

## **Aplikasi pengesanan pantas racun ditiokarbamat di lapangan menggunakan peranti mudah alih biosensor dengan integrasi Internet Pelbagai Benda**

(On-site application of rapid detection for dithiocarbamates using portable biosensor device with Internet of Things integrations)

Nurul Hidayah Ahmad Puat, Nur Azura Mohd Said, Mohammad Shahid Shahrun, Erna Mutiara Masdek, Nor Ashikin Basirun, Nor Azhar Alias dan Hidayatul Wahidah Sobri

### **Pengenalan**

Sayur-sayuran merupakan komoditi utama di Malaysia selepas buah-buahan dengan keluasan kawasan penanaman sayur sehingga hampir 67,000 hektar dan menyumbang hampir 1.1 juta tan metrik kepada pengeluaran hasil sektor pertanian negara pada tahun 2018. Terdapat lebih daripada 50 jenis sayur-sayuran yang ditanam di Malaysia termasuk tanaman semi temperat seperti kubis, brokoli, asparagus, tomato, salad dan sebagainya. Di Malaysia, aktiviti pertanian dijalankan secara intensif (berterusan) dengan keluasan kawasan penanaman yang sangat terhad. Hal ini mengundang kepada isu atau masalah hakisan tanah serta penggunaan racun perosak secara berleluasa. Satu kajian yang dijalankan terhadap petani-petani di Cameron Highlands mendapati bahawa kebanyakan petani perlu menggunakan racun perosak sekurang-kurangnya dua kali seminggu untuk perlindungan tanaman mereka dan terdapat 10 jenis racun perosak yang digunakan bagi penanaman sayur-sayuran di sini.

Penggunaan racun perosak yang berleluasa dan berlebihan tanpa pemantauan dan kawalan pada tanaman merupakan satu isu penting dalam keselamatan makanan dan memerlukan perhatian serius serta tindakan yang sewajarnya daripada pihak pengguna dan pihak berkuasa. Racun perosak merupakan bahan kimia yang digunakan untuk mengawal, mencegah dan memusnahkan serangga dan kulat perosak yang menjejaskan dan merosakkan tanaman para petani. Penggunaan racun perosak secara tidak sah juga menyumbang kepada kewujudan sisa baki racun yang melebihi had residu maksimum (*maximum residue limit*) pada hasil tanaman dan persekitaran termasuk pencemaran air. Selain itu, penggunaan racun perosak juga boleh mendatangkan kesan buruk terhadap kesihatan manusia seperti hilang selera makan, kemurungan, kerosakan organ dalaman seperti hati, buah pinggang, paru-paru dan gangguan hormon.

Kandungan racun perosak yang berlebihan dalam hasil sayur mendatangkan kesan yang negatif bukan sahaja kepada pengguna, tetapi kepada petani dan juga kepada negara. Pihak berkuasa telah menetapkan had maksimum residu racun perosak

yang dibenarkan dalam produk hasil pertanian, namun sukar dipatuhi. Hal ini berlaku kerana kurangnya pemantauan yang berterusan oleh pihak penguat kuasa dalam pengesanan residu racun perosak secara pantas dan berkesan di lapangan. Oleh yang demikian, satu kaedah pengesanan pantas dan mudah, murah, sensitif dan boleh dipercayai adalah sangat diperlukan untuk memantau dan mengawal kadar penggunaan racun perosak di kalangan petani dan peladang bagi memastikan hasil sayuran adalah selamat untuk dimakan.

#### **Kaedah semasa pengesanan racun perosak ditiokarbamat**

Antara kumpulan racun yang lazim digunakan oleh petani adalah racun daripada kumpulan ditiokarbamat yang berkesan bagi mengawal pelbagai penyakit kulat pada biji benih, buah-buahan dan sayur-sayuran. Kaedah semasa yang digunakan bagi mengesan racun kulat ditiokarbamat (zineb, maneb, mancozeb dan thiram) dalam sampel sayur-sayuran adalah dengan menggunakan kaedah instrumentasi makmal seperti spektrofotometer ultra-lembayung (UV-Vis), spektrometri pelepasan plasma dengan gandingan induktif (ICP), spektrometri penyerapan atom (AAS), kromatografi gas, kromatografi cecair (LC), kromatografi cecair berprestasi tinggi digabungkan dengan pengesanan terpilih dan kromatografi cecair dengan jisim tandem (LC-MS/MS) termasuk dengan fourier transformasi inframerah spektrometri (FTIR). Walau bagaimanapun, kesemua kaedah ini memakan masa yang lama dan memerlukan kos yang agak tinggi. Di samping itu, teknik-teknik ini juga melibatkan penggunaan reagen kimia organik yang berbahaya dan memerlukan juruteknik yang mahir untuk mengendalikan instrumen tertentu. Selain itu, racun ditiokarbamat juga dikesan dalam sampel menggunakan teknik biosensor seperti biosensor berasaskan perencatan enzimatik, sensor berasaskan taburan raman yang dipertingkatkan permukaan (berasaskan SERS), sensor berasaskan sel dan immunosensor. *Jadual 1* menunjukkan ringkasan perbezaan antara kaedah-kaedah yang biasa digunakan untuk mengesan dan menentukan kandungan racun perosak ditiokarbamat dalam sampel sayur-sayuran.

#### **Pengesanan racun perosak ditiokarbamat dalam sampel sayur salad dan tomato di lapangan menggunakan peranti mudah alih MARDI-IoT biosensor**

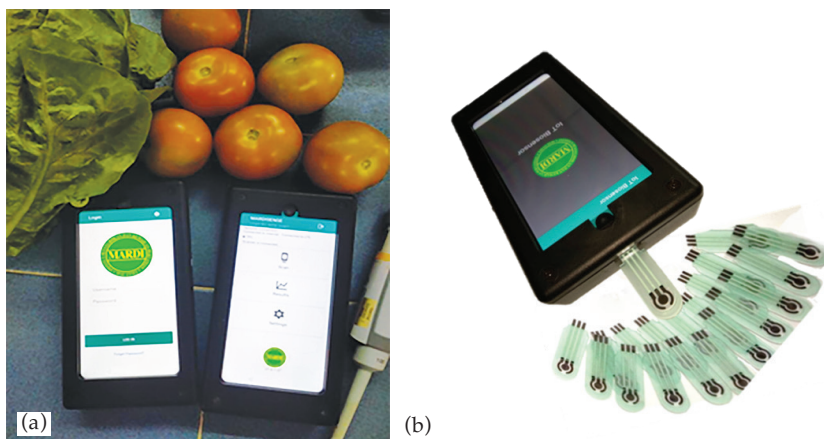
Penggunaan racun perosak ditiokarbamat tanpa pengawasan dan pemantauan berkala di kalangan petani dan pengusaha amat membimbangkan kerana residu racun memberikan kesan buruk kepada kesihatan manusia dan alam sekitar dalam tempoh jangka masa yang panjang. Terkini, Pusat Penyelidikan Bioteknologi dan Nanoteknologi MARDI berjaya membangunkan satu kit pengesanan pantas racun ditiokarbamat pada sayur salad (mewakili sayur berdaun) dan tomato (mewakili sayur berbuah) menggunakan pendekatan biosensor enzim. Kaedah yang

Jadual 1. Ringkasan perbezaan antara kaedah biosensor dengan kaedah konvensional (menggunakan instrumen) dan kaedah ujian immunosorben berkaitan enzim (ELISA)

Faktor	Kaedah konvensional (instrumentasi)	Biosensor	ELISA
Tujuan analisis	Pengesahan	Saringan	Pengesahan
Tempoh penyediaan sampel	1 – 3 hari	45 min	3 – 4 jam
Tempoh pengukuran bacaan	30 – 45 min	3 – 5 min	10 – 30 min
Kepakaran menggunakan peralatan	Perlu ahli terlatih dalam bidang analisis kimia	Boleh dilakukan oleh orang awam	Perlu ahli terlatih dalam bidang analisis kimia
Tempat analisis	Makmal	Makmal dan lapangan	Makmal
Mudah alih	Tidak. Peralatan besar dan berat	Ya. Peranti kecil dan ringan	Tidak. Peralatan besar dan berat
Anggaran kos analisis per sampel	RM250 – RM300	RM25 – RM30	RM40 – RM80

dibangunkan ini mampu mengesan racun ditiokarbamat zineb, maneb, mancozeb dan thiram dalam sayur salad dan tomato dalam masa yang pantas berbanding dengan kaedah-kaedah konvensional yang lain. Prinsip umum yang digunakan adalah pengukuran secara elektrokimia hasil daripada gabungan peranti analitikal dengan enzim sebagai elemen biologi yang dihubungkan dengan transduser untuk menghasilkan isyarat yang berkadar langsung dengan kepekatan analit sasaran.

Teknologi biosensor ini terdiri daripada dua komponen utama iaitu strip elektrod karbon bercetak skrin terubah suai dan peranti pembaca biosensor mudah alih (*Gambar 1*). Komponen pertama dan paling utama ialah strip elektrod yang diubah suai dengan



*Gambar 1. (a) Teknologi IoT-biosensor MARDI untuk pengesanan pantas racun ditiokarbamat dalam sayur-sayuran (b) Sistem biosensor yang dibangunkan mengandungi strip elektrod terubah suai dengan enzim dan peranti pembaca biosensor mudah alih*

jaringan polimer, bahan nano dan enzim yang selektif terhadap racun ditiokarbamat. Komponen kedua merupakan peranti pembaca mudah alih biosensor yang dapat mencerap tindak balas yang berlaku pada strip elektrod dan seterusnya menterjemahkan tindak balas ini kepada isyarat yang mudah difahami oleh pengguna.

Seiring dengan teknologi terkini serta kehendak semasa, peranti biosensor untuk aplikasi di lapangan adalah kompak, mudah alih dan dilengkapi platform digital dan perisian moden. Tidak seperti peranti biosensor mudah alih komersial yang lain, peranti ini bukan sahaja mampu mencerap hasil analisis biosensor yang dijalankan di lapangan, tetapi turut dapat merekod dan menyimpan data analisis secara maya di *central cloud server*. Peranti berasaskan Android yang dibangunkan bersama Syarikat Biogenes Technologies Sdn. Bhd. ini mempunyai *built-in mobile app* yang membolehkan pengguna memilih analit sasaran yang hendak dikesan pada sesuatu sampel. Aplikasi liputan 4 G dan fungsi GPS pada peranti pula membolehkan lokasi pensampelan direkodkan. Dengan kapasiti saiz memori 32 GB, dianggarkan sebanyak 100,000 bacaan analisis dapat dijalankan dan direkodkan pada alat ini. Peranti mudah alih MARDI-IoT biosensor ini direka bentuk khas dengan skrin sentuh (*touch screen*) supaya mesra pengguna dan mudah digunakan/dikendalikan oleh pengguna, agensi mahupun petani dengan latihan teknikal yang minimum.

Tatacara penyediaan sampel bagi analisis racun ditiokarbamat dalam sayur salad dan tomato menggunakan peranti mudah alih MARDI-IoT biosensor adalah seperti dalam *Gambar rajah 1*. Langkah pertama, 7 – 10 g hirisan sampel sayur salad atau tomato ditimbang dan ditambahkan larutan pengekstrakan mengikut formula berdasarkan berat timbangan sampel. Larutan pengekstrakan yang digunakan dalam pensampelan ini ialah larutan penimbal fosfat, 0.1 M pH 7.4. Sampel sayur bersama larutan penimbal kemudiannya dikisar menggunakan pengisar mudah alih bagi aplikasi di lapangan. Hasil larutan pengekstrakan sampel ditapis dan dikumpulkan ke dalam tiub pengempar atau botol kaca gelap. Kemudian, 10  $\mu\text{L}$  larutan pengekstrakan sampel dititiskan ke atas permukaan elektrod karbon yang telah dimodifikasi dan dipegunkan dengan enzim dehidrogenase. Masa inkubasi sampel di atas permukaan strip dilakukan selama 10 minit bagi membolehkan tindak balas perencatan enzim dengan racun ditiokarbamat (zineb, maneb, mancozeb dan thiram) dalam sampel tersebut.

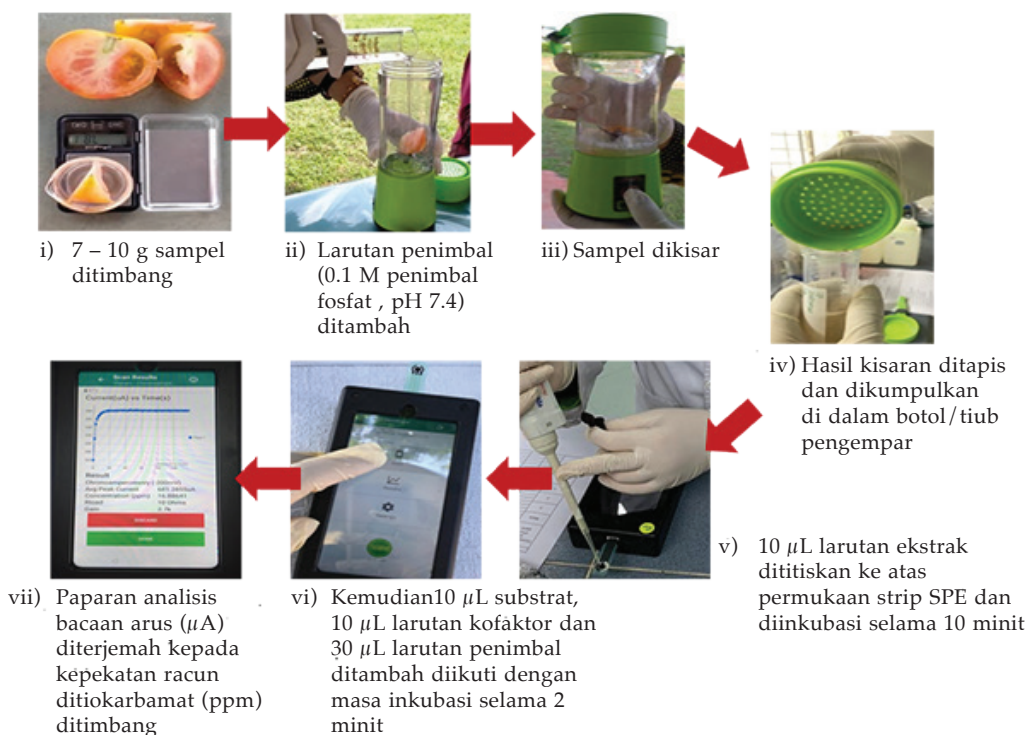
Selepas tempoh inkubasi, 10  $\mu\text{L}$  substrat enzim (propionaldehid), 10  $\mu\text{L}$  kofaktor  $\beta\text{-NAD}$  dan 30  $\mu\text{L}$  larutan penimbal fosfat 0.1 M, pH 7.4 dititiskan di atas permukaan elektrod karbon tersebut dan dibiarkan selama 2 minit untuk inkubasi seterusnya sebelum bacaan arus diukur. Masa inkubasi ini diperlukan untuk tindak balas antara enzim dehidrogenase yang berlebihan dengan substratnya yang spesifik; di mana elektron akan dibebaskan dan diukur secara elektrokimia

menggunakan peranti mudah alih MARDI-IoT biosensor. Pengukuran kandungan racun ditiokarbamat ini adalah menggunakan teknik *chronoamperometry* pada potensi tetap iaitu pada  $-0.2$  V selama 200 saat. Bacaan arus ( $I$ ) adalah dalam unit mikroampere ( $\mu A$ ) dan bacaan kepekatan adalah dalam unit bahagian per juta (ppm) bersamaan dengan miligram per kilogram (mg/kg). Bacaan dalam kedua-dua unit arus dan kepekatan ini akan dipaparkan pada skrin peranti mudah alih MARDI-IoT biosensor apabila analisis pengukuran telah lengkap.

### Kajian perolehan semula racun ditiokarbamat (thiram) dalam sampel sayur menggunakan peranti mudah alih MARDI-IoT biosensor

Kajian perolehan semula melibatkan penambahan jumlah analit (racun) yang diketahui kepekataannya ke dalam sesuatu sampel dan kemudian penentuan berapa peratus daripada jumlah yang ditambah itu dapat dikesan semula melalui penilaian dan pengiraan. Ini merupakan aspek bagi menilai kecekapan sistem biosensor yang dibangunkan.

Dalam kajian ini, thiram digunakan sebagai model kepada racun ditiokarbamat yang lain. Larutan piawai thiram disediakan pada kepekatan tertentu yang diketahui, kemudian disuntik atau diaruh ke dalam sampel sayur salad dan dibiarkan untuk tempoh masa satu jam. Seterusnya, sampel sayur salad diekstrak menggunakan tatacara pensampelan seperti dalam *Carta alir 1*



*Carta alir 1. Ringkasan pensampelan sayur tomato bagi analisis racun ditiokarbamat menggunakan peranti mudah alih MARDI-IoT biosensor*

dan bacaan arus diukur menggunakan elektrod yang telah dimodifikasi dan dipegunkan dengan enzim dehidrogenase pada peranti mudah alih MARDI-IoT biosensor. *Jadual 2* menunjukkan bacaan arus yang diukur dan dicerap, diikuti dengan jumlah kepekatan thiram yang dikesan dalam sampel dan juga peratusan perolehan semula (*% recovery*) racun thiram tersebut.

Jadual 2. Ringkasan hasil daripada kajian perolehan semula yang dijalankan menggunakan racun ditiokarbamat thiram dalam sampel sayur salad

Kepekatan racun thiram aruhan ( <i>spiked</i> ), mg/kg (ppm)	Kepekatan racun thiram yang diperoleh, mg/kg (ppm)	Perolehan (%)
4	4.556 ± 0.62	113.90
6	5.068 ± 0.32	84.47
8	7.567 ± 0.18	94.59
10	6.811 ± 0.14	68.11

Rumusan daripada kajian perolehan semula ini menunjukkan bahawa kandungan racun thiram yang diaruh (*spiked*) ke dalam sampel sayur salad dan diekstrak semula memberikan bacaan perolehan semula dalam julat 68 – 114% iaitu memenuhi piawaian peratusan perolehan semula yang telah ditetapkan oleh Suruhanjaya Eropah Had Sisa Makanan (*European Commission Food Residue Limit*).

### **Kajian validasi kaedah biosensor berasaskan enzim dengan kromatografi gas-pengesan tangkapan elektron terhadap sampel sayur salad dan tomato**

Kaedah biosensor berasaskan enzim yang dibangunkan telah divalidasi menggunakan kaedah kromatografi gas dengan pengesan tangkapan elektron. Kajian validasi ini telah dijalankan terhadap sampel sayur salad dan tomato yang sama bagi kedua-dua analisis bagi mengurangkan variasi dan ralat. *Jadual 3* menunjukkan perbandingan analisis bagi penentuan racun ditiokarbamat zineb, maneb, mancozeb dan thiram dalam sampel sayur salad dan tomato dari pasar tani menggunakan kaedah biosensor berasaskan enzim yang dibangunkan dengan kaedah kimia analisis kromatografi gas dengan pengesan tangkapan elektron.

Penentuan racun ditiokarbamat zineb, maneb, mancozeb dan thiram dalam sampel sayur salad dan tomato dari pasar tani pagi menggunakan kaedah biosensor berasaskan enzim yang dibangunkan dengan kaedah kimia analisis kromatografi gas dengan pengesan tangkapan elektron mempunyai korelasi sebanyak 87.5%. Peratusan korelasi ini menunjukkan hasil dapatan yang sama bagi kedua-dua kaedah terhadap sampel sayur yang sama.

Selain itu, kajian validasi turut dijalankan terhadap sampel sayur salad dan tomato yang diperoleh dari pasar raya, pasar



borong, pusat beli-belah dan gerai-gerai jualan di sekitar Lembah Kelang. *Jadual 4* dan *Jadual 5* masing-masing menunjukkan keputusan analisis terhadap penentuan racun ditiokarbamat zineb, maneb, mancozeb dan thiram masing-masing dalam tomato dan salad menggunakan kaedah biosensor berasaskan enzim dengan kaedah kromatografi gas dengan pengesanan tangkapan elektron.

Rumusan daripada *Jadual 4* menunjukkan penentuan racun ditiokarbamat zineb, maneb, mancozeb dan thiram dalam sampel sayur tomato dari tempat-tempat lain (pasar raya, pasar borong, pusat beli-belah dan gerai-gerai jualan) menggunakan kaedah biosensor berasaskan enzim yang dibangunkan dengan kaedah kimia analisis kromatografi gas dengan pengesanan tangkapan elektron mempunyai korelasi sebanyak 37.5%. Peratusan korelasi ini menunjukkan hasil dapatan yang lebih kurang sama bagi kedua-dua kaedah terhadap sampel sayur tomato yang sama (dari segi bilangan sampel yang dikesan mempunyai racun ditiokarbamat).

Rumusan daripada *Jadual 5* menunjukkan penentuan racun ditiokarbamat zineb, maneb, mancozeb dan thiram dalam sampel sayur salad dari tempat-tempat lain (pasar raya, pasar borong, pusat beli-belah dan gerai-gerai jualan) menggunakan kaedah biosensor berasaskan enzim yang dibangunkan dengan kaedah kimia analisis kromatografi gas dengan pengesanan tangkapan elektron mempunyai korelasi sebanyak 87.5%. Peratusan korelasi ini menunjukkan hasil dapatan yang sama bagi kedua-dua kaedah terhadap sampel sayur salad yang sama.

Secara umumnya, penentuan racun ditiokarbamat zineb, maneb, mancozeb dan thiram dalam sampel sayur salad atau tomato adalah berdasarkan penentuan gas karbon disulfida (CS<sub>2</sub>) yang dibebaskan oleh racun tersebut melalui proses pengekstrakan. Gas karbon disulfida akan menangkap elektron pada detektor perangkap elektron (ECD) dan signal elektrik yang terhasil akan diterjemahkan kepada kepekatan dalam unit mg/kg atau ppm. Manakala penentuan menggunakan kaedah peranti mudah alih MARDI-IoT biosensor adalah berdasarkan tindak balas perencatan enzim yang spesifik oleh racun ditiokarbamat, di mana tapak enzim berlebihan yang tidak direncatkan akan menghidrolisiskan substrat propionaldehid kepada asid propionik dan aldehid. Semasa tindak balas perencatan dan hidrolisis ini berlaku, elektron

Jadual 3. Perbandingan analisis bagi penentuan racun ditiokarbamat dalam sampel dari pasar tani pagi menggunakan kaedah biosensor berasaskan enzim dengan kaedah kromatografi gas dengan pengesanan tangkapan elektron

Kod sampel	Sampel	Kepekatan racun fungisid (ditiokarbamat) yang dikesan					
		Zineb		Maneb		Thiram	
		Biosensor	GC-ECD	Biosensor	GC-ECD	Biosensor	GC-ECD
A	Salad	Bawah MRL	Bawah MRL	Atas MRL	Bawah MRL	Bawah MRL	Bawah MRL
B	Tomato			= MRL	MRL	= MRL	MRL
B	Salad			Bawah MRL			
C	Tomato	Atas MRL		Atas MRL		Bawah MRL	

Jadual 4. Perbandingan analisis bagi penentuan racun ditiokarbamat dalam sampel tomato dari beberapa lokasi pasar di Lembah Kelang menggunakan kaedah biosensor berasaskan enzim dengan kaedah kromatografi gas dengan pengesanan tangkapan elektron

ID Sampel	Kepekatan racun fungisid (ditiokarbamat) yang dikesan, ppm (mg/kg)				
	GC-ECD (Jumlah ditiokarbamat)	Peranti mudah alih MARDI-IoT biosensor			
		Zineb	Maneb	Mancozeb	Thiram
Tomato kawalan (tomato organik)	0.223	-0.2065	-0.1697	0.2728	0.9953
TA	0.091	*ND	1.748	ND	2.025
TC	0.063	ND	ND	2.0885	0.05
TD1	-0.249	ND	4.683	ND	8.696
TD2	0.467	ND	ND	ND	10.359
TF	1.708	ND	ND	ND	6.575
TG1	-0.269	ND	3.784	1.083	10.319
TG2	-0.633	ND	ND	ND	8.993
TH	-0.505	ND	1.251	ND	0.481

\*ND = tidak dikesan (*not detected*)

Jadual 5. Perbandingan analisis bagi penentuan racun ditiokarbamat dalam sampel salad dari beberapa lokasi pasar di Lembah Kelang menggunakan kaedah biosensor berasaskan enzim dengan kaedah kromatografi gas dengan pengesanan tangkapan elektron

ID Sampel	Kepekatan racun fungisid (ditiokarbamat) yang dikesan, ppm (mg/kg)				
	GC-ECD (Jumlah ditiokarbamat)	Peranti mudah alih MARDI-IoT biosensor			
		Zineb	Maneb	Mancozeb	Thiram
Salad kawalan (salad organik)	-1.207	-1.995	-0.185	-2.483	-1.501
LA1	1.470	*ND	ND	1.688	4.681
LA2	3.514	0.084	ND	1.766	1.526
LB	0.479	ND	0.214	ND	0.615
LD1	0.092	ND	ND	ND	ND
LD2	0.037	ND	ND	ND	ND
LE1	0.554	ND	ND	ND	ND
LE2	0.357	1.137	2.483	2.074	0.769
LG	0.261	ND	ND	ND	0.461
LI	0.517	9.317	5.621	2.306	3.974

\*ND = tidak dikesan (*not detected*)



yang terhasil akan dicerap dan diukur secara elektrokimia dan seterusnya diterjemahkan kepada kepekatan kuantitatif dalam unit ppm (mg/kg). Bacaan kepekatan yang diperolehi akan dipaparkan pada skrin peranti mudah alih MARDI-IoT biosensor untuk dilihat oleh pengguna. *Gambar 2* menunjukkan aktiviti-aktiviti pensampelan yang dijalankan bersama-sama dengan ahli pasukan.

Lebih 50 sampel tomato dan salad daripada pelbagai tempat atau lapangan seperti pasar raya, pasar borong, pusat beli-belah dan gerai-gerai jualan telah dianalisis bagi pengesanan dan penentuan racun ditiokarbamat zineb, maneb, mancozeb dan thiram. Walau bagaimanapun, graf korelasi sukar dicapai kerana kaedah pengekstrakan yang berbeza diguna pakai bagi kedua-dua sampel sayur yang berbeza ini. Oleh itu, kajian validasi ini akan dilanjutkan lagi bagi mengatasi masalah ini untuk mencapai matlamat bahawa kaedah biosensor yang dibangunkan ini setanding dengan kaedah kimia analisis menggunakan kromatografi gas dengan detektor pengesanan tangkapan elektron (ECD) dan korelasi ini perlu dibezakan atau diasingkan bagi sampel sayur salad dan sayur tomato (dua graf korelasi bagi dua jenis sayur yang berbeza).



*Gambar 2. Ringkasan aktiviti-aktiviti pensampelan sayur salad dan tomato menggunakan peranti mudah alih MARDI-IoT biosensor di lapangan*

### **Kesimpulan**

Penentuan racun kulat fungisid ditiokarbamat zineb, maneb, mancozeb dan thiram dalam sektor pertanian terutamanya dalam pengeluaran sayur-sayuran amatlah penting bagi memastikan para petani, peladang dan pengusaha kebun sayur-sayuran menggunakan racun dengan betul pada kadar yang telah ditetapkan oleh kerajaan serta mematuhi nilai had maksimum residu (MRL) dalam sayur-sayuran. Hal ini bagi memastikan sayur-sayuran yang dikeluarkan di negara kita adalah selamat untuk dimakan. Kajian di lapangan ini dijalankan menggunakan

peranti mudah alih MARDI-IoT biosensor dan dijalankan terhadap sampel-sampel yang diperolehi atau dibeli daripada pasar raya, pasar borong, pasar tani, pasar segar, pusat beli-belah dan juga gerai-gerai jualan. Daripada kajian ini, didapati bahawa penentuan racun ditiokarbamat menggunakan kaedah biosensor berasaskan enzim yang dibangunkan dengan kaedah kimia analisis kromatografi gas dengan pengesanan tangkapan elektron mempunyai korelasi sebanyak 37.5% bagi sampel sayur tomato manakala bagi sampel sayur salad pula mempunyai korelasi sebanyak 87.5%.

Peratusan korelasi ini menunjukkan hasil dapatan yang lebih kurang sama bagi kedua-dua kaedah [biosensor dan kromatografi gas dengan detektor pengesanan tangkapan elektron (ECD)] terhadap sampel sayur tomato (37.5%) dan salad (87.5%). Peratusan korelasi ini merujuk kepada bilangan sampel yang dikesan dengan kehadiran racun ditiokarbamat bagi kedua-dua jenis sayur tersebut menggunakan dua kaedah yang berbeza iaitu kaedah biosensor yang dibangunkan dan kaedah kromatografi gas dengan detektor pengesanan tangkapan elektron (ECD). Peranti mudah alih biosensor dengan aplikasi IoT ini dipercayai akan menjadi alat penting bagi membantu pihak berkuasa dan agensi-agensi pemantauan yang berkaitan untuk memantau dan mengawal penggunaan racun ditiokarbamat dalam sektor pertanian secara berkala terhadap jumlah sampel yang banyak di lapangan. Selain itu, peranti mudah alih MARDI-IoT biosensor ini akan menjadi alat yang sangat membantu dalam pengurusan kualiti dalam industri makanan seterusnya mengurangkan kadar penolakan eksport produk makanan oleh negara luar.

### **Penghargaan**

Penulis ingin menyampaikan ucapan terima kasih atas sokongan kewangan yang diberikan oleh MARDI di bawah geran Projek Pembangunan RMK-11 (P-RB403) dan kesemua ahli pasukan dalam subprojek ini (Pembangunan sistem pengesanan pantas untuk penentuan kontaminasi dalam sayur-sayuran) termasuk arwah Puan Salmah Abdul Aziz yang banyak memberikan sumbangan dari segi ilmu dan kepakaran sepanjang perkhidmatan beliau sebagai ketua sub-sub projek.

## Bibliografi

- Goranka, C. dan Wolfgang, S. (2009). Residue analysis of dithiocarbamate fungicides. *Trends in Analytical Chemistry* 28 (1)
- Gupta, P.K. (2011). Chapter 39 in Reproductive and Development Toxicology. *Herbicides and fungicides*, m.s. 503 – 521
- Knio, K.M., Saad, A. dan Dagher, S. (2000). The fate and persistence of zineb, maneb, and ethylenethiourea on fresh and processed tomatoes. Article in *Food Additives and Contaminants* 17(5): 393 – 398
- Mulchandani, A. (1998). Principles of enzyme biosensors. *Enzyme and Microbial Biosensors: Protocols and techniques*, (Mulchandani, A. dan Rogers, K.R., ed.), m.s. 3 – 14. Human Press, NJ
- Mun'delanji, C.V., Keiichiro, Y. dan Eiichi, T. (2016). Printable electrochemical biosensors: A focus on screen-printed electrodes and their application. *Journal of Sensor* 16 (10): 1761
- Norida, M., Halimatunsadiah, A.B., Omar, D. dan Kamarulzaman, N. H. (2016). Application of pesticide in pest management: The case of lowland vegetable growers. *International Food Research Journal* 23(1): 85 – 94
- Nurul Hidayah, A.P. (2014). Development of biosensor probe for detection of Malachite Green and Leuco-Malachite Green for application in fishery industry. Tesis Master. Serdang: UPM
- Özlem, K. dan Nuri, N. (2013). Determination of zineb in tap water and tomato samples by adsorptive catalytic stripping voltammetry. *Turkish Journal of Chemistry* 37: 712 – 720
- Rubino, F.M., Mrema, E.J. dan Colosio, C. (2014). Pesticide residues: dithiocarbamates. Reference module in food science. *Encyclopedia of Food Safety* 3: 5 – 10
- Săndulescu, R., Tertiş, M., Cristea, C. dan Bodoki, E. (2015). New materials for the construction of electrochemical biosensors. *Nanotechnology and Nanomaterials Book* (Toonika, R., ed.)
- Santino, O. dan Diana, A. (2013). Micro-determination of dithiocarbamates in pesticide formulations using voltammetry. *Microchemical Journal* 110: 334 – 339
- Shanker, G.A., Smita, A. dan Pahup, S. (2005). Quantification of ziram and zineb residues in fog-water samples. *Talanta* 65: 104 – 110
- Sharma, V.K., Aulakh, J.S. dan Malik, A.K. (2005). Fourth derivative spectrophotometric determination of fungicide thiram (tetramethyl dithiocarbamate) using sodium molybdate and its application. *Talanta* 65: 375 – 379
- Wang, J. (2000). Analytical electrochemistry, second edition. Wiley-Vch. New York: A John Wiley and Sons Publication

### **Ringkasan**

Hasil kajian lapangan mendapati bahawa peranti mudah alih MARDI-IoT biosensor dapat mengesan zineb, maneb, mancozeb dan thiram dalam sampel salad atau tomato dalam masa 15 minit (termasuk penyediaan dan pengukuran sampel) yang diukur secara elektrokimia menggunakan teknik *chronoamperometry* (CA) pada potensi -0.2 V selama 200 saat. Kepekatan ditiokarbamat yang dikesan [(bahagian per juta (ppm))] akan dipaparkan pada skrin peranti biosensor. Hasil kajian pemulihan mendapati 68 – 114% pemulihan diperolehi untuk ditiokarbamat dan menepati piawaian peratusan pemulihan yang ditetapkan oleh Had Residu Makanan Suruhanjaya Eropah. Kajian pengesahan sampel salad dan tomato dari pasar tani pagi menggunakan kaedah biosensor berasaskan enzim dan kaedah kromatografi gas dengan pengesanan tangkapan elektron (GC-ECD) memperoleh peratusan korelasi sebanyak 87.5% manakala peratusan korelasi untuk sampel tomato dari lokasi lain (pasar raya, borong pasar, pusat membeli-belah dan gerai jualan) ialah 37.5%. Selain itu, peratusan korelasi bagi sampel salad dari lokasi lain yang sama dengan sampel tomato ialah 87.5%. Perbezaan dalam peratusan korelasi mungkin disebabkan oleh kaedah pengekstrakan yang berbeza untuk kedua-dua jenis sayuran yang memerlukan penambahbaikan pada masa hadapan.

### **Summary**

Results from a field study found that the MARDI-IoT biosensor mobile device can detect zineb, maneb, mancozeb, and thiram in lettuce or tomato samples within 15 minutes (including sample preparation and measurement), where it was measured electrochemically using chronoamperometry (CA) technique at potential of -0.2 V for 200 seconds. The concentration of dithiocarbamate detected [in parts per million (ppm)] will be displayed on the screen of the biosensor device. The results of the recovery study found that 68 – 114% of the recovery was obtained for dithiocarbamate and it meets the standard of the percentage of recovery set by the European Commission Food Residue Limits. Validation study of lettuce and tomato samples (morning market) using enzyme-based biosensor method and gas chromatography method with electron capture detector (GC-ECD) obtained a correlation percentage of 87.5% for lettuce samples while the correlation percentage for tomato samples from other locations (supermarkets, wholesale markets, shopping malls and stalls) is 37.5%. Besides that, the correlation percentage for lettuce samples from other locations similar to tomato samples was 87.5%. The difference in the correlation percentage may be due to the different extraction methods for the two types of vegetables, and it needs improvement in the future.

### **Pengarang**

Nurul Hidayah Ahmad Puat

Pusat Penyelidikan Bioteknologi dan Nanoteknologi, Ibu Pejabat MARDI

Persiaran MARDI-UPM, 43400 Serdang, Selangor

E-mel: nurulhidayah@mardi.gov.my

Nur Azura Mohd Said (Dr.), Erna Mutiara Masdek dan Hidayatul Wahidah Sobri

Pusat Penyelidikan Bioteknologi dan Nanoteknologi, Ibu Pejabat MARDI

Persiaran MARDI-UPM, 43400 Serdang, Selangor

Mohammad Shahid Shahrin, Nor Ashikin Basirun dan Nor Azhar Alias

Pusat Penyelidikan Sains Tanah, Air dan Baja, Ibu Pejabat MARDI

Persiaran MARDI-UPM, 43400 Serdang, Selangor