

IMPLEMENTACIÓN DE UNA METODOLOGÍA ELECTROQUÍMICA DE BAJO COSTO PARA EL ANÁLISIS DE DIAZINON EN SUELO

TECNOCIENCIA

IMPLEMENTATION OF A LOW-COST ELECTROCHEMICAL METHODOLOGY FOR THE ANALYSIS OF DIAZINON IN SOIL

Castillero Rosales, Irene; Vega Montenegro, Denis

Irene Castillero Rosales

irenecastillero@gmail.com

Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y Tecnología, Universidad de Panamá, Panamá

Denis Vega Montenegro

denisines04ve@gmail.com

Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y Tecnología, Universidad de Panamá, Panamá

Tecnociencia

Universidad de Panamá, Panamá

ISSN: 1609-8102

ISSN-e: 2415-0940

Periodicidad: Semestral

vol. 24, núm. 2, 2022

Luis.rodriguez@up.ac.pa

Recepción: 06 Mayo 2022

Aprobación: 09 Mayo 2022

URL: <http://portal.amelica.org/ameli/journal/224/2243351011/>



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](#).

Resumen: Se implementó, por primera vez en la Universidad de Panamá, una metodología para la extracción de residuos de plaguicidas en suelos a través de la extracción asistida por sonicación en columnas pequeñas (SAESC), metodología novedosa, rápida y verde, ya que en su aplicación se reduce el tiempo de análisis contra técnicas clásicas de hasta un 92 % y el consumo de solventes en un 98 %. Se evaluó la técnica de extracción multiresiduo con la técnica clásica de cromatografía de gases para confirmar la eficiencia de la extracción. Se demuestra que la técnica es capaz de extraer cuantitativamente analitos en la modalidad multiresiduos.

Se ha realizado una caracterización preliminar del Diazinon a través de la técnica de Voltametría Cíclica y se obtienen los primeros análisis de Diaconan en suelos panameños mediante técnicas electroanalíticas. El método desarrollado es capaz de detectar 0,2 mg/L y de cuantificar Diazinon en cantidades de hasta 0,3 mg/L.

Palabras clave: Potenciometría, Diazinon, suelo, electroquímica, multiresiduo.

Abstract: For the first time at the University of Panama, a methodology was implemented for the extraction of pesticide residues in soils through extraction assisted by sonication in small columns (SAESC), a novel, fast and green methodology, since in its application Analysis time is reduced compared to classical techniques by up to 92% and solvent consumption by 98%. The multi-residue extraction technique was evaluated with the classical gas chromatography technique to confirm the extraction efficiency. It is shown that the technique is capable of quantitatively extracting analytes in the multiresidue mode.

Keywords: Potentiometry, Diazinon, soil, multiresidue, electrochemistry.

INTRODUCCIÓN

El Diazinon es un insecticida organofosforado inhibidor de la enzima Acetilcolinesterasa (AChE). Es muy soluble en compuestos poco polares. Se descompone fácilmente si se encuentra expuesto a la luz, sin embargo,

en suelos puede estar biológicamente disponible hasta por seis meses y hasta 184 días en aguas subterráneas; es relativamente tóxico y una vez en el organismo es oxidado rápidamente a Diazoxón, cuya capacidad de inhibición de AChE es mucho mayor y en donde puede permanecer hasta 12 horas, lo que podría desencadenar efectos tóxicos agudos por exposiciones elevadas en un corto tiempo, o efectos crónicos por exposición prolongada en el tiempo (Eisler, 2000)

En Panamá este plaguicida es aplicado comúnmente en las plantaciones de Piña para contrarrestar la cochinilla harinosa (*Dysmicoccus brevipies*) y el Talador de la fruta (*Tecla echion*).

Se han utilizado diversas técnicas analíticas para el análisis de plaguicidas, entre los cuales se encuentran la fluorometría, electroforesis capilar, espectrofotometría, espectroscopia de masas y principalmente cromatografía líquida o de gases. Estas técnicas son muy eficientes, pero se limitan a un gran espacio de laboratorio, consumen mucho tiempo y tienen elevados costos. Durante muchos años se ha implementado dispositivos para medir plaguicidas por técnicas electroquímicas y actualmente han ganado interés por su sensibilidad y economía

(Lazarević-Pašti et al., 2013) y la posibilidad de simplificar la metodología analítica o reduciendo el proceso de limpieza ("clean-up"), lo que conduce a métodos más rápidos. Así mismo requieren una instrumentación más sencilla y por consiguiente un menor costo.

La matriz suelo es compleja, requiere de ciertas facilidades y tiene muchas limitantes como lo es una extracción cuantitativa del plaguicida en la matriz, la rápida degradación que sufren estas sustancias una vez extraídas, la reproducibilidad y la sensibilidad de la metodología utilizada (Moreno Fri et al., 2001)

Por ello el desarrollo de nuevas metodologías juega un papel muy importante para la detección de bajos niveles de concentraciones de residuos de contaminantes, las técnicas electroanalíticas representan una alternativa barata, sencilla y rápida para el análisis de plaguicidas, asegurando que el uso de estos químicos que protegen a los cultivos no produzca daños al ambiente ni a la población.

El objetivo de esta investigación es desarrollar una metodología electroquímica con un potenciostato portátil de bajo costo que hace uso de electrodos serigrafiados, que posee un sistema de tres electrodos insertos dentro de una superficie que puede ser de PVC, policarbonato, cerámica o incluso papel. Los electrodos serigrafiados han aportado grandemente en el desarrollo de metodologías analíticas ya que han permitido la miniaturización de los sistemas de análisis, abaratando costos y haciendo más prácticas las técnicas electroanalíticas (Lourenço AS et al., 2014). Se implementará una técnica de extracción de diazinon en suelo novedosa desarrollada por el Departamento de Medio Ambiente, INIA en Madrid, España, el cual reduce el tiempo de extracción tradicional de aproximadamente 4 horas a sólo minutos. Y se compararán los resultados con la técnica tradicional de cromatografía de gases acoplada a un detector de nitrógeno y fósforo.

MATERIALES Y MÉTODOS

Reactivos y disolventes

Todos los reactivos utilizados son de elevada pureza para el estudio de trazas. De la casa Sigma Aldrich se obtuvo el estándar de referencia de

Diazinon y los otros plaguicidas analizados por cromatografía fueron preparados a partir de estándares de la casa Dr. Ehrenstorfer. Acetato de Etilo grado cromatográfico; las sales para los buffers y el sulfato de sodio anhidro de la casa J.T. Baker. Se prepararon soluciones madres de los estándares de plaguicidas y a partir de estas se prepararon disoluciones de trabajo de 50 mg/L.

Equipos

Se requirió cristalería variada, baño ultrasónico, balanzas, cartuchos de polipropileno de 20 mL, papel filtro Whatman #1, manifold, vortex. Para el análisis cromatográfico se utilizó un Cromatógrafo de gases con detector de Nitrógeno y Fósforo marca Agilent 6890. Los estudios electroquímicos se llevaron a cabo en el 910 Pstat-mini marca Metrohm con electrodos serigrafiados de Oro y de Carbono.

Muestreo

Las muestras fueron tomadas en la Finca Verba Odrec S.A. ubicada en el Espino de la Chorrera (figura 1) finca de propiedad privada que colabora en los proyectos de investigación de plaguicidas del MIDA.

El tipo de muestreo que se utilizó fue aleatorio estratificado, la división del terreno se realizó en base a los horizontes del suelo (Figura 2: loma, media loma y bajo). Esto garantiza que los puntos de muestreo se encuentren repartidos más uniformemente en toda la zona, en función al tamaño del estrato y permite además conocer de forma independiente las características particulares de cada estrato (Mason, 1992).



FIGURA 1.
Ubicación geográfica del Espino de la Chorrera, finca Verba Odrec

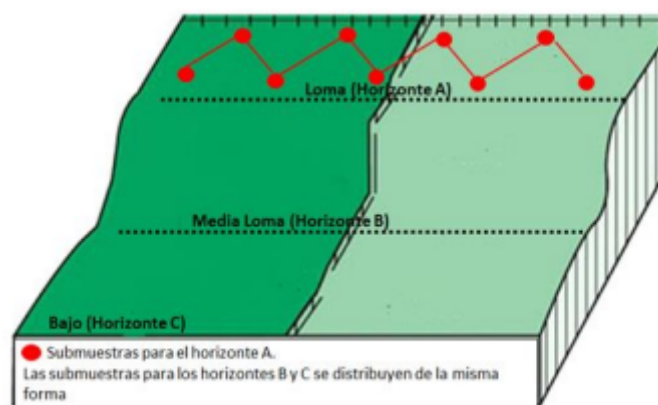


FIGURA 1
Distribución de submuestras en el terreno de muestreo

La toma de muestra se realizó a 20 cm de profundidad, que refleja la deposición de contaminantes transportados por aire o depositados recientemente, y se llevó de acuerdo con el protocolo de muestreo de la EPA 8041A.

Tratamiento de la muestra

Se implementó la técnica de extracción en pequeñas columnas asistida por ultrasonido (SAESC, por sus siglas en inglés) descrita brevemente a continuación: se toma 5 g de suelo previamente tamizado y se coloca en un cartucho de polipropileno de 20 mL que contiene 2 g de Na₂SO₄ anhidro, separados por papel filtro Whatman #1. Se ajusta una llave de teflón al cartucho para controlar el paso de solvente. Se añade 5 mL de acetato de Etilo y se lleva a baño ultrasónico por 15 min a temperatura controlada (no mayor a 30°C). El extracto se pasa por un manifold que permite colectarlo en un tubo cónico graduado que luego se lleva a casi sequedad y se afora a 2 mL con Acetato de Etilo. Este extracto está listo para ser analizado por cromatografía o por técnicas electroquímicas.

Estudio electroquímico

Se utilizó la técnica de voltametría cíclica para identificar el comportamiento electroquímico del plaguicida Diazinon y la

voltametría de pulso diferencial (DPV) para su identificación en las muestras, cada lectura se realizó en presencia de buffer BR 0,1 M pH = 6 en una celda de 50 mL, las curvas de calibración de cuatro puntos se realizaron por el método de adición de estándar y corresponden a las siguientes concentraciones: C1= 0,35 mg/L; C2= 0,45 mg/L; C3=0,55 mg/L; C4=0,65 mg/L; respectivamente. Se evaluaron parámetros estadísticos sobre la curva de calibración en matriz para establecer límite de detección al 90% (LD 90 %), límite de cuantificación al 90 % (LQ (90 %)), y el coeficiente de variación del método CV de acuerdo con los parámetros de la Eurachem.

Estudio Cromatográfico

Paralelamente a las determinaciones de Diazinon por el método electroquímico, se realizaron las determinaciones por la técnica GC- NPD, con el objetivo de evaluar la metodología electroanalítica y establecer un análisis multiresiduo con esta técnica analítica. Se realizaron curvas de calibración por el método de patrón interno en un rango de concentración de 0,1 a 2,0 mg/L.

RESULTADOS

Estudio Electroquímico

Para establecer los puntos de oxidación y/o reducción de la molécula de Diazinon se realizaron ensayos por Voltametría Cíclica y se evaluaron las respuestas de los electrodos de oro y de carbono, resultando el electrodo con mayor intensidad de corriente promedio en las diferentes velocidades estudiadas el electrodo de oro (Gráfico 1). El electrodo de carbono no presenta lecturas estables al repetir las corridas y se observa que la señal va decayendo, aunque se aumente la concentración del Diazinon. (Gráfico 2).

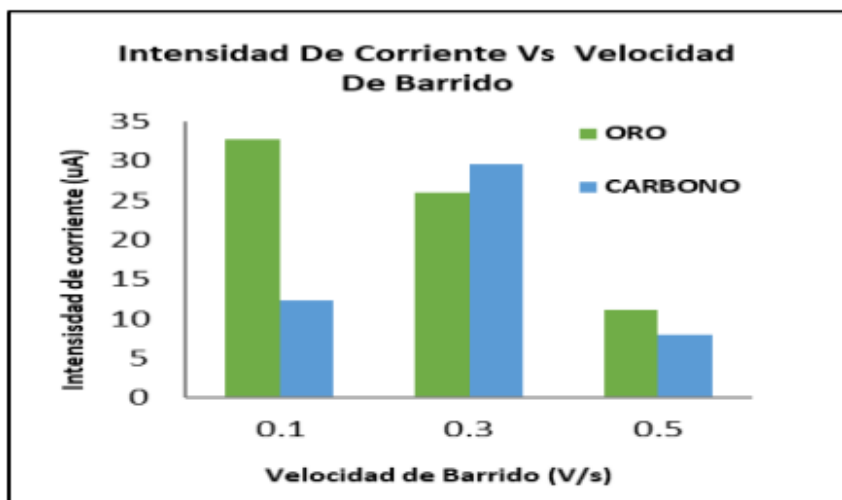


FIGURA 3.

Comparativa de los electros de Oro y Carbono para las velocidades de barrido estudiadas.

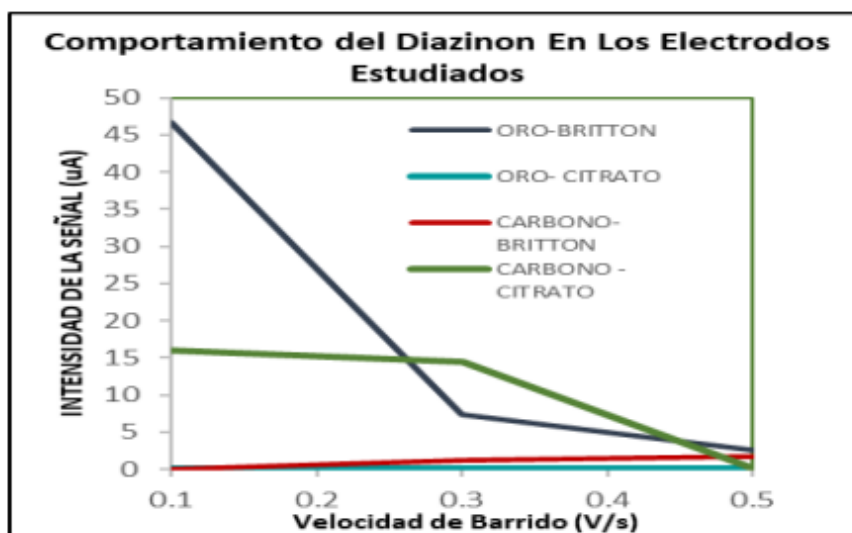


FIGURA 4.

Intensidad de señal para Diazinon en los electrodos estudiados.

La descripción y cuantificación del analito se realizó mediante voltametría cíclica con un electrodo de Oro, en buffer Britton Robinson pH=6 de acuerdo con los parámetros señalados en el cuadro 1.

CUADRO 1.

Condiciones para voltametría cíclica del Diazinon sobre el electrodo de oro.

Measurment:	
E begin (v): 0.0	Srate:0.1
E vtx1 (v): 1.5	N scan (s): 1.0
E vtx2 (v): -1.5	
E step: (v): 0.01	T puls (ms): 10.0

En la Figura 5 se muestra el voltamograma cíclico para la respuesta de Diazinon en un electrodo de oro. En el mismo se observa una respuesta no reversible del sistema en estudio (no se observa un pico de reducción del analito) durante el barrido realizado. A su vez se realizaron voltametrías cíclicas consecutivas para evaluar la existencia de procesos de adsorción en la superficie del electrodo de oro en ausencia/presencia del analito. Para obtener el voltamograma cíclico se midió la corriente que pasa por el electrodo de oro en buffer Britton Robinson pH=6 que sirve como electrolito de soporte.

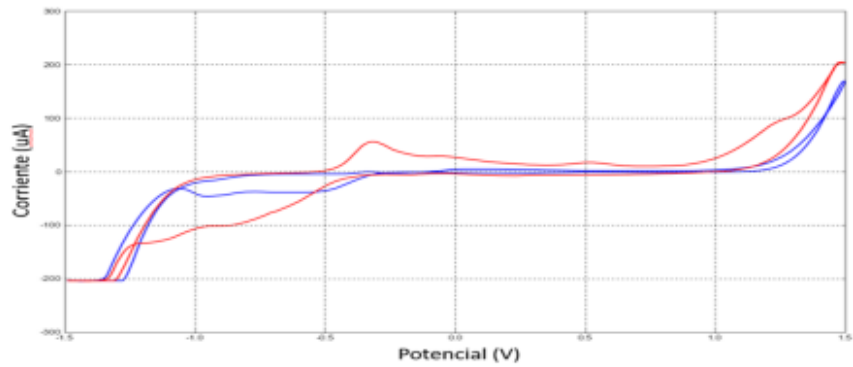


FIGURA 5.
Voltamograma cíclico para Diazinon en electrodo de oro.
Rojo: señal observada para Diazinon. Azul: señal de fondo.

En las voltametrías cíclicas realizadas para la identificación de Diazinon se observa un pico definido a -0,4 V en el barrido de oxidación por lo que se establece el mismo como el punto de identificación del compuesto Diazinon bajo las condiciones de solvente y pH utilizadas.

Para la cuantificación de Diazinon se realizaron varios ensayos mediante la técnica de voltametría de pulso diferencial de acuerdo con las condiciones establecidas en el cuadro 2 y en la figura 4 se puede observar la señal obtenida para la curva de calibración con cuatro adiciones sucesivas de 100 uL del patrón de Diazinon de 50 mg/L.

CUADRO 2.
condiciones de análisis por DPV

T Cond (S): 120.0	
Tdep(S): 0.25	
Tequil (S):0.00	
Measurment:	
E Begin (V): -1.0	Srate:0.02
E End (V): 1.0	
E Step (V): 0.005	
E Pulso (V)	T Puls (Ms): 10.0
Buffer: Britton Robinson, pH:6	

Las curvas de calibración por adición de estándar presentan buena correlación como se demuestra en la figura 4. Se realiza una curva para cada muestra ya que los electrodos serigrafados utilizados son descartables.

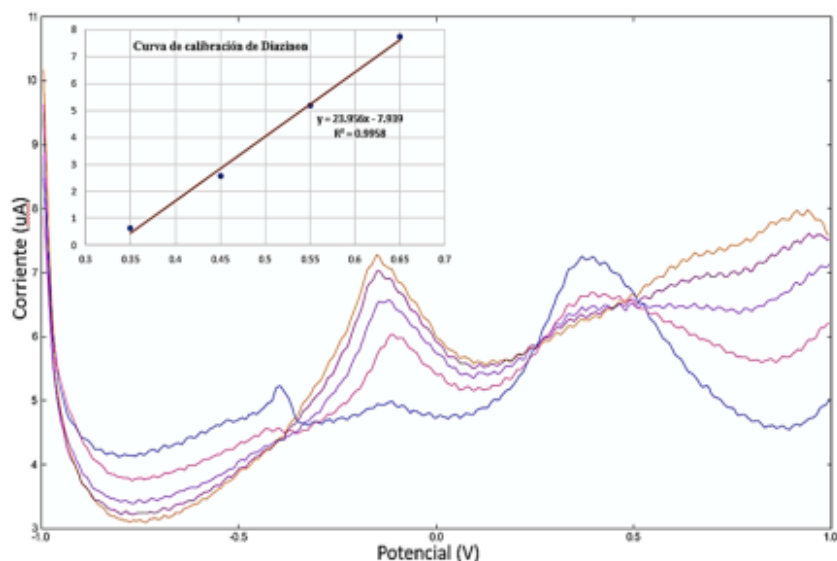


FIGURA 6.

Curva de calibración de adiciones sucesivas de Diazinon en matriz de suelo arcilloso.

Se respetaron los límites de la lectura de cada electrodo (6 lecturas) para evitar diferencias estadísticamente significativas al realizar lecturas de curva y muestra en electrodos diferentes.

Estudio de Recuperación

Los experimentos de recuperación se realizaron preparando una muestra de suelo blanco a la cual se le añadió suficiente Diazinon para que el extracto final tuviera una concentración de 0,5 mg/L, este procedimiento se realizó por triplicado en 3 ensayos diferentes, se presentan los datos promediados y agrupados por ensayo, los resultados se muestran en el cuadro 3.

CUADRO 3.

Ensayos de recuperación de Diazinon para una concentración de 0,5 mg/L en matriz de suelo

Diazinon	% Recuperación ensayo 1	% Recuperación ensayo 2	% Recuperación ensayo 3	% Recuperación Promedio	Desviación Estándar de la Recuperación	% CV de la Recuperación
	55	78	66	66	9.4	14.2

Las recuperaciones obtenidas se aproximan al 70 %, un valor esperado para experimentos de este tipo en donde se trabaja a niveles de trazas de acuerdo con las dispersiones de Horwitz estimadas para análisis de trazas en matrices complejas.

Estudio Cromatográfico

Con el objetivo de comprobar la eficiencia de las medidas electroquímicas y de la técnica de extracción, se utilizó como técnica de referencia la cromatografía de gases (GC-NPD).

Las condiciones instrumentales optimizadas para el análisis por cromatografía de gases fueron las siguientes:

- a) Inyector: Modo: pulsed splitless; Temperatura inicial: 267 °C; Presión: 9.16 psi. Flujo: 44.9 mL/min; Gas de arrastre: Helio
- b) Horno Temperatura inicial: 85 °C; Temperatura máxima 300 °C; Tiempo de equilibrio: 3.00 min; Tiempo de corrida: 45.75 min. La rampa de calentamiento que se utilizó inició en 100°C con incrementos de 4 °C hasta 140°C sostenido durante 10 min, luego incrementos de 5°C hasta 280°C sostenido durante 4 min.
- c) Columna: Tipo: capilar HP-5, 5% de fenil metil siloxano; Largo: 30.0 m; Diámetro: 320 nm; Espesor del relleno: 0.25 µm, Temperatura máxima: 325 °C
- d) Detector: Nitrógeno y fósforo; Temperatura: 300 °C; Gas de Makeup: Nitrógeno.

El estudio cromatográfico se realizó simultáneamente para varios plaguicidas, se presentan en este caso, cinco plaguicidas: (a) Cadusafos (tr: 24.664 min), (b) Terbufos (tr: 27.888 min), (c) Diazinon (tr: 28.345 min), (d) Malatión (tr: 28.700 min), (e) Clorpirifos (tr: 34.951 min).

El método cromatográfico es selectivo ya que las señales de los plaguicidas superan la señal de blanco de suelo por lo que la cuantificación puede realizarse con la confianza de que no es un falso positivo. También es capaz de resolver los picos adecuadamente, de manera que la separación es eficiente y no hay solapamiento en las señales de los analitos como se puede apreciar en la figura 5.

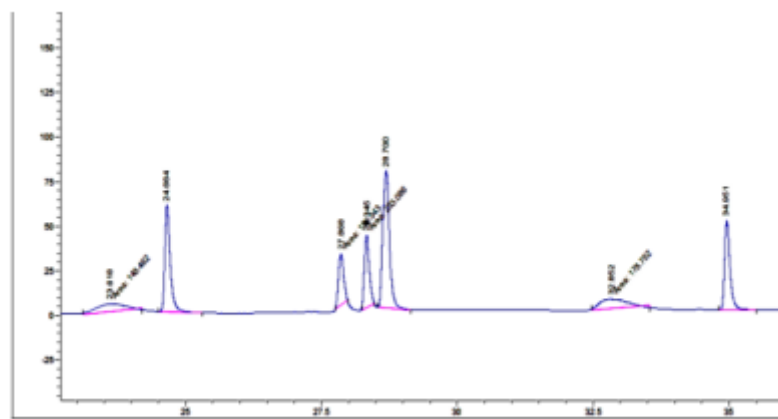


FIGURA 7.

Cromatograma de nivel 1 de la curva de calibración, (0,1 mg/L). (a) Cadusafos, (b) Terbufos, (c) Diazinon, (d) Malatión, (e) Clorpirifos.

En el cuadro 4, podemos observar los resultados estadísticos de ambas metodologías; se demostró que el método GC/NPD es capaz de detectar los plaguicidas estudiados en un análisis simultáneo (multiresiduo) en concentraciones tan bajas como 0,2 mg/L. La cuantificación requiere que la presencia de los analitos se encuentre en una concentración mínima de 0,5 mg/L, esto debido al efecto matriz que sufren estos compuestos en una matriz tan compleja como lo es el suelo.

CUADRO 4.
Comparación de la Técnica de cromatografía de Gases (GC/NPD)
y la Técnica por voltimetría diferencia de pulso diferencial (DPV)

	Plaguicidas (m)	CV (m) %	LD (mg/L)	LC (mg/L)
GC/NPD	Cadusafos ± 0.9951	11.01	0.4	0.6
	Terbufos ± 0.1264	1.47	0.05	0.1
	Diazinon ± 0.6942	6.38	0.2	0.4
	Malatión ± 0.4055	8.08	0.3	0.5
	Clorpirifos ± 0.4055	7.56	0.2	0.5
DPV	Diazinon	8.26	0.2	0.3

Los límites de detección y cuantificación por la DPV han sido calculados a partir de la desviación estándar de la señal del blanco (LD= 3 s del blanco; LC= 10 s del blanco) en matriz de la muestra, se obtuvo que, para el Diazinon, el método desarrollado es capaz de detectar 0,2 mg/L y de cuantificar Diazinon en cantidades de hasta 0,3 mg/L.

Análisis de muestras reales

En el cuadro 5 se muestran los resultados obtenidos de muestras reales de suelo arcilloso muestreadas mediante la técnica de muestreo aleatorio estratificado. A este suelo le fue aplicado el plaguicida Diazinon como parte del cuidado del cultivo de piña y la muestra fue recolectada al segundo día de la aplicación.

CUADRO 5.
Niveles de Diazinon encontrados en muestras reales

M	Horizonte muestreado	Diazinon (mg/L)	Diazinon (ug /kg de Suelo)
1	C	0.32	65.0
2	C	L.D.	L.C.
3	C	L.D.	L.C.
4	B	L.D.	L.D.
5	A	L.D.	L.D.
6	A	L.D.	L.D.
7	A	L.D.	L.D.

L.D.: menor al límite de detección. L.C.: menor al límite de cuantificación

En la cuantificación de muestras reales se puede observar que la concentración final obtenida se correlaciona con el horizonte muestreado de donde proviene dicha muestra. El horizonte A, corresponde a una muestra tomada en el punto más empinado del terreno de muestreo, el horizonte B, corresponde a una muestra tomada en el punto medio del terreno y el horizonte C corresponde a una muestra tomada en la parte más baja de terreno muestreado, lo que sustenta investigaciones realizadas anteriormente en donde se establece la rápida movilidad del Diazinon por escorrentía.

Ambos métodos, tanto el cromatográfico como el voltamétrico, presentan recuperaciones adecuadas, por otra parte, los límites de cuantificación son bastante similares, aunque la técnica voltamétrica presenta un L.C. ligeramente menor, esto representa una gran ventaja en el uso de la electroquímica como método de

cuantificación. Por otra parte, el método cromatográfico presenta la ventaja de que permite una detección multiresiduo simultánea de hasta 20 analitos diferentes en un mismo análisis. Mientras que el análisis multiresiduo a través de técnicas electroquímicas es un poco más complejo ya que requiere el uso de otras tecnologías de modificación sobre la superficie del sensor que realiza la detección de manera que permita el aumento en la especificidad de este.

Los ensayos de recuperación se realizaron en un suelo arcilloso, libre de residuos de plaguicidas al cual se le añadió volumen suficiente de la mezcla de plaguicidas de manera que el extracto final tuviera una concentración de 0.5 mg/L.

Las recuperaciones obtenidas están dentro de los límites aceptados para el análisis de plaguicidas, de acuerdo con Horwitz, que sustenta que la dispersión en los resultados de análisis de trazas es mayor que en el análisis de macrocomponentes y propone que se acepten recuperaciones alrededor del 70 % para plaguicidas y otros componentes traza, lo que permite utilizar este método para cuantificar muestras reales ya que el método de extracción es robusto; se atribuye la diferencia entre los recuperados a la sensibilidad que tiene el Diazinon para oxidarse con la luz, lo que obliga a analizarlo rápidamente.

Se ha realizado una búsqueda sobre las regulaciones nacionales que se establecen en cuanto a los niveles de Diazinon en suelos; en la norma Panameña de suelos mediante decreto ejecutivo No. 2 (De 14 de enero de 2009) "Por el cual se establece la Norma Ambiental de Calidad de Suelos para diversos usos" establece en su artículo 4 que : Los titulares de las actividades relacionadas con el suelo, están obligados a remitir a la Autoridad Nacional del Ambiente (ANAM), en un plazo no superior a dos (2) años a partir de la promulgación de este Decreto Ejecutivo, un Informe Preliminar de Situación del Suelo que incluye los análisis químicos de pH y materia orgánica, y el análisis microbiológico de la actividad de la deshidrogenasa.

La FAO y la norma panameña para alimentos también establecen niveles máximos de residuos de Diazinon en distintos alimentos, sin embargo, no se incluye el suelo como posible matriz de análisis. Se ha encontrado que investigaciones realizadas por (J. Molieri, 1995) reportan niveles de Diazinon en suelo entre 0,35 mg/L y 0,45 mg/L y A. Ragas (Ad et al., 1994) reportan niveles de hasta 1 mg/g de Diazinon en suelo. Los niveles encontrados en el terreno muestreado son inferiores a los reportados en la literatura.

CONCLUSIONES

Se ha implementado la técnica SAESC para extracción de plaguicidas en suelos, la cual es robusta y presenta muchas ventajas sobre las técnicas de extracción clásicas tanto en tiempo como en cantidad de reactivos, ya que las técnicas clásicas pueden consumir en promedio 500 mL de solvente en un tiempo de 4 horas; sin embargo, esta técnica consume únicamente 5 mL de solvente en un tiempo de extracción de 20 min.

Se ha realizado un estudio cromatográfico para evaluar la técnica de extracción implementada, lo que ha permitido que el departamento de Sanidad Vegetal del MIDA obtenga una metodología confiable para el análisis de suelos, y así complementar la oferta de servicios a los productores nacionales.

Se ha realizado una caracterización preliminar del Diazinon a través de la técnica de Voltametría Cíclica y se obtienen los primeros análisis de

Diazinon en suelos panameños mediante técnicas electroanalíticas.

Los niveles de Diazinon encontrados son bajos, aunque la norma panameña no establece un límite máximo de residuo de Diazinon en suelos; niveles bajos de Diazinon pueden deberse a la rápida descomposición por efecto de la luz solar.

Es difícil establecer si estos niveles son adecuados o no según alguna norma ya que internacionalmente no se considera, solo se evalúa la presencia de esta sustancia en alimentos y aguas.

Parece interesante resaltar, en vista a la presencia del Diazinon, que debería considerarse la evaluación de los niveles de plaguicidas en suelo con movilidad y estabilidad demostrada, ya que esto podría ser una fuente adicional de contaminación de acuíferos y de fuentes de agua para potabilizar. Aun cuando el Diazinon pueda

degradarse fácilmente, bajo ciertas circunstancias puede ser muy estable lo que significa un posible riesgo a la salud pública.

BIBLIOGRAFIA

- Arienzo, M., Sánchez-Camazano, M., Sánchez-Martín, M., y Crisanto, T. (1994). Influence of exogenous organic matter in the mobility of diazinon in soils. *Chemosphere*, 29(6), 1245–1252. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(94\)90255-0](https://doi.org/10.1016/0045-6535(94)90255-0)
- Badii, M. H., y Varela, S. (2015). Insecticidas Organofosforados: Efectos sobre la Salud y el Ambiente. *Cultura Científica Y Tecnológica*, (28). Recuperado a partir de <https://revistas.uacj.mx/ojs/index.php/culcyt/article/view/375>
- Castro, J., Sánchez-Brunete, C., y Tadeo, J. (2001). Multiresidue analysis of insecticides in soil by gas chromatography with electron– capture detection and confirmation by gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 918(2), 371–380. [https://doi.org/10.1016/s0021-9673\(01\)00751-8](https://doi.org/10.1016/s0021-9673(01)00751-8)
- Colborn, T., Dumanoski, D., y Myers, J. P. (1997). Our Stolen Future: Are We Threatening Our Fertility, Intelligence, and Survival?--A Scientific Detective Story (First Printing ed.). Plume.
- ČOlović, M., Krstić, D., Petrović, S., Leskovic, A., Joksić, G., Savić, J., Franko, M., Trebše, P., y Vasić, V. (2010). Toxic effects of diazinon and its photodegradation products. *Toxicology Letters*, 193(1), 9–18. <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2009.11.022>
- Edwards, G. A., Bergren, A. J., y Porter, M. D. (2007). Chemically Modified Electrodes. *Handbook of Electrochemistry*, 295–327. <https://doi.org/10.1016/b978-044451958-0.50021-5>
- Eisler, R. (2000). *Handbook of Chemical Risk Assessment: Health Hazards to Humans, Plants, and Animals, Three Volume Set* (1st ed.). CRC Press.
- El-Gendy, K., Mosallam, E., Ahmed, N., y Aly, N. (2018). Determination of glyphosate residues in Egyptian soil samples. *Analytical Biochemistry*, 557, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.ab.2018.07.004>
- Erdoğan, G. (2003). A sensitive voltametric method for the determination of Diazinon Insecticide. *Journal of Analytical Chemistry*, 58(6), 569–572. <https://doi.org/10.1023/a:1024120320359>
- Espinosa J. (1984). Plaguicidas. *Revista Miscelánea*, 3, 10-20.
- Gamez, M. J. (2022, May 24). *Objetivos y metas de desarrollo sostenible*. Desarrollo Sostenible. <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/objetivos-de-desarrollo-sostenible/>
- García J. (1999). Análisis preliminar del uso de plaguicidas en la Cuenca del Río Tempisque. *Revista Acta Académica*, Universidad Autónoma de Centro América, 25, 51-62.
- Glavan, G., Kos, M., Božić, J., Drobne, D., Sabotić, J., y Kokalj, A. J. (2018). Different response of acetylcholinesterases in salt- and detergent-soluble fractions of honeybee haemolymph, head and thorax after exposure to diazinon. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, 205, 8–14. <https://doi.org/10.1016/j.cbpc.2017.12.004>
- Gulaboski, R., Ferreira, E. S., Pereira, C. M., Cordeiro, M. N. D. S., Garau, A., Lippolis, V., y Silva, A. F. (2007). Coupling of Cyclic Voltammetry and Electrochemical Impedance Spectroscopy for Probing the Thermodynamics of Facilitated Ion Transfer Reactions Exhibiting Chemical Kinetic Hindrances. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(1), 153–161. <https://doi.org/10.1021/jp076203s>
- Guziejewski, D., Skrzypek, S., y Ciesielski, W. (2011). Square wave adsorptive stripping voltammetric determination of diazinon in its insecticidal formulations. *Environmental Monitoring and Assessment*, 184(11), 6575–6582. <https://doi.org/10.1007/s10661-011-2442-7>
- Koryta, J., Dvorak, J., y Kavan, L. (1993). *Principles of Electrochemistry* (2nd ed.). Wiley.
- Lazarević-Pašti, T. D., Bondžić, A. M., Pašti, I. A., Mentus, S. V., & Vasić, V. M. (2013). Electrochemical oxidation of diazinon in aqueous solutions via electrogenerated halogens – Diazinon fate and implications for its detection. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 692, 40–45. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2013.01.005>

- Li, M., Li, Y. T., Li, D. W., y Long, Y. T. (2012). Recent developments and applications of screen-printed electrodes in environmental assays— A review. *Analytica Chimica Acta*, 734, 31–44. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.05.018>
- Liu, Y., Song, C., Li, Y., Liu, Y., y Song, J. (2011). The distribution of organochlorine pesticides (OCPs) in surface sediments of Bohai Sea Bay, China. *Environmental Monitoring and Assessment*, 184(4), 1921– 1927. <https://doi.org/10.1007/s10661-011-2089-4>
- Lourenço AS, Sanches FA, Magalhães RR, Costa DJ, Ribeiro WF, Bichinho KM, Salazar-Banda GR, y Araújo MC. 2014. Electrochemical oxidation and electroanalytical determination of xylitol at a boron- doped diamond electrode. *Talanta*. Feb; 119:509-16. doi: 10.1016/j.talanta.2013.11.030.
- Mason, B. (1992). Preparation of soil sampling protocols: Sampling techniques and strategies. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., EPA/600/R-92/128. <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyNET.exe/30003W4E.TXT?ZyActionD=ZyDocument&Client=EPA&Index=1991+Thru+1994&Docs=&Query=&Time=&EndTime=&SearchMethod=1&TocRestrict=n&Toc=&TocEntry=&QField=&QFieldYear=&QFieldMonth=&QFieldDay=&IntQFieldOp=0&ExtQFieldOp=0&XmlQuery=&File=D%3A%5Czyfiles%5CIndex%20Data%5C91thru94%5CTxt%5C00000005%5C30003W4E.txt&User=ANONYMOUS&Password=anonymous&SortMethod=h%7C&MaximumDocuments=1&FuzzyDegree=0&ImageQuality=r75g8/r75g8/x150y150g16/i425&Display=hpfr&DefSeekPage=x&SearchBack=ZyActionL&Back=ZyActionS&BackDesc=R&Results%20page&MaximumPages=1&ZyEntry=1&SeekPage=x&ZyPU RL>
- Matsumura, F. (1985). Effects of Pesticides on Wildlife. *Toxicology of Insecticides*, 437–487. https://doi.org/10.1007/978-1-4613-2491-1_10
- Mercado, L. A., Freille, S. M., Vaca-Pereira, J. S., Cuellar, M., Flores, L., Mutch, E., Olea, N., y Arrebola, J. P. (2013). Serum concentrations of p,p' -dichlorodiphenyltrichloroethane (p,p' -DDE) in a sample of agricultural workers from Bolivia. *Chemosphere*, 91(10), 1381–1385. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.12.023>
- Miller, I., y Werber, M. (1979). Cyclic voltammetry of two Fe- ferredoxins from Halobacterium of the Dead Sea. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 100(1– 2), 103–110. [https://doi.org/10.1016/s0022-0728\(79\)80154-0](https://doi.org/10.1016/s0022-0728(79)80154-0)
- Molieri J., (1995). *Plaguicidas, Salud y Desarrollo Sostenible en Centroamérica*. Los Desafíos de la Salud Ambiental. Cuadernos de la Representación OPS/OMS En Panamá (3, 1-76) Panamá: OPS/OMS.
- Moreno Fri#As, M., Garrido Frenich, A., Martí#Nez Vidal, J., Mateu Sánchez, M., Olea, F., y Olea, N. (2001). Analyses of lindane, vinclozolin, aldrin, p,p' -DDE, o,p' -DDT and p,p' -DDT in human serum using gas chromatography with electron capture detection and tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, 760(1), 1–15. [https://doi.org/10.1016/s0378-4347\(01\)00212-2](https://doi.org/10.1016/s0378-4347(01)00212-2)
- Narendaran, S., Meyyanathan, S., y Karri, V. V. S. R. (2019). Experimental design in pesticide extraction methods: A review. *Food Chemistry*, 289, 384–395. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.03.045>
- Pravda, M. (2011). Analytical Methods | Electrochemical Analysis. *Encyclopedia of Dairy Sciences*, 193–197. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-374407-4.00018-2>
- Ragas, A. M., Oldenkamp, R., Preeker, N., Wernicke, J., y Schlink, U. (2011). Cumulative risk assessment of chemical exposures in urban environments. *Environment International*, 37(5), 872–881. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2011.02.015>
- Rębiś, T., Sobczak, A., Wierzchowski, M., Frankiewicz, A., Teżyk, A., y Milczarek, G. (2018). An approach for electrochemical functionalization of carbon nanotubes/1-amino-9,10-anthraquinone electrode with catechol derivatives for the development of NADH sensors. *Electrochimica Acta*, 260, 703–715. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.12.022>
- Rodríguez J., Lamothe L., (1994). Contaminación de Alimentos de Origen Agrícola con Residuos de Plaguicidas en Panamá. Congreso Latinoamericano de Química (XXI, 1-10) Panamá: Panamá.

- Sánchez, J. D. (2015, November). Educación en inocuidad de alimentos: Glosario de términos. Pan American Health Organization / World Health Organization. https://www3.paho.org/hq/index.php?option=com_content&view=article&id=10433:educacion-inocuidad-alimentos-glosario-terminos-inocuidad-de-alimentos&Itemid=41278&lang=es
- Sánchez-Brunete, C., Pérez, R., Miguel, E., y Tadeo, J. (1998). Multiresidue herbicide analysis in soil samples by means of extraction in small columns and gas chromatography with nitrogen–phosphorus and mass spectrometric detection. *Journal of Chromatography A*, 823(1–2), 17–24. [https://doi.org/10.1016/s0021-9673\(98\)00293-3](https://doi.org/10.1016/s0021-9673(98)00293-3)
- Sánchez-Brunete, C., Rodríguez, A., y Tadeo, J. (2003). Multiresidue analysis of carbamate pesticides in soil by sonication-assisted extraction in small columns and liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1007(1–2), 85–91. <https://doi.org/10.1016/s0021->
- Singh Rathore, H. (2009). Methods of and Problems in Analyzing Pesticide Residues in the Environment. *Handbook of Pesticides*, 7–46. <https://doi.org/10.1201/9781420082470.ch2>
- Smith, J., Chapman, R., y Frampton, C. (1998). Soil degradation of diazinon and its effect on the emergence of apple leafcurling midge. *Proceedings of the New Zealand Plant Protection Conference*, 51, 148–151. <https://doi.org/10.30843/nzpp.1998.51.11677>
- Smyth, W. F., y Smyth, M. R. (1987). Electrochemical analysis of organic pollutants. *Pure and Applied Chemistry*, 59(2), 245–256. <https://doi.org/10.1351/pac198759020245>
- Songa, E. A., y Okonkwo, J. O. (2016). Recent approaches to improving selectivity and sensitivity of enzyme-based biosensors for organophosphorus pesticides: A review. *Talanta*, 155, 289–304. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.04.046>
- Strekopytov, S., Brownscombe, W., Lapinee, C., Sykes, D., Spratt, J., Jeffries, T. E., y Jones, C. G. (2017). Arsenic and mercury in bird feathers: Identification and quantification of inorganic pesticide residues in natural history collections using multiple analytical and imaging techniques. *Microchemical Journal*, 130, 301–309. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2016.10.009>
- Turiel, E., Martín-Esteban, A., y Tadeo, J. L. (2006). Multiresidue analysis of quinolones and fluoroquinolones in soil by ultrasonic-assisted extraction in small columns and HPLC-UV. *Analytica Chimica Acta*, 562(1), 30–35. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.01.054>
- Tuzimski, T., y Rejczak, T. (2016). Application of HPLC–DAD after SPE/QuEChERS with ZrO₂-based sorbent in d-SPE clean-up step for pesticide analysis in edible oils. *Food Chemistry*, 190, 71–79. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.05.072>
- Uhrovčík, J. (2014). Strategy for determination of LOD and LOQ values – Some basic aspects. *Talanta*, 119, 178–180. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.10.061>
- Volke T., Velasco J., y De la Rosa D., (2005). Suelos contaminados por metales y metaloides. Instituto Nacional de Ecología. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. México. 1, 144. Volume 37, Issue 5, 2011, Pages 872-881, ISSN 0160-4120.
- Welsch, J., Songling, C., Buckley, H. L., Lehto, N. J., Jones, E. E., y Case, B. S. (2019). How many samples? Soil variability affects confidence in the use of common agroecosystem soil indicators. *Ecological Indicators*, 102, 401–409. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2019.02.065>
- Wexler, P. (2014). *Encyclopedia of Toxicology* (3rd ed.). Academic Press.
- Workman, Jerome y Mark, H., (2006). Limitations in analytical accuracy, part I: Horwitz's trumpet. *Spectroscopy - Springfield then Eugene then Duluth-*. 21. 18-24.
- Wu, M., Zhang, L., Wang, D., Xiao, C., y Zhang, S. (2008). Cathodic deposition and characterization of tin oxide coatings on graphite for electrochemical supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 175(1), 669–674. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.09.062>