

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования



**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Направление подготовки/профиль 04.06.01 Химические науки / Аналитическая химия
Школа природных ресурсов
отделение химической инженерии

Научно-квалификационная работа

| Тема научно-квалификационной работы |
|--|
| Разработка вольтамперометрической методики определения карбарила в продуктах питания |

УДК 543.552:661.1:642

Аспирант

| Группа | ФИО | Подпись | Дата |
|--------|--------------------------|---------|------|
| A5-16 | Гашевская Анна Сергеевна | | |

Руководителя профиля подготовки

| Должность | ФИО | Ученая степень, звание | Подпись | Дата |
|--------------------|----------------|------------------------|---------|------|
| Профессор ОХИ ИШПР | Колпакова Н.А. | д.х.н., профессор | | |

Руководитель отделения

| Должность | ФИО | Ученая степень, звание | Подпись | Дата |
|--------------------|----------------|------------------------|---------|------|
| Профессор ОХИ ИШПР | Короткова Е.И. | д.х.н., доцент | | |

Научный руководитель

| Должность | ФИО | Ученая степень, звание | Подпись | Дата |
|-----------------|--------------|------------------------|---------|------|
| Доцент ОХИ ИШПР | Дорожко Е.В. | к.х.н. | | |

Аннотация

Карбаматные пестициды широко используются для борьбы с насекомыми и грибами в сельском хозяйстве [1-4]. Их популярность объясняется их высокой эффективностью и низкой стоимостью. Однако чрезмерное использование пестицидов данной группы может привести к образованию остатков в продуктах окружающей среды и сельского хозяйства [5-8]. Известно, что карбаматы являются очень токсичными соединениями, которые представляют угрозу для водных экосистем и здоровью человека. Эти пестициды вызывают особую озабоченность для здоровья человека, так как они подавляют активность и функционирование фермента, называемого ацетилхолинэстераза (AChE) у насекомых и млекопитающих. Последствия ингибирования AChE может привести к дыхательному параличу и, следовательно, к смерти [9-12].

Европейский Союз установил максимально допустимую концентрацию для общего количества пестицидов 0,5 мкг/л в питьевой воде и в продуктах питания. Поэтому мониторинг остатков карбаматных пестицидов в сельскохозяйственных продуктах является важным аспектом безопасности пищевых продуктов. Карбарил является сельскохозяйственным пестицидом из класса карбаматов. Этот пестицид широко используется в сельском хозяйстве из-за его высокой инсектицидной активности, в основном в овощах, фруктах и зерновых культурах [12-18].

В течение последних десятилетий были разработаны многочисленные методики для анализа пестицидов в окружающей среде, пищевых и клинических образцах [19-23]. Среди них, колориметрия и методы хроматографии, такие как газовая хроматография и высокоэффективная жидкостная хроматография [23-25]. Однако для этого анализа потребовалась матричная обработка, дорогостоящее оборудование, подготовленный персонал для работы, а также большое количество растворителей и химикатов.

На сегодняшний день электрохимические методы нашли широкое применение для определения карбарила в разных объектах благодаря простоте использования, невысокой стоимости и возможности миниатюризации приборной базы.

В рамках данного исследования были использованы следующие подходы для электрохимического определения карбарила в пищевых продуктах:

1. метод вольтамперометрии на импрегнированном графитовом электроде;
2. метод вольтамперометрии на импрегнированном графитовом электроде, модифицированный углеродными чернилами, апробация данной методики на реальных объектах;
3. Использование иммуноферментного анализа для определения карбарила;

Помимо этого в работе методом катодной вольтамперометрии по пику электровосстановлению кислорода получен электрохимический отклик от глутатиона. Сам глутатион использовался в качестве тиоловых соединений, которые необходимы для иммуноферментного анализа для определения карбарила. Также важно отслеживать поведение глутатиона на золотоуглеродсодержащих электродах, потенциалы адсорбции и десорбции, а также количественное определение в разных объектах.

Кроме того, глутатион является важным звеном ферментной реакции при определении пестицидов.

Список литературы:

1. Chen W, Liu Y, Zhang Y, Fang J, Xu P, Xu J, Li X, Liu CC, Wen W (2017) Highly effective and specific way for trace analysis of carbaryl insecticides based on Au₄₂Rh₅₈ alloy nanocrystals. *J Mater Chem A* 5(15):7064–7071
2. Li Y, Shi L, Han G, Xiao Y, Zhou W (2017) Electrochemical biosensing of carbaryl based on acetylcholinesterase immobilized onto electrochemically inducing porous graphene oxide network. *Sensors Actuators B Chem* 238:945–953
3. Soliman K (2001) Changes in concentration of pesticide residues in potatoes during washing and home preparation. *Food Chem Toxicol* 39:887–891
4. Dogheim SM, Gad Alla SA, El-Marsafy AM (2001) Monitoring of pesticide residues in Egyptian fruits and vegetables during 1996. *J AOAC Int* 84:519–531
5. Chowdhury MAZ, Fakhrudin A, Islam MN, Moniruzzaman M, Gan SH, Alam MK (2013) Detection of the residues of nineteen pesticides in fresh vegetable samples using gas chromatography mass spectrometry. *Food Control* 34:457–465
6. Park J-Y, Choi JH, Abd el-Aty AM, Kim BM, Oh JH, Do JA, Kwon KS, Shim KH, Choi OJ, Shin SC, Shim JH (2011) Simultaneous multiresidue analysis of 41 pesticide residues in cooked foodstuff using QuEChERS: comparison with classical method. *Food Chem* 128:241–253
7. Moral A, Sicilia MD, Rubio S (2009) Determination of benzimidazolic fungicides in fruits and vegetables by supramolecular solvent-based microextraction/liquid chromatography/fluorescence detection. *Anal Chim Acta* 650:207–213
8. Moreno M-J, Abad A, Pelegrí R, Martínez M-I, Sáez A, Gamón M, Montoya A (2001) Validation of a monoclonal enzyme immunoassay for the determination of carbofuran in fruits and vegetables. *J Agric Food Chem* 49:1713–1719

9. Mei Liu¹, Arshad Khan, Zhifei Wang, Yuan Liu, Gaojian Yang, Yan Deng, and Nongyue He. Aptasensors for pesticide detection. *Biosensors and Bioelectronics*. 2018. 1-50
10. Liu, J.; Morris, M.D.; Macazo, F.C.; Schoukroun-Barnes, L.R.; White, R.J. The current and future role of aptamers in electroanalysis. *J. Electrochem. Soc.* 2014, 161, H301–H313., Hianik, T.; Wang, J. Electrochemical aptasensors—recent achievements and perspectives. *Electroanalysis* 2009, 21, 1223–1235.
11. Sharma, R.; Ragavan, K.; Thakur, M.; Raghavarao, K. Recent advances in nanoparticle based aptasensors for food contaminants. *Biosens. Bioelectron.* 2015, 74, 612–627
12. Radi, A.-E. Electrochemical aptamer-based biosensors: Recent advances and perspectives. *Int. J. Electrochem.* 2011, 2011., Velasco-Garcia, M.; Missailidis, S. New trends in aptamer-based electrochemical biosensors. *Gene Ther. Mol. Biol.* 2009, 13, 1–10.
13. Jiao, Y.; Jia, H.; Guo, Y.; Zhang, H.; Wang, Z.; Sun, X.; Zhao, J. An ultrasensitive aptasensor for chlorpyrifos based on ordered mesoporous carbon/ferrocene hybrid multiwalled carbon nanotubes. *RSC Adv.* 2016, 6, 58541–58548
14. Wang, L.; Liu, X.; Zhang, Q.; Zhang, C.; Liu, Y.; Tu, K.; Tu, J. Selection of DNA aptamers that bind to four organophosphorus pesticides. *Biotechnol. Lett.* 2012, 34, 869–874.
15. Fan, L.; Zhao, G.; Shi, H.; Liu, M.; Li, Z. A highly selective electrochemical impedance spectroscopy-based aptasensor for sensitive detection of acetamiprid. *Biosens. Bioelectron.* 2013, 43, 12–18
16. Madianos, L.; Tsekenis, G.; Skotadis, E.; Patsiouras, L.; Tsoukalas, D. A highly sensitive impedimetric aptasensor for the selective detection of acetamiprid and atrazine based on microwires formed by platinum nanoparticles. *Biosens. Bioelectron.* 2018, 101, 268–274.
17. Alamgir Zaman Chowdhury M. Detection of the residues of nineteen pesticides in fresh vegetable samples using gas chromatography–mass

spectrometry / Fakhruddin A.M, Nazrul Islam M, Moniruzzaman M, Gan S.H, Khorshed Alam M. // *Food Control*. – 2013. - Vol. 34, - P. 457–465.

18. Çelebi M.S. Electrochemical oxidation of carbaryl on platinum and boron-doped diamond anodes using electro-Fenton technology / Oturan N., Zazou H., Hamdani M., Oturan M.A. // *Separation and Purification Technology*. - 2015. Vol. 156, - P. 996–1002.

19. Fan Y. Determination of carbaryl pesticide in Fuji apples using surface-enhanced Raman spectroscopy coupled with multivariate analysis. *LWT* / Lai K., Rasco B.A., Huang Y. // *Food Science and Technology*. - 2015. Vol. 60, - P. 352–357.

20. Van Dyk J.S. Review on the use of enzymes for the detection of organochlorine, organophosphate and carbamate pesticides in the environment / Pletschke B. // *Chemosphere*. - 2011. Vol. 82, - P. 291–307.

21. Cesarino I. Electrochemical detection of carbamate pesticides in fruit and vegetables with a biosensor based on acetylcholinesterase immobilised on a composite of polyaniline–carbon nanotubes / Moraes F.C., Lanza M.V., Machado S.S. // *Food Chemistry*. - 2012. Vol. 135, - P. 873–879.

22. Moraes F.C. Direct electrochemical determination of carbaryl using a multi-walled carbon nanotube/cobalt phthalocyanine modified electrode / Mascaro L.H., Machado S.S., Brett C.A. // *Talanta*. - 2009. Vol. 79, - P.1406–1411.

23. Wei H. Rapid hydrolysis and electrochemical detection of trace carbofuran at a disposable heated screen-printed carbon electrode / Sun J.J, Wang Y.M, Li X., Chen G.N. // *Analyst*. - 2008. Vol. 133, - P. 1619-1624.

24. Liu B. Electrochemical analysis of carbaryl in fruit samples on grapheme oxide-ionic liquid composite modified electrode / Xiao B. and Cui L. // *Journal of Food Composition and Analysis*. - 2015. Vol. 40, - P. 14-18.

25. Lipskih O.I. Determination of carmoisin in soft drinks by voltammetry method / Korotkova EI, Dorozhko EV, Derina KV, Voronova OA // *Factory laboratory. Diagnostics of materials*. - 2016. Vol. 82. No. 6. - P. 22-26.