№ 159
ХОЛИНЭСТЕРАЗНЫЙ СЕНСОР НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В ОПРЕДЕЛЕНИИ ПЕСТИЦИДОВ: ПРОБОПОДГОТОВКА И ЗАЩИТНЫЕ АГЕНТЫ

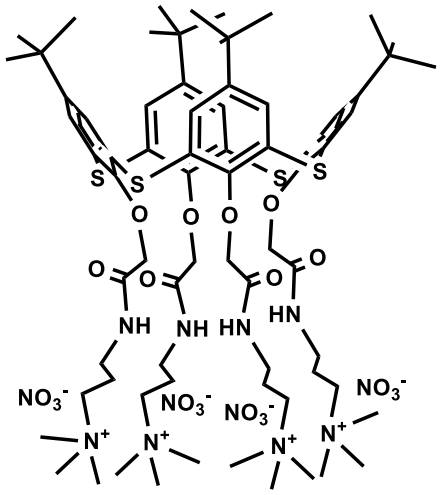
Шамагсумова Р.В., Пивень Е.С., Ситдиков Р.Р., Стойков И.И., Евтюгин Г.А.
Казанский (Приволжский) федеральный университет, г.Казань, rezeda84190@mail.ru

Разработан амперометрический холинэстеразный сенсор на основе стеклоуглеродного электрода, модифицированного углеродной чернью и суспензией наночастиц серебра. Присутствие модификаторов снижает рабочий потенциал окисления тиохолина, образующегося при ферментативном гидролизе ацетилтиохолина (1), до 150 мВ, что на 250 мВ меньше, чем потенциал окисления тиохолина в отсутствие серебра.

$$(CH_3)_3N^+CH_2CH_2SC(O)CH_3 + H_2O \xrightarrow{AChE} (CH_3)_3N^+CH_2CH_2SH + CH_3COOH$$
$$(CH_3)_3N^+CH_2CH_2SH + Ag \xrightarrow{-e^-} (CH_3)_3N^+CH_2CH_2SAg + H^+ \qquad 1)$$

Оптимизированы условия иммобилизации ацетилхолинэстеразы из электрического угря для обеспечения устойчивого сигнала и высокой чувствительности определения ингибиторов. Проведено сравнение условий определения субстрата в режимах циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии.

Разработанный биосенсор использован для определения фосфорорганических пестицидов - малаоксона и параоксона, их тионовых аналогов – малатиона и паратиона, и карбаминатных пестицидов - алдикарба и карбофурана. При продолжительности инкубирования 10 мин. интервал определяемых концентраций составил 10 нМ – 7 мкМ для алдикарба, 10 нМ – 0.2 мкМ для карбофурана, 0.4 нМ – 0.1 мкМ для малаоксона и 10 нМ – 1 мкМ для параоксона. Для тионовых пестицидов необратимое ингибирование фермента достигается после предварительного окисления до кислородного аналога бромной водой и электрохимически генерированными бромом и хлором. Эффективность окисления до фосфорильного аналога составила до 80%. Предложена упрощенная методика определения остаточных количеств пестицидов антихолинэстеразного действия в виноградном соке.



Проведена характеристика новых защитных агентов, подавляющих необратимое действие пестицидов – производных тиакаликс[4]арена в конформации «конус», несущих триалкиламмонийные группы в заместителях нижнего обода. Присутствие в анализируемом растворе 1.0 мкМ тиакаликс[4]арена снижает максимальное ингибирующее действие пестицида до 60% и увеличивает действующие концентрации пестицидов в 15-50 раз. Установлена зависимость защитного эффекта от строения заместителей макроцикла.

Исследования проведены при поддержке РФФИ (грант 12-03-31725) и Федеральной целевой программы «Кадры» (госконтракт № 6.740.11.0597).