

Pembangunan Parameter Pengesanan Bahan Pencemar dan Aplikasi Pemberitahuan melalui Kemudahan Internet Perkara (IoT) untuk Sensor Elektrokimia Mikrob (Development of Pollutant Detection Parameters and Notification Applications through Internet of Things (IoT) Facilities for Microbial Electrochemical Sensors)

YASHAWINI PHRIYA RAUICHANDRAN¹, RYAN YOW ZHONG YEO¹, MUHAMMAD FARHAN HIL ME¹, WEI LUN ANG^{1,2}, MIMI HANI ABU BAKAR¹, KEE SHYUAN LOH¹, MANAL ISMAIL^{1,2}, MOHD NUR IKHMAL SALEHMIN³, BEE CHIN KHOR⁴ & SWEE SU LIM^{1,*}

¹*Fuel Cell Institute, Universiti Kebangsaan Malaysia, 43600 UKM Bangi, Selangor, Malaysia*

²*Department of Chemical and Process Engineering, Faculty of Engineering and Built Environment, Universiti Kebangsaan Malaysia, 43600 UKM Bangi, Selangor, Malaysia*

³*National Nanotechnology Center (NNC), Ministry of Science, Technology, and Innovation (MOSTI), Precint 1, 62000, Putrajaya, Malaysia*

⁴*Indah Water Research Centre (IWRC), Indah Water Konsortium Sdn Bhd, Lot 3938, Jalan Chan Chin Mooi, Titiwangsa, 53200 Kuala Lumpur, Malaysia*

Diserahkan: 26 November 2024/Diterima: 23 Jun 2025

ABSTRAK

Penyelidikan ini memfokuskan pada pembangunan dan pengesanan biosensor untuk pemantauan kualiti air yang cekap melalui pengesanan automatik isyarat ketidakpatuhan. Biosensor ini menggunakan sistem elektrokimia mikrob yang maju dengan sokongan PicoLog Cloud, yang mengumpul data, menganalisis trend dan menghantar pemberitahuan kepada pengguna melalui SMS atau emel sekiranya terdapat ketidakpatuhan. Model matematik telah dibangunkan untuk meningkatkan ketepatan pengesanan dengan mengenal pasti Kadar Perubahan (RoC) isyarat biosensor sebagai parameter utama. Model ini menetapkan ambang ± 30 mA/min yang telah disahkan melalui uji kaji makmal terkawal. Sensitiviti biosensor ini dapat dibuktikan melalui pengesanan output arus elektrik (50-300 μ A) dengan penurunan ketara pada 0 μ A pada kepekatan 100 mg/L 4-nitrofenol. Sistem ini berjaya mengesan lonjakan isyarat yang ketara akibat pengenalan medium baharu dan membezakannya daripada gangguan persekitaran seperti gangguan elektrik atau gelembung udara terperangkap. Analisis komuniti mikrob menunjukkan kelimpahan dominan *Proteobacteria* (34%), khususnya *Alphaproteobacteria* dan *Gammaproteobacteria* yang menyokong keadaan anaerobik yang diperlukan oleh *Desulfobacterota* (kurang daripada 10%). Walaupun kelimpahannya lebih rendah, *Desulfobacterota* memainkan peranan penting dalam penjanaan arus, menonjolkan hubungan simbiotik antara spesies mikrob untuk mengekalkan fungsi dan kecekapan biosensor. Penemuan ini menegaskan kemampuan biosensor untuk menyediakan pemantauan masa nyata dan pengesanan awal, mengurangkan kebergantungan pada pensampelan dan analisis manual. Inovasi ini menawarkan penyelesaian mampan untuk loji rawatan air sisa dan aplikasi pemantauan alam sekitar. Integrasi model matematik dengan pemahaman mikrob meningkatkan kemampuan biosensor, membolehkan interpretasi isyarat yang tepat dan operasi yang boleh dipercayai. Kajian ini membuktikan potensi gabungan elektrokimia mikrob dan sistem awan automatik untuk penyelesaian pemantauan kualiti air yang berskala dan berimpak tinggi.

Kata kunci: Biosensor elektrokimia mikrob; model matematik; pemantauan kualiti air; pengesanan masa nyata; sistem pemberitahuan automatik

ABSTRACT

This study focuses on developing and validating a biosensor for efficient water quality monitoring through automatic detection of non-compliance signals. The biosensor employs an advanced microbial electrochemical system supported by PicoLog Cloud, which collects data, analyzes trends, and sends notifications to users via SMS or email in the event of non-compliance. A mathematical model was developed to enhance detection accuracy, identifying the Rate of Change (RoC) of the biosensor signal as a key parameter. The model defines a threshold of ± 30 mA/min, validated through controlled laboratory experiments. The biosensor's sensitivity was confirmed by the detection of current outputs (50-300 μ A), with significant drop to 0 μ A at 100 mg/L of 4-nitrophenol. The system successfully detected significant signal spikes caused by the introduction of new media and differentiated these from environmental noise, such as electrical interference or trapped air bubbles. Microbial community analysis showed a dominant abundance of *Proteobacteria* (34%), particularly *Alphaproteobacteria* and *Gammaproteobacteria*, which support anaerobic conditions required by *Desulfobacterota*.

(under 10%). Despite their lower abundance, *Desulfobacterota* play a critical role in current generation, highlighting a symbiotic relationship between microbial species to maintain biosensor functionality and efficiency. The findings underscore the biosensor's ability to provide real-time monitoring and early-warning detection, reducing reliance on manual sampling and analysis. This innovation offers a sustainable solution for wastewater treatment plants and environmental monitoring applications. The integration of mathematical modeling with microbial insights strengthens the biosensor's capabilities, enabling precise signal interpretation and reliable operation. This work demonstrates the potential of combining microbial electrochemistry and automated cloud systems for scalable and impactful water quality monitoring solutions.

Keywords: Automated notification system; mathematical model; microbial electrochemical sensor; real-time detection; water quality monitoring

PENGENALAN

Sel Fuel Mikrob (SFM) merupakan sistem bioelektrokimia yang menghasilkan arus elektrik melalui pengoksidaan bahan organik dan bukan organik dalam air sisa oleh bakteria yang aktif secara elektrokimia seperti *Geobacter* sp. dan *Shewanella* sp. (Kretzschmar et al. 2018; Wu et al. 2019), *Desulfovibrio* sp. (Perona-Vico et al. 2020), *Clostridium* sp. (Kumar et al. 2017) dan *Enterobacter* sp. (Lim et al. 2022). Elektron yang dihasilkan dipindahkan daripada anod ke katod melalui litar luar untuk mencipta arus elektrik. Dalam SFM, elektron yang mengalir melalui litar luar berikatan dengan ion proton dan hidroksi untuk membentuk molekul air. Oleh itu, prestasi bioanod sangat bergantung pada keupayaan potensi di katod. Katod ini sering kali dilapisi dengan mangkin seperti platinum atau mangan untuk menyokong proses penurunan dan mengekalkan potensi yang lebih optimum daripada anod, membolehkan tarikan elektron daripada anod ke katod (Anjum et al. 2021; Nourbakhsh, Mohsennia & Pazouki 2020).

Sistem SFM adalah konsep yang paling lama dan mudah difahami dalam teknologi elektrokimia mikrob (TEM). Walaupun begitu, terdapat juga konsep lain yang berkaitan dengan TEM, seperti sel elektrolisis mikrob, sel elektrosintesis mikrob dan sel elektrodialisis mikrob (Schröder, Harnisch & Angenent 2015). Sebahagian besar sistem ini memerlukan bekalan kuasa luar untuk memandu proses pengoksidaan dan penurunan, tetapi bioanod tetap menjadi komponen utama dalam proses pemulihan tenaga dengan objektif mengurangkan kos tenaga. Sebagai contoh, sel elektrolisis mikrob memerlukan bekalan kuasa luar, tetapi mampu mengurangkan tenaga penghasilan hidrogen sehingga 30% dan menurunkan voltan operasi daripada 1.23V (nilai ideal) kepada 0.9V (Lim et al. 2022).

Sensor elektrokimia mikrob berfungsi mengesan bahan pencemar dan sebatian organik karbon berasaskan konsep Sel Fuel Mikrob (SFM). Bioanod ini memiliki keunikan kerana mampu menjana arus elektrik secara mandiri daripada tenaga terkandung dalam air sisa buangan. Keistimewaan sensor ini adalah kebolehnya menjana arus elektrik yang dipengaruhi oleh kehadiran dan kepekatan bahan organik, bukan organik dan toksik, lalu menterjemahkan isyarat tersebut menjadi nilai yang boleh dibaca secara langsung dari biosensor (Yeo et al. 2024, 2023). Kewujudan alat ini dapat membantu manusia dalam

mengesan dan menilai tahap pencemaran dalam air, seperti air sungai, danau dan air sisa daripada sumber domestik atau industri (Muhammad Farhan Hil et al. 2024).

Mikrob fungsian yang aktif secara elektrokimia dalam sensor ini berperanan sebagai biomangkin utama yang menghasilkan isyarat elektrik sebagai penunjuk kehadiran bahan organik dan toksik (Adekunle et al. 2021; Kumar, Naik & Jujjavarappu 2022). Oleh itu, sifat permukaan elektrod memainkan peranan penting dalam menarik mikroorganisma untuk melekat dan membiak di situ. Bahan perantara seumpama karbon dan keluli tahan karat yang telah terbukti bersifat bioserasi dan konduktif digunakan untuk menghasilkan lapisan aktif yang mengaruh penempelan bakteria elektroaktif (Yeo et al. 2024, 2023), manakala reka bentuk biosensor juga penting dalam menentukan prestasi dan penyesuaian aplikasi, sama ada dalam saliran paip tertutup atau pun atas deras air sungai terbuka (Kumar, Naik & Jujjavarappu 2022).

Walaupun pembangunan reka bentuk dan bahan biosensor telah banyak dikaji dalam kalangan kepustakaan penyelidikan, namun aspek pemprosesan data masih memerlukan pengaplikasian yang lebih praktikal dan berguna (Chu et al. 2022; Wu et al. 2019). Oleh itu, para penyelidik telah mengambil inisiatif untuk membina sistem pemantauan menggunakan kemudahan internet perkara (IoT) kawalan jarak jauh dan mengumpul data serta memprosesnya. Sebagai contoh, Veerubhotla, Nag dan Das (2019) menggunakan sistem Penjejakan Titik Kuasa Maksimum (MPPT) bersepadu bergabung dengan sensor IoT tanpa wayar untuk analisis data dan memaparkan keputusan hasil kuasa yang dijana oleh timbunan SFM melalui aplikasi telefon bimbit, manakala rangkaian ZigBee untuk mengumpulkan data berkaitan bagi menentukan jumlah kuasa output yang dijanakan oleh SFM yang ditanam di dasar laut atau tasik (Niwa, Pan & Shimamoto 2020). Kemudahan IoT ini sangat membantu untuk pemantauan prestasi dan pengumpulan kuasa yang lebih sistematik. Untuk pengurusan biosensor, tahap IoT yang paling tinggi adalah penggunaan teknologi AI atau dikenali sebagai pembelajaran mesin (ML) yang melibatkan penggunaan data biosensor yang sebelumnya untuk melakukan analisis secara berterusan bagi mempelajari dan meningkatkan kecekapan. Du et al. (2022) menggunakan ML untuk menganalisis signal

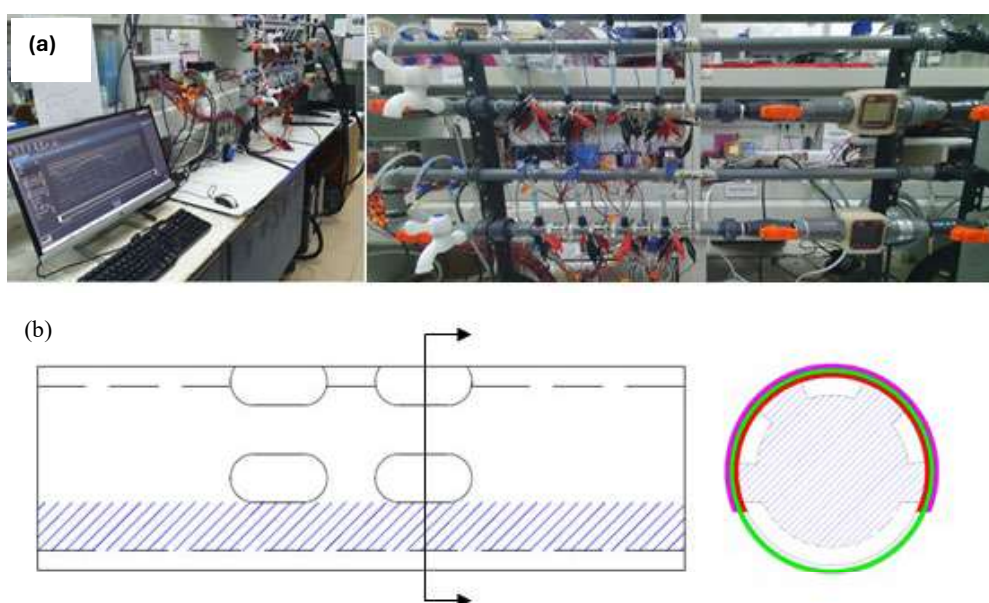
bioelektrik dan mengenal pasti signal tersebut dan mampu membahagikannya mengikut komposisi toksik yang telah dimasukkan dalam biosensor elektrokimia mikrob. Model ML Regresi menggunakan algoritma dan set data yang berbeza telah dibangunkan dan dinilai untuk ketepatan ramalan. Model yang paling tepat untuk MnCl_2 , NaNO_2 dan TCH telah dilatih dengan algoritma mesin vektor sokongan, rangkaian saraf (ANN) dan model linear umum. Kajian oleh Medvedev et al. (2023) juga membuktikan penggunaan ML atau AI boleh mengurangkan masa analisis dan lebih tepat bagi sensor SFM untuk keputusan permintaan oksigen biokimia (BOD). Rangkaian saraf tiruan (ANN) telah digunakan dan ramalan yang diperoleh untuk pengukuran BOD_5 telah dijalankan dalam masa 6-24 jam dengan ralat purata yang rendah, iaitu 7%. Keputusan ini menunjukkan potensi besar untuk mempercepatkan proses aplikasi sebenar. Namun begitu, penggunaan ML sebegini memiliki kekurangan, termasuk kekangan interpretasi akibat kekompleksan prosesnya yang dikenali sebagai 'Black Box Nature' dan kebergantungannya kepada data yang diterima tanpa prejudis, memerlukan keupayaan pengkomputeran yang tinggi dan mahal sebagai contoh (Tu 1996).

Untuk mengatasi masalah ini, cadangan untuk menggunakan pengkomputeran yang sederhana, kos rendah dan mudah merupakan tujuan utama kajian ini. Pendekatan menggunakan peralatan sedia ada pembinaan baharu atau pengubahsuaian parameter yang kompleks. Dua objektif utama telah dikenal pasti iaitu pertama untuk membina dan mentauliah biosensor berbilang tunggal yang sesuai dengan pemasangan atas saluran paip dan kedua, menggunakan fungsi matematik yang sedia ada dalam pencatat data untuk memantau ketidakteraturan biosensor atas kualiti air.

KAEDAH UJI KAJI

REKA BENTUK DAN SEDIAAN BIOSENSOR

Biosensor elektrokimia mikrob berbentuk silinder dibina menggunakan paip Polivinil Klorida (PVC) bersaiz 1/2' dan terdapat 4 biosensor yang berasingan ditempatkan secara sesiri dalam satu paip yang berpanjangan 30 cm seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 1(a). Reka bentuk keratan rentas dan pandangan atas biosensor ditunjukkan dalam Rajah 1(b). Siri biosensor ini dilengkapi dengan 4 elektrod rujukan (RE) Ag/AgCl yang terletak bersebelahan dengan setiap biosensor untuk mengambil nilai potensi anod dan katod. Perintang bernilai $1000\ \Omega$ akan disambungkan antara anod dan katod bagi setiap biosensor. Wayar disambungkan daripada biosensor ke pencatat data (data logger) yang kemudiannya disambungkan ke komputer yang dilengkapi dengan kemudahan internet yang menyambungkan alat pencatat data ke pangkalan awan untuk simpanan data. Biosensor ini beroperasi dalam mod kitaran berbalik menggunakan cecair elektrolit yang dikitar semula daripada tong takungan 30 L dengan bantuan pam akuarium (MDP-8000, Jebao, China). Pam peristaltik (KCP-X-S10B, Kamoer, China) pula dikawal oleh pemasa bertujuan untuk membekalkan sumber nutrien (0.250 M sodium asetat, 0.125 M ammonium klorida) ke dalam sistem biosensor setiap hari. Sistem operasi ini adalah sama seperti yang digunakan oleh Yeo et al. (2023) kecuali reka bentuk biosensor yang berlainan. Reka bentuk uji kaji ini disediakan dalam sepasang dengan keputusan uji kaji dilaporkan secara purata. Biosensor yang dikayakan dengan mikrob fungsian akan ditauliahkan sebelum pengoperasian pemantauan dan pengumpulan data.



RAJAH 1. (a) Reka bentuk uji kaji makmal dan (b) lakaran kejuruteraan biosensor tubular

Secara umum, biosensor mikrob ini mempunyai jangka hayat sehingga 2 tahun apabila disimpan dalam bungkusan vakum dan diletakkan di persekitaran sejuk bersuhu bawah 35 °C, tanpa kehilangan kecekapan operasinya. Namun, cabaran utama ialah ketahanan gam yang digunakan untuk melekatkan MEA pada paip PVC utama, kerana gam semasa mempunyai jangka hayat yang terhad. Pada masa hadapan, aspek ini akan ditambah baik dengan penggunaan jenis gam yang lebih tahan lama dan sesuai untuk persekitaran operasi biosensor.

PENGKULTURAN MIKROB FUNGSIAN UNTUK OPERASI BIOSENSOR

Inokulum yang digunakan untuk operasi biosensor ialah strain campuran diperoleh dari tasik Fakulti Kejuruteraan, Universiti Kebangsaan Malaysia dan telah diperkaya melalui kaedah pengkayaan berulang dalam makmal dan biosensor yang beroperasi selama lebih setahun (Yeo et al. 2023). Mikrob aktif elektrokimia merupakan mikrob fungsian utama yang telah diperkaya dengan resipi medium nutrien yang khusus. Selepas beberapa kitaran pengayaan semula, inokulum ini akan digunakan untuk dijadikan mikrob fungsian utama dengan pengaktifan semula jadi pada permukaan anod dengan sokongan medium nutrien dan biosensor dipindahkan ke tasik setelah arus output stabil dapat diperhatikan.

ANALISIS ELEKTROKIMIA

Spektroskopi impedans elektrokimia (EIS)

Potentiostat (PGSTAT128N, Metrohm, Belanda) dengan modul penganalisis tindak balas frekuensi (FRA) digunakan untuk mendapatkan maklumat elektrokimia mengenai rintangan dalaman. Dua spektrogram akan direkodkan daripada setiap biosensor: (a) keseluruhan spektrum antara elektrod dan (b) bioanod sahaja. Voltan 0.5 V akan digunakan untuk pengukuran (a) dan -0.4 V berbanding elektrod hidrogen standard (SHE) untuk pengukuran (b). Pengukuran dijalankan selepas penstabilan selama 10 minit dengan julat frekuensi ditetapkan 0.1-100,000 Hz dengan 61 titik ukuran data. Semua potensi dilaporkan dalam SHE melainkan dinyatakan sebaliknya.

Voltametri kitaran (CV)

Potentiostat berbilang saluran (Quad, Whistonbrook Technologies, UK) akan digunakan untuk menganalisis aktiviti pemangkin biosensor. Anod biosensor akan diimbis daripada -0.6 V hingga +0.6 V berbanding SHE dengan kadar imbasan 0.001 V/s. Sekurang-kurangnya 2 kitaran akan direkodkan daripada analisis ini. Hanya kitaran terakhir akan digunakan sebagai keputusan.

PENGIRAAN SIGNAL ARUS ELEKTRIK

Hukum Ohm digunakan untuk mengira arus elektrik daripada setiap biosensor:

$$I_D = \Delta V / (R_{shunt} \times A) \quad (1)$$

dengan I_D ialah ketumpatan arus (A/m^2); ΔV ialah kejatuhan voltan (V) merentasi perintang luar; R ialah nilai perintang luar (Ω); dan A ialah keluasan permukaan bioanod (m^2). Pencatat data berbilang saluran (ADC-24, Pico Technology, UK) akan digunakan untuk mengukur penurunan voltan merentasi perintang dan menukarkan nilainya secara matematik kepada ketumpatan arus. Semua data akan direkodkan pada setiap 5 minit.

PENGOPERASIAN SISTEM IoT DAN PEMBERITAHUAN

Sistem ini menggunakan teknologi IoT untuk memantau data secara masa nyata dan menghantar pemberitahuan melalui aplikasi mudah alih atau emel kepada operator apabila berlaku perubahan parameter yang memerlukan perhatian. Data yang diperoleh daripada biosensor diproses secara automatik dan algoritma akan menilai sama ada nilai parameter melebihi atau di bawah had yang ditetapkan. Sistem ini direka untuk meningkatkan keberkesanan pemantauan dan meminimumkan risiko kelewatan dalam menangani isu berkaitan pencemaran atau kerosakan sistem. Pencatat data Pico Technology (model ADC-24), UK digunakan untuk mengumpul data (arus elektrik) secara berterusan iaitu setiap 5 minit yang kemudiannya ditukar kepada nilai permintaan oksigen kimia (COD) dan total nitrogen Kjeldahl (KN) oleh model matematik sebelum disimpan dalam pangkalan data khusus untuk dijadikan sebagai rujukan dari semasa ke semasa. Data tersebut dipantau melalui perkhidmatan awan sedia ada dan sistem ini juga menyediakan penggera automatik apabila isyarat melebihi had yang ditetapkan. Rajah 2 menunjukkan data biosensor digunakan untuk menentukan kualiti air secara automatik yang digunakan balik oleh sistem tersebut sebagai had maksimum sebelum menghantar pemberitahuan kepada operator melalui aplikasi SMS atau emel.

PENENTUAN PARAMETER PENGESANAN BAHAN PENCEMAR

Had Pengesanan dan Parameter Pemantauan

Had nilai yang digunakan dalam sistem ini telah ditetapkan seperti berikut:

$$I_{max} = 300 \mu A \quad (2)$$

$$I_{min} = 50 \mu A \quad (3)$$

Had ini berfungsi untuk: 1) Menentukan biosensor berada dalam keadaan sihat dan beroperasi dalam julat yang sesuai dan 2) Memantau bahan toksik apabila arus $\leq 50 \mu A$, atau memberi amaran kepada operator jika arus $\geq 300 \mu A$.

Parameter Pengesanan Dinamik Biosensor

Untuk memantau perubahan dinamik biosensor terhadap persekitaran, satu ungkapan matematik telah digunakan dalam uji kaji:

$$\text{Kadar perubahan isyarat (RoC)} = \frac{I_{x+1} - I_x}{t_{x+1} - t_x} \quad (4)$$

Jika $\text{RoC} > 0$, bermaksud terdapat bahan pencemar organik karbon yang boleh dioksidakan oleh bakteria, menghasilkan arus elektrik yang lebih tinggi. Jika $\text{RoC} < 0$, bahan pencemar tersebut bersifat toksik dan boleh memudaratkan bakteria, memerlukan perhatian segera oleh operator berdasarkan kadar perubahan. Had nilai perubahan RoC ditetapkan pada $\pm 30 \text{ mA/min}$, yang merupakan tahap sensitiviti sensor. Pemberitahuan akan dihantar sekiranya nilai RoC melebihi $+30 \text{ mA/min}$ atau kurang daripada -30 mA/min . Pemberitahuan akan dihantar secara automatik, seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 2.

ANALISIS KOMUNITI MIKROB

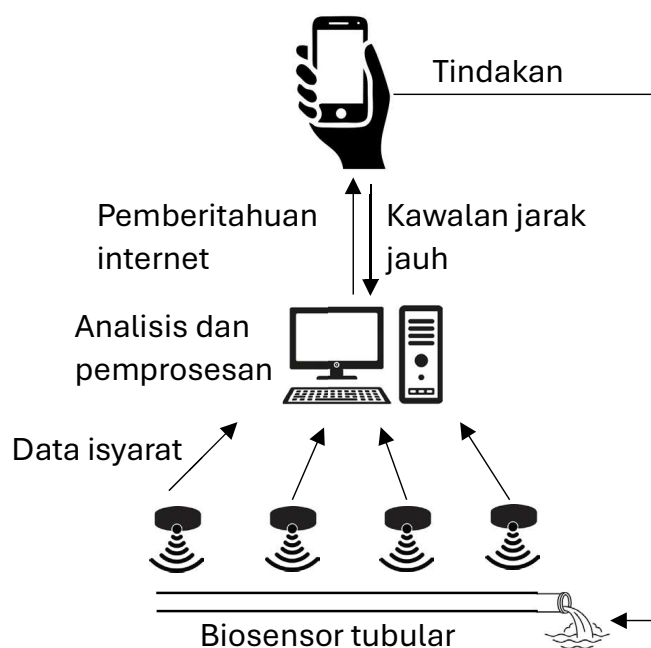
Sampel mikrob dikumpulkan daripada permukaan anod setiap biosensor apabila arus stabil diperhatikan. Perhimpunan Elektrod Membran (MEA) dicabut dengan berhati-hati dari perumahannya dan kapas steril digunakan untuk mengikis biofilm yang terbentuk di permukaan anod sebelum disuspensikan dalam larutan lisis dan pengawetan yang disediakan oleh pembekal bagi memastikan integriti sampel terpelihara. Sampel ini dihantar ke Patriot Biotech Sdn. Bhd., untuk pengekstrakan DNA, penguatan PCR dan validasi, diikuti dengan analisis komposisi berasaskan amplikon yang mensasarkan *Bacteria/Archaea* (16S) menggunakan DNA yang telah diujuk. Laporan pasca-penjujukan mengandungi ulasan terperinci tentang

kelimpahan bakteria, memberikan pandangan mendalam tentang komposisi mikrob.

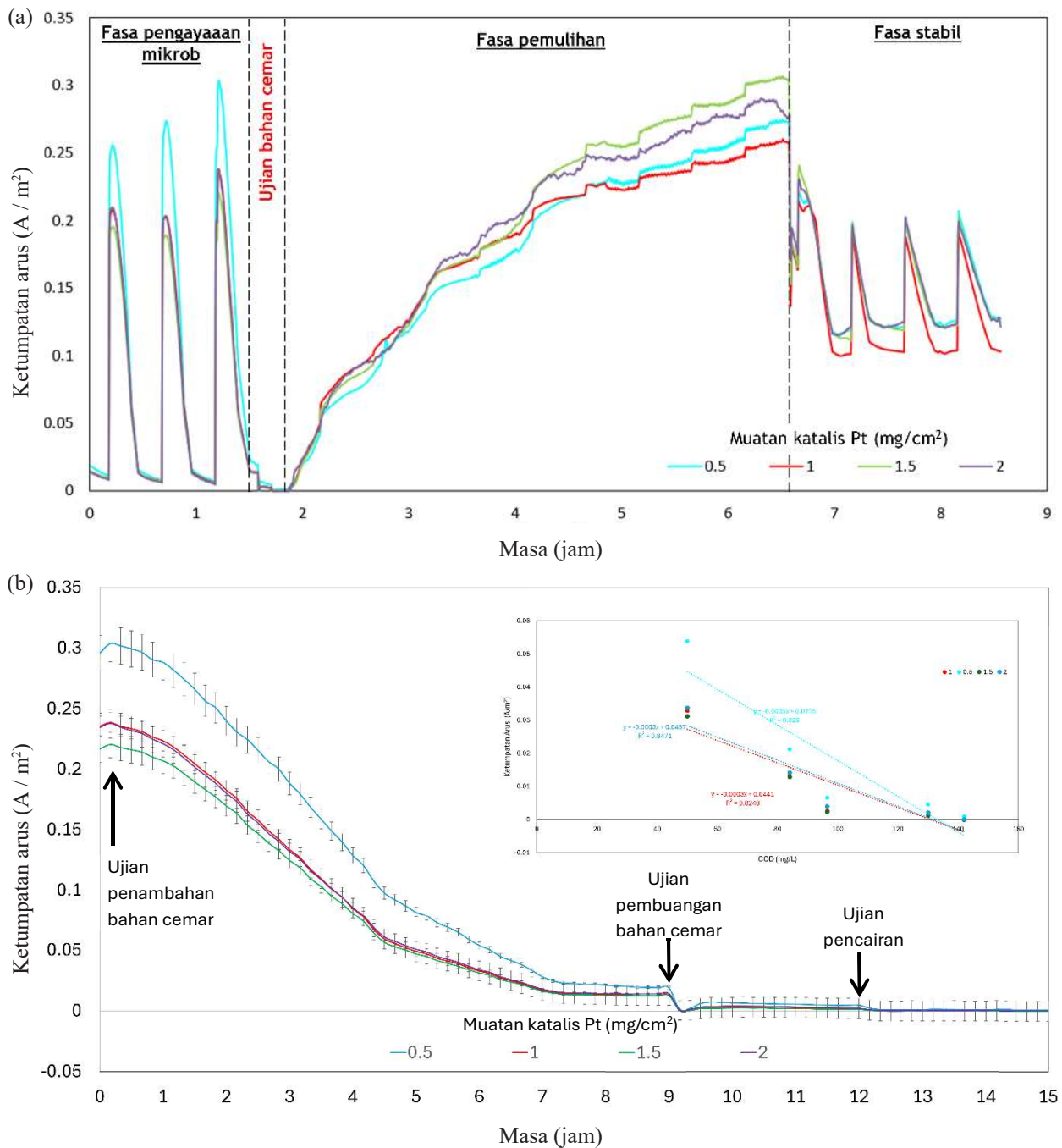
KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

KELUARAN ISYARAT ELEKTRIK DAN KESAN UJIAN BAHAN PENCEMAR TERHADAP BIOSENSOR

Rajah 3(a) menunjukkan profil arus elektrik biosensor yang digunakan sebagai isyarat pemantauan, meliputi fasa pengayaan mikrob, ujian pencemar, pemulihan dan fasa stabil. Setiap kitaran pemberian makanan menghasilkan puncak isyarat, bertujuan memantau kesihatan komuniti mikrob secara berkesan serta mengelakkan ketepuan dan perencatan substrat. Biosensor dibina menggunakan bahan dan elektrod yang sama kecuali muatan pemangkin Pt pada katod ($0.5\text{--}2.0 \text{ mg/cm}^2$). Pemangkin Pt berfungsi sebagai daya penggerak untuk mengayakan mikrob fungsian di anod, komponen penting dalam sistem pengesanan ini (Costa de Oliveira et al. 2020). Bagi memastikan ketepatan data, dua unit biosensor telah diuji secara serentak dalam operasi yang sama dan nilai purata telah direkodkan untuk mengurangkan sebarang variasi. Namun, hanya nilai purata ditunjukkan dalam graf untuk mengurangkan kekeliruan dan memudahkan visualisasi garisan, kecuali data yang dinyatakan secara berasingan dalam bentuk garis individu pada graf tersebut. Sebelum ini, biosensor ini telah beroperasi melebihi satu tahun dan telah dibuktikan kestabilan operasi sistem ini melalui pelaporan sebelumnya (Yeo et al. 2023, 2024).



RAJAH 2. Pengumpulan dan penyimpanan data yang melibatkan empat biosensor, pencatat data yang disambungkan ke komputer, pemberitahuan penggera melalui sambungan internet dan kawalan pemprosesan data



RAJAH 3. Respons isyarat dalam unit ketumpatan arus merangkumi
 (a) gambaran keseluruhan yang meliputi fasa pengayaan mikrob berfungsi, ujian bahan cemar 4-nitrofenol, pemulihan dan penstabilan, serta (b) ujian bahan cemar 4-nitrofenol yang melibatkan penambahan kepekatan secara berperingkat, pembuangan secara besar-besaran dan proses pencairan

Semasa fasa pengayaan, peningkatan muatan pemangkin Pt tidak memberikan kesan signifikan, kecuali pada 0.5 mg/cm² yang menunjukkan prestasi optimum. Penggunaan muatan lebih tinggi hanya meningkatkan kos kerana Pt adalah logam berharga. Dalam ujian bahan pencemar menggunakan 4-NP yang kini semakin banyak digunakan sebagai model toksik (Spurr et al. 2020), isyarat arus menurun hingga ke paras sifar apabila kepekatan toksik mencapai tahap yang tinggi. Pemulihan berlaku apabila toksik dikeluarkan dan persekitaran dikembalikan kepada keadaan asal. Sistem biosensor memerlukan 6-7 hari untuk mencapai kestabilan selepas setiap penggantian medium stok.

Rajah 3(b) memperincikan ujian bahan pencemar. Penambahan 4-NP pada kadar 10 mg/L setiap jam menyebabkan penurunan isyarat arus secara mendadak dalam 4 jam pertama. Pada jam ke-9, peningkatan kepekatan kepada 100 mg/L menyebabkan isyarat turun ke sifar, menandakan bakteria terjejas sepenuhnya. Ujian pencairan pada jam ke-12 (50 mg/L) tidak mengembalikan isyarat, menunjukkan kematian bakteria.

Rajah 3(b) juga menunjukkan hubungan antara isyarat biosensor dan COD bahan pencemar. Pemangkin Pt dengan muatan 0.5 mg/cm² menghasilkan isyarat lebih tinggi dan lebih sensitif terhadap perubahan kepekatan 4-NP, manakala muatan lain menunjukkan prestasi yang kurang signifikan. Hal ini menunjukkan bahawa muatan Pt sebanyak 0.5 mg/cm² adalah yang paling optimum. Kepekatan mangkin yang terlalu tinggi boleh menyebabkan lapisan elektrod menjadi terlalu tebal, lalu menjejaskan keseluruhan aktiviti biosensor tersebut.

AMARAN KETIDAKPATUHAN SIGNAL DAN PEMBERITAHUAN SMS

Untuk menguji nilai parameter yang dinyatakan dalam Persamaan (2)-(4), simulasi telah digunakan untuk menilai kecekapan tindak balas biosensor. Rajah 4 memaparkan data daripada PicoLog Cloud, menunjukkan isyarat ketidakpatuhan apabila medium dipam daripada botol stok dalam tempoh 1 minit. Kepekatan stok medium yang tinggi menghasilkan isyarat puncak berulang, seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 4(a). Data ini merupakan data sebenar tanpa sebarang proses purata, bertujuan untuk menunjukkan bahawa biosensor ini boleh beroperasi secara tekal dengan variasi terkawal dalam had yang boleh diterima (<10%).

Persamaan (2) dan (3) menunjukkan had operasi biosensor dalam keadaan optimum, mencerminkan kesihatan biosensor. Namun, parameter ini tidak sesuai untuk menentukan ketidakpatuhan isyarat biosensor. Sebaliknya, Persamaan (4) memainkan peranan penting dalam fungsi ini dengan mengukur kadar perubahan isyarat (RoC), walaupun dalam had yang ditetapkan oleh Persamaan (2) dan (3). Nilai perubahan maksimum dan minimum yang ditetapkan adalah ± 30 mA/min, yang dianggap mencukupi untuk biosensor dalam kajian makmal

ini. Data asas yang diperoleh semasa biosensor stabil dan beroperasi secara optimum menjadi asas penting untuk menentukan nilai RoC ini. Gambar kecil dalam Rajah 4(a) ialah pembesaran profil RoC yang menunjukkan perubahan akibat pengepaman medium baharu daripada botol stok.

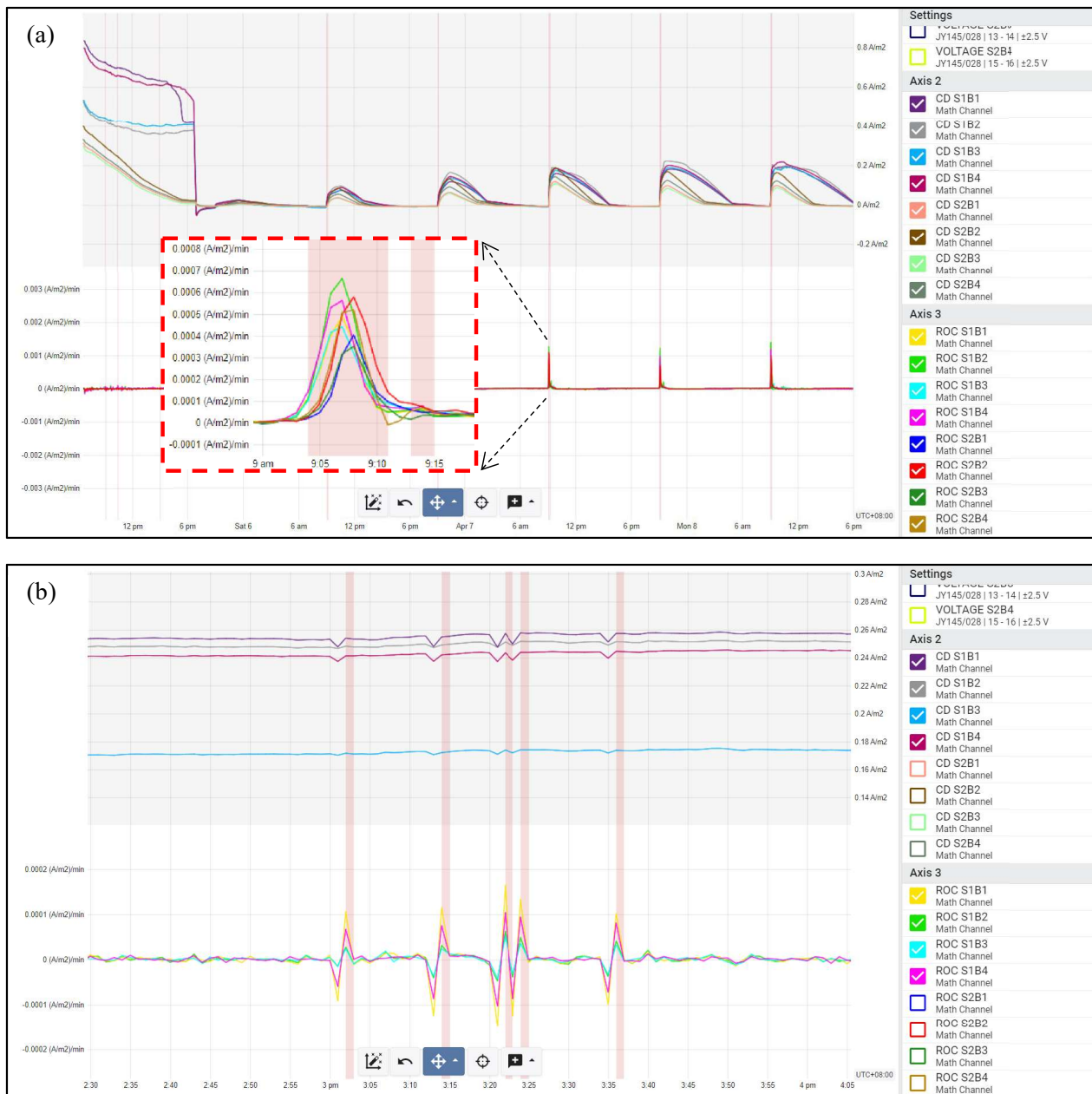
Fenomena lain yang dikesan ialah gangguan daripada persekitaran, yang boleh menyebabkan bacaan RoC pada kadar yang sangat rendah. Contohnya, operasi alat elektrik berdekatan atau kemunculan gelembung udara yang terperangkap di dalam air yang melalui sensor boleh menghasilkan gangguan. Rajah 4(b) menunjukkan perubahan yang berlaku akibat ketukan pada sediaan untuk mengeluarkan gelembung yang terperangkap dalam paip sensor. Perubahan ini menunjukkan nilai positif dan negatif. Jika perubahan berlaku pada nilai rendah serta bersifat sementara, ia kemungkinan besar hanya gangguan dan tidak memerlukan perhatian serius.

Manakala, Rajah 5(a) menunjukkan gambaran keseluruhan tentang bagaimana PicoLog Cloud mengumpul data, menjalankan analisis dan menyimpan maklumat tersebut di dalam Cloud. Jika berlaku ketidakpatuhan, PicoLog Cloud dilengkapi dengan mekanisme yang akan mencetuskan prosedur untuk menghantar pemberitahuan SMS atau emel kepada pengguna, seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 5(b). Pemberitahuan ini berfungsi sebagai alat bantuan automatik yang memudahkan pengguna untuk memantau sistem. Ia hanya memerlukan perhatian pengguna apabila terdapat ketidakpatuhan di loji rawatan, menjadikannya cekap dan responsif terhadap sebarang anomali yang dikesan.

KOMUNITI MIKROB BIOSENSOR

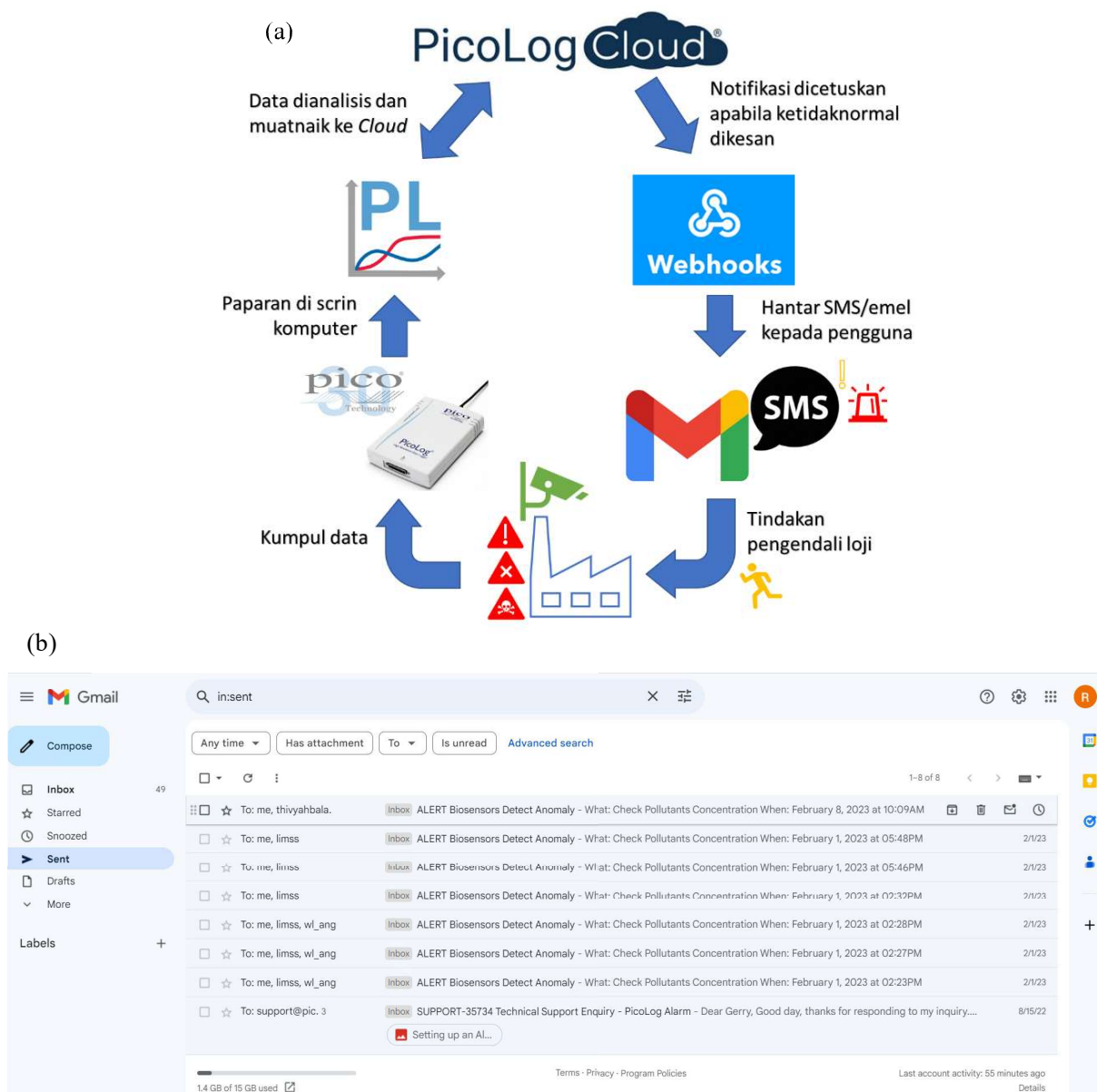
Setelah ujian yang dijalankan selesai, biosensor dibiarkan stabil selama beberapa hari sebelum analisis komuniti mikrob dilakukan. Keputusan analisis ditunjukkan dalam Rajah 6, yang memperincikan kelimpahan relatif kategori filum dan kelas mikrob (graf bar biru) dan peratusan kumulatif kelimpahan (graf garisan jingga) untuk mengenal pasti kategori mikrob dominan. Berdasarkan keputusan pada tahap filum, *Proteobacteria* didapati paling dominan dengan kelimpahan tertinggi sebanyak 34%. Apabila dianalisis secara lebih mendalam pada peringkat kelas, *Alphaproteobacteria* dan *Gammaproteobacteria* dikenal pasti sebagai dua spesies utama yang mendominasi. Hal ini menonjolkan peranan penting *Proteobacteria*, yang lazimnya banyak ditemui di kawasan semula jadi yang lembap dan kekurangan oksigen.

Namun begitu, berdasarkan kajian kepustakaan bakteria (Guadarrama-Pérez et al. 2023; Lim et al. 2022; Zafar et al. 2019), kategori ini tidak memberikan sumbangan langsung kepada penjanaan arus elektrik yang diperlukan untuk isyarat biosensor. Sebaliknya, bakteria di bawah filum *Desulfobacterota* dan kelas *Desulfovibrionia* memainkan peranan penting walaupun kehadiran mereka kurang daripada 10%. Bakteria ini adalah unsur kritikal bagi fungsi biosensor jenis ini.

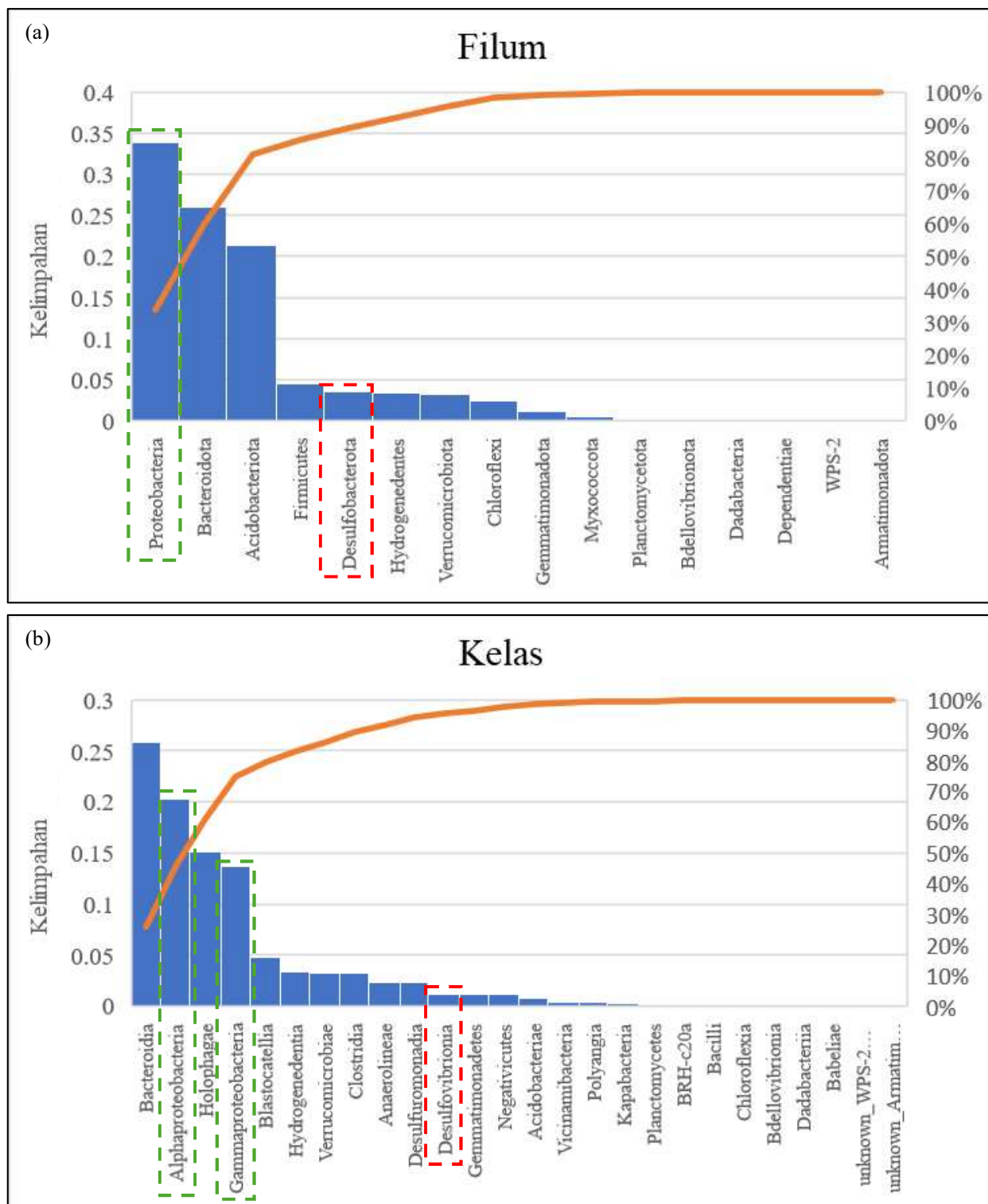


CD – ketumpatan arus (graf atas), ROC – kadar perubahan isyarat (graf bawah) dan “S” merujuk kepada Sediaan dan “B” merujuk kepada biosensor. Contohnya, S1B1 merujuk kepada Biosensor #1 dalam Sediaan #1

RAJAH 4. Paparan aplikasi PicoLog yang melibatkan (a) pengesanan titik perubahan dan (b) isyarat gangguan



RAJAH 5. (a) Gambaran hubungan alat pencatat data yang disambungkan ke Pico Cloud, di mana data isyarat disimpan melalui aplikasi PicoLog. PicoLog juga berfungsi untuk mengesan ketidakpatuhan isyarat berdasarkan syarat pengesanan yang telah ditetapkan oleh pengguna. (b) Bukti penghantaran emel amaran yang mengandungi maklumat mengenai ketidakpatuhan isyarat biosensor



RAJAH 6. Kelimpahan mikrob fungsian yang diperolehi daripada permukaan elektrod biosensor

Walau bagaimanapun, peranan *Proteobacteria* tidak boleh diabaikan. Spesies ini menyumbang dengan menyediakan persekitaran anaerobik yang diperlukan oleh *Desulfobacterota*, selain membantu memecahkan substrat kompleks yang sukar digunakan oleh bakteria anaerobik. Hubungan simbiotik antara bakteria ini membolehkan mereka saling menyokong, seterusnya mengekalkan fungsi dan kecekapan biosensor secara keseluruhan.

KESIMPULAN

Penyelidikan ini membuktikan bahawa biosensor yang dibangunkan mampu memantau kualiti air dengan cekap melalui pengesanan isyarat ketidakpatuhan secara automatik, disokong oleh sistem PicoLog Cloud yang menghantar pemberitahuan kepada pengguna. Berdasarkan model matematik yang dibangunkan, kadar perubahan isyarat (RoC) dikenal pasti sebagai parameter utama untuk mengesan ketidakpatuhan, dengan had nilai ± 30 mA/min yang telah disahkan dalam uji kaji makmal. Model ini berjaya mengesan isyarat puncak hasil pengepaman medium baharu serta membezakan isyarat sebenar daripada gangguan seperti bunyi latar. Analisis komuniti mikrob menunjukkan kepentingan *Desulfobacterota* dan *Proteobacteria* dengan hubungan simbiotik yang menyokong fungsi biosensor. Biosensor ini menawarkan penyelesaian inovatif untuk pemantauan kualiti air yang lebih mampan dan responsif.

PENGHARGAAN

Kami ingin menyatakan penghargaan kepada Universiti Kebangsaan Malaysia dan Indah Water Research Centre atas bantuan kewangan yang diberikan melalui Geran Universiti Penyelidikan (GUP-2023-004) dan Dana Industri Kebangsaan (KK-2022-015) untuk menyokong kajian ini. Juga, ribuan terima kasih kepada En. Mohd Asri Yusof, En. Mohd Fareeq Ahmad Fudzi dan Pn. Nik Samila Che Yusoff, baik secara langsung mahupun tidak langsung, atas sokongan mereka dalam pelaksanaan kerja-kerja pemasangan peralatan elektrik, pembinaan sel uji kaji dan sokongan teknikal di makmal.

RUJUKAN

- Adekunle, A., Vidales, A.G., Woodward, L. & Tartakovsky, B. 2021. Microbial fuel cell soft sensor for real-time toxicity detection and monitoring. *Environmental Science and Pollution Research* 28(10): 12792-12802. doi:10.1007/s11356-020-11245-6
- Anjum, A., Mazari, S.A., Hashmi, Z., Jatoti, A.S. & Abro, R. 2021. A review of role of cathodes in the performance of microbial fuel cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 899: 115673. doi:https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115673
- Chu, N., Cai, J., Li, Z., Gao, Y., Liang, Q., Hao, W., Liu, P., Jiang, Y. & Zeng, R.J. 2022. Indicators of water biotoxicity obtained from turn-off microbial electrochemical sensors. *Chemosphere* 286: 131725. doi:https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131725
- Costa de Oliveira, M.A., D'Epifanio, A., Ohnuki, H. & Mecheri, B. 2020. Platinum group metal-free catalysts for oxygen reduction reaction: Applications in microbial fuel cells. *Catalysts* 10(5): 475. doi:10.3390/catal10050475
- Du, L., Yan, Y., Li, T., Liu, H., Li, N. & Wang, X. 2022. Machine learning enables quantification of multiple toxicants with microbial electrochemical sensors. *ACS ES&T Engineering* 2(1): 92-100. doi:10.1021/acsestengg.1c00287
- Guadarrama-Pérez, O., Guevara-Pérez, A.C., Guadarrama-Pérez, V.H., Bustos-Terrones, V., Hernández-Romano, J., Guillén-Garcés, R.A. & Moeller-Chávez, G.E. 2023. Bioelectricity production from the anodic inoculation of *Geobacter sulfurreducens* DL-1 bacteria in constructed wetlands-microbial fuel cells. *Bioelectrochemistry* 154: 108537. doi:https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2023.108537
- Kretzschmar, J., Böhme, P., Liebetrau, J., Mertig, M. & Harnisch, F. 2018. Microbial electrochemical sensors for anaerobic digestion process control - Performance of electroactive biofilms under real conditions. *Chemical Engineering & Technology* 41(4): 687-695. doi:https://doi.org/10.1002/ceat.201700539
- Kumar, T., Naik, S. & Jujjavarappu, S.E. 2022. A critical review on early-warning electrochemical system on microbial fuel cell-based biosensor for on-site water quality monitoring. *Chemosphere* 291: 133098. doi:https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133098
- Kumar, S.S., Malyan, S.K., Basu, S. & Bishnoi, N.R. 2017. Syntrophic association and performance of *Clostridium*, *Desulfovibrio*, *Aeromonas* and *Tetrathlobacter* as anodic biocatalysts for bioelectricity generation in dual chamber microbial fuel cell. *Environmental Science and Pollution Research* 24(19): 16019-16030. doi:10.1007/s11356-017-9112-4
- Lim, S.S., Chong, P.S., Jong, B.C., Abu Bakar, M.H., Wan Daud, W.R., Md. Jahim, J. & Salehmin, M.N.I. 2022. Microbial fuel cell-based sensor for *Enterobacter* sp. KBH6958 activity monitoring during hydrogen production: The effects of pH and glucose concentration. *Journal of Applied Electrochemistry* 52(9): 1327-1342. doi:10.1007/s10800-022-01719-5

- Lim, S.S., Fontmorin, J-M., Salehmin, M.N.I., Feng, Y., Scott, K. & Yu, E.H. 2022. Enhancing hydrogen production through anode fed-batch mode and controlled cell voltage in a microbial electrolysis cell fully catalysed by microorganisms. *Chemosphere* 288: 132548. doi:https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132548
- Medvedev, I., Kornaukhova, M., Galazis, C., Lóránt, B., Tardy, G.M., Losev, A. & Goryanin, I. 2023. Using AI and BES/MFC to decrease the prediction time of BOD(5) measurement. *Environmental Monitoring and Assessment* 195(9): 1018. doi:10.1007/s10661-023-11576-0
- Muhammad Farhan Hil Me, Ang Wei Lun, Othman Ahmad Razi, Mohammad Abdul Wahab, Nasharuddin Ahmad Afiq Arshad, Mohd Aris Alijah, Khor Bee Chin & Lim Swee Su. 2024. Assessment of the microbial electrochemical sensor (SENTRY™) as a potential wastewater quality monitoring tool for common pollutants found in Malaysia. *Environmental Monitoring and Assessment* 196(4): 366. doi:10.1007/s10661-024-12526-0
- Niwa, M., Pan, Z. & Shimamoto, S. 2020. IoT sensor network powered by sediment microbial fuel cell. *2020 IEEE 17th Annual Consumer Communications & Networking Conference (CCNC)*. pp. 1-5. doi:10.1109/CCNC46108.2020.9045606
- Nourbakhsh, F., Mohsennia, M. & Pazouki, M. 2020. Highly efficient cathode for the microbial fuel cell using LaXO_3 ($\text{X}=[\text{Co}, \text{Mn}, \text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]$) perovskite nanoparticles as electrocatalysts. *SN Applied Sciences* 2(3): 391. doi:10.1007/s42452-020-2048-1
- Perona-Vico, E., Feliu-Paradedá, L., Puig, S. & Bañeras, L. 2020. Bacteria coated cathodes as an *in-situ* hydrogen evolving platform for microbial electrosynthesis. *Scientific Reports* 10(1): 19852. doi:10.1038/s41598-020-76694-y
- Schröder, U., Harnisch, F. & Angenent, L.T. 2015. Microbial electrochemistry and technology: Terminology and classification. *Energy Environ. Sci.* 8(2): 513-519. doi:10.1039/C4EE03359K
- Spurr, M.W.A., Yu, E.H., Scott, K. & Head, I.M. 2020. A microbial fuel cell sensor for unambiguous measurement of organic loading and definitive identification of toxic influents. *Environ. Sci.: Water Res. Technol.* 6(3): 612-621. doi:10.1039/C9EW00849G
- Tu, J.V. 1996. Advantages and disadvantages of using artificial neural networks versus logistic regression for predicting medical outcomes. *Journal of Clinical Epidemiology* 49(11): 1225-1231. doi:https://doi.org/10.1016/S0895-4356(96)00002-9
- Veerubhotla, R., Nag, S. & Das, D. 2019. Internet of Things temperature sensor powered by bacterial fuel cells on paper. *Journal of Power Sources* 438: 226947. doi:https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.226947
- Wu, S-S., Hernández, M., Deng, Y-C., Han, C., Hong, X., Xu, J., Zhong, W-H. & Deng, H. 2019. The voltage signals of microbial fuel cell-based sensors positively correlated with methane emission flux in paddy fields of China. *FEMS Microbiology Ecology* 95(3): fiz018. doi:10.1093/femsec/fiz018
- Yeo, R.Y.Z., Ang, W.L., Mahmoudi, E., Ismail, M., Abu Bakar, M.H., Ahmad Razi, O. & Lim, S.S. 2024. Enrichment of electrogenic microbes on surface-modified stainless steel 304L for rapid start-up of microbial electrochemical sensors. *Materials Today: Proceedings* https://doi.org/10.1016/j.matpr.2024.03.022
- Yeo, R.Y.Z., Chin, B.H., Me, M.F.H., Chia, J.F., Pham, H.T., Othman, A.R., Mohammad, A.W., Ang, W.L. & Lim, S.S. 2023. Rapid surface modification of stainless steel 304L electrodes for microbial electrochemical sensor application. *ACS Biomaterials Science & Engineering* 9(11): 6034-6044. doi:10.1021/acsbiomaterials.3c00453
- Zafar, Z., Ayaz, K., Nasir, M.H., Yousaf, S., Sharafat, I. & Ali, N. 2019. Electrochemical performance of biocathode microbial fuel cells using petroleum-contaminated soil and hot water spring. *International Journal of Environmental Science and Technology* 16(3): 1487-1500. doi:10.1007/s13762-018-1757-0

*Pengarang untuk surat-menyurat; email: limss@ukm.edu.my