

Teknik Pengukuran Racun Perosak *Nitenpyram* menggunakan Serakan Raman Permukaan Diperkuat Berasaskan Nanobintang Logam (Detection Technique of Nitenpyram Pesticide using Surface-Enhanced Raman Scattering Based on Metal Nanostars)

FARAH SHAHADAH NOR AZMI¹, NORHAYATI ABU BAKAR^{1,*} & JOSEPH GEORGE SHAPTER²

¹*Institute of Microengineering and Nanoelectronics (IMEN), Universiti Kebangsaan Malaysia, 43600 UKM Bangi, Selangor, Malaysia*

²*Australian Institute for Bioengineering and Nanotechnology (AIBN), University of Queensland, 4067 St Lucia, Brisbane, Australia*

Diserahkan: 14 Ogos 2025/Diterima: 24 Januari 2026

ABSTRAK

Serakan Raman permukaan diperkuat (SERS) merupakan teknik pengesanan yang sensitif dan tepat hasil daripada gabungan spektroskopi Raman dan bahan logam bersaiz nanometer dalam mengesan racun perosak. Isyarat spektrum Raman molekul racun perosak dapat dipertingkatkan kesan daripada sifat plasmonik bahan logam yang bertindak sebagai penerima. Dalam kajian ini, pembangunan substrat SERS berasaskan nanobintang emas (AuNs), nanobintang perak (AgNs) dan hibrid AuNs/AgNs disediakan untuk mengesan molekul racun perosak *nitenpyram* (NTM). Gabungan dua bahan nanologam ini telah menambahbaik sifat kepekaan sistem penerimaan apabila terdapat kehadiran AuNs di dalam sistem AgNs dengan merekodkan nilai Faktor Penguat (EF) pada 1.53×10^4 dan had pengesanan terendah (LOD) racun perosak pada 0.7 ng/mL. Penggunaan substrat SERS hibrid AuNs/AgNs juga telah mencatatkan sifat kebolehasan yang sangat baik dengan nilai sisihan piawai relatif (RSD) pada julat yang rendah iaitu 4.74%. Menariknya, substrat SERS yang dibina ini boleh digunakan untuk beberapa kali pengukuran dan mempunyai kestabilan yang tinggi terhadap persekitaran dan jangka masa lama. Substrat SERS hibrid AuNs/AgNs membuktikan kemampuan dalam mengesan dan mengenal pasti molekul NTM di dalam matrik kompleks apabila berada di dalam campuran racun perosak yang lain. Prestasi penerima yang diberikan oleh substrat SERS ini sangat penting untuk digunakan di dalam pemantauan pencemaran alam persekitaran dan kualiti makanan apabila masyarakat memerlukan alat pengukuran yang cepat, tepat dan mudah alih untuk pengukuran di luar makmal.

Kata kunci: Nanobintang logam; racun perosak; serakan Raman permukaan diperkuat (SERS)

ABSTRACT

Surface-enhanced Raman scattering (SERS) is a sensitive and accurate detection technique that combines Raman spectroscopy with nanometer-scale metal materials to detect pesticides. The Raman spectral signal of pesticide molecules can be significantly enhanced by the plasmonic properties of the metal materials which act as sensors. In this study, SERS substrates based on gold nanostars (AuNs), silver nanostars (AgNs), and hybrid AuNs/AgNs were developed to detect the pesticide molecule nitenpyram (NTM). The use of these bimetallic materials led to improved sensitivity, specifically, the presence of AuNs in the AgNs system yielded an enhancement factor (EF) of 1.53×10^4 and a limit of detection (LOD) of 0.7 ng/mL. The AuNs/AgNs substrate also demonstrated excellent reproducibility, with a relative standard deviation (RSD) of 4.74%. Notably, the constructed SERS substrate is reusable and exhibits high environmental and temporal stability. It was also effective at detecting and identifying NTM molecules in complex matrices containing other pesticide. The sensor performance of this SERS substrate is very important for use in monitoring environmental pollution and food quality when society needs a fast, accurate, portable measurement tool for use outside the laboratory.

Keywords: Metal nanostars; pesticide; surface-enhanced Raman scattering (SERS)

PENGENALAN

Pencegahan atau pemansuhan terhadap penggunaan racun perosak yang berbahaya kepada kesihatan sejagat sangat sukar dilakukan disebabkan oleh cabaran pertanian dalam mendapatkan hasil pertanian yang berkualiti serta

memenuhi keperluan penduduk dunia yang semakin meningkat. Cabaran terhadap kesan perubahan iklim dan wabak penyakit tumbuhan dalam sektor pertanian telah memberi tekanan dalam meningkatkan produktiviti, keuntungan serta keterjaminan makanan menyebabkan

penggunaan racun perosak yang tidak mengikut garis piawai dan tiada amalan pertanian baik diterapkan semasa aktiviti pertanian yang menjuruskan kepada pertanian lestari. *Nitenpyram* dikenali sebagai racun perosak kumpulan *neonicotinoid* yang sering digunakan dalam suntikan tanah, rawatan benih dan semburan daun untuk meningkatkan keberkesanan dalam mengawal makhluk perosak terhadap tanaman seperti kentang, cili dan pokok kacang (Li & Li 2024). NTM bukan sahaja memerangi anai-anai, kutu daun dan belalang, namun bertindak pada sistem saraf serangga dengan mengganggu keupayaan komunikasi untuk menghantar impuls saraf yang boleh menyebabkan lumpuh serta kematian serangga perosak malah terdapat peningkatan kemerosotan populasi lebah (Wang et al. 2025).

Selain itu juga, sisa racun perosak yang kekal untuk jangka masa panjang berada pada persekitaran boleh menyebabkan sisa racun perosak terkumpul dan berpindah daripada satu spesies ke spesies yang lain melalui sistem rantai makanan (Dasmodak et al. 2024). Sisa racun perosak dilaporkan banyak dikesan pada tanah (He et al. 2024), air bawah tanah (Li et al. 2023), jus buah (Ge et al. 2020), susu (Huang, Huang & Lee 2020), teh (Yu et al. 2024) dan sayur-sayuran (Jiménez-López, Ortega-Barrales & Ruiz-Medina 2018). Sisa racun perosak dilaporkan terdedah kepada manusia melalui makanan, udara atau penembusan kulit yang mengakibatkan penyakit kronik seperti kanser, asma, penyakit sistem pembiakan, diabetes, penyakit sistem saraf dan sakit jantung (Sharma et al. 2023).

Serakan Raman permukaan diperkuat ialah satu teknik analisis yang tepat dan sensitif dengan memberikan maklumat getaran dalam ikatan kimia dan simetri molekul bagi mengesan dan mengenal pasti molekul tersebut. SERS merupakan teknik spektroskopi molekul yang ideal dengan menggabungkan spektroskopi Raman dan bahan logam bersaiz nanometer. Keamatan isyarat Raman molekul yang dikesan mampu ditingkatkan sehingga 10^3 ke atas setelah molekul tersebut diserap atau berada berdekatan dengan permukaan logam yang bersaiz nanometer (Allegretto & Dostalek 2024; Yusoff et al. 2024). Teknik analisis SERS dapat dimanfaatkan untuk memantau sisa racun perosak pada alam sekitar dan makanan serta memastikan had kepekatan racun perosak tersebut tidak melebihi piawaian yang telah ditetapkan oleh penguatkuasaan negara.

Terdapat kaedah konvensional yang digunakan dalam pengesanan racun perosak seperti kromatografi cecair tekanan tinggi (Wu et al. 2023), kromatografi cecair/spektroskopi jisim (LC-MS) (Hao et al. 2015), kromatografi gas/spektroskopi jisim (GC-MS) (Gawel et al. 2019), elektrokimia (Kumaravel 2023), pendar cahaya (Kanwal et al. 2024) dan elektroforesis kapilari (Koall et al. 2023). Namun, teknik analisis ini memerlukan kos yang tinggi, tempoh masa yang lama, peralatan analisis yang canggih dan juruteknik makmal yang mahir. Selain itu

juga, kebanyakan negara sedang membangun mempunyai peralatan analisis yang terhad dalam memantau sisa racun perosak. Oleh itu, teknik analisis yang mampu memberikan hasil analisis yang cepat serta tepat, murah, mudah diterjemah dan mudah alih amat diperlukan dalam pemantauan racun perosak.

Kemajuan dalam penyediaan bahan nanologam seperti emas, perak, platinum dan kuprum telah menarik perhatian penyelidik dalam menerokai sifat yang terbaik untuk diaplikasi dalam teknik analisis SERS. Emas merupakan bahan yang sering digunakan sebagai substrat SERS kerana sifat bahan ini yang sangat stabil dan boleh disediakan menggunakan pelbagai teknik penyediaan serta serasi dengan molekul biologi (Esmailzadeh et al. 2024). Manakala kelebihan logam perak adalah berpotensi memberikan peningkatan isyarat elektromagnet yang tinggi kesan daripada sifat resonans plasmon permukaan malah menyokong peningkatan sifat kepekaan substrat SERS dalam pengesanan molekul tunggal (Khushaini et al. 2024). Oleh itu, fabrikasi substrat SERS menggunakan dua bahan logam dilaporkan berpotensi menghasilkan substrat SERS yang stabil terhadap persekitaran serta berupaya untuk mengoptimumkan peningkatan isyarat Raman. Penggunaan dwilogam menambahbaik peningkatan isyarat SERS molekul serta mengoptimumkan sifat kebolehpilihan, di samping menambahbaik serapan molekul ke atas permukaan logam (Das et al. 2021).

Dalam kajian ini, pembangunan substrat SERS yang berfungsi sebagai sistem penerima dalam memantau racun perosak NTM dibangunkan menggunakan bahan logam AuNs dan AgNs serta gabungan AuNs dan AgNs. Kajian ini juga meneliti prestasi sifat penerimaan daripada substrat SERS AuNs, AgNs secara individu dan hibrid AuNs/AgNs dalam mengesan racun perosak NTM. Penghasilan keadaan permukaan gabungan AuNs dan AgNs yang lebih kasar daripada bahan logam individu semasa pemendapan filem nipis menyebabkan morfologi substrat SERS AuNs, AgNs dan hibrid AuNs/AgNs yang berbeza, secara tidak langsung akan memberikan peningkatan medan elektromagnetik yang besar serta prestasi sifat penerimaan yang optimum. Analisis ini secara keseluruhannya membuka ruang untuk kajian lanjut menghasilkan sistem penerimaan yang mudah alih dengan hasil pengukuran yang cepat dan tepat serta berpotensi digunakan untuk memantau sisa bahan kimia yang berbahaya dalam matrik yang kompleks.

KAEDAH PENYEDIAAN DAN BAHAN

Kaedah penyediaan adalah meliputi larutan nanobintang logam, pemendapan filem nipis nanobintang logam di atas permukaan substrat kaca dan pengukuran racun perosak NTM menggunakan substrat nanobintang logam menggunakan teknik SERS. Tiga larutan nanobintang logam disediakan iaitu larutan AuNs, AgNs dan hibrid AuNs/AgNs.

BAHAN MENTAH DAN BAHAN KIMIA

Bahan kimia yang digunakan dalam penyediaan larutan AuNs dan AgNs adalah perak nitrat $\geq 99.0\%$ dari Sigma Aldrich (Selangor, Malaysia), hidroksilamina ≥ 50 wt% di dalam air dari Sigma Aldrich (Selangor, Malaysia), trinitrium sitrat $\geq 99\%$ dari Wako Pure Chemicals (Osaka, Jepun), natrium hidroksida bergred reagen analisis dari Macron Fine Chemicals (Pittsburgh, Amerika Syarikat), emas (III) klorida trihidrat ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) $\geq 50\%$ dari Sigma Aldrich (Selangor, Malaysia) dan asid 4-(2-hidroksietil)piperazine-1-etanasulfonik (HEPES) $\geq 99.5\%$ dari Sigma Aldrich (Selangor, Malaysia). Kesemua bahan kimia yang diperoleh daripada pembekal digunakan terus tanpa proses pemurniaan.

PENYEDIAAN LARUTAN DAN FILEM NIPIS NANOBINTANG

Larutan AuNs disintesis menggunakan teknik penurunan kimia seperti yang telah diterangkan secara terperinci di dalam penyelidikan lepas (Abu Bakar & Shapter 2024). Proses sintesis dimulakan dengan menambahkan 2 mL larutan HEPES pH 7 berkepekatan 100 mM ke dalam 3 mL air dinyahion. Sebanyak 0.05 mL $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ berkepekatan 20 mM dimasukkan ke dalam larutan itu dan dibiarkan pada suhu bilik selama 30 minit. Warna larutan ini bertukar daripada warna putih kepada warna biru selepas 30 minit. Larutan AuNs yang terhasil diteruskan dengan proses penyucian melalui proses emparan selama 15 minit pada kelajuan 6000 putaran per minit (rpm) menggunakan alat Hettich EBA21 Centrifuge (Berlin, Jerman). Dua lapisan terhasil selepas proses emparan iaitu lapisan supernatan pada bahagian atas yang berwarna putih jernih dan mendakan pelet AuNs yang berwarna biru pada dasar tiub emparan. Seterusnya, lapisan supernatan akan dibuang dan mendakan pelet AuNs dilarutkan ke dalam air dinyahion dan sedia digunakan dalam pemendapan filem nipis AuNs dan penyediaan larutan hibrid AuNs/AgNs.

Kaedah sintesis AgNs menggunakan teknik kimia basah telah dilaporkan secara terperinci dalam kajian lepas (Abu Bakar, Fronzi & Shapter 2024). Langkah menghasilkan larutan AgNs dimulakan dengan mencampurkan 10 mL hidroksilamina (HA) berkepekatan 6.0×10^{-2} M dan 10 mL natrium hidroksida (NaOH) berkepekatan 5×10^{-2} M ke dalam botol kaca. Campuran larutan ini dikacau selama satu minit pada kelajuan 200 rpm pada suhu bilik. Selepas itu, 180 mL perak nitrat (AgNO_3) berkepekatan 1×10^{-3} M ditambahkan ke dalam larutan campuran sedikit demi sedikit. Terdapat perubahan warna larutan dari putih jernih kepada kelabu gelap apabila AgNO_3 ditambahkan ke dalam larutan secara berperingkat. Larutan tersebut dikacau pada kelajuan 300-400 rpm selama 5 minit. Seterusnya, 0.2 mL trinitrium sitrat ditambahkan ke dalam larutan campuran dan dikacau sehingga larut sebelum disonikasi selama 15 minit. Akhir sekali, larutan AgNs

yang terhasil diemparkan pada kelajuan 6000 rpm pada suhu bilik selama 15 minit. Mendakan pelet akan dilarutkan di dalam air dinyahion untuk digunakan selanjutnya dalam pemendapan filem nipis AgNs dan penyediaan larutan hibrid AuNs/AgNs.

Larutan hibrid AuNs/AgNs disediakan berdasarkan nisbah isi padu yang sama iaitu nisbah 1 kepada 1. Dalam kajian ini, 6 mL larutan AuNs dicampurkan ke dalam 6 mL larutan AgNs untuk menghasilkan larutan hibrid AuNs/AgNs. Seterusnya, larutan hibrid disonikasi selama 5 minit untuk mendapatkan larutan hibrid yang homogen. Tujuan pemilihan nisbah isi padu yang sama adalah untuk memerhatikan dan menentukan prestasi dan kemampuan sistem penderia yang optimum dengan kehadiran unsur emas dalam sistem perak dalam mengesan racun perosak khususnya terhadap NTM. Oleh itu, peratusan emas yang hadir dalam sistem perak tidak menjadi fokus utama dalam kajian ini, namun kehadiran unsur emas dalam membentuk sistem penderia yang mengandungi bahan hibrid dua logam merupakan tujuan kajian ini.

Filem nipis nanobintang logam dihasilkan di atas permukaan kaca bersih menggunakan teknik swa-pasang yang telah diterangkan secara terperinci dalam kajian lepas (Abu Bakar & Shapter 2023). Pemendapan filem nipis di atas permukaan substrat dimulakan dengan meletakkan 6 mL larutan AuNs ke dalam kaca tilik. Kemudian, 3 mL toluena ditambahkan ke dalam larutan AuNs di dalam kaca tilik tersebut menyebabkan terhasilnya dua medium larutan yang berbeza iaitu air dan minyak. Selepas itu, 1 mL *n,n*-dimetilformamida (DMF) ditambah setitik demi setitik ke dalam larutan toluena dan larutan AuNs. Campuran ini kemudiannya dibiarkan pada suhu bilik selama sejam bagi membentuk permukaan filem monolapisan AuNs melalui pendekatan antara muka larutan akues-toluena. Selepas satu jam, larutan toluena ditarik keluar menggunakan pipet dengan berhati-hati agar tidak menyentuh permukaan monolapisan AuNs yang terbentuk. Seterusnya, substrat kaca diletakkan di bawah larutan monolapisan untuk memindahkan permukaan monolapisan AuNs ke atas permukaan substrat kaca. Langkah yang sama diulang untuk memendapkan filem nipis AgNs dan filem nipis hibrid AuNs/AgNs.

CARA KERJA PENGUKURAN SERS

Teknik SERS digunakan bagi mengesan racun perosak NTM menggunakan filem nipis AgNs, AuNs dan hibrid AuNs/AgNs yang berfungsi sebagai substrat SERS. Untuk pengukuran SERS, larutan racun perosak akan dititiskan dan dibiarkan kering di atas permukaan filem nipis nanobintang logam bagi membantu molekul racun perosak diserap dan berada berdekatan dengan zarah nanobintang logam. *Nitenpyram-pestanal* dibekalkan oleh Sigma-Aldrich (Sydney, Australia) yang bergred piawai analitik. Larutan racun perosak disediakan pada kepekatan 1×10^0 mg/mL dengan melarutkan 1 mg serbuk racun

perosak di dalam 0.5 mL metanol sebagai larutan stok sebelum dicairkan kepada beberapa kepekatan. Larutan ini dikacau secara ultrasonikasi selama 5 minit sehingga larut dengan sehati dan kemudiannya 0.5 mL air dinyahion ditambah ke dalam larutan tersebut bagi mendapatkan kepekatan 1×10^0 mg/mL. Tujuh kepekatan larutan racun perosak NTM yang berbeza iaitu 1×10^0 , 1×10^{-1} , 1×10^{-2} , 1×10^{-3} , 1×10^{-4} , 1×10^{-5} dan 1×10^{-6} mg/mL disediakan dengan melarutkan larutan stok di dalam air dinyahion.

Untuk mengesan racun perosak NTM menggunakan teknik SERS, sampel pengesanan disediakan dengan menitiskan 80 μ L larutan NTM berkepekatan 1×10^0 mg/mL ke atas permukaan substrat kaca digunakan sebagai sampel rujukan dan 80 μ L larutan NTM dititiskan di atas permukaan substrat AgNs, AuNs dan hibrid AuNs/AgNs. Hasil perbandingan antara spektrum Raman racun perosak di atas permukaan kaca dan spektrum Raman racun perosak di atas permukaan filem nipis nanobintang logam menunjukkan kejadian fenomena SERS. Langkah penyediaan racun perosak di atas permukaan filem nipis AuNs, AgNs dan hibrid AuNs/AgNs diulang bagi menyediakan variasi kepekatan larutan NTM pada kepekatan 1×10^{-6} mg/mL sehingga kepekatan 1×10^0 mg/mL. Spektrum Raman racun perosak diukur menggunakan alat spektrometer Raman Renishaw menggunakan laser pada panjang gelombang 785 nm dan kuasa laser 16.70 mWatt. Cara kerja pengukuran SERS yang terlibat adalah mengukur kepekatan, kebolehasihan, kestabilan, kebolegunaan dan kebolehpilihan substrat SERS yang berasaskan nanobintang logam terhadap pengesanan racun perosak NTM.

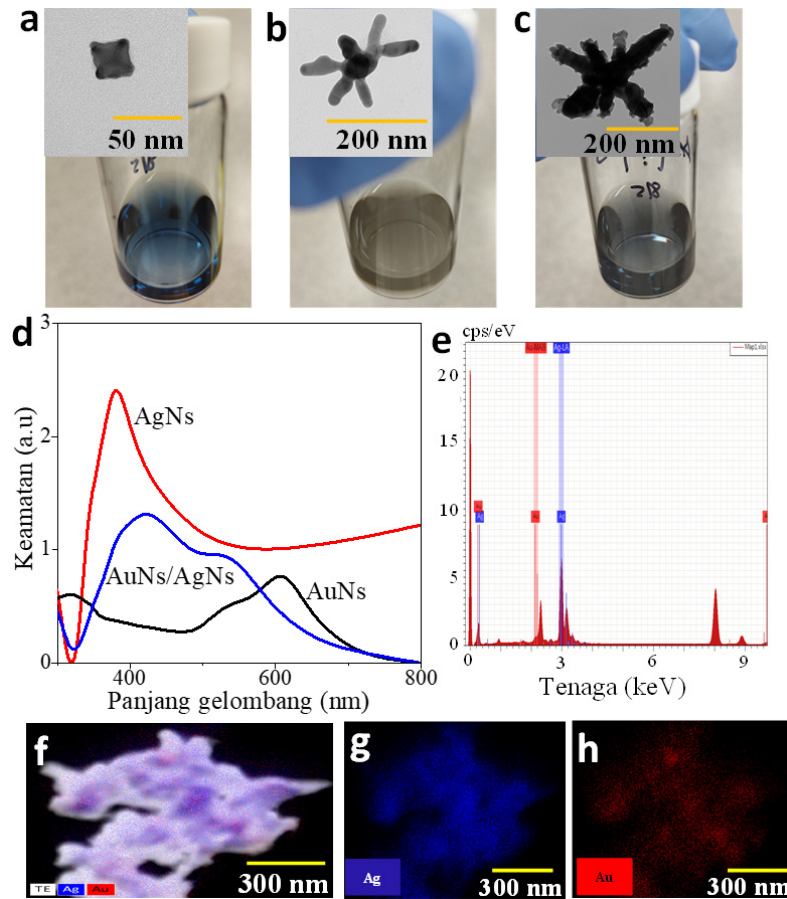
HASIL DAN PERBINCANGAN

Dalam kajian ini, tiga jenis larutan nanobintang logam telah berjaya disediakan iaitu larutan AuNs berwarna biru, AgNs berwarna kelabu dan larutan hibrid AuNs/AgNs berwarna biru gelap seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 1(a)-1(c). Melalui pengukuran mikroskopi penghantaran elektron (TEM) ke atas ketiga-tiga larutan tersebut, bentuk bintang AuNs, AgNs dan hibrid AuNs/AgNs jelas terbentuk di dalam larutan seperti dilampirkan di dalam gambar sisip pada Rajah 1(a)-1(c). Struktur AuNs adalah berbentuk bintang yang berbucu pendek dan purata panjang bagi bucu ke bucu adalah 32 nm. Manakala, zarah AgNs adalah berbentuk bintang yang berlengan panjang dengan ukuran purata panjang bucu ke bucu bintang adalah 200 nm. Bentuk dan bucu bintang yang jelas dapat diperhatikan pada struktur hibrid AuNs/AgNs dengan perlekatan zarah AuNs pada hampir keseluruhan badan dan bucu zarah AgNs. Purata panjang bagi bucu ke bucu bintang zarah hibrid meningkat kepada 280 nm kerana terdapat perlekatan zarah AuNs secara individu dan berkumpulan pada keseluruhan badan zarah AgNs.

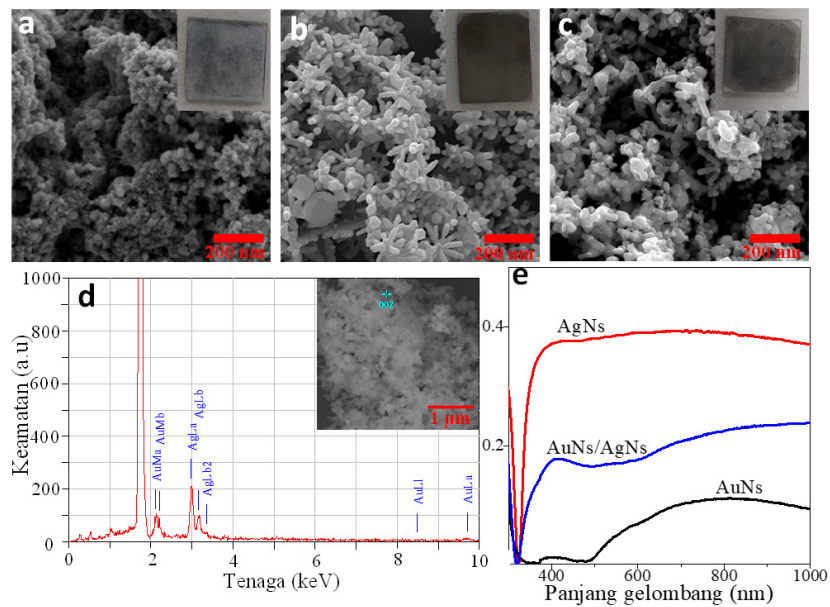
Rajah 1(d) menunjukkan gabungan spektrum serapan optik bagi larutan AuNs, AgNs dan hibrid AuNs/AgNs. Puncak plasmon resonans bagi spektrum serapan untuk larutan AgNs adalah pada panjang gelombang 381 nm, manakala larutan AuNs adalah antara 500 nm sehingga 650 nm. Jalur plasmon resonans bagi spektrum serapan larutan hibrid AuNs/AgNs adalah pada panjang gelombang 400 nm sehingga 580 nm. Rajah 1(e)-1(h) memaparkan imej spektroskopi serakan tenaga (EDS) dan spektrum pemetaan bagi larutan hibrid AuNs/AgNs. Imej EDS menunjukkan taburan unsur Ag yang tinggi berbanding unsur Au di dalam larutan hibrid AuNs/AgNs seperti yang dibuktikan pada spektrum pemetaan EDS. Unsur Ag dalam larutan hibrid AuNs/AgNs yang dikesan adalah 96% manakala unsur Au yang hadir adalah 4%.

Permukaan monolapisan filem nipis nanobintang logam AuNs, AgNs dan hibrid AuNs/AgNs yang seragam pada permukaan substrat kaca telah berjaya dimendapkan seperti yang ditunjukkan pada gambar sisip 2(a)-2(c). Taburan nanobintang logam AuNs, AgNs dan hibrid AuNs/AgNs pada permukaan substrat kaca disokong oleh imej mikroskopi imbasan elektron pancaran medan (FESEM) pada pembesaran x50k seperti yang ditunjukkan pada Rajah 2(a)-2(c). Struktur bintang pada skala nanometer untuk AuNs, AgNs dan hibrid AuNs/AgNs pada permukaan substrat dapat diperhatikan dengan jelas walaupun zarah nanobintang telah cenderung bergumpal antara satu sama lain selepas pemendapan nanobintang di atas permukaan kaca. Bagi hibrid AuNs/AgNs, dapat diperhatikan zarah AuNs mengelilingi badan zarah AgNs, seperti yang ditunjukkan pada imej TEM. Bucu bintang zarah AgNs masih dapat diperhatikan walaupun terdapat kehadiran zarah AuNs pada permukaan badan dan lengan zarah AgNs.

Kehadiran AuNs ke atas permukaan zarah AgNs untuk filem nipis hibrid AuNs/AgNs ini telah disokong oleh pencirian daripada serakan tenaga sinar-X (EDX) seperti yang ditunjukkan pada Rajah 2(d) dengan memberikan peratusan komposisi unsur Au adalah 20.54% dan komposisi unsur Ag adalah 79.46%. Graf serapan optik filem nipis AuNs, AgNs dan hibrid AuNs/AgNs ditunjukkan pada Rajah 2(e). Bagi spektrum serapan optik filem nipis AuNs, jalur plasmon resonans pada julat panjang gelombang 550 nm sehingga 1000 nm dan berpusat pada panjang gelombang 808 nm. Jalur plasmon resonans bagi filem nipis AgNs adalah pada julat panjang gelombang 400 nm sehingga 850 nm. Fenomena resonans plasmon permukaan setempat (LSPR) bagi filem nipis AgNs berlaku pada panjang gelombang 407 nm. Fenomena LSPR bagi filem nipis hibrid AuNs/AgNs merangkumi dua kawasan yang berbeza iaitu puncak pada panjang gelombang 407 nm dan jalur yang lebih lebar pada panjang gelombang 700 nm ke atas. Puncak serapan kecil pada panjang gelombang 407 nm muncul disebabkan oleh LSPR bagi zarah AgNs. Sementara, jalur resonans plasmon pada panjang gelombang 700 nm ke atas adalah disebabkan oleh kehadiran zarah AuNs.



RAJAH 1. Gambar larutan a) AuNs, b) AgNs, c) hibrid: gambar sisip imej TEM (a)-(c), d) serapan optik AuNs, AgNs dan hibrid, e) spektrum EDS larutan hibrid. Pemetaan f) hibrid, g) unsur perak (Ag) dan h) unsur emas (Au)



RAJAH 2. Imej FESEM filem a) AuNs, b) AgNs, c) hibrid: gambar sisip (a)-(c) merupakan permukaan setiap filem, d) EDS filem hibrid dan e) serapan optik filem AuNs, AgNs dan hibrid

Filem nipis AuNs, AgNs dan hibrid AuNs/AgNs seterusnya disediakan sebagai substrat SERS untuk mengesan molekul racun perosak NTM dengan menitisikan larutan racun perosak di atas permukaan filem nipis tersebut. Setelah larutan racun perosak kering, molekul racun perosak diserap pada permukaan nanobintang logam dan berada berdekatan dengan zarah nanobintang logam. Pengukuran sifat kepekaan substrat SERS dalam mengesan racun perosak merupakan cara kerja pertama dalam menentukan potensi substrat SERS AuNs, AgNs dan hibrid AuNs/AgNs yang dibangunkan sebagai penderia. Spektrum Raman racun perosak di atas permukaan substrat SERS AuNs, AgNs dan hibrid AuNs/AgNs direkodkan dan dibandingkan dengan spektrum Raman racun perosak di atas permukaan kaca kosong. Rajah 3(a) menunjukkan spektrum Raman racun perosak NTM di atas kaca kosong, racun perosak NTM di atas substrat SERS AuNs, AgNs dan hibrid AuNs/AgNs. Bagi spektrum Raman NTM di atas ketiga-tiga permukaan nanobintang logam, terdapat tujuh puncak ciri mewakili NTM dengan peningkatan keamatan Raman yang jelas dan tinggi berbanding dengan spektrum Raman NTM di atas permukaan kaca kosong. Puncak ciri yang mewakili NTM tersebut adalah pada anjakan Raman 635, 734, 812, 987, 1039, 1107 dan 1589 cm^{-1} yang masing-masing mewakili bengkok pada satah C-C-C, bengkok C-C-C, O-N-O *wagging*, gelang, regangan C-Cl, regangan C-N, regangan C=C.

Peningkatan keamatan Raman pada tujuh puncak ciri utama NTM yang tinggi dapat diperhatikan pada substrat hibrid AuNs/AgNs disebabkan oleh hasil daripada gabungan kesan plasmonik daripada bahan emas dan perak yang berbentuk bintang. Gabungan bahan AuNs/AgNs secara tidak langsung dalam sistem penderiaan telah menambahbaik sifat kepekaan substrat SERS dalam mengesan racun perosak NTM. Sifat kepekaan substrat SERS terhadap pengesanan NTM boleh dinilai berdasarkan Faktor Penguat (EF). Puncak 1107 cm^{-1} yang merupakan puncak tertinggi dan jelas bagi ketiga-tiga substrat SERS telah dipilih untuk pengiraan nilai EF. Nilai EF untuk setiap substrat SERS nanobintang logam telah dikira menggunakan Persamaan (1) yang menggunakan pendekatan Faktor Penguat Analisis seperti dikemukakan oleh Le Ru dan Etchegoin 2013.

$$EF = \frac{I_{SERS}/N_{SERS}}{I_{Raman}/N_{Raman}} \quad (1)$$

dengan I_{SERS} dan I_{Raman} masing-masing mewakili keamatan isyarat SERS dan Raman. Manakala, N_{SERS} dan N_{Raman} merupakan purata bilangan mol yang menyumbang kepada isyarat SERS dan Raman. Nilai EF yang diperoleh bagi substrat SERS AuNs adalah 5.91×10^3 , bagi substrat SERS AgNs 5.41×10^3 dan 1.53×10^4 bagi substrat SERS hibrid AuNs/AgNs. Didapati, substrat AuNs/AgNs telah memberikan sifat kepekaan yang tinggi berbanding

substrat AuNs dan substrat AgNs dalam mengesan racun perosak NTM.

Seterusnya, prestasi kepekaan substrat SERS AuNs, AgNs dan hibrid AuNs/AgNs juga dikaji dengan memendapkan larutan racun perosak NTM yang berlainan kepekatan iaitu 1×10^0 , 1×10^{-1} , 1×10^{-2} , 1×10^{-3} , 1×10^{-4} , 1×10^{-5} dan 1×10^{-6} mg/mL. Kepekaan substrat SERS nanobintang logam turut diperhatikan terhadap tujuh variasi kepekatan racun perosak NTM bagi melihat kemampuan substrat dalam mengesan had pengesanan kepekatan NTM yang terendah. Setiap sampel bagi uji kaji ini telah disediakan dengan memendapkan 80 μL racun perosak NTM pada tujuh kepekatan berbeza ke atas permukaan substrat SERS nanobintang logam. Rajah 3(b)-3(d) menunjukkan spektrum SERS bagi tujuh kepekatan molekul NTM yang dimendapkan di atas permukaan substrat SERS AuNs, AgNs dan hibrid AuNs/AgNs. Didapati tiada sebarang perubahan pada kedudukan setiap puncak ciri NTM untuk ketiga-tiga substrat SERS nanobintang logam, namun perubahan pada keamatan Raman dapat diperhatikan dengan jelas.

Keamatan isyarat Raman untuk tujuh puncak ciri NTM semakin meningkat apabila kepekatan NTM semakin tinggi dimendapkan ke atas permukaan substrat SERS. Spektrum SERS bagi molekul NTM di atas permukaan substrat SERS hibrid AuNs/AgNs menunjukkan peningkatan keamatan isyarat Raman yang paling tinggi apabila kepekatan NTM meningkat berbanding substrat SERS AuNs dan AgNs. Selain itu, tujuh puncak ciri NTM turut dapat dikesan dan diperhatikan dengan jelas walaupun pada kepekatan terendah iaitu 1×10^{-6} mg/mL. Perkara ini bukan sahaja menunjukkan kemampuan bahan hibrid AuNs/AgNs sebagai penderia untuk mengesan molekul NTM pada kepekatan berbeza sebaliknya turut mempamerkan kebolehan bahan hibrid ini dalam meningkatkan isyarat keamatan Raman bagi racun perosak NTM sehingga mampu mengukur NTM pada had kepekatan yang terendah.

Analisis kelinearan peningkatan keamatan Raman bagi puncak ciri NTM terhadap variasi kepekatan NTM dikaji dengan memilih tiga puncak ciri NTM yang terbaik iaitu pada 812 cm^{-1} , 1107 cm^{-1} dan 1589 cm^{-1} . Hubungan kelinearan bagi peningkatan keamatan isyarat Raman terhadap variasi kepekatan NTM ditunjukkan pada Rajah 3(e)-3(g) untuk ketiga-tiga substrat SERS. Nilai pekali kolerasi terbaik untuk hubungan kelinearan ini adalah pada puncak ciri NTM untuk anjakan Raman 1589 cm^{-1} . Ketiga-tiga substrat SERS nanobintang logam mempunyai nilai pekali kolerasi yang baik pada julat 0.920-0.997 bagi semua puncak ciri NTM. Hasil nilai ini menunjukkan bahawa kelinearan keamatan puncak Raman dengan kepekatan NTM adalah baik dan mampu digunakan untuk mengukur sisa racun perosak pada makanan dan persekitaran. LOD telah dikira berdasarkan tiga puncak ciri NTM iaitu 812 cm^{-1} , 1107 cm^{-1} dan 1589 cm^{-1} . Dengan menggunakan nisbah 3 kepada 1 bagi isyarat kepada hingar, nilai LOD untuk pengesanan racun perosak NTM

adalah 2.8 ng/mL bagi substrat SERS AgNs, 0.3 ng/mL bagi AuNs dan 0.7 ng/mL bagi NTM pada permukaan hibrid AuNs/AgNs.

Hasil LOD yang diperoleh disokong dan berada pada julat pengesanan NTM yang telah dilaporkan oleh dua kumpulan penyelidik lain. Kumpulan penyelidik Ju et al. (2025) telah berjaya mengesan NTM menggunakan SERS yang digabungkan dengan teknik polimer molekul tercetak (MIP) pada buah-buahan yang berlainan iaitu pear, pic, epal dan tomato pada LOD 0.14–0.74 ng/mL. Gabungan teknik ini dilakukan untuk menghilangkan hingar dan gangguan pada sistem SERS dalam meningkatkan kepekaan pengesanan SERS terhadap sisa baki racun perosak pada makanan. Manakala, kumpulan penyelidik Wang et al. (2019) menggunakan fleksibel SERS substrat dengan mendepositkan perak yang berbentuk dendrit di atas kertas penuras telah berjaya mengesan NTM pada LOD 0.2 ng/mL. Pengesanan racun perosak *neonicotinoid* seperti imidacloprid, thiacloprid, thiamethoxam dan acetamiprid menggunakan teknik SERS telah banyak dilaporkan pada kajian lepas namun kajian ke atas pengesanan NTM sangat kurang dilaporkan.

Sampel bagi uji kaji kebolehasan telah disediakan dengan memendapkan 80 μ L racun perosak NTM berkepekatan 1 mg/mL ke atas substrat SERS AuNs, AgNs dan hibrid AuNs/AgNs. Uji kaji kebolehasan substrat SERS terhadap pengesanan NTM dilakukan dengan merekodkan spektrum SERS pada 20 kawasan berbeza pada setiap satu sampel AuNs, AgNs dan hibrid AuNs/AgNs dan spektrum SERS pada 20 sampel AuNs, AgNs dan hibrid AuNs/AgNs berbeza. Tiga puncak utama bagi molekul NTM iaitu 812, 1107 dan 1589 cm^{-1} telah dipilih untuk mengkaji peratusan RSD terhadap kebolehasan substrat AuNs, AgNs dan hibrid AuNs/AgNs dalam mengesan NTM. Rajah 4(a)–4(c) menunjukkan corak RSD 20 kawasan berbeza pada setiap satu sampel AuNs, AgNs dan hibrid AuNs/AgNs. Manakala Rajah 4(d)–4(f) menunjukkan corak RSD untuk 20 sampel AuNs, AgNs dan hibrid AuNs/AgNs berbeza. Didapati, substrat SERS AuNs dan hibrid AuNs/AgNs menunjukkan hasil kebolehasan yang baik terhadap pengesanan racun perosak NTM berkepekatan 1 mg/mL pada 20 kawasan berbeza. Nilai RSD terendah dan tertinggi bagi substrat SERS AuNs adalah 6.03% dan 11.20%. Manakala, nilai RSD yang terendah dan tertinggi bagi substrat SERS hibrid AuNs/AgNs adalah 5.02% dan 5.32%. Sebaliknya, substrat SERS AgNs menunjukkan kebolehasan yang kurang baik bagi ketiga-tiga puncak ciri dengan nilai RSD yang lebih tinggi berbanding AuNs dan hibrid AuNs/AgNs iaitu pada julat 19.51% sehingga 27.32%.

Untuk sifat kebolehasan pada 20 sampel yang berbeza, nilai RSD terendah dan tertinggi bagi substrat SERS AuNs pula adalah 5.90% dan 10.89% manakala substrat SERS AgNs memberikan nilai peratusan RSD yang tinggi iaitu 18.43% dan 28.31% bagi nilai terendah dan tertinggi. Walau bagaimanapun, kesemua puncak ciri

NTM bagi substrat SERS hibrid AuNs/AgNs menunjukkan keseragaman yang baik bagi 20 sampel dengan nilai RSD 4.74% sebagai peratusan paling rendah dan 5.30% adalah yang paling tinggi. Berdasarkan analisis ini, dapat disimpulkan bahawa substrat SERS hibrid AuNs/AgNs dapat memberikan kebolehasan yang baik terhadap pengesanan molekul NTM apabila sampel diimbis pada kawasan yang berbeza pada sampel yang sama. Selain itu, substrat SERS hibrid AuNs/AgNs membuktikan kemampuan dalam menghasilkan spektrum SERS yang sama dan seragam dengan peratusan nilai RSD yang rendah bagi 20 sampel. Substrat SERS AgNs tidak dapat memberikan sifat kebolehasan yang baik untuk 20 kawasan dan 20 sampel berbeza kerana penghasilan morfologi yang tidak sama disebabkan ia mempunyai pelbagai panjang dan bilangan lengan pada bentuk bintang berbanding morfologi AuNs. Namun begitu, penggunaan dua bahan logam dalam sistem penderiaan iaitu bahan AuNs dan AgNs telah membantu meningkatkan sifat kebolehasan substrat SERS dalam mengesan racun perosak.

Keupayaan sistem penderiaan yang boleh digunakan untuk beberapa kali dalam pengesanan merupakan aspek penting dalam pembangunan sistem penderiaan berbanding hanya boleh digunakan untuk sekali pengukuran sahaja. Oleh itu, sifat kebolegunaan substrat AuNs, AgNs dan hibrid AuNs/AgNs dalam mengesan racun perosak NTM diukur dengan merekodkan terlebih dahulu spektrum Raman nanobintang logam di atas permukaan kaca dan spektrum Raman NTM di atas permukaan substrat nanobintang logam. Kemudian, NTM akan dicuci dari permukaan substrat nanobintang logam dan seterusnya direkodkan spektrum Raman permukaan tersebut. Larutan NTM akan dimendapkan kembali pada permukaan substrat nanobintang logam dan spektrum Raman direkodkan sekali lagi. Langkah ini diulang sehingga lima kali kitaran penyucian. Sampel bagi uji kaji ini telah disediakan dengan menitisikan 80 μ L NTM yang berkepekatan 1 mg/mL ke atas permukaan nanobintang logam. Hasil bagi uji kaji kebolegunaan substrat AuNs, AgNs dan hibrid AuNs/AgNs dalam mengesan NTM sebanyak 5 kitaran penyucian ditunjukkan pada Rajah 5(a)–5(c).

Sepanjang lima kitaran penyucian ke atas ketiga-tiga substrat SERS, didapati puncak ciri NTM tidak mengalami sebarang perubahan kedudukan anjakan Raman hanya terdapat kemerosotan minimum pada isyarat SERS bagi racun perosak NTM. Hasil daripada spektrum SERS tersebut menunjukkan kekuatan permukaan filem nanobintang logam yang teguh walaupun telah melalui lima kali proses penyucian dan substrat SERS yang dibangunkan ini mampu diguna semula untuk beberapa kali pengukuran. Permukaan nanobintang logam yang stabil dan kuat juga telah dibuktikan oleh imej FESEM bagi substrat nanobintang logam selepas diguna sebanyak lima kali kitaran pada Rajah 5(d)–5(f). Struktur

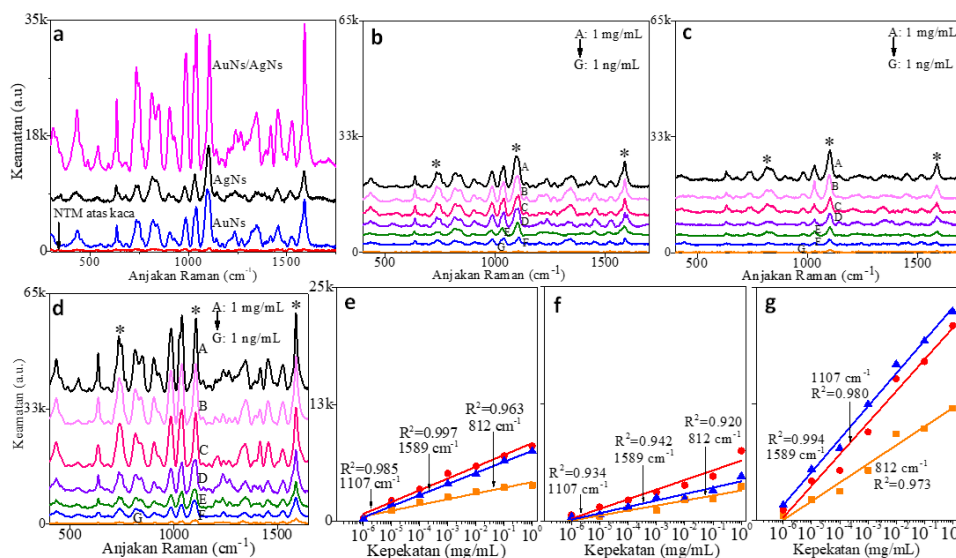
nanobintang masih dapat diperhatikan dengan jelas pada imej FESEM berdasarkan bucu bintang pada zarah AuNs, AgNs dan hibrid AuNs/AgNs. Hasil kajian ini disokong melalui pencerapan spektrum EDX ke atas permukaan substrat hibrid AuNs/AgNs pada Rajah 5(g) yang menunjukkan peratusan atom yang masih tinggi untuk unsur Au dan Ag setelah dicuci sebanyak lima kali pencucian.

Kestabilan penderia terhadap masa merupakan suatu ciri penting bagi sebuah penderia kerana ciri ini menunjukkan kestabilan bahan tersebut terhadap persekitaran dan boleh diguna pakai sehingga jangka masa yang lama. Kestabilan bagi substrat SERS nanobintang logam terhadap pengesanan racun perosak NTM diuji dengan pencerapan spektrum SERS selama 30 hari dan pencerapan tersebut direkodkan setiap satu minggu. Sampel bagi uji kaji kestabilan disediakan dengan memendapkan 80 μL racun perosak NTM berkepekatan 1 mg/mL ke atas permukaan substrat AgNs, AuNs dan hibrid AuNs/AgNs dan disimpan di dalam bekas kedap udara bersama gel silika selama 30 hari. Didapati sepanjang 30 hari, keamatan bagi substrat SERS AgNs pada puncak ciri 1107 cm^{-1} menunjukkan kestabilan yang baik, namun berlaku peningkatan dan penurunan isyarat keamatan bagi puncak ciri 812 dan 1589 cm^{-1} .

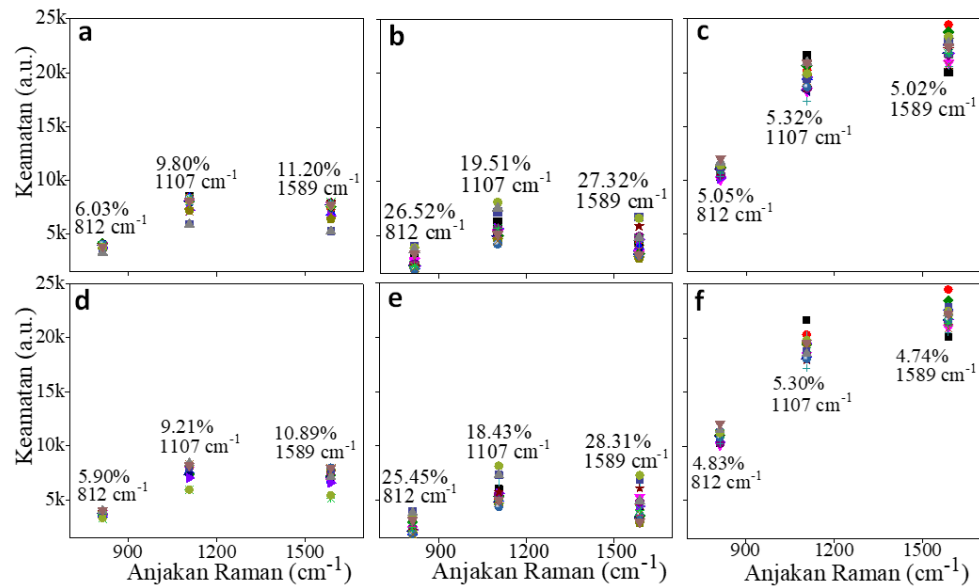
Substrat SERS AuNs dan hibrid AuNs/AgNs menunjukkan kestabilan terhadap masa yang baik berdasarkan keamatan isyarat SERS yang stabil sepanjang 30 hari bagi puncak ciri 814 dan 1107 cm^{-1} , manakala puncak ciri pada anjakan Raman 1589 cm^{-1} menunjukkan peningkatan isyarat SERS pada hari keempat belas dan

dua puluh satu sebelum mengalami penurunan pada hari ketiga puluh. Ketiga-tiga puncak ciri NTM bagi substrat SERS hibrid AuNs/AgNs mengalami sedikit penurunan keamatan isyarat SERS selama 30 hari. Peratusan RSD bagi ketiga-tiga puncak ciri NTM telah dikira dan graf bagi RSD kestabilan NTM terhadap masa ditunjukkan pada Rajah 6(a)-6(c). Nilai RSD substrat SERS AuNs yang terendah dan tertinggi adalah 0.38% dan 3.67% manakala peratusan RSD yang terendah dan tertinggi bagi substrat SERS AgNs adalah 5.20% dan 13.10%. Substrat hibrid AuNs/AgNs memberikan nilai peratusan RSD yang lebih baik iaitu pada 4.14% dan 6.32%. Daripada graf kestabilan hayat dan nilai RSD yang diperoleh, dapat disimpulkan bahawa substrat SERS nanobintang logam menunjukkan kestabilan terhadap masa yang baik.

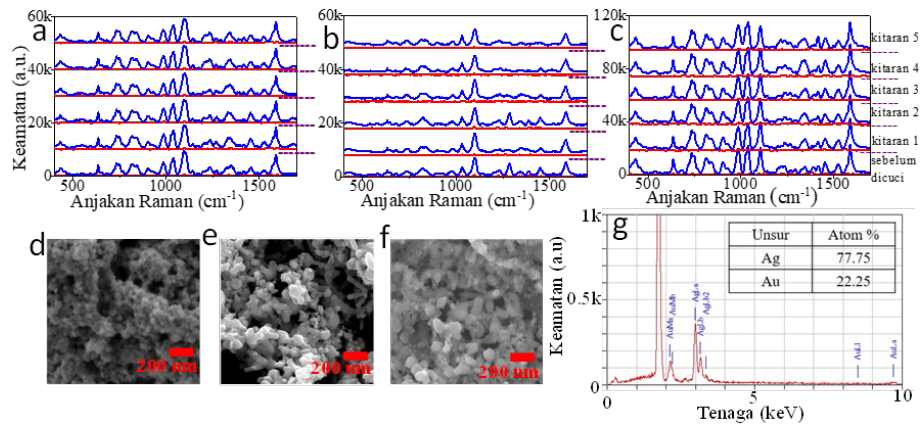
Kebolehpilihan sistem penderia dalam mengesan dua atau beberapa racun perosak yang berbeza pada masa yang sama merupakan ciri penting dalam pemilihan sistem penderiaan yang baik. Dalam kajian ini, kebolehpilihan substrat nanobintang logam diuji dengan merekodkan spektrum SERS bagi dua racun perosak yang berasingan dengan memendapkan racun perosak NTM dan *thiacloprid* (THD) di atas permukaan substrat hibrid AuNs/AgNs. Uji kaji kebolehpilihan hanya dijalankan ke atas substrat hibrid AuNs/AgNs kerana substrat tersebut telah menunjukkan prestasi pengesanan yang terbaik dalam mengesan racun perosak NTM. Racun perosak NTM dan THD yang berkepekatan 1 mg/mL telah dicampurkan pada nisbah 1 kepada 1 dan kemudian sebanyak 80 μL campuran racun tersebut dititiskan di atas permukaan substrat hibrid AuNs/AgNs.



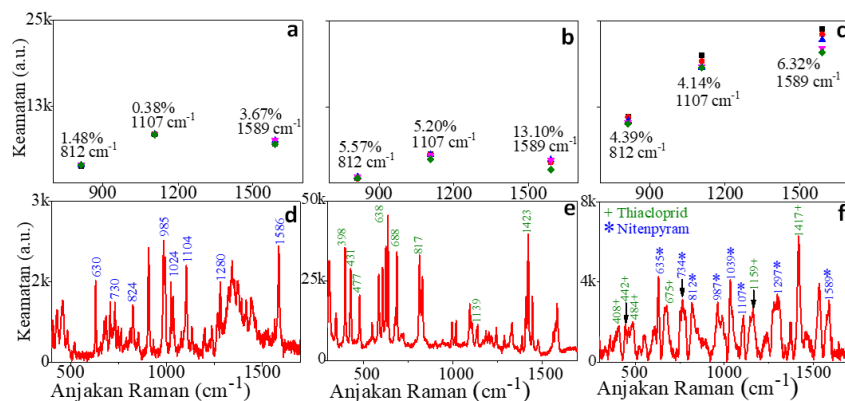
RAJAH 3. a) Spektrum Raman NTM di atas permukaan kaca, substrat AuNs, AgNs, hibrid. Variasi kepekatan NTM bagi substrat b) AuNs, c) AgNs dan d) hibrid. Garis kolerasi e) AuNs, f) AgNs, g) hibrid. * mewakili anjakan puncak pada 812 cm^{-1} , 1107 cm^{-1} dan 1589 cm^{-1}



RAJAH 4. Nilai RSD kebolehasihan substrat (a) AuNs, (b) AgNs, (c) hibrid pada 20 kawasan berbeza dan (d) AuNs, (e) AgNs dan (f) hibrid pada 20 sampel yang berbeza



RAJAH 5. Spektrum SERS (a) AuNs, (b) AgNs, (c) hibrid. Imej FESEM selepas lima kali penyucian (d) AuNs, (e) AgNs, (f) hybrid dan (g) EDX substrat hibrid selepas lima kali penyucian



RAJAH 6. Nilai RSD kestabilan (a) AuNs, (b) AgNs dan (c) hibrid. Spektrum Raman (d) serbuk NTM, (e) serbuk THD dan (f) campuran NTM-THD

Spektrum Raman untuk serbuk racun perosak NTM dan THD yang dimendapkan secara berasingan di atas permukaan kaca kosong juga telah direkodkan sebagai spektrum rujukan seperti yang ditunjukkan pada Rajah 6(d)-6(e). Berdasarkan Rajah 6(f), didapati kesemua puncak ciri molekul NTM dan enam daripada lapan puncak ciri molekul THD dapat ditunjukkan dengan jelas pada spektrum SERS untuk campuran NTM-THD. Dua puncak ciri molekul THD iaitu pada anjakan Raman 638 cm^{-1} dan 817 cm^{-1} tidak dapat dicerap kerana puncak tersebut telah bertindih dengan puncak ciri NTM pada anjakan Raman 630 cm^{-1} dan 824 cm^{-1} . Didapati substrat hibrid AuNs/AgNs mempunyai sifat kebolehpilihan yang baik kerana dapat mengenal pasti puncak ciri NTM dengan jelas walaupun dicampur dengan bahan lain.

KESIMPULAN

Satu sistem pengesanan racun perosak NTM menggunakan teknik SERS dibangunkan dengan menyediakan substrat SERS AuNs, AgNs dan hibrid AuNs/AgNs. Pengesanan racun perosak NTM menggunakan teknik analisis SERS sangat sedikit dibincangkan malah penggunaan bahan dwilogam emas dan perak yang berbentuk bintang sebagai bahan penerima belum dilaporkan oleh penyelidik. Oleh itu, kami dapat memerhatikan gabungan dua bahan emas perak yang berbentuk bintang berpotensi memantau sisa racun perosak pada persekitaran dan makanan pada LOD terendah pada 0.7 ng/mL manakala 2.8 ng/mL dan 0.3 ng/mL dengan menggunakan satu bahan logam sahaja. Pembangunan substrat SERS hibrid AuNs/AgNs telah meningkatkan sifat kepekaan sistem penerimaan malah menambahbaik sifat kebolehasilan dalam mendapatkan isyarat Raman racun perosak yang sama untuk 20 kali pengukuran pada kawasan dan sampel yang berbeza dengan nilai peratusan RSD yang serendah 4%-5%. Uniknyanya, substrat SERS yang dibangunkan ini mampu diulang pakai untuk beberapa kali pengukuran serta stabil terhadap persekitaran dan jangka masa yang lama. Teknik analisis bahan kimia berbahaya yang cepat, tepat pada had kepekatan ultra rendah dengan menerokai reka bentuk substrat SERS akan membuka laluan yang luas untuk diintegrasikan kepada sistem analitik mudah alih serta digabungkan dengan teknik pengukuran yang lain.

PENGHARGAAN

Kami ingin merakamkan penghargaan kepada Universiti Kebangsaan Malaysia, Kementerian Pendidikan Tinggi Malaysia, Pusat Pengurusan Penyelidikan dan Instrumentasi (CRIM) atas sokongan dana melalui geran GUP-2024-102.

RUJUKAN

- Abu Bakar, N. & Shapter, J.G. 2024. Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) substrate based on gold nanostars–silver nanostars for imidacloprid detection. *Australian Journal of Chemistry* 77: CH23189.
- Abu Bakar, N. & Shapter, J.G. 2023. Silver nanostar films for surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) of the pesticide imidacloprid. *Heliyon* 9: e14686.
- Abu Bakar, N., Fronzi, M. & Shapter, J.G. 2024. Surface-enhanced Raman spectroscopy using a silver nanostar substrate for neonicotinoid pesticides detection. *Sensors* 24(2): 373.
- Allegretto, J.A. & Dostalek, J. 2024. Metal–organic frameworks in surface enhanced Raman spectroscopy–Based analysis of volatile organic compounds. *Advanced Science* 11(30): 2401437.
- Das, G.M., William, R.V., Dantham, V.R. & Laha, R. 2021. Study on SERS activity of Au-Ag bimetallic nanostructures synthesized using different reducing agents. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures* 129: 114656.
- Dasmodak, S., Paramanik, S., Mukherjee, S. & Paramanik, M. 2024. Food chain contamination by neonicotinoids - A matter of concern. In *Neonicotinoids in the Environment: Emerging Concerns to the Human Health and Biodiversity*, disunting oleh Singh, R., Singh, V.K., Kumar, A., Tripathi, S. & Bhadouria, R. Cham: Springer Nature Switzerland. hlm. 111-124.
- Esmailzadeh, F., Taheri-Ledari, R., Salehi, M.M., Zarei-Shokat, S., Ganjali, F., Mohammadi, A., Zare, I., Kashtiaray, A., Jalali, F. & Maleki, A. 2024. Bonding states of gold/silver plasmonic nanostructures and sulfur-containing active biological ingredients in biomedical applications: A review. *Physical Chemistry Chemical Physics* 26(23): 16407-16437.
- Gawel, M., Kiljanek, T., Niewiadowska, A., Semeniuk, S., Goliszek, M., Burek, O. & Posyniak, A. 2019. Determination of neonicotinoids and 199 other pesticide residues in honey by liquid and gas chromatography coupled with tandem mass spectrometry. *Food Chemistry* 282: 36-47.
- Ge, S., Wang, Y., Song, Q., Chen, L., Zhang, Y. & Hu, D. 2020. Determination of nitenpyram dissipation and residue in kiwifruit by LC-MS/MS. *Food Additives & Contaminants: Part A* 37(6): 955-962.
- Hao, C., Morse, D., Zhao, X. & Sui, L. 2015. Liquid chromatography/tandem mass spectrometry analysis of neonicotinoids in environmental water. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 29(23): 2225-2232.
- He, R., Jiang, Y., Liu, Z., Wu, J., Zhang, X. & Wu, Y. 2024. Exploring the sorption/desorption of nitenpyram in loess soils: Implications for neonicotinoid fate and ecological risk assessment. *Environmental Geochemistry and Health* 46(11): 446.

- Huang, Y-F., Huang, Y-M. & Lee, H-J. 2020. Simultaneous analysis of seven neonicotinoids in commercial milk samples using an UHPLC-MS/MS method. *Applied Sciences* 10(19): 6775.
- Jiménez-López, J., Ortega-Barrales, P. & Ruiz-Medina, A. 2018. A photochemically induced fluorescence based flow-through optosensor for screening of nitenpyram residues in cruciferous vegetables. *Food Additives & Contaminants: Part A* 35(5): 941-949.
- Ju, J., Cong, S., Hu, Y., Xu, Z., Ji, Z., Xu, R., Zhang, Z. & Cao, X. 2025. Rapid detection of nitenpyram in fruits using molecularly imprinted polymers coupled with SERS technology. *Journal of Food Composition and Analysis* 139: 107170.
- Kanwal, T., Rasheed, S., Hassan, M., Fatima, B., Xiao, H.M., Musharraf, S.G., Najam-ul-Haq, M. & Hussain, D. 2024. Smartphone-assisted EY@MOF-5-based dual-emission fluorescent sensor for rapid on-site detection of daclatasvir and nitenpyram. *ACS Applied Materials & Interfaces* 16(1): 1688-1704.
- Khushaini, M.A.A., Zulkifli, B., Azeman, N.H., Aziz, T.H.T.A., Bakar, A.A.A. & Zain, A.R.M. 2024. Effect of silver nanotriangle orientation on localised surface plasmon resonance sensing performance. *2024 IEEE International Conference on Semiconductor Electronics (ICSE)*. hlm. 81-84.
- Koall, M., Böhm, D., Herl, T. & Matysik, F-M. 2023. Sensitive and selective determination of the neonicotinoid nitenpyram utilizing capillary electrophoresis hyphenated to amperometric detection/mass spectrometry. *Electroanalysis* 35(12): e202300238.
- Kumaravel, A. 2023. Electrochemical detection of nitenpyram pesticide using nanoparticles synthesized from waste plastics. *Journal of Environmental Engineering* 149(8): 4023043.
- Li, Y. & Li, Y. 2024. Photodegradation of neonicotinoid insecticides nitenpyram, thiacloprid, and acetamiprid in water and soil environments. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 113(6): 66.
- Li, Y., Li, Y., Bi, G., Ward, T.J. & Li, L. 2023. Adsorption and degradation of neonicotinoid insecticides in agricultural soils. *Environmental Science and Pollution Research* 30(16): 47516-47526.
- Sharma, T., Sirpu Natesh, N., Pothuraju, R., Batra, S.K. & Rachagani, S. 2023. Gut microbiota: A non-target victim of pesticide-induced toxicity. *Gut Microbes*. 15(1): 2187578.
- Wang, H., Xue, Y., Wang, Y., Cai, L., Zhu, J., Pan, S. & Wang, Y. 2025. Evaluation of tobacco pesticides nitenpyram-spiroxamine co-exposure effects on honeybees: Molecular mechanisms and melatonin's protective role. *Journal of Hazardous Materials* 496: 139241.
- Wang, Q., Liu, Y., Bai, Y., Yao, S., Wei, Z., Zhang, M., Wang, L. & Wang, L. 2019. Superhydrophobic SERS substrates based on silver dendrite-decorated filter paper for trace detection of nitenpyram. *Analytica Chimica Acta* 1049: 170-178.
- Wu, G., Ma, J., Wei, C., Li, S., Li, J., Wang, X. & Chen, L. 2023. Determination of neonicotinoid insecticides in environmental water by the enrichment of MIL-53 mixed matrix membrane coupled with high performance liquid chromatography. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 20(1): 715.
- Yu, H., Guo, M., Wang, X., Zhang, J., Sun, H., Zhang, X., Yang, M., Luo, F., Wu, L. & Zhou, L. 2024. Nitenpyram in tea: Eco-friendly detection methodology and residue behavior. *Food Research International* 192: 114679.
- Yusoff, N.N., Nor Azmi, F.S., Abu Bakar, N., Tengku Abdul Aziz, T.H. & Shapter, J.G. 2024. Titanium carbide MXene/silver nanostars composite as SERS substrate for thiram pesticide detection. *Chemical Papers* 78(5): 2855-2865.

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