

Analisis HPLC Produk Berbasis Kopi untuk Mengevaluasi Keaslian Kopi : Literature Review Article

Ermi Abriyani¹, Rini Ernawati Sari², Anasthasya Faomasi Gulo³, Amanda Auliya Zulfa⁴, Sri Marita⁵

^{1,2,3,4} Fakultas Farmasi, Universitas Buana Perjuangan Karawang

Email : fm20.rinisari@mhs.ubpkarawang.ac.id¹, fm20.anasthasyagulo@mhs.ubpkarawang.ac.id²,
fm20.amandazulfa@mhs.ubpkarawang.ac.id³, fm20.srimarita@mhs.ubpkarawang.ac.id⁴

Abstrak

Kopi adalah minuman yang sangat populer di Indonesia. Namun, komposisi dan karakteristiknya dipengaruhi oleh beberapa faktor, seperti asal geografis dan botani, kondisi pemanenan dan pemanggangan, serta metode penyeduhan yang digunakan. Dengan meningkatnya konsumsi kopi, permintaan akan kualitas dan keasliannya yang tinggi juga meningkat secara alami. Sayangnya, pada saat yang sama, berbagai trik pemalsuan kopi semakin sering terjadi, dengan maksud untuk mendapatkan keuntungan ekonomi secara cepat. Banyak metode analitik telah dikembangkan untuk memverifikasi keaslian kopi, di mana kromatografi cair kinerja tinggi (HPLC) memainkan peran penting, terutama berkat selektivitas dan sensitivitasnya yang tinggi. Dengan demikian, ulasan ini merangkum hasil analisis HPLC yang ditargetkan dan tidak ditargetkan dari produk berbasis kopi selama 10 tahun terakhir sebagai alat yang efektif untuk menentukan komposisi kopi, yang dapat membantu mengungkap potensi pemalsuan dan ketidakpatuhan terhadap praktik manufaktur yang baik. dan selanjutnya melindungi konsumen dari membeli produk berkualitas rendah yang terlalu mahal. Keuntungan dan kerugian dari analisis yang ditargetkan ditentukan dan dikontraskan dengan sidik jari HPLC non-target, yang hanya mempertimbangkan profil kimia sampel, terlepas dari penentuan senyawa individu yang ada.

Kata kunci: kopi; analisis yang ditargetkan; sidik jari yang tidak ditargetkan; HPLC

Abstract

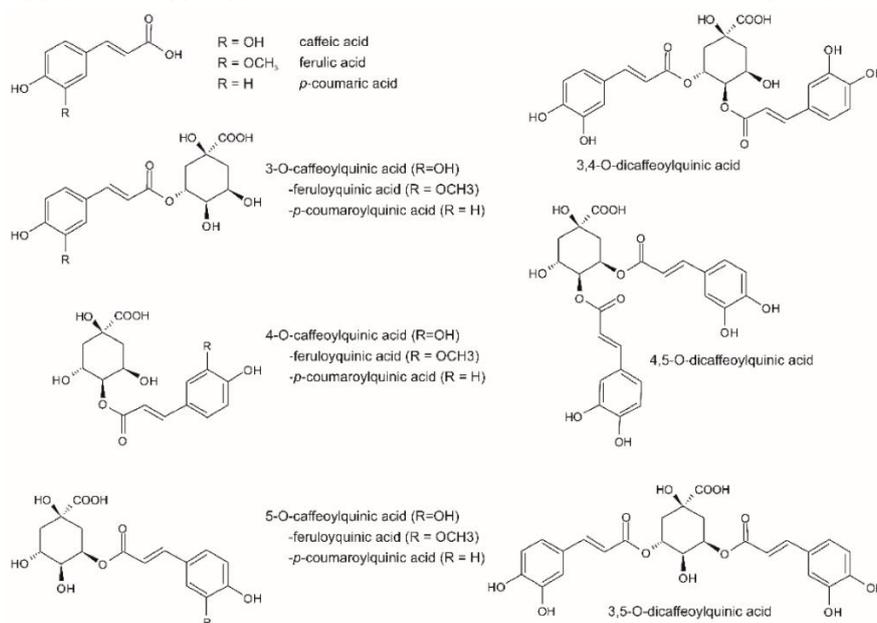
Coffee is a very popular beverage in Indonesia. However, its composition and characteristics are affected by a number of factors, such as geographical and botanical origin, harvesting and roasting conditions, and brewing method used. As coffee consumption rises, the demands on its high quality and authenticity naturally grows as well. Unfortunately, at the same time, various tricks of coffee adulteration occur more frequently, with the intention of quick economic profit. Many analytical methods have already been developed to verify the coffee authenticity, in which the high-performance liquid chromatography (HPLC) plays a crucial role, especially thanks to its high selectivity and sensitivity. Thus, this review summarizes the results of targeted and non-targeted HPLC analysis of coffee-based products over the last 10 years as an effective tool for determining coffee composition, which can help to reveal potential forgeries and non-compliance with good manufacturing practice, and subsequently protects consumers from buying overpriced low-quality product. The advantages and drawbacks of the targeted analysis are specified and contrasted with those of the non-targeted HPLC fingerprints, which simply consider the chemical profile of the sample, regardless of the determination of individual compounds present.

Keywords: coffee; targeted analysis; non-targeted fingerprint; HPLC

PENDAHULUAN

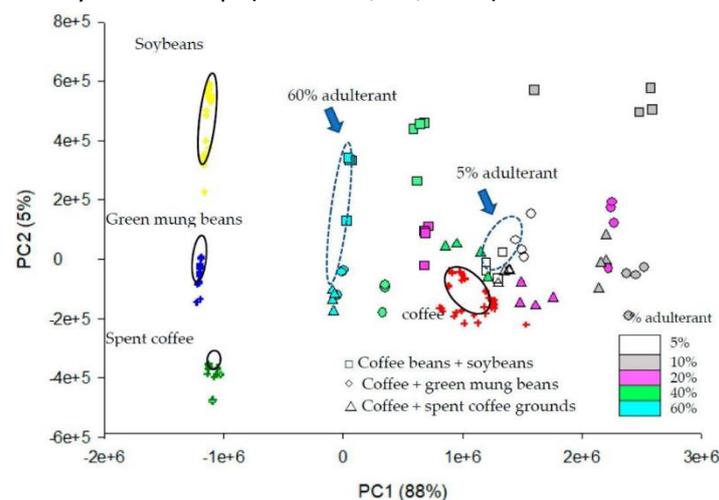
Pohon kopi termasuk dalam genus *Coffea* dari keluarga Rubiaceae, termasuk lebih dari 100 spesies, dimana *Coffea Arabica* (*Arabica*) dan *Coffea Canephora* (*Robusta*) adalah yang paling banyak dikonsumsi, dan karenanya paling penting secara ekonomi (Núñez.N., et al 2020). Arabika berbeda dari Robusta dalam beberapa aspek, seperti morfologi, ukuran dan warna biji, komposisi kimia, dan sifat sensoris (Davis, A.P, 2006), serta sifat tumbuh, budidaya, dan pembuatan bir (Van der Vossen, H., et al 2015) Robusta memberikan tubuh dan busa yang sangat baik, lebih kaya akan asam klorogenat, dan mengandung kafein sekitar 40-50% lebih banyak daripada Arabika, yang menyumbang 65% dari produksi global, lebih asam, kurang pahit, dan memiliki rasa yang lebih halus dan jelas. dan aroma (Clarke, R., 2012) Untuk alasan ini, Arabica jauh lebih dihargai oleh konsumen kopi, sehingga harga pasarnya sekitar 20-25% lebih tinggi dibandingkan Robusta (Esteban-Díez, I., 2007)

Profil fitokimia biji kopi hijau saat ini diketahui sangat kompleks dan memberikan berbagai manfaat kesehatan (Prihadi, A.R, 2020). Kopi telah dihargai selama bertahun-tahun karena efek stimulasinya pada sistem saraf pusat, terutama terkait dengan kafein (Prediger, R.D.S., 2010) Namun demikian, penelitian menunjukkan bahwa konsumsi dua hingga tiga cangkir kopi sehari membawa banyak manfaat kesehatan potensial lainnya, termasuk pencegahan kanker, diabetes tipe 2, penyakit kardiovaskular dan hati, serta penyakit Alzheimer dan Parkinson (Ludwig, I.A., et al 2014). Selain kafein, senyawa bioaktif paling penting yang bertanggung jawab atas efek ini terutama polifenol (Chu, Y.-F., et al, 2012) di mana ester asam caffeic dan quinic, yang dikenal sebagai isomer asam klorogenat, adalah yang paling melimpah (George, S.E., 2008) Sementara asam caffeic memiliki efek antikanker (Muchtaridi, M, et al 2021) asam chlorogenic (CGA, Gambar 1), termasuk isomer caffeoylquinic (CafQA), dicaffeoylquinic (diCafQA), feruloylquinic (FQA), dan asam p-coumaroylquinic (pCoQA), menunjukkan antibakteri, sifat antijamur, antivirus, antioksidan, dan kemoprotektif (Muchtaridi, M., et al 2021) Polifenol kopi, bersama dengan kafein, juga menyeimbangkan kolesterol dan aritmia, mengurangi oksidasi lipid dan risiko obesitas, hipertensi, hiperglikemia, atau gagal jantung dan hati (Herawati, D., et al 2019). Namun, kafein juga dikaitkan dengan iritasi lambung, insomnia, serta peningkatan pernapasan dan detak jantung (Muchtaridi, M., et al 2021). Mengenai karakteristik organoleptik minuman kopi, polifenol dianggap bertanggung jawab atas keasaman, kepahitan, dan astringency (Ohishi, T., et al 2021)



Gambar 1. Struktur asam klorogenat yang ada dalam kopi.

Sifat organoleptik khas kopi muncul hanya selama pemanggangan biji kopi hijau. Dalam proses pemanggangan standar, suhu dan rentang waktu masing-masing antara 180–250 °C dan 2–25 menit, bergantung pada tingkat pemanggangan yang diperlukan dan teknik yang digunakan. Memanggang adalah proses yang sangat kompleks di mana reaksi kimia yang tak terhitung jumlahnya terjadi (misalnya reaksi Maillard dan Strecker, diikuti oleh epimerisasi, dekarboksilasi, laktonisasi, dan dehidrasi), yang secara mendasar mengubah komposisi kimia biji kopi (misalnya, perubahan konsentrasi). molekul tertentu dan/atau pembentukan yang baru dan benar-benar berbeda), dan dengan demikian juga rasa, tekstur, dan aroma cangkir kopi (Herawati, D., et al 2021). Reaksi Maillard, yaitu reaksi antara gula pereduksi dan asam amino bebas atau peptida yang terjadi pada suhu tinggi, memunculkan kelas penting senyawa polimer coklat yang disebut melanoidin, yang berkontribusi pada warna khas, aroma khas, dan rasa pahit kopi yang menyenangkan (Pinheiro, P.F., et al 2021). Dekomposisi termal karbohidrat juga mengarah pada pembentukan 5-hidroksimetilfurfural (5-HMF), yang merupakan indikator kerusakan kopi yang disebabkan oleh waktu dan/atau suhu pemanggangan yang berlebihan atau penyimpanan kopi yang lama (Del Campo, G., et al 2010) Meskipun 5-HMF memiliki sifat karsinogenik, namun tidak menimbulkan risiko bagi konsumen karena jumlahnya yang tidak berbahaya dalam kopi (Murkovic, M., 2006).



Gambar 2. Membedakan biji kopi dari kedelai, kacang hijau, ampas kopi bekas dan kopi yang dipalsukan yang mengandung bahan campuran yang berbeda dalam rasio pencampuran yang berbeda (5%, 10%, 20%, 40%, dan 60%) menggunakan PCA (Cheah, W.L., 2020)

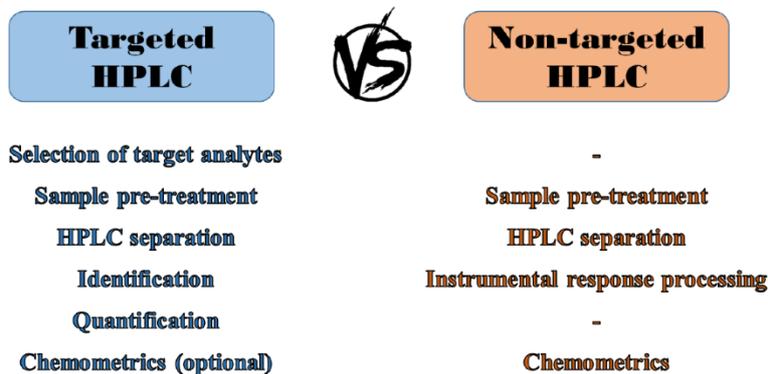
METODE

Di dalam penelitian ini kami menggunakan metode *literature rievew article*. Sumber pustaka untuk pengumpulan datanya dilakukan melalui pengumpulan data mengenai topik Analisis produk kopi menggunakan HPLC

Analisis Produk Kopi Menggunakan HPLC

Menentukan kualitas kopi masih menjadi isu yang sangat aktual, terbukti dari beberapa review yang diterbitkan mengenai topik ini dalam beberapa tahun terakhir. Namun, sebagian besar dari mereka berurusan dengan ringkasan berbagai pendekatan analitik yang digunakan untuk mengidentifikasi dan mengukur berbagai analit, yang pada akhirnya mengarah pada pengungkapan praktik terlarang dan tidak sah (Van der Vossen, H., et al 2015) . Dari sekian banyak analit yang ada dalam kopi, ulasan ini secara eksklusif difokuskan pada penentuan antioksidan terpenting, yaitu senyawa fenolik (PPs) dan kafein, yang umumnya paling dihargai, dianalisis, dan dibahas karena kandungan dan profilnya dapat digunakan untuk penilaian kualitas kopi (Bobková, A., et al, 2021) HPLC adalah teknik yang paling umum untuk analisis kualitatif dan kuantitatif

senyawa ini. Dengan demikian, ikhtisar berikut merangkum hasil dari strategi terbaru yang telah dikembangkan dan diterapkan hanya untuk analisis HPLC dari analit ini selama 10 tahun terakhir, dan membandingkan analisis target dengan metode analisis non-target modern yang semakin banyak digunakan, yang tampaknya menjadi lebih murah, lebih cepat, dan sangat efektif.



Gambar 3. Diagram dasar proses analisis target dan non target.

Preparasi Sampel

Sebelum analisis kromatografi, sampel biji kopi hijau, serta biji kopi sangrai, harus selalu digiling menjadi bubuk sehingga analit target dapat diekstrak selanjutnya. Permukaan kontak, ukuran partikel, berat saringan, teknik ekstraksi yang digunakan, serta waktu, suhu, dan tekanan ekstraksi, merupakan variabel ekstraksi yang paling signifikan. Bergantung pada analit, berbagai metode ekstraksi telah dikembangkan. Infus padat-cair sederhana menggunakan air panas atau pelarut organik adalah teknik isolasi PP dan kafein yang paling umum. Teknik ekstraksi lainnya, yaitu perkolasi, ekstraksi berbantuan ultrasound atau ekstraksi dengan bantuan gelombang mikro dan ekstraksi berbasis pelarut eutektik dalam (Ahmad, I., et al 2021) jarang digunakan. Karena metode penyeduhan kopi memainkan peran penting dalam komposisi dan khasiat kesehatan dari minuman yang dihasilkan, banyak penelitian yang membahas masalah ini telah dipublikasikan (Montenegro, J., et al 2021). Dalam studi (Budryn et al. 2009) pengaruh genotipe kopi (Arabika vs. Robusta) terhadap efisiensi berbagai metode ekstraksi (menyeduh dengan air mendidih dan merebus dalam air pada tekanan normal dan tinggi) diselidiki. Metode ekstraksi yang paling efisien dari isomer asam klorogenat dari biji kopi hijau Arabika dan Robusta yang dihaluskan masing-masing direbus dengan air pada tekanan normal dan tekanan tinggi. Karena kopi saring adalah salah satu metode penyeduhan kopi yang paling banyak digunakan, dan kopi espresso (minuman kopi yang dibuat dengan metode tekanan) adalah yang paling disukai oleh konsumen (Ludwig et al., 2014) membandingkan kedua metode persiapan ini. Telah ditunjukkan bahwa dalam pembuatan espresso lebih dari 70% antioksidan, terutama isomer asam klorogenat, diekstraksi dari bubuk kopi dalam delapan detik pertama, sedangkan dalam pembuatan kopi saring, ekstraksi dimulai setelah 75 detik. Dalam studi oleh (Rothwell et al. 2019), profil kimia dari 76 sampel kopi seduh yang mewakili tidak hanya berbagai metode penyeduhan (kopi instan klasik, espresso, pod K-cup, kopi rebus Turki dan Yunani, mesin tetes, French Press, perkolator, dan metode pembuatan bir dingin), tetapi juga genotipe kacang yang berbeda (campuran Arabika dan Arabika/Robusta), tingkat pemanggangan (terang, sedang, dan gelap), dan versi tanpa kafein, diselidiki menggunakan HPLC digabungkan dengan spektrometri massa (HPLC-MS), diikuti dengan analisis komponen utama (PCA). Terbukti bahwa komposisi kopi sangat dipengaruhi oleh semua variabel yang disebutkan di atas, dengan metode penyeduhan menjadi sumber utama variabilitas kimia. Metode filtrasi dan moka dibandingkan dalam penelitian oleh (Bobková et al. 2019) dalam hal kandungan isomer asam klorogenat dan kafein. Dalam penelitian ini, semua sampel adalah biji kopi arabika yang disangrai pada tingkat medium-dark. Ditemukan bahwa ada perbedaan kandungan kafein yang signifikan antara sampel yang dianalisis, sedangkan perubahan kandungan asam klorogenat tidak signifikan secara statistik. Dalam studi oleh (Mifek et

al. 2021), pengaruh metode pembuatan bir yang berbeda (aeropress, mocca yaitu, perkolator, dan dripper) pada kapasitas antioksidan dan kandungan kafein dari infus yang dihasilkan juga diuji untuk dua kopi pilihan berkualitas tinggi. Ditemukan bahwa penggunaan dripper memberikan minuman dengan sifat antioksidan terbaik, namun dengan konsentrasi kafein yang rendah.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Analisis Yang Ditargetkan

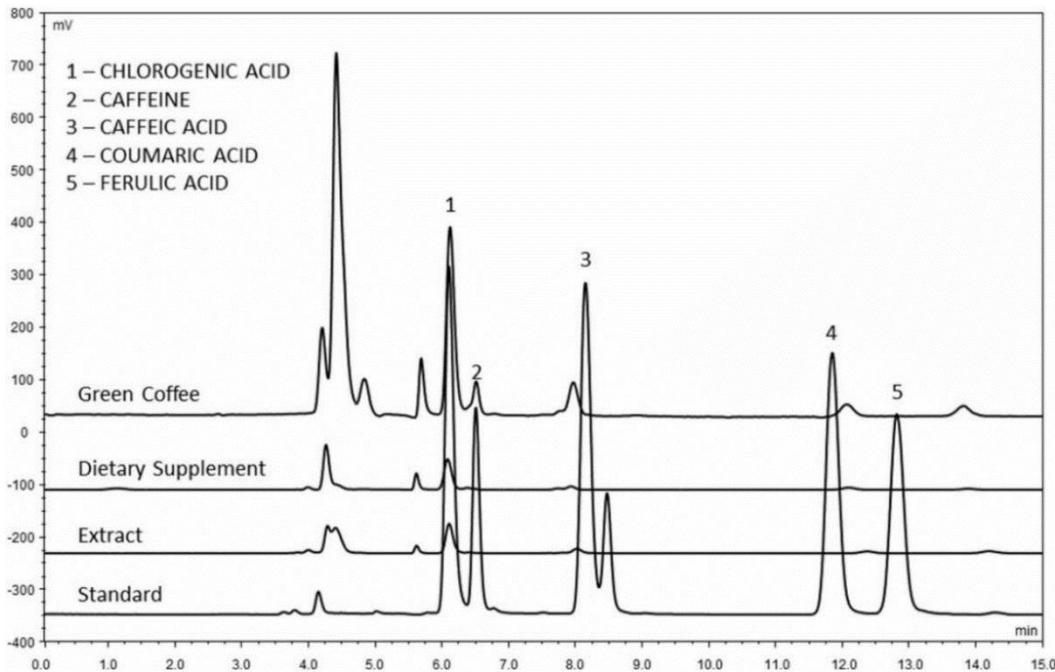
HPLC dengan deteksi spektrofotometri (HPLC-UV/VIS), dikombinasikan dengan perlakuan data multivariat, digunakan untuk membedakan antara biji kopi spesial dan tradisional dalam penelitian oleh (Alcantara et al., 2021). Dengan menggunakan PCA, ketujuh belas sampel berhasil dibagi menjadi dua kelompok (khusus versus kopi tradisional) sesuai dengan jumlah kafein, klorogenat, nikotinat, dan asam caffeic. Pengakuan sampel ini berguna untuk perlindungan konsumen karena kopi tradisional memiliki kualitas yang lebih rendah dan, oleh karena itu, dapat dibeli dengan lebih murah. Perbedaan utama adalah jumlah dan jumlah senyawa yang bertanggung jawab atas sifat organoleptik kopi. Kopi tradisional, biasanya mewakili campuran Arabika dan Robusta, mengandung kafein lebih tinggi dan kandungan polifenol lebih rendah daripada kopi spesial, yang biasanya terdiri dari 100% Arabika seluruhnya dan dipanggang pada tingkat yang lebih rendah, menghasilkan lebih sedikit degradasi zat aktif biologis dan, akibatnya, lebih sedikit kehilangan sifat sensorik.

Perbandingan jenis kopi spesial dari botani dan asal geografis yang berbeda (tujuh sampel Arabika dan satu sampel Robusta) dengan merek kopi komersial (dua sampel) dalam hal konsentrasi kafein, kapasitas antioksidan (ditentukan dengan metode spektrofotometri DPPH dan FRAP), dan fenolik total konten (ditentukan dengan metode Folin-Ciocalteu) juga dilakukan dalam penelitian oleh (Mitek et al., 2021). Selain HPLC-UV/VIS, metode referensi spektrofotometri digunakan untuk penentuan kafein, yang didasarkan pada isolasi kafein dari infus alkali dengan ekstraksi cair-cair ke dalam kloroform. Hasil spektrofotometri lebih rendah daripada yang diperoleh dengan HPLC karena ekstraksi kafein yang tidak lengkap ke dalam kloroform. Kandungan kafein kopi spesial mirip dengan kopi komersial. Di sisi lain, kapasitas antioksidan secara signifikan lebih tinggi pada kopi spesial. Mengenai perbedaan antara sampel kelas khusus, kopi Arabika memberikan variabilitas kafein yang besar, tetapi konsentrasinya selalu lebih rendah daripada kopi Robusta. Selanjutnya, dampak dari metode penyeduhan (aeropress, mocha, dan dripper) pada aktivitas antioksidan dan kandungan kafein dalam penyeduhan akhir diuji untuk dua kopi pilihan berkualitas tinggi. Ditemukan bahwa dripper menghasilkan minuman dengan sifat antioksidan terbaik dan tingkat kafein sedang.

Tujuan penelitian (Muchtari et al. 2021) adalah untuk menentukan kadar kafein dan isomer CafQA dalam biji kopi dari tiga daerah berbeda di Jawa Barat sebelum dan sesudah dekafeinasinya. Dekafeinasi dilakukan dengan mengekstraksi bubuk kopi dengan diklorometana, dilanjutkan dengan ekstraksi fase padat menjadi metanol. Kemudian, sampel tanpa kafein dianalisis menggunakan HPLC-UV/VIS dan juga dilakukan uji pengikatan neuraminidase untuk menentukan aktivitas biologisnya. Tingkat kafein dan CafQA ditemukan mempengaruhi aktivitas penghambatan neuraminidase, dan dengan demikian ada korelasi antara parameter ini.

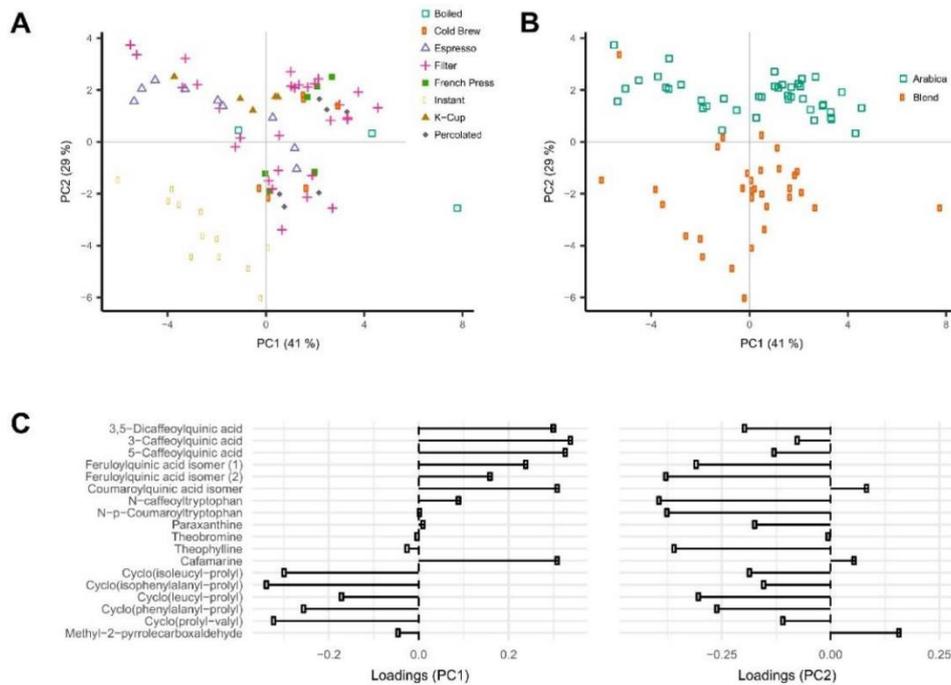
Efisiensi proses dekafeinasi dan pengaruhnya terhadap kandungan tiga isomer CafQA yang paling melimpah juga dipelajari oleh (Klikarová et al. 2022), membuktikan bahwa diklorometana adalah pelarut ekstraksi terbaik, menghasilkan isolasi kafein paling efektif dengan sedikit kehilangan isomer CafQA. Selanjutnya, dampak dari proses pemanggangan juga dinilai, dan sejumlah besar sampel (total 64 biji kopi biasa (tidak) dipanggang dan tanpa kafein (tidak) dipanggang) menjadi sasaran analisis. Ditemukan bahwa konsentrasi kafein hampir tidak terpengaruh oleh proses pemanggangan, sedangkan kehilangan 5-CafQA yang signifikan (65-81%) diamati. Konsentrasi dua isomer asam klorogenat lainnya tidak banyak berubah selama

pemanggangan biji kopi, bahkan ketika disangrai sampai tingkat gelap. Perlu disebutkan bahwa ini adalah pertama kalinya analisis HPLC-UV/VIS dari analit target ini dilakukan secara bersamaan, bahkan hanya dalam pemisahan isokratik enam menit di mana resolusi puncak unit minimal tercapai.



Gambar 4. Pemisahan HPLC dari asam klorogenat (1), kafein (2), asam caffeic (3), asam coumaric (4), dan asam ferulic (5) hadir dalam kopi hijau bubuk, suplemen makanan, dan ekstrak kopi hijau (Brzezicha, J, et al. 2021)

Instrumentasi HPLC-MS digunakan dalam pendekatan metabolomik yang menganalisis 76 sampel seduhan kopi yang diperoleh dengan metode penyeduhan berbeda, tingkat penyangraian, spesies biji, dan jenis kopi. Penelitian ini bertujuan untuk mengidentifikasi karakteristik kopi yang paling mempengaruhi profil kimianya. Analisis statistik PCA (Gambar 5) membagi sampel menurut metode penyeduhan (kopi instan, espresso, dan minuman kopi K-cup). Diskriminasi yang jelas antara sampel Arabika 100% dan campuran Arabika/Robusta juga diamati pada sebar yang sama (Gambar 5). Konsentrasi tinggi dari enam ester asam fenolik bersama dengan cafamarine dan, secara bersamaan, konsentrasi rendah dari lima diketopiperazine adalah deskriptor utama PC1, sedangkan PC2 dijelaskan oleh dua isomer asam feruloylquinic, dua amida asam fenolik, dan lima diketopiperazine. Perbedaan antara seduhan kopi biasa dan tanpa kafein dicapai sepanjang PC3, yang dijelaskan oleh kandungan paraxanthine dan theobromine yang tinggi.



Gambar 5. Diskriminasi dari 76 sampel kopi menggunakan analisis komponen utama: skor PCA dari brews kopi yang berbeda (A) dan varietas biji kopi yang berbeda (B) dan plot pemuatan PCA yang sesuai (C) (Rothwell, J., et al 2019)

Kandungan kafein, trigonelin, N-metilpiridinium, niasin, dan asam klorogenat yang terdapat dalam 65 kapsul Italia sampel kopi berkafein, serta tanpa kafein, diperiksa menggunakan HPLC yang digabungkan dengan spektrometri massa tandem (HPLC-MS/MS). PCA menunjukkan variabilitas yang luas baik di antara kapsul merek yang sama maupun di antara merek yang berbeda, yang berarti bahwa kandungan senyawa bioaktif dalam secangkir kopi dapat bervariasi secara signifikan.

Analisis Tidak Bertarget

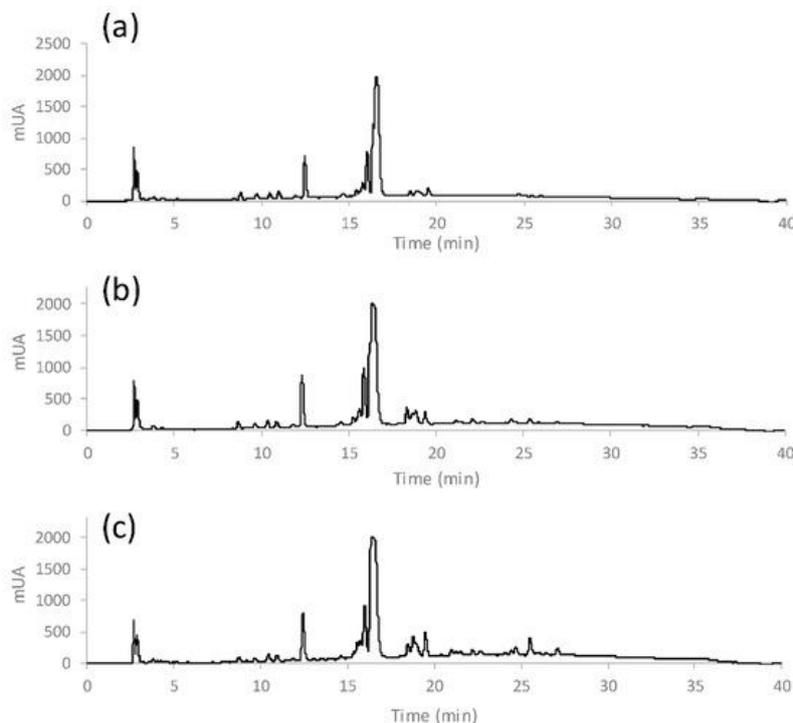
Baru-baru ini, banyak pendekatan analisis non-target telah dikembangkan, tidak hanya berurusan dengan sidik jari HPLC (Núñez, N., et al 2021) tetapi juga, lebih jarang, dengan pembuatan profil menggunakan teknik seperti kromatografi gas digabungkan dengan spektrometri massa, resonansi magnetik nuklir (NMR), spektroskopi UV/VIS, atau spektrometri emisi optik plasma yang digabungkan secara induktif. Teknik-teknik ini sebagian besar dikombinasikan dengan metode statistik multidimensi, seperti PCA, analisis faktor (FA), analisis diskriminan (DA), regresi kuadrat terkecil parsial (PLS), dan kombinasinya (misalnya, PLS-DA), untuk mendapatkan sebanyak mungkin informasi dari data terukur.

Strategi sidik jari kromatografi non-target didasarkan pada perekaman sinyal instrumental sebagai fungsi waktu retensi, tetapi tanpa mengetahui informasi lebih lanjut (identifikasi atau kuantifikasi) tentang senyawa yang menyediakan sinyal ini. Untuk tujuan ini, prosedur pemrosesan sampel sederhana biasanya digunakan untuk mendapatkan sebanyak mungkin senyawa dari keluarga yang berbeda. Dengan demikian, analisis non-target merupakan metode yang sangat sederhana, cepat, dan murah yang dapat digunakan secara menguntungkan untuk memverifikasi keaslian dan kualitas kopi.

Profil metabolik HPLC-MS non-target secara efektif digunakan untuk menjelaskan hubungan antara metabolit dan skor bekam yang menunjukkan kualitas minuman. Secara total, tiga puluh enam varietas kacang hijau dari Guatemala menjadi sasaran analisis. Dengan menggunakan model regresi ortogonal parsial kuadrat terkecil (OPLS), dua metabolit (dari total 2649 puncak yang valid) ditemukan berkorelasi kuat dengan skor bekam yang tinggi, dan karenanya dapat digunakan sebagai indikator kualitas universal. Metabolit pertama-

tama dimurnikan dan kemudian secara spektroskopi diidentifikasi sebagai isomer dari 3-metilbutanoil disakarida (yaitu, prekursor asam 3-metilbutanoat yang diketahui dapat meningkatkan kualitas kopi).

Metodologi serupa disajikan dalam penelitian oleh (Sittipod et al., 2019) yang menggunakan profil HPLC-MS non-target dari delapan belas sampel kopi, bersama dengan analisis OPLS, untuk menemukan bahan kimia yang meningkatkan kualitas rasa kopi. Terlepas dari kenyataan bahwa empat senyawa berkorelasi positif dengan skor cangkir diisolasi dan dimurnikan, hanya tiga dari mereka yang dikonfirmasi oleh analisis rekombinasi sensorik (dilakukan oleh Q-grader Asosiasi Kopi Spesialisasi bersertifikat) sebagai indikator yang secara signifikan meningkatkan skor cangkir. Selanjutnya, dengan menggunakan NMR dan MS beresolusi tinggi, senyawa ini diidentifikasi sebagai turunan baru dari asam 3-metilbutanoilkuinat. Meskipun tidak satupun dari mereka menunjukkan aktivitas rasa langsung, dapat dikatakan bahwa mereka bertindak sebagai pengubah rasa.



Gambar 6. Sidik jari HPLC-UV/VIS kopi Arabika non-target dari Ethiopia (a), campuran Arabika-Robusta dari India (b), dan kopi Robusta dari Uganda (c) (Núñez, N., et al, 2020)

SIMPULAN

Dengan meningkatnya konsumsi kopi setiap tahun, permintaan dan tekanan terhadap kualitasnya yang sangat tinggi juga meningkat. Untuk alasan ini, metodologi yang efektif untuk menganalisis komposisi kimia kopi, dan memverifikasi keaslian dan kualitasnya, masih dicari.

Menggabungkan HPLC dengan metode kemometri telah terbukti menjadi alat yang sangat diperlukan dalam penemuan deskriptor yang mampu mendeteksi perbedaan antara sampel mengenai kualitas produk, asal geografis produksi, genotipe, bentuk budidaya (konvensional atau organik), tingkat pemanggangan, metode pembuatan bir, dll. Dalam ikhtisar ini, kami merangkum tren terbaru dalam metode analisis HPLC target dan non-target dari antioksidan kopi paling dominan yang digunakan tidak hanya untuk mengkonfirmasi keaslian kopi, tetapi juga untuk mengungkapkan bagaimana proses produksi (pemanggangan, penyimpanan, dll), bersama dengan metode penyeduhan kopi, mempengaruhi komposisi minuman yang dihasilkan.

DAFTAR PUSTAKA

- Núñez, N.; Collado, X.; Martínez, C.; Saurina, J.; Núñez, O. Authentication of the origin, variety and roasting degree of coffee samples by non-targeted HPLC-UV fingerprinting and chemometrics. Application to the detection and quantitation of adulterated coffee samples. *Foods* 2020, 9, 378. [Google Scholar] [CrossRef]
- Feria-Morales, A.M. Examining the case of green coffee to illustrate the limitations of grading systems/expert tasters in sensory evaluation for quality control. *Food Qual. Prefer.* 2002, 13, 355–367. [Google Scholar] [CrossRef]
- Van der Vossen, H.; Bertrand, B.; Charrier, A. Next generation variety development for sustainable production of arabica coffee (*Coffea arabica* L.): A review. *Euphytica* 2015, 204, 243–256. [Google Scholar] [CrossRef]
- Clarke, R.; Macrae, J.R. (Eds.) *Coffee Volume 1: Chemistry*, 1st ed.; Springer: Dordrecht, The Netherlands, 2012. [Google Scholar] [CrossRef]
- Bobková, A.; Jakabová, S.; Belej, L.; Jurčaga, L.; Čapla, J.; Bobko, M.; Demianová, A. Analysis of caffeine and chlorogenic acids content regarding the preparation method of coffee beverage. *Int. J. Food Eng.* 2021, 17, 403–410. [Google Scholar] [CrossRef]
- Esteban-Díez, I.; González-Sáiz, J.M.; Sáenz-González, C.; Pizarro, C. Coffee varietal differentiation based on near infrared spectroscopy. *Talanta* 2007, 71, 221–229. [Google Scholar] [CrossRef]
- Ferreira, T.; Galluzzi, L.; de Paulis, T.; Farah, A. Three centuries on the science of coffee authenticity control. *Food Res. Int.* 2021, 149, 110690. [Google Scholar] [CrossRef]
- Del Campo, G.; Berregi, I.; Caracena, R.; Zuriarrain, J. Quantitative determination of caffeine, formic acid, trigonelline and 5-(hydroxymethyl)furfural in soluble coffees by ¹H NMR spectrometry. *Talanta* 2010, 81, 367–371. [Google Scholar] [CrossRef]
- Prihadi, A.R.; Maimulyanti, A. Chemical Compounds of Coffee Ground and Spent Coffee Ground for Pharmaceutical Products. *Pharm. Biomed. Sci. J.* 2020, 2, 1–4. [Google Scholar] [CrossRef]
- Prediger, R.D.S. Effects of caffeine in Parkinson's disease: From neuroprotection to the management of motor and non-motor symptoms. *J. Alzheimers Dis.* 2010, 20, 205–220. [Google Scholar] [CrossRef]
- Chu, Y.-F.; Chang, W.-H.; Black, R.M.; Liu, J.-R.; Sompol, P.; Chen, Y.; Wei, H.; Zhao, Q.; Cheng, I.H. Crude caffeine reduces memory impairment and amyloid β 1-42 levels in an Alzheimer's mouse model. *Food Chem.* 2012, 135, 2095–2102. [Google Scholar] [CrossRef] [PubMed]
- Ludwig, I.A.; Clifford, M.N.; Lean, M.E.J.; Ashihara, H.; Crozier, A. Coffee: Biochemistry and potential impact on health. *Food Funct.* 2014, 5, 1695–1717. [Google Scholar] [CrossRef]
- Muchtaridi, M.; Lestari, D.; Ikram, N.K.K.; Gazzali, A.M.; Hariono, M.; Wahab, H.A. Decaffeination and Neuraminidase Inhibitory Activity of Arabica Green Coffee (*Coffea arabica*) Beans: Chlorogenic Acid as a Potential Bioactive Compound. *Molecules* 2021, 26, 3402. [Google Scholar] [CrossRef]
- Herawati, D.; Giriwono, P.E.; Dewi, F.N.A.; Kashiwagi, T.; Andarwulan, N. Three major compounds showing significant antioxidative, α -glucosidase inhibition, and antiglycation activities in Robusta coffee brew. *Int. J. Food Prop.* 2019, 22, 994–1010. [Google Scholar] [CrossRef]
- Ohishi, T.; Fukutomi, R.; Shoji, Y.; Goto, S.; Isemura, M. The beneficial effects of principal polyphenols from green tea, coffee, wine, and curry on obesity. *Molecules* 2021, 26, 453. [Google Scholar] [CrossRef]
- Pinheiro, P.F.; Pinheiro, C.A.; Osório, V.M.; Pereira, L.L. Chemical Constituents of Coffee. In *Quality Determinants in Coffee Production*; Food Engineering Series; Louzada Pereira, L., Rizzo Moreira, T., Eds.; Springer: Cham, Switzerland, 2021; pp. 209–254. [Google Scholar] [CrossRef]
- Alcantara, G.M.R.N.; Dresch, D.; Melchert, W.R. Use of non-volatile compounds for the classification of specialty and traditional Brazilian coffees using principal component analysis. *Food Chem.* 2021, 360, 130088. [Google Scholar] [CrossRef] [PubMed]
- Herawati, D.; Giriwono, P.E.; Dewi, F.N.A.; Kashiwagi, T.; Andarwulan, N. Critical roasting level determines bioactive content and antioxidant activity of Robusta coffee beans. *Food Sci. Biotechnol.* 2019, 28, 7–14. [Google Scholar] [CrossRef] [PubMed]
- Murkovic, M.; Pichler, N. Analysis of 5-hydroxymethylfurfural in coffee, dried fruits and urine. *Mol. Nutr. Food Res.* 2006, 50, 842–846. [Google Scholar] [CrossRef]

- Klikarová, J.; Řeháková, B.; Česlová, L. Evaluation of regular and decaffeinated (un)roasted coffee beans using HPLC and multivariate statistical methods. *J. Food Compos. Anal.* 2022, 114, 104841. [Google Scholar] [CrossRef]
- Ahmad, I.; Syakfanaya, A.M.; Azminah, A.; Saputri, F.C.; Mun'im, A. Optimization of betaine-sorbitol natural deep eutectic solvent-based ultrasound-assisted extraction and pancreatic lipase inhibitory activity of chlorogenic acid and caffeine content from robusta green coffee beans. *Heliyon* 2021, 7, e07702. [Google Scholar] [CrossRef]
- Cheah, W.L.; Fang, M. HPLC-based chemometric analysis for coffee adulteration. *Foods* 2020, 9, 880. [Google Scholar] [CrossRef] [PubMed]
- Montenegro, J.; dos Santos, L.S.; de Souza, R.G.G.; Lima, L.G.B.; Mattos, D.S.; Viana, B.P.P.B.; da Fonseca Bastos, A.C.S.; Muzzi, L.; Conte-Júnior, C.A.; Gimba, E.R.P.; et al. Bioactive compounds, antioxidant activity and antiproliferative effects in prostate cancer cells of green and roasted coffee extracts obtained by microwave-assisted extraction (MAE). *Food Res. Int.* 2021, 140, 110014. [Google Scholar] [CrossRef]
- Miłek, M.; Młodecki, Ł.; Dżugan, M. Caffeine Content and Antioxidant Activity of Various Brews of Specialty Grade Coffee. *Acta Sci. Pol. Technol. Aliment.* 2021, 20, 179–188. [Google Scholar]
- Brzezicha, J.; Błazejewicz, D.; Brzezinska, J.; Grembecka, M. Green coffee VS dietary supplements: A comparative analysis of bioactive compounds and antioxidant activity. *Food Chem. Toxicol.* 2021, 155, 112377. [Google Scholar] [CrossRef] [PubMed]
- Budryn, G.; Nebesny, E.; Podsędek, A.; Żyżelewicz, D.; Materska, M.; Jankowski, S.; Janda, B. Effect of different extraction methods on the recovery of chlorogenic acids, caffeine and Maillard reaction products in coffee beans. *Eur. Food Res. Technol.* 2009, 228, 913–922. [Google Scholar] [CrossRef]
- Ludwig, I.A.; Sanchez, L.; Caemmerer, B.; Kroh, L.W.; De Peña, M.P.; Cid, C. Extraction of coffee antioxidants: Impact of brewing time and method. *Food Res. Int.* 2012, 48, 57–64. [Google Scholar] [CrossRef]
- Rothwell, J.; Loftfeld, E.; Wedekind, R.; Freedman, N.; Kambanis, C.; Scalbert, A.; Sinha, R. A metabolomic study of the variability of the chemical composition of commonly consumed coffee brews. *Metabolites* 2019, 9, 17. [Google Scholar] [CrossRef] [PubMed]
- Núñez, N.; Saurina, J.; Núñez, O. Authenticity Assessment and Fraud Quantitation of Coffee Adulterated with Chicory, Barley, and Flours by Untargeted HPLC-UV-FLD Fingerprinting and Chemometrics. *Foods* 2021, 10, 840. [Google Scholar] [CrossRef]
- Sittipod, S.; Schwartz, E.; Paravisini, L.; Peterson, D.G. Identification of flavor modulating compounds that positively impact coffee quality. *Food Chem.* 2019, 301, 125250. [Google Scholar] [CrossRef]
- Núñez, N.; Martínez, C.; Saurina, J.; Núñez, O. High-performance liquid chromatography with fluorescence detection fingerprints as chemical descriptors to authenticate the origin, variety and roasting degree of coffee by multivariate chemometric methods. *J. Sci. Food Agric.* 2021, 101, 65–73. [Google Scholar] [CrossRef] [PubMed]
- Núñez, N.; Saurina, J.; Núñez, O. Non-targeted HPLC-FLD fingerprinting for the detection and quantitation of adulterated coffee samples by chemometrics. *Food Control* 2021, 124, 107912. [Google Scholar] [CrossRef]
- Núñez, N.; Pons, J.; Saurina, J.; Núñez, O. Non-targeted high-performance liquid chromatography with ultraviolet and fluorescence detection fingerprinting for the classification, authentication, and fraud quantitation of instant coffee and chicory by multivariate chemometric methods. *LWT* 2021, 147, 111646. [Google Scholar] [CrossRef]