMCA, dan SVM. Ketiga model klasifikasi tersebut (LDA, SIMCA, SVM) menggunakan dua jenis kategori yaitu kategori air zamzam murni dan air zamzam campuran. Kategori air zamzam murni dimaksudkan untuk menunjukkan kemurnian air zamzam dimana air zamzam pada kategori ini diprediksi hanya mengandung air zamzam tanpa campuran air mineral, sedangkan kategori air zamzam campuran dimaksudkan untuk menunjukkan adanya kecurigaan terhadap kemurnian air zamzam dimana air zamzam kemungkinan mengandung campuran air mineral. Pendiskriminasian tersebut ditampilkan dalam bentuk pemetaan ataupun tabel prediksi.

Model klasifikasi LDA dipilih sebagai model terbaik karena memiliki nilai kemampuan pengenalan dan prediksi masing-masing sebesar 100% dan 100%. Nilai kemampuan sebesar 100% menunjukkan bahwa model LDA tersebut dapat mengklasifikasikan semua *training set* dengan benar sedangkan nilai prediksi sebesar 100% menunjukkan bahwa model LDA tersebut dapat memprediksi semua sampel *test set* dengan benar.

Setelah model klasifikasi terbaik diaplikasikan pada sampel dipasaran, hasil prediksi LDA menunjukkan bahwa sampel air zamzam dikategorikan sebagai air zamzam campuran. Berdasarkan prediksi tersebut sampel yang dikategorikan sebagai air zamzam campuran adalah bukan air zamzam murni. Kebenaran hasil aplikasi NIR dan kemometrik terhadap sampel air zamzam yang beredar

dipasaran dapat diketahui dengan mengukur berat jenis air menggunakan piknometer. Berdasarkan hasil pengukuran tersebut dapat diketahui bahwa air zamzam murni memiliki berat jenis yang lebih besar dibandingkan dengan air zamzam yang beredar dipasaran. Kemudian dilakukan uji Kruskal Wallis karena data tidak terdistribusi dengan normal. Hasil uji menunjukkan perbedaan berat jenis yang bermakna antara berat jenis air zamzam murni dengan sampel air zamzam yang beredar di pasaran.

Kesimpulan dan Saran

Metode spektroskopi NIR dan kemometrik dapat diaplikasikan untuk mendeteksi kemurnian air zamzam. Penelitian ini masih perlu dikembangkan dengan menggunakan metode analisis multivariat yang lain seperti ANN.

Ucapan Terimakasih

Penulis mengucapkan terimakasih kepada Chemo and Biosensor Group yang telah membantu dalam penelitian ini. Khususnya Ibu Wayan dan Ibu Hani.

Daftar Pustaka

- [1] Khalid N, Ahmad A, Khalid S, Ahmed A, Irfan, M, et al. Mineral composition and health functionality of zamzam water: A Review. IJFP. 2008; 17(3):661-677
- [2] Shomar B. Zamzam water: Concentration of trace elements and other characteristics. Chemosphere. 2008; 86(6), 600-605.
- [3] Nurdin, N.Kompas.com. Bagaimana kasus air zamzam palsu terbongkar?.2014 <http://pilkada.kompas.com/jatim/read/2014/04/03/0849248/Bagaimana.Kasus.Air.Zamzam.Palsu.Terbongkar>. di akses tanggal 3 April 2014.
- [4] Al Zuhair N & Khounganian, R. A comparative study between the chemical composition of potable water and Zamzam water in Saudi Arabia. SDJ. 2006;18.
- [5] Cozzolino D, Kwiatkowski M J, Damberg R G, Cynkar W U, Janik L J, Skouroumounis, G, & Gishen M. Analysis of elements in wine using near infrared spectroscopy and partial least squares regression. Talanta.2008; 74(4), 711-716.

- [6] Nilsson R. Applications of near infrared spectroscopic analysis in the food industry and research. Food Safety Centre. Tasmanian of Agricultural Research University of Tasmania.2008.
- [7] Samson E, Samangun H, Rondonuwu F S. Analysis of carotenoid content of crude extract of tongkat langit banana fruit (*Musa troglodytarum*) using NIR spectroscopy (near infrared). Traditional Medicine Journal.2013; 18:17-21.
- [8] López-de-Alba P L, López-Martínez L, Cerdá V, Amador-Hernández J et al. Simultaneous determination and classification of riboflavin, thiamine, nicotinamide and pyridoxine in pharmaceutical formulations, by UV-visible spectrophotometry and multivariate analysis. JBCS. 2006; 17(4): 715-722.
- [9] Berrueta L A, Alonso-Salces R M, Héberger K et al. Supervised pattern recognition in food analysis. Journal of Chromatography A. 2007; 1158(1): 196-214.
- [10] Amin, M. S. Pengkajian metode near infrared (NIR) untuk evaluasi mutu pakan ayam broiler secara cepat dan akurat. Bogor : IPB; 2011.
- [11] Rohman A, Sismindari, Erwanto Y, Che Man Y B et al. Analysis of pork adulteration in beef meatball using fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. Meat Science. 2011; 88: 91-95.
- [12] Urbano-Cuadrado M, Luque de Castro, M D, Pérez-Juan, P M, García-Olmo J, Gómez-Nieto M A et al. Near infrared reflectance spectroscopy and multivariate analysis in enology: determination or screening of fifteen parameters in different types of wines. Analytica Chimica Acta. 2004; 527(1): 81-88.
- [13] Elfadl E, Reinbrecht C, Claupein W et al. Development of near infrared reflectance spectroscopy (NIRS) calibration model for estimation of oil content in a worldwide safflower germplasm collection. IJPP. 2010; 4: 259-270.
- [14] Lengkey L C E CH, Budiastra I W, Seminar K B, Purwoko B S et al. 2013. 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. Jurnal Littri ; 2013. 19(4)
- [15] Sun D W. Modern techniques for food authentication. Academic Press.2008.