

Ulasan Kritis Artikel : *Democratizing Robust SERS Nano-Sensors for Food Safety Diagnostics*

Kartika Sari¹, Rosy Hutami^{2,3}, Azzahra Putri Rialdi⁴, Marlinda Indriati⁵, Anna Mardiana Handayani⁶

¹Departemen Ilmu dan Teknologi Pangan, Fakultas Teknologi Pertanian, IPB Univeristy, Kampus IPB Darmaga, Bogor 16680, kartikasari@apps.ipb.ac.id

²Departemen Ilmu dan Teknologi Pangan, Fakultas Teknologi Pertanian, IPB Univeristy, Kampus IPB Darmaga, Bogor 16680, rosyhutami@apps.ipb.ac.id

³Jurusan Teknologi Pangan dan Gizi, Fakultas Ilmu Pangan Halal, Universitas Djuanda, Bogor, 16720, rosy.hutami@unida.ac.id

⁴Departemen Ilmu dan Teknologi Pangan, Fakultas Teknologi Pertanian, IPB Univeristy, Kampus IPB Darmaga, Bogor 16680, putriazzahra@apps.ipb.ac.id

⁵Departemen Ilmu dan Teknologi Pangan, Fakultas Teknologi Pertanian, IPB Univeristy, Kampus IPB Darmaga, Bogor 16680, marlindaindriati@apps.ipb.ac.id

⁶Departemen Ilmu dan Teknologi Pangan, Fakultas Teknologi Pertanian, IPB Univeristy, Kampus IPB Darmaga, Bogor 16680, mardianahandayani@apps.ipb.ac.id

ABSTRAK

Sebuah artikel yang berjudul "*Democratizing Robust SERS Nano-Sensors for Food Safety Diagnostics*" melaporkan metode deteksi residu pestisida yang lebih cepat dari metode deteksi lainnya (SERS). Teknik SERS yang dilaporkan penulis berbasis pada nano-sensor yang terbentuk dari nanopartikel Ag dan *nano-thin* SiO₂ dengan metode *Flame Spray Pyrolysis* (FSP). Metode ulasan yang dilakukan adalah dengan menetapkan satu artikel terpilih dan mengkritisinya. Hasil yang didapatkan dari ulasan ini adalah pada beberapa parameter pengujian, penulis tidak mencantumkan jumlah pengulangan, waktu, dan jumlah sampel yang dianalisis. Namun, penulis menyampaikan secara jelas tentang validasi metode yang digunakan menggunakan sistem alat *Raman portable spectrometer*. Kami menyoroti adanya data penting yang disampaikan pada *supplementary* data yang dapat ditampilkan dalam artikel utama. Penulis juga belum mengemukakan alasan pemilihan *rhodamine 6G*. Penulis belum mengemukakan alasan pemilihan jus jeruk sebagai sampel uji deteksi. Kami menilai bahwa produk SERS hasil penelitian penulis sudah dekat dengan proses aplikasi komersial. Tujuan penelitian yang dikemukakan penulis telah tercapai meskipun tidak dijelaskan secara khusus perhitungan biaya produksi substrat SERS yang dihasilkan.

Kata Kunci: deteksi cepat, nanopartikel, nanosensor, pestisida, substrat

PENDAHULUAN

Li *et al.* (2023) sebagai penulis artikel yang berjudul “*Democratizing Robust SERS Nano-Sensors for Food Safety Diagnostics*” sudah menjelaskan dengan baik latar belakang urgensi pendeteksian residu pestisida pada produk pangan. Residu pestisida pada pangan berhubungan dengan isu keamanan pangan karena dapat memicu masalah kesehatan masyarakat baik yang bersifat akut maupun kronis (Nesheim *et al.* 2005; Pretty *et al.* 2005). Kami setuju dengan pernyataan ini karena sejalan dengan laporan FAO (2016) bahwa residu pestisida dalam makanan dapat menyebabkan gangguan kesehatan, seperti keracunan akut atau efek kronis, termasuk gangguan pada sistem saraf, hormonal, atau risiko kanker. Oleh karena itu, penting untuk memantau tingkat residu pestisida agar tidak melebihi ambang batas yang ditetapkan untuk memastikan keamanan pangan. Penulis sudah menjelaskan keunggulan dan kelemahan dari metode ini dibandingkan dengan metode lainnya. Akan tetapi, penulis belum menyebutkan definisi SERS yang merupakan aspek penting dalam sebuah artikel ilmiah. Kami mendapatkan definisi SERS yaitu teknik spektroskopi yang memperkuat sinyal Raman ketika molekul diletakkan di dekat permukaan logam nanostruktur, seperti nanopartikel emas, perak, atau tembaga. Peningkatan ini disebabkan oleh resonansi plasmon permukaan lokal yang terjadi pada permukaan logam, yang mengakibatkan medan elektromagnetik terlokalisasi dan kuat di sekitar molekul target. Akibatnya, hamburan Raman dari molekul tersebut mengalami peningkatan intensitas secara signifikan, bahkan hingga jutaan kali lipat. SERS merupakan teknik spektroskopi Raman yang sensitif dan menyediakan peningkatan sinyal raman dari molekul aktif Raman yang telah diabsorbsikan pada permukaan logam tertentu. Metode ini mampu mendeteksi konsentrasi analit aktif Raman hingga piko- dan femto-molar (Kneipp *et al.* 1999).

Penulis sudah menetapkan dengan baik dan rinci mengenai tujuan penelitian

yang berkorelasi dengan metode, hasil, dan pembahasan yang dilakukan. Penulis melaporkan dengan baik adanya keseragaman dari substrat SERS yang dihasilkan, reproduisibilitas titik ke titik substrat yang baik, reproduisibilitas substrat *batch* ke *batch* yang baik, reproduisibilitas sampel ke sampel yang baik, sensitivitas substrat yang baik, stabilitas substrat dalam penyimpanan jangka panjang, dan substrat dapat diaplikasikan dalam deteksi residu pestisida pada jus jeruk. Meskipun demikian, penulis belum menyediakan data perhitungan biaya produksi substrat SERS yang dihasilkan untuk menjawab ketercapaian tujuan menghasilkan substrat SERS berbiaya rendah.

Artikel yang kami ulas telah memuat kelebihan dan kekurangan metode SERS jika dibandingkan dengan metode lainnya seperti kromatografi, teknik *immunoassay*, deteksi elektrokimia, elektroforesis kapiler, fluoresens, dan biosensor berbasis enzim. Terdapat keunggulan dari penggunaan metode SERS dibandingkan dengan metode lainnya diantaranya memiliki sensitivitas dan selektivitasnya yang tinggi karena mampu mendeteksi sidik jari analit dan waktu deteksi yang cepat. Namun metode ini juga memiliki kelemahan utama yaitu biaya fabrikasi yang tinggi, skalabilitas yang rendah, dan reproduisibilitas antar-*batch* yang buruk. Akan tetapi, kami mengkritisi penulis karena belum mengulas *state-of-the-art* metode SERS dalam mendeteksi residu pestisida pada pangan. Padahal sudah banyak penelitian yang mengenai penggunaan SERS untuk mendeteksi residu pestisida pada pangan diantaranya penelitian mengenai penggunaan Cu₂₀, Ag₂₀, dan Au₂₀ sebagai substrat SERS yang menghasilkan data bahwa Cu₂₀ dua kali lebih kuat dibandingkan dengan Ag₂₀ dan enam kali lebih kuat dibandingkan dengan Au₂₀ (Hieu *et al.* 2021), penggunaan substrat SERS dari nanokomposit *Montmorillonite* yang dilapisi dengan nanopartikel perak (MMT/AgNPs) untuk mendeteksi residu pestisida dengan limit deteksi $5,0 \times 10^{-8}$ M pada apel dan $1,0 \times 10^{-7}$ M pada bayam (Zhao *et al.* 2022), dan penggunaan substrat SERS dari nanopartikel emas (AuNPs) untuk mendeteksi pestisida jenis thiabendazole, carbendazim, dan chlorpyrifos dengan batas deteksi semikuantitatif berturut-turut 20, 36, dan 80 ng/cm² (Tao *et al.* 2022).

Penulis telah menetapkan material nanopartikel yang digunakan dalam penelitian ini adalah perak (Ag) dan silika (SiO₂). Akan tetapi, penulis belum menjelaskan alasan pemilihan Ag dan SiO₂ yang akan dijadikan material nanopartikel. Penulis telah menyebutkan kelebihan metode *Flame Spray Pyrolysis* (FSP) dalam pembuatan nanopartikel yaitu serbaguna, dapat digunakan kembali (*reproducibility*), dan cepat. Akan tetapi penulis belum menyebutkan kekurangannya. Selain itu kami juga mengkritisi ketiadaan alasan pemilihan jus jeruk sebagai matriks pangan yang diteliti kandungan residu pestisidanya di dalam penelitian tersebut.

Tujuan dari ulasan yang kami lakukan ini adalah untuk mempelajari dan mengkritisi artikel Li *et al.* (2023) dan mendapatkan ilmu pengetahuan mengenai nanosensor.

METODE PENELITIAN

Metode yang kami gunakan dalam ulasan ini adalah dengan mencari artikel bertema nanosensor pada jurnal internasional bereputasi pada basis data Elsevier, menetapkan satu artikel yang sesuai dengan tujuan ulasan kami, menelaah isi artikel yang mencakup teknik penulisan, metode penelitian yang dilakukan, substansi tulisan pada setiap bagian pada artikel tersebut mulai dari pendahuluan hingga kesimpulan, menganalisis kesenjangan (*gap*) pada artikel tersebut, melakukan pembahasan atau ulasan kesenjangan (*gap*) dan membandingkannya dengan literatur lain yang relevan, dan menarik kesimpulan dari hasil ulasan. Metode ulasan artikel yang kami gunakan merujuk pada metode pembuatan ulasan kritis artikel (*critical review article*) secara umum. Artikel yang kami ulas berjudul "*Democratizing Robust SERS Nano-Sensors for Food Safety Diagnostics*" (Li *et al.* 2023).

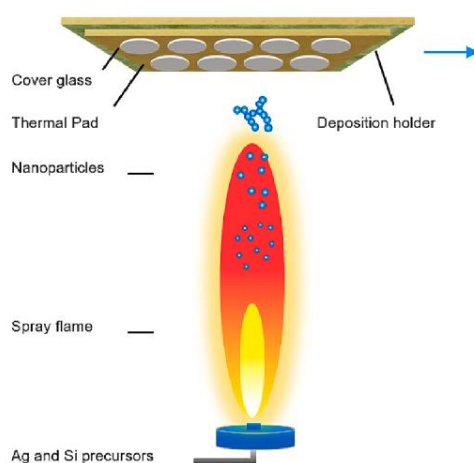
HASIL DAN PEMBAHASAN

1. Ulasan terhadap Metode

Pada penelitian ini, terdapat enam parameter yang dijelaskan sebagai berikut:

- a. Pembuatan substrat penginderaan *Surface-Enhanced Raman Scattering* (SERS) dalam skala besar

Flame Spray Pyrolysis digunakan untuk mensintesis dan menyimpan plasmonik nanopartikel dalam kaca penutup yang suhunya terkontrol. Lalu pompa suntik digunakan untuk memasukkan larutan prekursor ke dalam kapiler pada laju umpan cairan 5 mL/menit. Larutan prekursor diatomisasi menjadi tetesan halus dengan oksigen pada laju aliran gas 5 L/menit. Tetesan yang diatomisasi dinyalakan menggunakan api pilot untuk membentuk api semprot, di mana NP homogen disintesis dalam fase gas. Api pilot dibentuk oleh campuran metana dan oksigen yang diumpankan pada laju aliran gas masing-masing. Laju aliran gas dari berbagai gas dikontrol menggunakan pengontrol aliran massa. Tempat pengendapan kuningannya ditempatkan 22 cm di atas reaktor api dan suhunya (16°C) dikontrol menggunakan penangas air. Untuk setiap percobaan pengendapan, 10 gelas penutup bundar kecil dipasang di bagian bawah tempat pengendapan menggunakan Thermal Pad. NP yang baru terbentuk langsung diendapkan pada 10 gelas penutup bundar kecil melalui termoforesis. Waktu pengendapan, $t_D = 40$ detik, dikontrol menggunakan pelat pelindung logam bergerak, yang melindungi kaca penutup dari kontak dengan nanopartikel. Dalam metode ini, kami mengkritisi tidak terdapat penjelasan mengenai berapa kali pengulangan dalam satu kali penelitian.



Gambar 1. Skema prosedur eksperimen yang menunjukkan fabrikasi skala atas substrat penginderaan SERS dalam satu langkah (Li *et al.* 2023)

b. Karakterisasi nanopartikel dan film

Karakterisasi sampel dibagi menjadi tiga bagian yang terdiri dari:

1. Morfologi dan ukuran nanopartikel menggunakan mikroskop elektron transmisi (TEM) dengan perbesaran 50.000x dan 90.000x untuk memperoleh gambar berkualitas baik.
2. Morfologi permukaan dan penampang melintang dari film nanopartikel menggunakan mikroskop elektron pemindaian (SEM) dengan skala perbesaran yaitu: 1.000x, 5.000x, 30.000x, dan 50.000x.
3. Gambar dan pemetaan unsur dari nanopartikel menggunakan mikroskop transmisi elektron pemindaian (STEM). Peta unsur dihasilkan menggunakan metode fusi data hiper modal, yang menggabungkan spektroskopi kehilangan energi elektron (EELS).

Kami menyoroti pada artikel yang ditinjau tidak terdapat penjelasan mengenai berapa ulangan penelitian karakterisasi sampel yang dilakukan dan keterangan mengenai skala perbesaran STEM yang digunakan. Hasil telusur kami, STEM juga memiliki skala perbesaran seperti SEM dan TEM, dimana instrumen STEM dapat mencapai perbesaran yang sangat tinggi, bahkan hingga tingkat atom. Parameter pengukuran difraksi sinar (XRD) juga tidak dipisahkan menjadi parameter tersendiri sehingga tidak terlihat tujuan pengukurannya. Penjelasan tentang validasi metode instrumen yang digunakan juga tidak dideskripsikan pada bagian ini. Kami juga mengkritisi kurangnya penjelasan mengenai metode pembuatan film pada artikel.

c. Deposisi molekul target pada substrat SERS

Deposisi molekul target pada substrat SERS dilakukan untuk mengetahui sensitivitas substrat dan untuk mengevaluasi SERS. Penelitian ini menggunakan

rhodamin 6G (R6G) sebagai pelapor pada instrumen Raman. R6G juga berfungsi untuk pengukuran penentuan sensitivitas dan uji produktivitas antar-*batch*. Salah satu bahan kimia pestisida, parathion-ethyl, dilarutkan ke dalam jus jeruk segar pada fraksi volume 100 ppm, 10 ppm, 1 ppm, dan 0,1 ppm, yang sesuai dengan fraksi massa masing-masing 141, 14,1, 1,41, dan 0,141 ppm. Sebanyak 2 μ L larutan diteteskan ke substrat SERS untuk pengukuran SERS lebih lanjut. Kami menyoroiti metode yang belum memisahkan antara pewarna rhodamin pada wadah kaca dengan sampel substrat SERS. Perlakuan penelitian sudah sangat jelas, akan tetapi penulis belum menyebutkan mengenai berapa kali pengulangan pada parameter ini dan instrumen yang digunakan. Metode sampel dari spot ke spot dan sampel ke sampel kurang dijelaskan, serta mengenai pengulangan dalam penelitian ini.

d. Pengukuran pemetaan Raman 2D

Peta sampel SERS dihasilkan oleh instrumen mikroskop Raman DXRxi menggunakan laser dengan panjang gelombang 532 nm, lensa objektif dengan perbesaran 10x, dan celah (*slit*) sebesar 50 mikron. Data spektral dianalisis menggunakan RAD Studio dan Python. Spektrum dikoreksi berdasarkan garis dasar menggunakan lingkaran bergulir dengan radius 100. Area persegi panjang dengan spektrum 10×22 kemudian dipilih sebagai bagian tengah peta. Spektrum SERS yang termasuk dalam wilayah ini dipertimbangkan untuk analisis lebih lanjut. Intensitas rata-rata dan standar deviasi puncak yang terletak pada 611 cm^{-1} dihitung dan spektrum rata-rata diekstraksi. Kami mengkritisi kurangnya satuan radius pada parameter ini.

e. Pengukuran SERS menggunakan sistem alat Raman portable spektrometer

Pengukuran SERS menggunakan laser dengan panjang gelombang 532 nm. Instrument telah dikonfigurasi sebelumnya untuk Raman 532 nm dan dua pemindaian dilakukan selama pengukuran SERS molekul rhodamin 6G. Kami setuju dengan metode yang dituliskan penulis, pada parameter ini, penulis menyampaikan

secara jelas tentang validasi metode yang digunakan, berapa kali pengulangan dalam mengambil data selama pengukuran SERS.

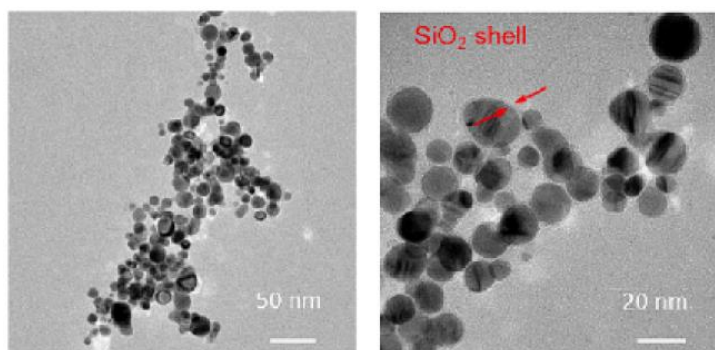
f. Analisis statistika

Parameter pra proses data, jumlah sampel yang dianalisis, dan waktu pengulangan dicantumkan untuk setiap percobaan seperti yang dijelaskan di bagian eksperimen yang disebutkan. Data kuantitatif disajikan sebagai nilai rata-rata dan simpangan baku rata-rata (SD). Semua analisis statistik data Raman dan XRD dilakukan menggunakan perangkat lunak Origin. Semua skema dibuat menggunakan perangkat lunak Microsoft PowerPoint. Kami kurang setuju dengan penulis karena penulis kurang konsisten dalam menuliskan bagaimana metode yang digunakan. Tidak semua parameter mencantumkan berapa kali pengulangan, waktu, dan jumlah sampel yang dianalisis.

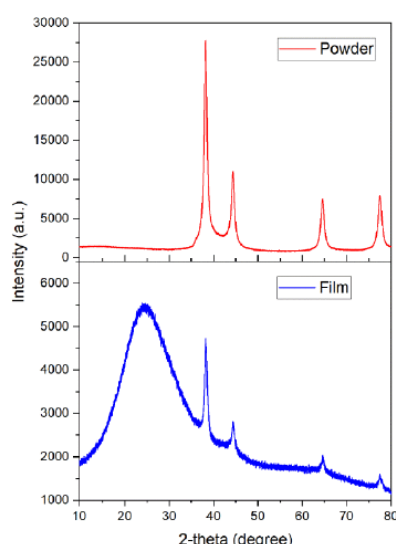
2. Ulasan terhadap Hasil Pengujian TEM dan STEM

Teknologi pembuatan nanosensor dapat dibuat dengan menggunakan nanopartikel Ag-SiO₂ yang dipanaskan dengan *Flame Spray Pyrolysis* (FSP) untuk menghasilkan aerosol akibat adanya termoforesis sehingga dapat tersublimasi yang kemudian menempel pada wadah kaca yang sudah diatur suhunya dan ketepatan posisi substrat AgSiO. Pola geometris pada setiap skala dari unsur AgSiO atau yang disebut morfologi fraktalnya diamati dengan TEM (Gambar 2c) dan STEM (Gambar 2d). Gambar 2c menunjukkan TEM Nanopartikel AgSiO. Dari gambar tersebut menunjukkan pelapisan perak (Ag) oleh silika (SiO₂) berhasil dilakukan oleh peneliti. Nanopartikel plasmonik Ag-SiO₂ (6% berat SiO₂) terdiri dari nanopartikel Ag berbentuk bulat (ukuran kristal 12 nm) yang analisis kristalinitasnya menggunakan XRD yang disatukan oleh SiO₂ tipis berukuran nano, yang bertindak sebagai pengatur jarak dielektrik untuk menyetel hotspot SERS. Li *et al.* (2023) juga melakukan penelitian yang sama dalam pembuatan nanosensor menggunakan plasmonik nanopartikel Ag-SiO₂ untuk mendeteksi pestisida pada permukaan apel segar.

Pengujian TEM dan STEM memang digunakan untuk mengukur transmisi elektron Ag-SiO₂ sudah berada pada ukuran nano (1-10 nm) dengan keseragaman ukuran yang seragam pada substrat kaca.



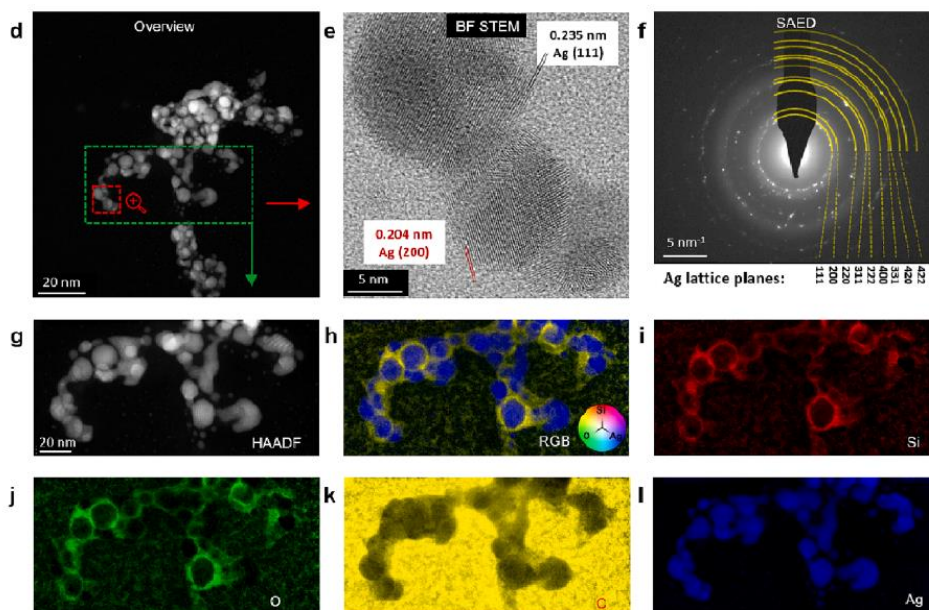
Gambar 2. TEM nanopartikel Ag-SiO₂ (Li *et al.* 2023)



Gambar 3. Data diperoleh dari supplementary data (Li *et al.* 2023)

Gambar XRD di atas berasal dari *supplementary data* untuk pengujian kristalinitas bubuk nanopartikel Ag-SiO₂ dan hasil film nanosensor yang dibuat oleh peneliti. Ukuran kristalit serbuk nanopartikel dan nanopartikel dalam film sama dengan 12 nm. Kedua spektrum XRD menampilkan puncak pada 38,3°, 44,5°, 64,7°, dan 77,7° (2-theta), sedangkan dalam spektrum XRD nanofilm terdapat puncak lebar pada 24,2° (2-theta) disebabkan oleh komposisi borosilikat dari kaca penutup. Kami mengkritisi

hasil pengujian XRD ditulis oleh Li *et al.* (2023) pada *supplementary data*, sebaiknya dapat ditampilkan dalam artikel karena akan memudahkan pembaca dalam memahami tulisan pada artikel. Kristalinitas dapat mempengaruhi fluoresensi suatu material. Kristalinitas mengacu pada tingkat keteraturan struktur atom dalam suatu material. Material dengan kristalinitas tinggi memiliki struktur atom yang lebih teratur, sehingga dapat mempengaruhi cara material tersebut menyerap dan memancarkan cahaya sehingga berhubungan dengan sifat optik. Dalam konteks fluoresensi, material yang memiliki struktur kristal yang baik cenderung memiliki sifat optik yang lebih stabil dan intens. Hal ini karena struktur kristal yang teratur memungkinkan transisi energi yang lebih efisien ketika material tersebut tereksitasi oleh cahaya. STEM *overview* menunjukkan kesamaan pola geometris yang dapat dilihat pada Gambar 4a. Kristalinitas yang tinggi ditunjukkan pada gambar STEM bidang terang (Gambar 4b) dan pola difraksi elektron area terpilih (SAED) ditunjukkan pada (Gambar 4c). Kehadiran SiO₂ yang mengelilingi inti nanopartikel perak (Ag) diverifikasi menggunakan pencitraan pemetaan unsur dan medan gelap annular sudut tinggi (HAADF) STEM (Gambar 4d-4i) yang menunjukkan komposisi unsur termasuk Si, O, C, dan Ag.

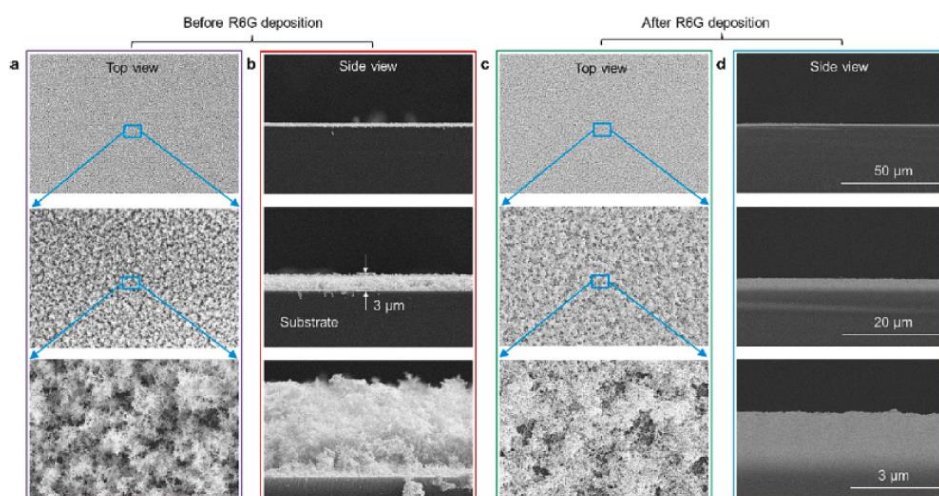


Gambar 4. (a-b) STEM overview (c) Pola (SAED) Selected Area Electron Diffraction ditandai dengan warna kuning (d-i) pemetaan AgSiO₂ (Li *et al.* 2023)

3. Ulasan terhadap Hasil Morfologi Permukaan (SEM) Substrat Nanosensor SERS

Deposisi nanopartikel aerosol api menghasilkan film partikel yang sangat seragam dengan ketebalan 3 μm dan sangat berpori (porositas 97%) dilihat dari supplementary data. Hasil SEM ditunjukkan pada tampilan samping (Gambar 5a) dan pandangan atas (Gambar 5b). Keseragaman yang tinggi sangat penting untuk mendapatkan sinyal sensor yang kuat dan dapat direproduksi dari substrat SERS, dan sering kali menjadi salah satu alasan utama rendahnya reproducibility batch ke batch. Bell *et al.* (2020) menyatakan guna mengukur kemampuan nanosensor SERS dari film yang dikembangkan, pewarna *rhodamine 6G* (R6G) yang diendapkan pada permukaan nanopartikel (AgSiO) digunakan sebagai pelapor Raman, karena molekul rhodamin memiliki peningkatan permukaan Raman yang tinggi disebabkan peningkatan resonansi. Porositas tinggi dari film nanosensor sangat penting dalam kasus ini, karena hal ini menambah luas permukaan yang dapat diakses oleh molekul R6G untuk mencapai titik panas, dimana molekul pelapor Raman yang dimasukkan memberikan kontribusi paling besar terhadap sinyal SERS. Film nanopartikel pada kaca substrat SERS hasil penelitian Li *et al.* (2023) berhasil mempertahankan morfologinya setelah pengendapan dan infus R6G di dalam film nanopartikel, seperti yang ditunjukkan pada gambar SEM Gambar 5c (tampilan atas) dan 5d (tampilan samping). Kami menyoroti pembahasan pada hasil SEM belum banyak dibahas oleh penulis. Kami mencari artikel yang telah dipublikasikan sebelumnya oleh Li *et al.* (2022) yang juga melihat morfologi permukaan film kaca sebelum dan sesudah ditambahkan dengan pewarna *rhodamine 6G* (R6G). Alasan pemilihan pewarna *rhodamine 6G* karena pewarna R6G memiliki sifat optik yang tinggi sehingga lebih mudah dideteksi bahkan pada konsentrasi rendah. Selain itu, R6G memiliki sinyal

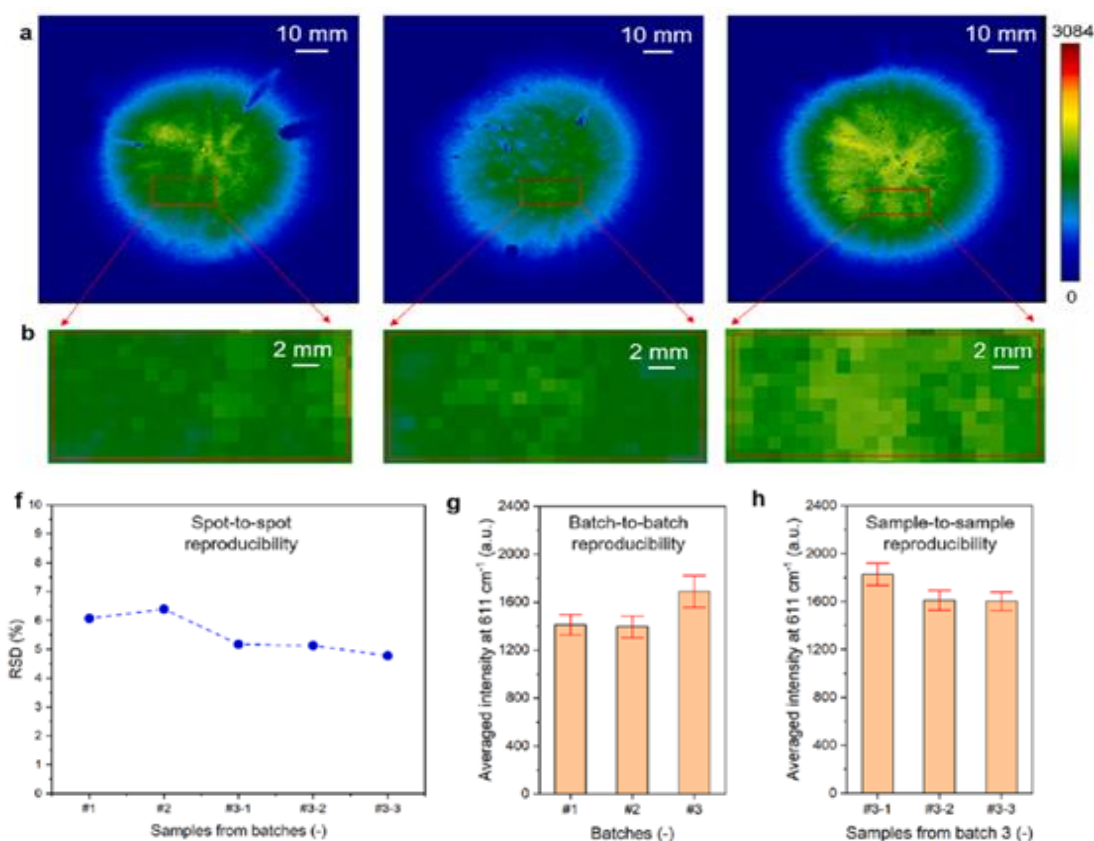
yang kuat dan stabil secara kimiawi serta sangat kompatibel dengan SERS terutama berikatan dengan nanopartikel perak (Ag).



Gambar 5. (a-b) SEM film kaca sebelum infus R6G dan (c-d) SEM film kaca (Li *et al.* 2023)

4. Ulasan terhadap Hasil Pemetaan Raman 2D untuk reproduibilitas *spot to spot*, *batch to batch*, dan *sample to sample* pada substrat penginderaan SERS

Pengujian reproduibilitas *spot to spot* dari substrat SERS yang dikembangkan, selanjutnya dilakukan analisis pemetaan Raman 2 Dimensi (2D) menggunakan mikro spektroskopi Raman dan reporter Raman konsentrasi rendah. Sebanyak 2 μL 10^{-6} mol/L larutan R6G/etanol dipipet di tengah substrat SERS dan dibiarkan mengering sebelum pemetaan dilakukan. Seluruh area substrat yang ditutupi molekul R6G dipetakan menggunakan ukuran langkah 100 μm , menghasilkan ~ 10.000 spektrum Raman (Gambar 6a dan 6b).



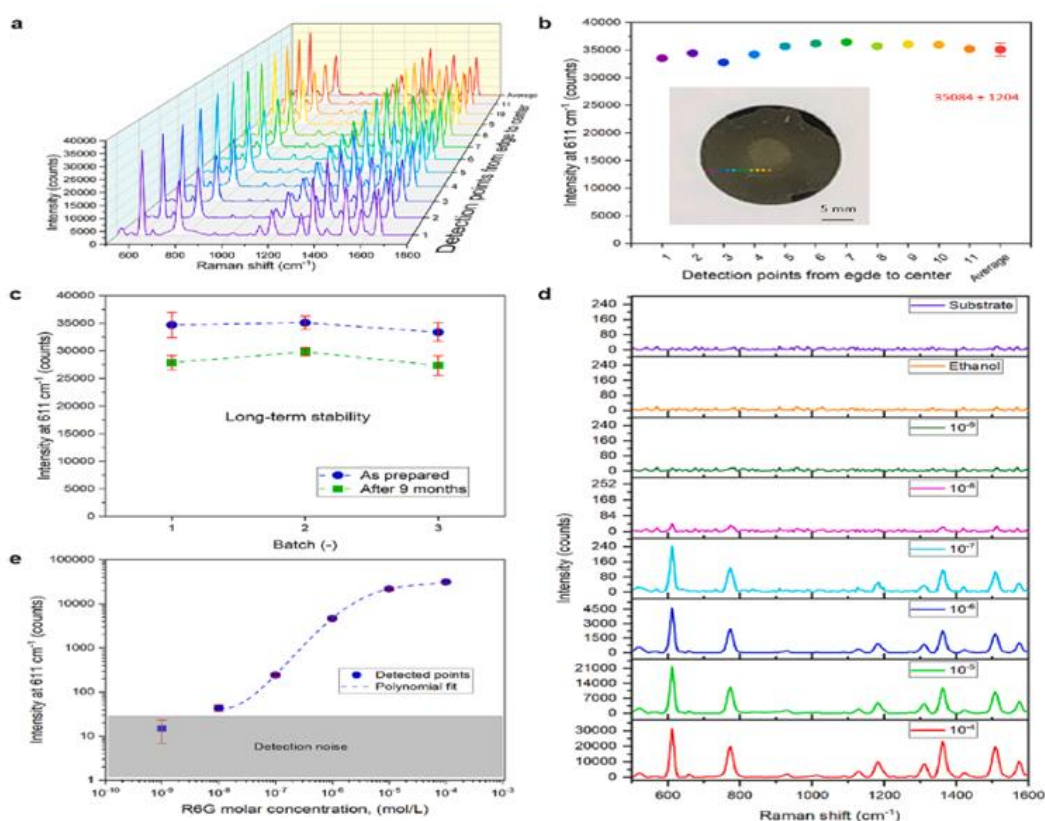
Gambar 6. Pemetaan Raman 2D untuk reproduibilitas *spot to spot*, *batch to batch*, dan *sample to sample* dari substrat nano-sensor SERS. (a) Pemetaan SERS dari substrat penginderaan (dari kiri ke kanan, sampel berasal dari batch 1, 2, dan 3). (b) Area pemetaan yang dipilih untuk analisis spektral. (f) Produktivitas *spot to spot* dari lima sampel. Tiga sampel dari *batch 3* dianalisis untuk menunjukkan reproduktivitas *sample to sample*. (g) Intensitas rata-rata pada 611 cm⁻¹ dan standar deviasi untuk tiga *batch*. (h) Intensitas rata-rata pada 611 cm⁻¹ dan standar deviasi untuk tiga sampel dari *batch* yang sama (Li et al. 2023).

Standar deviasi reproduibilitas (RSD) *spot to spot* dari 5 substrat adalah $\leq 6,39\%$ (Gambar 6f). Hal ini menunjukkan nilai keragaman yang rendah sehingga nilai reproduibilitas baik antar substrat nano partikel. Pada evaluasi reproduibilitas *batch to batch*, bahwa RSD dari tiga *batch* substrat yang berbeda menunjukkan keragaman yang rendah nilai standar deviasi $\leq 11,04\%$ (Gambar 6g), sehingga reproduibilitas antar *batch* tinggi karena tingkat presisi yang baik. Selanjutnya pada evaluasi reproduibilitas *sample to sample* RSD dari 220 spektrum SERS $\leq 13,14\%$ (Gambar 6h),

yang menunjukkan nilai keseragaman yang tinggi sehingga reproduibilitas *sampel to sampel* adalah baik.

5. Ulasan terhadap Hasil Pengujian stabilitas dan sensitivitas substrat penginderaan SERS menggunakan spektrometer Raman portable

Penerapan sensor SERS yang dikembangkan diuji menggunakan sistem spektrometer Raman portabel. Penelitian ini mengumpulkan spektrum R6G SERS ($2\mu\text{L } 10^{-4}\text{M R6G/Larutan etanol}$) di 11 titik deteksi pada substrat yang sama dari tepi ke pusat dan nilai intensitasnya pada 611 cm^{-1} (Gambar 6a,b). Pengujian SERS menggunakan sistem spektrometer Raman portabel juga menunjukkan reproduibilitas *spot-to spot* (Gambar 7b) dan reproduibilitas *batch to batch* (Gambar 7c) yang baik.



Gambar 7. Hasil pengujian stabilitas dan sensitivitas SERS. (a) uji stabilitas di 11 titik deteksi pengujian pada substrat yang sama dengan nilai intensitasnya pada 611 cm^{-1}

cm⁻¹. (b) pengujian stabilitas dari tepi ke pusat dengan nilai intensitasnya pada 611 cm⁻¹. (c) uji sensitivitas pengujian sensor Raman pada 611 cm⁻¹ pada substrat umur 9 bulan dibandingkan intensitas substrat yang baru. (d) Pengukuran sensor dari berbagai konsentrasi R6. (e) uji sensitivitas hingga konsentrasi R6G terendah yang dapat dideteksi sebesar 10⁻⁸M. (Sumber : Li *et al.* 2023)

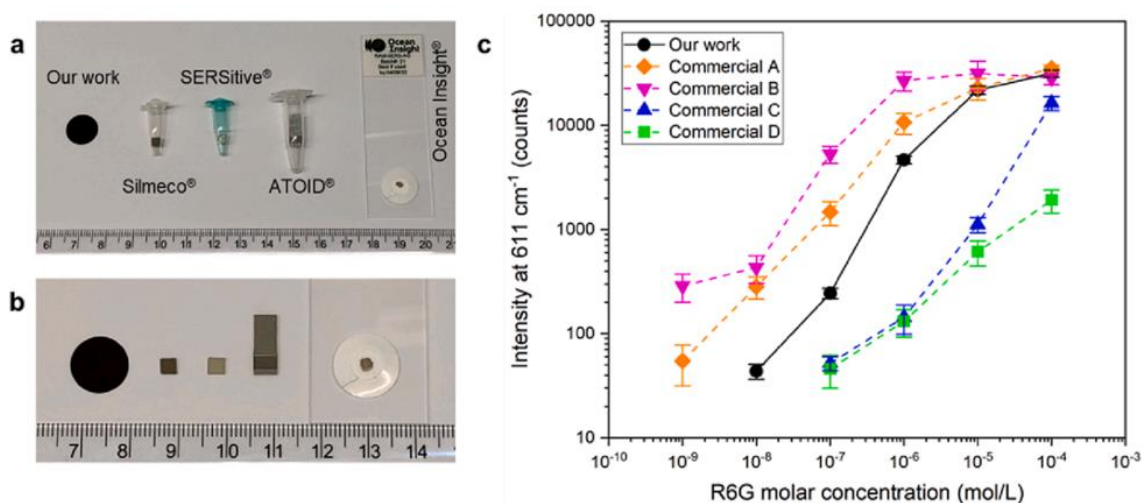
Pengujian stabilitas kimia substrat SERS secara langsung menentukan nilai komersial dan mempengaruhi waktu penyimpanan (pembuatan hingga penggunaan). Penelitian sebelumnya menunjukkan bahwa substrat yang dibuat dengan api tersebut mempertahankan kinerjanya hingga 12 minggu saat disimpan dalam kondisi sekitar, karena lapisan pelindung nano yang terbuat dari SiO₂ (Li *et al.* 2022).

Pengujian lebih lanjut yaitu pengujian stabilitas substrat penginderaan SERS, kami menyimpannya dalam kondisi sekitar selama 9 bulan. Setelah periode ini, intensitas Raman pada 611 cm⁻¹ masih diatas 80% dibandingkan intensitas substrat yang baru disiapkan, hal ini menunjukkan stabilitas jangka panjang yang dapat diterima (Gambar 7c). Untuk menilai kinerja SERS dari substrat yang diproduksi, penulis melakukan pengukuran sensitivitas menggunakan spektrometer Raman portabel. Molekul R6G dilarutkan dalam etanol pada konsentrasi molar dari 10⁻⁹ sampai 10⁻⁴ M, dan 2μL. Larutan diteteskan pada substrat SERS untuk uji Raman. Setelah mengukur sinyal dari berbagai konsentrasi R6G (Gambar 7d) menggunakan spektrometer Raman portabel dan memplot intensitas pada pergeseran Raman 611 cm⁻¹, sensor SERS penulis dapat menguji hingga konsentrasi R6G terendah yang dapat dideteksi sebesar 10⁻⁸M (Gambar 7e).

6. Ulasan terhadap Hasil *Benchmarking* terhadap produk komersial

Kami menyoroti dengan baik upaya Li *et al.* (2023) untuk menilai kinerja substrat

SERS yang mereka kembangkan dengan membandingkannya dengan produk komersial. Kami menemukan bahwa beberapa penelitian serupa tidak membandingkan substrat SERS hasil produksi mereka secara mendetail sampai dengan tahap aplikasinya. Pada hasil penelitian ini penulis membandingkan kemampuan penginderaan SERS untuk R6G dengan 4 substrat SERS komersial (merk Silmeco®, SERSitif®, ATOID®, dan Ocean Insight) (Gambar 8a). Gambar 8c menunjukkan respon sensor dari semua substrat SERS yang diuji yaitu nilai konsentrasi terendah yang dapat dideteksi berkisar dari 10^{-7} sampai 10^{-9} M. Hasil tersebut menunjukkan bahwa respon sensor substrat SERS milik Li *et al.* (2023) berada dalam kisaran yang sama dengan produk komersial sehingga mampu bersaing dengan produk komersial yang harganya mungkin jauh lebih mahal. Keunggulan lainnya yang disebutkan yaitu pembuatan substrat SERS melalui teknik FSP yang murah, berskala besar, dan dapat direproduksi membuat produk ini bisa digunakan lebih luas dalam aplikasi praktis. Substrat SERS penelitian ini juga menawarkan area aktif yang besar (Gambar 8b), sehingga memungkinkan deteksi volume sampel yang lebih besar. Kami menilai bahwa dari hasil penelitian Li *et al.* (2023) ini, produk SERS produksi mereka sudah dekat dengan proses aplikasi dan komersialisasi.

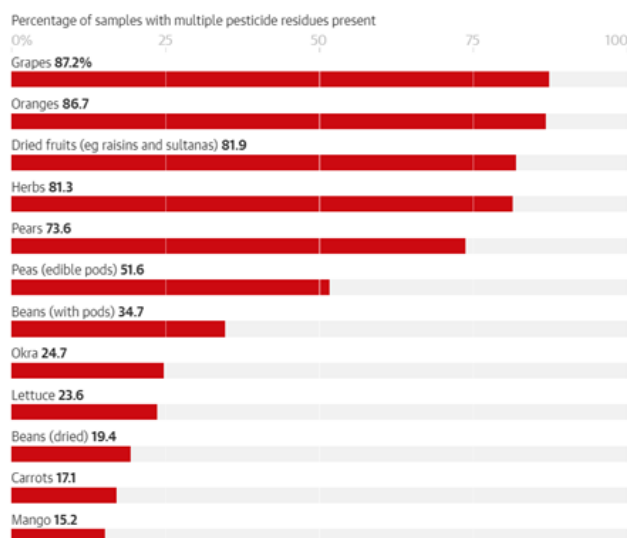


Gambar 8. Foto lima substrat nanosensor SERS. (a) Gambaran umum substrat. Dari kiri ke kanan: karya Li *et al.* (2023), Silmeco®, SERSitif®, ATOID®, dan Ocean Insight®. (b) Area aktif substrat SERS. (c) Perbandingan kinerja substrat SERS hasil

penelitian dengan 4 substrat SERS komersial lainnya. Prosedur eksperimen yang sama digunakan untuk uji sensitivitas semua jenis substrat (Li *et al.* 2023).

7. Ulasan terhadap hasil deteksi cepat dan kuantitatif residu pestisida dalam jus buah

Li *et al.* (2023) menguji dan mengeksplorasi kelayakan penerapan dan aplikasi praktis produk mereka dalam diagnostik keamanan pangan. Pada penelitian ini penulis menggunakan substrat SERS buatan mereka untuk mendeteksi residu pestisida dalam jus buah. Seperti yang telah disinggung sebelumnya bahwa residu pestisida dapat menimbulkan masalah kesehatan karena berpotensi menjadi racun bagi tubuh. Berdasarkan jumlah paparan dan waktu yang dibutuhkan hingga gejala muncul, toksisitas pestisida terhadap manusia bahkan dapat bersifat akut dan kronis. Namun kami tidak menemukan penjelasan penulis terkait pemilihan jus jeruk sebagai sampel uji deteksi. Kami menduga karena jeruk merupakan salah satu buah dengan tingkat residu pestisida tertinggi di UK (UK Government's Expert Committee on Pesticide Residues in Food (PRiF) Annual Report 2020). Hal tersebut karena buah jeruk dibudidayakan di daerah beriklim hangat dan subtropis di mana hama dan tumbuhan liar yang tidak diinginkan sering muncul, sehingga penggunaan pestisida merupakan praktik pertanian yang umum dilakukan untuk meningkatkan hasil panen (Omeroglu *et al.* 2022). Kadar residu pestisida yang tinggi pada kulit jeruk tentunya dapat beresiko membahayakan karena jeruk merupakan bahan pangan yang sering diolah dan dikonsumsi dengan melibatkan bagian kulitnya, misal dalam proses pemerasan sarinya di industri minuman jeruk.

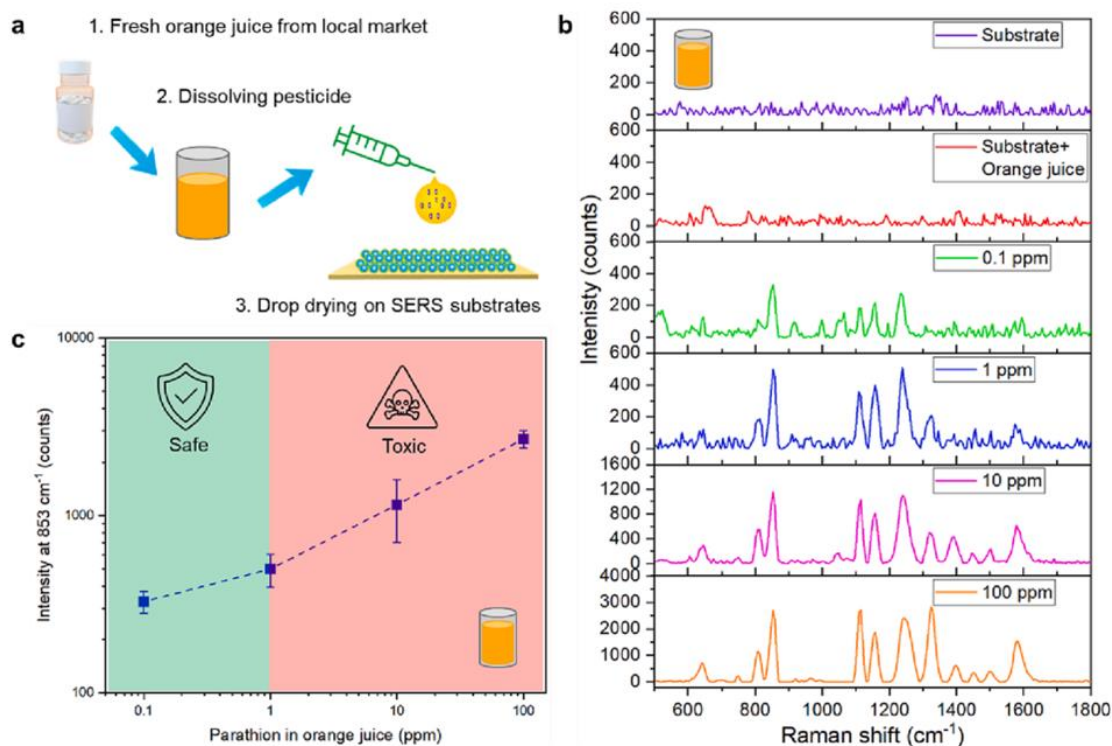


Gambar 9. Cemaran residu pestisida dalam buah. Sumber: Laporan tahunan Komite Ahli UK tentang Residu Pestisida dalam Makanan (PRiF) tahun 2020

Pestisida, pada penelitian ini diwakili oleh parathion-etil, dilarutkan dalam jus jeruk segar pada berbagai konsentrasi (kisaran 0,1–100 ppm). Jus jeruk ini diperas langsung dari jeruk segar yang langsung digunakan pada hari yang sama. Pertama, 2 μ L jus jeruk diteteskan pada substrat SERS dan dibiarkan kering sebelum pengukuran Raman (Gambar 10a). Selanjutnya puncak Raman yang sesuai dengan senyawa parathion-etil diidentifikasi (Gambar 10b), menunjukkan keberadaan pestisida dapat dideteksi sampai 0,1 ppm, hal ini sudah sebanding dengan yang dilaporkan dalam literatur. Konsentrasi terendah yang dapat dideteksi (0,1 ppm) telah berada di bawah ambang toleransi parathion-etil pada komoditas pertanian yaitu sebesar 1 ppm. Kurva respon sensor konsentrasi (Gambar 9c) memverifikasi bahwa sensor SERS hasil penelitian ini secara efektif memungkinkan deteksi residu pestisida yang cepat dan kuantitatif dalam jus jeruk, menjadikannya sebagai kandidat yang kuat untuk diagnostik keamanan pangan. Kami menyayangkan Li *et al.* (2023) tidak mengikutsertakan 4 merk komersial pada tahap sebelumnya ke dalam uji ini. Kami berharap dapat melihat perbandingan penginderaan sensor SERS dari produk mereka dan produk komersial terhadap pestisida produk pangan, terutama jus jeruk sehingga keunggulan atau kesetaraannya dapat terlihat lebih jelas.

Selanjutnya kami mengapresiasi penulis juga telah menyoroti faktor-faktor

sampling seperti munculnya sinyal senyawa non-target karena keberadaan zat lain pada jus jeruk (asam askorbat, glutathione, hidrogen peroksida dan peroksinitrit). Hasilnya, keberadaan zat asli dari jeruk ternyata tidak mengganggu proses penginderaan (tidak terlihat respon pada kurva) pada sampel jus jeruk yang tidak dicampur pestisida diukur (Gambar 10b, garis merah). Penulis juga mengklaim bahwa tidak ada perbedaan yang terdeteksi bahkan ketika zat-zat asli jeruk ini dikarakterisasi secara khusus hingga 100 ppm. Namun kami setuju dengan penulis bahwa proses pemurnian sampel dari protein atau serat-serat dengan penyaringan atau sentrifugasi tetap disarankan untuk meminimalkan sinyal latar belakang oleh analit non target dan untuk memaksimalkan hasil pengukuran. Kami sekali lagi menilai produk dari Li *et al.* (2023) dalam narasinya sudah sangat dekat dengan tahap aplikasi dan komersialisme. Produk nanosensor SERS mereka memiliki banyak kelebihan dan secara eksplisit penulis tidak menjelaskan satupun kekurangan dari produk mereka terutama dari segi nano-produksi dan aplikasinya. Dengan hasil ini, produk nanosensor SERS milik Li *et al.* (2023) adalah produk yang menjanjikan dan layak diimplementasikan pada tahap komersial.



Gambar 10. Deteksi residu pestisida secara cepat dan kuantitatif dalam jus buah. (a) Deposisi molekul pestisida yang ditargetkan pada permukaan substrat SERS. (b) Spektrum SERS parathion-etil dalam jus jeruk segar pada fraksi volume 100 ppm, 10 ppm, 1 ppm, dan 0,1 ppm (dari bawah ke atas). (c) Plot Log-Log dari intensitas puncak rata-rata pada pergeseran Raman 853 cm^{-1} sebagai fungsi dari fraksi volume parathion-etil dalam jus jeruk (Li *et al.* 2023).

KESIMPULAN

Tujuan khusus penulis dalam artikel ini sudah tercapai karena dihasilkannya permukaan nanopartikel dan film yang seragam melalui pemetaan Raman 2D, reproduisibilitas titik ke titik substrat yang baik (RSD $\leq 6,39\%$), reproduisibilitas *batch ke batch* substrat yang baik (RSD $\leq 11,04\%$), dan reproduisibilitas sampel ke sampel yang baik (RSD $\leq 13,04\%$). Sensitivitas substrat pun baik (konsentrasi terendah R6G $=10^{-8}\text{ M}$) Substrat SERS milik Li *et al.* berada dalam kisaran yang sama dengan produk komersial (10^{-7} - 10^{-9}M). Selain itu, stabilitas jangka panjang substrat baik (12 minggu, 9 bulan setara 80% kinerja). Aplikasi substrat pada jus jeruk memiliki limit deteksi rendah, meskipun tidak disebutkan kekurangan produk. Tujuan umum berupa strategi fabrikasi substrat dan menghasilkan substrat berbiaya rendah secara implisit telah tercapai meskipun tidak tersedia data perhitungan biaya produksi substrat SERS hasil penelitian penulis dan perbandingannya dengan biaya produksi substrat SERS komersial.

REFERENSI

- Expert Committee on Pesticide Residues in Food (PRiF). (2020). *UK Government's Expert Committee on Pesticide Residues in Food (PRiF) Annual Report 2020*. Retrieved from [<https://www.gov.uk/government/publications>]
- [FAO] Food and Agriculture Organization. (2016). *Pesticide residues in food and the environment*. Retrieved from [<http://www.fao.org/3/i4410e/i4410e.pdf>]

- Hieu, T. D., Chinh, N. T., Nhung, N. T. A., Quang, D. T., & Quang, D. D. (2021). SnesheERS chemical enhancement by copper - nanostructures: Theoretical study of Thiram pesticide adsorbed on Cu₂₀ cluster. *Vietnam J. Chem*, 59(2), 159-166 <https://doi.org/10.1002/vjch.202000137>.
- Kneipp, K., Kneipp, H., Itzkan, I., Dasari, R. R., & Feld, M. S. (1999). Ultrasensitive Chemical Analysis by Raman Spectroscopy. *Chem Rev*, 99, 2957–2975. [10.1021/cr980133r](https://doi.org/10.1021/cr980133r)
- Li, H., Dumont, E., Slipets, R., Thersleff, T., Boisen, A., & Sotiriou, G. A. (2023). Democratizing robust SERS nano-sensors for food safety diagnostics. *Chemical Engineering J*, 470. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.144023>
- Li, H., Merkl, P., Sommertune, J., Thersleff, T., & Sotiriou, G. A. (2022). SERS hotspot engineering by aerosol self-assembly of plasmonic Ag nanoaggregates with tunable interparticle distance. *Adv Sci*, (9):22, <https://doi.org/10.1002/advs.202201133>
- Nesheim, O. N., Fishel, F. M., & Mossler, M. (2005). Toxicity of pesticides. (8):13, <https://doi.org/10.1001/jama.242.7.596>.
- Omeroglu, P. Y., Acoglu, Celik. B., Koc, & Alibasoglu, E. (2022). The effect of household food processing on pesticide residues in oranges (*Citrus sinensis*). *Foods*, 5;11(23):3918. doi: 10.3390/foods11233918.
- Pretty, J. (2005). The pesticide detox: Towards a more sustainable agriculture. *Earthscan*, <https://doi.org/10.4324/9781849773188>.
- S. E. J. Bell, G. Charron, E. Cortés, J. Kneipp, M. L. de la Chapelle, J. Langer, M. Procházka, V. Tran, S. Schlücker, (2020). Towards Reliable and Quantitative Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS): From Key Parameters to Good Analytical Practice. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 59, 5454. <https://doi.org/10.1002/anie.201908154>
- Tao, M., Fang, H., Feng, X., He, Y., Liu, X., Shi, Y., Wei, Y., & Hong, Z. (2022). Rapid Trace Detection of Pesticide Residues on Tomato by Surface-Enhanced Raman Spectroscopy and Flexible Tapes. *J. Food Quality*, 1-10.

<https://doi.org/10.1155/2022/6947775>.

Zhao, X., Sun, D., Yu, M., Xu, Y., & Xie, H. (2022). Label-free and ultrasensitive SERS detection of pesticide residues using 3D hot-junction of a Raman enhancing montmorillonite/silver nanoparticles nanocomposite. *Anal. Methods*, 14, 1134-1139. <https://doi.org/10.1039/D2AY00090C>.