

SISTEM PENCIUMAN ELEKTRONIK UNTUK PENDETEKSIAN UAP FORMALIN PADA PRODUK PERIKANAN

Mulyadi ¹, Rika Wahyuni Arsianti ²

Jurusan Teknik Elektro, Universitas Borneo, Tarakan ¹
Program studi Teknik Elektronika, Politeknik Negeri Medan, Medan ²
E-mail : mulyadi@borneo.ac.id

ABSTRAK

Produk hasil tangkapan nelayan akan mengalami proses degradasi setelah ditangkap dan mati. Penurunan kualitas produk perikanan ini disebabkan oleh aktifitas bakteri, enzim maupun kombinasi dari kedua faktor tersebut. Penambahan bahan kimia pada produk perikanan dimaksudkan untuk mencegah terjadinya proses deteriorasi tersebut. Produk yang diawetkan dengan bahan kimia seperti formalin menghasilkan uap kimiawi yang dapat dideteksi oleh sensor gas, sehingga sebuah sistem penciuman elektronik dapat dimanfaatkan sebagai sarana untuk menganalisa kualitas suatu produk makanan. electronic nose adalah sebuah sistem yang dikreasikan untuk menyerupai fungsi indera penciuman hewan. Sistem ini terdiri dari beberapa jenis sensor gas dengan kemampuan pendeteksian gas tertentu dan metode analisa yang dapat mengenali pola-pola khusus dari bahan kimia yang mudah menguap. Pada penelitian ini diterapkan teknik analisa tidak merusak untuk mendeteksi uap formalin melalui teknologi gugus sensor gas quartz microbalances yang dikombinasikan dengan principal component analysis. Sensor yang berfungsi membangkitkan pola dari senyawa mudah menguap diberi salutan polimer tertentu agar lebih sensitif terhadap uap formalin. Respon sensor mengalami perubahan saat material polimer terpapar uap-uap senyawa yang menempel pada membran sensitif tersebut. Kombinasi dari jenis sensor dan metode statistik multivariat telah berhasil mengidentifikasi uap-uap kimiawi yang diujikan dengan tingkat keberhasilan sebesar 96,88%.

Keywords: *e-nose, formalin, multivariat*

PENDAHULUAN

Penambahan bahan kimia berbahaya sebagai pengawet makanan semakin marak penggunaannya. Bahan kimia seperti tawas, borax dan formalin adalah yang paling umum dimanfaatkan pedagang nakal untuk mengawetkan produknya. Pemerintah melalui Undang-Undang nomer 7 tahun 1996, menyatakan bahwa kualitas pangan yang dikonsumsi harus memenuhi beberapa kriteria, diantaranya adalah aman, bergizi, bermutu, dan dapat terjangkau oleh daya beli masyarakat. Aman yang dimaksud disini mencakup bebas dari pencemaran

biologis, mikrobiologis, kimia, dan logam berat. Penggunaan bahan tambahan makanan sebenarnya diizinkan selagi tidak melanggar regulasi yang ditetapkan oleh pemerintah yaitu SK Menkes RI nomer 722 tahun 1988.

Saat ini teknologi hidung elektronik (*electronic nose*) telah diterapkan pada berbagai bidang seperti industri pemrosesan makanan, industri farmasi, biomedik, teknologi persenjataan hingga industri petrokimia (Gardner, J W *et al.*, 2005). Sistem identifikasi seperti ini diharapkan mampu menggantikan instrumentasi analitik yang kurang praktis dan teramat mahal. Sistem sensor gas

cerdas ini umumnya terdiri dari sebuah deretan sensor gas yang digabungkan dengan metode pengenalan pola berbasis jaringan syaraf tiruan atau teknik analisa statistik (Gopel, 1998).

Kompleksitas dari aroma yang dikandung oleh produk perikanan menyebabkannya sulit untuk dikarakterisasi dengan teknik analisa konvensional seperti kromatografi gas. Demikian pula teknik analisa oleh sekelompok pakar yang berbiaya relatif mahal dikarenakan keterbatasan tenaga ahli yang hanya bekerja dalam rentang waktu singkat. Subyektifitas tanggapan seorang pakar terhadap suatu aroma dan faktor individual antar peneliti juga menjadi kelemahan yang perlu dipertimbangkan.

Sebaliknya instrumen seperti *e-nose* memiliki keunggulan yakni sensitivitasnya yang tinggi dan berkorelasi dengan data dari hasil analisa pakar untuk beberapa aplikasi khusus. Melalui *electronic nose* yang terdiri dari beberapa sensor gas non selektif yang terkorelasi secara silang dapat diperoleh analisis kualitatif dari sampel (Natale *et al.*, 2001). Demikian pula dengan hasil tangkapan nelayan. Pada dasarnya setelah ditangkap dan mati, secara keseluruhan hasil tangkapan nelayan akan mengalami proses penurunan mutu (proses deteriorasi) yang menjurus kearah proses pembusukan. Penurunan mutu ini diakibatkan karena aktifitas bakteri, aktifitas enzim, maupun kombinasi dari faktor-faktor tersebut (Ilyas, 1993).

Electronic nose dapat menjadi alternatif mencegah penggunaan formalin sebagai bahan pengawet makanan. *E-nose* relatif lebih mudah dibangun, ekonomis dan dapat menyediakan hasil analisis secara cepat sehingga menjadi solusi ideal bagi permasalahan tersebut. Berbagai metode seperti biokimia, fisika dan mikrobiologi telah dipergunakan untuk mendeteksi penggunaan formalin sebagai

pengawet makanan namun *e-nose* tetap menjadi metode yang paling menjanjikan dalam mencapai tujuan akhir yang diharapkan, yakni mengetahui kualitas produk perikanan (Chanie *et al.*, 2005).

Pada substrat yang homogen *phase velocity* dan amplitudo dari gelombang akustik permukaan ditentukan oleh elastisitas, piezoelektrik, dielektrik, konduktifitas dan massa substrat. Jika satu dari parameter-parameter material tersebut dapat dimodulasi dengan baik oleh kuantitas yang akan di ukur, efek dari pendeteksian akan terjadi. Pada substrat yang terlapis polimer, sifat fisik per lapisan dan ketebalan dari lapisan menentukan *phase velocity* dan amplitudo gelombang akustik permukaan. Modulasi dapat dilaksanakan pada transduser atau daerah transmisi suatu *delay line* atau *resonator*.

Sensor berbasis divais *quartz microbalance* yang dirancang untuk mendeteksi bahan kimia dan uap-uap organik bekerja berdasarkan prinsip Rayleigh atau akustik Lamb yang berpropagasi sepanjang struktur dengan lapisan bahan kimiawi tertentu. Material pelapis bertindak selaku *interface* kimiawi (membran) yang dirancang untuk berinteraksi secara selektif dengan zat yang akan di deteksi.

Sebagai konsekuensi dari interaksi tersebut terjadi perubahan-perubahan secara fisik pada membran, yang berefek pula pada propagasi gelombang akustik permukaan material. Sifat-sifat fisik membran yang terlibat pada interaksi ini terutama adalah kepadatan massa dan parameter-parameter elastis. Secara teoritis memodulasi *velocity* dari gelombang yang bergerak dapat ditempuh dengan jalan memvariasikan sinyal-sinyal elektrik dan non elektrik.

Sensor gas ini terbuat dari material yang secara kimiawi lebih stabil dibandingkan jenis bahan sensor yang lain dan menerapkan sebuah membran yang

sensitif pada permukaan piranti tersebut. Secara umum prinsip pendeteksian sensor gas berbasis *quartz microbalance* bersandar pada perubahan dari percepatan gelombang akustik permukaan atas penyerapan komponen reaktan oleh membran sensor.

Perubahan percepatan ini dapat disebabkan oleh tiga hal yaitu perubahan kerapatan massa membran, perubahan tetapan elastiknya atau perubahan pada konduktivitas listrik. Efek terakhir hanya diperoleh jika material substrat adalah piezoelektrik dan jika medan listrik yang bergerak bersama gelombang akustik permukaan tidak terbunikan oleh lapisan metal pada permukaan.

Perubahan konsentrasi gas menghasilkan perubahan massa dan konduktivitas elektrik pada *interface* kimiawi sensor. Perubahan ini akan mempengaruhi *amplitude* dan *phase velocity* sensor.

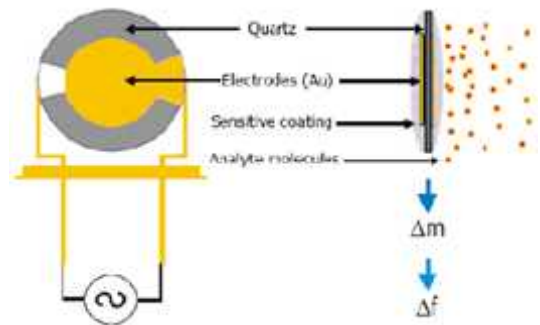
Saat molekul gas teradsorpsi pada lapisan polimer, frekuensi resonansi sensor akan menurun namun akan kembali normal setelah molekul mengalami proses desorpsi. Hal ini disebut dengan efek pembebanan massa (King, 1964). Perubahan frekuensi Δf sebanding dengan massa total molekul uap yang terserap, sebagaimana diberikan oleh persamaan sauerbrey

$$\Delta f = -K' f_0^2 \frac{\Delta m}{A} \quad (1)$$

f_0 adalah frekuensi resonansi dasar (MHz), ΔM adalah massa total molekul yang terserap (g), dan A adalah luas elektroda (cm^2). Dengan konstanta K adalah 1,26 untuk resonator potongan – ST.

BAHAN DAN METODE

Terkait dengan kualitas produk perikanan, rantai *carbonyl* dan 1-oktanol dapat dikorelasikan dengan *odor* dari kesegaran produk perikanan. Sebaliknya rantai alkohol seperti metanol, etanol dan 1-butanol serta *carbonyl* seperti aseton, 2-butanone, asam propionik, diasetil dan sulfidas seperti dimetilsulfida serta senyawa nitrogen yakni *amine* akan bertambah konsentrasinya seiring waktu sehingga menjadi karakter bau yang kita sebut sebagai bau busuk dari produk perikanan (Natale, 1996).



Gambar 1. Sensor QCM

Penambahan formalin dilakukan selama masa pengiriman atau penyimpanan untuk menghilangkan aroma busuk tersebut. Senyawa ini mampu mempertahankan kesegaran produk hasil laut karena bereaksi dengan protein. Formalin merupakan bahan kimia yang mudah teroksidasi, mempunyai titik leleh -15°C dan titik didih 98°C sehingga termasuk dalam golongan senyawa mudah menguap yang dapat dideteksi dengan sensor gas.

Berdasarkan uraian di atas maka digunakan deret sensor gas yang sensitif terhadap gugus OH, CO dan gugus hidrokarbon untuk mendeteksi formalin pada makanan. Pada penelitian ini produk hasil laut yang digunakan dibatasi pada *euthynnus sp.*

Metode yang digunakan untuk menyelesaikan penelitian ini adalah melakukan eksperimen yang berbasis pada *headspace sampling method* (Olafsson, 1992). Dua buah *chamber* dibutuhkan untuk menjalankan prosedur ini, *chamber* pertama untuk ruang sensor gas dan sebuah lagi untuk tempat sampel. *odor* dari sampel dialirkan pada *chamber* yang memuat sensor gas. Konsentrasi *odor* meningkat seiring waktu, hal ini umum dijadikan parameter untuk menyatakan kualitas produk perikanan (Josephson, 1986).

Penyiapan sampel

Produk perikanan adalah 10 ± 1 g *euthynnus sp.* segar tidak lebih dari 3 jam setelah ditangkap. Sampel diletakkan dalam wadah untuk makanan beku dan dijaga temperaturnya tetap $3 \pm 1^\circ\text{C}$. Setelah ditambahkan larutan formaldehidida dengan kadar 37% dan 7 - 15% methanol, sampel dijaga dari kontaminasi dengan zat lain selama 24 jam dan di analisa pada hari pertama, ketujuh dan keempat belas. Setiap kali dilakukan pengukuran, sampel di ambil dari lemari pendingin untuk kemudian ditimbang dan selanjutnya diletakkan pada *chamber*.

Prosedur pengukuran

Deret sensor di aktifkan selama 10 menit sebelum proses pengukuran dilakukan. Hal ini untuk meningkatkan sensitifitas dan stabilitas lapisan pengindra pada permukaan sensor sehingga *reproducibility* sensor dapat meningkat pula (Gardner, 2005).

Tanggapan sensor dicatat setelah diberi aliran nitrogen murni selama 50 menit. Kondisi ini diperlukan agar sensor untuk mencapai kestabilan tanggapan. Setiap pengukuran terdiri dari dua fase. Fase pertama berlangsung selama 20 menit. Aliran nitrogen dihentikan sementara fase ini berlangsung. Aliran nitrogen kembali diberikan selama 50 menit pada fase

kedua sekaligus berfungsi sebagai pembawa uap yang berasal dari *headspace*. Di akhir fase kedua, proses pengukuran dapat langsung dilanjutkan dengan mengulangi fase pertama.

Berdasarkan prosedur di atas, direkam hasil pengukuran dari sepuluh kali perulangan pada hari pertama, ketujuh dan hari keempatbelas penyimpanan sampel. *Dataset* diproses dengan menggunakan *mean centring* dan normalisasi matriks. Ekstraksi fitur dari masing-masing tanggapan sensor dan *pre-processing* matrik data menggunakan perangkat lunak yang dibuat menggunakan bahasa pemrograman. Kemudian data diolah dengan metode pengenalan pola yakni *principal component analysis*.

Untuk mengaplikasikan metode ini, fitur tanggapan sensor yakni *response vector* dikelompokkan menjadi $X(\text{response matrix})$. Umumnya sensor gas menunjukkan sensitifitas yang tumpang tindih, matriks ini diharapkan mengandung variabel kolinier yang tinggi. Hal tersebut berarti bahwa matriks X akan memiliki beberapa variabel dominan yang membawa sebagian besar informasi. Tujuan utama dari *principal component analysis* adalah mengekspresikan informasi tersebut oleh variabel yang terendah yang disebut sebagai *principal component*, yang merupakan kombinasi linier dari vektor tanggapan awal sensor.

Sistem pendeteksian uap formalin didasarkan pada perbedaan pola tanggapan dari sensor-sensor gas terhadap sampel segar, sampel berformalin dan sampel tanpa formalin. Pengaruh kesegaran dan senyawa kimia yang dikeluarkan oleh sampel akan dianalisis untuk membedakan tanggapan sensor yang berasal dari formalin. Data yang diperoleh adalah pola tanggapan sinyal dari sensor yang selanjutnya diolah dengan menggunakan metode statistik

multivariat, yaitu *Principal Component Analysis* (PCA) untuk memberikan informasi mengenai perbedaan dari data yang direkam.

Sistem Sensor

Sistem sensor gas yang digunakan dalam penelitian ini terdiri dari gugus divais QCM 20 MHz termodifikasi yang diberi salutan polimer *Dimethylpolysiloxane*, *Phenylmethyldimethylpolysiloxane* dan *Polyethylene glycol* pada permukaannya dengan nilai kepolaran berbeda untuk setiap kanal. Sensor-sensor ini selanjutnya diletakkan dalam sebuah ruang uji gas.

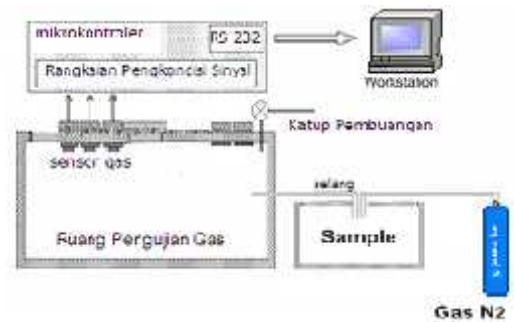
Ruang uji gas menggunakan material mika dengan volume 250 ml. Uap yang dihasilkan oleh sampel dialirkan ke ruang uji gas. Frekuensi resonansi sensor akan menurun saat molekul gas yang diujikan terserap di permukaan divais QCM yang tersalut polimer, namun frekuensi resonansi akan kembali normal setelah molekul uap sampel dihilangkan dengan cara mengalirkan gas N₂ ke ruang uji gas.

Setiap divais QCM dihubungkan ke sebuah rangkaian osilator yang akan membangkitkan frekuensi dasar dari masing-masing sensor tersebut. Tanggapan dari rangkaian osilator ini kemudian dihubungkan pada rangkaian pencacah frekuensi.

Sebelum pengukuran dimulai frekuensi resonansi semua divais QCM harus dipastikan dalam keadaan stabil. Uap yang masuk ke dalam ruang uji gas akan mengakibatkan perubahan frekuensi resonansi pada divais QCM sensor. Perubahan frekuensi tersebut akan dicacah oleh sebuah pencacah frekuensi 32 bit.

Sampling rate yang digunakan adalah 1 sampel/detik. Pengukuran dan akuisisi data disupervisi oleh komputer personal. Hasil perhitungan dari pencacah frekuensi tersebut kemudian dikirimkan ke komputer menggunakan mikrokontroler ATMEGA32 untuk diolah. Antarmuka

yang digunakan untuk menghubungkan antara sistem sensor dengan komputer adalah komunikasi data serial RS-232. Data yang dihasilkan oleh sensor-sensor tersebut ditampilkan dan dianalisa oleh komputer untuk mengetahui pergeseran frekuensi resonansi saat sebelum dan sesudah pemaparan uap. Perangkat lunak untuk akuisisi dan analisa data dibuat sendiri di laboratorium. Untuk mengekstraksi informasi yang diperoleh dari *electronic nose* dimanfaatkan metode berbasis *chemometric* yakni *principal component analysis*. Peralatan yang digunakan pada eksperimen ini ditunjukkan gambar 2.



Gambar 2. Peralatan Eksperimental

HASIL DAN PEMBAHASAN

Teknik *pre-processing mean centring* diaplikasikan ke matriks tanggapan sensor. Hasil dari *principal component analysis* menunjukkan bahwa tanggapan sensor berkorelasi kuat dengan 87,70% variasi data tercakup pada *principal component* pertama, sedangkan cakupan *principal component* kedua adalah 9,18% dari variasi data yang ada. Gambar 6, menunjukkan proyeksi hasil eksperimen pada *two dimensional plane* yang terbentuk dari dua *principal component* pertama.

Sampel dapat di kelompokkan bersama menjadi tiga kelompok berbeda. Masing-

masing dari kelompok tersebut berkoresponden terhadap sampel tanpa formalin, sampel berformalin dan sampel yang membusuk. Kelompok non formalin berkoresponden terhadap sampel yang telah disimpan hingga tiga hari. Kelompok kedua adalah sampel yang diberi tambahan larutan formaldehida dan grup terakhir adalah sampel yang telah membusuk.

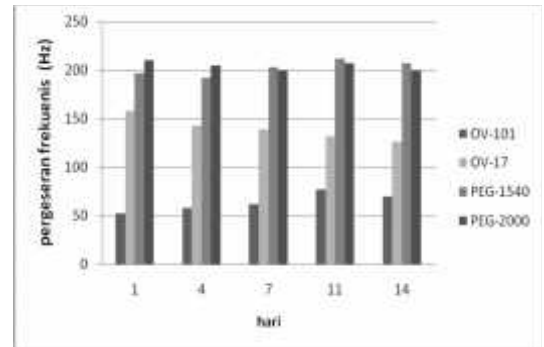
Hasil eksperimen memperlihatkan bahwa sebaran data sampel muncul sepanjang *principal component* pertama bersesuaian dengan konsentrasi uap kimiawi yang dihasilkan sampel. Sehingga dapat dikatakan bahwa deret sensor yang digunakan telah menunjukkan kinerja optimal sebagaimana tujuan yang dikehendaki yaitu mendeteksi uap formalin pada produk perikanan.

Kelompok *principal component* pertama menjelaskan variasi utama dari data tanggapan sensor. Penambahan corak yang muncul pada kelompok *principal component* kedua seiring dengan jumlah hari penyimpanan sampel disebabkan oleh dua hal, yang pertama adalah teridentifikasinya uap kimiawi baru pada *headspace* sampel produk perikanan yang mulai membusuk dan yang telah mengalami kerusakan. Hal kedua kemungkinan disebabkan oleh fluktuasi dari variabel kelembaban dan temperatur pada *chamber*.

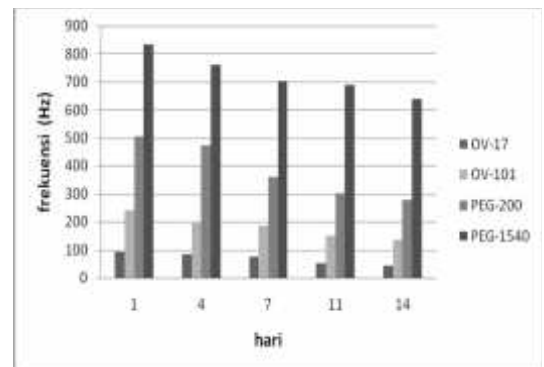
Hasil analisa *principal component* menunjukkan bahwa sampel yang mendapat rendaman larutan formalin dengan berbagai konsentrasi terdistribusi seiring dengan penurunan konsentrasi rendaman *formaldehyde*. Sampel dengan konsentrasi rendaman larutan formalin yang tinggi terletak lebih dekat dengan posisi *plot* larutan sampel 40% *formaldehyde* dan air.

Sampel dengan kandungan formalin berkonsentrasi lebih rendah terdistribusi merata, sebagian sampel terdistribusi pada area yang berbeda. Ini menunjukkan

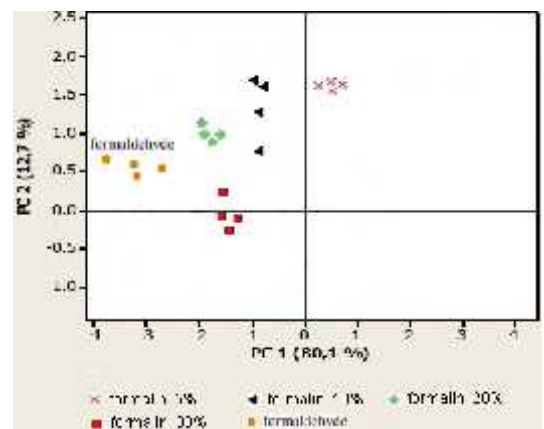
bahwa sampel tersebut telah mengalami proses pembusukkan. Uap senyawa yang dihasilkan sampel yang membusuk kemungkinan memiliki karakter yang berbeda dengan karakter uap formalin, dengan metode ini sistem sensor terbukti mampu mengidentifikasi tingkat kesegaran sampel *euthynnus sp.*



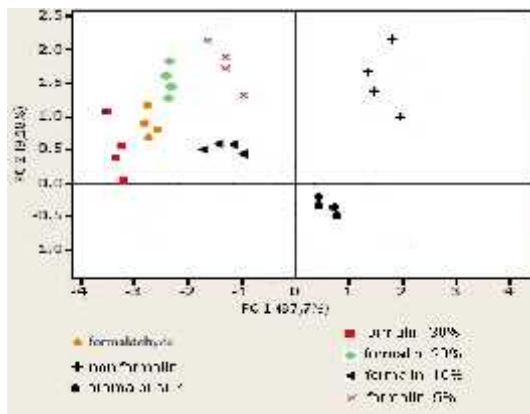
Gambar 3. Tanggapan Sensor Terhadap Sampel Nonformalin



Gambar 4. Tanggapan Sensor Terhadap Sampel Berformalin



Gambar 5. Hasil PCA Larutan Formalin



Gambar 6. Hasil PCA Sampel *Euthynnus sp*

KESIMPULAN

Pada penelitian ini telah dilakukan pengukuran tanggapan sensor gas berbasis divais *quartzmicrobalance* tersalut polimer terhadap penambahan larutan formaldehida pada sampel produk perikanan. Perbedaan tingkat kepolaran senyawa menyebabkan pola perubahan frekuensi yang spesifik untuk setiap jenis sampel yang diujikan.

Metode *principal component analysis* yang diterapkan pada sistem penciuman elektronik ini menunjukkan bahwa tanggapan sensor memiliki korelasi cukup baik dengan mengklasifikasikan masing-masing sampel uji dalam kelompok-kelompok yang memiliki kelas yang sama dengan total variabilitas keempat variabel dari keseluruhan data adalah 96,88 %. Hal ini berarti dapat dikatakan bahwa deret sensor QCM tersalut polimer *Dimethylpolysiloxane*, *Phenylmethyl-dimethylpolysiloxane* dan *Polyethylene glycol* yang digunakan dapat membedakan *euthynnus sp* tanpa formalin dan *euthynnus sp* berformalin dalam berbagai variasi konsentrasi.

Dari keempat sensor gas berbasis divais QCM yang telah digunakan maka sensor yang memiliki sensitifitas baik untuk mengidentifikasi kandungan uap

formalin pada bahan makanan adalah sensor gas QCM dengan salutan polimer *Polyethylene glycol* 1540 dan *Polyethylene glycol* 200.

Hasil eksperimen menunjukkan bahwa analisa dengan *principal component analysis* dan sistem penciuman elektronik dapat menjadi metode yang efisien untuk mendeteksi uap formalin dan tingkat kesegaran produk hasil tangkapan nelayan.

DAFTAR PUSTAKA

- Chanie, G.E., Westad, F., Jonsdottir, R., Thalmann, C.R, Lundby, F., Haugen, J.E., 2005. *Prediction of Microbial and Sensory Quality of Cold Smoke Atlantic Salmon by Electronic Nose*. J. Food Sci.70. P. 563-574.
- Gardner, J. W., Boilot, P., Hines, E. L., 2005. *Enhancing Electronic Nose Performance by Sensor Selection, Sens Actuators*. B: Chem p114-121.
- Gopel, W., 1998. *Chemical Imaging: Concepts and Vision for electronic and Bio Electronic Noses*. *Sens Actuator B*.52 p. 125-142.
- Ilyas, S, 1993. *Teknologi Pembekuan Ikan*. Jakarta: CV Paripurna
- Josephson, D.B., Lindsay, R., C., Olafsdottir, G., 1986. *Measurement of Volatile Aroma Constituents as a Means for Following Sensory Deterioration of Fresh Fish and Fishery Product*. *Proceedings of the Seafood Quality Determination Symposium*. Elsevier. Amsterdam.
- King, W. H, 1964. *Piezoelectric Sorption Detector*, *Anal. Chem*, 36:p. 1735-1739
- Natale, C.D., Brunink, J., Bungaro, F., Davide, Paolesse, R., Boschi, T., 1996. *Recognition of Fish Storage Time by a Metallophorphyrins Coated QMB Sensor Array*.

- Measurement Sci. Technol.7 p.1103-1114.
- Natale, C.D., Olafsdottir, D., Einarsson, S., Paolesse, R., D'Amico, A., 2001. *Comparison and Integration of Different E-nose for freshness Evaluation of Cod-fish Fillets*. Sens.Actuators B: Chem.77 p.572-578.
- Olafsson, R., Martinsdottir, E., Olafsdottir, G., Gardner, J.W., 1992. *Monitoring of Fish Freshness Using Tin Oxide Sensors. Sensors and Sensory System for an Electronic Nose*. Dordrecht-The Netherlands: Kluwer academic Publisher.