



ELSEVIER

Listas de contenidos disponibles en [CienciaDirecta](#)

# Ciencia del Medio Ambiente Total

revista Página de inicio: [www.elsevier.com](http://www.elsevier.com)

## Cócteles de residuos de plaguicidas en *Prochilodus lineatus* peces del río Salado (América del Sur): Primer registro de altas concentraciones de herbicidas polares

Rafael C. Lajmanovich<sup>a,b,\*</sup>, María R. Repettic<sup>c</sup>, Ana P. Cuzziol Boccioni<sup>a,b</sup>, Melina P. Michlig<sup>c</sup>, Luisina Demonte<sup>b,c</sup>, Andrés M. Attademo<sup>a,b</sup>, Paola M Peltzer<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>Laboratorio de Ecotoxicología, Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe, Argentina

<sup>b</sup>Consejo Nacional de Investigaciones Científicas Técnicas (CONICET), Buenos Aires, Argentina

<sup>c</sup>Programa de Investigación y Análisis de Residuos y Contaminantes Químicos, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe, Argentina

### INFORMACIÓN DEL ARTÍCULO

Editora: Yolanda Picó

#### Palabras clave:

Residuos de pesticidas

Pez

Sedimento

Río Salado Inferior

Esorrentía agrícola

### RESUMEN

Músculo y vísceras (branquias-hígado) del pez *prochilodus lineatus* se obtuvieron de cuatro sitios del curso bajo del río Salado y un sitio del río Santa Fe cerca de su confluencia con el río Salado de Santa Fe (Argentina) entre diciembre de 2021 y febrero de 2022. También se obtuvieron muestras de sedimentos de los mismos sitios. Todas las muestras se analizaron en busca de residuos de plaguicidas siguiendo el método QuEChERS para cuantificar 136 compuestos mediante UHPLC-ESI-MS/MS y GC-ESI-MS/MS. **En general, el tejido del músculo de los peces mostró concentraciones muy altas (concentraciones máximas detectadas) del insecticida cipermetrina (204 µg/kg), herbicidas polares (glifosato; 187 µg/kg y su producto de degradación (ácido aminometilfosfónico) AMPA; 3116 µg/kg, y glufosinato de amonio, 677 µg/kg), y el fungicida piraclostrobina (50 µg/kg).** En muestras de vísceras, valores elevados de cipermetrina (506 µg/kg), clorpirifos (78 µg/kg), y lambdacialotrina (73 µg/kg) fueron los principales plaguicidas encontrados. Las concentraciones medias de residuos detectadas entre los sitios no fueron significativamente diferentes ni en el músculo ni en las vísceras de *P. lineatus* en la mayoría de los casos. Excepcionalmente, el sitio de estudio más al sur del río Bajo Salado mostró diferencias significativas en la concentración de residuos encontrados en el músculo, debido a las altas concentraciones de glifosato y glufosinateamonio (KW = 11.879 y KW = 13.013, respectivamente,  $PAG < 0,05$ ). Otro sitio del norte del río Bajo Salado mostró una concentración significativamente mayor de AMPA en las vísceras de los peces que en el resto de los sitios estudiados (KW = 12.86  $PAG < 0,05$ ). Algunas muestras de sedimentos mostraron niveles bajos de herbicidas como glifosato (24 µg/kg) y fungicidas. **Sin embargo, los niveles más altos del mundo de herbicidas polares se registraron en el músculo de los peces. Los resultados de este estudio resaltan la necesidad de un monitoreo periódico debido a la alta concentración de plaguicidas y su potencial riesgo en un pez comercial de agua dulce muy importante de Argentina, que se consume localmente y se exporta a otros países para consumo humano.**

## 1. Introducción

Las principales cuencas fluviales de América del Sur son adyacentes a áreas agrícolas que presentan altas concentraciones de pesticidas (Climent et al., 2018). El uso de organismos genéticamente modificados depende de un amplio espectro de plaguicidas (Rama, 2017). Por ejemplo, el uso del herbicida glifosato aumentó desde la década de 1990, lo que aumenta el riesgo ambiental, para la vida silvestre y para los seres humanos debido a exposiciones crónicas (p. ej., Lajmanovich et al., 2010; Gandhi et al., 2021; Cuzziol Boccioni et al., 2022). **La aplicación de herbicidas a gran escala amenaza la provisión de bienes y servicios ecosistémicos, así como la biodiversidad (Sharma et al., 2019). La contaminación por agroquímicos es ahora un problema global, sin embargo el 95 % de los cultivos transgénicos se produce en China, Estados Unidos, Canadá,**

**Brasil y Argentina. Argentina es el tercer país con mayor número de organismos genéticamente modificados y uso de tecnologías transgénicas que se proyectan casi saturadas (Pengue, 2005).** La agricultura extensiva de cultivos de soja, maíz y trigo modificados genéticamente y dependientes de plaguicidas predomina en gran medida en la región pampeana de Argentina (Ferraro et al., 2020).

Los plaguicidas se acumulan en los sedimentos y el agua de los ríos y se bioacumulan en organismos acuáticos como los peces (p. Abrantes et al., 2010; Akan et al., 2014; Akoto et al., 2016; Shalaby et al., 2018). Su persistencia depende de propiedades fisicoquímicas y también de las condiciones climáticas y niveles hidrológicos (Palikhe, 2007). **Se ha demostrado que el aumento de las concentraciones de plaguicidas en agua y sedimentos en el curso bajo de un río, donde las precipitaciones estacionales juegan un**

\*Autor para correspondencia en: Laboratorio de Ecotoxicología, Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe, Argentina.

Dirección de correo electrónico: [lajmanovich@hotmail.com](mailto:lajmanovich@hotmail.com) (RC Lajmanovich).

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.162019>

Recibido el 31 de octubre de 2022; Recibido en forma revisada el 9 de enero de 2023; Aceptado el 31 de enero de 2023

0048-9697/© 20XX

papel clave en el transporte de plaguicidas y otros compuestos (Nguyen et al., 2019). Asimismo, los escurrimientos de pesticidas de las áreas agrícolas aumentan durante la estación seca en el curso bajo de los ríos (Kishimba et al., 2004).

El curso bajo de la cuenca del río Salado (afluente del río Paraná) atraviesa regiones con diferentes usos del suelo y recibe altos efluentes de desechos agrícolas, industriales y domésticos. La agricultura es la principal actividad antrópica y está dominada por los cultivos transgénicos de soja, trigo, maíz, girasol y sorgo (Gagneten et al., 2007). Los datos sobre la presencia de plaguicidas en sedimentos y aguas del curso bajo del río Salado en la Provincia de Santa Fe son escasos. Lajmanovich et al. (2021) reportaron glifosato (20-60 µg/kg) de sedimentos en dos localidades (ciudades de Esperanza y Santo Tomé) en la más cercana a este río. Una investigación reciente detectó treinta pesticidas en todas las muestras de agua y sedimentos del río Salado Inferior, principalmente glifosato y AMPA con concentraciones más altas en la ciudad de Santo Tomé (Peluso et al., 2022). La presencia de plaguicidas en peces de estas regiones agroindustriales de Argentina en la cuenca del río Salado no está bien documentada. Sin embargo, hay hallazgos de pesticidas en peces de otras regiones agrícolas ribereñas circundantes (por ejemplo, Fantón et al., 2021; Brodeur et al., 2017, 2021).

*prochilodus lineatus* (Valenciennes 1847) (comúnmente conocido como "sábalo") es un pez nativo neotropical de amplia distribución que se extiende hasta las cuencas de los ríos Paraná-Paraguay y Paraíba do Sul en América del Sur (Bonetto et al., 1971, 1981). Esta especie tiene una amplia distribución en la cuenca del Plata (ríos Paraguay, Bermejo, Salado, Paraná, Uruguay, Río de la Plata). Realiza largas migraciones reófilas y sustenta una importante subsistencia debido a las bajas calidades de los ambientes acuáticos y la pesca comercial (Baigún et al., 2013). Sus peces adultos son un pez detritívoro dominante que está crónicamente expuesto a contaminantes como pesticidas tanto en el agua como en los sedimentos. Por ello, diferentes autores consideran a esta especie apta para el seguimiento ecotoxicológico (Esperanza y Colombo, 2009). Por ejemplo, Cazenave et al. (2009) evaluaron los cambios en la calidad del agua del río Salado utilizando las respuestas de múltiples biomarcadores (por ejemplo, enzimas antioxidantes de desintoxicación y peroxidación lipídica en hígado, branquias y riñón) en los peces *P. lineatus*.

La calidad ambiental del curso bajo del río Salado disminuyó en la última década, produciendo episodios de muerte masiva de peces en los que se incluyen

principalmente *P. lineatus* (Lajmanovich et al., 2021). Aunque esta especie de pez es una de las principales fuentes de alimento de los habitantes ribereños y es un nivel importante en la red trófica acuática, su salud no se controla (p. ej., bioacumulación potencial, intoxicación) como en otros peces comerciales comunes (p. ej., Ikpesu, 2015; Eissa et al., 2020). Debido a la amplia evidencia de la presencia de pesticidas en los tejidos de los peces comestibles, las agencias reguladoras deben abordar con urgencia los problemas de seguridad alimentaria (Pérez-Parada et al., 2018). Sin embargo, Lenardon y Enrique (1998) en el muestreo estacional de *P. lineatus* en el medio río Paraná y el lago somero Setúbal detectando pesticidas organoclorados (p. ej., heptacloro, clordano, dieldrín y DDT) en su tejido graso. Asimismo, Esperanza et al. (2012) también determinaron pesticidas organoclorados similares (valor máximo; 3,6 µg/kg) en muestras de músculo recolectadas en el río Paraná.

El objetivo de este estudio fue evaluar la presencia de plaguicidas en muestras de sedimentos y tejidos de *P. lineatus* durante un período estival en diferentes sitios del curso bajo de la cuenca del río Salado en Argentina. Esta especie es abundante en el área de estudio, rasgo poblacional que permite la comparación entre diferentes sitios puntuales. El período estudiado coincidió con un extraordinario agotamiento del nivel de este río.

## 2. Materiales y métodos

### 2.1. Sitios de estudio

Se recolectaron muestras de sedimentos en el centro este de la provincia de Santa Fe en cuatro sitios a lo largo del curso bajo del río Salado y un sitio ubicado en el río Santa Fe cerca de su confluencia con el río Salado (Figura 1), durante diciembre de 2021 a febrero de 2022. Los sedimentos superficiales de este río varían entre arena limosa fina y limo arenoso grueso, con un valor medio aproximado de  $4 \Phi$  (Irrondo y Kröhling, 2007). Los primeros cuatro sitios se distribuyen en el río Salado y fueron el Sitio 1 (S1: "Puente cerca de la ciudad de San Justo", 30°44'44.4"S 60°37'19.2"W), Sitio 2 (S2: "Costa ribereña de Villa Georgina" cerca de la ciudad de Esperanza; 31°26'47.1" 60°47'04.5"W), Sitio 3 (S3: "Costa campestre Los Molinos" cerca de la ciudad de Santa Fe; 31°33'00"S 60°45'56.8"W), Sitio 4 (S4: Playa Municipal de la ciudad de Santo Tomé; 31°39'24"S 60°45'19.8"W). El Sitio 5 (S5: río Santa Fe cerca de su confluencia con el río Salado; 31°41'02.5"S 60°44'35.0"W). La distancia lineal entre el primer y último sitio de estudio



**Figura 1.** El muestreo se sitúa en torno al curso bajo de la cuenca del río Salado. Sitios: S1: "Puente cerca de la ciudad de San Justo", S2: "Costa del río Villa Georgina", S3: "Costa del país de Los Molinos", S4: "Playa Municipal de la ciudad de Tomé", y S5: "Río Santa Fe cerca de su confluencia con el río Salado"; con detalle de las costas ribereñas (a) y ubicación de los pescadores artesanales donde se obtenía el pescado fresco en estos sitios (b).

(S1 y S5) estaba cerca de los 100 km. Se recogieron sedimentos enteros (2 kg) según ASTM (2014) en recipientes de plástico. Antes de su uso, los recipientes se lavaron con HCl al 10 % y acetona, se enjuagaron con agua desionizada y se almacenaron a 4 °C en oscuridad. **Es importante señalar que el río Salado experimentó un secado muy importante en la última década (datos disponibles en <http://fich.unl.edu.ar/cim/rios/historico/6>).**

## 2.2. muestras de tejido de pescado

Para el análisis de residuos de pesticidas, un total de  $n_{norte}=16$  pescados frescos *P. lineatus* ( $n_{norte}=13$  mujeres  $n_{norte}=3$  machos; 3-4 para cada zona de sitios de estudio) (longitud media =  $42,5 \pm 3,35$  cm y peso =  $1174 \pm 562$  g) se compraron a pescadores locales ubicados en los mismos cinco sitios de muestreo donde se recolectaron los sedimentos (S1-S5). Es importante señalar que estos peces estaban a la venta para el consumo humano. Los individuos de peces fueron validados taxonómicamente de acuerdo con caracteres morfométricos y morfológicos (Almirón et al., 2015). En condiciones asépticas de laboratorio, un 64 cm de músculo (M), que se obtuvo del lado lateral derecho, y el grupo de vísceras (V; consistía en branquias + hígado) se diseccionaron de cada pez y se almacenaron a -80 °C hasta que se realizaron los análisis de pesticidas. Todas las muestras biológicas se obtuvieron de acuerdo con las guías de referencia para la investigación con animales de laboratorio, silvestres y de granja del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de Argentina (CONICET, 2005).

## 2.3. Determinación de residuos de plaguicidas

Un total de  $n_{norte}=16$  Se analizaron 136 compuestos en sedimentos y tejidos de peces siguiendo los métodos QuEChERS descritos en Fantón et al. (2021). Brevemente, el procedimiento de derivatización se realizó previo al análisis instrumental para glifosato, AMPA y glufosinato (Demonte et al., 2018), mientras que para otros plaguicidas se extrajeron con acetonitrilo, cuyos extractos se limpiaron mediante extracción dispersiva en fase sólida. Para la determinación de residuos de plaguicidas se utilizaron sistemas UPLC-MS/MS (Ultra High Performance Liquid Chromatograph-Triple Quadrupole Mass Spectrometer) y GC-MS/MS (Gas Chromatograph-Triple Quadrupole Mass Spectrometer). Estas metodologías fueron certificadas como recomendadas por la guía de la Comisión Europea sobre reguladores de control de calidad de laboratorio y técnicas de validación de métodos analíticos para análisis de residuos de agroquímicos (SANTA, 2021). Después de la optimización de la metodología, se llevó a cabo la validación completa siguiendo SANTA, 2021. La Sensibilidad/Linealidad se realizó según determinaciones analíticas previas (Fantón et al., 2021). Por efecto matriz, se inyectaron curvas de calibración de cinco niveles en el extracto de matriz para verificar la linealidad y cuantificar las muestras. Para la recuperación, se evaluaron dos niveles de concentración (5 y 50 µg/kg) por quintuplicado para demostrar que el método es adecuado para el análisis cuantitativo. Los resultados se incluyeron en Datos complementarios (Tablas S7 y S8). Para algunos compuestos con niveles más bajos (indicados como nr en las tablas), la respuesta no coincidió con los criterios de SANTE (REC bajo o RSDr alto). Compuestos que no coincidieron con la recomendación de SANTE (REC = 70-120 %, con una repetibilidad asociada  $RSDr \leq 20$  % o REC = 30-140 % con  $RSD \leq 20$  %) tienen valores cercanos a estos. Para estos compuestos, en caso de muestras positivas, se debe mejorar el rendimiento del método.

El límite de detección (LOD) y el límite de cuantificación (LOQ) se determinaron en base a tres y seis veces la SD promedio de las seis réplicas en blanco para cada compuesto/matriz, respectivamente. Luego se determinaron experimentalmente los LOQ analizando muestras en blanco enriquecidas a las siguientes concentraciones: 0.5, 1, 2, 5, 10, 20 y 50 mg kg<sup>-1</sup>. El nivel más bajo para verificar que los iones analíticos cumplen con los ajustes de abundancias relativas para alta veracidad y precisión se estableció como LOQ (datos complementarios. Tablas S9 y S10). Este ensayo se realizó por triplicado porque el alto consumo estándar. Para detalles de la metodología, ver *Material suplementario* (Tablas S1-S11). Los datos entre el LOD y el LOQ inferior se consideraron como LOQ/2 (USEPA, 2022). Así, todos los pesticidas

El análisis químico de los cidas se realizó bajo aprobación del comité institucional Laboratorios Reglamento de Seguridad y Salud Ambiental-Facultad de Ingeniería Química (Resolución 487/01) y Plan de Autoprotección-Facultad de Ingeniería Química (Resolución 189/18).

## 2.4. Análisis de los datos

La concentración de pesticida se expresó en µg/k de sedimento o tejido según el tipo de muestra. Se estimó el promedio y la desviación estándar ( $\pm$ ) del número de pesticidas detectados por sitio. Se estimó la frecuencia de detección (FD) para cada plaguicida (% de sitios donde se detectó del número total de sitios). Se utilizó la prueba de Kolmogorov-Smirnov para verificar la normalidad de las distribuciones de las variables de concentración de plaguicidas. La diferencia entre la concentración de plaguicidas de las muestras de tejido (para peces con una presencia simultánea >85 %) se analizó utilizando Mann-Whitney *u* prueba. Se realizó un diagrama de cajas que muestra el número de plaguicidas por sitio. Los residuos de plaguicidas se clasificaron considerando la concentración media de cada compuesto respecto a la mediana de la concentración media y el LD, siguiendo Ernst et al. (2018): la media de los residuos encontrados por encima de los valores medianos de la concentración media y el DF fueron "dominantes"; aquellos con una concentración media superior a la mediana de la concentración media pero un DF inferior al valor de la mediana fueron "ocasionales", y aquellos con una concentración media baja y un DF bajo como "raros". Las diferencias de concentraciones de pesticidas entre los sitios de muestreo se probaron con una prueba no paramétrica unidireccional (Kruskal-Wallis) y una prueba de comparación múltiple post hoc de Dunn. Todas las pruebas estadísticas fueron analizadas utilizando el software Bio-Estat 5.0 (Ayres et al., 2008). un valor de  $PAG < 0,05$  se consideró significativo.

## 3. Resultados

En todos los sitios estudiados, se detectaron pesticidas en muestras de sedimentos (tabla 1). Principalmente se detectaron residuos de herbicidas en los sitios S3 y S4. Las concentraciones detectadas de glifosato y AMPA (valores más altos en S4), indican una tendencia de gradiente de contaminación norte-sur, que es la dirección del curso de este río. En contraste, el Sitio 5 (río Santa Fe cerca de su confluencia con el río Salado) no presenta rastros de contaminación en sus sedimentos.

Los resultados analíticos de 16 muestras de peces se muestran en *Tabla 2*. **Todos los peces tenían múltiples residuos de plaguicidas (4 herbicidas y un producto de degradación, 3 insecticidas y 1 fungicida) en sus músculos y vísceras. El herbicida glifosato y AMPA fueron frecuentemente (DF 100 %) de-**

**tabla 1**

Resumen de residuos de plaguicidas detectados en muestras de sedimentos (expresados como µg/kg de sedimento) del área de estudio del curso bajo del río Salado y su confluencia con el río Santa Fe (S1-S5). ND (no detectado). LOD y LOQ ver *Material suplementario* (Tablas S4-S5). Datos entre el LOD y el LOQ inferior como LOQ/2. Para cada pesticida, se dan los valores absolutos y medios para cada sitio, la desviación estándar y la frecuencia de detección (% de sitios donde se detectó del número total de sitios) para los sitios muestreados en el río Salado.

Compuestos	Sitios de muestra					Río Salado Inferior sección muestreada (S1-S4)		
	S1	S2	S3	S4	S5	Media $\pm$ DE	%DF	
herbicidas								
metolacloro	<LOQ	12	<LOQ	<LOQ	ND	$6,75 \pm 3,5$	<LOQ	100
prometrina	DAKOTA DEL NORTE	<LOQ			DAKOTA DEL NORTE	$2,5 \pm 2,88$		50
glifosato	DAKOTA DEL NORTE	<LOQ	13	24	DAKOTA DEL NORTE	$10,5 \pm 10,47$		75
AMPA	DAKOTA DEL NORTE	DAKOTA DEL NORTE	<LOQ	20	DAKOTA DEL NORTE	$6,25 \pm 9,46$		50
Fungicida								
azoxistrobina	DAKOTA DEL NORTE	<LOQ	DAKOTA DEL NORTE	DAKOTA DEL NORTE	DAKOTA DEL NORTE	$1,25 \pm 2,5$		25
Total de compuestos detectado por sitio	1	4	4	3	DAKOTA DEL NORTE			

**Tabla 2**

Resumen de residuos de plaguicidas detectados en músculo (M) y vísceras (V) de pescado (*prochilodus lineatus*) (expresado como µg/kg de tejido) de cinco sitios del curso bajo del río Salado y el río Santa Fe cerca de su confluencia con el río Salado (S1-S5). Los valores se dan como media ± desviación estándar (DE) y valor máximo registrado (entre paréntesis) del total de peces muestreados en cada sitio. Los números en negrita indican el valor máximo registrado de cada plaguicida del total de muestras analizadas. ND (no detectado). LOD y LOQ ver *Material suplementario* (Tablas S5-S6). Datos entre el LOD y el LOQ inferior como LOQ/2. Para cada plaguicida, se dan los valores para cada sitio, así como la media ± SD y la frecuencia de detección (DF) (% de sitios donde se detectó del número total de sitios) tanto para el curso bajo del río Salado muestreado (S1-S4, excepto S5) y el total de los sitios muestreados (S1-S5). La clasificación en cuatro clases se hizo siguiendo [Ernst et al. \(2018\)](#) considerando la concentración media de cada plaguicida respecto a la mediana de la concentración media y el LD.

Compuesto	Sitios de muestra					Río Salado Inferior sección muestreada (S1-S4)		Sección total muestreada (S1-S5)		Clasificación
	S1 norte = 3	S2 norte=4	S3 norte=3	S4 norte = 3	S5 norte = 3	Media ± DE	DF (%)	Media ± DE	DF (%)	
<b>Insecticidas</b>										
cipermetrina	METRO	8,25 ± 9,60 (15)	62,75 ± 94,92 (204)	5,33 ± 9,23 (506)	DAKOTA DEL NORTE	DAKOTA DEL NORTE	21,69 ± 55,63	38,46	17,62 ± 50,52	31.25 Ocasional
	V	18 ± 31,17 (54)	182,5 ± 235,74 (506)	66,33 ± 77,82 (152)	DAKOTA DEL NORTE	10 ± 17,32 (30)	73,53 ± 144,45	46,15	61,62 ± 131,87	43.75 Dominante
clorpirifos	METRO	6 ± 6,55 (13)	18,5 ± 24,47 (54)	1,66 ± 2,88 (<LOQ)	DAKOTA DEL NORTE	DAKOTA DEL NORTE	7,46 ± 14,89	46,15	6,06 ± 13,65	37.5 Ocasional
	V	6 ± 10,39 (18)	34,5 ± 33,07 (78)	8,66 ± 7,57 (14)	DAKOTA DEL NORTE	DAKOTA DEL NORTE	14,31 ± 22,65	53,84	11,37 ± 21,033	43.75 Dominante
lambda-cihalotrina	METRO	1,66 ± 2,88 (<LOQ)	16,25 ± 25,94 (<LOQ)	1,66 ± 2,88 (<LOQ)	DAKOTA DEL NORTE	DAKOTA DEL NORTE	5,77 ± 14,98	38,46	4,68 ± 13,60	31.25 Dominante
	V	4 ± 6,92 (12)	31,75 ± 35,22 (73)	9,33 ± 12,09 (23)	DAKOTA DEL NORTE	DAKOTA DEL NORTE	12,84 ± 22,93	46,15	10,43 ± 21,15	43.75 Dominante
<b>herbicidas</b>										
metolacoloro	METRO	DAKOTA DEL NORTE	DAKOTA DEL NORTE	13,33 ± 23,09 (40)	DAKOTA DEL NORTE	DAKOTA DEL NORTE	3.076 ± 11.09	7,69	2,5 ± 10	6.25 Ocasional
	V	DAKOTA DEL NORTE	DAKOTA DEL NORTE	7,33 ± 12,7 (22)	DAKOTA DEL NORTE	DAKOTA DEL NORTE	1.692 ± 6.102	7,69	1,37 ± 5,5	6.25 Ocasional
Prometerina	METRO	DAKOTA DEL NORTE	21 ± 28,35 (60)	5,33 ± 9,24 (506)	DAKOTA DEL NORTE	DAKOTA DEL NORTE	7.692 ± 17.47	23.07	6,25 ± 15,93	18.75 Ocasional
	V	10 ± 17,32 (30)	5 ± 10 (20)	5,33 ± 9,24 (506)	DAKOTA DEL NORTE	DAKOTA DEL NORTE	5.076 ± 10.08	23.07	4,125 ± 9,25	18.75 Raro
glifosato	METRO	6,66 ± 2,88 (10)	5 ± 0 (<LOQ)	5 ± 0 (<LOQ)	91 ± 84 (187)	3,33 ± 2,89 (<LOQ)	25.23 ± 50,83	100	21,12 ± 46,32	93.75 Dominante
V	5 ± 0 (<LOQ)	3,75 ± 2,5 (<LOQ)	3,33 ± 2,89 (<LOQ)	5 ± 0 (<LOQ)	1,66 ± 2,89 (<LOQ)	4,23 ± 1,88	84,61	3,75 ± 2,23	75 Dominante	
AMPA	METRO	723,6 ± 312,67 (1075)	1692,7 ± 1052,3 (3116)	882,33 ± 94,36 (990)	555,6 ± 143,60 (721)	920 ± 534,56 (1537)	1019,7 ± 727,8	100	1001 ± 680,8	100 Dominante
	V	212 ± 79 (303)	1463,2 ± 369 (2019)	662,33 ± 393,2 (1115)	238,66 ± 66,36 (298)	145,33 ± 78,5 (224)	707,07 ± 611,5	100	601,7 ± 592,7	100 Dominante
glufosinato amonio	METRO	DAKOTA DEL NORTE	1,25 ± 2,5 (<LOQ)	1,66 ± 2,89 (<LOQ)	292,6 ± 333,04 (677)	6,66 ± 2,89 (10)	68,31 ± 186,68	38,46	56,75 ± 168,21	50 Dominante
	V	DAKOTA DEL NORTE	DAKOTA DEL NORTE	DAKOTA DEL NORTE	34 ± 29,51 (53)	DAKOTA DEL NORTE	7.846 ± 19.17	15,38	6,375 ± 17,43	12.5 Ocasional
<b>Fungicida</b>										
piraclostrobina	METRO	8,66 ± 15,01 (26)	6,5 ± 13 (26)	32 ± 12,49 (42)	9,33 ± 16,16 (28)	16,66 ± 28,87 (50)	13,53 ± 16,17	46,15	14,125 ± 17,94	43.75 Dominante
	V	DAKOTA DEL NORTE	DAKOTA DEL NORTE	DAKOTA DEL NORTE	DAKOTA DEL NORTE	13,33 ± 23,09 (40)	DAKOTA DEL NORTE	DN	2,5 ± 10	6.25 Ocasional
Rango de totales nº de compuesto en total el cuerpo de pescado	4-6	4-7	4-8	3-4	5					

plaguicidas detectados en ambos tejidos en el total de tramos de río muestreados.

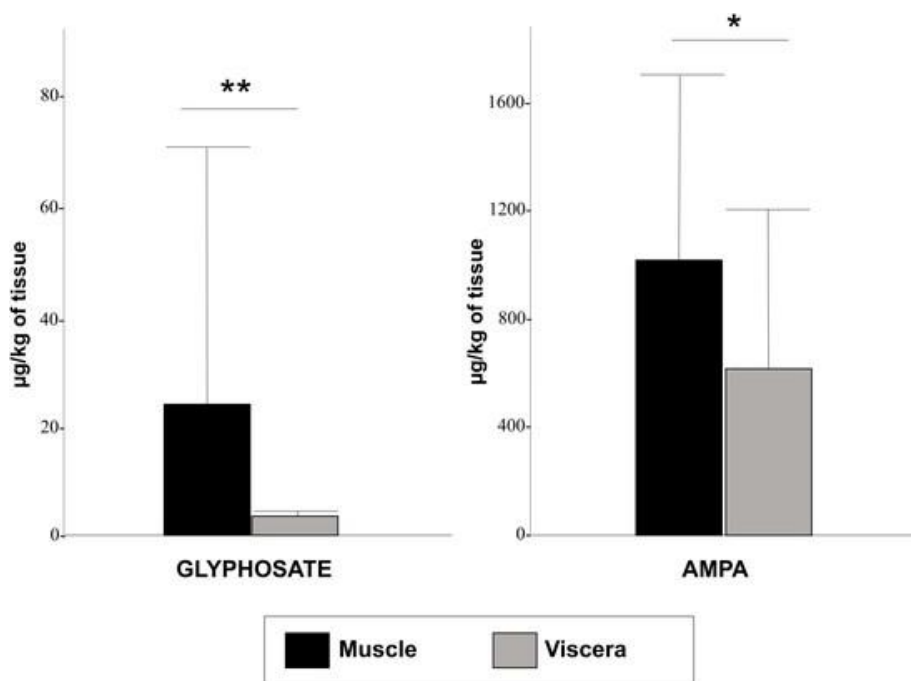
Asimismo, se detectó el fungicida piraclostrobina en el 100 % de las muestras de músculo. Los insecticidas piretroides (cipermetrina y lambda-cihalotrina) se encontraron en el 43,75 % de las muestras de vísceras de peces de todos los sitios estudiados. Los peces presentaron diferentes pesticidas en sus cuerpos que alcanzaron un máximo de ocho y un mínimo de tres pesticidas. De acuerdo con los valores medios y la mediana de concentración y LD, la lambda-cihalotrina y el glifosato (y AMPA) fueron dominantes en ambos tipos de tejidos. En músculo, el glufosinato de amonio y la piraclostrobina también fueron dominantes mientras que el resto de residuos detectados fueron ocasionales. En vísceras, los insecticidas cipermetrina y clorpirifos también fueron dominantes, la prometerina rara y el resto ocasional.

La diferencia en la concentración de glifosato y AMPA (solo dos representados simultáneamente en ambos tejidos en >85 % de los peces

muestras) fue estadísticamente significativa ( $p < 0,05$ ) y mostró una tendencia al aumento en el tejido muscular (Figura 2).

La lista de plaguicidas detectados en músculo y vísceras de *P. lineatus* se mostraron muestras en Fig. 3. La comparación de cada residuo en músculo de peces entre los sitios de estudio mostró significativa en S4, que presenta las mayores concentraciones de glifosato y glufosinato-amonio ( $KW = 11.879$  y  $KW = 13.013$ , respectivamente,  $PAG < 0,05$ ). La comparación de residuos en vísceras de peces mostró diferencias significativas en S2 con respecto a la concentración de AMPA, la cual fue mayor que en el resto de sitios ( $KW = 12.86$   $P < 0.05$ ). Para el resto de residuos de plaguicidas, no se encontraron diferencias significativas ni en músculo ni en vísceras entre las concentraciones detectadas entre sitios.





**Figura 2.** Comparación de diferencias significativas (Mann-Whitney U prueba; \* $P < 0,05$ , \*\* $P < 0,05$ ) de concentraciones de glifosato y AMPA encontradas en músculos y vísceras en *Prochilodus lineatus* muestras del curso bajo del río Salado y río Santa Fe cerca de su confluencia con el río Salado (>85 % por ciento del total de peces muestreados). Los gráficos de barras mostraron la media  $\pm$  DE.

#### 4. Discusión

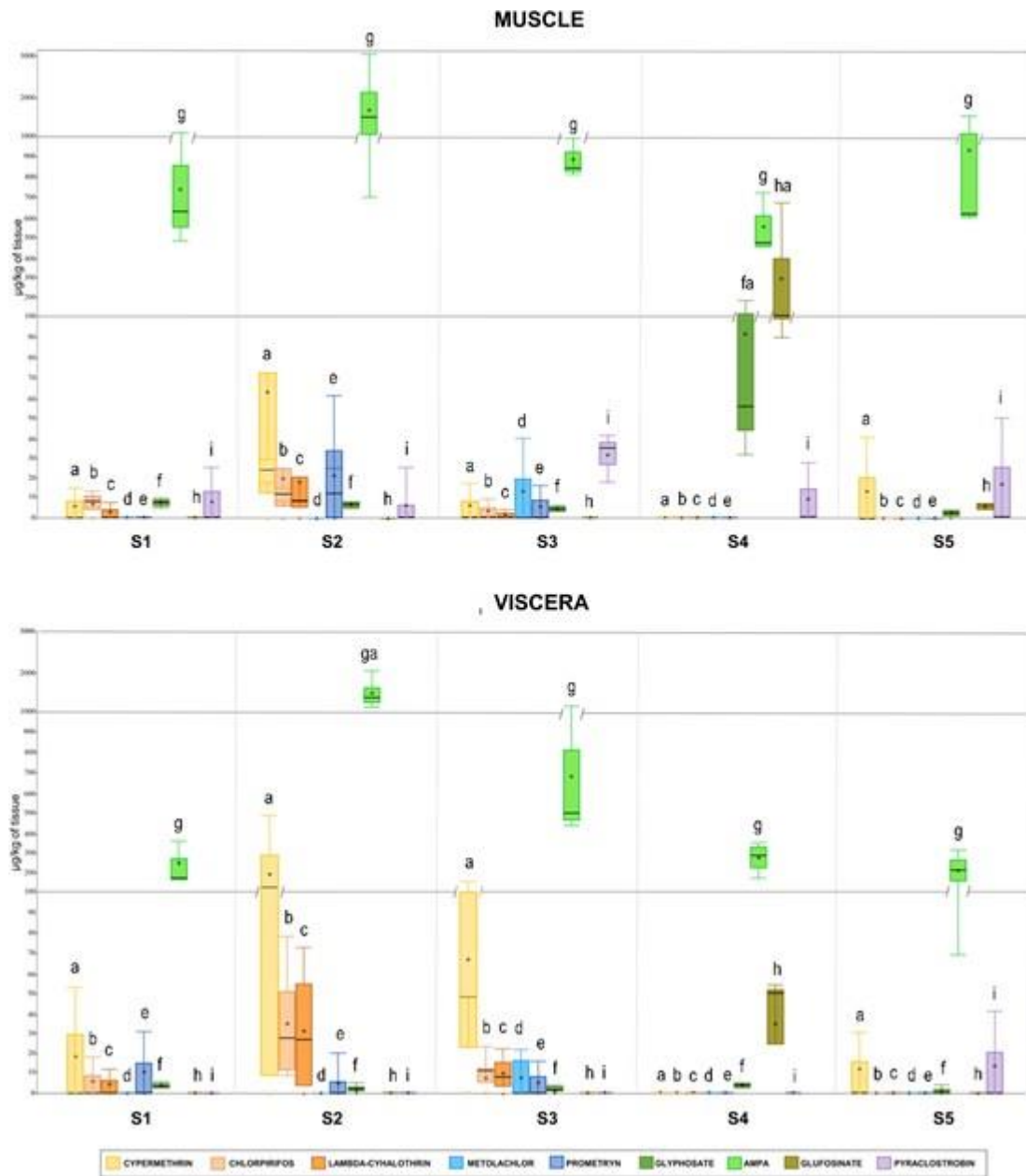
El muestreo de campo de *P. lineatus* estudiados (13 machos y 3 hembras) reforzó la tendencia general de la población sexual que incluye una gran proporción de hembras según lo observado por Plaza (2021) de la cuenca del río Paraná. De manera similar, los tamaños promedio (media de 42,5 cm) obtenidos aquí indican que los individuos muestreados tenían una talla a la edad de 4 años (Morgan et al., 2007) que está de acuerdo con estudios previos en la planicie de inundación del Paraná para *P. lineatus* poblaciones y una progresión modal de los tamaños (de Santana y Minte-Vera, 2017).

Recientemente, Lajmanovich et al. (2021) registraron 2,4-D (20 µg/kg) y clorpirifos (30-80 µg/kg) en vísceras de *P. lineatus* durante un evento de mortalidad masiva de peces en el río Salado. Otros autores, detectaron varios plaguicidas en una especie cogenérica, *P. costatus*, que contenía 17 residuos de pesticidas diferentes en el músculo, estómago y vísceras de Brasil (río São Francisco) (Oliveira et al., 2015). Los insecticidas eran organofosforados (es decir, clorpirifos, diazinón, diclorvos), fungicidas (es decir, carbendazim, benalaxil, piraclostrobina) y solo dos herbicidas (piridato y flusilop p-butilo). En este estudio, los pesticidas fueron más altos que el LOD pero más bajos que el LOQ. Además, en *P. lineatus* del río Río Negro (Uruguay), que se encuentra próximo a agroecosistemas con cultivos intensivos de soja transgénica, así como de producción de maíz, trigo y sorgo, concentraciones de residuos de múltiples plaguicidas (insecticidas, herbicidas y fungicidas) con un promedio de 10 µg/kg con se encontró un valor máximo de 194 µg/kg para clorpirifos (Ernst et al., 2018). Asimismo, en nuestro estudio se encontraron en músculo y vísceras un total de 9 plaguicidas, principalmente herbicidas (organofosforados, cloroacetamidas y triazinas), insecticidas (piretroides y organofosforados) y un fungicida (estrobilurinas). En el presente estudio, la concentración media de clorpirifos en *P. lineatus* músculo en la sección muestreada del río Salado Inferior fue de 14.31 µg/kg, mientras que para cipermetrina fue de 73.53 µg/kg y para AMPA de 1019.7 µg/kg. Los plaguicidas dominantes están representados por un grupo con FD alta y concentración media que representan los principales usos agrícolas para el control de malezas en la región estudiada fundamentalmente herbicidas (p. ej., glifosato más AMPA y glufosinato de amonio), así como insecticidas (p. ej., cipermetrina) y fungicidas (piraclostrobina). De la misma manera, ocasionales y raras

sustancias (otros herbicidas) son poco frecuentes. Este es el primer estudio que alerta sobre la presión combinada de la presencia de pesticidas aprobados para agricultura en *P. lineatus* lo que indica una exposición regular a múltiples sustancias en concentraciones con valores medios altos y rangos superiores extremos. De acuerdo con Ernst et al. (2018) especies de peces migratorios (p. ej., *P. lineatus*) acumulan plaguicidas en diferentes exposiciones espacio-temporales a lo largo de su vida.

Inesperadamente, los resultados de nuestro estudio determinaron concentraciones máximas muy altas de herbicidas polares, principalmente glifosato y sus productos de degradación (AMPA), y glufosinato de amonio en tejido muscular de peces que los registrados para peces de agua dulce en otros estudios a nivel mundial. La propiedad polar y la alta solubilidad en agua del glifosato, AMPA y glufosinato hacen que la determinación sea problemática, principalmente a niveles de residuos (Chamkasem et al., 2015). Además, en nuestro estudio se encontraron altas concentraciones de cipermetrina (506 µg/kg), clorpirifos (78 µg/kg) y lambdacialotrina (73 µg/kg) en las vísceras. Estos resultados indican que los peces bioacumulan múltiples residuos de plaguicidas en sus tejidos y en todo el cuerpo, lo que disminuye la salud y la supervivencia de los peces cuando los individuos están expuestos de forma crónica a la contaminación del agua del río (Bacchetta et al., 2014). Ya que *P. lineatus* es consumido por otros vertebrados acuáticos y humanos (Thanomsit et al., 2020), es necesario estudiar adecuadamente la biomagnificación y la bioacumulación potenciales mediante el control simultáneo de los residuos de plaguicidas en el agua, los sedimentos, los peces y otros organismos acuáticos de la cadena alimentaria. El consumo crónico de dosis bajas de glifosato a través de los residuos en los alimentos y el agua puede conducir a la metabolización del glifosato con consecuencias nocivas para la salud humana (Swanson et al., 2016).

El uso masivo de agroquímicos en Argentina determinó en 2017 un consumo de 196.008,03 toneladas de plaguicidas, de las cuales el 93,7 % fue glifosato; Gonzalo Mayoral et al., 2021. Este alto porcentaje se reflejó en glifosato y AMPA, la detección frecuente en ríos y humedales sumergidos o en las tierras agrícolas más cercanas y la detección potencial en organismos acuáticos como peces (p. Ronco et al., 2016; Castro Berman et al., 2018; Pérez et al., 2021; Fantón et al., 2021; Mac Loughlin et al., 2022). En nuestro estudio, los tejidos de peces de todos los sitios estudiados presentan glifosato y AMPA que tenían concentraciones mayores de 187 µg/kg y 3116 µg/kg, respectivamente, que las mencionadas anteriormente. Además, no hay datos suficientes sobre la afinidad del glifosato y AMPA y



**Fig. 3.** Lista de plaguicidas detectados en músculo y vísceras de *deprochilodus lineatus* muestreado del curso bajo del río Salado (Sitios S1-S4) y del río Santa Fe cerca de su confluencia con el río Salado (Sitio 5, S5). Las diferencias significativas en la concentración de cada plaguicida entre los sitios muestreados se indican con diferentes combinaciones de letras (prueba de Kruskal-Wallis seguida de la prueba de Dunn,  $PAG < 0,05$ ).

tejidos animales Sin embargo, en nuestro estudio se determinó una mayor concentración en músculo para ambos compuestos (Gotti et al., 2022; Osesúa y Omoniyi, 2022).

A diferencia de Kruger et al. (2014) no se determinaron diferencias de concentración de estos compuestos en órganos de vacas que incluyeron hígado, músculo, bazo y riñón. De la misma manera, no deja de ser muy interesante que estos compuestos caracterizados por su alta polaridad, aparezcan de forma impredecible en los tejidos animales, aspecto que aún no ha sido completamente dilucidado (Bittermann et al., 2018).

Aunque el glifosato es el herbicida más utilizado en el mundo, no hay muchos datos disponibles sobre sus residuos de presencia en tejidos de peces silvestres. Por ejemplo, Abrantes et al. (2010) determinaron concentraciones bajas (<0,03 µg/kg) en tejidos de peces de un lago rodeado de tierras agrícolas en Portugal. Además, en los ríos de África, Ogbeid et al. (2015) y Aikpo et al. (2017) concentraciones detectadas (0,86 µg/kg y 0,191 µg/kg, respectivamente). Según nuestros datos, la contaminación

de *P. lineatus* por glifosato y AMPA se generaliza en el bajo Salado. Aunque los niveles de ambos residuos obtenidos en las muestras de sedimentos no mostraron concentraciones muy altas en el curso bajo del río Salado. De manera similar, en muestras de agua recolectadas de 23 sitios específicos de otros ríos locales, los ríos Paraná y Paraguay, así como sus afluentes, se encontraron niveles detectables de glifosato (0.60 µg/L) en el 15 % de los sitios, mientras que niveles no detectables de AMPA Fue reportado (Ronco et al., 2016). En cambio, en los agroecosistemas argentinos, Sasal et al. (2017) reportaron que el glifosato en muestras de agua entre 0.1 µg/L (4.7 % por encima de 240 µg/L) y 105 mg/L, según los períodos de muestreo.

Es importante señalar que se sabe que el glifosato es una molécula polar altamente soluble en agua (11,6 g/L, 25 °C), una vida media de 7 a 142 días que depende de la matriz rodeada y un ácido poliprótico con  $pK_a$ , cuyos valores oscilan entre <2 y 5,6 (Annett et al., 2014). Estas tres características aumentan su toxicidad en medios acuáticos y facilitan su

hacerse cargo del tiempo a través de biomembranas (Bonansea et al., 2017, Ehrl et al., 2018), una posible explicación de por qué los peces tenían altas concentraciones. En este sentido, las altas concentraciones de pesticidas encontradas en nuestras muestras podrían sugerir un riesgo de bioacumulación. En general, los plaguicidas con  $\log Kow > 3$  y semivida en el suelo  $> 30$  días es probable que se bioacumulen en la biota acuática (Andreu y Picó, 2012). Además, el glifosato se aplica mezclado con varios tensioactivos (es decir, polioxietileneamina-POEA y alquilpolisulfato de amina). Giesy et al. (2000) informó que el glifosato a base de herbicida Roundup® puede entrar en las biomembranas, específicamente en las células branquiales de los peces y otros organismos acuáticos, debido a la facilitación del surfactante POEA. Además, el uso excesivo y continuo no permite su degradación natural, afectando los niveles tróficos inferiores de las cadenas alimentarias acuáticas (Alvarado-Suárez et al., 2022), como nuestro pez detritívoro estudiado (Saigó et al., 2015).

El segundo herbicida más detectado en los dos ríos muestreados en músculo de pescado (50 % de las muestras) fue el glufosinato de amonio con concentraciones altas (677  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ). En los últimos años, este agroquímico es uno de los herbicidas más utilizados en cultivos transgénicos en muchos países del mundo (Geng et al., 2021) incluyendo Argentina (Lajmanovich et al., 2022). Dado que el glufosinato de amonio es absorbido por la materia orgánica y la arcilla del suelo, y es transportado a las aguas subterráneas y superficiales por la escorrentía durante las lluvias, representa un alto riesgo para los ambientes acuáticos y antrópicos (Lin et al., 2012). Estudios recientes mostraron que la bioconcentración de glufosinato de amonio es claramente preferida, especialmente a bajas concentraciones (Wang et al., 2022). Por el contrario, no se encontraron referencias a residuos de glufosinato de amonio en organismos acuáticos. Sin embargo, en el agua de los ríos del noreste de Italia, las concentraciones promedio (0,10  $\mu\text{g}/\text{L}$ ) de glufosinato de amonio en el límite europeo es el nivel superior tolerable para pesticidas (Masiol et al., 2018). Además, se detectaron concentraciones significativas de glufosinato de amonio en más del 60 % de los tanques de reservorio de agua potable abiertos directamente expuestos al ambiente de la granja en Argentina (Demonte et al., 2018). Asimismo, Thompson et al. (2019) detectó contaminación por glufosinato de amonio en el 65 % de muestras de miel hasta una concentración máxima de 33,0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  del oeste de Canadá. Al igual que el herbicida glifosato y AMPA, nuestros datos son los primeros registros de residuos de glufosinato de amonio para peces en América del Sur.

Además, se detectó el fungicida piraclostrobina (valor máximo de 50  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) en *P. lineatus* músculo de todos los sitios estudiados. Esta estrobilurina es ampliamente utilizada para producir efectos sobre la salud en los cultivos de soja transgénica para aumentar su cosecha y productividad (Mahoney et al., 2015). Es importante señalar que este fungicida lipofílico es altamente tóxico para los organismos acuáticos, especialmente para los peces (Li et al., 2020, 2021). Cabe señalar que el uso extensivo e irrazonable de este fungicida ha provocado que un exceso fluya al medio acuático a través del riego agrícola y escorrentía superficial, provocando su bioacumulación en los ecosistemas acuáticos (Li et al., 2017). También se detectó piraclostrobina, con altas tasas de ocurrencia (51 %), en tejido muscular de *P. lineatus* de un agroecosistema sudamericano similar (principalmente soja transgénica) de Uruguay (Ernst et al., 2018). Otro compuesto muy tóxico para los peces (enumerado en el Anexo I de las normas de calidad ambiental para sustancias prioritarias y otros contaminantes en la Unión Directiva, 2013) que se encuentra en el músculo de *P. lineatus* es la cipermetrina, con un valor máximo de 204  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Otros autores encontraron residuos de cipermetrina en músculo de pescado solo a 0,114  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (Topal y Onac, 2020).

La contaminación por pesticidas del río Salado representa una amenaza dañina para la viabilidad de la población de peces y otros organismos acuáticos y representa un gran riesgo para los consumidores humanos ya que el consumo de pescado se considera una de las principales fuentes de exposición a pesticidas (p. Colmillo et al., 2015; Akoto et al., 2016; Eissa et al., 2020; Rahman et al., 2021). Falta normativa que establezca tolerancias para el pescado como los Límites Máximos de Residuos u otras tolerancias, muy utilizadas para la aplicación y evaluación del riesgo dietético (Pérez-Parada et al., 2018). La mayoría de los límites máximos de residuos (LMR) establecidos para tejidos de especies animales oscilaron entre 10 y 100  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (SENASA, 2011; FAO-OMS, 2022;

Unión Europea, 2022) para los pesticidas encontrados en nuestro estudio, cuyo rango superó ampliamente a nuestros hallazgos. Observación directa de los parámetros toxicológicos: IDA, Ingesta Diaria Admisible ( $\text{mg kg}^{-1}$  peso corporal ( $\text{pc}$ )  $\text{día}^{-1}$ ) y ARfD, dosis de referencia aguda ( $\text{mg kg}^{-1}\text{bw}$ ), puede explicar potencialmente la importancia de nuestros hallazgos de pesticidas en el tejido de los peces (ver Material complementario, Tabla S7). En nuestro caso, el glifosato con una concentración máxima en músculo de 187  $\mu\text{g}/\text{kg}$  y su principal metabolito AMPA, con porcentajes iguales o  $> 50$  % de detección en muestras de músculo, encontrado en todas las muestras de pescado con un nivel máximo de 3116  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , podría ser significativo para evaluar la exposición al riesgo crónico ( $\text{IDA} = 500 \mu\text{g}/\text{kg bw día}$ ). Se pueden predecir mayores riesgos potenciales considerando los valores de ARfD para este herbicida (500  $\mu\text{g}/\text{kg bw}$ ) para exposición aguda, cuyas altas concentraciones máximas indican potencialmente un riesgo potencial grave, principalmente para los rangos de edad más bajos de la población (es decir, niños). Aunque la frecuencia y cantidad de consumo de pescado de agua dulce es baja en Argentina (ENNY, 2012), muchas áreas regionales relacionadas con los ríos, afluentes y arroyos dependen en gran medida de las actividades pesqueras locales, principalmente en el medio oriente y medio norte donde convergen los ríos más importantes de este país (Ríos Paraná-Paraguay, Pilcomayo, Uruguay y Salado). Igual consideración se puede hacer con los hallazgos de concentraciones de glufosinato-amonio, con un valor máximo de 677  $\mu\text{g}/\text{kg}$  en tejido muscular. Este compuesto presenta valores superiores de los parámetros toxicológicos mencionados ( $\text{IDA} = 0,021 \mu\text{g}/\text{kg}$  por día y  $\text{ARfD} = 0,021 \mu\text{g}/\text{kg}$ ). En este caso, es importante considerar la suposición de la existencia incluso de riesgos elevados en caso de exposición aguda.

Otros hallazgos de pesticidas también son significativos debido a que la mayoría de ellos son pesticidas altamente peligrosos con parámetros toxicológicos extremadamente bajos (Material complementario; Tabla S7), por ejemplo, para cipermetrina (máximo 204  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ), clorpirifos (máximo 54  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) y lambdacihalotrina (55  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ). Asimismo, la presencia de piraclostrobina (50  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ), metolacoloro (50  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) y piraclostrobina (50  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ), junto con las anteriormente mencionadas, configuran un escenario altamente complejo en cuanto a la existencia multicomponente de plaguicidas de alta toxicidad, en esta especie de pez de agua dulce.

## 5. Conclusiones

Las concentraciones de herbicidas polares detectadas en *P. lineatus* músculo son los más altos registrados en el mundo. Nuestros resultados demuestran que las poblaciones de *P. lineatus*, en una cuenca fluvial rodeada de cultivos genéticamente modificados, han incorporado múltiples residuos de plaguicidas en sus tejidos. Este grado de contaminación provoca un aumento significativo de los efectos nocivos para la salud de los peces por la presencia simultánea de plaguicidas en dosis subletales y, además, puede suponer un grave riesgo para toda la fauna acuática y la salud humana. En conclusión, el deterioro de la calidad ambiental observado en la cuenca del río Salado amenaza a los organismos acuáticos, al medio ambiente, a los servicios socioculturales ya la población humana. Como primera medida de mitigación, existe una necesidad urgente de aumentar la distancia de los cultivos modificados genéticamente dependientes de plaguicidas de los ecosistemas acuáticos o la aplicación de la agroecología libre de plaguicidas, así como mejorar la evaluación del riesgo ambiental, en particular de los organismos acuáticos.

## Declaración de contribución de autoría CRediT

Rafael C. Lajmanovich: concepción, diseño, ejecución (muestreo), interpretación y redacción.

María R. Repeti: ejecución (medida), interpretación y escritura Eng.

Ana Paula Cuzziol Boccioni: ejecución (muestreo), interpretación y escritura.

Melina P. Michlig: ejecución (medición) y supervisión. Luisina Demonte: ejecución (medición) y supervisión. Andrés M.

Attademo: ejecución (muestreo) e interpretación.

Paola M. Peltzer: ejecución (muestreo), redacción, revisión y edición.

#### Referencias no citadas

#### Declaración de competencia de intereses

Los autores declaran que no tienen intereses financieros en competencia ni relaciones personales conocidas que pudieran haber influido en el trabajo informado en este documento.

#### Disponibilidad de datos

Los datos estarán disponibles a petición.

#### Agradecimientos

Agradecemos especialmente a los pescadores locales que nos han facilitado las muestras de pescado ya la gente de "La Tablada", "Costa Azul" y "Villa Georgina" que nos permitieron obtener muestras. Al Dr. Martín Vázquez del INALI por sus recomendaciones sobre las especies estudiadas. Agradecemos también a las ONG y personas motivadas por mejorar la muy angustiosa situación socioambiental regional que nos ayudaron durante los estudios, "Capibara" y "Paren de Fumigarnos", en especial Ricardo Serruya, Luis Martínez, Carlos Manessi, Matías Matchey y Patricio Acuña. Agradecemos mucho al Prof. Horacio Beldoménico por su lectura crítica, sugerencias y aportes a este manuscrito. Finalmente, agradecemos a los revisores por sus comentarios constructivos y sugerencias para mejorar este trabajo.

Este estudio fue apoyado parcialmente por becas de investigación de la Agencia Nacional de Promoción de la Investigación, el Desarrollo Tecnológico y la Innovación (PICT 2020-02201 y 2017-1069).

#### Apéndice A. Datos complementarios

Los datos complementarios a este artículo se pueden encontrar en línea en <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.162019>.

#### Referencias

- Abrantes, N., Pereira, R., Gonçalves, F., 2010. Ocurrencia de plaguicidas en agua, sedimentos y tejidos de peces en un lago rodeado de tierras agrícolas: sobre riesgos para los humanos y los receptores ecológicos. *Contaminación del suelo del aire del agua*. 212, 77-88. <https://doi.org/10.1007/s11270-010-0323-2>.
- Aikpo, FH, Agbandji, L., Ahouanse, MDS, Koumoulo, L., Houssou, SC, Edoh, AP, 2017. Evaluación de residuos de pesticidas en peces (*Tilapia guineensis*) en el río Couffo en Djidja (Benin). *IJEAB* 2 (3), 238803.
- Akan, JC, Sodipo, OA, Mohammed, Z., Abdulrahman, F., 2014. Determinación de Residuos de plaguicidas organoclorados, organofosforados y piretroides en muestras de agua y sedimentos mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) con detector UV/visible. *J.Anal. Bioanal. tecnología* 5, 226. <https://doi.org/10.4172/2155-9872.1000217>.
- Akoto, O., Azuure, A., Adotey, K., 2016. Residuos de plaguicidas en agua, sedimentos y peces del reservorio de tono y sus implicaciones de riesgo para la salud. *Springer plus* 5 (1), 1849. <https://doi.org/10.1186/s40064-016-3544-z>.
- Almirón, A., Casciotta, J., Ciotek, L., Giorgis, P., 2015. Guía de los peces del parque nacional Pre-Delta, 2ª edición. Administración de Parques Nacionales, Ciudad Autónoma de Buenos Aires.
- Alvarado-Suárez, GB, Silva-Briano, M., Arzate-Cárdenas, MA, Carbajal-Hernández, AL, Yáñez-Rivera, B., Rico-Martínez, R., 2022. El comportamiento alimentario de las primeras etapas de vida del pez cebra *Danio rerio* se ve alterado por la exposición al glifosato. *Reinar. ciencia contaminar Res.* 2022. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-21790-x>.
- Andreu, V., Picó, Y., 2012. Determinación de plaguicidas actualmente utilizados en biota. *Análisis y Química bioanalítica* 404, 2659-2681.
- Annett, R., Habibi, HR, Hontela, A., 2014. Impacto del glifosato y los productos basados en glifosato herbicidas en el ambiente de agua dulce. *Aplicación J. Toxicol.* 34, 458-479. <https://doi.org/10.1002/jat.2997>.
- ASTM, 2014. ASTM E1391-03, Guía estándar para recolección, almacenamiento, caracterización, y Manipulación de Sedimentos para Pruebas Toxicológicas y para Selección de Muestreadores Utilizados para Colectar Invertebrados Bentónicos. ASTM International, West Conshohocken.
- Ayarragaray, M., Regalado, L., Reno, U., Gutiérrez, MF, Marino, D., Gagneten, AM, 2014. Monitoreo de glifosato y ácido aminometilfosfónico (AMPA) en ambientes acuáticos cercanos a la ciudad de San Justo (Provincia de Santa Fe, Argentina). *V Congreso SETAC, Neuquén, Argentina*.
- Ayres, Jr, M., Ayres, Jr, D., Santos, Jr, A., 2008. *BioEstat, Versão5.0. Sociedad Civil Mamirauá. MCT-CNPq, Brasil*.
- Bacchetta, C., Rossi, A., Ale, A., Campana, M., Parma, MJ, Cazenave, J., 2014. Combinados Efectos toxicológicos de los pesticidas: un enfoque de biomarcadores múltiples para peces. *Ecol. índico* 36, 532-538. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2013.09.016>.
- Baigún, C., Minotti, P., Oldani, N., 2013. Valoración del sábalo (*Prochilodus lineatus*) pesqueras en la cuenca baja del río Paraná (Argentina) a partir de indicadores hidrológicos, biológicos y pesqueros. *Neotrop. Ictiol.* 11, 199-210. <https://doi.org/10.1590/S1679-62252013000100023>.
- Bittermann, K., Linden, L., Goss, KU, 2018. Herramientas de detección para la bioconcentración potencial de iones orgánicos monovalentes en peces. *Reinar. ciencia Proceso. Impactos* 20 (5), 845-853. <https://doi.org/10.1039/c8em00084k>.
- Bonansea, RI, Filippi, I., Wunderlin, DA, Marino, DJG, Amé, MV, 2017. El destino de glifosato y AMPA en una cuenca endorreica de agua dulce: una evaluación de riesgos ecotoxicológicos. *Tóxicos* 21 (1), 3. <https://doi.org/10.3390/toxics6010003>.
- Bonetto, AA, Pignalber, C., Cordivola de Yuan, E., Oliveros, O., 1971. *Información complementario sobre migraciones de peces en la cuenca del plata. Física* 30, 505-520.
- Bonetto, AA, Canon Veron, M., Roldan, D., 1981. Nuevos aportes al conocimiento de las migraciones de peces en el Río Paraná. *Ecosur* 8, 29-40.
- Brodeur, JC, Sánchez, M., Castro, L., Rojas, DE, Cristos, D., Damonte, MJ, Poliserpi, MB, D'Andrea, MF, Andriulo, AE, 2017. Acumulación de pesticidas de uso actual, inhibición de la colinesterasa y reducción de la condición corporal en juveniles de pez vivíparo de un solo lado (*Jenynsia multidentata*) de la región agrícola pampeana de Argentina. *Quimiosfera* 185, 36-46. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.06.129>.
- Brodeur, JC, Poletta, GL, Simoniello, MF, Carriquiriborde, P., Cristos, DS, Pautaso, N., Paravani, E., Poliserpi, MB, D'Andrea, MF, González, PV, Aca, VL, Curto, AE, 2021. El problema de implementar piscifactorías en regiones agrícolas: una prueba en un estanque pampeano destaca los riesgos potenciales para la salud humana y de los peces. *Quimiosfera* 262, 128408. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128408>.
- Castro Berman, M., Marino, DJG, Quiroga, MV, Zagarese, H., 2018. Ocurrencia y Niveles de glifosato y AMPA en lagos someros de las regiones pampeana y patagónica de Argentina. *Chemosphere* 200, 513-522. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.02.103>.
- Cazenave, J., Bacchetta, C., Parma, MJ, Scarabotti, PA, Wunderlin, DA, 2009. Múltiples Las respuestas de biomarcadores en *Prochilodus lineatus* permitieron evaluar cambios en la calidad del agua de la cuenca del río Salado (Santa Fe, Argentina). *Reinar. contaminar* 157 (11), 3025-3033. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.05.055>.
- Ceddia, MG, 2019. El impacto de la desigualdad de ingresos, tierras y riqueza en la agricultura expansión en América Latina. *proc. nacional Academia ciencia EE. UU.* 116 (7), 2527-2532. <https://doi.org/10.1073/pnas.1814894116>.
- Chamkasem, N., Morris, C., Harmon, T., 2015. Determinación directa de glifosato, glufosinato y AMPA en leche por cromatografía líquida/espectrometría de masas en tándem. *Reg. J. ciencia* 3, 20-26. <https://doi.org/10.21423/jrs-v03n02p020>.
- Climent, MJ, Sánchez-Martín, MJ, Rodríguez-Cruz, MS, Pedreros, P., Urrutia, R., Herrero-Hernández, E., 2018. Determinación de plaguicidas en aguas superficiales de ríos de Chile Central mediante el método multiresiduo SPE-GC-MS. *J.Chil. química Soc.* 63 (2), 4023-4031. <https://doi.org/10.4067/s0717-97072018000204023>.
- CONICET, 2005. Marco ético de referencia para la investigación biomédica: principios éticos para la investigación con animales de laboratorio, de granja y salvajes. *En: Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de Argentina. Anexo II, Res. #1047*.
- Coscolla, G., López, A., Yahyaoui, A., Colin, P., Robin, C., Poinsignon, Q., Yusa, V., 2017. Exposición humana y evaluación del riesgo de pesticidas en el aire en una comunidad rural francesa. *ciencia Entorno Total.* 584, 856-868. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.132>.
- Cuzziol Boccioni, AP, Lener, G., Peluso, J., Peltzer, PM, Attademo, AM, Aronzon, C., Simoniello, MF, Demonte, L., Repetti, MR, Lajmanovich, RC, 2022. Evaluación comparativa de la toxicidad crónica individual y mixta del glifosato y el glufosinato de amonio en renacuajos de anfibios: un enfoque multibiomarcador. *Quimiosfera* 26, 136554. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136554>.
- Demonte, LD, Michlig, N., Gaggiotti, M., Adam, CG, Beldoménico, HR, Repetti, MR, 2018. Determinación de glifosato, AMPA y glufosinato en agua de granjas lecheras de Argentina utilizando un método simplificado UHPLC-MS/MS. *ciencia Entorno Total.* 645, 34-43. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.340>.
- Directiva, Unión, 2013. Relativa a sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas. *europoe Unión, Bruselas, Bélgica*.
- Ehrl, BN, Mogusu, EO, Kim, K., Hofstetter, H., Pedersen, JA, Elsner, M., 2018. Alta Las tasas de permeación en los sistemas de liposomas explican la rápida biodegradación del glifosato asociada con un fuerte fraccionamiento de isótopos. *Reinar. ciencia tecnología* 52 (13), 7259-7268.
- Eissa, F., Ghanem, K., Al-Sisi, M., 2020. Ocurrencia y riesgos para la salud humana de los plaguicidas y antibióticos en la tilapia del Nilo a lo largo de la rama del Nilo Rosetta, Egipto. *Toxicol. Rep.* 7, 1640-1646. <https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2020.03.004>.
- ENNYs, 2012. Documento de Resultados de la Encuesta Nacional de Salud y Nutrición. *Ministerio de Salud de la Nación Argentina, Buenos Aires, Argentina*.
- Ernst, F., Alonso, B., Colazzo, M., Pareja, L., Cesio, V., Pereira, A., Márquez, A., Errico, E., Segura, AM, Heinzen, H., Pérez-Parada, A., 2018. Ocurrencia de residuos de plaguicidas en peces de agroecosistemas de secano sudamericanos. *ciencia Entorno Total.* 631-632, 169-179. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.32>.
- Unión Europea, 2022. Base de datos de plaguicidas de la UE. [https://food.ec.europa.eu/plants/pesticides/eu-pesticides-database\\_es](https://food.ec.europa.eu/plants/pesticides/eu-pesticides-database_es).
- Fang, Y., Nie, Z., Yang, Y., Die, Q., Liu, F., He, J., Huang, Q., 2015. Riesgo para la salud humana evaluación de residuos de pesticidas en verduras y pescado vendidos en el mercado en una metrópolis del norte de China. *Reinar. ciencia contaminar Res.* 22 (8), 6135-6143. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3822-7>.
- Fantón, N., Cazenave, J., Michlig, MP, Repetti, MR, Rossi, A., 2021. Biomarcadores de exposición y efecto en el bagre acorazado *Hoplosternum littorale* durante una prueba de arroz





- muestras recolectadas del río Nilo en El Cairo, Egipto. *Reinar. Medicina forense* 19 (4), 228-238. <https://doi.org/10.1080/15275922.2018.1519735>.
- Sharma, A., Kumar, V., Shahzad, B., Tanveer, M., 2019. Uso mundial de pesticidas y su impacto en el ecosistema. *SN Apl. ciencia* 1, 1446. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1485-1>.
- Speranza, ED, Colombo, JC, 2009. Composición bioquímica de un dominante pez detritívoro *Prochilodus lineatus* a lo largo de gradientes de contaminación en la cuenca Paraná-Río de la Plata. *J. Pescado Biol.* 74 (6), 1226-1244. <https://doi.org/10.1111/j.1095-8649.2009.02191.x>.
- Speranza, ED, Cappelletti, N., Migoya, MC, Tatone, LM, Colombo, JC, 2012. Comportamiento migratorio de un pez detritívoro dominante *Prochilodus lineatus* evaluado por datos bioquímicos y contaminantes multivariados. *J. Pescado Biol.* 81 (2), 848-865. <https://doi.org/10.1111/j.1095-8649.2012.03358.x>.
- Stehle, S., Schulz, R., 2015. Los insecticidas agrícolas amenazan las aguas superficiales a nivel mundial. *escala. PNAS* 112, 5750-5755. <https://doi.org/10.1073/pnas.1500232112>.
- Sverlij, SB, Espinach Ros, A., Orti, G., 1993. Sinopsis de los datos biológicos y pesqueros del Sábalo *Prochilodus lineatus* (Valenciennes, 1847). En: Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación - Sinopsis de pesca de la FAO, 38.
- Swanson, NL, Leu, A., Abrahamson, J., Wallet, B., 2014. Cultivos modificados genéticamente, glifosato y el deterioro de la salud en los Estados Unidos de América. *Revista de Sistemas Orgánicos* 9 (2), 6-37.
- Thanomsit, C., Saowakoon, S., Wattanakornsiri, A., Nanuam, J., Prasatkaew, W., Nanthanawat, P., Mongkolvai, P., Chalorchaoenyong, W., 2020. El destino del glifosato (redondeo) en el medio ambiente acuático, evaluación de efectos adversos y toxicidad en organismos acuáticos. *Universidad de Naresuan J. Ciencia. Tecnología* 28 (1), 61-81. <https://doi.org/10.14456/nujst.2020.7>.
- Thompson, TS, van den Heever, JP, Limanowka, RE, 2019. Determinación de glifosato, AMPA y glufosinato en miel mediante extracción en fase sólida-cromatografía líquida-espectrometría de masas en tándem en línea. *Aditivo alimentario. contacto Parte A Química. Expo Control Anal. Evaluación de riesgos.* 36 (3), 434-446. <https://doi.org/10.1080/19440049.2019.1577993>.
- Topal, T., Onac, C., 2020. Determinación de metales pesados y pesticidas en diferentes tipos de muestras de pescado recolectadas en cuatro lugares diferentes del mar Egeo y Marmara. *J. Cal. Alimenticia.* 2020, 8101532. <https://doi.org/10.1155/2020/8101532>.
- Tudi, M., Daniel, Ruan, H., Wang, L., Lyu, J., Sadler, R., Connell, D., Chu, C., Phung, DT, 2021. Desarrollo agrícola, aplicación de plaguicidas y su impacto en el medio ambiente. En t. *J. Medio Ambiente. Res. Salud Pública* 18 (3), 1112. <https://doi.org/10.3390/ijerph18031112>.
- USEPA, 2022. Regional Guidance on Handling Chemical Concentration Data Near the Límite de Detección en Evaluaciones de Riesgo. <https://www.epa.gov/risk/regional-guidance-handling-chemical-concentration-data-near-detection-limit-risk-assessments>.
- Wang, F., Lin, Q., Shi, X., Li, Y., Deng, P., Zhang, Y., Hu, D., 2022. Acumulación, comportamiento de formación y eliminación de metabolitos de rac-glufosinato-amonio y glufosinato-P en pez cebra (*Danio rerio*). *Química alimentaria X* 15, 100383. <https://doi.org/10.1016/j.fochx.2022.100383>.
- Xiao, PF, Liu, FG, Liu, YH, Yao, SM, Zhu, GN, 2017. Efectos de las mezclas de pesticidas en Conjuntos de zooplancton en microcosmos acuáticos que simulan campos de arroz. *Toro. Reinar.contacto Toxicol.* 99, 27-32.
- Zhang, Y., Johnson, AC, Su, C., Zhang, M., Jürgens, MD, Shi, Y., Lu, Y., 2017. ¿Qué Los contaminantes orgánicos persistentes en los ríos de la región bohai de China representan el mayor riesgo para el ecosistema local? *Quimiosfera* 178, 11-18. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.137>.