

ICPE-CA: noi abordări privind dezvoltarea de metode rapide și echipamente mobile pentru analiza pesticidelor în teren ca instrumente indispensabile pentru companiile alimentare și cultivatorii de produse horticoale

Potrivit Organizației Mondiale a Sănătății, peste 1000 de pesticide sunt utilizate în întreaga lume. În timp ce utilizarea pesticidelor ajută la combaterea bolilor și la îmbunătățirea productivității agricole, reziduurile lor pot rămâne pe alimente, aer, sol și apă. În ciuda meritelor și avantajelor aduse sectorului agricol, pesticidele sunt considerate a fi unul dintre cei mai periculoși contaminanți ai mediului din cauza capacității lor de a se acumula în sol și a efectelor lor pe termen lung asupra organismelor vii. În cele din urmă, reziduurile de pesticide își găsesc drumul în lanțul nostru de aprovizionare cu alimente, prin contactul rezidual direct cu fructele și legumele și contactul indirect cu solul și apa, ceea ce are un impact negativ asupra oamenilor. În acest context, trebuie subliniată și adusă în prim plan preocuparea ICPE-CA privind identificarea de noi metode alternative, capabile să detecteze nivele în urme ale acestor compuși (în apa, sol și alimente). Trebuie menționat că senzorii electrochimici, varianta de detecție abordată și dezvoltată în cadrul ICPE-CA, oferă mari avantaje față de tehnicile analitice convenționale, incluzând înalta specificitate pentru analiză a unor amestecuri complexe în timp real, sensibilitate crescută, operare simplă, fără necesitatea unor pre-tratamente scumpe ale eșantioanelor și costuri scăzute.



Dr. ing. Gabriela Hristea,
Șef Laborator Electrochimie

În multe țări, când o gamă de pesticide a fost interzisă sau retrasă din motive de sănătate sau de mediu, soarta stocurilor existente este adesea ignorată. Stocurile rămân acolo unde sunt depozitate și, în cele din urmă, se deteriorează. Unele dintre pesticidele depozitate au aproape 30 de ani, sunt prost depozitate și se scurg în mediu, contaminând solul și apa. Există multe cazuri în care pesticide extrem de periculoase, ce nu sunt permise pentru utilizare în țările industrializate, sunt exportate către țările în curs de dezvoltare, companiile de pesticide reușind să ocolească interdicțiile asupra anumitor produse periculoase.

Metode de detecție a pesticidelor

Pentru a măsura concentrații extrem de scăzute sunt necesare metode analitice extrem de selective, sensibile și precise. Din cauza numărului mare de pesticide de pe piață, utilizarea metodelor capabile să analizeze un număr mare de pesticide în același timp este cea mai comună și mai eficientă abordare. În baza celor menționate, trebuie amintit că pesticidele sunt, în general, detectate prin utilizarea unor tehnici costisitoare, de ultimă generație, cum ar fi cromatografia cu gaze (GC) și cromatografia de lichide de presiune înaltă (HPLC) sau combinații ale celor două, cuplate cu spectroscopie de masă (GC-MS or LC-MS/MS) și analiză de tip *flow injection*. Toate aceste metode, cu toate că oferă acuratețe măsurătorilor, au o serie de dezavantaje majore, cum ar fi: sunt consumatoare de timp, costisitoare, laborioase, nu oferă posibilitatea

de a fi controlate de la distanță, nu sunt potrivite pentru detecție rapidă și măsurători în teren, necesită personal calificat. Pentru eliminarea acestor dezavantaje, în ultimii ani au fost dezvoltate o serie de protocoale, bazate în principal pe abordări ce privesc nanotehnologiile.

Tipuri de pesticide

Există șase clase majore de pesticide, organofosfați (OP), carbamați, organocloruri, piretroizi, pesticide metalice și organometalice. **Carbaril** (1-naftil N-metilcarbammat) și **carbendazim** (metil 1H-benzimidazol-2-carbammat) sunt reziduurile de pesticide cel mai des detectate în analizele alimentare din lumea întreagă. Prezența urmelor acestor compuși în fructe și legume prezintă un potențial pericol pentru consumatori și mediu, ambii compuși fiind monitorizați în mod curent în Uniunea Europeană.

Autoritatea Europeană pentru Siguranța Alimentară (EFSA), prin raportul realizat pe anul 2015, avertizează asupra prezenței reziduurilor de pesticide în probele analizate, colectate în **România**, cele mai multe dintre acestea fiind de origine locală. EFSA a găsit nereguli (substanțe chimice) la următoarele vegetale produse în **România** sau importate și consumate de români: spanac (Clorfenezină, Iprovalicarb, Tiofanatmetil, **Carbendazim**, Fenhexamid), struguri de masă (**Carbendazim**), mere (Dimetoat, **Carbendazim**), piersici (**Carbendazim**), porumb (Imidacloprid), pere (**Carbendazim**), căpșuni (Dimetoat, **Carbendazim**, Tebuconazole), brocoli (Clorpirifos, **Carbendazim**), cartofi (**Carbendazim**) etc.

Oamenii sunt expuși la Carbendazim în diverse alimente (2 - 4% din toate testele sunt pozitive regăsindu-se, în special, în legume și fructe), iar standardele admisibile sunt deseori depășite.

Soluții inovative ICPE-CA

Prin proiectul PN19310104/2019 „Dispozitive și microsiseme de recunoaștere

a agenților poluanți pentru monitorizarea și protecția mediului”, ICPE CA și-a propus obținerea și dezvoltarea unui prototip de **senzor carbonic** cu sensibilitate și sensibilitate ridicată față de **carbendazim în lipsa unui bioconjugat** (ex: anticorpi). În acest context, trebuie precizat că în monitorizarea mediului **imunobiosenzorii** pot oferi semnale dependente de concentrație, putând reprezenta o alternativă viabilă analitic și competitivă ca preț, sensibilitate și timp de răspuns pentru identificarea unui singur pesticid sau, în unele cazuri, a unor grupe mici de pesticide similare. Însă, cea mai mare provocare în cazul imunobiosenzorilor o constituie **în primul rând, dezvoltarea anticorpilor potriviți**, cu specificitatea dorită și abilitate ridicată de cuplare, deoarece acești reactivi biologici critici necesită, de obicei, laboratoare biomedicale cu experiență în cercetarea și dezvoltarea de imunoteste. De cele mai multe ori, specificitatea și afinitatea anticorpilor **sunt factori limitativi ai acestor imunoteste**.

Astfel, detecția **bazată exclusiv pe utilizarea de nanomateriale carbonice, fără a fi implicat și un conjugat de biorecunoaștere**, deci implicit, **eliminarea elementului imunologic sensibil**, reprezintă o variantă fezabilă din perspectiva rezultatelor obținute anterior proiectului menționat și, totodată, o abordare inovativă în una din cele mai fierbinți topici în domeniul nanoștiințelor și nanotehnologiilor destinate recunoașterii moleculare.

Realizări ICPE-CA:

1. Dezvoltarea de teste rapide pentru detecția de carbendazim;
2. Dezvoltarea unei metode **simple, ieftine și rapide de determinare a carbendazimului** folosind electrozi imprimați modificați cu nanoparticule carbonice de tip grafenă funcționalizată;
3. Dezvoltarea unui **echipament portabil** care să permită **realizarea de teste în teren** fără operatori specializați.

Nișa de piață/economică o reprezintă domeniile agricultură, horticultură și agro-alimentar. La nivel național, se estimează un număr total de aprox. 100 de potențiali utilizatori ai tehnologiei rezultate din acest proiect, de ex:

- Instituții publice implicate în controlul fitosanitar coordonate de Ministerul Agriculturii;



Fig1. Echipament mobil pentru detecția pesticidelor de tip carbendazim

- Instituții publice coordonate de Autoritatea Națională pentru Securitatea Sanitară Veterinară și Alimentară;
 - Laboratoare de analiză alimentară (publice sau private);
 - Producători de alimente ecologice/ferme.
4. Realizare **senzor electrochimic pentru detecția carbendazim** pe bază de electrozi imprimați modificați cu grafene (sensibilitate: 0,2 ppm);
 5. Dezvoltare **potențostat portabil** (compact) - dimensiuni reduse;

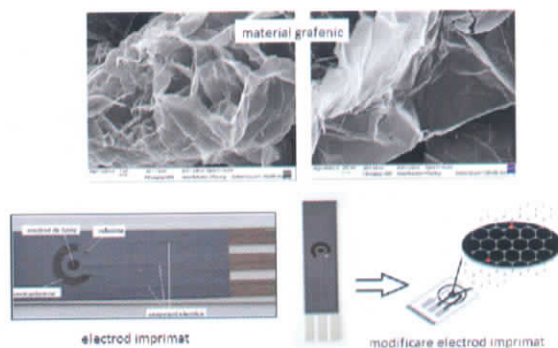


Fig 2. Microscopie electronică de baleiaj: material grafenic obținut în cadrul ICPE-CA și utilizat ca element senzitiv

6. Dezvoltare **Soft dedicat** - pentru înregistrarea datelor a fost conceput în LabView un program capabil să genereze o formă de undă triunghiulară standard caracteristică voltametriei ciclice și să înregistreze răspunsul sistemului. Caracteristicile programului:

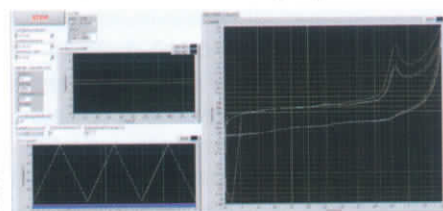


Fig 3. Interfața digitală a echipamentului de tip potențostat

- capabilitatea de salvare a datelor;
- posibilitatea selectării factorului de amplificare al convertorului curent-tensiune;

- afișarea voltamogramei în curent sau densitate de curent;
- medierea valorilor pentru compensarea abaterilor cu distribuție gaussiană (zgomot de fond aleator);
- alegerea preferențială a frecvenței de eșantionare și a numărului de eșantioane mediate pentru compensarea influenței zgomotului produs de rețeaua de alimentare.

Rezultat Final: soluție mobilă de testare privind indentificarea de carbendazim în produse horticoale

Fezabilitatea analitică a acestei abordări a fost demonstrată prin determinarea/identificarea carbendazimului pe probe reale/matrici complexe de tipul: suc de portocale, mere, castraveți, cartofi și sfeclă - obținute fără pregătiri speciale (separări, extracții, centrifugări etc).

Portabilitatea (asigurată prin realizarea potențometrului portabil), timpul de răspuns rapid, sensibilitatea înaltă (10 nM /0.2 ppm) și manevrabilitatea facilă a echipamentului dezvoltat deschid calea către introducerea de noi instrumente de detecție a pesticidelor dăunătoare din produse horticoale și va conduce la diversificarea mijloacelor de monitorizare a poluanților alimentari. Evoluția materialelor nanostructurate (în cazul de față a materialelor de tip grafenă - elementul activ al senzorului dezvoltat pentru detecția de pesticide) constituie un domeniu activ și robust de cercetare de la care se așteaptă tehnologii de generație următoare pentru mediu, spre **îmbunătățirea și/sau suprimarea strategiilor convenționale de detectare**.

Prin acest proiect, ICPE-CA și-a propus să aducă o contribuție importantă la susținerea politicilor naționale și internaționale privind protecția mediului în vederea eficientizării utilizării resurselor și creșterii eficienței sistemelor de prevenire timpurie a calității alimentelor cu impact pozitiv asupra calității vieții și sănătății pe termen mediu și lung.

În acest fel, **produsul final al proiectului vine în întâmpinarea reglementărilor economice și de siguranță alimentară naționale/internaționale, furnizând un dispozitiv analitic compact, proiectat pentru recunoaștere moleculară**, cu posibilitate de analiză simultană și multiplă a probelor, independent de o dotare specifică de laborator sau personal calificat.