

KEMENTERIAN RISET, TEKNOLOGI, DAN PENDIDIKAN TINGGI
UNIVERSITAS JENDERAL SOEDIRMAN

LEMBAGA PENELITIAN DAN PENGABDIAN KEPADA MASYARAKAT

Jl. Dr. Suparno Grendeng Purwokerto 53122 Telp/Fax (0281) 625739

Website : lppm.unsoed.ac.id dan email : lppm_unsoed@yahoo.co.id

KEPUTUSAN

**KETUA LEMBAGA PENELITIAN DAN PENGABDIAN KEPADA MASYARAKAT
UNIVERSITAS JENDERAL SOEDIRMAN**

Nomor : Kept. 118/UN23.18/PT.01.05/2020

Tentang

PELAKSANA PENELITIAN SKEMA RISET UNGGULAN UNSOED (TERAPAN)
UNIVERSITAS JENDERAL SOEDIRMAN TAHUN ANGGARAN 2020

**KETUA LEMBAGA PENELITIAN DAN PENGABDIAN KEPADA MASYARAKAT
UNIVERSITAS JENDERAL SOEDIRMAN**

Menimbang : a. bahwa perguruan tinggi mempunyai tugas menyelenggarakan pendidikan, penelitian, dan pengabdian kepada masyarakat;

b. bahwa untuk memenuhi kualitas dan kuantitas penelitian di Universitas Jenderal Soedirman, maka perlu dilakukan penelitian secara kompetitif dan memenuhi standar mutu

c. Bahwa untuk itu perlu diangkat pelaksana Penelitian Skema Riset Unggulan Unsoed (Terapan) dengan Surat Keputusan Ketua Lembaga Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat Universitas Jenderal Soedirman.

Mengingat : 1. Undang-undang RI Nomor 5 Tahun 2014 tentang Aparatur Sipil Negara;

2. Undang-undang RI Nomor 20 Tahun 2003 tentang Sistem Pendidikan Nasional;

3. Undang-undang RI Nomor 12 Tahun 2012 tentang Pendidikan Tinggi;

4. Peraturan Pemerintah RI Nomor 17 Tahun 2010 jo Nomor 66 Tahun 2010 tentang Pengelolaan dan Penyelenggaraan Pendidikan;

5. Keputusan Presiden Republik Indonesia Nomor 195 Tahun 1963 jo Kept. Menteri PTIP No. 153 Tahun 1963 tentang Pendirian Unsoed;

6. Peraturan Menteri Riset, Teknologi, dan Pendidikan Tinggi Nomor 28/2017 tanggal 10 April 2017 tentang Statuta Universitas Jenderal Soedirman;

7. Peraturan Menteri Riset, Teknologi, dan Pendidikan Tinggi Nomor 10 Tahun 2016 tentang Organisasi dan Tata Kerja Unsoed jo Nomor 23 Tahun 2017 tanggal 3 Maret 2017;

8. Peraturan Menteri Keuangan RI Nomor 127/PMK.02/2019 tentang Standar Biaya Keluaran (SBK) Tahun Anggaran 2020;

9. Keputusan Menteri Riset, Teknologi, dan Pendidikan Tinggi RI Nomor 222/M/KPT.KP/ 2018 tanggal 30 April 2018 tentang Pemberhentian dan Pengangkatan Rektor Universitas Jenderal Soedirman Periode 2018 – 2022 ;

10. SK Rektor Unsoed No. Kept. 175/UN23/KP.02.02/2019 tanggal 4 Februari 2019 tentang Pemberhentian dan Pengangkatan Ketua Lembaga Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat Unsoed Tahun 2019 – 2020.

MEMUTUSKAN

- Menetapkan : KEPUTUSAN KETUA LEMBAGA PENELITIAN DAN PENGABDIAN KEPADA MASYARAKAT UNIVERSITAS JENDERAL SOEDIRMAN TENTANG PELAKSANA PENELITIAN SKEMA RISET UNGGULAN UNSOED (TERAPAN) UNIVERSITAS JENDERAL SOEDIRMAN TAHUN ANGGARAN 2020
- KESATU : Menugaskan kepada dosen yang namanya tercantum dalam lampiran keputusan ini untuk melaksanakan penelitian yang judul, biaya, waktu dan tugas dalam penelitian masing-masing termaktub dalam surat keputusan ini selanjutnya disebut "Peneliti"
- KEDUA : Dalam melaksanakan tugasnya "Peneliti" membuat laporan dan bertanggungjawab kepada Ketua Lembaga Penelitian dan Pengabdian Kepada Masyarakat Universitas Jenderal Soedirman.
- KETIGA : Penelitian dilakukan selama 8 (delapan) bulan mulai 2 Maret 2020 sampai dengan 30 November 2020
- KEEMPAT : Biaya pelaksanaan penelitian di bebaskan kepada DIPA BLU LPPM Unsoed.
- KELIMA : Keputusan ini berlaku sejak tanggal ditetapkan.

Ditetapkan di Purwokerto
Pada tanggal, 18 Pebruari 2020



RIFDA NAUFALIN
NIP. 19701121199512 2 001



**KEMENTERIAN PENDIDIKAN, KEBUDAYAAN
RISET, DAN TEKNOLOGI**

UNIVERSITAS JENDERAL SOEDIRMAN

UNIT PELAKSANA TEKNIS PERPUSTAKAAN

Jalan Prof.Dr.HR.Boenjamin 708 Kotak Pos 115 Grendeng Purwokerto 53122

Telepon (0281) 635292 (hunting), Ext, 218,228,229 Faksimile 630845

Surel : perpus@unsoed.ac.id Laman : <http://perpus.unsoed.ac.id>

SURAT KETERANGAN

Nomor : 28/UN23.24/PT.01.08/2022

Yang bertanda tangan di bawah ini, Kepala UPT Perpustakaan Universitas Jenderal Soedirman menyatakan bahwa telah menerima hasil karya tulis ilmiah berupa Laporan Penelitian Penerapan IPTEK.

Judul : DETEKSI KEMURNIAN DAN ADULTERASI MINYAK
NILAM BERBASIS SISTEM PENCIUMAN ELEKTRONIK (E-
NOSE)

Peneliti/Tim Peneliti : Arief Sudarmaji, S.T., M.T., Ph.D
Ir. Agus Margiwiyatno, M.S., Ph.D
Susanto Budi Sulistyio, S.TP., M.Si.
Dr. Ir.Suparso, M.P

Diterima Tanggal : 23 Februari 2022

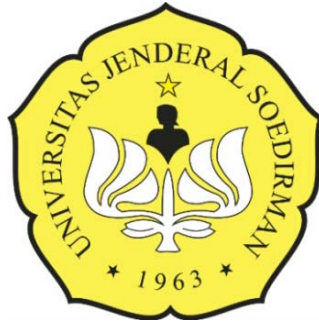


a.n Kepala,
Koordinator TU

Sri Wahyuningsih, S.P
NIP.197408202008102001

LAPORAN AKHIR

RISET TERAPAN UNGGULAN UNSOED



DETEKSI KEMURNIAN DAN ADULTERASI MINYAK NILAM BERBASIS PENGUKURAN NON-DESTRUKTIF MENGGUNAKAN DERET SENSOR GAS

Tahun ke 1 dari rencana 3 tahun

OLEH

ARIEF SUDARMAJI, S.T., M.T., Ph.D
IR. AGUS MARGIWIYATNO, M.S., Ph.D
SUSANTO BUDI SULISTYO, S.TP., M.SI., Ph.D.
DR. IR. SAPARSO, M.P.

NIDN. 0001057711
NIDN. 0022026206
NIDN. 0025058101
NIDN. 0025066105

KETUA
ANGGOTA 1
ANGGOTA 2
ANGGOTA 3

UNIVERSITAS JENDERAL SOEDIRMAN
NOVEMBER 2020

HALAMAN PENGESAHAN

Judul : Deteksi Kemurnian dan Adulterasi Minyak Nilam Berbasis Sistem Penciuman Elektronik (*e-Nose*)

Peneliti / Pelaksana

- a. Nama Lengkap : Arief Sudarmaji, S.T., M.T., Ph.D.
- b. NIDN : 0001057711
- c. Jabatan Fungsional : Lektor
- d. Program Studi : Teknik Pertanian
- e. Nomor HP : 0852 2797 0918
- g. Alamat surel (*e-mail*) : arief.sudarmaji@unsoed.ac.id

Anggota Peneliti (1)

- a. Nama Lengkap : Ir. Agus Margiwyatno, M.S., Ph.D.
- b. NIDN : 0022026206
- c. Fakultas : Pertanian

Anggota Peneliti (2)

- a. Nama Lengkap : Susanto Budi Sulistyono, S.TP., M.Si., Ph.D.
- b. NIDN : 0025058101
- c. Fakultas : Pertanian

Anggota Peneliti (3)

- a. Nama Lengkap : Dr. Ir. Saparso, M.P.
- b. NIDN : 0025066105
- c. Fakultas : Pertanian

Institusi Mitra

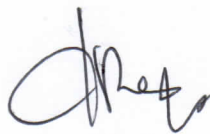
- a. Nama Institusi Mitra : UD. Sumber Urip
- b. Alamat : Desa Gandatapa Kec. Sumbang Kab. Banyumas
- c. Penanggung Jawab : Kartam

Purwokerto, 26 November 2020

Mengetahui,
Dekan Fakultas Pertanian
Universitas Jenderal Soedirman

Ketua,


Dr. Ir. Anisur Rosyad, M.S.
NIP. 19581027 198511 1 001


Arief Sudarmaji, S.T., M.T., Ph.D.
NIP. 19770501 200604 1 002

Mengetahui,
Ketua Lembaga Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat
Universitas Jenderal Soedirman


Prof. Dr. Rifda Naufalin, M.Si
NIP. 19701121 199512 2 001

DETEKSI KEMURNIAN DAN ADULTERASI MINYAK NILAM BERBASIS PENGUKURAN NON-DESTRUKTIF MENGGUNAKAN DERET SENSOR GAS

RINGKASAN

Minyak Nilam merupakan komoditas potensial ekspor dan unggulan Kabupaten Banyumas yang memiliki nilai ekonomis tinggi. Banyak UKM yang bergerak dalam usaha Minyak Nilam. Sayangnya kualitas Minyak Nilam yang dihasilkan banyak yang belum memenuhi standar mutu. Dan UKM pengepul sering mengalami kerugian akibat adulterasi (pengoplosan) oleh petani. Pengepul kesulitan untuk mengetahui kualitas dan kemurnian Minyak Nilam yang diperoleh saat dijual ke industri besar. Ketersediaan piranti pengukur kadar kemurnian dan penduga pengoplosan pada Minyak Nilam untuk skala UKM menjadi penting. Penelitian ditujukan untuk merespon kebutuhan tersebut dengan memanfaatkan **deret beragam sensor gas** sebagai pengindera yang dikonstruksi dalam **Sistem Penciuman Elektronik (e-Nose)** untuk mengidentifikasi kemurnian dan keberadaan zat pengoplos pada Minyak Nilam.

Penelitian ini adalah Tahun-1 dari rencana 3 Tahun. Penelitian dilakukan dengan metode pengembangan dan eksperimen di Laboratorium Teknologi Pertanian Unsoed. Sistem e-Nose yang dibangun terdiri atas deret sensor gas, unit akuisisi, dan unit pengenalan ciri. Akan diuji 2 macam deret sensor gas, yaitu sensor dengan teknologi **Metal Oxide Semiconductor (MOS)** dan sensor dengan teknologi **Non Dispersive Infrared Detector (NDIR)** untuk mengindera aroma minyak nilam yang dibangkitkan dalam *Headspace*. Luaran sensor diakuisisi menggunakan unit antarmuka berbasis **hybrid device, PSoC-CY8C28445-24PVXI**. Pada masing-masing klasifikasi, **jenis bahan/sampel** yang diujikan antara lain: kadar Minyak Nilam (2 kadar), jenis zat pengoplos (2 jenis), dan kadar zat pengoplos (3 kadar). Diujikan pula teknik pembangkitan dan penghantaran aroma Minyak Nilam. **Variabel** yang diamati antara lain: (1) luaran sensor gas (saat mengukur referensi dan saat mengukur Minyak Nilam), dan (2) parameter mutu Minyak Nilam (kadar komponen utama, kadar pengotor, indeks bias, *density*, kelarutan dalam alkohol, dan warna). Respon, sensitivitas, dan selektifitas tiap sensor gas terhadap parameter mutunya ditentukan dengan **analisa** grafik, boxplot, dan *Principle Component (PCA)*. Hasil menunjukkan ke Sembilan sensor penelitian memberikan respon yang berbeda-beda terhadap pengukuran jenis minyak nilam. Namun, didapati pula tiap MOS terjadi overlap antar kategori minyak nilam yang berbeda. Diperoleh juga bahwa modulasi 0.25 Hz memberikan respon terbaik untuk membedakan jenis minyak nilam. Hasil PCA menunjukkan bahwa dengan memakai 9 sensor gas MOS dapat membedakan antara kategori minyak nilam, meski masih ada yang overlap dalam klasifikasi untuk minyak nilam sembarang konsentrasi.

Luaran yang telah diperoleh antara lain: 1 artikel pada Jurnal Internasional “*International Journal of Psychosocial Rehabilitation*” (*published*), 1 artikel pada Jurnal Internasional “*Food Research*” (*submitted*), 1 publikasi pemakalah di Seminar Internasional “*3rd International Conference on Food Science and Engineering*” (ICFSE) 2020, 1 publikasi pemakalah di Seminar Nasional “Pengembangan Sumber Daya Perdesaan dan Kearifan Lokal Berkelanjutan X” dan prototipe pengukuran Minyak Nilam berbasis deret sensor gas MOS.

Kata Kunci: Minyak Nilam, Adulterasi, Pengoplosan, Sensor Gas, e-Nose.

PRAKATA

Puji syukur terpanjatkan kepada Allah SWT, tuhan semesta alam yang mengatur kehidupan dengan bijaksana. Atas karunia nikmat-Nya sehingga peneliti dapat menyelesaikan dan menyusun Laporan penelitian untuk Skim Riset Terapan Unggulan BLU Unsoed Tahun 2020 yang berjudul “Deteksi Kemurnian dan Adulterasi Minyak Nilam Berbasis Pengukuran Non-Destruktif menggunakan Deret Sensor Gas” dengan baik.

Tujuan dari penyusunan penelitian ini adalah dalam rangka memberikan gambaran mengenai pengukuran secara cepat, mudah, dan memadai profil volatil Minyak Nilam menggunakan deret sensor *chemoresistive* (gas sensor MOS) yang dibangun menggunakan metode pengukuran statis untuk mendeteksi zat pencampur dalam Minyak Nilam. Ketersediaan piranti pendekteksi kemurnian Minyak Nilam untuk skala UKM menjadi vital agar dapat petani atau pengepul tidak mengalami kerugian akibat praktik pencampuran/pengoplosan.

Diluar itu, penulis sebagai manusia biasa menyadari sepenuhnya bahwa masih banyak kekurangan dalam penulisan makalah ini, baik dari segi tata bahasa, susunan kalimat maupun isi. Oleh sebab itu dengan segala kerendahan hati, penyusun menerima segala kritik dan saran yang membangun dari pembaca.

Demikian yang dapat disampaikan, semoga laporan ini dapat menambah khazanah ilmu pengetahuan dan memberikan manfaat nyata untuk masyarakat luas.

Purwokerto, 26 November 2020

Penyusun

DAFTAR ISI

RINGKASAN	i
PRAKATA.....	ii
Penyusun	ii
DAFTAR ISI.....	iii
DAFTAR GAMBAR	v
DAFTAR TABEL.....	vi
BAB 1. PENDAHULUAN.....	1
BAB 2. TINJAUAN PUSTAKA.....	4
2.1 Minyak Nilam: Kandungan senyawa volatil dan atribut mutunya.....	4
2.2 Adulterasi Minyak Nilam.....	5
Deteksi senyawa Volatil pada Gas Sensor MOS.	6
2.3 Deteksi senyawa volatil menggunakan Sensor Gas MOS.	7
Gas Sensor MOS: Mekanisme dan <i>Modelling</i>	7
Deteksi senyawa Volatil pada Gas Sensor MOS.	9
2.4 Pengukuran minyak atsiri berbasis Sensor Gas.....	10
BAB 3. TUJUAN DAN MANFAAT PENELITIAN.....	12
3.1 Tujuan Penelitian.....	12
3.2 Manfaat Penelitian.....	13
BAB 4. METODE PENELITIAN.....	14
4.1 <i>Roadmap</i> Penelitian.....	14
4.2 Waktu dan Tempat Penelitian.....	15
4.3 Tahapan Penelitian.....	15
BAB 5. HASIL YANG DICAPAI.	22
5.1 Capaian kegiatan.	22
5.2 Alat Ukur Minyak Nilam.	22
5.2.1 Sinyal Temperature Modulation-Specified Detection Point (TM-SDP).	25
5.3 Pengukuran Sampel Minyak Cengkeh dan Minyak Nilam dengan <i>Gas Chromatography-Mass Spectrometry</i> (GC-MS).....	25
5.4 Respons Sensor gas MOS pada berbagai sinyal Modulasi TM-SDP untuk Minyak Nilam	26

5.5	Pengujian selektifitas deret 9 sensor gas MOS untuk membedakan minyak nilam.....	28
BAB 6.	KESIMPULAN	30
	DAFTAR PUSTAKA	31
LAMPIRAN A.	Bukti Pendaftaran “ <i>The 3rd International Conference on Food Science and Engineering (ICFE) 2020</i> ”	36
LAMPIRAN B.	Bukti Pendaftaran “Seminar Nasional Pengembangan Sumber Daya Perdesaan dan Kearifan Lokal Berkelanjutan X”	38
LAMPIRAN C.	Artikel pada Jurnal Internasional: International Journal of Psychosocial Rehabilitation (published) dan Food Research (Submitted).....	40

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1. Kromatogram GC minyak nilam Indonesia (asal Jawa, Sulawesi, Sumatra)	5
Gambar 2.2. Struktur senyawa Patchoulol.....	5
Gambar 2.3. Mekanisme <i>ionosorption</i> untuk interksi lapisan <i>grain bulk</i> semikonduktor dengan atmosferik O ₂ saat (a) sebelum dan (b) sesudah paparan gas pereduksi CO.	8
Gambar 2.4. Diagram tipikal sistem <i>e-nose</i> untuk pengukuran senyawa volatil.....	11
Gambar 4.1. Peta jalan penelitian.	15
Gambar 4.2. Sistem pengukuran aroma minyak nilam.....	16
Gambar 4.3. Skematik rangkaian <i>Temperature Modulation-SDP</i> untuk deret sensor gas MOS dengan (b) bentuk sinyal kotak/ <i>rectangular duty cycle</i> 50%.....	17
Gambar 4.4. Sistem pembangkit sinyal <i>Temperature Modulation</i> dan akuisisi nirkabel berbasis PSoC CY8C28445-24PVXI.....	17
Gambar 4.5. Tahapan satu siklus pengukuran profil volatil Minyak Nilam.	18
Gambar 4.6. Pengkondisian <i>Static Headspace</i> menggunakan alat Corning PC-420D.....	20
Gambar 5.1. (a) Sistem pengukuran volatil minyak atsiri.	23
Gambar 5.2. Tampilan antarmuka program untuk akuisisi luaran profil volatil minyak nilam. ..	23
Gambar 5.3. Konfigurasi PSoC CY8C28445-24PVXI dalam PoSC designer 5.4.	24
Gambar 5.4. Sinyal TM-SDP pada MOS dengan frekuensi 0.25 Hz duty cycle 25%, 50% dan 75%, dimana: VH (oranye)= 2V/div; VC (biru) =5V/div ; SDP (ungu) =5V/div ; Time-Div= 1s.	25
Gambar 5.5. Luaran GC-MS untuk minyak nilam dengan kadar Patchouli 29,52%.....	26
Gambar 5.6. Respon sensor gas MOS terhadap aroma minyak nilam.....	27
Gambar 5.7. Respon sensor gas MOS terhadap aroma minyak nilam modulasi 0.25 hz	28
Gambar 5.8. Plot PCA 9 sensor gas MOS dalam membedakan minyak nilam	29

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1. Standar Mutu Minyak Nilam (BSN, 2006).....	4
Tabel 2.2. Beberapa bahan kalalis logam pada bahan dasar metal oksida, khususnya SnO ₂ yang sensitif terhadap senyawa volatil alkohol (Yamazoe <i>et al.</i> , 2003).	6
Tabel 2.3. Beberapa bahan kalalis logam pada bahan dasar metal oksida, khususnya SnO ₂ yang sensitif terhadap senyawa volatil alkohol (Yamazoe <i>et al.</i> , 2003).	9
Tabel 4.1. Ragam sensor gas MOS untuk menangkap aroma Minyak Nilam.....	16
Tabel 5.1. Capaian kegiatan penelitian.	22
Tabel 5.2. PSoC CY8C28445-24PVXI configuration for interface unit.....	24
Tabel 5.3. Kadar Patchouli pada sampel minyak nilam.....	26

BAB 1. PENDAHULUAN.

Peluang bisnis minyak atsiri di Indonesia masih sangat luas dan terbuka lebar. Dari 300an jenis minyak atsiri di dunia, baru sekitar 40 jenis yang sudah dikembangkan. Minyak atsiri merupakan komoditas ekspor yang tinggi permintaannya. Seperti untuk minyak cengkeh, dunia memerlukan 5.000-6.000 ton per tahun, sementara Indonesia baru bisa memenuhi 4.500 ton per tahun (Rusli, 2015). Saat ini total ekspor minyak atsiri Indonesia sekitar 300 juta dolar per tahun dengan nilai ekspor minyak nilam tercatat 1.500 ton per tahun (Hapsari, 2018). Hal tersebut merupakan tantangan bagi Indonesia untuk meningkatkan produksi dan kualitasnya.

Khusus minyak nilam, komoditas ini merupakan jenis minyak atsiri paling potensial dari tiga produk unggulan dimana Indonesia menjadi pemasok utama kebutuhan pasar internasional (Hapsari, 2018; Schmidt, 2016). Data Dewan Atsiri Indonesia (DAI) menyebutkan suplai minyak nilam dari Indonesia mencapai 90% disusul minyak pala sekitar 80% dan minyak daun cengkeh kisaran 70% ke pasaran dunia (Hapsari, 2018). Nilai ekonomis minyak nilam juga tinggi. Harga jual minyak nilam pada Maret 2019 tembus Rp 600.000/kg dari sebelumnya Desember 2018, Rp 400.000/kg. Sejak awal tahun ini harga jual hasil produksi terus mengalami kenaikan. Harga tertinggi minyak nilam pernah mencapai Rp 1 juta/kg (Tribowo, 2019).

Di wilayah Kabupaten Banyumas, menurut Dinperindagkop (2013) tercatat lebih dari 25 Usaha Kecil Menengah (UKM) yang bergerak dalam pengolahan minyak atsiri (khususnya nilam dan cengkeh). Hampir seluruh produk mereka disetor ke UKM pengepul untuk selanjutnya dijual ke industri pengolahan besar yang juga berada di Kabupaten Banyumas. Sayangnya, kualitas minyak nilam yang dijual masih banyak yang di bawah standar mutu yang berlaku sehingga harganya menjadi rendah. Menurut Kartam, pemilik UD. Sumber Urip di Kabupaten Banyumas, kadar *Patchouli alcohol* Minyak Nilam yang dihasilkan petani sekitar 30%, bahkan dibawahnya. SNI kandungan minimal *Patchouli alcohol* dalam Minyak Nilam adalah 30% (BSN, 2006).

Selain penggunaan alat penyulingan yang masih tradisional, penyebab lainnya adalah adanya pengoplosan (adulterasi). Tingginya permintaan dan nilai ekonomis minyak nilam menyebabkan banyak terjadinya kecurangan, berupa pengoplosan, di tingkat UKM pengepul yang dilakukan oleh petani UKM kecil. Pengoplosan biasanya dengan mencampur minyak lain yang harganya lebih murah dan mirip dengan minyak nilam (Ma'mun, 2003). Petani suka

mencampur minyak nilam dengan minyak sayur sawit atau minyak biosolar. UKM pengepul merasa kesulitan untuk mengetahui kualitas kemurnian dan mengindikasikan minyak nilam teroplos. UKM pengepul mengalami kerugian akibat adulterasi (pengoplosan) Minyak Nilam. Kendala yang dihadapi adalah tidak adanya alat ukur untuk mengetahui kualitas hasil penyulingan dan pendeteksi keberadaan zat pengoplos. Oleh karena itu ketersediaan alat ukur pendeteksi tingkat kemurnian (kadar *Patchouli alcohol*) dan adulterasi Minyak Nilam untuk skala UKM menjadi vital.

Saat ini, penentuan kadar *Patchouli* dan komponen lainnya Minyak Nilam secara akurat dan banyak dipakai oleh industri Minyak Nilam adalah menggunakan metoda Gas Chromatography-Mass Spectrometry (Schmidt, 2016). Namun metoda tersebut tidak mungkin digunakan oleh UKM karena kompleksitas penggunaan dan harga pirantinya sangat mahal, diluar kemampuan UKM. Oleh karena itu, perlu dilakukan upaya pengembangan alat ukur yang memadai dan memungkinkan untuk level UKM. Dan penggunaan alat ukur berat jenis semata jelas tidak dapat untuk menduga keberadaan pengotor/pengoplos pada Minyak Nilam.

Salah satu alternatif potensial untuk mengukur Minyak Nilam adalah berdasarkan aroma dengan memanfaatkan sensor gas MOS (*Metal Oxide Semiconductor*) dan *Non Dispersive Infrared Detector (NDIR)*. Sensor gas MOS dan NDIR mempunyai bentuk kecil dan kompak, dan banyak seri untuk mendeteksi beragam senyawa. Beberapa studi yang telah memanfaatkan deret gas sensor MOS, diantaranya Kim *et al.* (2013) membedakan minyak atsiri yang berasal dari jeruk manis, bunga kamomil, dan bunga melati, dan Gorji-chakespari *et al.* (2016) mendeteksi dan mengklasifikasi ragam minyak *Rosa Damascena* dalam tiga kategori. Dan satu teknik yang telah diteliti sejak lama dan berhasil untuk meningkatkan sensitivitas dan selektivitas MOS adalah *Temperature Modulation* (Ortega *et al.*, 2001; Sun *et al.*, 2004; Huang *et al.*, 2004; Liu *et al.*, 2007). Teknik ini kemudian dikembangkan lebih lanjut oleh Sudarmaji & Kitagawa (2015) yang dikenal dengan *Temperature Modulation with Specified Detection Point (Temperature Modulation-SDP)*. Sudarmaji *et al.* (2018) menggunakan teknik tersebut untuk mengukur volatil dan dapat membedakan dengan jelas antara Minyak Nilam dengan Minyak Cengkeh.

Dengan demikian melalui pengukuran aroma menggunakan deret sensor yang ditimbulkan baik secara alamiah ataupun karena proses eksitasi, dan dengan algoritma pengenalan ciri (dikenal sebagai teknik penciuman elektronik, *e-Nose*) diyakini dapat digunakan untuk

mendeteksi kadar kemurnian dan mendeteksi keberadaan zat pengoplos pada Minyak Nilam. Deret sensor pada *e-Nose* tersusun atas berbagai jenis sensor gas yang umumnya secara individual tidak bersifat spesifik terhadap suatu jenis senyawa saja melainkan bersifat *cross-sensitivity* dalam merespon beragam senyawa yang berbeda (Schiffman & Pearce, 2003).

BAB 2. TINJAUAN PUSTAKA.

2.1 Minyak Nilam: Kandungan senyawa volatil dan atribut mutunya.

Minyak atsiri, yang juga dikenal dengan minyak volatil atau minyak eteris, merupakan minyak nabati yang dihasilkan dari proses metabolisme dalam tanaman yang terbentuk karena reaksi berbagai senyawa kimia dan air. Minyak atsiri bersifat mudah menguap pada suhu kamar tanpa mengalami dekomposisi dan mudah larut dalam pelarut organik seperti alkohol, eter, petroleum, benzene, namun tidak larut dalam air. Sifat lainnya antara lain mempunyai rasa getir, berbau wangi sesuai dengan bau tanaman penghasilnya, yang diambil dari bagian-bagian tanaman seperti daun, buah, biji, bunga, rimpang, kulit kayu (Lawless, 2013).

Komponen utama dan yang menimbulkan bau dominan dari Minyak Nilam ditentukan oleh senyawa *Patchouli Alcohol* (Sell, 2016). Karakteristik fisika-kimia yang dijadikan sebagai atribut mutu dalam minyak atsiri antara lain: aroma, warna, bobot jenis, indeks bias, putaran optis, kelarutan dalam alkohol, bilangan asam, dan bilangan ester. Tabel 2 menunjukkan Standar Nasional Indonesia (SNI) Minyak Nilam yang berasal dari daunnya. Sedangkan faktor-faktor yang dapat mempengaruhi mutu minyak atsiri diantaranya kondisi bahan baku yang dipengaruhi penanganan pra hingga pasca panen, peralatan dan metode penyulingan, serta cara penyimpanan produk (Schmidt, 2016).

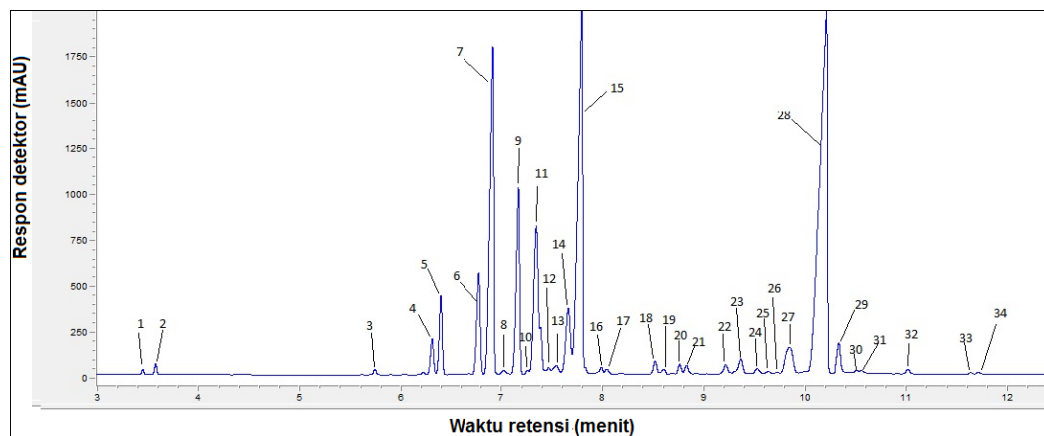
Tabel 2.1. Standar Mutu Minyak Nilam (BSN, 2006).

No	Parameter	Minyak Nilam (SNI 06-2385-2006)
1.	Warna	Kuning muda–coklat kemerahan
2.	Bobot Jenis	0,950 – 0,975 (25°C / 25°C)
3.	Indeks bias ($^nD_{20}$)	1,507 – 1,515
4.	Kelarutan dalam etanol	1 :10 jernih (etanol 90%)
5.	Komponen utama	Patchouli alcohol Min. 30%
6.	Beta caryophyllene	NA
7.	Alpha copaene (C ₁₅ H ₂₄)	Maks. 0,5%

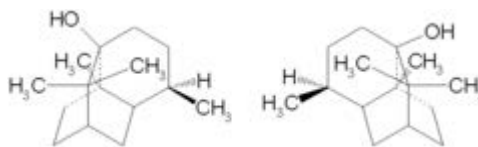
A. Minyak Nilam (*Patchouli oil*).

Patchouli alcohol (C₁₅H₂₆O) merupakan komponen aktif utama dan yang menentukan aroma dari minyak nilam. Zat ini adalah salah satu bahan baku dalam industri parfum dan

insektisida. Karakter odor dari minyak nilam yaitu adalah *woody* dan *balsamic*. Minyak nilam merupakan salah satu jenis minyak atsiri yang tidak dapat digantikan menggunakan bahan sintetis (Jäger & Höferl, 2016). Selain patchouli alcohol, komponen utama lainnya diantaranya *alpha guaiene*, *seychellene*, *alpha patchoulene* dan *alpha bulnesene*. Tipikal ada 30 komponen senyawa volatil yang teridentifikasi pada minyak nilam menggunakan analisa GC-MS, seperti terlihat dalam Gambar 1 (Riyadi, 2012). Gambar 2 memperlihatkan struktur senyawa eugenol dan patchouli alcohol pada minyak cengkeh dan nilam.



Gambar 2.1. Kromatogram GC minyak nilam Indonesia (asal Jawa, Sulawesi, Sumatra)



Gambar 2.2. Struktur senyawa Patchoulol.

2.2 Adulterasi Minyak Nilam.

Adulterasi atau pengoplosan adalah pencampuran dengan menambahkan bahan-bahan lain dengan maksud tertentu. Adulterasi sering dilakukan untuk menambah berat dari bahan murni maupun untuk menghemat ongkos produksi. Menurut Schmidt and Wanner, (2016), pemalsuan dalam perdagangan minyak atsiri telah dilakukan dari jaman dahulu, yaitu dengan cara menambahkan bahan-bahan asing kedalam minyak atsiri dengan maksud menambah volume, berat minyak atau memenuhi persyaratannya.

Penambahan minyak yang lebih murah dalam minyak atsiri dengan tujuan menambah volume minyak banyak dilakukan dalam perdagangan minyak nilam. Adulterasi minyak nilam yang sering terjadi adalah dengan dicampur dengan gurjan balsam, minyak sayur dan minyak kayu cedar, minyak lada, dan minyak kapur barus putih. Pendeteksian zat adulterasi pada Minyak Nilam dilakukan dengan metode GC-MS (Hardyanti et al., 2016; Mestri, 2016; Schmidt & Wanner, 2016)

Di Indonesia zat pengoplos/pemalsuan yang sering dilakukan adalah menambahkan minyak sayur/kelapa, karena minyak ini dapat bercampur sempurna dengan minyak nilam, harganya murah, mudah didapat dan relatif tidak menimbulkan bau (Ma'mun, 2003). Penambahan minyak sayur kedalam minyak nilam akan memperbesar bilangan ester dan kelarutan dalam alkohol. Selain itu Ma'mun (2003) juga menemukan zat pengoplos lain dalam Minyak Nilam seperti minyak tanah, minyak keruing, terpentin, dan pelarut organik.

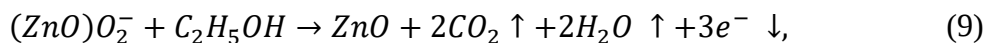
Deteksi senyawa Volatil pada Gas Sensor MOS.

Secara intrinsik, dua hal yang menentukan performansi sensitifitas suatu gas sensor MOS terhadap suatu target gas adalah bahan metal oksida dan logam katalis tambahan (*catalytic metal additives*) pada metal oksida. Selektivitas gas cenderung dipengaruhi oleh jenis dan komposisi katalisnya, seperti beberapa contoh yang dirangkum oleh Yamazoe *et al.* (2003) dalam Tabel 2.

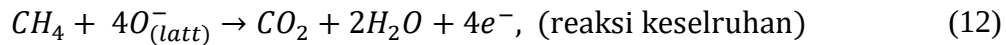
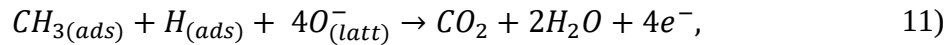
Tabel 2.2. Beberapa bahan katalis logam pada bahan dasar metal oksida, khususnya SnO₂ yang sensitif terhadap senyawa volatil alkohol (Yamazoe *et al.*, 2003).

Bahan Oksida	Jenis Katalis	Target	Konsentrasi
SnO ₂	Ag (3 wt%)	H ₂ , C ₃ H ₈	100–5000 ppm
SnO ₂	ZnO (3 at%)	H ₂ S, CH ₃ SH	10 ppb–10 ppm
SnO ₂	La ₂ O ₃ (5 wt%)	C ₂ H ₅ OH	100–1000 ppm
Pd–SnO ₂ –Sb	SiO ₂ coating	H ₂	100 ppm
SnO ₂	0.5Pt–Al ₂ O ₃ coating	C ₃ H ₈	5000 ppm

Dalam deteksi senyawa alkohol, seperti ethanol (C₂H₅OH), Ketika bahan dasar semikonduktor pada sensor MOS adalah tipe-n (seperti ZnO), maka konduktifitas pada permukaan semikonduktor akan meningkat berdasarkan reaksi yang ditunjukkan dalam persamaan 8 dan 9.



Contoh lain, dalam deteksi gas CH₄, Quaranta *et al.* (1999) melaporkan bahwa selektivitas dan sensitivitas sensor berbasis SnO₂ terhadap gas CH₄ dapat ditingkatkan dengan menggunakan filter SiO₂, Al₂O₃ mengandung katalis logam mulia dan/atau dengan menambahkan beberapa dopan Pd, Pt, Rh ke logam oksida. Pada mekanisme deteksi gas CH₄, selain melibatkan reaksi oksidasi antara metana dengan oksigen yang teradsorpsi namun juga melibatkan dengan oksigen *lattice* terutama pada suhu tinggi, menghasilkan CO₂ dan H₂O melalui CH_n atau CH_nO (0 < n < 4) pada tahapan *intermediate*-nya, seperti ditunjukkan pada persamaan 10, 11, dan 12 (Basu & Basu, 2009).

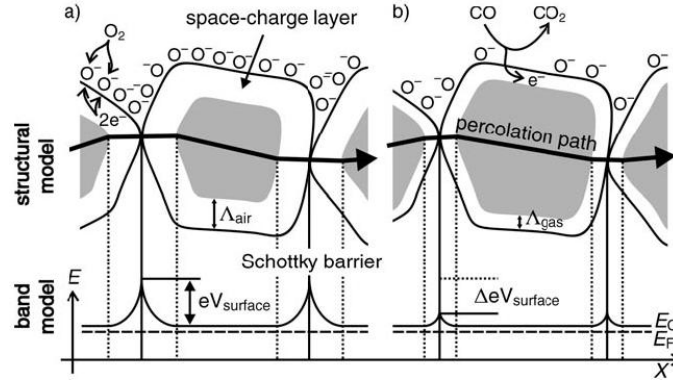


2.3 Deteksi senyawa volatil menggunakan Sensor Gas MOS.

Gas Sensor MOS: Mekanisme dan *Modelling*.

Sensor gas MOS (*Metal Oxide Semiconductor*), yang dikategorikan sebagai sensor *chemo-resistive* (perubahan nilai resistansi secara kimiawi saat mendeteksi keberadaan target), pada dasarnya terbentuk dari dioksida logam yang di-*sinter* pada suhu tinggi sehingga terbentuk sebuah semikonduktor. Bahan semikonduktor yang dihasilkan ini mempunyai porositas yang tinggi sehingga molekul-molekul gas dapat dengan mudah melaluinya (Barsan et al., 2007).

Prinsip kerja secara umum adalah berubahnya nilai konduktifitas/resistansi saat adanya gas-gas reduksi disekitar sensor. Mekanisme *ionosorption* menggunakan pendekatan *phenomenological*, yang telah diterima secara luas (Barsan *et al.*, 2007). Mekanisme ini dapat digambarkan dalam struktural dan pita *band* sebagaimana ditunjukkan dalam Gambar 3.



Gambar 2.3. Mekanisme *ionosorption* untuk interksi lapisan *grain bulk* semikonduktor dengan atmosferik O_2 saat (a) sebelum dan (b) sesudah paparan gas pereduksi CO.

Perubahan resistansi sensor pada lapisan *film* tipis sensor akibat terjadinya adsorpsi molekul-molekul oksigen/gas pada permukaan semikonduktor saat dikenai/dipanasi pada suhu tinggi. Pada kisaran suhu antara 150°C and 400°C , oksigen di sekitar lapisan permukaan akan terabsorpsi menjadi ion (O_2^- atau O^- , tergantung suhu kerja sensor) dengan mengikat elektron dari *bulk* semikonduktor sehingga membentuk *potential barrier* pada *grain boundaries* yang mengakibatkan meningkatnya nilai resistansi sensor (pada semikonduktor tipe-n) (Barsan et al., 2007; Nanto & Stetter, 2003). Kemudian saat sensor dikenai suatu gas pereduksi, gas pereduksi akan teroksidasi oleh ion (O^-) dan melepas elektron ke *bulk* semikonduktor. Sejalan dengan berkurangnya jumlah ion pada permukaan dan penambahan elektron mengakibatkan *potential barrier* antara dua grain menurun (dengan kata lain resistansinya menurun). Sehingga elektron akan mudah melewati celah antar *grains* dalam lapisan semikonduktor.

Dan untuk model proses *ionosorption* dapat dijabarkan dalam persamaan 1 sampai 7 sebagai berikut (Barsan et al., 2007; Puzzovio, 2008):

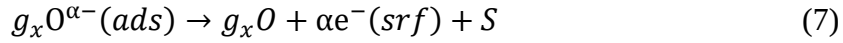
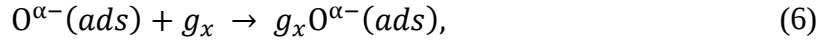
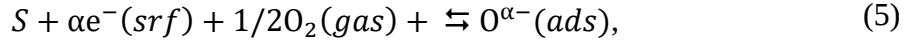
$$\frac{\beta}{2} O_2(gas) + \alpha e^-(srf) \rightleftharpoons O_{\beta}^{-\alpha}(srf), \text{ sebagai persamaan umum} \quad (1)$$

$$\text{saat beroperasi pada suhu rendah, } O_2(gas) + e^-(srf) \rightleftharpoons O_2^-(ads) \quad (2)$$

$$\text{saat beroperasi pada suhu tinggi, } \frac{1}{2} O_2(gas) + e^-(srf) \rightleftharpoons O^-(ads), \text{ atau} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} O_2(gas) + 2e^-(srf) &\rightleftharpoons 2O^-(ads), \text{ atau} \\ O_2^-(ads) + e^-(srf) &\rightleftharpoons O_2^{2-}(ads) \rightleftharpoons 2O^-(ads), \end{aligned} \quad (4)$$

Selanjutnya model yang menggambarkan respon semikonduktor terhadap komposisi molekul gas saat sensor beroperasi pada suhu tinggi ditunjukkan dalam persamaan 5 sampai 7, sebagaimana dijabarkan oleh Nakata, Hashimoto, & Okunishi (2002) dan Nakata et al. (2006).



dimana S = permukaan daerah adsorpsi, e^- = elektron bebas, $(\alpha, \beta=1 \text{ or } 2)$ = oksigen teradsorpsi, $O(\text{sub})$ = atom gas oksigen yang teraktivasi karena pemanasan pada sensor, g_x is sampel gas dalam fase *bulk* atau, $g_x O_{ad}^{m-} = g_x$ yang teradsorpsi pada permukaan sensor.

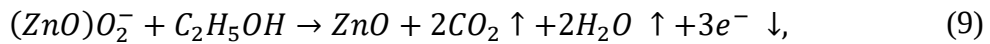
Deteksi senyawa Volatil pada Gas Sensor MOS.

Secara intrinsik, dua hal yang menentukan performansi sensitifitas suatu gas sensor MOS terhadap suatu target gas adalah bahan metal oksida dan logam katalis tambahan (*catalytic metal additives*) pada metal oksida. Selektivitas gas cenderung dipengaruhi oleh jenis dan komposisi katalisnya, seperti beberapa contoh yang dirangkum oleh Yamazoe *et al.* (2003) dalam Tabel 2.

Tabel 2.3. Beberapa bahan katalis logam pada bahan dasar metal oksida, khususnya SnO_2 yang sensitif terhadap senyawa volatil alkohol (Yamazoe *et al.*, 2003).

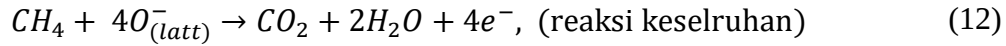
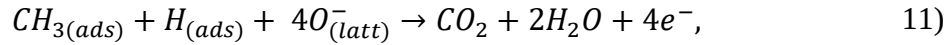
Bahan Oksida	Jenis Katalis	Target	Konsentrasi
SnO_2	Ag (3 wt%)	H_2, C_3H_8	100–5000 ppm
SnO_2	ZnO (3 at%)	H_2S, CH_3SH	10 ppb–10 ppm
SnO_2	La_2O_3 (5 wt%)	C_2H_5OH	100–1000 ppm
Pd– SnO_2 –Sb	SiO_2 coating	H_2	100 ppm
SnO_2	0.5Pt– Al_2O_3 coating	C_3H_8	5000 ppm

Dalam deteksi senyawa alkohol, seperti ethanol (C_2H_5OH), Ketika bahan dasar semikonduktor pada sensor MOS adalah tipe-n (seperti ZnO), maka konduktifitas pada permukaan semikonduktor akan meningkat berdasarkan reaksi yang ditunjukkan dalam persamaan 8 dan 9.



Contoh lain, dalam deteksi gas CH_4 , Quaranta *et al.* (1999) melaporkan bahwa selektivitas dan sensitivitas sensor berbasis SnO_2 terhadap gas CH_4 dapat ditingkatkan dengan menggunakan filter SiO_2 , Al_2O_3 mengandung katalis logam mulia dan/atau dengan menambahkan beberapa dopan Pd, Pt, Rh ke logam oksida. Pada mekanisme deteksi gas CH_4 , selain melibatkan reaksi oksidasi antara metana dengan oksigen yang teradsorpsi namun juga melibatkan dengan oksigen

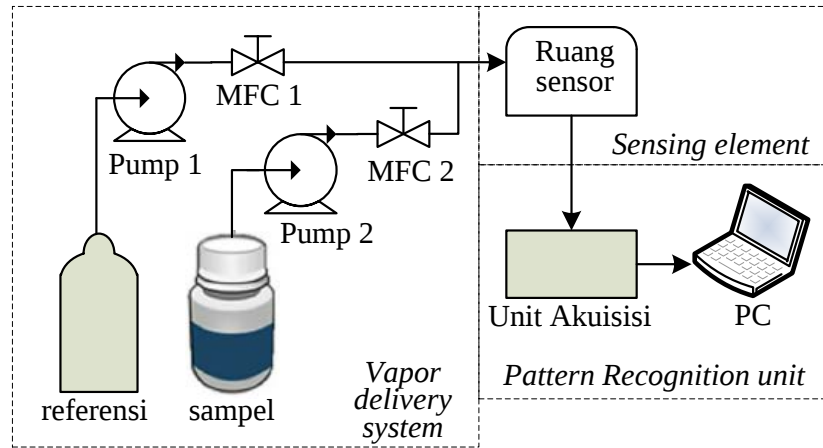
lattice terutama pada suhu tinggi, menghasilkan CO₂ dan H₂O melalui CH_n atau CH_nO (0 < n < 4) pada tahapan *intermediate*-nya, seperti ditunjukkan pada persamaan 10, 11, dan 12 (Basu & Basu, 2009).



2.4 Pengukuran minyak atsiri berbasis Sensor Gas.

Metode yang menjanjikan dan telah banyak dieksplorasi dan diaplikasikan dalam pengukuran senyawa volatil yang terkandung dalam minyak atsiri atau tanaman penghasil minyak atsiri berbasis sensor gas adalah **electronic-nose (e-nose)** yang mana secara garis besar tersusun atas tiga bagian, yaitu sistem penghantar aroma (*vapor delivery system*), unit pengindera (*sensing element*), dan unit pengenalan pola (*pattern recognition unit*), sebagaimana ditunjukkan dalam Gambar 4. Jenis sensor gas yang digunakan sebagai pengindera diantaranya adalah MOS.

Kiani *et al.* (2016) melaporkan beberapa studi dan hasil penelitian terkait aplikasi *electronic-nose* dan pemanfaatan sensor untuk penentuan, pengujian, atau identifikasi kualitas minyak atsiri yang dihasilkan dari berbagai macam tanaman obat-obatan dan aromatik. Sebagai contoh, Cui *et al.* (2015) menginvestigasi aroma ginseng menggunakan metode *e-nose* untuk mengidentifikasi usia ginseng, dimana diketahui kandungan bioaktif ginsenosida dan minyak esensial meningkat sejalan dengan usia tanaman. Memanfaatkan *e-nose* dan *e-tounge* untuk membedakan tiga jenis varietas tanaman *Perilla frutescens*. Selanjutnya metode *e-nose* pun dapat diaplikasikan untuk mendeteksi ketidakmurnian atau keberadaan zat pengoplos dalam minyak atsiri, seperti Mildner-Szkudlarz & Jeleń (2008) memanfaatkan *e-nose* berbasis sensor MOS untuk mengidentifikasi pengoplosan minyak zaitun dengan minyak kemiri, dan Marina *et al.* (2010) menggunakan deret sensor SAW untuk mendeteksi campuran minyak biji palma dalam minyak kelapa (VCO).



Gambar 2.4. Diagram tipikal sistem *e-nose* untuk pengukuran senyawa volatil.

BAB 3. TUJUAN DAN MANFAAT PENELITIAN

3.1 Tujuan Penelitian.

Secara umum tujuan penelitian adalah merancang bangun sistem pengukuran volatil minyak atsiri, mengetahui karakteristik profil luaran deret sensor MOS pada beragam perlakuan terhadap atribut/indikator standar mutunya sehingga dihasilkan piranti pengukur kualitas minyak nilam untuk identifikasi adulterasinya untuk skala UKM yang cepat dan memadai.

Tahun I.

- Merancang bangun **deret sensor gas (MOS)**, dan sistem *e-Nose* berbasis antarmuka PSoC-CY8C28445-24PVXI untuk memperoleh profil volatil Minyak Nilam.
- Membangkitkan sinyal *temperature modulation* untuk sensor gas pada frekuensi tertentu menggunakan PSoC-CY8C28445-24PVXI.
- Menentukan deret sensor MOS dan *temperature modulation* yang memiliki selektifitas dan sensitivitas tinggi dalam membedakan kadar Minyak Nilam dan bahan serta pengoplosnya.
- Mendapatkan model/persamaan untuk menentukan nilai parameter kualitas Minyak Nilam dari deret sensor gas MOS terpilih.

Tahun II.

- Merancang bangun **deret sensor gas (NDIR)**, dan sistem *e-Nose* berbasis antarmuka PSoC-CY8C28445-24PVXI untuk memperoleh profil volatil Minyak Nilam.
- Menguji variasi teknik pembangkitan aroma Minyak Nilam (*static headspace* dan *dynamic headspace*) dan variasi penghantaran aroma (*gas transport*).
- Menentukan deret sensor NDIR yang memiliki selektifitas dan sensitivitas tinggi dalam membedakan kadar Minyak Nilam dan bahan serta pengoplosnya.
- Mendapatkan model/persamaan untuk menentukan nilai parameter kualitas Minyak Nilam dari deret sensor gas NDIR terpilih.

Tahun III.

- a. **Meng-upgrade sistem e-Nose** untuk pengukuran Minyak Nilam dengan **deret sensor gas (MOS dan NDIR) terpilih**.
- b. Menguji variasi jenis bahan dan persentase/kadar pengoplos pada Minyak Nilam dengan konsentrasi berbeda.
- c. Menganalisa beberapa algoritma *recongition tool* untuk mendeteksi atau mengidentifikasi kadar Minyak Nilam dan bahan adulterasinya.
- d. Menguji performansi sistem *e-Nose* dalam mendeteksi kadar Minyak Nilam dan adulterasi (jenis dan kadar pengoplosnya).

3.2 Manfaat Penelitian.

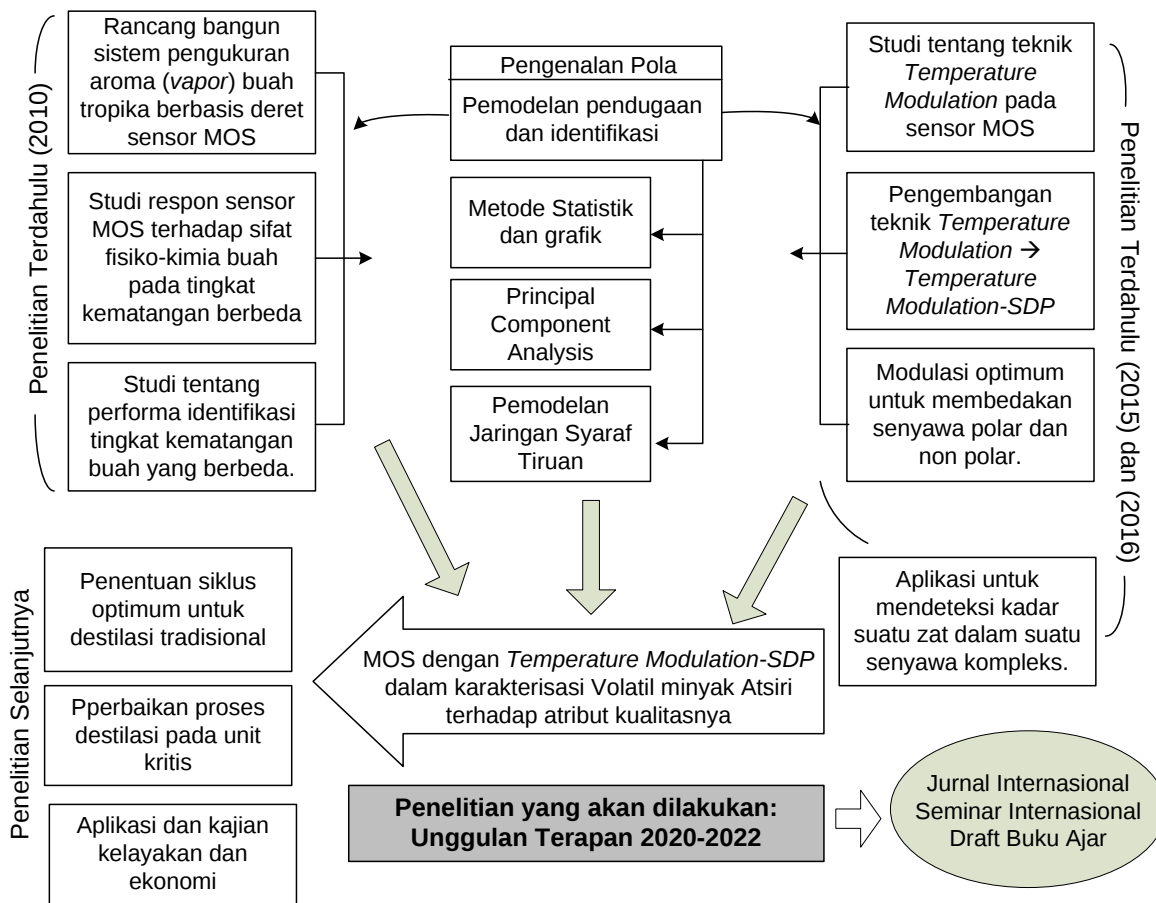
- a. Membantu petani (UKM) Minyak Nilam dalam menentukan kualitas produksi minyak atsiri dalam satu siklus produksi, sehingga dapat melakukan perbaikan pada tahapan proses guna memperoleh kualitas yang tinggi (memenuhi standar).
- b. Dapat diaplikasikan bagi pengguna untuk mendeteksi/membedakan pemalsuan atau keberadaan bahan tambahan pada Minyak Nilam.

BAB 4. METODE PENELITIAN.

4.1 Roadmap Penelitian.

Penelitian (studi) tentang sensor gas untuk mendeteksi komponen/senyawa *odor* yang dikeluarkan oleh suatu komoditas diawali pada Tahun 2010 melalui Hibah DIPA Unsoed. Penelitian tersebut mengenai pemanfaatan deret sensor gas MOS sebagai pendeteksi aroma buah tropika berbasis pengukuran senyawa volatilnya menggunakan deret sensor gas MOS. MOS yang digunakan terdiri atas 5 buah dan masih dioperasikan menggunakan mode statis (*constant temperature*). Hasil penelitian menunjukkan Ada korelasi positif respon deret gas sensor yang digunakan terhadap tingkat kematangan masing-masing buah tropika yang mana menghasilkan kadar volatil yang berbeda. Namun, penggunaan mode operasional statis menyebabkan perubahan (peningkatan) suhu dan kelembaban yang signifikan dalam *sensor chamber* sehingga berpengaruh pada respon MOS (Sudarmaji & Ediati, 2010).

Dan secara spesifik, sebuah metoda/teknik untuk meningkatkan sensitivitas dan selektivitas Sensor Gas MOS telah dikenalkan dan dikembangkan pada Penelitian Tahun 2015, dikenal dengan teknik *Temperature Modulation-SDP*. Teknik ini dapat mendorong MOS untuk memberikan respon yang unik, baik amplitudo (nilai) dan bentuk sinyal, dalam membedakan senyawa-senyawa volatil polar dan non polar (yaitu etanol, toluene, dan ammonia). Hasil menunjukkan pada 5 jenis MOS yang diujikan, teknik ini mampu meningkatkan secara signifikan (hingga 64.7%) kemampuan MOS dalam mengidentifikasi ketiga jenis senyawa tersebut dibandingkan saat beroperasi dalam mode statis (Sudarmaji & Kitagawa, 2015). Selanjutnya dengan menggunakan teknik sama diaplikasikan untuk mendeteksi keberadaan bahan dalam senyawa kompleks (Sudarmaji & Kitagawa, 2016), dan berhasil untuk membedakan antara dua jenis minyak atsiri, minyak nilam dengan minyak cengkeh (Sudarmaji et al., 2018). Peta jalan penelitian disajikan dalam Gambar 4.1.



Gambar 4.1. Peta jalan penelitian.

4.2 Waktu dan Tempat Penelitian.

Keseluruhan penelitian direncanakan akan dilakukan secara bertahap selama **3 (tiga) Tahun** (masing-masing 9 Bulan) di (1) Laboratorium Teknik Pengolahan Pangan dan Hasil Pertanian (**TPPHP**) PS TEP, dan (2) Laboratirium Alat dan Mesin Pertanian (**Alsintan**) PS TEP. Metode penelitian yang digunakan adalah **pengembangan dan eksperimen**.

4.3 Tahapan Penelitian.

A. Tahapan Penelitian Tahun-1.

Tahun-1 penelitian difokuskan pada karakterisasi **profil 'fingerprint' sensor gas MOS** (sensitivitas dan selektivitas) yang dioperasikan dengan *temperature modulation* tertentu terhadap parameter/atribut yang menjadi indikator dalam penentuan kualitas Minyak Nilam

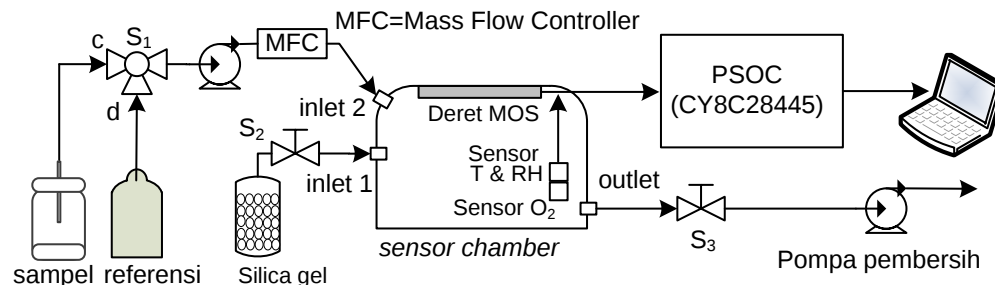
yang terdapat dalam standar SNI. Secara garis besar ada 2 tahapan dalam Tahun 1 yaitu (a) rancangbangun sistem pengukuran profil volatil dari Minyak Nilam, dan (b) Karakterisasi profil volatil Minyak Nilam.

(a) Rancangbangun sistem pengukuran profil volatil dari minyak atsiri.

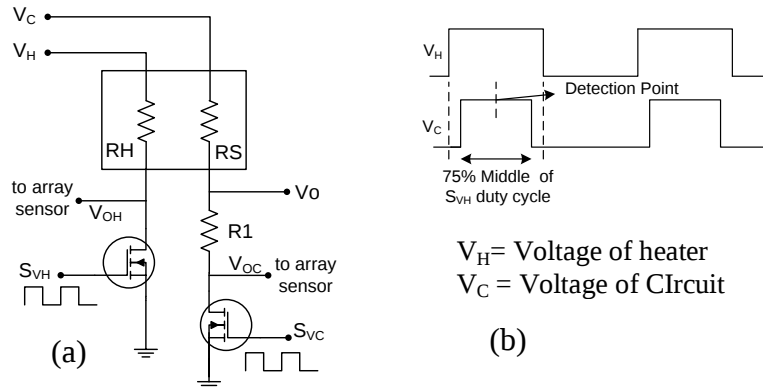
Sistem pengukuran aroma Minyak Nilam (Gambar 6) yang mengembangkan dari **Sudarmaji & Kitagawa, (2015, 2016)**. dan **Sudarmaji (et al., 2018)** Perangkat utama yang digunakan untuk mengindera dan memperoleh profil volatil '*fingerprint*' minyak nilam adalah deret MOS yang dioperasikan dalam mode dinamis dengan teknik *Temperature Modulation-SDP*. Prinsip kerjanya adalah dengan pemberian siklus *on* dan *off* secara periodik pada unit *heater*nya (V_H) dan pendeteksian luaran pada tiilik tertentu, seperti terlihat pada Gambar 7. **Sepuluh sensor gas MOS** dipilih yang secara intrinsik didesain untuk mendeteksi senyawa-senyawa volatil (Tabel 3). Semua sensor ditempatkan dalam sebuah *chamber* berbahan akrilik/teflon transparan 3 mm.

Tabel 4.1. Ragam sensor gas MOS untuk menangkap aroma Minyak Nilam

No	Tipe	Target
1.	Sensor MOS TGS-2620	Organic compوند
2.	Sensor MOS TGS-2600	Air contaminant
3.	Sensor MOS TGS-2602	Air quality
4.	Sensor MOS TGS 823	Organic solvent
5.	Sensor MOS TGS 822	Organic vapour
6.	Sensor MOS TGS 826	Alcohol, ammonia
7.	Sensor MOS MQ135	Air pollutant
8.	Sensor MOS MQ137	Ethanol
9.	Sensor MOS MQ138	kethone, benzene
10.	Sensor MOS MICS-6814	Air quality

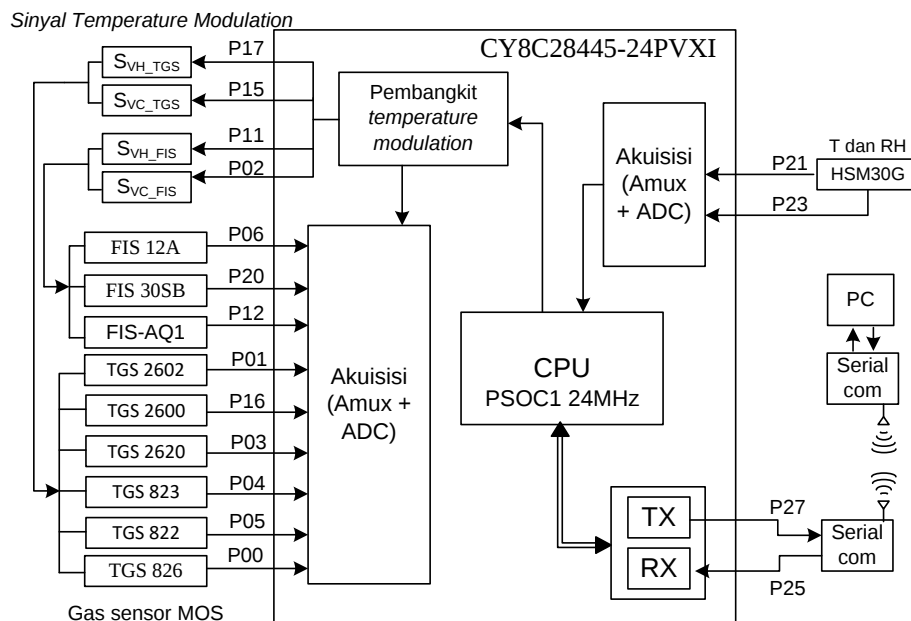


Gambar 4.2. Sistem pengukuran aroma minyak nilam.



Gambar 4.3. Skematik rangkaian *Temperature Modulation-SDP* untuk deret sensor gas MOS dengan (b) bentuk sinyal kotak/*rectangular duty cycle* 50%.

Seluruh kerja sensor diatur dan dikendalikan menggunakan antarmuka berbasis **PSoC** **CY8C28445-24PVXI** (Gambar 8) yang difungsikan untuk (1) membangkitkan *Temperature Modulation* untuk mengemudikan deret sensor gas pada *setting* frekuensi modulasi tertentu, dan (2) **mengakuisisi** seluruh luaran sensor (deret gas sensor dan sensor lingkungan). Kedua fungsi tersebut diatur/di-*setting* secara **nirkabel (wireless)** berdasarkan *command* dari program yang dibuat dalam komputer menggunakan software Visual Studio 2012. PSoC dikonfigurasi dan diprogram menggunakan PSoC Designer 5.4, dan sinyal *Temperature Modulation* yang dibangkitkan dicek menggunakan *oscilloscope*. Sedangkan simulasi rangkaian MOS berserta *temperature modulation* dan lainnya menggunakan software *Proteus 7*.

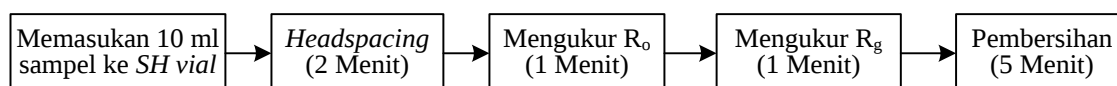


Gambar 4.4. Sistem pembangkit sinyal *Temperature Modulation* dan akuisisi nirkabel berbasis PSoC CY8C28445-24PVXI.

Pengukuran profil volatil minyak atsiri.

Ada 3 kondisi dalam pengukuran profil volatil Minyak Nilam dengan metode *static headspace* (Gambar 6), yaitu *idle*, *capturing*, dan *cleaning*. Kondisi *idle* dan *cleaning* adalah sama, yaitu saat sensor tidak mengukur sampel, dimana aliran diatur dari bagian *silica gel* menuju pompa pembersih set dengan men-set posisi selektor-2 (S_2) terbuka, S_1 tertutup, S_3 terbuka, dan pompa pembersih *on*. Sedangkan kondisi *capturing* adalah dengan mengatur aliran dari **gas referensi (O_2)** atau **sampel Minyak Nilam** menuju *sensor chamber* dengan men-set posisi S_1 pada posisi yang dikehendaki, S_2 dan S_3 tertutup, dan pompa pembersih *off*.

Tahapan satu siklus pengukuran sampel gas, seperti yang disajikan dalam Gambar 9, adalah masukkan **sampel** Minyak Nilam sebanyak **10 ml** ke dalam wadah sampel bersegel (*Static Headspace vial*, *SH vial*) dari kaca bening bervolume ± 100 ml yang dilanjutkan dengan **headspacing** (membangkitkan profil gas dalam *chamber*) selama 2 menit, kemudian pengukuran R_o selama 1 menit yang diikuti pengukuran R_g selama 1 menit, sesudahnya pembersihan *sensor chamber* selama 5 menit dan kembali *idle* untuk siklus pengukuran berikutnya. Sehingga durasi dalam satu siklus pengukuran memerlukan 9 menit. *Sampling* pengukuran R_g dan R_o dalam 1 menit adalah per 2 detik. Tiap pengukuran dilakukan sebanyak 5 kali perulangan.



Gambar 4.5. Tahapan satu siklus pengukuran profil volatil Minyak Nilam.

Luaran sensor gas MOS dinyatakan dengan **Resistansi (R)** dan **Sensitivitas (S)** yang didefinisikan dengan:

$$S = R_o/R_g \quad (1)$$

dimana: R_o adalah resistansi saat mengukur **Gas Referensi (Ω)**, dan

R_g adalah resistansi saat mengukur **sampel Minyak Nilam (Ω)**.

Bahan sampel Minyak Nilam

Bahan sampel masing-masing Minyak Nilam berasal dari berbagai hasil penyulingan UKM di Kabupaten Banyumas, akan dikelompokkan dalam 5 **kategori**, terdiri atas: **Murni, Sangat Baik, Baik, Rendah, Sangat Rendah**. Dan untuk **bahan pengoplos** akan diujikan **dua jenis**, yaitu:

Minyak Sayur dan Minyak Kelapa dengan kadar masing-masing 10%. Dengan demikian dengan 5 kali ulangan, terdapat **50 (5x2x5) sampel** Minyak Nilam. Pengujian kandungan Patchouli Alcohol pada Minyak Nilam dilakukan dengan **Metode GC-MS**.

Pengukuran parameter/atribut mutu Minyak Nilam.

Ada **6 macam** pengukuran parameter/atribut mutu Minyak Nilam sesuai dengan **(SNI 06-2385-2006)**, yang akan dikorelasikan dengan profil volatilnya, yaitu:

- | | |
|-----------------------------|---------------------------------|
| a. kadar Patchouli Alkohol, | d. Density (berat jenis), |
| b. kadar pengotor, | e. Kelarutan dalam Alkohol, dan |
| c. Index Bias, | f. Indeks warna |

(b) Karakterisasi profil volatil Minyak Nilam.

Setelah seluruh apparatus pengukuran volatil minyak atsiri siap, selanjutnya dilakukan karakterisasi luaran sensor gas MOS (baik individual maupun deret/kolektif) terhadap parameter/atribut indikator kualitas minyak atsiri. Sehingga diperoleh sensor gas mana yang selektif dan sensitif terhadap atribut-atribut mutu minyak atsiri, beserta *feature* optimum dari sistem pengukuran volatil untuk masing-masing minyak atsiri.

Tahun I.

Percobaan 1. Karakterisasi untuk memperoleh *temperature modulation* optimum untuk masing-masing sensor (Frekuensi dan *duty cyclenya*).

Percobaan 1 ini untuk mendapatkan *temperature modulation* optimum, baik frekuensi dan *duty cyclenya*, pada masing-masing sensor gas yang dipakai untuk mengukur atribut mutu minyak nilam. Ada 2 faktor yang dicoba yaitu:

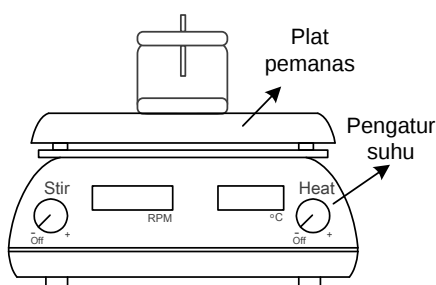
- Frekuensi *temperature modulation* sensor (F): 0.25 Hz, 1 Hz, dan 4 Hz.
- Duty Cycle *temperature modulation* sensor (D): 25%, 50%, dan 75%.

Tiap sampel dilakukan 3 ulangan, sehingga jumlah pengukuran **per katagori sampel** adalah sebanyak 27 pengukuran (3x3x3). Dengan demikian keseluruhan ada 135 pengukuran (27x5 kategori).

Variabel yang diamati antara lain: (1) Luaran Sensor: R_o dan R_g , Sensitivitas (S), bentuk sinyal masing-masing *temperature modulation*, suhu dan kelembaban dalam sensor chamber, dan (2) 6 Atribut mutu minyak nilam sesuai SNI.

Percobaan 2. Karakterisasi untuk memperoleh pengkondisian *static headspace* optimum.

Dari perolehan pada Percobaan 1, *temperature modulation* optimum (Frekuensi dan *duty cyclenya*) untuk tiap sensor diterapkan pada Percobaan 2, guna menentukan pengkondisian optimum pada *static headspace* sehingga menghasilkan kumpulan volatil optimum yang akan diukur oleh deret sensor. Pemanasan (*heating*) merupakan dua cara pengkondisian untuk mempercepat terjadinya kesetaraan (*equilibrium*) dalam *Static Headspace vial* (Kolb & Ettre, 2006). Pengkondisian pemanasan menggunakan alat *Corning PC-420D* seperti ditunjukkan dalam Gambar 10.



Gambar 4.6. Pengkondisian *Static Headspace* menggunakan alat Corning PC-420D.

Pemanasan diberikan pada suhu 160 °C (titik didih *Patchouli alcohol*) yang merupakan komponen utama dalam minyak nilam (Silviana & Purbasari, 2006). Ada 2 tingkat yang dicoba yaitu:

- a. tanpa pemanasan (suhu kamar) dan
- b. Pemanasan suhu 160 °C.

Tiap sampel Minyak Nilam dilakukan 3 ulangan. Variabel yang diamati antara lain: (1) Luaran Sensor: R_o dan R_g , Sensitivitas (S), suhu dan kelembaban dalam sensor chamber, dan (2) 6 Atribut minyak nilam sesuai SNI.

Analisa.

Variabel utama dalam karakterisasi luaran deret sensor MOS adalah nilai Sensitivitas (S). Secara garis besar metode analisa yang digunakan adalah:

1. Statistik (standar deviasi) dan boxplot.

Digunakan untuk mengetahui karakteristik individual sensor MOS. Analisa statistik, melalui plot grafik, memberikan informasi sensor mana yang mempunyai korelasi positif terhadap atribut mutu minyak atsiri. Parameternya adalah **nilai akurasi**, yang menyatakan

tingkat kedekatan luaran pengukuran terhadap nilai sebenarnya. Nilai akurasi ditentukan dengan persamaan 2, dengan $\bar{x}$ = rerata S, t = nilai kritis $t_{\alpha, n-1}$ untuk distribusi t, α = trust range 100 (1- α)%, n = jumlah data dan std = nilai standar deviasi.

$$\bar{x} \pm t_{\alpha/2, n-1} \cdot \frac{std}{\sqrt{n}}$$

2. Principal Component Analysis (PCA).

Digunakan untuk menentukan profil selektivitas dari 9 sensor gas MOS yang menunjukkan performansinya dalam membedakan kualitas minyak atsiri. PCA dapat mereduksi dimensi data dengan membentuk dimensi baru tanpa kehilangan informasi yang dibawa dimensi sebelumnya. Dengan PCA akan diketahui sensor MOS mana saja yang menunjukkan selektivitas tinggi dari variasi perlakuan yang diberikan dalam mengukur senyawa volatil minyak atsiri.

3. *Multiple Regression*.

Dengan analisa statistik dan PCA diperoleh sensor-sensor MOS, baik individu ataupun dimensi baru hasil plotting PCA, dengan optimum *features* yang selektif dan sensitif terhadap parameter atribut mutu masing-masing minyak atsiri. Analisa *multiple regression* untuk mendapatkan persamaan (model) untuk menentukan atribut mutu minyak atsiri dari sensor terpilih atau *Principal Component* yang paling dominan. Multiple regression dilakukan menggunakan Matlab 2019.

BAB 5. HASIL YANG DICAPAI.

5.1 Capaian kegiatan.

Secara garis besar, capaian hasil penelitian ditunjukkan pada Tabel 5.1.

Tabel 5.1. Capaian kegiatan penelitian.

No	Kegiatan	Capaian
1.	Perancangan hardware	Selesai
2.	Perancangan software	Selesai
3.	Pengukuran dan pengujian	Selesai
4	Diseminasi pada seminar internasional	terdaftar ^{a)}
5.	Diseminasi pada seminar nasional	terdaftar ^{b)}
5.	Publikasi jurnal internasional	1 published ^{c)} 1 submitted ^{d)}

^{a)} Pemakalah di *The 3rd International Conference on Food Science and Engineering, Dept. Of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Universitas Sebelas Maret 29-30 September 2020.*

^{b)} Pemakalah di Seminar Nasional dan Call Papers Pengembangan Sumber Daya Perdesaan dan Kearifan Lokal Berkelanjutan X, LPPM Unsoed, Selasa-Rabu, 6-7 Oktober 2020.

^{c)} Satu artikel pada Jurnal Internasional "*International Journal of Psychosocial Rehabilitation*", terindex Scopus (Q4) (*published*).

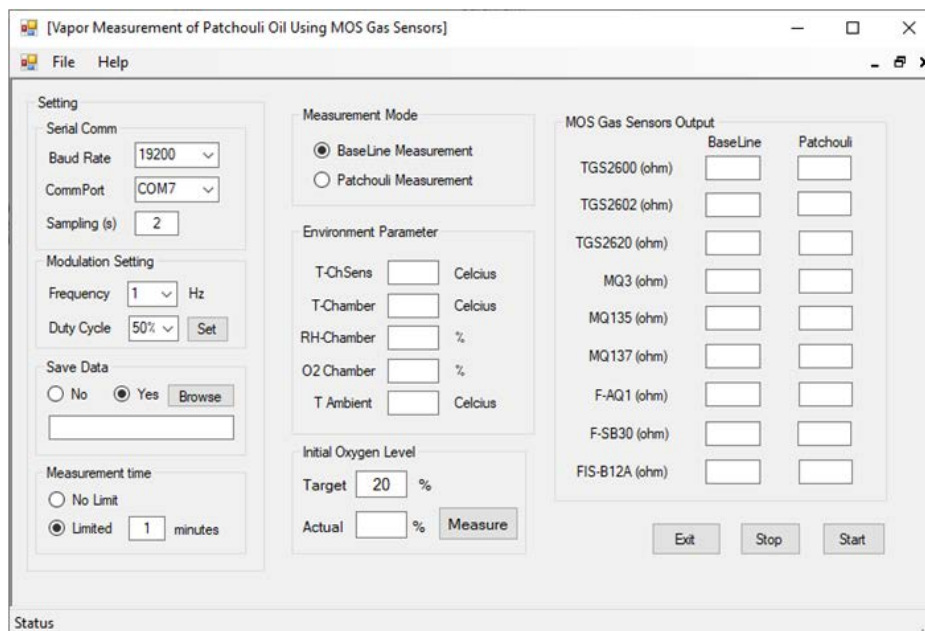
^{d)} Satu artikel pada Jurnal Internasional "*Food Research*", terindex Scopus (Q4) (*submitted*).

5.2 Alat Ukur Minyak Nilam.

Kegiatan penelitian menghasilkan prototipe alat/sistem pengukuran *vapor* minyak nilam menggunakan prinsip penciuman elektronik (*e-Nose*) yang memakai deret sensor gas dan volatil, berupa pengujian untuk menentukan sensor yang memiliki sensitivitas dan selektivitas tinggi dan memperoleh jenis modulasi yang optimum untuk membedakan jenis minyak atsiri. Gambar 5.1 dan 5.2 menunjukkan hasil sistem yang telah berhasil dibuat dan tampilan antarmuka untuk mengontrol kerja dan mengakuisisi semua luaran.



Gambar 5.1. (a) Sistem pengukuran volatil minyak atsiri.



Gambar 5.2. Tampilan antarmuka program untuk akuisisi luaran profil volatil minyak nilam.

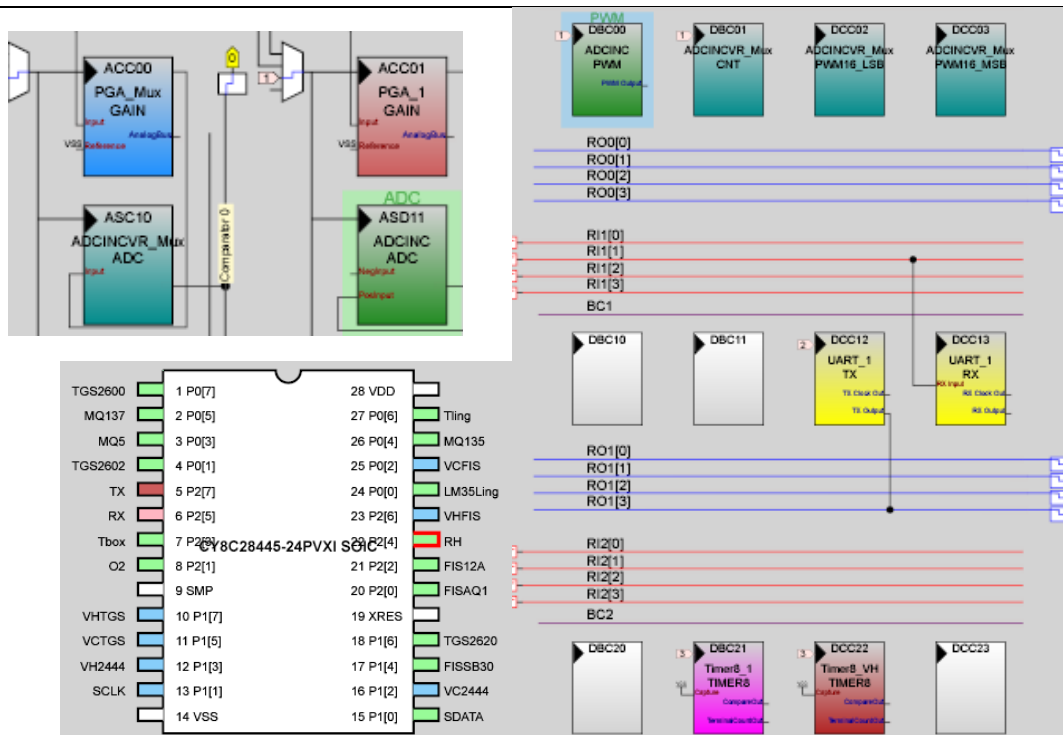
Konfigurasi PSoC CY8C28445-24PVXI ditunjukkan pada Tabel 2 dan Gambar 5.3. Komunikasi serial nirkabel XBee (IEEE 802.15.4) ke transmisi langsung (point to point) menggunakan perangkat lunak XCTU, di mana salah satu ditetapkan sebagai koordinator

sementara yang lain bertindak sebagai router. XBees dikonfigurasi 19200 bps, 8 bit, no parity, 1 stop bit dan no flow control.

Sensor sinyal dan keluaran TM-SDP berhasil diakuisisi secara langsung ke komputer pribadi secara nirkabel menggunakan perangkat lunak yang dikembangkan berdasarkan Visual Basic.Net 2012. Perangkat lunak terhubung ke Microsoft Excel untuk menyimpan dan memproses data, seperti seperti: (a) membuat file, membaca dan menulis data, dan (b) menentukan secara otomatis nilai rata-rata setiap sensor untuk setiap mode pengukuran (RO dan RV).

Tabel 5.2. PSoC CY8C28445-24PVXI configuration for interface unit

Part	Important Configured Features
Global Resource	Sysclock=5V;24MHz, $V_{c1}=2\text{MHz}$, $V_{c2}=153,846\text{kHz}$, $V_{c3}=10\text{kHz}$, Ref Mux= $\pm V_{dd}/2$, Analog SC On/Ref High.
ADC Incremental	Clock= V_{c1} , 14 bits, Unsigned data format, normal clock phase.
Dual ADC	Clock= V_{c1} , 13 bits, Unsigned data format, normal clock phase.
Timer8	Clock= V_{c3} , Capture=High, Terminal count and compare out= none, Period=9, Interrupt type=Terminal count Invert capture=normal.
PGA	2 PGAs connected to Dual ADC and 1 PGA to ADC Inc, Ref= V_{ss}
UART	Clock= $V_{c2} \rightarrow 19200\text{ kbps}$, 8 bit, no parity, 1 stop bit and no flow control
GPIO	- 14 pins connected to Analog Mux Input, drive as High Z analog. - 4 pins as Digital Output (StdCPU), drive Strong.

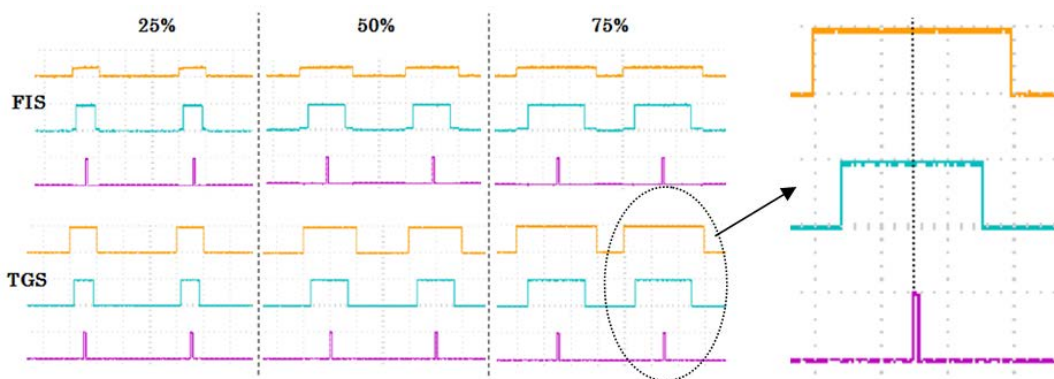


Gambar 5.3. Konfigurasi PSoC CY8C28445-24PVXI dalam PoSC designer 5.4.

5.2.1 Sinyal Temperature Modulation-Specified Detection Point (TM-SDP).

Modulasi yang dihasilkan dan diterapkan pada sensor gas MOS dicek dengan osiloskop Tektronix TDS 2024B. Hasil menunjukkan modulasi memenuhi modulasi yang diinginkan. Seperti ditunjukkan pada Gambar 5.4, untuk modulasi yang diinginkan 0,25Hz, frekuensi yang diukur dari VH adalah 0,2510 Hz dan tinggi VC diletakkan di tengah 75% tinggi VH. Pengambilan semua MOS (dalam array) dimulai di tengah VH dan membutuhkan waktu 0,08 detik untuk menyelesaikannya. Tingginya VH TGS dan FIS diukur sekitar 4,98 V dan 0,95 V masing-masing, dan VC dari kedua TGS dan FIS adalah 4,98 V.

Dengan menerapkan TM-SDP, hal itu dapat menyebabkan mencegah sensor dari kemungkinan perpindahan bahan pemanas ke bahan penginderaan yang dapat menyebabkan drift penginderaan jauh jangka panjang terhadap nilai yang lebih tinggi. Ini berarti bahwa VC yang berdenyut memberi sedikit kekuatan untuk mendorong migrasi daripada VC konstan, sehingga memungkinkan kemungkinan migrasi yang tidak berarti, terutama bila dioperasikan dengan kelembaban dan suhu tinggi (Sudarmaji & Kitagawa, 2015).



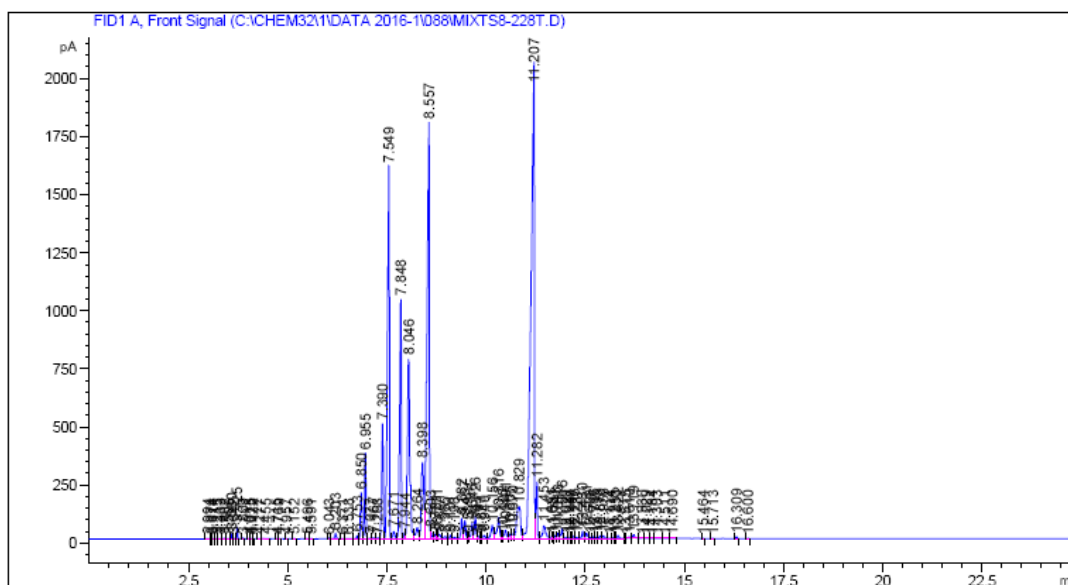
Gambar 5.4. Sinyal TM-SDP pada MOS dengan frekuensi 0.25 Hz duty cycle 25%, 50% dan 75%, dimana: VH (oranye)= 2V/div; VC (biru) =5V/div ; SDP (ungu) =5V/div ; Time-Div= 1s.

5.3 Pengukuran Sampel Minyak Cengkeh dan Minyak Nilam dengan Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS).

Pengukuran minyak cengkeh dan minyak nilam menggunakan metode GC-MS ditujukan untuk memperoleh nilai konsentrasi komponen utama masing-masing minyak atsiri yang diujikan, yaitu Eugenol pada minyak cengkeh dan Patchouli pada minyak nilam. Hasil pengukuran ditunjukkan pada Tabel 5.2. dan Tabel 5.3. Sedangkan profil luaran GC-MS dicontohkan pada Gambar 5.5.

Tabel 5.3. Kadar Patchouli pada sampel minyak nilam

No	Sampel	Kadar Patchouli
1	Minyak Nilam 1	26.94%
2	Minyak Nilam 2	29.02%
3	Minyak Nilam 3	29.52%
4	Minyak Nilam 4	31.07%
5	Minyak Nilam 5	30.8%



Gambar 5.5. Luaran GC-MS untuk minyak nilam dengan kadar Patchouli 29,52%

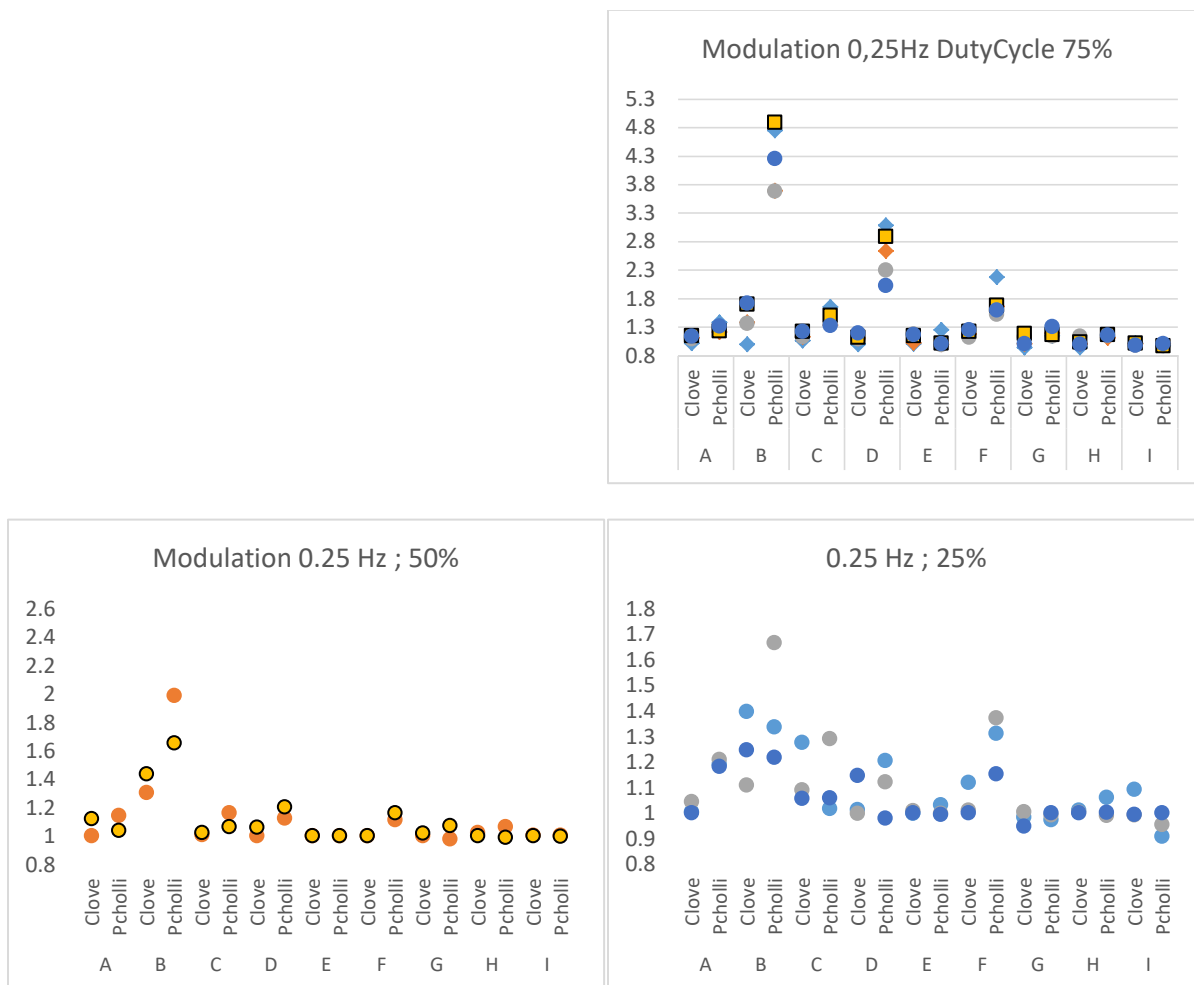
5.4 Respons Sensor gas MOS pada berbagai sinyal Modulasi TM-SDP untuk Minyak Nilam

Telah diuji sistem pengukuran uap untuk Minyak Nilam untuk berbagai modulasi TM-SDP, yaitu tanpa modulasi, modulasi frekuensi (0,25 Hz, 1 Hz, dan 4 Hz), dan modulasi siklus kerja (25%, 50%, dan 75%). Selama pengukuran kondisi lingkungan suhu berada pada 18,6 sampai 26,4 °C. Sedangkan konsentrasi oksigen di dalam ruangan tetap konstan rata-rata 23,8% (tidak berubah karena pengoperasian sensor).

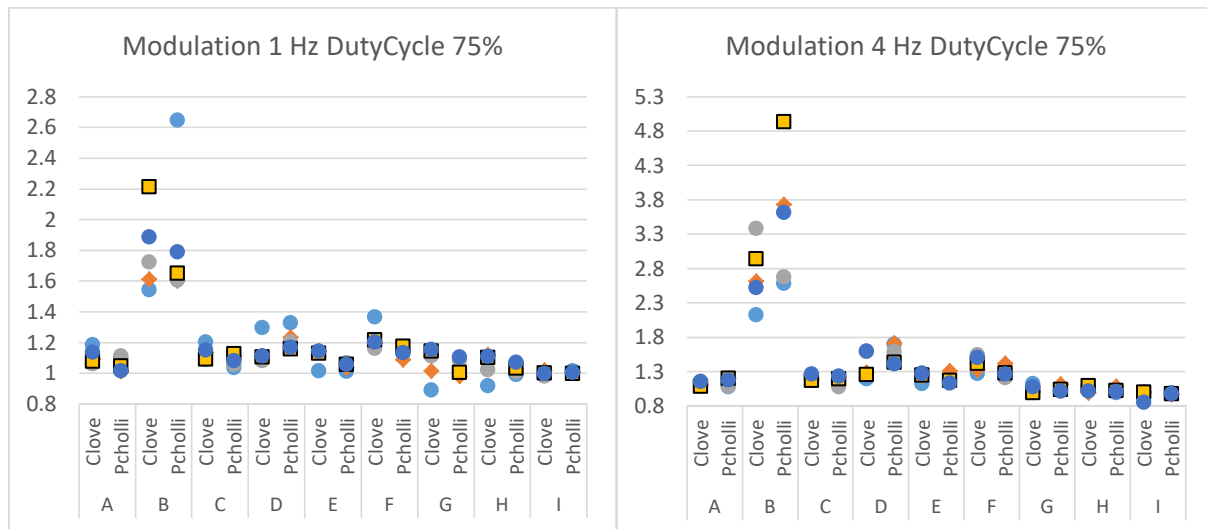
Kehadiran oksigen pada kadar minimum diperlukan sangat penting untuk operasi sensor yang berarti oksigen memegang peranan penting untuk mengurangi gas dan konsentrasinya dilakukan untuk mendeteksi bahan bakar yang mudah terbakar yang dimediasi oleh reaksi dengan oksigen yang teradsorpsi pada permukaan sensor (Clifford & Tuma, 1982b, 1982a). Perilaku tahanan steady state sensor gas MOS dengan suhu sangat dipengaruhi oleh konsentrasi

oksigen ambien dan berkurangnya tekanan oksigen akan menyebabkan penurunan daya tahan sensor (Figaro Engineering Inc., 2005).

Pertama, kami menyelidiki tanggapan masing-masing MOS pada frekuensi TM-SDP tertentu (seperti 0,25 Hz) dengan siklus tugas yang berbeda. Kami menemukan bahwa pada TM-SDP frekuensi 0,25 Hz, antara duty cycle 25%, 50%, dan 75%, duty cycle 75% memberikan respon yang paling berbeda terhadap Minyak Nilam. Hasil ini juga ditunjukkan oleh TM-SDP frekuensi 1 Hz dan 4 Hz (Gambar 5.7). Kedua, dengan menerapkan duty cycle 75%, kami menyelidiki frekuensi yang berbeda (0,25 Hz, 1 Hz, atau 4 Hz). Hasilnya menunjukkan bahwa frekuensi 0,25 Hz memberikan respon yang paling dibedakan (Gambar 5.8). Oleh karena itu ia mengungkapkan bahwa TM-SDP yang sesuai yang paling banyak membedakan respons terhadap Minyak Nilam adalah frekuensi 0,25 Hz; siklus tugas 75%.



Gambar 5.6. Respon sensor gas MOS terhadap aroma minyak nilam



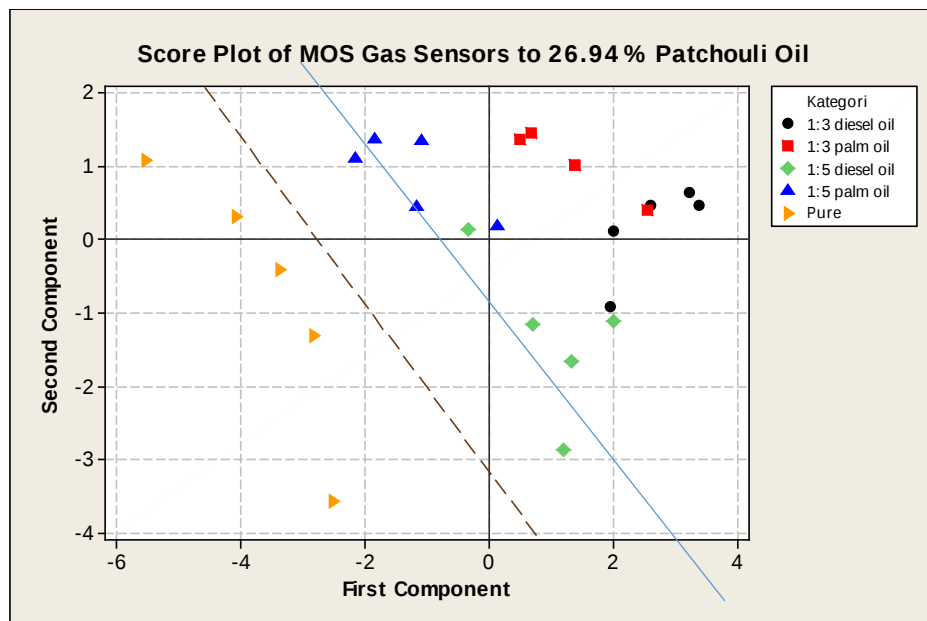
Gambar 5.7. Respon sensor gas MOS terhadap aroma minyak nilam modulasi 0.25 hz

Dari Gambar 5.7 dan 5.8, ini juga menunjukkan bahwa beberapa sensor gas MOS memiliki masing-masing respons lintas-sensitivitas. Hal ini dianggap sebagai keterbatasan sensor gas MOS yang berpotensi menyebabkan variasi suhu yang mengubah baseline pergeseran sinyal sensor. Dan yang paling signifikan, kami menemukan bahwa di bawah TM_SDP 0,25HH; 75% TGS2802 dan MQ5 adalah dua yang paling sensitif dan selektif untuk merespons dan sangat membedakan antara Minyak Cengkeh dan Minyak Nilam. Sementara FIS12A sangat kurang sensitif terhadap diskriminasi Minyak Nilam. Secara intrinsik, FIS12A dirancang untuk merasakan metana meskipun juga dapat merasakan gas-gas lain.

5.5 Pengujian selektifitas deret 9 sensor gas MOS untuk membedakan minyak nilam.

Dalam penelitian ini digunakan Principal Component Analysis (PCA) untuk mengevaluasi kinerja selektivitas dalam mengidentifikasi Minyak Cengkeh dan Minyak nilam pada setiap modulasi. Gambar 8 menunjukkan bahwa dengan menggunakan dua komponen utama pertama, sistem dapat membedakan dengan jelas. PCA umumnya digunakan sebagai bagian ekstraksi fitur untuk menguji kinerja membedakan (selektifitas) dan teknik klasifikasi linier yang kuat yang biasanya digunakan dalam korelasi dengan analisis cluster dan visualisasi perbedaan dalam persamaan atau perbedaan antara perlakuan. Dimensi besar dari variabel yang saling terkait dikurangi menjadi beberapa komponen utama yang penting. Dua atau tiga komponen berkorelasi

pertama memegang variasi yang paling signifikan hadir pada semua variabel dan banyak digunakan dalam berbagai aplikasi (Haddi et al., 2014).



Gambar 5.8. Plot PCA 9 sensor gas MOS dalam membedakan minyak nilam

BAB 6. KESIMPULAN

Pada laporan kemajuan ini, beberapa hasil penelitian yang dapat disimpulkan antara lain:

1. Telah dibangun sistem pengukuran volatil minyak atisiri dengan menggunakan deret Sembilan sensor gas MOS yang dioperasikan dalam mode dinamis menggunakan teknik Temperature Modulation-Specified Detection Point (TM-SDP). Deret sensor yang digunakan terdiri dari TGS-2620, TGS-2600, TGS-2602, TGS-823, TGS-822, TGS-826, FIS-12A, FIS-30SB, dan FIS-AQ1. Unit antarmuka dibangun berbasis PSoC-CY8C28445-24PVXI dan dengan program yang dibuat menggunakan Visual Studio.
2. Diperoleh modulasi TM-SDP yang cocok untuk diaplikasikan yang memberikan respon terbaik untuk membedakan minyak nilam dan minyak cengkeh, yaitu pada frekuensi 0,25 Hz duty cycle 75%.
3. Hasil PCA menunjukkan bahwa dengan memakai 9 sensor gas MOS dapat membedakan antara kategori minyak nilam, meski masih ada yang overlap dalam klasifikasi untuk minyak nilam sembarang konsentrasi.

DAFTAR PUSTAKA

- Barsan, N., Koziej, D., & Weimar, U. (2007). Metal oxide-based gas sensor research: How to? *Sensors and Actuators B: Chemical*, 121(1), 18–35. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.09.047>
- Basu, S., & Basu, P. K. (2009). *Nanocrystalline Metal Oxides for Methane Sensors : Role of Noble Metals*. 2009. <https://doi.org/10.1155/2009/861968>
- BSN. (2006). *Standar Nasional Indonesia 06-2385-2006: Minyak Nilam*.
- Clifford, P. K., & Tuma, D. T. (1982a). Characteristics of semiconductor gas sensors I. Steady state gas response. *Sensors and Actuators*, 3, 233–254. [https://doi.org/10.1016/0250-6874\(82\)80026-7](https://doi.org/10.1016/0250-6874(82)80026-7)
- Clifford, P. K., & Tuma, D. T. (1982b). Characteristics of semiconductor gas sensors II. transient response to temperature change. *Sensors and Actuators*, 3(0), 255–281. [https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/0250-6874\(82\)80027-9](https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/0250-6874(82)80027-9)
- Cui, S., Wang, J., Yang, L., Wu, J., & Wang, X. (2015). Qualitative and quantitative analysis on aroma characteristics of ginseng at different ages using E-nose and GC–MS combined with chemometrics. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 102, 64–77.
- Dinperindagkop. (2013). *Renstra 2013-2018 Dinperindagkop Banyumas*. http://static.banyumaskab.go.id/website/documents/dinperindagkop/RENSTRA_2013-2018_DINPERINDAGKOP.pdf
- Figaro Engineering Inc. (2005). *General Information For TGS Sensors: Technical Information on Usage of TGS Sensors for Toxic and Explosive Gas Leak Detectors*. [http://www.figarosensor.com/products/common\(1104\).pdf](http://www.figarosensor.com/products/common(1104).pdf)
- Gorji-chakespari, A., Nikbakht, A. M., Sefidkon, F., Ghasemi-varnamkhasti, M., & Valero, E. L. (2016). Classification of essential oil composition in *Rosa damascena* Mill. genotypes using an electronic nose. *Journal of Dermatological Science*. <https://doi.org/10.1016/j.jarmap.2016.07.004>
- Haddi, Z., Bougrini, M., Tahri, K., Braham, Y., Souiri, M., Bari, N. El, Maaref, A., Othmane, A., Jaffrezic-Renault, N., & Bouchikhi, B. (2014). A hybrid system based on an electronic nose coupled with an electronic tongue for the characterization of moroccan waters. *Sensors & Transducers*, 27(May), 190–197.
- Hapsari, A. (2018, April). Indonesia Pensuplai Utama Tiga Komoditi Minyak Atsiri. *Suara Merdeka News*.
- Hardyanti, I. S., Septyaningsih, D., Nurani, I., & Wibowo, A. P. (2016). Analisis Kadar Patchouli Alcohol menggunakan Gas Chromatography pada Pemurnian Minyak Nilam menggunakan Adsorben Zeolit. *Rekayasa Teknologi Industri Dan Informasi*.
- Huang, X., Meng, F., Pi, Z., Xu, W., & Liu, J. (2004). Gas sensing behavior of a single tin dioxide sensor under dynamic temperature modulation. *Sensors and Actuators, B: Chemical*,

- 99(2–3), 444–450. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2003.12.013>
- Jäger, W., & Höferl, M. (2016). Metabolism of Terpenoids in Animal Models and Humans. In K. H. C. Bas, er & G. Buchbauer (Eds.), *Handbook of Essential Oils: Science, Technology, and Applications* (p. 1116). CRC Press, Taylor & Francis Group.
- Kiani, S., Minaei, S., & Ghasemi-Varnamkhasti, M. (2016). Application of electronic nose systems for assessing quality of medicinal and aromatic plant products: A review. *Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants*, 3(1), 1–9. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.jarmap.2015.12.002>
- Kim, S., Kim, H., Lee, I. C., Cheong, K., & Lim, M. (2013). *The Quantitative Analysis of Aroma Gas with Gas Sensors*. 11(6), 1163–1169.
- Kolb, B., & Ettre, L. S. (2006). *Static ssss Headspace – Gas Chromatography: Theory and Practice Second Edition* (2nd ed.). John Wiley & Sons, Inc.
- Lawless, J. (2013). *The Encyclopedia of Essential Oils*. Conari Press.
- Lee, A. P., & Reedy, B. J. (1999). Temperature modulation in semiconductor gas sensing. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 60(1), 35–42. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(99\)00241-5](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(99)00241-5)
- Liu, J., Huang, X., & Meng, F. (2007). The Dynamic Measurements of SnO₂ Gas sensors and their Applications. In D. K. Aswal & S. K. Gupta (Eds.), *Science and Technology of Chemiresistor Gas Sensors* (pp. 177–214). Nova Science Publishers.
- Ma'mun. (2003). Identifikasi Pemalsuan Minyak Nilam di Rantai Tataniaga. *Buletin Penelitian Tanaman Rempah Dan Obat*, 4(2), 17–22.
- Marina, A. M., Man, Y. B. C., & Amin, I. (2010). Use of the SAW Sensor Electronic Nose for Detecting the Adulteration of Virgin Coconut Oil with RBD Palm Kernel Olein. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 87(3), 263–270.
- Mestri, S. (2016). *Adulteration of Essential Oils And Detection Techniques*.
- Mildner-Szkudlarz, S., & Jeleń, H. H. (2008). The potential of different techniques for volatile compounds analysis coupled with PCA for the detection of the adulteration of olive oil with hazelnut oil. *Food Chemistry*, 110(3), 751–761.
- Nakata, S., Hashimoto, T., & Okunishi, H. (2002). Evaluation of the responses of a semiconductor gas sensor to gaseous mixtures under the application of temperature modulation. *The Analyst*, 127(12), 1642–1648. <https://doi.org/10.1039/b208295k>
- Nakata, S., Okunishi, H., & Nakashima, Y. (2006). Distinction of gases with a semiconductor sensor under a cyclic temperature modulation with second-harmonic heating. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 119(2), 556–561. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.01.009>
- Nanto, H., & Stetter, J. R. (2003). Introduction to Chemosensors. In T. C. Pearce, S. S. Schiffman, H. T. Nagle, & J. W. Gardner (Eds.), *Handbook of Machine Olfaction* (pp. 79–104). WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Ortega, A., Marco, S., Perera, A., Šundić, T., Pardo, A., & Samitier, J. (2001). An intelligent detector based on temperature modulation of a gas sensor with a digital signal processor. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 78(1–3), 32–39. <https://doi.org/10.1016/S0925->

- Puzzovio, D. (2008). *Surface interaction mechanisms in metal-oxide semiconductors for alkane detection* [Università degli Studi di Ferrara]. http://eprints.unife.it/59/1/Tesi_Delia_Puzzovio.pdf
- Quaranta, F., Rella, R., Siciliano, P., Capone, S., Epifani, M., Vasanelli, L., Licciulli, A., & Zocco, A. (1999). Novel gas sensor based on SnO₂ / Os thin film for the detection of methane at low temperature A novel gas sensor based on SnO₂ / Os thin film for the detection of methane at low temperature. *Sensors and Actuators B*, 58(May 2016), 350–355. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(99\)00095-7](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(99)00095-7)
- Riyadi, E. (2012). *Profil Senyawa Volatil pada Berbagai Jenis Minyak Atsiri asal Indonesia*. Institut Pertanian Bogor.
- Rusli, M. S. (2015). *Potensi Minyak Atsiri Indonesia*. http://kms.ipb.ac.id/4385/1/09-02-2015__Potensi_Minyak_Atsiri_Indonesia.pdf
- Schiffman, S. S., & Pearce, T. C. (2003). Introduction to Olfaction: Perception, Anatomy, Physiology, and Molecular Biology. In T. C. Pearce, S. S. Schiffman, H. T. Nagle, & J. W. Gardner (Eds.), *Handbook of Machine Olfaction* (pp. 133–160). WILEY-VCH Verlag GmbH Co. KGaA.
- Schmidt, E. (2016). Production of Essential Oils. In K. H. C. Bas,er & G. Buchbauer (Eds.), *Handbook of Essential Oils: Science, Technology, and Applications* (p. 1116). CRC Press, Taylor & Francis Group.
- Schmidt, E., & Wanner, J. (2016). Adulteration of Essential Oils. In K. H. C. Bas,er & G. Buchbauer (Eds.), *Handbook of Essential Oils: Science, Technology, and Applications* (p. 1116). CRC Press Taylor & Francis Group.
- Sell, C. (2016). Chemistry of Essential Oils. In K. H. C. Bas,er & G. Buchbauer (Eds.), *Handbook of Essential Oils: Science, Technology, and Applications* (p. 2116). CRC Press Taylor & Francis Group.
- Silviana, & Purbasari, A. (2006). Studi Awal Deterpenisasi Minyak Nilam dengan Teknologi Redistilasi Vakum. *Reaktor*, 10(2), 71–74.
- Sudarmaji, A., & Ediati, R. (2010). Identifikasi Kematangan Buah Tropika Berbasis Sistem Penciuman Elektronik. *Seminar Nasional Perhimpunan Teknik Pertanian*.
- Sudarmaji, A., & Kitagawa, A. (2015). Sensors & Transducers Temperature Modulation with Specified Detection Point on Metal Oxide Semiconductor Gas Sensors for E-Nose Application. *Sensors & Transducers*, 186(3), 93–103.
- Sudarmaji, A., & Kitagawa, A. (2016). Application of Temperature Modulation-SDP on MOS Gas Sensors: Capturing Soil Gaseous Profile for Discrimination of Soil under Different Nutrient Addition. *Journal of Sensors*, 2016, 1–11. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1155/2016/1035902>
- Sudarmaji, A., Margiwiyatno, A., Ediati, R., & Mustofa, A. (2018). Vapor Measurement System of Essential Oil Based on MOS Gas Sensors Driven with Advanced Temperature Modulation Technique. *IOP Conf Series: Earth and Environmental Science*, 147, 10. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/147/1/012046>

- Sun, Y., Huang, X., Meng, F., & Liu, J. (2004). Study of Influencing Factors of Dynamic Measurements Based on SnO₂ Gas Sensor. *Sensors*, 4, 95–104. <https://doi.org/10.3390/s40670095>
- Tribowo, T. I. (2019, March). Harga Minyak Nilam Tembus Rp 600.000/Kg. *Suara Merdeka News*.
- Wang, C., Yin, L., Zhang, L., Xiang, D., & Gao, R. (2010). Metal Oxide Gas Sensors: Sensitivity and Influencing Factors. *Sensors*, 10(3), 2088–2106. <https://doi.org/10.3390/s100302088>
- Yamazoe, N., Sakai, G., & Shimanoe, K. (2003). Oxide semiconductor gas sensors. *Catalysis Surveys from Asia*, 7(1), 63–75. <https://doi.org/10.1023/A:1023436725457>

LAMPIRAN

LAMPIRAN A. Bukti Pendaftaran “The 3rd International Conference on Food Science and Engineering (ICFE) 2020”



No. UNS/ICFSE/2020/LOA/064

Surakarta, July, 25th 2020

Letter of Acceptance

Abstract No. : 064
Paper Title : Measurement of Patchouli Oil Vapor using Array of MOS Gas Sensors in Various Adulteration Substances and Concentrations
Authors : Arief Sudarmaji, Agus Margiwiyatno, Susanto Budi Sulistyo, Saparso
Corresponding Author : Arief Sudarmaji
Affiliation : Department of Agricultural Engineering, Agriculture Faculty, Jenderal Soedirman University, Dr. Soeparno, Karangwangkal, Purwokerto, Indonesia.

Dear Authors,

We are pleased to inform you that the abstract you kindly submitted to the **3rd International Conference on Food Science and Engineering (ICFSE) 2020** with the theme ‘*Strengthening Collaborative Frameworks for Innovations in Food Science and Engineering: Contributions to Sustainable Development Goals*’ has now been accepted for **oral presentation** in the conference. Please submit your full paper before September, 3rd 2020. The format of full paper can be viewed at <https://bit.ly/icfse-PaperTemplates>. Payment must be made prior to the conference date and proof of payment should be sent to <https://bit.ly/icfse-PaymentProof>.

Your interest in ICFSE 2020 is highly appreciated and we are looking forward to seeing you at the conference.

With the best regards,

M. Zukhrufuz Zaman, Ph.D.
Chairman – Organizing Committee of ICFSE 2020
Department of Food Science and Technology
Faculty of Agriculture, Universitas Sebelas Maret
Jl. Ir. Sutami 36A Surakarta Indonesia 57126

Measurement of Patchouli Oil Vapor using Array of MOS Gas Sensors in Various Adulteration Substances and Concentrations

Arief Sudarmaji^{1,*}, Agus Margiwiyatno¹, Susanto Budi Sulistyo¹, Saparso²

¹Department of Agricultural Engineering, Agriculture Faculty, Jenderal Soedirman University, Dr. Soeparno, Karangwangkal, Purwokerto, Indonesia.

²Department of Agrotechnology, Agriculture Faculty, Jenderal Soedirman University, Dr. Soeparno, Karangwangkal, Purwokerto, Indonesia.

*arief.sudarmaji@unsoed.ac.id

Abstract

Patchouli oil is one of two potential essential oils as an export commodity in Indonesia, which has a high economical value. Yet, the quality of Patchouli oil produced by many MSMEs has not been met the requirement. And, the high demand of Patchouli oil led the fraud of adulteration. MSMEs intentionally mixed Patchouli oil with cheaper oils such as vegetable oil, diesel oil, or kerosene. This paper presents the vapor measurement of Patchouli oil by using an array of MOS gas sensors which may apply to indicate the presence of adulteration substance in Patchouli oil. Nine MOS gas sensors were tested, i.e. TGS-2600, TGS-2602, TGS-2620, MQ-5, MQ-135, MQ-138, FIS-AQ1, FIS-SB30, and FIS-12A. All MOS are operated in dynamic mode by applying the temperature modulation technique. We built an acquisition unit based on the PSoC device to acquire the MOS outputs to a computer. We tested two adulteration substances (vegetable oil and diesel oil), and two compositions (1:3 and 1:5). Individual response of MOS gas sensors were examined to know their characteristics. The Principle Component Analysis (PCA) method was used to show the classification performance to distinguish the adulteration types in Patchouli oil. We found that there was no MOS that able to distinguish the adulteration individually, and there were many overlapping responses to adulteration substances and compositions. The TGS2802 was the most sensitive and selective to response the Patchouli oil. The PCA results show that use of nine MOS gas sensors might distinguish the adulteration substances of about 83%.

Keywords: Patchouli oil, adulteration, MOS gas sensor, essential oil, PCA.

LAMPIRAN B. Bukti Pendaftaran “Seminar Nasional Pengembangan Sumber Daya Perdesaan dan Kearifan Lokal Berkelanjutan X”



KEMENTERIAN PENDIDIKAN DAN KEBUDAYAAN
UNIVERSITAS JENDERAL SOEDIRMAN
LEMBAGA PENELITIAN DAN PENGABDIAN KEPADA MASYARAKAT
Kampus Grendeng II Jl. Dr. Suparno Grendeng Purwokerto 53122 Telp/Fax (0281) 625739
Website: lppm.unsoed.ac.id dan email: lppm_unsoed@yahoo.co.id

Yth Arief Sudarnaji, S.T., M.T., Ph.D

Terima kasih atas keikutsertaan Bapak/Ibu dengan judul makalah

PENGUKURAN AROMA MINYAK NILAM MENGGUNAKAN DERET SENSOR GAS METAL OXIDE
SEMICONDUCTOR

pada acara Seminar Nasional dan *Call Papers* Pengembangan Sumber Daya Perdesaan dan Kearifan Lokal Berkelanjutan X dengan topik “**Membangun Kolaborasi Strategis antara Perguruan Tinggi, Pemerintah, Bisnis, dan Masyarakat Menuju Kampus Merdeka dalam Era Revolusi 4.0**”. Kegiatan seminar ini akan dilaksanakan pada

Hari/Tanggal : Selasa-Rabu, 6-7 Oktober 2020

Waktu : 07.30 s.d Selesai

Media : Zoom Meeting (Link akan disampaikan sehari sebelum acara)

Batas akhir pengumpulan *full paper* Hari Rabu, 14 Oktober 2020 Pukul 23.59 dengan link <http://bit.ly/ArtikelSemNasl-PPM-Unsoed> . Untuk memperoleh informasi lebih lanjut terkait seminar nasional dapat bergabung pada link telegram berikut : <https://t.me/oinchat/M-1fGBRaoIRoid3aGczHRA> .

Atas perhatian dan kerjasamanya kami sampaikan terima kasih

Mengetahui
Ketua LPPM UNSOED



Prof. Dr. Rifda Naufalin, SP, M.Si
NIP. 19701121 199512 1 001

Ketua Panitia
Seminar Nasional LPPM UNSOED



Dadan Hermawan, S.Si, M.Si, Ph.D
NIP. 19750221 200003 1 001

Narahubung :

Bagian Acara Dr. Sofa Marwah, M.Si (082137735946)

Bagian Pendaftaran Sri Maryani, M.Si., Ph.D (08562114471)

Bagian Publikasi Dr. Norman Arie Prayogo, S.Pi., M.Si

“(Tema: 4 (Teknik dan energi baru dan terbarukan))”

PENGUKURAN AROMA MINYAK NILAM MENGGUNAKAN DERET SENSOR GAS METAL OXIDE SEMICONDUCTOR

Oleh

Arief Sudarmaji¹, Susanto Budi Sulisty², Agus Margiwiyatno³

**^{1,2,3}Program Studi Teknik Pertanian, Fakultas Pertanian, Universitas Jenderal Soedirman
arief.sudarmaji@unsoed.ac.id**

ABSTRAK

Secara akurat pengukuran minyak nilam untuk menentukan kualitas atau kandungan komponennya dapat dilakukan menggunakan metode *Gas Chromatography and Mass Spektrometry* (GC-MS). Namun metode ini tidak dapat dilakukan oleh UKM ataupun pengepul karena sangat mahal dan memerlukan skill yang memadai. Makalah ini menyajikan suatu alat pengukuran aroma minyak nilam menggunakan deret sensor Gas *Metal Oxide Semiconductor* (MOS) Diujikan Sembilan seri MOS yang secara intrinsik untuk merespon beragam gas volatil dan organik. Luaran MOS dibaca dan disimpan dalam komputer melalui piranti antarmuka berbasis PSoC. MOS diujikan pada dua perlakuan: mode statis (tanpa modulasi temperatur) dan mode dinamis (dengan modulasi temperatur) pada frekuensi 0.25 Hz. Respon sensitifitas masing-masing MOS ditentukan terhadap dua konsentrasi minyak nilam menggunakan metode grafik boxplot dan *Principal Component Analysis* (PCA). Hasil menunjukkan ke Sembilan sensor penelitian memberikan respon yang berbeda-beda terhadap pengukuran jenis minyak nilam. Namun, didapati pula tiap MOS terjadi overlap antar kategori minyak nilam yang berbeda. Diperoleh juga bahwa modulasi 0.25 Hz memberikan respon terbaik untuk membedakan jenis minyak nilam.

Kata kunci: Minyak nilam, sensor gas MOS, sensitivitas, PCA, boxplot

ABSTRACT

Accurately measuring patchouli oil to determine the quality or content of its components can be performed using the Gas Chromatography and Mass Spectrometry (GC-MS) method. However, this method cannot be carried out by SMEs or collectors because it is very expensive and requires adequate skills. This paper presents a measurement of patchouli oil aroma using a series of Gas Metal Oxide Semiconductor (MOS) sensors. Nine MOS series are tested which intrinsically to respond to a variety of volatile and organic gases. The MOS output is acquired and stored on the computer via a PSoC-based interface. MOS was tested in two treatments: static mode (without temperature modulation) and dynamic mode (with temperature modulation) at a frequency of 0.25 Hz. The sensitivity response of each MOS was determined against two patchouli oil concentrations using the boxplot chart method and Principal Component Analysis (PCA). The results showed that the nine research sensors gave different responses to the measurement of patchouli oil. However, it was also found that each MOS there was an overlap between different patchouli oil categories. It also found that 0.25 Hz modulation led the best response to differentiate patchouli oil types.

Key words: Patchouli oil, MOS gas sensor, sensitivity, PCA, boxplot

LAMPIRAN C. Artikel pada Jurnal Internasional: International Journal of Psychosocial Rehabilitation (published) dan Food Research (Submitted)

IDENTIFICATION OF EUGENOL IN CLOVE OIL BASED ON ARRAY MOS GAS SENSOR USING PRINCIPLE COMPONENT ANALYSIS AND SUPPORT VECTOR MACHINE METHODS

^{1*}Agus Margiwyatno,² Arief Sudarmaji

ABSTRACT--Recently the identification of Eugenol is mostly and accurately measured by means of MS-GC technique. However, it is difficult to be done by farmers or Small and Medium Enterprises (SMEs). One potential parameter of aromatic substance, particularly clove oil, to be measured is its vapor (gases and volatiles). This paper presents a non-destructive measurement of clove oil in various percentages based on Volatile Measurement System (VMS) using array of gas sensors. We build the VMS that consists of array of gas sensors in a sensor chamber, gas transport unit, acquisition unit, and data recognition units. We utilized 9 Metal Oxide Semiconductor (MOS) gas sensors run in dynamic mode using advanced Temperature Modulation (TM) method. We tested nine frequencies of Temperature Modulation to measure clove oil with three levels, i.e. 66.61%, 70%, and 88.24%. Principle Component Analysis (PCA) and Support Vector Machine (SVM) were used to obtain the best frequency which driven the MOS gas sensors in distinction the three clove oils. We found that the optimal frequency of TM was at frequency 4 Hz 75% with error validation accuracy is 13.56% using PCA and SVM technique.

Keywords—identification, eugenol clove array, principle ,component vecto machine methods

I. INTRODUCTION

Essential oils are aromatic substances resulted from parts of plant. It is also called volatile oil and etheric oil since it is easily evaporate at room temperature (Gunawan and Mulyani, 2004). Clove oils, which produced from buds, leaves, roots, and stems, is one of export product and high price essential oils. The portion of Eugenol depends on the main part of plants. The leaf results about 74.3% of eugenol while from the bud, it results 49.7% of eugenol (Bhuiyan *et al.*, 2010). Currently the clove oil quality of products produced by farmers is around 70%. Clove oil with Eugenol levels of less than 70% is priced of Rp. 120,000.00 per kg (Widayat *et al.*, 2014). Most SMEs are difficult to know the quality of their products. Reliable and low cost instrument for indicating the clove oil quality for is really needed by the SME.

¹ Agricultural Engineering Study Program, Jenderal Soedirman University, Indonesia, agmargi@yahoo.co.id.

² Agricultural Engineering Study Program, Jenderal Soedirman University, Indonesia.

Recently Gas chromatography-Mass spectrometry (MS-GC) technique could accurately measure essential oil, like Eugenol. It is considered efficient and precise method for measuring all components. Identification of essential oil components is made using capillary GC with mass detector. Data resulted from the measurement can be used for determining oil purity by comparing to a reference profile of the oil (Dhole et al., 2012; Zellner et al., 2016). However, GC-MS has disadvantages as follows: high cost, time-consuming, and need large size (Lee and Lee, 2001).

One potential parameter of aromatic substance, particularly clove oil is its vapor (gases and volatiles) which can be measured using gas sensor. Recently the most used with versatile applications of gas sensor is Metal Oxide Semiconductor (MOS) (Aleixandre and Gerboles, 2012; Wilson and Baietto, 2009; Berna, 2010). Sudarmaji et al. (2017) has successfully used nine MOS gas sensors to detect two essential oils, i.e. patchouli oil and clove oil. This paper presents a non-destructive measurement of clove oil in various percentages based on Volatile Measurement System (VMS) using array of gas sensors to distinct percentage of Eugenol in clove oils. The VMS consists of array of MOS gas sensors, gas transport unit, acquisition unit, and data recognition units.

II. METHODS

1.1. Sample of clove oils

We tested three level of clove oils. The samples originated from SMEs in Banyumas regency. Then, the eugenol level of clove oils were determined using GC-MS. We chose 3 levels of eugenol, i.e. 66.61%, 70%, dan 88.24% to represent the low, medium, and high level of Eugenol.

1.2. Diagram of system

Measurement of clove oils using static headspace and static measurement can be seen in Figure 1 (Sudarmaji et al. (2017). SH (Sample Headspace) of essential oil was 15 ml glass with rubber cap. Vapor was manually delivered to sensor chamber using a 1 ml syringe. Dry air (filtered by silica gel) is constantly pumped to the chamber and it is used as reference.

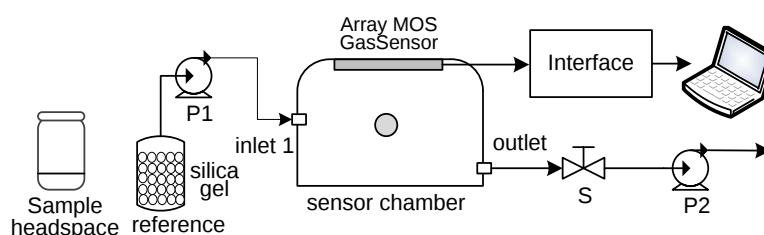


Figure 1: Static measurement for capturing essential oil vapor profile.

1.2.1. Kind of MOS gas sensors

MOS Gas sensors can be seen in Table 1. Gas sensors were run in dynamic mode using TM-SDP (Temperature Modulation-Specified Detection Point) technique is shown in Figure 2. The sensors were placed in a chamber (11x9x7 mm) made from 5 mm transparent acrylic sheet. We also measure the temperature and oxygen level inside the sensor chamber using sensors of LM53 and KE-25 respectively.

The kinetic of MOS gas sensor was altered by temperature modulation due to changes in temperature of device during operation. Operating modulation voltage of the sensor changes periodically in rectangular waveform (Huang *et al.*, 2004).

In principle, the TM-SDP is similar to general temperature modulation whereas it modulates temperature of heater unit and sensing unit at the same phase with temperature modulation on the heater unit. Output of the sensor is set at a middle of sensing unit modulation (Sudarmaji and Kitagawa, 2015). Figure 1(c) shows the signal of TM-SDP.

Table 1: Gas and environment sensor for capturing essential oils profile.

No	Type	Main Target	Sensing Range
1.	TGS2602	Odorous gases (Ammonia, Ethanol)	1-100 ppm
2.	TGS 2620	Solvent (organic) vapors	50 – 5,000 ppm
3.	TGS 2600	Air Contaminants (H ₂ , CO)	1-30 ppm
4.	MQ5	Natural gas, Coal gas	200-10,000 ppm
5.	MQ135	Air Quality Control	10-200 ppm
6.	MQ138	Wide volatile compound	200-10,000 ppm
7.	FIS12A	Methane	300-7,000 ppm
8.	FIS30SB	Alcohol	1-100 ppm
9.	FISAQ1	Volatile organic compound	10-10,000 ppm

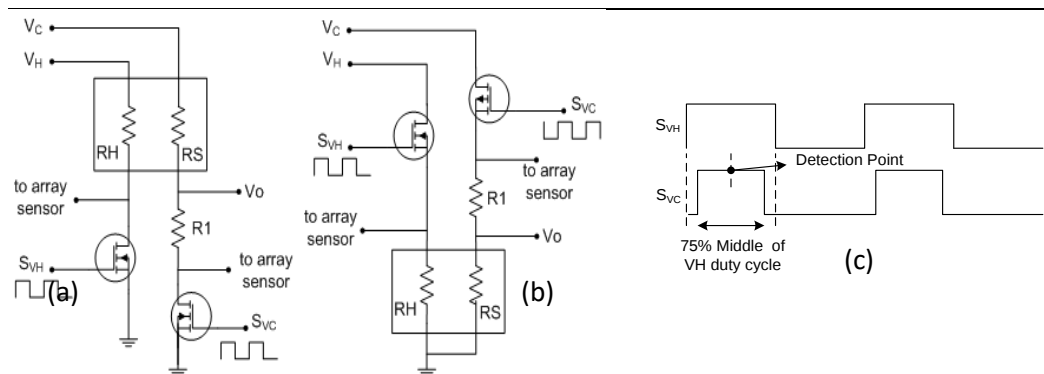


Figure 2: Sensor Circuit : (a) TGSs, MQs and (b) FISs (c) TM-SDP signal.

1.2.2. Acquisition unit

As center of interface unit, a PSoC CY8C28445-24PVXI was used for generating the TM-SDP signal for MOS gas sensors. The output of all sensors was collected by a computer by means of Radio Frequency using XBee serial communication (IEEE 802.15.4). A PSoC Designer 5.4 was employed to build program for the PSoC CY8C28445-24PVXI. Visual BasicNet 2012 was used to develop interface for data acquisition in Personal Computer.

1.3. Steps of Measurement.

There were 3 phases for measuring clove oils vapor: (1) reference capturing (R_O), (2) vapor capturing (R_V), and (3) purging. The R_O and purging phase were in the same value when there is no measurement of clove oil. The gas was forced to flow through a silica gel container by adjusting switch (S), pump-1 (P1), pump-2 (P2). The R_V was operated by injecting the vapor into sensor chamber and the switch (S), pump 1 (P1), pump 2 (P2) were turn off (see Figure 2).

In preparing sample, essential oil solution of 1 ml was injected onto the SH vial. Essential oils vapor (3 ml) in SH vial was also injected into sensor chamber. One cycle measurement of essential oil sample (**Figure 3**) involved acquiring R_O in a minute and then followed by acquiring R_V in a minute. Afterwards, the sensor chamber was purged in 10 minutes and then it backs to idle phase. 5 replications were made in every measurement.

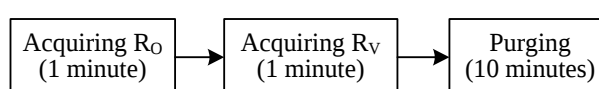


Figure 3: One cycle measurement.

Response of the sensors were presented by sensitivity ratio (equation 1). R_O is MOS resistance when measuring dry air and R_V is MOS resistance of the essential oil vapor. Higher sensitivity ratio value indicates higher ability of the sensor in detecting volatile compounds (Wang et al., 2010).

$$S = \frac{R_O}{R_V} \quad (1)$$

1.4. Analysis.

Three level of clove oil was treated in vapor measurement system with various modulation of TM-SDP. The treatments were (1) without modulation, (2) Frequency (F) modulation ($F_1=0.25$ Hz, $F_2=1$ Hz, and $F_3=4$ Hz), and (3) Duty-cycle (D) modulation ($D_1=25\%$, $D_2=50\%$, and $D_3=75\%$). Thus there were ten TM-SDPs tested, namely no TM-SDP, 0.25hz;25%, 0.25hz;50%, 0.25hz;75%, 1hz;25%, 1hz;50%, 1hz;75%, 4hz;25%, 4hz;50%, and 4hz;75%.

Clove oil levels were classified by means of Principle Component Analysis (PCA) and Support vector methods (SVM) machine. The PCA was used as pre-processing tool and the SVM machine was used as classifying tool. These were to obtain the optimum TM-SDP as means to identify eugenol content in clove oil. We used Matrix Laboratory (MATLAB) software to analysis the response and classification.

III. RESULT AND DISCUSSION

1.5. Measurement system of Clove oil.

Measurement system is presented in Figure 4. Table 2 shows configuration of PSoC CY8C28445-24PVXI. The wireless serial communication XBee (IEEE 802.15.4) was set to a direct transmission (point to point) using XCTU software. (Digi, 2008). The XBee was configured at 19200 bps, 8 bit of data, no parity, 1 stop bit and none flow control. The PSoC has analog and digital blocks (such as amplifier, filter, comparator, ADC, Timer, Serial Communication) which can be set/programmed as desired (Cypress, 2010).

A software developed by Visual Basic.Net 2012 was used to process. Signal and output of sensors can be seen in Figure. 4(b). Data storing and processing was done by using Microsoft Excel.

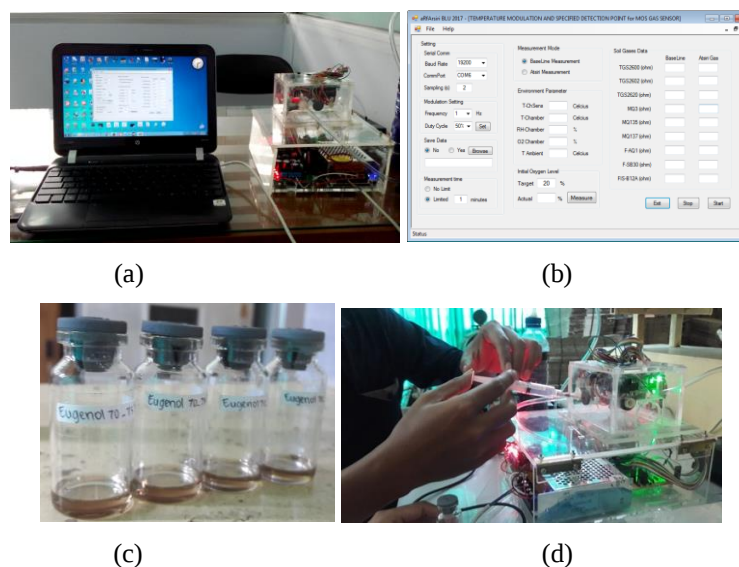


Figure 4: (a) Hardware of vapor measurement, (b) acquisition program interface, (c) SH vial of clove oils, and (d) vapor injection process.

Table 2: PSoC CY8C28445-24PVXI configuration for interface unit

Part	Important Configured Features
Global Resource	Sysclock=5V;24MHz, V_{c1} = 2MHz, V_{c2} =153,846kHz, V_{c3} = 10kHz, Ref Mux= $\pm V_{dd}/2$, Analog SC On/Ref High.
ADC	Clock= V_{c1} , 14 bits, Unsigned data format, normal clock phase.
Incremental	
Dual ADC	Clock= V_{c1} , 13 bits, Unsigned data format, normal clock phase.
Timer8	Clock= V_{c3} , Capture=High, Terminal count and compare out= none, Period=9, Interrupt type=Terminal count Invert capture=normal.
PGA	2 PGAs connected to Dual ADC and 1 PGA to ADC Inc, Ref= V_{ss}
UART	Clock= V_{c2} → 19200 kbps, 8 bit, no parity, 1 stop bit and none flow control
GPIO	- 14 pins connected to Analog Mux Input, drive as High Z analog. - 4 pins as Digital Output (StdCPU), drive Strong.

1.6. Individual response on MOS gas sensor.

Investigation was made to each MOS gas sensor response at various Temperature Modulation-SDP. For each Clove oil level, the measurements were acquired 30 data and repeated 5 times. Thus, we got 150 data/sample of Clove oil. For individual response of MOS gas sensor we used box plot analysis to show the ability of MOS to

sense and distinguish the three clove oils. In Figure 5, MOS gas sensors response was depicted. It was found that the sensors can sense clove oils and it also indicated to have better sensitivity when measuring three of clove oils.

However, it also clearly seen that almost all MOS gas sensor has high overlap response of three Eugenol levels. So that there is no single MOS gas sensor used (i.e. general gases and volatiles sensor) that able to distinguish the three levels of Eugenol in clove oil. The sensors tended to drift (Hierlemann and Gutierrez-Osuna, 2008) and to have poor selectivity (cross-sensitivity) to other gases (Bermak et al., 2005; Carlo and Falasconi, 2012). MOS sensor could be selective to a certain gas but its cross-sensitivity to other gases was not negligible (Wilson and Baietto, 2009). Most of MOS sensors performance is known sensitive to the temperature of operation (Chengxiang Wang *et al.*, 2010).

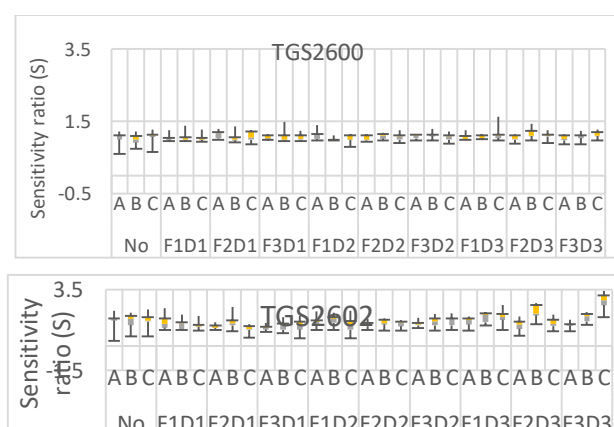


Figure 5: Individual MOS gas sensor responses (S) to vapor of clove oil under no modulation and Temperature Modulation-SDP (F1=0.25hz ; F2=1hz ; F3=4hz and D1=25% ; D2=50% ; D3=75%) where:
A=66.61%, B=70%, C=88.24% of Eugenol.

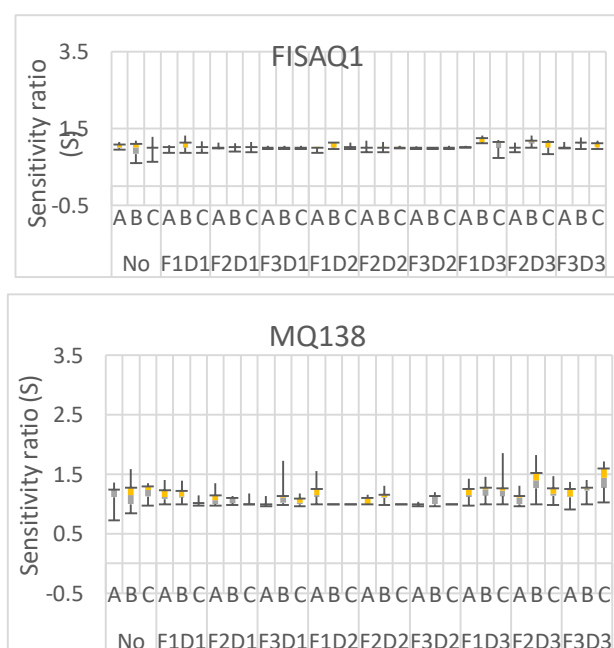


Figure 5: (Cont.)

We found strong indication that the the most sensitive and selective to sense the clove oils was TGS2602, followed by MQ138, MQ5, and TGS2620, MQ5. In contrary, FIS12A was found less sensitive in discriminating clove oil. the FIS12A were especially used to sense the methane, even though it could also be used to sense other gases. The Average of MOS gas sensors on all Temperature Modulation to sense the three Eugenol is shown in Figure 6.

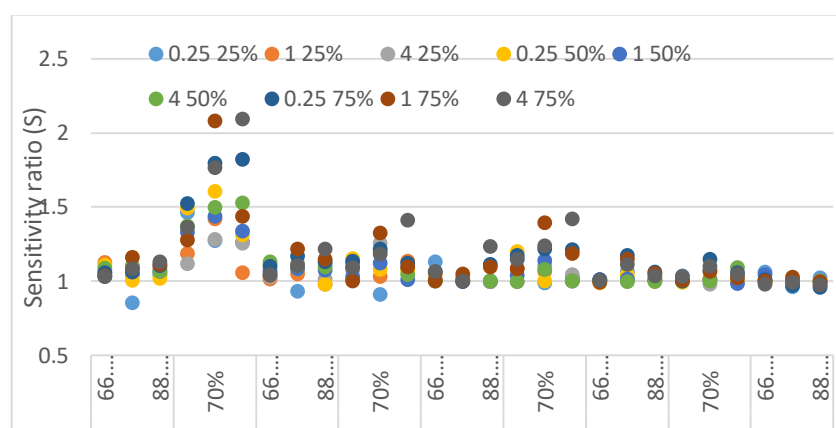


Figure 6: Average response of MOS gas sensors on all Temperature Modulation.

Presence of 21% ambient oxygen was minimal requirement for the gas sensors (such as TGSs) to work properly (Figaro Engineering Inc., 2005). Steady-state resistance behavior of the MOS gas sensor is greatly influenced by concentration of ambient oxygen. Reduced oxygen pressure will lead to decrement of the sensor resistance (Figaro Engineering Inc., 2005; Clifford and Tuma, 1982).

1.7. Classification of Eugenol using SVM and PCA+SVM

We applied SVM method as classification tool. And we compared between SVM and PCA+SVM methods. PCA acts as pre-processing tools. The PCA and SVM were analyzed using Matlab Software. Table 3 and Figure 7 shows the performance of identification of Eugenol that indicated by cross validation error. We found that the most optimum identification is by Temperature Modulation 4hz 75%. The cross-validation classification error was 13.56%.

It can be seen in Table 3 that the PCA improves the SVM classification in distinguishing Eugenol levels in Clove oil. The PCA can be used to reduce a large dimension of projection into a few important Principal Components (PCs) for projecting a dataset (using eigenvectors and eigenvalues) in a new coordinate system. Afterwards, covariance matrix of the dataset was calculate to reduce redundancy and maximizing variance (Hines *et al.*, 2003; Patel, 2014). The uncorrelated PCs showed significant variation (over 90%) in all variables (Hines *et al.*, 2003).

Table 3: Comparison of Classification Error between SWM and PCA+SVM to discriminate Eugenol of Clove oils.

Identificaton Method	Temperature Modulation	PCA PC 1	PCA PC 2	Cross Validation Classification Error
-------------------------	---------------------------	-------------	-------------	--

SVM	No Modulation	-	-	63.18%
SVM	0,25 Hz 25%	-	-	61.69%
SVM	1 Hz 25%	-	-	57.21%
SVM	4 Hz 25%	-	-	58.21%
SVM	0,25 Hz 50%	-	-	56.72%
SVM	1 Hz 50%	-	-	66.83%
SVM	4 Hz 50%	-	-	58.21%
SVM	0,25 Hz 75%	-	-	49.75%
SVM	1 Hz 75%	-	-	53.73%
SVM	4 Hz 75%	-	-	48.26%
PCA+SVM	NO	40,12%	24,89%	50.67%
PCA+SVM	0,25 Hz 25%	65,73%	14,09%	46.89%
PCA+SVM	1 Hz 25%	28,27%	17,50%	44.67%
PCA+SVM	4 Hz 25%	28,61%	14,79%	31.33%
PCA+SVM	0,25 Hz 50%	39,16%	18,09%	31.33%
PCA+SVM	1 Hz 50%	26,28%	17,35%	20.44%
PCA+SVM	4 Hz 50%	27,91%	16,20%	25.22%
PCA+SVM	0,25 Hz 75%	52,76%	17,75%	24.22%
PCA+SVM	1 Hz 75%	38,03%	23,96%	27.56%
PCA+SVM	4 Hz 75%	51,06%	17,10%	13.56%

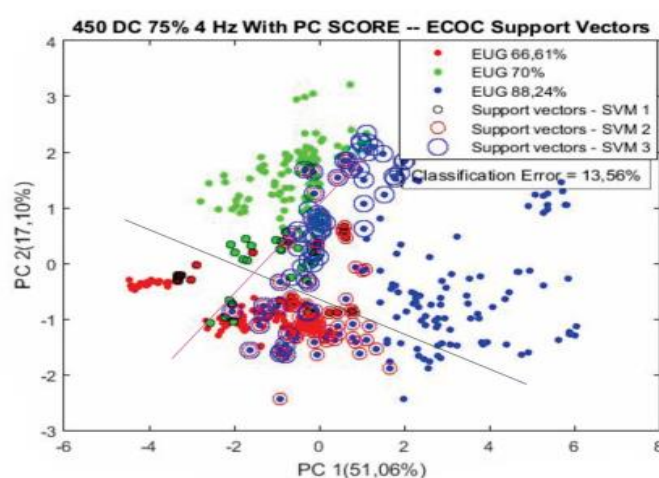


Figure 7: Identification performance of PCA+SVM method in discriminating 3 Eugenol levels by Temperature Modulation 4Hz 75% of MOS gas sensor.

IV. CONCLUSION

MOS gas sensors showed good performance for measuring of clove oils. For this purpose, the dynamic mode using TM-SDP technique was successfully used to measure 3 Eugenol levels of Clove oil. It was strongly indicated that the TGS2602, MQ5, MQ138, and TGS2620 has good sensitivity to determine Clove Oil. By using PCA+SVM tools, The most optimum identification was produced by using Temperature Modulation 4hz 75%.

The cross-validation classification error was 13.56% by operating the MOS gas sensors at Temperature Modulation 4 Hz 75% in dynamic mode.

V. ACKNOWLEDGEMENTS

Great thank is addressed to Jenderal Soedirman University and DIKTI for providing fund through Riset Unggulan 2018 scheme for this research.

REFERENCES

1. Aleixandre, M., and Gerboles, M. (2012). Review of small commercial sensors for indicative monitoring of ambient gas. *Chemical Engineering Transactions*, 30(SEPTEMBER 2012), 169–174. <https://doi.org/10.3303/CET1230029>
2. Bermak, A., Belhouari, S. B., Shi, M., and Martinez, D. (2005). Pattern Recognition Techniques for Odor Discrimination in Gas Sensor Array. *The Encyclopedia of Sensors*, X, 1–17.
3. Berna, A. (2010). Metal Oxide Sensors for Electronic Noses and Their Application to Food Analysis. *Sensors*, 10(4), 3882–3910. <https://doi.org/10.3390/s100403882>
4. Bhuiyan, N. I., Begum, J., Nandi, N. C., and Akter, F. (2010). Constituents of the essential oil from leaves and buds of clove (*Syzygium caryophyllatum* (L.) Alston). *African Journal of Plant Science*, 4(November), 451–454.
5. Carlo, S. Di, and Falasconi, M. (2012). Drift Correction Methods for Gas Chemical Sensors in Artificial Olfaction Systems: Techniques and Challenges. *Advances in Chemical Sensors*, 305–326. <https://doi.org/10.5772/33411>
6. Clifford, P. K., and Tuma, D. T. (1982). Characteristics of semiconductor gas sensors I. Steady state gas response. *Sensors and Actuators*, 3, 233–254. [https://doi.org/10.1016/0250-6874\(82\)80026-7](https://doi.org/10.1016/0250-6874(82)80026-7)
7. Cypress. (2010). *Programmable System-on-Chip (PSoC): CY8C28243/ CY8C28403/ CY8C28413/ CY8C28433/ CY8C28445/ CY8C28452/ CY8C28513/ CY8C28533/ CY8C28545/ CY8C28623/ CY8C28643/ CY8C28645* (001-48111 Rev. *H). San Jose, CA. Retrieved from <http://www.cypress.com/?docID=50827>
8. Dhole, V. R., Sitharaman, B., and Kaur, I. (2012). *Characterization and Identification of Essential Oil Components by GC-MS*. Maharashtra, India.
9. Digi. (2008). *X-CTU Configuration and Test Utility Software: User's Guide*.
10. Figaro Engineering Inc. (2005). *General Information For TGS Sensors: Technical Information on Usage of TGS Sensors for Toxic and Explosive Gas Leak Detectors*. Retrieved from [http://www.figarosensor.com/products/common\(1104\).pdf](http://www.figarosensor.com/products/common(1104).pdf)
11. Gunawan, D., and Mulyani, S. (2004). *Ilmu Obat Alam (Farmakognosi)* (Jilid 1). Jakarta, Indonesia: Penebar Swadaya.
12. Hierlemann, A., and Gutierrez-Osuna, R. (2008). Higher-order chemical sensing. *Chemical Reviews*, 108(2), 563–613. <https://doi.org/10.1021/cr068116m>
13. Hines, E. L., Boilot, P., Gardner, J. W., and Gongora, M. A. (2003). Pattern Analysis for Electronic Noses. In T. C. Pearce, S. S. Schiffman, H. T. Nagle, & J. W. Gardner (Eds.), *Handbook of Machine Olfaction* (pp. 133–160). Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

14. Huang, X., Meng, F., Pi, Z., Xu, W., and Liu, J. (2004). Gas sensing behavior of a single tin dioxide sensor under dynamic temperature modulation. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 99(2–3), 444–450. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2003.12.013>
15. Lee, D., and Lee, D. (2001). Environmental Gas Sensors. *IEEE Sensors Journal*, 1(3), 214–224.
16. Patel, H. K. (2014). *The Electronic Nose: Artificial Olfaction Technology*. (E. Greenbaum, Ed.). New Delhi: Springer. <https://doi.org/10.1007/978-81-322-1548-6>
17. Sudarmaji, A., and Kitagawa, A. (2015). Sensors & Transducers Temperature Modulation with Specified Detection Point on Metal Oxide Semiconductor Gas Sensors for E-Nose Application. *Sensors & Transducers*, 186(3), 93–103.
18. Sudarmaji, A., Margiwiyatno, A., Ediati, R., and Mustofa, A. (2017). Vapor Measurement System of Essential Oil Based on MOS Gas Sensors Driven with Advanced Temperature Modulation Technique. In *AESAP 2017 Proceeding*. Bogor, Indonesia.
19. Wang, C., Yin, L., Zhang, L., Xiang, D., and Gao, R. (2010). Metal Oxide Gas Sensors: Sensitivity and Influencing Factors. *Key Laboratory for Liquid-Solid Structural Evolution and Processing of Materials*, 10, 2088–2106.
20. Wang, Chengxiang, Yin, L., Zhang, L., Xiang, D., and Gao, R. (2010). Metal Oxide Gas Sensors: Sensitivity and Influencing Factors. *Sensors*, 10(3), 2088–2106. <https://doi.org/10.3390/s100302088>
21. Widayat, Hilman, M., Bagus, B., and Rahmawan, A. (2014). Pengaruh Jenis Packing dan Tekanan Vakum dalam Peningkatan Mutu Minyak Cengkeh. In *Simposium Nasional RAPI XIII* (p. K-64-K-67). Surakarta, Jawa Tengah.
22. Wilson, A. and Baietto, M. (2009). Applications and advances in electronic-nose technologies. *Sensors*, 9(7), 5099–5148. <https://doi.org/10.3390/s90705099>
23. Zellner, B. d'Acampora, Dugo, P., Dugo, G., and Mondello, L. (2016). Analysis of Essential Oils. In K. H. C. Bas,er & G. Buchbauer (Eds.), *Handbook of Essential Oils: Science, Technology, and Applications: Second Edition* (2nd ed., p. 195–228). Boca Raton, FL: CRC Press Taylor & Francis Group.

Please fill in your manuscript details in 'New Manuscript Submission Section' and submit this form together with your manuscript.

Authors are requested to suggest at least 3 – 4 potential reviewers by filling in their particulars in the 'Suggested Reviewer' section.

NEW MANUSCRIPT SUBMISSION

Manuscript Title	Measurement of Patchouli Oil Vapor using Array of MOS Gas Sensors in Various Adulteration Substances and Concentrations
Manuscript Type (Please Bold)	Original Article Review Short Communication Technical Notes
Authors	Sudarmaji, A., Margiwiyatno, A., Sulisty, S. B., and Saparso
Corresponding Author (Only one)	Sudarmaji, A
Email address of the Corresponding Author	arief.sudarmaji@unsoed.ac.id

SUGGESTED REVIEWERS

Name	Karseno
Salutation	Dr
Area of Expertise (Please use comma for more than one)	Food Science and Technology
Email	karseno@unsoed.ac.id

Name	Lilik Sutiarto
Salutation	Prof. Dr.
Area of Expertise (Please use comma for more than one)	Agricultural Engineering
Email	lilik-soetiarso@ugm.ac.id

Name	Yuli Witono
Salutation	Prof. Dr.
Area of Expertise (Please use comma for more than one)	Food and Agriculture Product Technology
Email	yuliwitono.ftp@unej.ac.id

Name	Adinath Kate
Salutation	Dr.
Area of Expertise (Please use comma for more than one)	Food Engineering
Email	kaeadinath@gmail.com

RECOMMENDED ARTICLES TO BE SUBMITTED TO *FOOD RESEARCH*

No.	Title	Special comment
1	The Effect of Powdered Spices Formula on Antioxidant Activity and Sensory Quality of Solid Brem	
2	“Jambal Roti” Characteristic: A Traditional Fermented Fish from Rembang, Central Java	
3	The Effect of the Mole Ratio of Ethoxy Solution and Palm Kernel Oils (PKO) on the Pattern of Monoglycerides (MG), Diglycerides (DG), and Triglycerides (TG) Content of the Level I, II and III PKO Ethanolysis Products	
4	The effect of pandan leaf extract addition method and cooling period on the preference levels, chemical properties and glycemic index of Cr and Mg fortified – parboiled rice	
5	Ginger-flavoured ready-to-drink cocoa beverage formulated with high and low-fat content powder: Consumer preference, properties and stability	
6	Optimization studies on pregelatinized sweet potato starch influenced by temperature and time	
7	Sensory and Chemical Characteristics of Arabica Coffee (<i>Coffea arabica</i>) Manipi from Sinjai Regency, South Sulawesi	
8	The Changes on Chemical and Microbiological Characteristics of Lamtoro (<i>Leucaena leucocephala</i>) Tempeh from Pacitan with Usar Inoculum during Continued Fermentation	Please consider using the term of “tempe” instead of “tempeh”
9	Determination of shelf life using accelerated shelf life testing (ASLT) method and characterization of the flavor components of freeze-dried durian (<i>Durio zibethinus</i>) products	
10	Evaluation of total phenolic content, antioxidant activity, germination power and yield of pigeon pea (<i>Cajanus cajan</i>) sprouts elicited using various Na-alginate levels with different elicitation duration	
11	Detection of coconut (<i>Cocos nucivera</i>) sugar adulteration in palm (<i>Arenga pinnata</i> Merrill) sugar by Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectroscopy	
12	Classification of chili powder (<i>Capsicum annuum</i> L.) antioxidant activity based on <i>near infrared spectra</i>	
13	The Quality Properties, Thiobarbituric Acid (TBA) Values And Microstructure Of Chicken Sausage With Locally Red Beet Root Powder	Please strengthen the discussion part and provide several previous similar studies to discuss the results more details and comprehensive.

14	The Nutritional and Functional Properties of Noodles Prepared from Sorghum, Mung Bean and Sago Flours	
15	Measurement of Patchouli Oil Vapor using Array of MOS Gas Sensors in Various Adulteration Substances and Concentrations	Please improve the quality of the picture
16	The Changes on Chemical and Microbiological Characteristics of <i>Leucaena leucocephala</i> Seed during Tempeh Fermentation in Pacitan, East Java	Please consider using the term of “tempe” instead of “tempeh”. Future outlook is necessary to be added in the conclusion part.
17	Red snapper fish intake improves thyroid gland activity in the hypothyroidism rat	
18	Omega-3 Fatty Acids Levels and Sensory Quality of Eggs Following Consumption of Alpha-Linolenic Acid Enriched Diets	Two titles are found in the manuscript. Which one is the correct title?
19	Synthesis of Margarine Fat from Sesame Oil and Palm Stearin by Chemical Interesterification	

General comment:

1. **Manuscript format** must strictly follow the FR’s guideline for authors (<https://www.myfoodresearch.com/author-guidelines.html>)
2. Please use **references** published in the last 4 years.
3. Please **proofread** your article prior to the submission.
4. **Failure** to follow the guideline and comments can result in **rejection**.

1. Introduction

Patchouli Oil is a leading export commodity in Indonesia. Indonesia is the three larger suppliers to world market of Patchouli Oil (Hapsari, 2018; Schmidt, 2016). Among the various essential oils in Indonesia, Patchouli Oil has good prospect and price in the international market. The quality of Indonesia's Patchouli Oil is known to be the best and holds the world market share of up to 85% (Haryono, 2015). The Patchouli Oil has high priced value in oil industry. The price of Indonesia's Patchouli Oil on August 2020 was 52.30 USD to 62.10 USD per kg for minimum order quantity of 1000 kgs (Jandico, 2020).

In Indonesia, Patchouli Oil is mostly resulted by SMEs from steam distillation of leaves, stems and branches of patchouli plant (*Pogostemon cablin Benth*). The Patchouli Oil has a fresh and distinctive aroma of the plant which cannot be substituted by synthetic material. Patchouli Oil is obtained through a distillation process which is taken from a separator tank. In general, the separation is done by waiting the oil to cool in order to avoid the water particles move to Patchouli Oil. Oil contaminated with water will reduce shelf life that leads to lower price. However, the quality of Patchouli Oil produced by many SMEs has not been met the requirement.

Due to the high economic value and high demand of Patchouli Oil, the Patchouli Oil is subjected to be adulterated with other cheap oils to get economical profit. SMEs intentionally added the Patchouli Oil with cheaper oils to increase the weight. The practice of adulteration becomes an issue for consumers, producers, and regulatory bodies. The lack of knowledge and the availability of tools to detect the presence of impurities in Patchouli Oil cause local collector/SME to experience a lot of economic losses when selling their products to exporter or industries (Haryono, 2015). Thus, it is needed an instrumental technique to assure authenticity of Patchouli Oil by indicating the presence of with sufficient accuracy for level of SME.

Currently, the determination of Patchouli Oil contents accurately and widely applied is using the Gas Chromatography-Mass Spectrometry method. GC and HPLC physico-chemical analysis are the most advanced methods among them. Some adulterations can be detected simply by GC-MS tests with technology such as GC-IRMS and SNIF-NMR (Schmidt & Wanner, 2016). However, this method may not be used by SMEs because of the complexity of use and the price of the equipment is very expensive, beyond the ability of SMEs.

The gases and volatiles of essential oils can be captured using array of Metal Oxide Semiconductor (MOS) gas sensors. The MOS gas sensor is small and compact, and are multi-series to detect a wide variety of compounds. Several studies that have utilized the MOS sensor gas line, including Kim *et al.* (2013) distinguished essential oils from sweet oranges, chamomile flowers, and jasmine flowers, and Gorji-chakespari *et al.* (2016) detected and classified the variety of Rosa Damascena oil into three categories. And one technique that has been studied for a long time and succeeded in increasing the sensitivity and selectivity of MOS is temperature modulation (Ortega *et al.*, 2001; Sun *et al.*, 2004; Huang *et al.*, 2004; Liu *et al.*, 2007). This technique was further developed by Sudarmaji & Kitagawa (2015) known as Temperature Modulation with Specified Detection Point (Temperature Modulation-SDP). Sudarmaji *et al.* (2018) used this technique to measure volatility and were able to clearly distinguish between Patchouli Oil and clove oil. This paper presents the vapor measurement of Patchouli Oil by using an array of MOS gas sensors which operated in Temperature Modulation that may indicate the presence of adulteration substance in Patchouli Oil as adulterated or unadulterated Patchouli Oil.

2. Materials and methods

2.1 Sample of Patchouli Oil

The samples of pure Patchouli Oil are from SMEs in Banyumas regency, Central Java, Indonesia. The samples were tested the level of Patchouli Oil using Gas Chromatography-Mass Spectrometry method. We chose two levels of Patchouli Oil (26.94%, and 29.52%). Patchouli Oil content is defined from the content of Patchoulol (patchouli alcohol). And, we used palm oil and biodiesel oil as the impurities of Patchouli Oil. We tested two portions of the impurity oil to Patchouli Oil, namely 1:3 and 1:5. Thus, we had 5 categories of each level of Patchouli Oil, i.e. without adulteration (pure), Patchouli Oil + palm oil (1:3), Patchouli Oil + palm oil (1:5), Patchouli Oil + biodiesel oil (1:3), and Patchouli Oil + biodiesel oil (1:5). Each measurement of sample was five times repeated.

2.2 Measurement and experiment setup

Measurement diagram of Patchouli Oil using static headspace and static measurement can be seen in Figure 1. Nine MOS gas sensors (Table 1), which pointed to sense several odorous gases and volatiles, were employed to capture the vapor of Patchouli Oil. All MOS are operated in dynamic mode with temperature modulation-SDP technique. The temperature Modulation-SDP used was square modulation on 0.25 Hz. All sensors are put inside a sensor chamber that made of 5 mm acrylic and formed into 693 cm³ square box (11x9x7) cm. The outputs are acquired to a computer through PSoC CY8C28445-24PVXI based interface unit.

Sample headspace was 15 ml glass bottle with rubber cap. 1 ml of Patchouli Oil solution is put inside the SH vial. The sample was heated on boiling point of Patchouli Oil (280 °C) for 5 minutes. And the vapor of Patchouli Oil was manually delivered to sensor chamber using a 3 ml syringe. One cycle measurement consists of 3 steps: heating the sample, Patchouli Oil vapor measurement (R_g), and purging phase as shown in Figure 2. The pumps are switched on when measuring The R_o and purging phase, while the pumps are stopped when measuring The R_g . The output are defined as R_g where R_g is resistance when measuring vapor of Patchouli Oil. Dry air (filtered by silica gel) is constantly pumped to the sensor chamber and it is used as reference. An acquisition software was developed under Visual Studio 2019 to set the temperature modulation, and to show and store the MOS outputs into a MS excel file.

3. Results and discussion

3.1 Measurement system of Patchouli Oil

Figure 3 shows the measurement apparatus, software interface, sample of Patchouli Oil inside the static headspace (SH) vial, and injection step. The interface unit, PSoC CY8C28445-24PVXI, was programmed to generate the temperature modulation signal and acquired output of MOS gas sensors. We configured the pair of XBee (IEEE 802.15.4) into direct transmission (point to point) using XCTU software, as coordinator and as router (Digi, 2008). Both XBees were configured on 19200 bps, 8 bit, no parity, 1 stop bit and none flow control which accorded with PSoC serial communication. Sudarmaji et al. (2018) applied these configurations to measure the Clove Oil and

Patchouli Oil, and the use of 0.25 Hz temperature modulation led to distinguish between Clove Oil and Patchouli Oil clearly.

The Temperature Modulation signals are settable and the output sensors are acquired respectively into personal computer wirelessly using developed software under Visual Basic.Net 2019. The software creates a file (Excel) to store data and determine automatically the average value of each sensor for each measurement. The acquisition software creates automatically 3 worksheets to store the values of R_o , R_g , and their ratio.

3.2 Individual response of MOS gas sensors on various Patchouli Oil adulterations

We investigated the response of each MOS gas sensor on 5 kinds of adulteration Patchouli Oils, namely: pure patchouli oil, 1:3 patchouli oil with palm oil, 1:5 patchouli oil with palm oil, 1:3 patchouli oil with biodiesel oil, and 1:5 patchouli oil with biodiesel oil. The measurements were acquired 150 data/sample of patchouli oil (30 data and repeated 5 times). For individual response of MOS gas sensor we used box plot analysis to show the ability of MOS to sense and distinguish the 5 kinds of patchouli oil adulteration.

For example, the box plot graphs of resistances of each MOS gas sensor to sense the 5 adulterations on patchouli oil of 26.94% are shown in Figure 4, 5, and 6. It can be seen that the MOS sensors can sense vapor of patchouli oil with different adulterations. We found that among the MOS tested, the TGS and MQ series tended to have a lower resistance value when sensing patchouli oil without adulteration than when sensing patchouli oil with adulteration. Meanwhile, the FIS series tended to give the opposite response. And, Figure 5 also reveal that MQ5 was the least sensitive to the various adulteration types which its box plots show almost at the same range of resistance for the 5 treatment of adulteration.

However, it also clearly seen that almost all MOS gas sensor has high overlap response among 5 kinds of adulteration. So that there is no single MOS gas sensor used (i.e. general gases and volatiles sensor) that able to distinguish them. It might be caused by the compound complexity of Patchouli Oil vapor. Table 1 show detected peaks using GC-MS when measuring the 2 samples of Patchouli Oil. Beek & Joulain (2017) reported that it is found 32 detected peaks and their odor descriptions of Patchouli Oil using GC-MS analysis. Besides, the MOS sensors tended to drift (Hierlemann & Gutierrez-Osuna, 2008) and to have poor selectivity (cross-sensitivity) to other gases (Bermak et al., 2005; Carlo & Falasconi, 2012). MOS sensor could be selective to a certain gas but its cross-sensitivity to other gases was not negligible (Wilson & Baietto, 2009).

3.3 Identification of Patchouli Oil adulterations

We used the loading plot of Principal Component Analysis (PCA) to know the effect or significance of each MOS gas sensor to the resistance in sensing the 5 samples of adulteration. As shown in Figure 7, the length of loading plots of all MOS gas sensors were closely similar, either on 26.94 % Patchouli Oil or 29.52% Patchouli Oil. Therefore, we applied the 9 MOS gas sensors to evaluate their performance for indicating the present of adulterant substance in patchouli oil.

We utilized the Principal Component Analysis (PCA) to evaluate the selectivity performance in discriminating among the 5 adulteration treatments. Figure 8 shows PCA plot of discrimination of

five categories on 26.94% Patchouli Oil and 29.52% Patchouli Oil. The first two of principal component was holding 75.4% of data. PCA is commonly used as feature extraction part to test selectivity performance and as linear classification technique. It is usually utilized in correlation with cluster analysis and visualization the differences among the treatments. The large dimension of interrelated variables are reduces into few important principal components. The first two or three uncorrelated components hold most significant of variation present in all variables and widely used in various application (Haddi et al., 2014).

Figure 8 depicts that by using the first two principal components, the nine MOS gas sensors able to discriminate clearly the patchouli oil with adulteration or patchouli oil without adulteration (separated by linear dash line). However, it also reveals that there are some miss-clustering among groups of Patchouli Oil with adulteration to discriminate the kind of substance and composition. It seems that there are similar substance between palm oil and biodiesel oil, since the biodiesel is made from vegetable oil. Recent Indonesian biodiesel is a mix of 20% palm oil based biodiesel with 80% fossil fuel (called B20) (Silalahi et al., 2020).

4. Conclusion

This paper presents a test of MOS gas sensors (TGS-2600, TGS-2602, TGS-2620, MQ-5, MQ-135, MQ-138, FIS-AQ1, FIS-SB30, and FIS-12A) for measuring Patchouli Oil in various impurities and concentrations. Those MOS gas sensors, which basically designed to sense odorous gases, volatile compound, and organic solvent, had good response for indicating the presence of impurity substances (palm oil and biodiesel oil) in Patchouli Oil as adulteration. The impurity compositions to Patchouli Oil were 1:3 and 1:5. By using PCA tool, the MOS gas sensors had strong performance to discriminate the patchouli oil with adulteration or patchouli oil without adulteration.

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

Acknowledgments

Authors thank to Universitas Jenderal Soedirman and DIKTI for providing fund for this research through scheme of Riset Unggulan 2020.

References

- Beek, T. A. van, & Joulain, D. (2017). The essential oil of patchouli, *Pogostemon cablin*: A review. *Flavour Fragr J*, 1–45. <https://doi.org/10.1002/ffj.3418>
- Bermak, A., Belhouari, S. B., Shi, M., & Martinez, D. (2005). Pattern Recognition Techniques for Odor Discrimination in Gas Sensor Array. *The Encyclopedia of Sensors*, X, 1–17.
- Carlo, S. Di, & Falasconi, M. (2012). Drift Correction Methods for Gas Chemical Sensors in Artificial Olfaction Systems: Techniques and Challenges. *Advances in Chemical Sensors*, 305–326. <https://doi.org/10.5772/33411>
- Digi. (2008). *X-CTU Configuration and Test Utility Software: User's Guide*.

- Gorji-chakespari, A., Nikbakht, A. M., Sefidkon, F., Ghasemi-varnamkhasti, M., & Valero, E. L. (2016). Classification of essential oil composition in *Rosa damascena* Mill. genotypes using an electronic nose. *Journal of Dermatological Science*. <https://doi.org/10.1016/j.jarmap.2016.07.004>
- Haddi, Z., Bougrini, M., Tahri, K., Braham, Y., Souiri, M., Bari, N. El, Maaref, A., Othmane, A., Jaffrezic-Renault, N., & Bouchikhi, B. (2014). A hybrid system based on an electronic nose coupled with an electronic tongue for the characterization of moroccan waters. *Sensors & Transducers*, 27(May), 190–197.
- Hapsari, A. (2018, April). Indonesia Pensuplai Utama Tiga Komoditi Minyak Atsiri. *Suara Merdeka News*.
- Haryono, W. (2015). Export News Indonesia: patchouli oil. In *Directorate General of National Export Development, Ministry of Trade of The Republic of Indonesia*.
- Hierlemann, A., & Gutierrez-Osuna, R. (2008). Higher-order chemical sensing. *Chemical Reviews*, 108(2), 563–613. <https://doi.org/10.1021/cr068116m>
- Huang, X., Meng, F., Pi, Z., Xu, W., & Liu, J. (2004). Gas sensing behavior of a single tin dioxide sensor under dynamic temperature modulation. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 99(2–3), 444–450. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2003.12.013>
- Jandico. (2020). *Aroma Atsiri: Price List August 2020* (Issue August).
- Kim, S., Kim, H., Lee, I. C., Cheong, K., & Lim, M. (2013). *The Quantitative Analysis of Aroma Gas with Gas Sensors*. 11(6), 1163–1169.
- Lee, A. P., & Reedy, B. J. (1999). Temperature modulation in semiconductor gas sensing. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 60(1), 35–42. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(99\)00241-5](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(99)00241-5)
- Liu, J., Huang, X., & Meng, F. (2007). The Dynamic Measurements of SnO₂ Gas sensors and their Applications. In D. K. Aswal & S. K. Gupta (Eds.), *Science and Technology of Chemiresistor Gas Sensors* (pp. 177–214). Nova Science Publishers.
- Ortega, A., Marco, S., Perera, A., Šundic, T., Pardo, A., & Samitier, J. (2001). An intelligent detector based on temperature modulation of a gas sensor with a digital signal processor. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 78(1–3), 32–39. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(01\)00788-2](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(01)00788-2)
- Schmidt, E. (2016). Production of Essential Oils. In K. H. C. Bas,er & G. Buchbauer (Eds.), *Handbook of Essential Oils: Science, Technology, and Applications* (p. 1116). CRC Press, Taylor & Francis Group.
- Schmidt, E., & Wanner, J. (2016). Adulteration of Essential Oils. In K. H. C. Bas,er & G. Buchbauer (Eds.), *Handbook of Essential Oils: Science, Technology, and Applications* (p. 1116). CRC Press Taylor & Francis Group.
- Silalahi, F. T. R., Simatupang, T. M., & Siallagan, M. P. (2020). Biodiesel produced from palm oil in Indonesia: Current status and opportunities. *AIMS Energy*, 8(1), 81–101.
- Sudarmaji, A., & Kitagawa, A. (2015). Sensors & Transducers Temperature Modulation with Specified Detection Point on Metal Oxide Semiconductor Gas Sensors for E-Nose Application. *Sensors & Transducers*, 186(3), 93–103.
- Sudarmaji, A., Margiwiyatno, A., Ediati, R., & Mustofa, A. (2018). Vapor Measurement System of Essential Oil Based on MOS Gas Sensors Driven with Advanced Temperature Modulation Technique. *IOP Conf Series: Earth and Environmental Science*, 147, 10. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/147/1/012046>
- Sun, Y., Huang, X., Meng, F., & Liu, J. (2004). Study of Influencing Factors of Dynamic Measurements Based on SnO₂ Gas Sensor. *Sensors*, 4, 95–104. <https://doi.org/10.3390/s40670095>
- Wilson, A. ., & Baietto, M. (2009). Applications and advances in electronic-nose technologies. *Sensors*, 9(7), 5099–5148. <https://doi.org/10.3390/s90705099>

245 Table 1. MOS gas sensor for capturing gases and volatiles of Patchouli Oil

No	Type	Gas Target	Range
1.	TGS-2602	Odorous gases (Ammonia, Ethanol)	1-100 ppm
2.	TGS-2620	Solvent (organic) vapors	50 – 5,000 ppm
3.	TGS-2600	Air Contaminants (H ₂ , CO)	1-30 ppm
4.	MQ-5	Natural gas, Coal gas	200-10,000 ppm
5.	MQ-135	Air Quality Control	10-200 ppm
6.	MQ-138	Wide volatile compound	200-10,000 ppm
7.	FIS-12A	Methane	300-7,000 ppm
8.	FIS-30SB	Alcohol	1-100 ppm
9.	FIS-AQ1	Volatile organic compound	10-10,000 ppm

246

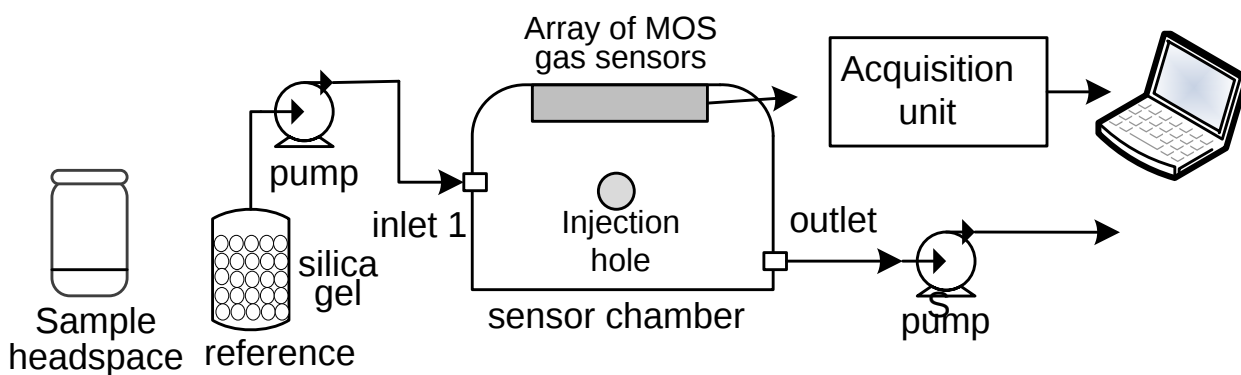
247

248 Table 2. Peaks detected by means of GC-MS method of Patchouli Oil

Sample	Patchoulol level	GC-MS Peak detected
Patchouli Oil 1	26.94 %	80
Patchouli Oil 2	29.52%	100

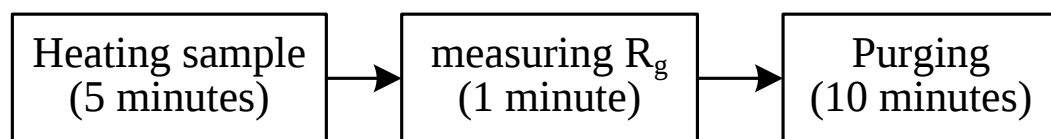
249

250



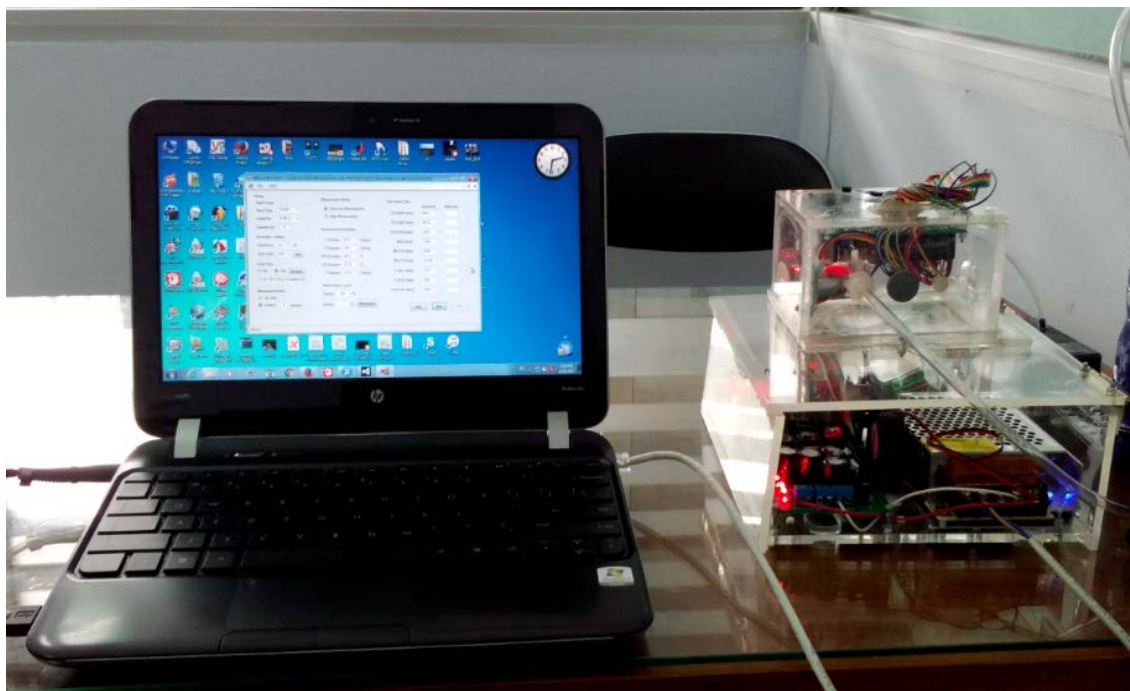
251
252
253
254
255
256
257

Figure 1. Diagram of static measurement for capturing vapor of Patchouli Oil

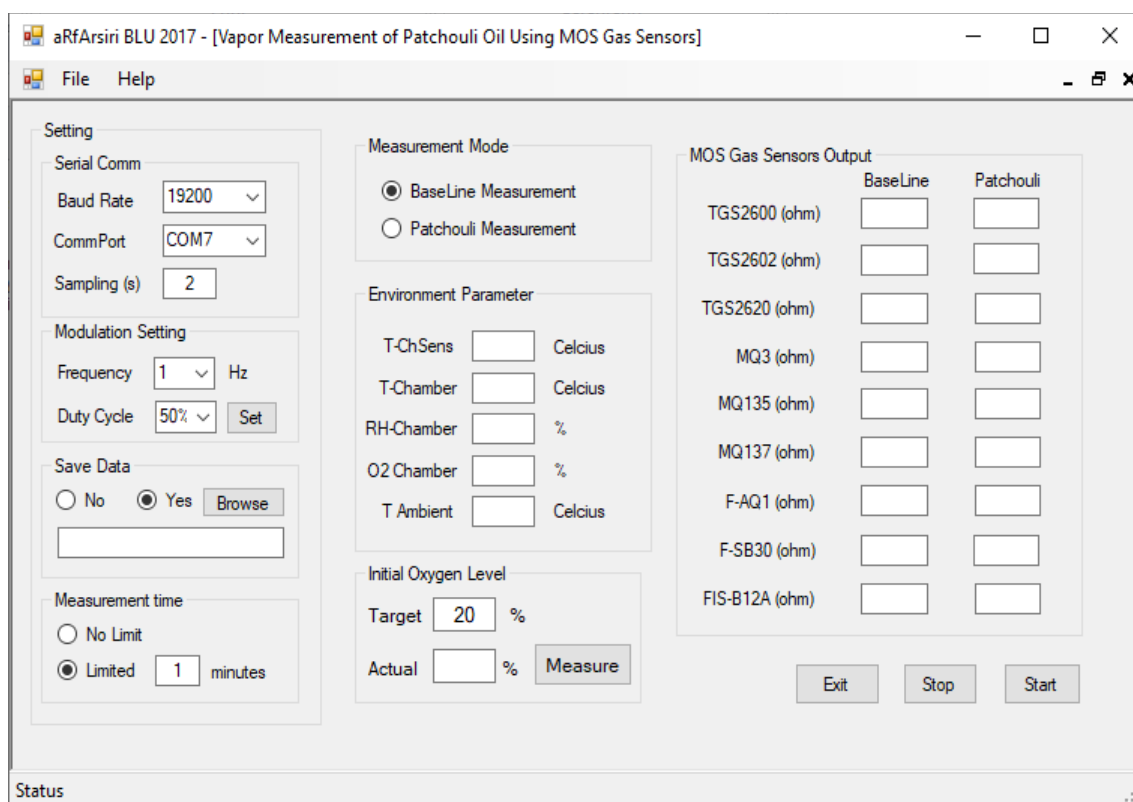


258
259
260

Figure 2. Measurement steps of Patchouli Oil.



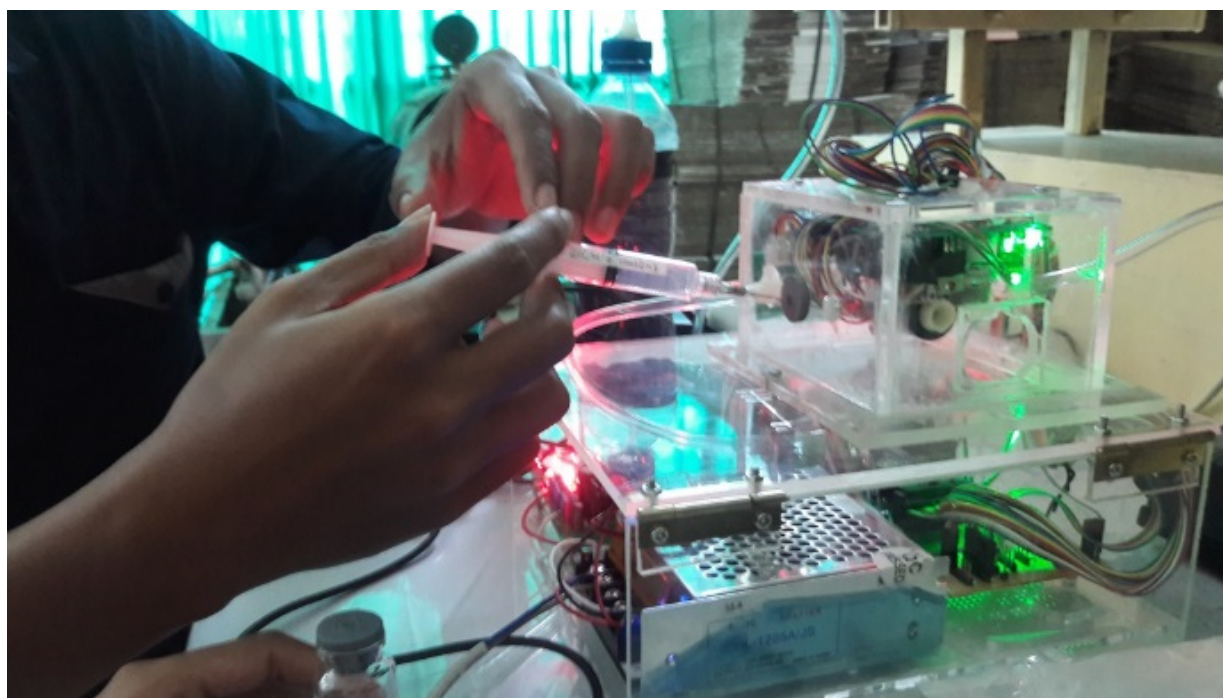
(a)



(b)



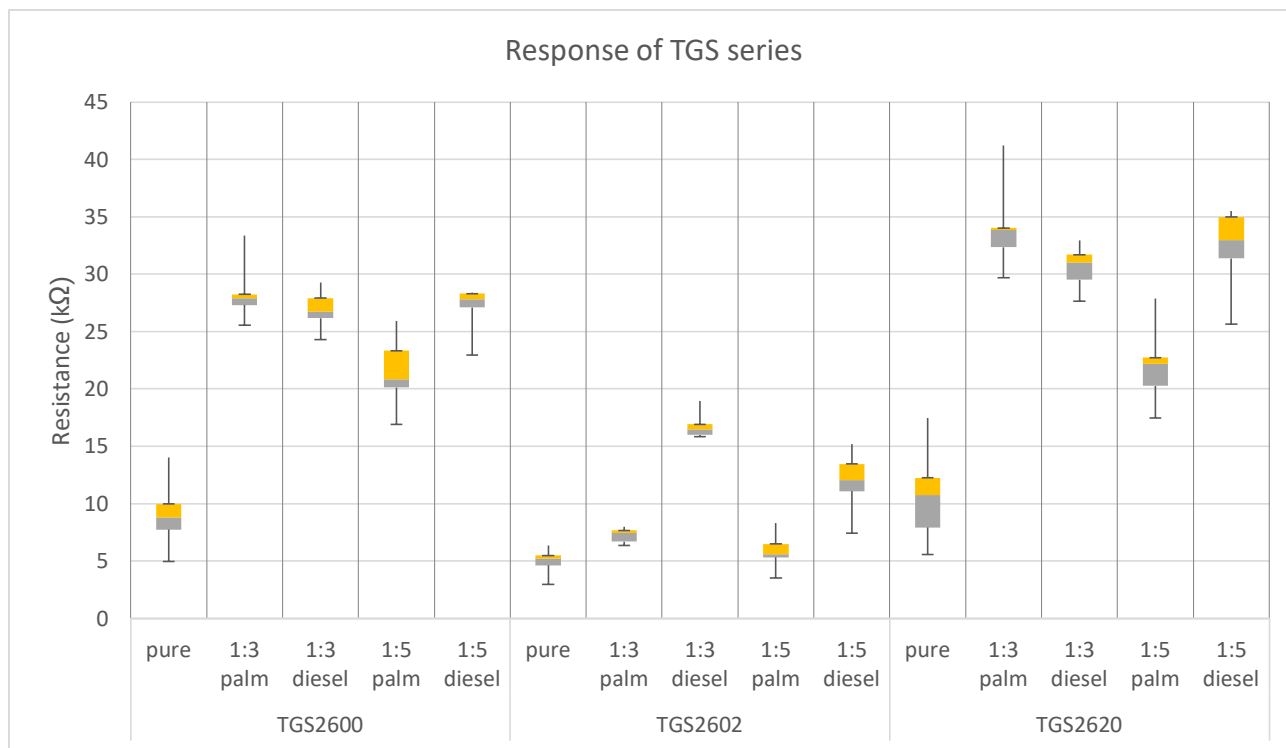
(c)



(d)

Figure 3. (a) measurement apparatus, (b) software interface, (c) static headspace vial, and (d) vapor injection process.

274

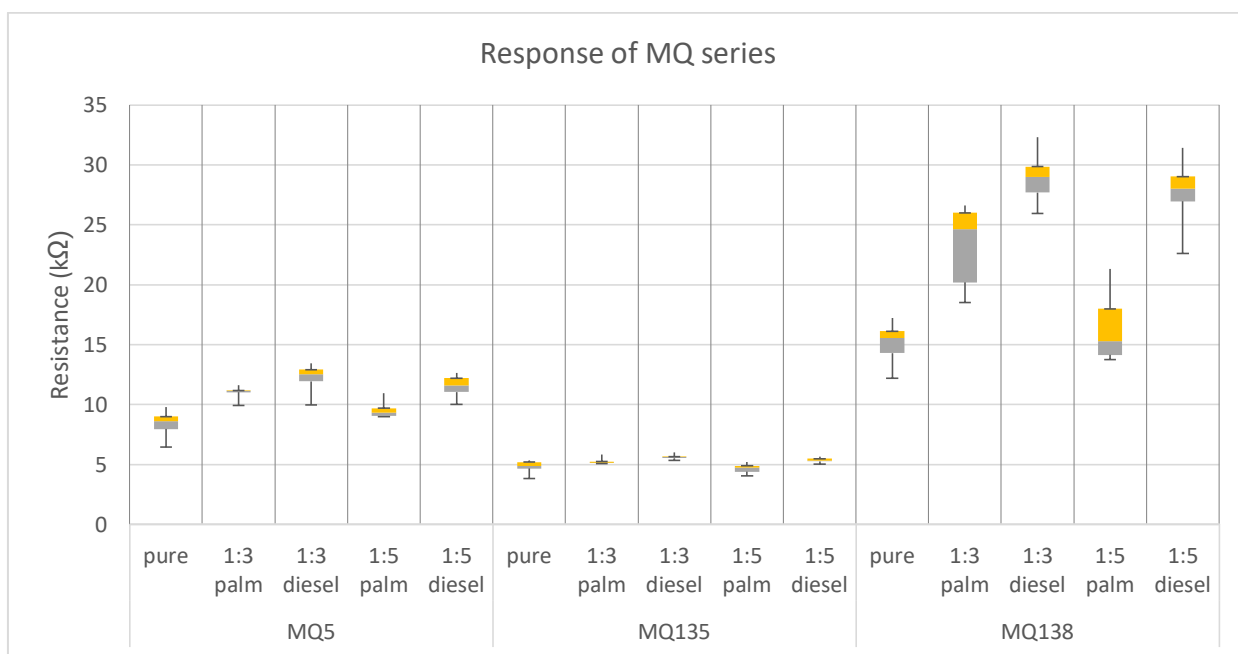


275

276

Figure 4. Response of individual TGS Series on 5 adulterations of 26.94% patchouli oil

277



278

279

Figure 5. Response of individual MQ series on 5 adulterations of 26.94% patchouli oil

280

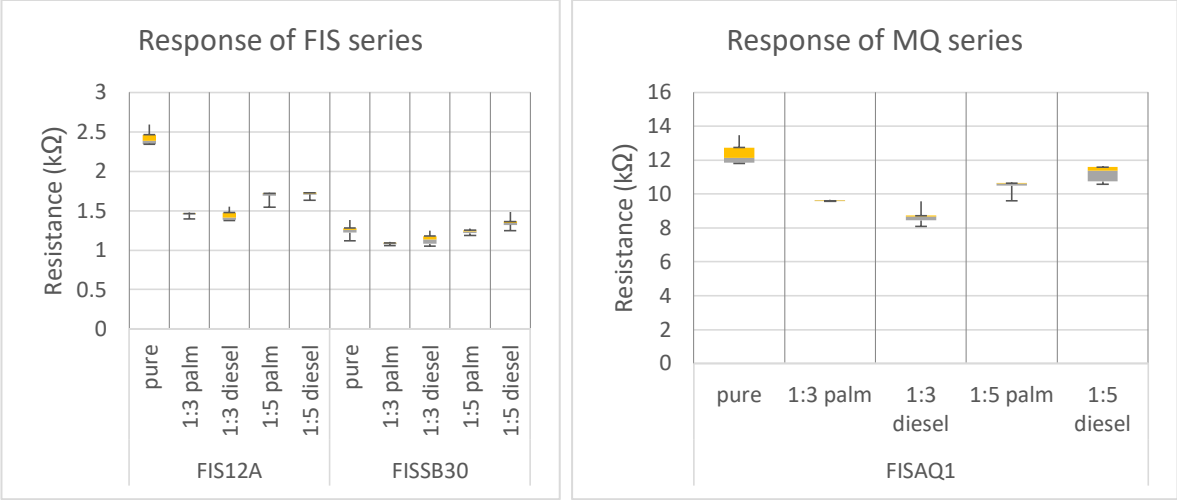
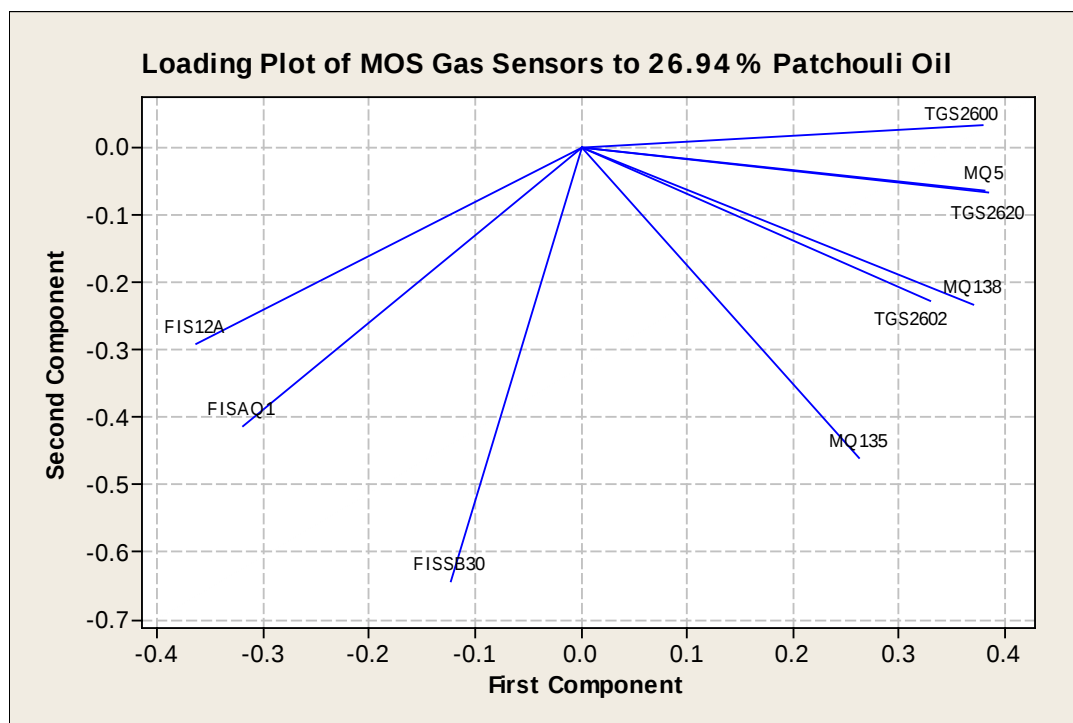
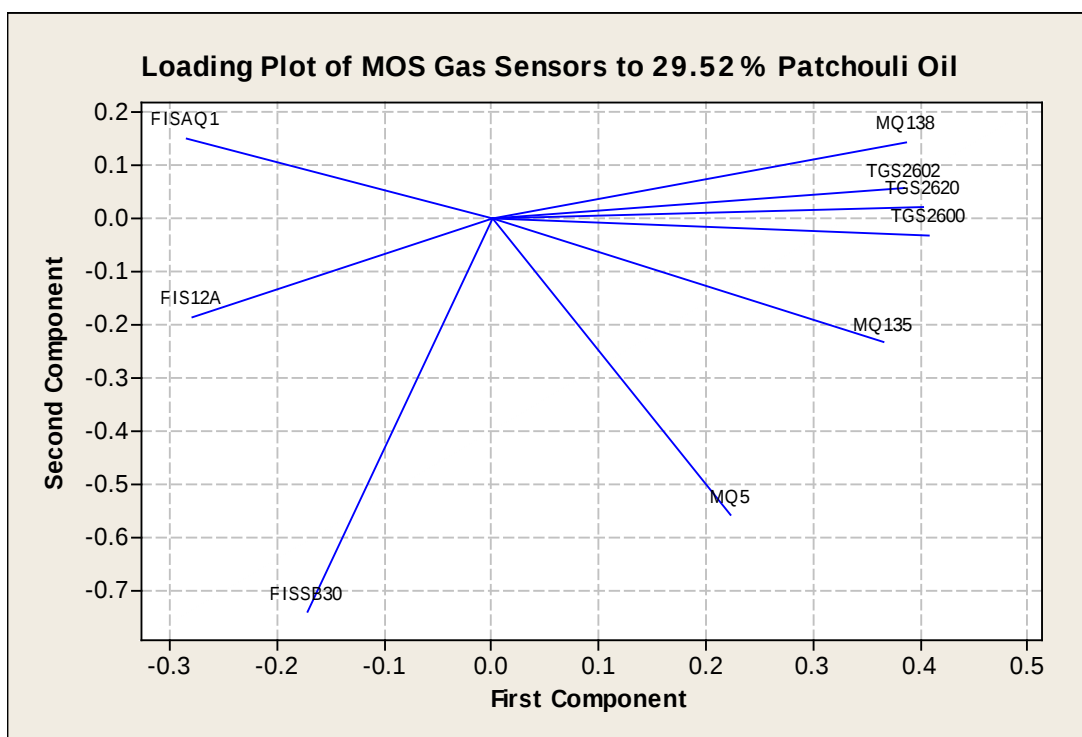


Figure 6. Response of individual FIS series on 5 adulterations of 26.94% patchouli oil

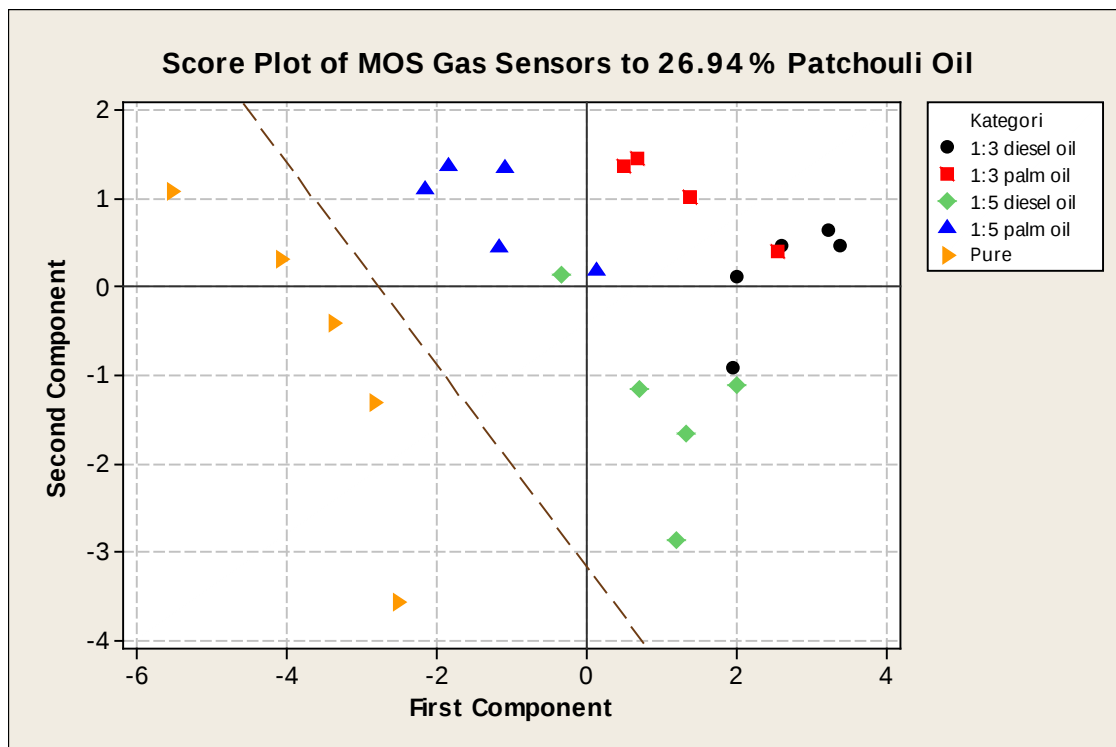


(a)

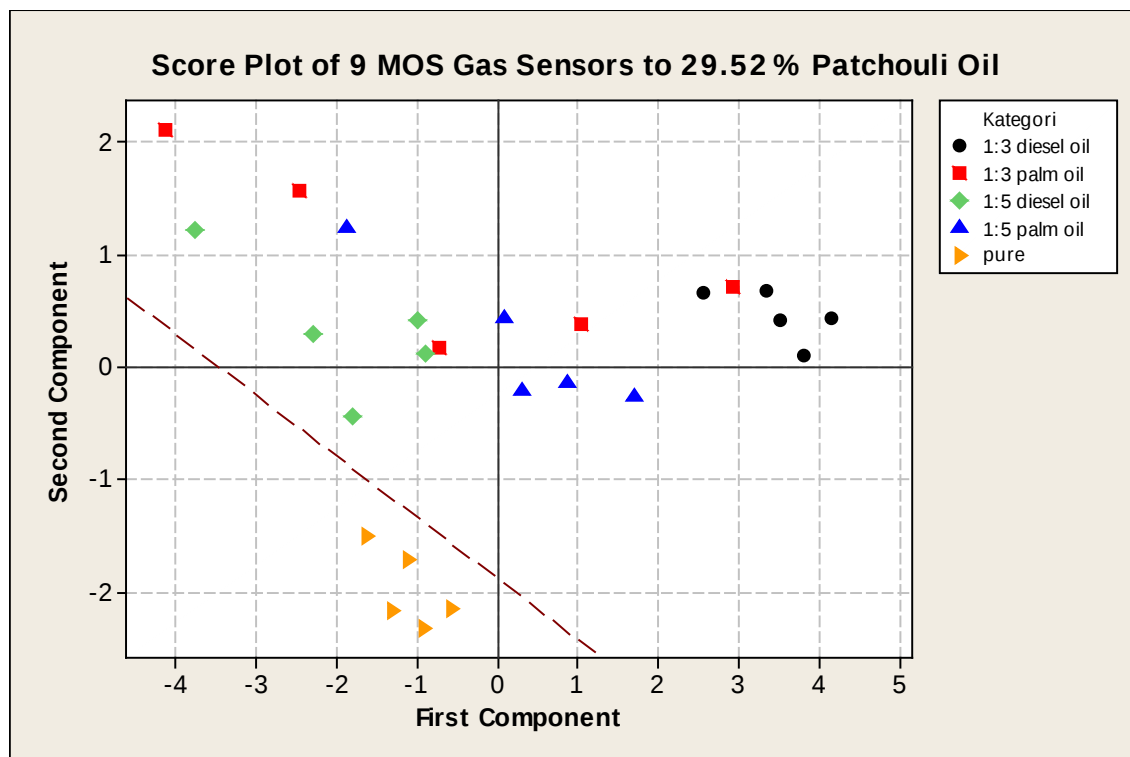


(b)

Figure 7. Loading plot of MOS gas sensors to (a) 26.94% Patchouli Oil and (b) 29.52% Patchouli Oil



(a)



(b)

Figure 8. PCA discrimination plot of (a) 26.94% Patchouli Oil and (b) 29.52% Patchouli Oil