

# UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL

Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas



Tesis para la obtención del Grado Académico de  
Doctora en Ciencias Biológicas

## **ANALISIS DEL AVANCE DE LA FRONTERA AGRÍCOLA Y DEL EFECTO DE PLAGUICIDAS SOBRE LA COMUNIDAD ZOOPLANCTONICA EN EL ARROYO ESTACAS (ENTRE RIOS)**

Ing. Agr. Natalia Verónica Van Opstal

Directora de Tesis: Dra. María Carolina Sasal  
Co-directora de Tesis: Dra. Ana María Gagnetten

Lugares de realización: Estacional Experimental Agropecuaria Paraná - Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria – Oro Verde, Entre Ríos. Laboratorio de Ecotoxicología - Facultad de Humanidades y Ciencias - Universidad Nacional del Litoral- Santa Fe, Santa Fe.

*A mis hijos Benjamín y Thiago  
quienes han sido y son mi mayor motivación*

## Agradecimientos

A la Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas de la Universidad Nacional del Litoral (FBCB-UNL) por brindarme el marco académico para el desarrollo de la presente tesis.

Al Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA) por haberme otorgado la beca de formación de posgrado y brindarme los recursos necesarios para desarrollar esta tesis.

Al Laboratorio de Ecotoxicología de la Facultad de Humanidades y Ciencias (FHUC-UNL) por introducirme en el mundo de la ecotoxicología y acompañarme en mi formación de posgrado.

A mi Directora María Carolina Sasal por enseñarme a transitar este camino, brindándome consejos que hicieron que cada día de trabajo sean días de crecimiento profesional, por su generosidad, su compañerismo, por alentarme siempre a superarme y a no rendirme frente a las adversidades.

A mi Co-Directora Ana María Gagnetten por darme la oportunidad de conocer a estos organismos tan interesantes, por confiar y apostar por mí... una Ingeniera Agrónoma que desconocía la existencia del zooplancton.

A Luciana Regaldo y Natali Romero que con su pasión por el zooplancton siempre estuvieron predispuestas a cada consulta, análisis y consejo.

A Germán Barredo, Liliana Moraña, Alejandra Cuatrín, Flavio Galizzi, Claudio Pioto y Marcelo Capellacci que en distintas instancias de esta tesis me ayudaron de manera desinteresada y sus aportes enriquecieron este trabajo.

Al *Alto Equipo* (Marie, Emma, Marcelo, Ana, Ramiro, Stella, Javier y Caro), este grupo de personas con el cual me tope en mi vida profesional en INTA y me enseñó el significado y la importancia de un equipo. Fueron un gran soporte en estos años.

A mis amigas de la vida por estar ahí siempre.

A mi compañero de vida Hernán por ser mi contención, por alentarme y por acompañarme en este camino recorrido.

A Benjamín y Thiago, que me dieron el título de mamá y me mostraron con que fuerza puede latir mi corazón.

Y especialmente a mi mamá, papá y hermano por ser los que incondicionalmente estuvieron, están y van a seguir estando junto a mí.

*Gracias!*

## Publicaciones

- Van Opstal N.V.**, Gabioud E.A., Seehaus M.S. Pighini R.J., Repetti M.R., Wilson M.G., Wingeyer, A. Cuatrin, A.; Regaldo, L.; Gagnetten, A.M. & Sasal, M.C. (2023). Spatial distribution of pesticides in surface water of the Estacas stream (Argentine Espinal region) associated with crop production. *Environmental Science and Pollution Research*, <https://doi.org/10.1007/s11356-023-25373-2>
- Pighini R.J., Wingeyer A.B., Rodríguez L.B., Wilson M.G., Gabioud E.A. & **Van Opstal, N.V.** (2022). Relación cartográfica entre variables hidrológicas y de degradación por pérdida de suelo superficial: Sitio piloto A° Estacas, Entre Ríos. *Revista Científica de la Asociación Argentina de la Ciencia del Suelo*. 40 (2): 167-184, 2022. ISSN 1850-2067 Versión electrónica
- Van Opstal, N.V.**, Seehaus, M.S., Gabioud, E.A., Wilson, M.G., Galizzi, F.; Pighini, R. Repetti, M.R.; Regaldo, L.; Gagnetten, A.M. & Sasal, M.C. (2022). Quality of the surface water of a basin affected by the expansion of the agricultural frontier over the native forest in the Argentine Espinal region. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(38), 57395-57411. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-19760-4>
- Seehaus M.S., Sasal M.C., **Van Opstal N.**, Gabioud E.A., Wilson M.G., Wingeyer A., Michlig M.P., Repetti M.R. Análisis del efecto de secuencias de cultivos sobre el escurrimiento superficial y pérdidas de suelo y herbicidas. *Revista FAVE - Ciencias Agrarias*. 19 (2) 2020. e-ISSN 2346-9129. DOI: <https://doi.org/10.14409/fa.v19i2.9750>
- Wilson, M.G.; Sasal, C.; Gabioud, E.A.; **Van Opstal, N.V.**; Wouterlood, N; Ledesma, S.G.; Benetti, P.; Wingyer, A.B.; Seehaus, M; Sione, S.M.J.; Oszust, J.D.; Beghetto, S.M. & Galizzi, F.J. Observatorio Agroambiental. Cuenca Arroyo Estacas, La Paz-Entre Ríos. Efectos del cambio de uso de la tierra en un área de bosque nativo. *Capítulo en libro: Aportes para el ordenamiento territorial de Argentina Estudios de casos y experiencias en marcha*. ISBN 978-987-8333-51-9. 184-189.
- Sasal, M.C.; Wilson, M.G.; Bedendo, D.J.; Caviglia, O.P.; De Battista, J.J.; Ecclesia, R.P.; Gabioud, E.A.; Garcíarena, N.A.; Gvozdenovich, J.J.; Ledesma, S.; Lezana, L.; Novelli, L.E.; Oszust, J.D.; Pioto, C.; Rosenberger, J.; Saluzzio, M.F.; Sione, S.M.J.; Seehaus, M.; **Van Opstal, N.V.** y Wingeyer, A.B. (2019). Provincia de Entre Ríos. *En Manual de Buenas Prácticas de Conservación del Suelo y del Agua en áreas de secano* (R. Casas y F. Damiano, eds.). 1ra. Edición, FECIC, PROSA. ISBN 978-950-9149-42-7. 333-400.
- Wilson, M., Sasal, M.C., Sione, S., Gabioud, E., Beguetto, S., Benetti, P., Seehaus, M., Oszust, J., Wingeyer, A., y **Van Opstal, N.** (2019). Observatorio agroambiental Cuenca Arroyo

Estacas. Efectos del cambio en el uso de la tierra en un área de bosques nativos (La Paz, Entre Ríos). *Libro: Evaluación Integrada de la Desertificación: Enfoques y Metodologías Socioambientales*. P: 23-27. 2019. ISBN 978-987-23430-4-0

## ***Indice general***

Abreviaturas y Símbolos.....	7
Resumen .....	10
Abstract.....	11
<b>1. Introducción.....</b>	<b>14</b>
<b>1.1. Objetivos.....</b>	<b>18</b>
1.1.1. Objetivo general .....	18
1.1.2. Objetivos específicos .....	18
1.2. Hipótesis .....	19
<b>2. Capítulo I. Avance de la frontera agrícola en la cuenca del A° Estacas.....</b>	<b>20</b>
2.1. Introducción.....	20
2.2. Objetivo del capítulo .....	22
2.3. Materiales y Métodos .....	22
2.3.1. Área de estudio .....	22
2.3.2. Estimación del avance de la frontera agrícola .....	24
2.4. Resultados y Discusión.....	25
<b>3. Capítulo II. Caracterización de la cuenca del arroyo Estacas .....</b>	<b>29</b>
3.1. Introducción.....	29
3.2. Objetivo del capítulo .....	30
3.3. Materiales y Métodos .....	30
3.3.1. Caracterización morfométrica de la cuenca del arroyo Estacas .....	30
3.3.1.1. Obtención de parámetros morfométricos .....	30
3.3.1.1.1. Parámetros asociados a la morfología de la cuenca .....	31
3.3.1.1.2. Parámetros relativos al relieve de la cuenca .....	32
3.3.1.1.3. Parámetros relativos al drenaje .....	32
3.3.2. Secciones transversales en los sitios de muestreo .....	33
3.3.2.1. Selección de los sitios de muestreo.....	33
3.3.2.2. Determinación de secciones transversales.....	34
3.3.3. Caracterización físico-química del agua superficial .....	35
3.3.3.1. Parámetros físico-químicos y muestreos de agua superficial.....	35
3.3.3.2. Análisis estadísticos .....	37
3.3.4. Precipitaciones durante el período de estudio .....	37
3.4. Resultados y discusión .....	37

3.4.1. Caracterización morfológica de la cuenca .....	37
3.4.2. Caracterización físico-química del agua superficial .....	39
3.4.3. Precipitaciones durante el período de estudio .....	44
<b>4. Capítulo III. Uso del suelo en la cuenca del A° Estacas y su relación con las concentraciones de plaguicidas en el agua superficial .....</b>	<b>46</b>
4.1. Introducción.....	46
4.2. Objetivos del capítulo.....	47
4.3. Materiales y Métodos .....	47
4.3.1. Muestreos de agua superficial para determinación de concentraciones de plaguicidas .....	47
4.3.2. Screening de plaguicidas.....	48
4.3.3. Áreas de aporte en los sitios de muestreo.....	49
4.3.4. Estimación del área cubierta por los cultivos agrícolas predominantes.....	50
4.3.5. Análisis de datos .....	51
4.4. Resultados .....	51
4.4.1. Plaguicidas en agua .....	51
4.4.2. Participación de los cultivos en la cuenca .....	55
4.4.3. Relaciones entre concentraciones de plaguicidas y cultivos en las áreas de aporte .....	59
4.4.4. Mapas de carga de plaguicidas.....	64
<b>5. Capítulo IV. Comunidad zooplanctónica de la cuenca del A° Estacas.....</b>	<b>69</b>
5.1. Introducción.....	69
5.2. Objetivo del capítulo .....	71
5.3. Materiales y Métodos .....	71
5.3.1. Muestreo de zooplancton y análisis taxonómico.....	71
5.3.2. Análisis de datos .....	73
5.3.2.1. Análisis cualitativo .....	73
5.3.2.2. Análisis cuantitativo y estadístico de los atributos de la comunidad .....	73
5.4. Resultados y discusión .....	74
5.4.1. Estructura de la comunidad zooplanctónica.....	74
5.4.1.1. Análisis cualitativo .....	74
5.4.1.2. Análisis cuantitativo.....	78
5.4.2. Relación entre plaguicidas dominantes y atributos del zooplancton .....	88
<b>6. Conclusiones generales .....</b>	<b>94</b>
<b>7. Bibliografía.....</b>	<b>98</b>
<b>Anexo I: Listado de los 125 compuestos analizados .....</b>	<b>125</b>

<b>Anexo II:</b> Pasos detallados de los procedimientos analíticos para plaguicidas multirresiduos en agua. ....	127
<b>Anexo III:</b> Pasos detallados de los procedimientos analíticos para el análisis de glifosato, AMPA y glufosinato en agua. ....	127
<b>Anexo IV:</b> Algunos ejemplares representativos de la comunidad zooplanctónica.....	128
<b>Anexo V:</b> Listado de géneros de cladóceros, órdenes de copépodos adultos (Calanoideos, Cyclopoideos y Harpacticoideos), copepoditos y nauplios, y géneros y especies de rotíferos. ....	133

## Abreviaturas y Símbolos

2,4-D: ácido 2,4-diclorofenoxiacético

A: Área

A°: Arroyo

ACC: Análisis de Correlación Canónica

AMPA: ácido aminometilfosfónico

ANOVA: Análisis de Varianza

APHA: Asociación Americana de Salud Pública

BCR: Bolsa de Comercio de Rosario

BN: Bosques Nativos

Ca: Calcio

CaCO<sub>3</sub>: Carbonato de Calcio

CALP: Cooperativa Agropecuaria La Paz Ltda.

CASAFE: Cámara de Sanidad Agropecuaria y Fertilizantes.

CE: Conductividad Eléctrica

Cl: Cloruro

CWQG: Pautas canadienses de calidad del agua para la protección de la vida acuática (siglas en inglés)

Dd: Densidad de drenaje

DE: Desviación Estándar

DEM: Modelo Digital de Elevación

EDTA: Ácido etilendiaminatetraacético

EI: Ionización por impacto electrónico

ESI: Electrospray ionization

FAO: Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (siglas en inglés)

GC: Cromatografía gaseosa

GC-MS: Cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masa

GC-MS/MS: Cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masa en tándem GPS: Sistema de Posicionamiento Global

GEI: Gases de Efecto Invernadero

GRASS: Sistema de Soporte de Análisis de Recursos Geográficos

HCO<sub>3</sub>: Bicarbonato

IGN: Instituto Geográfico Nacional

HPLC: Cromatografía Líquida de Alta Resolución (siglas en inglés)

INTA: Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria.

K: Potasio

kc: Coeficiente de Compacidad

Kf: factor de Forma de Horton

km: kilómetros

L1: Longitud de los cauces de orden uno

La: Longitud axial

LC: límite de cuantificación

LC-MS/MS: cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas

LD: límite de detección

Lp: Longitud del cauce principal

M1, M2, M3, M4, M5, M6, M7, M8, M9, M10, M11 M12: momentos de muestreo M1 a M12

MAyDS: Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible

Mg: magnesio

MS Espectrometría de masa

MS/MS Espectrometría de masa en tándem

Mz: Maíz

Na: Sodio

ND: no detectado

NDVI: Índice de Vegetación de Diferencia Normalizada

NGPBA: Directrices Argentinas de Calidad del Agua para la protección de la vida acuática.

OD: Oxígeno Disuelto

OMS: Organización Mundial de la Salud

P: Perímetro

pH: Potencial de Hidrógeno

PCA: Análisis de Componentes Principales

PO<sub>4</sub>: Fosfato

PRINARC: Programa de Investigación y Análisis de Residuos y Contaminantes Químicos

QGIS: Sistema de Información Geográfica de software libre

REM-AAPRESID: Red de manejo de plagas - Asociación Argentina de Productores en Siembra Directa

RR: *Roundup Ready*

RSD<sub>wR</sub>: Método continuo de verificación a través de la reproducibilidad dentro del laboratorio

S: Pendiente media de la cuenca

S1, S2, S3, S4, S5, S6 y S7: sitios de muestreo S1 a S7

Sd: Turbidez medida con Disco de Secchi

SENASA: Servicio Nacional de Sanidad y Calidad Agroalimentaria.

SIBER: Sistema Integrado para el seguimiento y estimación de la producción de cereales y oleaginosas en el territorio entrerriano

SIG: Sistema de Información Geográfica

Sj: Soja

SO4: Sulfatos

SRTM: Shuttle Radar Topography Mission

STD: Sólidos Totales Disueltos

T: Temperatura

Tc: Tiempo de concentración

Tr: Trigo

UHPLC: Cromatografía líquida de ultra alta resolución

UNER: Universidad Nacional de Entre Ríos

UNL: Universidad Nacional del Litoral

W: Ancho promedio

## Resumen

En las últimas décadas, la producción agrícola argentina ha avanzado su frontera sobre áreas ambientalmente más frágiles. El Espinal es una de las ecorregiones en estado de conservación más crítico de la Argentina, y en esta ecorregión, la zona norte de la provincia de Entre Ríos ha experimentado de forma más acentuada el avance de la frontera agrícola por desmonte. Este cambio en el uso del suelo ha incrementado el uso de plaguicidas, que se detectan en diferentes matrices ambientales. El ingreso de plaguicidas en los ambientes acuáticos puede generar efectos en los individuos de diferente nivel trófico. El zooplancton es utilizado para detectar alteraciones en la calidad del agua dulce superficial, dado que esta comunidad no blanco es muy sensible a los cambios en el ambiente ya sean naturales o antrópicos, y entre estos últimos, a la presencia de plaguicidas. El objetivo de esta tesis fue evaluar el impacto del avance de la frontera agrícola, analizar parámetros fisicoquímicos, cuantificar residuos de plaguicidas en el agua dulce superficial y estudiar el efecto de los principales plaguicidas detectados, sobre la estructura de la comunidad zooplanctónica de la cuenca del A° Estacas. Se analizaron imágenes satelitales en 1987, 1997, 2007 y 2017, se elaboraron mapas de cobertura de monte, de cultivos y de carga de plaguicidas. Se seleccionaron sitios de monitoreo de agua a lo largo de la traza del arroyo y afluentes (S1 a S7), y se tomaron muestras durante dos ciclos anuales de cultivos (M1 a M12). Se evaluaron parámetros físico-químicos, se realizó un *screening* de plaguicidas y se analizó cuali y cuantitativamente la comunidad zooplanctónica en cada sitio y momento de muestreo. La cuenca del A° Estacas en 30 años experimentó cambios de uso de suelo con un incremento sostenido de la superficie con cultivos (44%), en detrimento de los bosques nativos, con una alta proporción de soja en las secuencias. La frecuencia de muestreo bimestral permitió detectar moléculas y cuantificar concentraciones que no habían sido reportadas en estudios previos en el bosque nativo del Espinal entrerriano. Se detectaron 24 compuestos de plaguicidas y el metabolito AMPA, siendo los herbicidas los compuestos dominantes en la cuenca. La estructura del zooplancton estuvo dominada principalmente por rotíferos, seguido por copépodos y cladóceros. Los copépodos estuvieron representados principalmente por copepoditos y larvas nauplios. Los cladóceros fueron los menos representados en la comunidad, con baja riqueza y abundancia en relación con los rotíferos, que constituyen el grupo más tolerante a perturbaciones antrópicas. La presencia de los compuestos dominantes en el agua (atrazina, glifosato, metalocloro, S-metolacloro), fue coincidente con los cultivos de maíz y soja que coincidieron además, con momentos de alta abundancia de microzooplancton. La distribución del zooplancton en los tributarios del cauce principal confirma que dichos organismos son buenos indicadores del efecto de los cambios en el uso del suelo. El zooplancton se encontró expuesto a diferentes compuestos de plaguicidas que llegaron a los cuerpos

de agua superficiales. Se destaca la importancia del zooplancton para la caracterización biológica de los ambientes acuáticos expuestos al avance de la agricultura sobre el monte nativo. Los resultados obtenidos ponen en evidencia la necesidad de rever los niveles guía nacionales para protección de biota acuática y establecer los que aún no se han establecido, a pesar de la ubicuidad y persistencia de muchos de ellos, y proponer prácticas y reglamentaciones que incluyan el control de las aplicaciones, para la protección de los cursos de agua y su biota asociada. Por otro lado, se destaca la urgencia de la ejecución de acciones concretas de gestión ambiental, adoptando a la cuenca como unidad para gestionar los bosques remanentes y el ordenamiento ambiental del territorio para proteger la biodiversidad y la salud humana.

## **Abstract**

In recent decades, Argentine agricultural production has advanced its frontier into more environmentally fragile areas. El Espinal is one of the ecoregions in the most critical state of conservation in Argentina, and in this ecoregion, the northern area of the province of Entre Ríos has experienced the most marked advance of the agricultural frontier due to clearing. This change in land use has increased the use of pesticides, which are detected in different environmental matrices. The entry of pesticides into aquatic environments can generate effects on individuals of different trophic levels. Zooplankton is used to detect alterations in the quality of surface freshwater, given that this non-target community is very sensitive to natural or anthropogenic environment changes, such as pesticides. The objective of this thesis was to evaluate the impact of the advance of the agricultural frontier, to analyze the physicochemical parameters of superficial freshwater, and to study the effect of the main detected pesticide residues in surface water on the structure of the zooplanktonic community of the A° Estacas basin. In recent decades, Argentine agricultural production has advanced its frontier into more environmentally fragile areas. The Espinal is one of the ecoregions in the most critical state of conservation in Argentina, and in this ecoregion, the northern area of the province of Entre Ríos has experienced the most marked advance of the agricultural frontier due to clearing. This change in land use has increased the use of pesticides, which are detected in different environmental matrices. The entry of pesticides into aquatic environments can generate effects on individuals of different trophic levels. Zooplankton is used to detect alterations in the quality of surface freshwater, given that this non-target community is very sensitive to natural or anthropogenic environment changes, such as pesticides. The objective of this thesis was to evaluate the impact of the advance of the agricultural frontier, to analyze the physicochemical parameters of superficial freshwater, and to study the effect of the main detected pesticide residues in surface water on the structure of the zooplanktonic community of the A°

Estacas basin. Satellite images were analyzed in 1987, 1997, 2007, and 2017, and maps of forest cover, crops and pesticide load were prepared. Water monitoring sites were selected along the trace of the stream and tributaries (S1 to S7), and samples were taken during two annual crop cycles (M1 to M12). Physical-chemical parameters, a screening of pesticides was carried out, and the zooplanktonic community was analyzed. In 30 years, the A° Estacas basin experienced changes in land use with a sustained increase (44%) in the surface area planted with crops to the detriment of native forests, with a high proportion of soybeans in the sequences. The bimonthly sampling frequency allowed us to detect molecules and measure concentrations that had not been reported in previous studies in the native forest of Espinal, Entre Ríos. Twenty-four pesticide compounds and the AMPA metabolite were detected, being herbicides the dominant compounds in the watershed. The zooplankton structure was dominated mainly by rotifers, followed by copepods and cladocerans. Copepods were mainly represented by copepodites and nauplii larvae. Cladocerans were the least represented in the community, with low richness and abundance in relation to rotifers, these are the most tolerant to anthropogenic disturbances. The presence of the dominant compounds in the water (atrazine, glyphosate, metolachlor, S-metolachlor) was coincident with the corn and soybean crops that coincided with moments of high microzooplankton abundance. The distribution of zooplankton in the tributaries of the main channel confirms that these organisms are good indicators of the effect of changes in land use. Zooplankton were found exposed to different pesticide compounds that reached surface water bodies. The importance of zooplankton for the biological characterization of aquatic environments exposed to the advance of agriculture in the native forest. The results obtained highlight the need to review the national guide levels for the protection of aquatic biota and to establish those that are unavailable, although the ubiquity and persistence of many of the detected pesticides, and to propose practices and regulations including control of applications, for the protection of watercourses. In addition, an urgency to carry out concrete environmental management actions, adopting the basin as a unit to manage the remaining forests and the environmental planning of the territory to protect biodiversity and human health. Water monitoring sites were selected along the trace of the stream and tributaries (S1 to S7), and samples were taken during two annual crop cycles (M1 to M12). Physical-chemical parameters, a screening of pesticides was carried out, and the zooplanktonic community was analyzed. In 30 years, the A° Estacas basin experienced changes in land use with a sustained increase (44%) in the surface area planted with crops to the detriment of native forests, with a high proportion of soybeans in the sequences. The bimonthly sampling frequency allowed us to detect molecules and measure concentrations that had not been reported in previous studies in the native forest of Espinal, Entre Ríos. Twenty-four pesticide compounds and the AMPA metabolite were detected, being

herbicides the dominant compounds in the watershed. Only 8 of the 24 compounds detected have national guideline levels for the protection of aquatic biota. The zooplankton structure was dominated mainly by rotifers, followed by copepods and cladocerans. Copepods were mainly represented by copepodites and nauplii larvae. Cladocerans were the least represented in the community, with low richness and abundance in relation to rotifers, these are the most tolerant to anthropogenic disturbances. The presence of the dominant compounds in the water (atrazine, glyphosate, metolachlor, S-metolachlor) was coincident with the corn and soybean crops that coincided with moments of high microzooplankton representation. The distribution of zooplankton in the tributaries of the main channel confirms that these organisms are good indicators of the effect of changes in land use. Zooplankton were found exposed to different pesticide compounds that reached surface water bodies. The importance of zooplankton for the biological characterization of the environment is highlighted because of the advance of agriculture in the native forest. The results obtained highlight the need to review the national guide levels for the protection of aquatic biota and to establish those that are unavailable, although the ubiquity and persistence of many of the detected pesticides, and to propose practices and regulations including control of applications, for the protection of watercourses and its associated biota. In addition, the urgency to carry out concrete environmental management actions, adopting the basin as a unit to manage the remaining forests and the environmental planning of the territory to protect biodiversity and human health.

## 1. Introducción

En los últimos 40 años en Argentina se cuadruplicó la producción de los cinco principales cultivos: trigo, maíz, sorgo, soja y girasol. En este período la producción pasó de 30 millones de toneladas, a aproximadamente 130 millones de toneladas de granos (BCR, 2021). Una parte de este aumento se ha producido por la expansión de la frontera agrícola en reemplazo de sistemas naturales vía desmonte, con la consiguiente reducción y fragmentación de estos sistemas (Viglizzo y Jobbagy, 2010). Esta transformación se debe a una compleja interacción regional y global entre muchos factores, entre los que cabe mencionar aspectos relacionados con el mercado (incremento en el precio de *comodities*), con el desarrollo de nuevas tecnologías (variedades de soja -RR- resistentes a glifosato) y condiciones ambientales (incremento de la precipitación media anual). Todos estos factores también propiciaron un escenario de simplificación agrícola con tendencia al monocultivo de soja (Aizen et al., 2009; Volante et al., 2016). Estos cambios ocurrieron soslayando el necesario equilibrio entre el beneficio económico y el costo ambiental, sin que el estado de salud ambiental fuera priorizado por la sociedad y las políticas públicas desarrolladas en relación con una problemática tan compleja (Viglizzo y Jobbagy, 2010).

La frontera agrícola ha avanzado en distintas zonas de Argentina, principalmente a través del cambio en el uso del suelo. Argentina ocupa el 9º lugar en el mundo en superficie deforestada en un lapso de 25 años (1990-2015); a nivel global, el 70 % de la superficie deforestada se destina a uso agropecuario (Andrade, 2020). La pérdida de bosques nativos entre 1998 y 2018 fue de alrededor de 6,5 millones de ha, ocurriendo el 43% de la misma (aproximadamente 2,8 millones de ha) durante el período de vigencia de la Ley Nacional N° 26.331 de Presupuestos Mínimos para la Protección Ambiental de los Bosques Nativos (2008 a 2018) (MAyDS, 2020). Los bosques nativos ofrecen diversos servicios ecosistémicos: proveen de hábitats a la biodiversidad, contribuyen a la conservación y protección de los suelos, cumplen un rol muy importante en el ciclo del agua, protegiendo las cuencas hidrográficas, contribuyen a atenuar el clima local y a reducir las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI), a la vez que ofrecen diversos servicios culturales (Zaccagnini et al., 2014; Wilson et al., 2020). Actualmente, son múltiples los factores que afectan la conservación, manejo y aprovechamiento sostenible de los bosques. En tal sentido, el Espinal es una de las ecorregiones en estado de conservación más crítico de la Argentina (Fig. 1).



**Figura 1.** Imagen que ilustra el avance de la frontera agrícola. Manga para carga de traslado ganadero en medio de un cultivo de soja en la cuenca del A° Estacas, del departamento La Paz, Entre Ríos. *Foto: Wilson, M.G.*

En la zona norte de la provincia de Entre Ríos, la ecorregión del Espinal es la que ha experimentado de forma más acentuada el avance de la frontera agrícola, vinculado al aumento en el desmonte. De los 2,5 millones de ha de bosques nativos que poseía Entre Ríos a principios del Siglo XX, sólo se verificaron 1,4 millones de hectáreas en el año 2005 (de Dios Muñoz et al., 2005). En general, el desmonte se realiza sin planificación previa del uso y manejo del suelo, en consecuencia, se producen procesos de degradación de los recursos naturales con incremento de riesgos ambientales, comprometiendo además la sustentabilidad de los sistemas productivos (Tasi et al., 2007; Bouza et al., 2016; Wilson et al., 2007). Entre los principales procesos de degradación pueden citarse la erosión hídrica, la reducción en stock de carbono orgánico del suelo, la contaminación de agua dulce superficial y subterránea y la pérdida de biodiversidad, comprometiendo la provisión de servicios ecosistémicos de importancia global (Novelli et al., 2013; Volante et al., 2016).

La agricultura actual, predominantemente bajo siembra directa, implicaría un uso creciente de plaguicidas (Panigatti et al., 1998; Ferraro et al., 2001; Zaccagnini et al., 2001; Seehaus, 2019; Wilson et al., 2020). Según datos de la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO, 2020), en Argentina se aplican más del doble del promedio mundial de

plaguicidas por hectárea de cultivo. Los herbicidas componen el segmento de plaguicidas de mayor uso (más del 50%); en segundo lugar, se encuentran los insecticidas y en tercer lugar los fungicidas, que se utilizan según las condiciones climáticas imperantes durante el desarrollo de los cultivos (CASAFE, 2012). En las últimas dos décadas, el uso reiterado del herbicida glifosato (N-fosfonometil glicina, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>NO<sub>5</sub>P) asociado a la siembra de cultivos transgénicos de soja y maíz propició la aparición de malezas resistentes. Los datos más actuales de malezas resistentes reportan un número creciente de especies, hasta alcanzar un total de 43 biotipos (24 especies) (Fig. 2) (REM-AAPRESID, 2022).



**Figura 2.** Resistencia acumulada de malezas en Argentina entre los años 1995 y 2022. Fuente: REM AAPRESID

Los plaguicidas se detectan en las diferentes matrices ambientales, entre ellas en suelo, agua dulce superficial, sedimentos de fondo, material particulado en suspensión, en la atmósfera e inclusive en el agua de lluvia y en aguas subterráneas (Larsen et al., 2013; Astoviza et al., 2014; Colombo y Sarandón, 2015; Primost et al., 2017; Alonso et al., 2018; Seehaus, 2019; Caprile et al., 2019; Seehaus et al., 2020; Corcoran et al., 2020). La ubicuidad de los plaguicidas en todas las matrices mencionadas, representan potenciales fuentes de contaminación. En tal sentido, los ambientes acuáticos son sistemas de significativa vulnerabilidad, debido a que constituyen los receptores naturales de los formulados comerciales utilizados en las actividades agrícolas (Manahan, 2007; Gagneten et al., 2020).

Los impactos generados por las prácticas agrícolas sobre la calidad del agua superficial derivan fundamentalmente del aporte difuso de las fugas de plaguicidas por deriva, escurrimiento o erosión. En el caso particular de la provincia de Entre Ríos su paisaje está determinado por la morfología resultante de una vasta red hidrográfica, conformada por ríos y arroyos en todo su territorio (Lenzi, 2017). En total la provincia cuenta con 41.790 km de ríos y arroyos, y 7.736 cursos de aguas interiores (FAO, 2015). Esta red de agua dulce superficial y los acuíferos proporcionan un volumen de agua apta para el consumo hasta 12 veces mayor a cualquier otra provincia argentina. A su vez, las características naturales de topografía ondulada, la baja capacidad de infiltración de sus suelos y las precipitaciones intensas en primavera-verano-otoño (Scotta y Papparotti, 1990), incrementan el riesgo de contaminación de los cursos de agua superficiales por escurrimiento desde los agroecosistemas (Peltzer et al., 2008; Sanchez et al., 2014; Vera et al., 2012; Primost et al., 2013, Andrade et al., 2021). Si bien son escasos los estudios que han evaluado concentraciones de plaguicidas en aguas superficiales de Entre Ríos, algunos autores han reportado concentraciones de glifosato (Díaz et al., 2008; Primost, 2013; Sasal et al., 2017) atribuibles al gran volumen comercializado de este herbicida en la provincia. Además, resultados publicados de muestreos de agua en la desembocadura de 23 de los principales afluentes de la cuenca del río Paraná (Ronco et al., 2016; Etchegoyen et al., 2017), mostraron que los arroyos internos de la provincia de Entre Ríos presentan concentraciones de endosulfán, clorpirifos y cipermetrina que superan umbrales críticos para la vida acuática.

Las alteraciones que los contaminantes generan en los ecosistemas acuáticos es un desafío ambiental ampliamente reconocido que plantea graves amenazas al bienestar humano y al funcionamiento de los ecosistemas en todo el mundo (Burdon et al., 2022; Hannah et al., 2022). Estas alteraciones incluyen efectos letales y subletales en los individuos de diferente nivel trófico y distinto nivel de organización biológica (Sobrero, 2010; Carriquiriborde, 2021). Diversos estudios de Argentina han demostrado efectos negativos de plaguicidas en especies nativas de anfibios (Lajamanovich et al., 2003 a y b; Brodeur, 2010; Lajamanovich et al., 2011; Brodeur et al, 2014); reptiles (Poletta et al., 2009), peces (Brodeur et al, 2014; Paravani, 2017), fito y zooplancton a distintas escalas: bioensayos, mesocosmos y campo (Pérez et al., 2007; Gagneten et al., 2014; Reno et al 2014 y 2016; Vaschetto et al., 2021; Andrade et al., 2021 y 2022; Arias et al., 2022; Polla et al., 2022; Romero et al., 2021).

Para medir la toxicidad de los contaminantes, una alternativa válida es el uso de organismos denominados bioindicadores (Becker, 2003; Li et al., 2010, Reno et al., 2018). Estos constituyen

una herramienta de gran utilidad, que ha adquirido relevancia para evaluar el efecto de los plaguicidas y otros contaminantes sobre las comunidades acuáticas (Athie y Cerri, 1987; Fairchild et al., 1997; Gagneten, 2002; Marozzi et al., 2004; Gagneten y Paggi, 2009; Bonifacio et al., 2013; Regaldo, 2013). El zooplancton no es una comunidad blanco, y es especialmente sensible a los plaguicidas. En este sentido, la estructura de la comunidad en su conjunto o de ensambles seleccionados (*e.g.* proporción relativa de los principales grupos medidos en términos de abundancia y densidad) son herramientas valiosas de biomonitoreo para detectar alteraciones en la calidad del agua dulce superficial.

En este marco, en la presente Tesis se evaluó el avance de la frontera agrícola sobre el bosque nativo y el efecto del uso de plaguicidas en la comunidad zooplanctónica, tomando como caso de estudio la cuenca del arroyo Estacas, al norte de la provincia de Entre Ríos. Llevar a cabo este estudio a nivel de cuenca hidrográfica permite establecer límites para realizar evaluaciones integradas de los cambios provocados por xenobióticos en detrimento de comunidades naturales. Cabe destacar que al presente, no se dispone de datos sobre el efecto de plaguicidas sobre comunidades acuáticas indicadores del daño ambiental en ecosistemas del bioma espinal del norte entrerriano. Este trabajo de Tesis busca aportar al conocimiento en este importante aspecto, realizando un análisis a escala de cuenca, sobre una comunidad clave de los ecosistemas acuáticos continentales.

## **1.1. Objetivos**

### **1.1.1. Objetivo general**

Evaluar el impacto del avance de la frontera agrícola y el efecto de la presencia de residuos de plaguicidas en agua superficial sobre la estructura de la comunidad zooplanctónica de la cuenca del A° Estacas (norte de la provincia de Entre Ríos).

### **1.1.2. Objetivos específicos**

- ✓ Analizar comparativamente el porcentaje de cobertura de bosque nativo, área sembrada y proporción de distintos cultivos en distintas series temporales.
- ✓ Caracterizar la cuenca del A° Estacas describiendo su morfometría y las propiedades físico-químicas del agua superficial.
- ✓ Analizar mapas de cultivo y carga de plaguicidas de las distintas áreas de aporte de la cuenca y cuantificar concentraciones de plaguicidas en el agua superficial.

- ✓ Analizar el efecto de los plaguicidas sobre la abundancia y proporción relativa de tres taxones de la comunidad zooplanctónica -Cladocera, Copepoda y Rotifera-.

## **1.2. Hipótesis**

El avance de la frontera agrícola en la cuenca del A° Estacas, al reducir la superficie boscosa y aumentar la superficie con cultivo agrícolas, aporta concentraciones de plaguicidas en el agua superficial superiores a los estándares para la protección de la biota acuática, disminuye la abundancia de organismos zooplanctónicos y altera la proporción relativa de cladóceros, copépodos y rotíferos.

Para presentar los resultados de este estudio se plantearon 4 capítulos; cada uno de ellos consta de: introducción, objetivo, materiales y métodos, resultados y discusión. En el capítulo 1 se analiza el avance de la frontera agrícola sobre el bosque nativo del espinal entrerriano, considerando un período de estudio de 30 años. En el capítulo 2 se realiza la caracterización de la cuenca de estudio, considerando su topografía y caracterización del agua superficial. En el capítulo 3 se estiman las concentraciones de plaguicidas en el agua superficial y los cultivos presentes en las áreas de aporte de los sitios de muestreo de agua. En el capítulo 4 se analiza la comunidad zooplanctónica de la cuenca y el posible efecto del incremento en el uso de plaguicidas sobre la misma. Finalmente, a partir de lo expuesto en los capítulos mencionados, se entregan las conclusiones de la presente tesis.

## 2. Capítulo I. Avance de la frontera agrícola en la cuenca del A° Estacas

### 2.1. Introducción

En Entre Ríos, la ecorregión del Espinal está localizada en el centro-norte de la provincia (Fig. 3), con vegetación caracterizada por bosques semixerófilos dominados por ñandubay (*Prosopis affinis*) y algarrobo negro (*Prosopis nigra*) (Cabrera, 1976). Se trata de un espacio de transición entre el bosque chaqueño y el pastizal pampeano. En el país se extiende como un arco desde el sur de la provincia de Corrientes y centro-norte de Entre Ríos, pasando por el centro de Santa Fe, el centro y suroeste de Córdoba y el centro-sur de San Luis, hasta el centro-oeste de La Pampa y un pequeño sector del suroeste de Buenos Aires (Fig. 3 margen superior izquierdo). El Espinal es la segunda ecorregión más alterada del país, después de la pampeana, con el 60% y el 95% de sus superficies transformadas, respectivamente (Rojido et al., 2022).



**Figura 3.** Ubicación de la ecorregión del Espinal en la provincia de Entre Ríos (delimitada con línea azul). En el margen superior izquierdo la ubicación de la ecorregión del Espinal en Argentina. *Fuente: Dirección Nacional de Bosques del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible de la Nación*

Históricamente, en la zona norte de la provincia se desarrolló la actividad ganadera extensiva bajo bosque nativo. Sin embargo, en las últimas décadas se produjo el avance de la frontera agrícola, con cambios en el uso del suelo por conversión de los ecosistemas naturales a cultivados y simplificación de los esquemas de rotaciones en tierras agrícolas (Sabattini et al., 2016).

El mencionado cambio en el uso del suelo amenaza la ecorregión del espinal entrerriano con cambios ambientales como: deforestación (Dardanelli et al., 2006; Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable de la Nación, 2007; Calamari et al., 2018; Programa Nacional ONU-REDD, 2019; Rojido et al., 2022; Peri et al., 2021), pérdida de materia orgánica del suelo (El Mujtar et al., 2021), erosión hídrica (Wilson et al., 2020) y sobrepastoreo (Rojido et al., 2022; Peri et al., 2021). Ocasionando incrementos en los riesgos ambientales que comprometen la sustentabilidad de los sistemas productivos (Van Opstal et al., 2022). Estos escenarios se extrapolan a América del Sur, donde distintos trabajos (Barlow et al., 2016; Baumann et al., 2017; Coe et al., 2013; De Sy et al., 2015; Silvério et al., 2015) dan cuenta de la pérdida de vegetación nativa en los biomas presentes por la expansión de actividades agrícolas lo que ha provocado altas emisiones de carbono, pérdida de biodiversidad y la alteración de los ciclos hidrológicos locales y regionales.

Con la finalidad de promover la conservación del bosque nativo y la regulación del uso del suelo, en 2014 fue sancionada la Ley Provincial N° 10.284 de Ordenamiento Territorial del Bosque Nativo en Entre Ríos, que adhiere a la Ley Nacional N° 26.331 de Presupuestos Mínimos de Protección Ambiental de los Bosques Nativos. En la mencionada normativa provincial, se manifiesta que toda intervención del bosque nativo que implique cambio de uso del suelo deberá contar con un estudio de impacto ambiental para su autorización; “los desmontes sin autorización serán considerados infracción grave, la magnitud de la infracción se considerará en relación con la región y la categoría donde la misma ocurra”. En este marco, cabe aclarar que la zona de estudio de esta Tesis se encuentra en la Región I denominada de “Alto Impacto de Desmonte”.

Las cuencas representan un espacio geográfico delimitado por accidentes geográficos y los cursos de agua en su interior están condicionados por las actividades que se desarrollan en el territorio comprendido dentro de la cuenca (Durán, 2011; Larrain, 2017). En este sentido, se destaca que para comprender de manera integrada los complejos procesos vinculados al avance de la frontera agrícola, los estudios deben realizarse a escala de cuenca (Allan, 2004; Vörösmarty et al., 2010; Sharma et al., 2022; Ren et al., 2022). Para el desarrollo de esta tesis se seleccionó la cuenca del A° Estacas ubicada al norte de la provincia de Entre Ríos, por ser una cuenca representativa de la

ecorregión del espinal (Wilson et al., 2020). En particular, la cuenca experimentó una pérdida de 9.734 ha de bosques nativos (19,3%) por deforestación a una tasa anual media de 1,07% (540 ha año<sup>-1</sup>) en el período 1991-2011 (Sabatini et al., 2016).

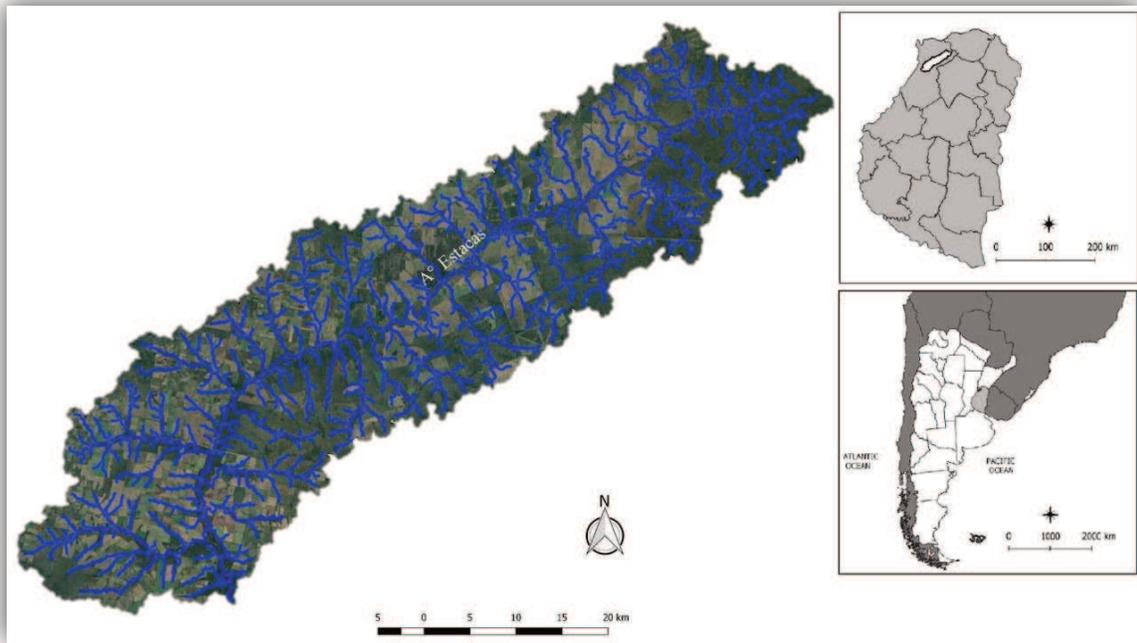
## **2.2. Objetivo del capítulo**

El objetivo de este capítulo fue analizar comparativamente el porcentaje de cobertura de bosque nativo, área sembrada y proporción de distintos cultivos en distintas series temporales, para evaluar el avance de la frontera agrícola por cambios en el uso del suelo.

## **2.3. Materiales y Métodos**

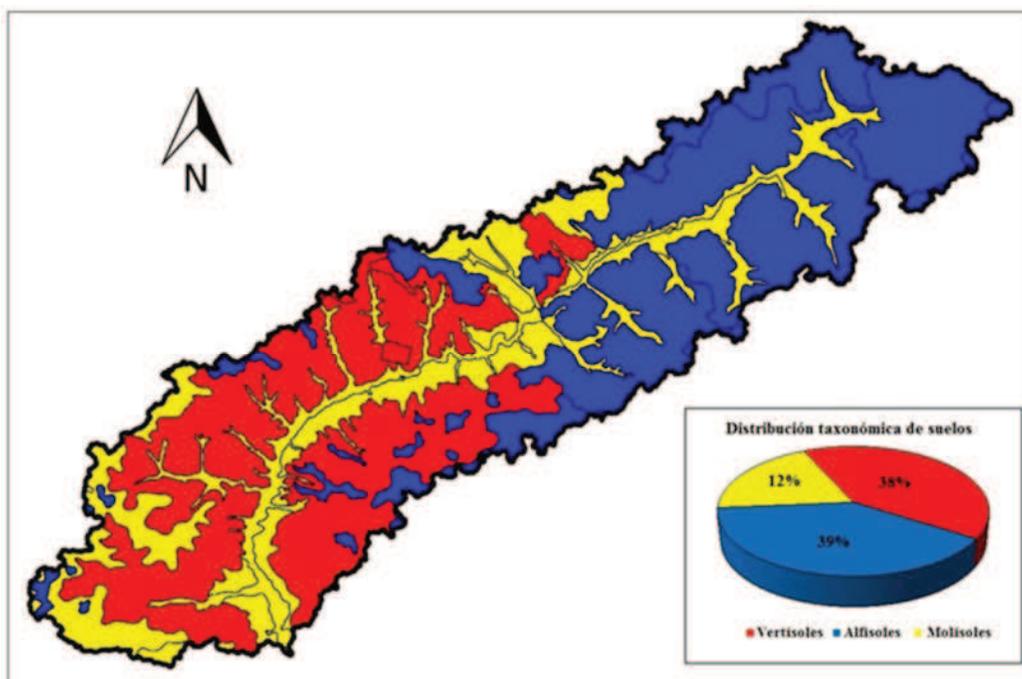
### **2.3.1. Área de estudio**

La cuenca del A° Estacas está ubicada en el norte de la provincia de Entre Ríos (30°41'4,13"S / 59°20'13,39" O), Argentina (Fig. 4). La cuenca tiene una superficie de 730 km<sup>2</sup> y su curso de agua principal es tributario del arroyo Feliciano perteneciente a la Cuenca del Plata. El arroyo Feliciano tiene 150 km de longitud y fluye de oeste a suroeste atravesando la provincia hasta desembocar en el río Paraná. Su forma es elongada y su curso principal se desarrolla en un valle recto, al que confluyen 12 tributarios principales. El A° Estacas es el único tributario que confluye por la margen derecha, luego de escurrir paralelamente al arroyo Feliciano por más de 40 km (Plan mapa de suelos, 1993).



**Figura 4.** Ubicación geográfica de la cuenca del A° Estacas

Los suelos de la cuenca son predominantemente alfisoles, vertisoles y molisoles distribuidos en términos porcentuales, en: 39%, 38% y 12%, respectivamente (Fig. 5). Posee clima subhúmedo-húmedo, con un régimen pluviométrico de 1100 mm anuales, temperaturas medias anuales inferiores a 20 °C y amplitudes térmicas entre 13 °C y 14 °C (Plan Mapa de Suelos, 1990). La cuenca es representativa del área de bosques nativos perteneciente a la ecorregión del Espinal. La vegetación está caracterizada por bosques semixerófilos dominados por ñandubay (*Prosopis affinis*) y espinillo (*Vachellia caven*), acompañados por algarrobo negro (*Prosopis nigra*), quebracho blanco (*Aspidosperma quebracho-blanco*) y tala (*Celtis tala*) (Cabrera, 1976); son bosques abiertos, con estrato arbóreo bajo, menor a 6 m. Las tierras son aptas para planteos productivos en rotación ganadero – agrícolas y agrícolas – ganaderos. El uso agrícola conlleva riesgos de erosión hídrica y limitaciones para un uso continuado. Por los motivos expuestos, el sistema productivo predominante tradicionalmente ha sido el ganadero de cría en campo natural bajo bosque nativo (Wilson, 2017).



**Figura 5:** Órdenes de suelos predominantes de la cuenca del A° Estacas. Escala 1:100.000

### 2.3.2. Estimación del avance de la frontera agrícola

Se determinó la variación de la superficie cubierta con bosque nativo y cultivos agrícolas en la cuenca del A° Estacas, en un período de 30 años. Se tomó un año por década desde el año 2017 hacia atrás. Se analizaron imágenes satelitales de los años 1987-1997-2007-2017. Se utilizaron imágenes provenientes de los satélites operacionales Landsat 5 y 8. La elección de las mismas se basó en que estuvieran libres de nubes y que pertenecieran a fechas que permitan visualizar el ciclo del cultivo (barbecho y máxima cobertura del suelo con cultivo). El período de resolución de los satélites Landsat 5 y 8 es de 16 días; las imágenes obtenidas cubren igual área (185 x 185 km por escena), lo que resulta de gran utilidad para realizar estudios multitemporales. La resolución espacial del pixel fue de 30 m en ambos casos. Estas imágenes se calibraron atmosféricamente y se georreferenciaron seleccionando las mismas escenas. El procesamiento de las imágenes se realizó utilizando los programas Google Earth Pro y QGIS 3.2.2. Éste último es un Sistema de Información Geográfica (SIG), diseñado para ofrecer herramientas geográficas en el análisis espacial.

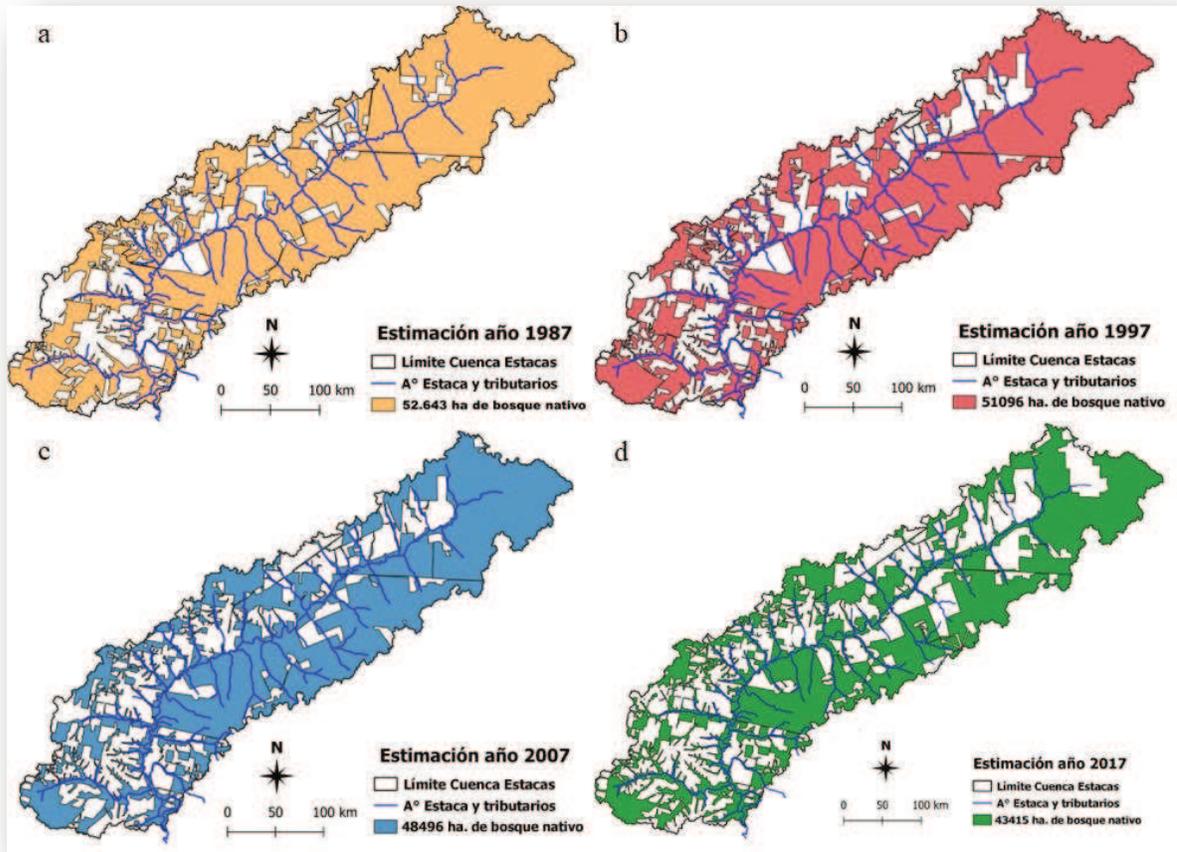
Se elaboraron mapas para estimar variaciones en la superficie con bosque nativo y con cultivos en los años mencionados. Para la clasificación de los diferentes usos del suelo, se identificaron visualmente las siguientes categorías de tierras: Bosques Nativos (BN), Cultivos anuales: Soja (Sj), Maíz (Mz) y Trigo (Tr). Se realizaron combinaciones de bandas (falso color, Índice de Vegetación

de Diferencia Normalizada - NDVI). El área cubierta por cada cultivo se cuantificó con el software Qgis 3.2.2. A partir de la información obtenida se determinó la pérdida de superficie de bosques nativos, su evolución en los períodos considerados y los cambios en la proporción de los cultivos agrícolas. A campo, se georreferenciaron lotes con GPS para verificar la clasificación realizada a través de las imágenes en el año 2017.

#### **2.4. Resultados y Discusión**

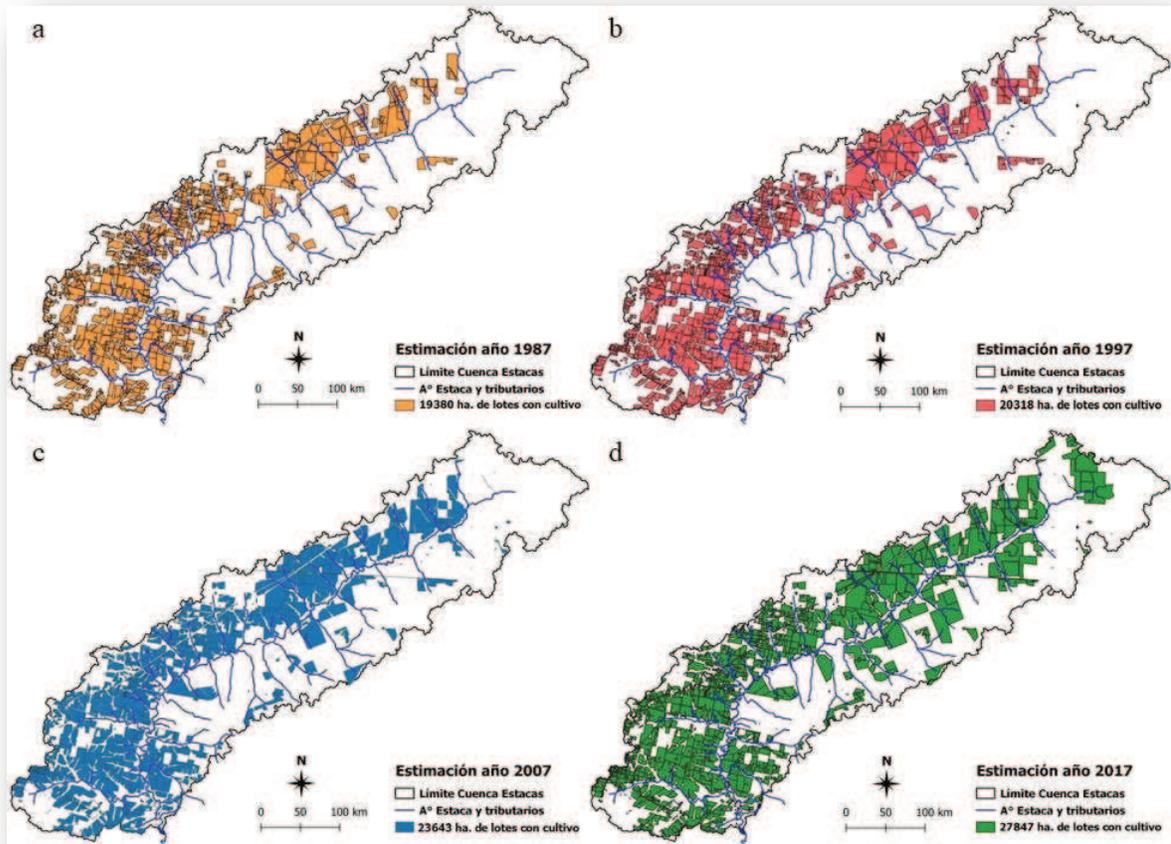
El estudio comparativo de imágenes satelitales permitió evaluar los cambios en el uso del suelo en la cuenca del A° Estacas. La cobertura de bosque nativo varió de 72% en 1987 a 60% en 2017 por el aumento sostenido de cultivos agrícolas en la cuenca durante estas tres décadas (Fig. 6). En 1987, la superficie cubierta con bosque nativo era de 52.643 ha y en el año 2017 disminuyó a 43.415 ha. Es decir, en 30 años se redujo 18% la superficie de bosque nativo de la cuenca en estudio (Fig. 6). La comparación de la tasa de deforestación entre las décadas de estudio fue: 3% en la década 1987-97,5% en la década 1997-07 y de 10% en la década 2007-17.

Por otro lado, los bosques nativos remanentes presentaron un alto grado de fragmentación como se observa en la zona alta de la cuenca en el mapa del año 2017 (Fig. 6d). Esta fragmentación del bosque podría ocasionar pérdidas de biodiversidad y efectos negativos sobre la ecorregión del Espinal. Estudios realizados con aves que habitan los bosques del Espinal, han planteado que las especies se ven afectadas por la pérdida de bosque nativo y su fragmentación, principalmente aquellas que se reproducen, refugian o alimentan de los recursos que le brinda el bosque (Calamari, 2018; Gavier-Pizarro et al., 2012).



**Figura 6.** Mapas de cobertura con bosque de los años: a) 1987, b) 1997, c) 2007 y d) 2017

Del estudio precedente sobre la evolución del área deforestada, se desprende que en 30 años la superficie con cultivos aumentó 44%. Como se observa en los mapas de la Fig. 7, la zona baja de la cuenca tenía mayor presencia de cultivos en 1987. En la zona media, el lado oeste del arroyo presentaba mayor superficie agrícola y con el paso de los años el lado este incrementó la superficie con cultivos. El avance de la frontera agrícola se fue desarrollando próxima a rutas y caminos ubicados en el lado oeste de la zona media y en la zona baja de la cuenca. La zona alta de la cuenca presentaba menor superficie agrícola respecto al total, pero en el año 2017, se observa un incremento considerable de la superficie cultivada. En esta zona los suelos son menos aptos para la actividad agrícola, con alto predominio de suelos alfisoles (Fig 5), que se caracterizan por su escaso drenaje y frecuente encharcamiento (Tasi y Bedendo, 2001).



**Figura 7.** Mapas de cobertura con cultivos de los años: a) 1987, b) 1997, c) 2007 y d) 2017

En las tres décadas analizadas, los cambios de uso del suelo de mayor magnitud se concentraron en la parte baja de la cuenca (sur-suroeste) del A° Estacas (Fig. 7), donde predominan suelos con condiciones aptas para la agricultura, vertisoles principalmente y molisoles (Fig. 5), aunque con limitaciones para su uso continuado debido a la erosión hídrica y el drenaje deficiente, asociados a altos contenidos de arcillas expandibles en vertisoles y a horizontes Bt cercanos a la superficie (Wilson y Cerana, 2004; Tasi, 2009; Wilson y Paz-Ferreiro, 2012). Previamente, la evolución del avance de la frontera agrícola en el norte de la provincia de Entre Ríos fue reportada por otros autores: durante el período 1995-2003 por Romero y Zufiaurre (2006), durante el período 1991-2006 por Tasi et al. (2007), y durante el período 1991-2011 por Sabattini y Sabattini (2012). En la cuenca del arroyo Feliciano, del cual el A° Estacas es tributario, Brizuela et al. (2013), observaron variaciones en la superficie agrícola con incrementos de 34% para el período 2000-2010.

En un estudio previo, Sabbatini et al. (2016) identificaron que el proceso de agriculturización está asociado a la subdivisión de campos ganaderos de grandes extensiones en zonas de suelos molisoles y vertisoles con aptitud agrícola. Sin embargo, en la última década la superficie agrícola se incrementó en un 10% y avanzó en las áreas noroeste de la cuenca en campos de menor aptitud de suelos (Plan Mapa de Suelos, 1990) con el consecuente aumento del riesgo de erosión hídrica.

A través del análisis de las imágenes satelitales y trabajos previos realizados en la zona, se evidencia la falta de planificación en el avance de la frontera agrícola y la ausencia de planes de ordenamiento ambiental del territorio (Sabbatini et al., 2002; Sabbatini et al., 2016; Wilson y Sasal, 2019; Wilson et al., 2020; Piguini et al., 2022). Esto podría afectar los ecosistemas presentes en la cuenca y las características del paisaje, produciendo cambios en el balance de agua por el cambio de uso y el incremento en la superficie con cultivos (Gavier-Pizarro et al., 2012; Piguini et al., 2019; Piguini et al., 2022). Por otro lado, para obtener información relevante del efecto del cambio del uso del suelo sobre el ecosistema acuático, se necesita partir de una caracterización de la geomorfología de la cuenca y del análisis de parámetros físico-químicos del agua superficial, para comprender la dinámica de la cuenca y las variaciones en la calidad del agua. Esta caracterización se aborda en el siguiente capítulo.

## 3. Capítulo II. Caracterización de la cuenca del arroyo Estacas

### 3.1. Introducción

El agua dulce representa únicamente el 2,5% del agua de la Tierra y se encuentra en mayor parte congelada en glaciares y casquetes polares. Los recursos de agua dulce superficial en estado líquido se encuentran distribuidos en lagos, humedales, ríos, arroyos y acuíferos. Cada uno de ellos tiene una estructura o morfología que lo caracteriza, y en su funcionamiento interactúan variables físicas y químicas junto a las biológicas, definiendo la condición de estado del sistema (Wetzel, 2001). Una cuenca hidrográfica es el área delimitada por las divisorias de aguas de un sistema de arroyos y ríos que convergen en la misma desembocadura. El considerar a una cuenca como unidad de estudio, permite la evaluación de impactos definidos a escala de paisaje.

La caracterización geomorfológica ambiental de una cuenca se determina en primera instancia por su conocimiento morfométrico, siendo uno de los aspectos más influyentes en los ecosistemas acuáticos (Geraldí et al., 2011). Los cambios en el uso de la tierra de una cuenca implican impactos ambientales y afectan el balance de agua, su cantidad y calidad en cursos superficiales, y de los ecosistemas acuáticos en general. El agua, a través de su capacidad de erosión y transporte de sedimentos, se comporta como un factor determinante en el modelado de la superficie terrestre y de sus paisajes (Melo, 2003).

A su vez, conocer los parámetros físico-químicos de las aguas superficiales permite caracterizar la sostenibilidad de los ambientes acuáticos (Rodier et al., 1998; Orozco Barrenetxea et al., 2003). Estos parámetros sirven como indicadores de contaminación antrópica, permiten conocer aspectos de la dinámica espacial y temporal de los cursos de agua, brindan información sobre la respuesta de la biota acuática y son de gran relevancia para evaluar impactos por aportes externos al ecosistema como vertidos puntuales o transporte difuso de contaminantes agrobiindustriales. Los indicadores físico-químicos más utilizados son: oxígeno disuelto, pH, conductividad, turbidez, alcalinidad, dureza, nitratos, nitritos, fosfatos, sólidos disueltos y en suspensión (Alberro et al., 2011; Pinheiro et al., 2021; Primost et al., 2022). El uso de la tierra a escala de cuenca hidrográfica afecta la química del agua (Gergel et al. 1999). Cambios en la química del agua pueden ocasionar cambios en la distribución, limitaciones en el desarrollo y fisiología de muchos de los organismos acuáticos, incluido el zooplancton pudiendo modificarse la estructura de la red trófica tanto por patrones “*top-down*” o “*button up*” es decir, al modificar el recurso trófico (microalgas) o la disponibilidad trófica para los niveles tróficos superiores (consumidores de distinto orden) (Boyd, 1982; Cole, 1988;

Abowei et al., 2010; Carere et al., 2011; Gagneten et al., 2022; Andrade et al., 2022b; Arias et al., 2022; Romero et al., 2021; Polla et al., 2022)

En la cuenca del A° Estacas, como se mencionó en el capítulo anterior, el curso principal es tributario del arroyo Feliciano perteneciente a la cuenca del Plata. La cuenca del Plata es la segunda en importancia de Sudamérica y quinta en el mundo, cubre una superficie de 3.100.000 km<sup>2</sup> y comprende parte de los países Brasil, Bolivia, Paraguay, Argentina y Uruguay. A su vez, y como se mostró previamente, la cuenca está experimentando el avance de la frontera agrícola, por lo que es de vital importancia su caracterización. En este sentido, previamente no se disponía de una caracterización morfométrica de la cuenca ni de las propiedades físico-químicas del agua superficial, necesarias para comprender su dinámica y valorar su aptitud para el normal desarrollo de la vida acuática.

### **3.2. Objetivo del capítulo**

Caracterizar la morfometría de la cuenca del A° Estacas y analizar las propiedades físico-químicas del agua superficial para evaluar la influencia de los cambios de uso del suelo.

### **3.3. Materiales y Métodos**

#### **3.3.1. Caracterización morfométrica de la cuenca del arroyo Estacas**

##### **3.3.1.1. Obtención de parámetros morfométricos**

Para la obtención de parámetros morfométricos se utilizó un Modelo Digital de Elevación (DEM) de la misión Shuttle Radar Topography Mission (SRTM) de 30 metros de resolución espacial, referenciado al sistema POSGAR 2007 – Argentina – FAJA 5 (Fig. 8). El procesamiento se realizó mediante un entorno SIG.

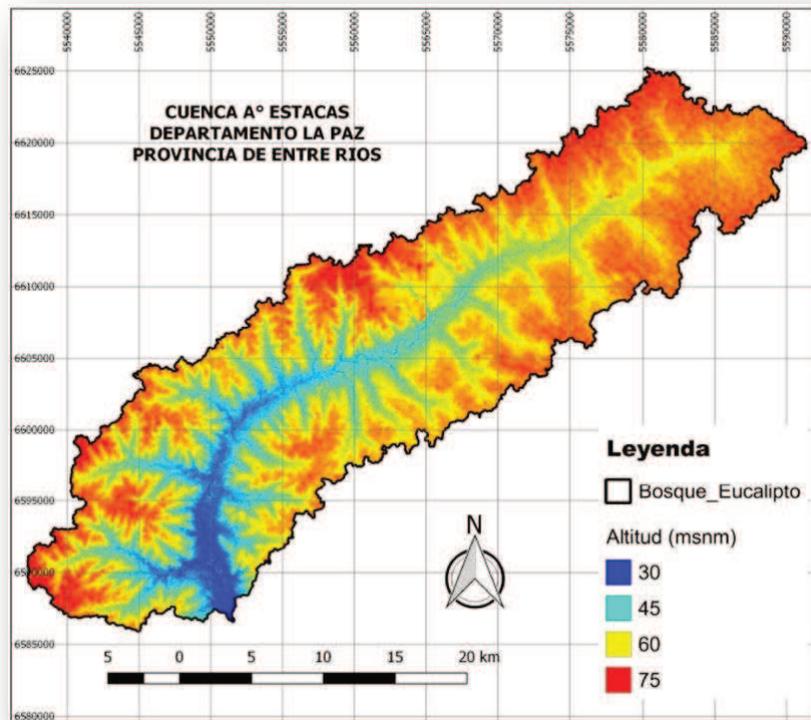


Figura 8. Modelo digital de elevación de la cuenca del A° Estacas

### 3.3.1.1.1. Parámetros asociados a la morfología de la cuenca

- ✓ Área (A): es la superficie delimitada por la divisoria de aguas de la zona de estudio, tomando como sección de cierre la desembocadura del A° Estacas en el A° Feliciano. Se expresa en kilómetros cuadrados (km<sup>2</sup>).
- ✓ Perímetro (P): longitud que recorre la divisoria de aguas del área de la cuenca. Se expresa en kilómetros (km).
- ✓ Longitud axial (La): línea recta paralela al cauce principal. Desde la sección de cierre, hasta la cabecera del límite de la cuenca, siguiendo el recorrido más probable del agua. Se expresa en km.
- ✓ Coeficiente de compacidad (kc) (Gravelius, 1914): es adimensional. Compara el perímetro de la cuenca (P), con el área de la misma mediante la siguiente expresión:

$$Kc = 0.28 * \frac{P}{\sqrt{A}}$$

El coeficiente toma valores entre 1 y 3, siguiendo la clasificación de Gravelius (1914).

- ✓ Factor de Forma de Horton (Kf) (Horton, 1932): es adimensional e indica cómo se regula la concentración del escurrimiento superficial. Se expresa como la relación entre el área de la cuenca (A) y el cuadrado de La (La<sup>2</sup>).

$$Kf = A / La^2$$

Un valor de Kf cercano a 1, representa una cuenca redondeada. Un valor de Kf por debajo de 1, representa una cuenca alargada y mayor a 1, proporciona el grado de achatamiento de una cuenca y con cursos principales más cortos por consecuencia con tendencia a concentrar el escurrimiento de una lluvia intensa formando fácilmente grandes crecidas.

- ✓ Ancho promedio (W): cociente entre el área (A) y La. Se expresa en km.
- ✓ Tiempo de concentración (Tc): tiempo de viaje de una gota de agua de lluvia que escurre superficialmente desde el lugar más lejano de la cuenca hasta el punto de salida; desde ese momento el caudal es máximo y no podrá incrementarse, si se mantiene una intensidad de precipitación constante (Kirpich, 1940). Se expresa en minutos (min). Siendo: “S” la pendiente media de la cuenca (m.m<sup>-1</sup>) y “La” la longitud axial (m), Kirpich (1940) establece la siguiente función para obtener el tiempo de concentración:

$$Tc = 0.025 \left( \frac{La}{\sqrt{S}} \right)^{0.77}$$

#### 3.3.1.1.2. Parámetros relativos al relieve de la cuenca

- ✓ Pendiente media de la cuenca (S): relación entre el desnivel altitudinal de la cuenca y su longitud. Se obtuvo por medio del procesamiento del DEM en entorno SIG, el cual permite obtener un plano de pendientes por cada píxel de la imagen. La pendiente media se definió como la mediana de todos los valores de pendiente de este último plano.
- ✓ Curva hipsométrica: representa la superficie acumulada de la cuenca, en función de la latitud. Dependiendo de la forma de la cuenca, se puede clasificar en cuenca joven o con un cierto grado de antigüedad (Llamas, 1993).

#### 3.3.1.1.3. Parámetros relativos al drenaje

- ✓ Longitud del cauce principal (Lp): longitud del cuerpo de agua que le da nombre a la cuenca de estudio, en este parámetro se tiene en cuenta la sinuosidad del cauce. Se expresa en km.

- ✓ Orden de drenaje (Strahler, 1952): clasificación de las redes de drenaje que pueden ser modeladas o representadas por un conjunto de nodos conectados unos a otros por segmentos, cada uno de los nodos tiene sólo una ruta hacia la salida.
- ✓ Longitud de los cauces de orden uno (L1): una vez establecidos los cauces de orden uno, se miden las longitudes de dichas corrientes.
- ✓ Densidad de drenaje (Dd) (Horton, 1932): se define para una cuenca como la longitud de todos los cursos de agua (Li) por unidad de área.

$$Dd = \frac{(\sum Li)}{A}$$

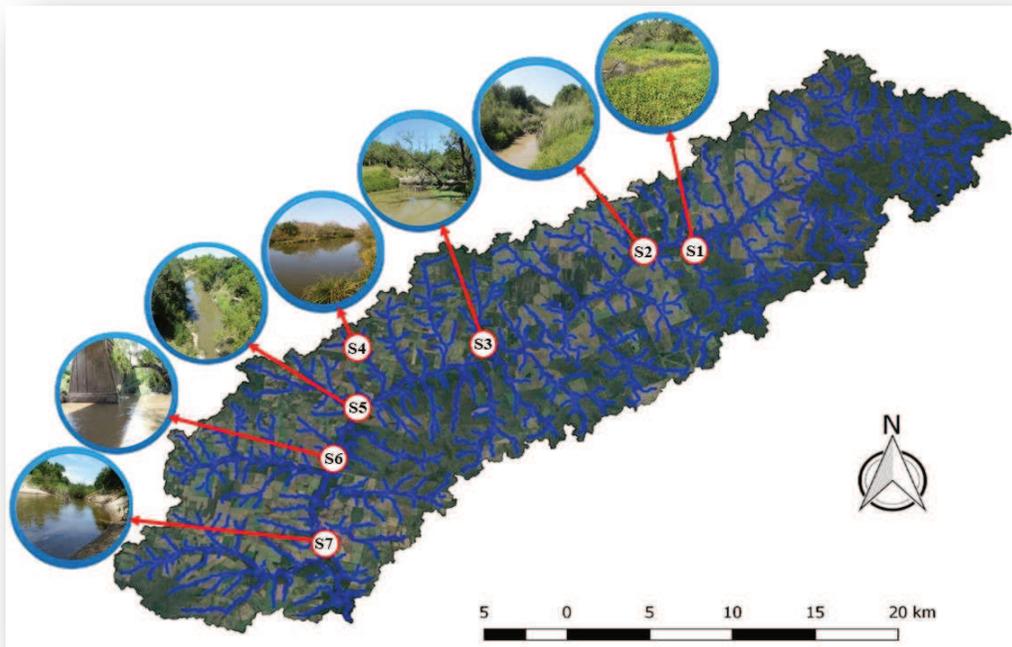
Dd se clasificó según la propuesta de Delgadillo y Paez (2008), en la cual se establecen cuatro clases de densidad de drenaje (baja, media, alta y muy alta), según el valor del parámetro (desde  $Dd < 1$  a  $Dd > 3$ ).

### **3.3.2. Secciones transversales en los sitios de muestreo**

#### **3.3.2.1. Selección de los sitios de muestreo**

Se analizaron mapas de suelo, grados de erosión hídrica, áreas de cobertura con diversos tipos de vegetación, tipos de relieve y mapas catastrales de la cuenca en estudio. A partir de esta información y utilizando el sistema de información SIG de la Bolsa de Cereales de Entre Ríos (SIBER) y sensores remotos, se obtuvo un mapa temático. Con esta información, se realizó una identificación de la zona de estudio a campo. Se seleccionaron sitios de muestreo para el monitoreo de agua superficial, basándose en el criterio de accesibilidad y representatividad de los diferentes usos del suelo en las áreas de aporte a los cursos de agua.

Se seleccionaron siete sitios en la cuenca: S1 ( $30^{\circ}38'5.22''S - 59^{\circ}14'53.82''O$ ) ubicado en un curso de primer orden con nacimiento en el área de bosque nativo de la cuenca, S2 ( $30^{\circ}37'59.80''S / 59^{\circ}16'43.70''O$ ), S3 ( $30^{\circ}41'56.60''S / 59^{\circ}23'21.20''O$ ) y S5 ( $30^{\circ}44'9.70''S / 59^{\circ}27'40.00''O$ ) ubicados en el A° Estacas, S4 ( $30^{\circ}41'49.81''S / 59^{\circ}27'40.00''O$ ) ubicado en un curso de primer orden correspondiente a un área de alta intervención agrícola y, S6 ( $30^{\circ}45'58.80''S / 59^{\circ}28'14.80''O$ ) y S7 ( $30^{\circ}49'16.26''S / 59^{\circ}28'34.14''O$ ) situados en el A° Estacas. (Fig. 9).



**Figura 9.** Ubicación de los sitios de muestreo (S1, S2, S3, S4, S5, S6 y S7) en la cuenca del A° Estacas (Entre Ríos, Argentina)

### 3.3.2.2. Determinación de secciones transversales

Se realizaron mediciones en los 7 sitios de muestreo de las secciones transversales de los cauces de agua mediante el uso de GPS Geodésico (Fig. 10). El relevamiento se georreferenció al marco de referencia POSGAR 07 (Posiciones Geodésicas Argentinas de 2007), en coordenadas planas GAUSS KRUGGER y plano de nivelación con cotas IGN (Instituto Geográfico Nacional). El relevamiento con GPS se efectuó con equipos doble frecuencia RTK, donde se colocó la base en un punto fijo de coordenadas conocidas. Con el receptor móvil se atravesó el curso de agua a pie de manera transversal, realizando lecturas cada 1 m.



**Figura 10.** Mediciones con GPS geodésico para determinar las secciones transversales en los sitios de muestreo

### 3.3.3. Caracterización físico-química del agua superficial

#### 3.3.3.1. Parámetros físico-químicos y muestreos de agua superficial

En los sitios mencionados en el apartado 3.2.1. (S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7) se realizaron muestreos de agua superficial a lo largo de un período de dos años (marzo de 2017 – febrero 2019). Se realizaron doce muestreos de agua con frecuencia bimestral, en diferentes épocas del año: M1- 02/03/17, M2- 17/05/17, M3- 26/07/17, M4- 4/10/17, M5- 28/11/17, M6-30/01/18, M7- 6/04/18, M8- 29/05/18, M9- 2/08/18, M10- 3/10/18, M11- 5/12/18 y M12- 07/02/19. Cabe aclarar, que en los muestreos M1 a M6 no se tuvo acceso al S7 debido a que el camino de acceso estaba bloqueado, a su vez el sitio S1, en M7 y S2, en M6 y M7 no pudieron muestrearse porque no había agua superficial.

En cada muestreo se midieron *in situ* los siguientes parámetros en agua: oxígeno disuelto (OD, mg L<sup>-1</sup>), pH, conductividad eléctrica (CE,  $\mu\text{S cm}^{-1}$ ) y temperatura (T, °C) mediante un equipo multiparamétrico Consort C933 (Fig. 11). También se midió la transparencia a través de la profundidad del disco Secchi (Sd, cm). Simultáneamente, en cada momento y sitio de muestreo, se tomaron muestras de agua superficial para la determinación de parámetros físico-químicos en laboratorio. Se utilizó un muestreador manual de agua, se transfirió a botellas de polipropileno de 1 L lavadas mediante agua desionizada y enjuagadas dos veces con agua del arroyo previo a su

llenado y se mantuvo en refrigeración a 4°C hasta llegar al laboratorio siguiendo la metodología empleada por Ronco et al. (2016). En el Laboratorio de Aguas de la Facultad de Ciencias Agropecuarias de la UNER, se determinaron los sólidos totales disueltos (STD) y los iones mayoritarios y minoritarios (sodio, potasio, calcio, magnesio, bicarbonatos, carbonatos, cloruros, fosfatos y sulfatos). Las determinaciones analíticas se realizaron con metodologías estandarizadas (APHA, 2005): la dureza ( $\text{mg L}^{-1} \text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Mg}^{+2}$ ) se determinó por titulación con EDTA (método 2340-C); bicarbonato ( $\text{HCO}_3^{-2}$ ) por titulación con ácido sulfúrico (método 2320-B), cloruro ( $\text{Cl}^{-1}$ ) por argentometría (método 4500-B), sulfatos ( $\text{SO}_4^{-2}$ ) por turbidimetría (método 4500 –  $\text{SO}_4$  E), fosfatos ( $\text{PO}_4^{-2}$ ) por espectrometría (método 4500— $\text{PO}_4$  – E), calcio ( $\text{Ca}^{+2}$ ) y magnesio ( $\text{Mg}^{+2}$ ) por titulación con EDTA (método 3500 – Ca B y método 3500 – Mg B), sodio ( $\text{Na}^{+1}$ ) y potasio ( $\text{K}^{+1}$ ) por fotometría de llama (método 3500 – Na B y método 3500 – K B) Los sólidos totales disueltos (STD,  $\text{mg L}^{-1}$ ) se determinaron por la suma entre sólidos totales (método 2540-B) y suspendidos (método 2540-D). Los reactivos para el tratamiento y análisis de las muestras fueron de grado analítico. Las concentraciones de los iones se expresan en  $\text{mg L}^{-1}$  y fueron utilizadas para elaborar los diagramas de Piper y Gibbs.



**Figura 11.** Imágenes de distintos muestreos para determinar parámetros físico-químicos de agua superficial

Los diagramas de Piper y Gibbs permitieron identificar los tipos de agua y los procesos geoquímicos predominantes en los diferentes sitios de muestreo, y determinar su posible variación entre el nacimiento y la desembocadura de la cuenca. El diagrama de Piper indica la distribución de

los iones en la composición del agua (Piper, 1944). Los procesos geoquímicos que controlan la composición química del agua se analizaron utilizando el diagrama de “boomerang” propuesto por Gibbs (Gibbs, 1970). En este diagrama se representaron los sólidos totales disueltos (STD) en función de la relación catiónica ( $\text{Na}/(\text{Na}+\text{Ca})$ ) y aniónica ( $\text{Cl}/(\text{Cl}+\text{HCO}_3)$ ) del agua en los diferentes sitios de muestreo.

### **3.3.3.2. Análisis estadísticos**

La normalidad de la distribución de datos físico-químicos y la homogeneidad de las varianzas se comprobaron previo al análisis mediante las pruebas de Shapiro Wilk y de Bartlett, respectivamente. Se aplicaron el análisis de varianza unidireccional (ANOVA) y la prueba de Bonferroni a posteriori para evaluar la importancia de las diferencias observadas entre los parámetros físico-químicos en los diferentes sitios de muestreo. Se realizaron análisis de correlación lineal y de Spearman para detectar relaciones entre los parámetros físico-químicos y su grado de asociación. Las diferencias se consideraron significativas cuando  $p < 0,05$ . Para observar las tendencias generales de los parámetros físico-químicos entre los sitios de muestreo, se realizó un análisis de componentes principales (PCA). Se utilizó el paquete estadístico INFOSTAT (Di Rienzo et al., 2020).

### **3.3.4. Precipitaciones durante el período de estudio**

Se obtuvo el registro de las lluvias diarias medidas con un pluviómetro de polipropileno de 136 mm de capacidad, ubicado en la sede de la Cooperativa Agropecuaria La Paz Ltda., cerca de la desembocadura del arroyo Estacas ( $30^\circ 44' 30.57'' \text{ S} / 59^\circ 38' 53.58'' \text{ O}$ ). Previamente se hizo una búsqueda de estaciones automáticas en la cuenca, encontrándose cuatro estaciones automáticas, pero se observó que no tenían la serie de datos completos.

Se estimó el volumen de lluvia acumulado entre dos momentos de muestreo sucesivos. Para estimar el volumen de lluvia anterior a M1 se consideró un período de 60 días. Este período se obtuvo a partir del número medio de días entre momentos de muestreo restantes.

## **3.4. Resultados y discusión**

### **3.4.1. Caracterización morfométrica de la cuenca**

El área de la cuenca del A° Estacas se estimó en 725,73 km<sup>2</sup>, el P de 237,3 km, la La de 57,6 km y W de 12,60 km. Otros parámetros evaluados se muestran en la Tabla 1.

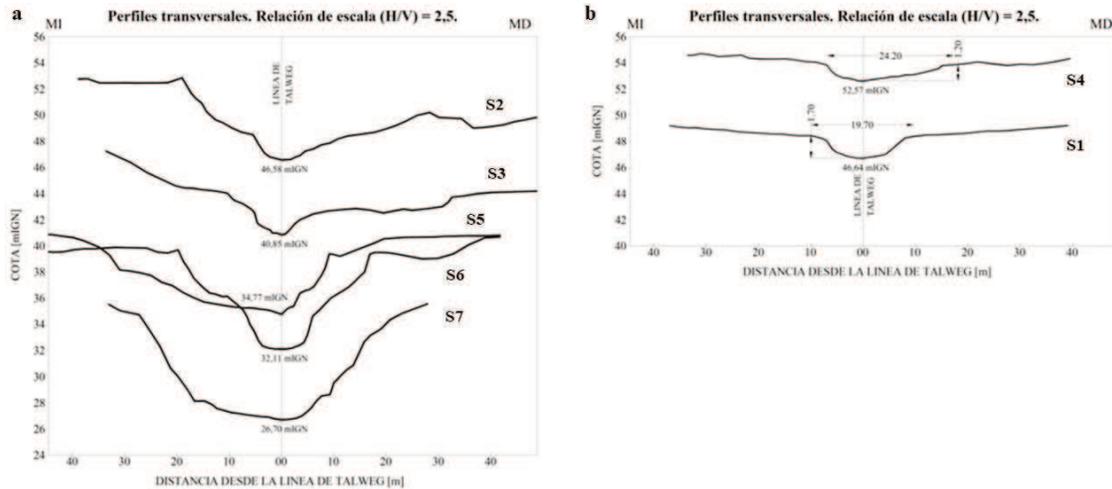
**Tabla 1.** Valores de los parámetros morfométricos de la cuenca del A° Estacas

<b>Parámetro</b>	<b>Símbolo</b>	<b>Valor</b>
Factor de forma de Horton	Kf	0,22
Coefficiente de Compacidad	Kc	2,47
Pendiente media de la cuenca (%)	S	1,20
Tiempo de concentración (hs)	Tc	10,60
Longitud del cauce principal (km)	Lp	70,42
Longitud total de cauces secundarios (km)	Ls	805,65
Pendiente media de cauce principal (%)	Sp	0,04
Orden de drenaje	O	4
Densidad de drenaje (km.km <sup>-2</sup> )	Dd	1,27

El factor de forma de Horton, al igual que el coeficiente de compacidad (Tabla 1), indican que la cuenca es de tipo alargada. El escurrimiento resultante de una lluvia sobre una cuenca de forma alargada, no se concentra rápidamente (Horton, 1932). En esta clase de cuenca, los hidrogramas de descarga poseen menor caudal debido a que el cauce de agua principal es más largo que los cauces secundarios y los tiempos de concentración para eventos de precipitación son distintos (López Cadenas de Llano, 1998). El relieve de una cuenca tiene mayor influencia que su forma; a mayor pendiente la esorrentía se produce en lapsos de tiempo menores (Horton, 1945). El tiempo de concentración de 10,6 h determina que los hidrogramas de la cuenca son de corta duración. Esta cuenca es relativamente joven, con gran poder erosivo, esto implica grandes cambios en su morfología a medida que sucesivas crecidas de los cursos de agua pasan por su cauce (Llamas, 1993; Marmol, 2006). De esta manera, a mayor densidad de drenaje, el tiempo de concentración es menor y por ende se reafirman los hidrogramas cortos y con curvas pronunciadas.

En la Figura 12a y b se observan las secciones transversales del cauce, en los sitios de muestreo. Los sitios S2, S3, S5, S6 y S7 del cauce principal (Fig. 12a), tienen profundidades entre 5 y 8 metros, aumentando la profundidad del cauce aguas abajo hacia su desembocadura. Se observan irregularidades en sus márgenes, producto del poder erosivo del cauce y de la inestabilidad estructural. Particularmente, se observan cárcavas profundas y bien marcadas en la cuenca aguas abajo. A su vez, los suelos y el avance de la frontera agrícola en la mayor parte de la cuenca provocan porcentajes de escurrimiento superficial mayores en relación con el agua precipitada, lo que conlleva a fuertes procesos de pérdida de suelos, manifestándose en la inestabilidad estructural

del suelo observada en los márgenes y en las características de las secciones del cauce principal (Piguini, et al., 2019).



**Figura 12.** Secciones transversales en los sitios de muestreo a) sitios en el cauce principal; b) sitios en cauces secundarios

Las secciones correspondientes a los sitios S4 y S1 (Fig. 12b), afluentes del arroyo Estacas, poseen morfologías simétricas con poca erosión visible y la profundidad de los cauces no superan los 2 m. El sitio S1 se encuentra ubicado en la zona superior de la cuenca, en la naciente del arroyo, y posee menor profundidad con una sección achatada, que verifica el poco caudal que puede transportar y el escurrimiento de carácter temporal. El sitio S4 siempre presentó poca velocidad de la corriente, al momento de realizar los muestreos de agua.

### 3.4.2. Caracterización físico-química del agua superficial

La caracterización de la calidad del agua superficial de la cuenca permitió observar variación en los registros de OD entre sitios de muestreo con valores mínimos de 1,3 mg L<sup>-1</sup> en S1 y máximos de 10,3 mg L<sup>-1</sup> en S2 (promedio= 5,8 mg L<sup>-1</sup>). Los valores promedio de OD en cada sitio oscilaron entre 4 y 7 mg L<sup>-1</sup> (Tabla 2). No se registraron diferencias significativas de OD entre los distintos sitios (ANOVA, p > 0,05). La T media del agua fue de 21,3 °C y varió estacionalmente entre 9,5 y 29,4 °C. El valor promedio de CE fue de 187 µS cm<sup>-1</sup>, y mostró diferencias significativas (ANOVA, p < 0,05) entre sitios de muestreo, con valor mínimo de 93 µS cm<sup>-1</sup> en S2 (zona alta de la cuenca) y valor máximo de 429 µS cm<sup>-1</sup> en S7 (en la desembocadura de la cuenca). El nivel medio de pH fue relativamente constante: 7,3 (± 0.4), sin diferencias significativas entre los sitios (ANOVA, p > 0,05). Se registraron diferencias en Sd entre los sitios de muestreo (ANOVA, p < 0,05), con valores

más altos en S1, S4 y S6, valores intermedios en S3, S5 y S7 y valores más bajos en S2. La dureza total presentó valores medios de 51,3 mg CaCO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>, sin diferencias significativas entre sitios (ANOVA, p > 0,05). De igual forma, el STD no mostró diferencias significativas entre sitios (ANOVA, p > 0,05), y tuvo un valor promedio de 102 mg L<sup>-1</sup>.

De los cationes analizados, el orden de las concentraciones fue el siguiente Na<sup>+</sup> > Ca<sup>2+</sup> > K<sup>+</sup> > Mg<sup>2+</sup>. El catión Ca fue el único que presentó diferencias significativas entre sitios (ANOVA, p < 0,05), diferenciándose los sitios S1 y S6, con valores de 7,3 y 19,6 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Los aniones presentaron concentraciones en el orden de HCO<sub>3</sub><sup>-2</sup> >> Cl<sup>-1</sup> > SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> > PO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, sin diferencias entre sitios (ANOVA, p > 0,05).

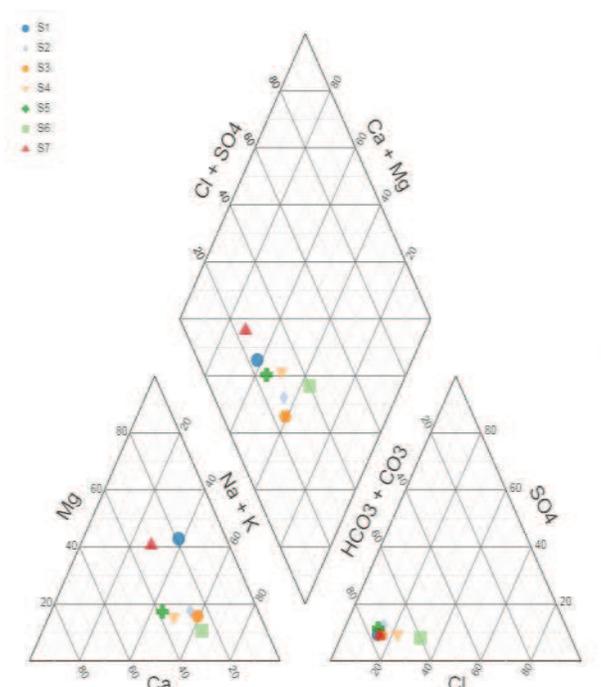
**Tabla 2.** Parámetros físico-químicos registrados en cada sitio de muestreo (S1 a S7), valores medios (N 12 ± 1 DE desviación estándar)

	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
OD (mg L <sup>-1</sup> )	4,46 (± 2,37)	6,81 (± 2,08)	5,71 (± 1,65)	4,1 (± 2,34)	6,59 (± 1,76)	6,67 (± 1,66)	6,94 (± 1,51)
T (°C)	20,93 (± 5,81)	19,9 (± 5,49)	21,74 (± 5,85)	21,15 (± 5,06)	22,14 (± 5,5)	22,28 (± 5,88)	20,85 (± 6,91)
CE (µS cm <sup>-1</sup> )	145,1 (± 28,63)	112,69 (± 16,63)	150,41 (± 75,78)	232,68 (± 77,84)	178,73 (± 83,11)	203,41 (± 97,16)	288,45 (± 88,43)
pH	7,06 (± 0,45)	7,52 (± 0,4)	7,41 (± 0,25)	7,37 (± 0,51)	7,44 (± 0,32)	7,36 (± 0,33)	7,21 (± 0,41)
Sd (cm)	25 (± 6,61)	14,43 (± 3,06)	19,38 (± 3,95)	27,81 (± 5,08)	21,43 (± 8,02)	26,56 (± 9,54)	22,5 (± 3,54)
Dureza total (mg CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )	46,44 (± 18,14)	42,79 (± 21,18)	45 (± 22,34)	51,19 (± 15,34)	54,19 (± 25,65)	67,56 (± 55,95)	50,75 (± 27,76)
Calcio (Ca <sup>2+</sup> , mg L <sup>-1</sup> )	7,31 (± 3,13)	10,21 (± 8,35)	11,31 (± 7,95)	15,31 (± 2,6)	14,56 (± 6,42)	19,56 (± 15,43)	14,25 (± 9,74)
Magnesio (Mg <sup>2+</sup> , mg L <sup>-1</sup> )	9,88 (± 11,14)	4 (± 0,76)	4,25 (± 3,24)	4,08 (± 4,61)	3,94 (± 3,19)	4,81 (± 4,42)	11,17 (± 13,99)
Sodio (Na <sup>+</sup> , mg L <sup>-1</sup> )	14,07 (± 4,8)	18,14 (± 9,13)	25,38 (± 28,68)	20,09 (± 7,63)	14,66 (± 4,97)	49,83 (± 80,3)	11,05 (± 8,25)
Potasio (K <sup>+</sup> , mg L <sup>-1</sup> )	4,66 (± 3,4)	9,84 (± 2,93)	8,95 (± 4,56)	8,92 (± 4,64)	8,04 (± 3,49)	9,06 (± 4,54)	6,53 (± 5,16)
Bicarbonatos (HCO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> , mg L <sup>-1</sup> )	73,81 (± 32,69)	66,5 (± 29,37)	68,5 (± 42,97)	82,63 (± 32,28)	69,13 (± 31,81)	70,88 (± 18,66)	84,75 (± 19,92)
Cloruros (Cl <sup>-1</sup> , mg L <sup>-1</sup> )	7,94 (± 5,43)	7,93 (± 4,34)	8,19 (± 3,89)	15,25 (± 9,81)	7,1 (± 3,28)	22,38 (± 44,8)	9,88 (± 4,09)
Fosfatos (PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> , mg L <sup>-1</sup> )	0,88 (± 0,83)	1,26 (± 0,88)	1,13 (± 0,86)	1,33 (± 0,62)	0,84 (± 0,84)	0,87 (± 0,91)	0,35 (± 0,1)
Sulfatos (SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> , mg L <sup>-1</sup> )	7,1 (± 4,23)	9,11 (± 5,58)	6,68 (± 4,06)	8,85 (± 5,46)	8,34 (± 6,33)	7,79 (± 4,95)	8,06 (± 3,1)
STD (mg L <sup>-1</sup> )	70,51 (± 21,08)	71,45 (± 18,05)	67,76 (± 42,63)	122,69 (± 39,51)	89,97 (± 36,34)	166,74 (± 23,39)	124,99 (± 21,8)

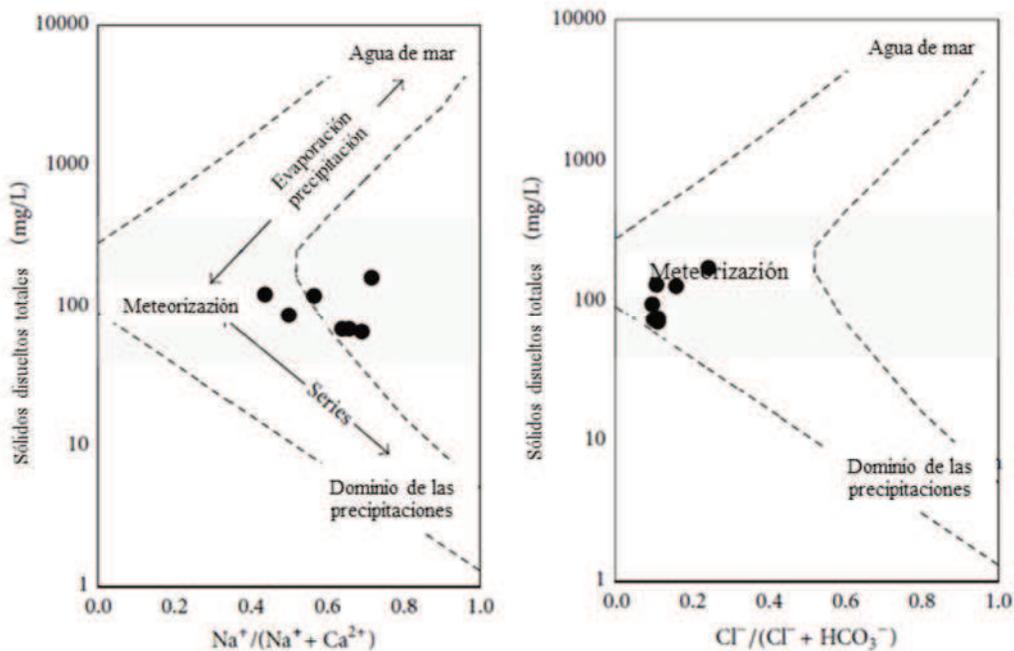
OD: oxígeno disuelto, T: temperatura, CE: conductividad eléctrica, Sd: profundidad del disco Secchi, STD: sólidos totales disueltos.

Todos los parámetros físico-químicos del agua superficial del arroyo Estacas se encontraron dentro de los niveles para sustentar la vida de los organismos acuáticos (Tabla 2). Los valores de dichos parámetros fueron similares a los de estudios realizados por Lallana et al. (2007), en arroyos del norte de la provincia de Entre Ríos. Concentraciones menores a 5 mg L<sup>-1</sup> de OD pueden afectar el funcionamiento y supervivencia de las comunidades acuáticas (Chapman, 1996; APHA, 1998). Los valores de temperatura del agua superficial, registrados oscilaron en relación con los registros históricos de la zona.

Según el diagrama de Piper, la composición catiónica del agua es sódica en los sitios S2, S3 y S6 y el resto de los sitios es catiónica mixta. La composición aniónica del agua es principalmente bicarbonatada. La clasificación del agua superficial de la cuenca es del tipo bicarbonato de calcio S1, S5 y S7, y bicarbonato de sodio S2, S3 y S6. Siendo S4 en el límite entre los dos tipos de aguas (Fig. 13). De acuerdo con el diagrama de Gibbs, los sitios de muestreo se ubicaron en la zona media del boomerang (Fig. 14), indicando que su composición iónica está determinada por la meteorización del material original, estando en equilibrio parcial con los materiales de su cuenca de drenaje (Wetzel, 1975). Los diagramas de Piper y Gibbs fueron útiles para identificar los tipos de agua y los procesos geoquímicos que están predominando en los diferentes sitios de muestreo, y observar sus posibles variaciones entre la naciente y la desembocadura del arroyo, con el fin de diferenciar la condición natural del curso de agua con el impacto antrópico. Los cambios a lo largo del curso del arroyo pueden deberse el agua subterránea que alimenta el arroyo en diferentes puntos de la cuenca. Esto se observó a partir del S3 sobre el cauce principal, por la presencia de caudales mínimos de transporte de agua en los períodos de mayor sequía (alrededor de los muestreos de M6 y M7), en contraposición a los S1 y S2 en la zona alta de la cuenca que están ubicados en cursos de agua temporales (Piguini et al., 2019).



**Figura 13.** Clasificación química del agua superficial en cada sitio de muestreo según diagrama de Piper



**Figura 14.** Diagrama de Gibbs de la calidad del agua superficial de la cuenca

Se encontraron correlaciones significativas entre los parámetros de calidad de agua analizados (Tabla 3). El OD se correlacionó negativamente con T, Sd y con  $\text{PO}_4^{2-}$ . La T se correlacionó positivamente con Sd, cationes  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ , y negativamente con  $\text{Cl}^-$ . La CE se correlacionó positivamente con Sd, dureza total,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^{2-}$  y STD. El pH se correlacionó negativamente con Sd,  $\text{PO}_4^{2-}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ . Sd se correlacionó positivamente con calcio. La dureza total se correlacionó positivamente con  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^{2-}$  y STD, y negativamente con  $\text{K}^+$ . De los cationes analizados, el  $\text{Ca}^{2+}$  se correlacionó positivamente con  $\text{HCO}_3^{2-}$  y STD. Mg se correlacionó negativamente con  $\text{K}^+$ . Sodio se correlacionó positivamente con  $\text{K}^+$ . Los  $\text{HCO}_3^{2-}$  se correlacionaron positivamente con  $\text{Cl}^-$  y STD. Cloruros se correlacionaron positivamente con  $\text{SO}_4^{2-}$  y STD. Fosfatos se correlacionaron positivamente con  $\text{SO}_4^{2-}$ .

**Tabla 3.** Matriz de correlación de Spearman entre parámetros físico-químicos registrados en cada sitio de muestreo (S1 a S7). Los números en negrita indican correlación significativa ( $p < 0,05$ )

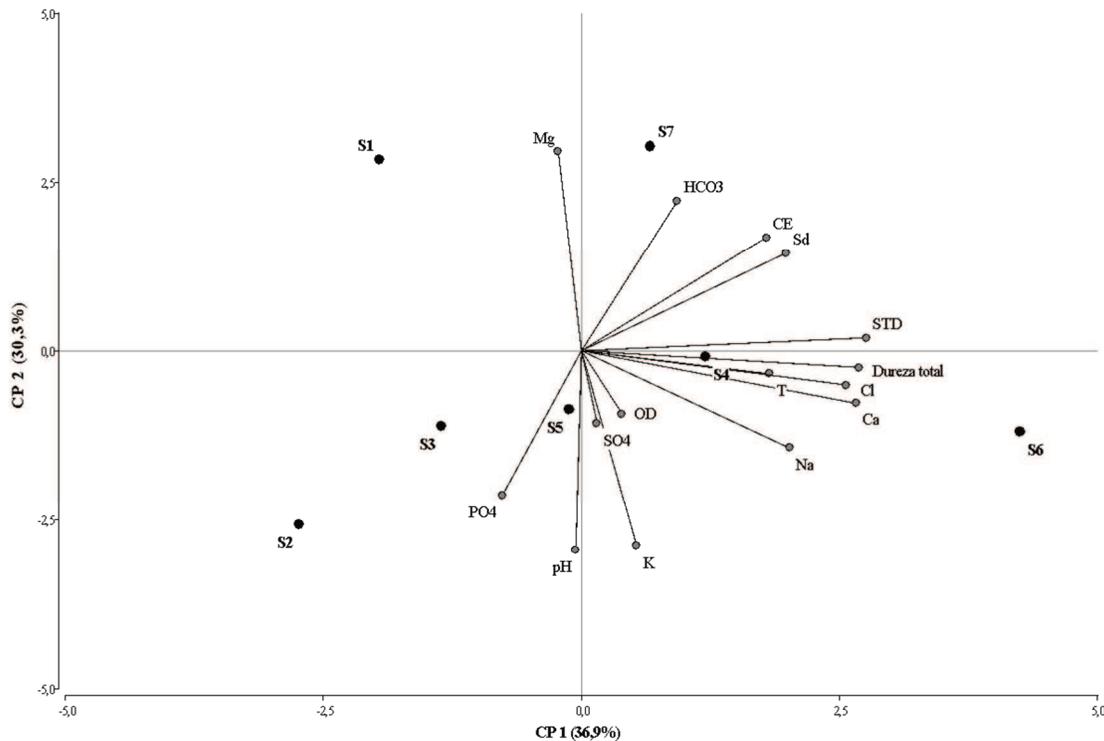
	OD	T	CE	pH	Sd	Dureza total	Ca	Mg	Na	K	HCO <sub>3</sub>	Cl	PO <sub>4</sub>	SO <sub>4</sub>	STD
OD	1														
T	<b>-0,38</b>	1													
CE	-0,12	0,11	1												
pH	0,26	-0,23	0,07	1											
Sd	<b>-0,36</b>	<b>0,34</b>	<b>0,38</b>	<b>-0,29</b>	1										
Dureza total	-0,12	-0,05	<b>0,57</b>	0,18	0,15	1									
Ca	-0,04	0,09	<b>0,57</b>	0,23	<b>0,38</b>	<b>0,62</b>	1								
Mg	-0,27	-0,08	0,12	0,05	-0,11	<b>0,6</b>	-0,005	1							
Na	-0,22	<b>0,53</b>	0,14	-0,12	0,19	0,09	0,15	-0,17	1						
K	0,21	<b>0,36</b>	-0,06	0,03	-0,09	<b>-0,32</b>	-0,06	<b>-0,4</b>	0,31	1					
HCO <sub>3</sub>	-0,11	0,08	<b>0,48</b>	0,08	0,05	<b>0,6</b>	<b>0,43</b>	0,24	<b>0,01</b>	0,1	1				
Cl	0,1	<b>-0,32</b>	0,26	0,11	0,07	0,24	0,17	0,02	-0,04	-0,05	<b>0,32</b>	1			
PO <sub>4</sub>	<b>-0,47</b>	0,19	-0,26	<b>-0,35</b>	0,07	0,02	-0,09	0,18	0,06	-0,13	-0,04	0,07	1		
SO <sub>4</sub>	-0,08	-0,2	-0,13	<b>-0,35</b>	0,04	0,04	0,04	0,11	-0,14	-0,19	-0,01	<b>0,3</b>	<b>0,39</b>	1	
STD	-0,1	0,16	<b>0,85</b>	0,05	0,27	<b>0,68</b>	<b>0,61</b>	0,22	0,16	0,02	<b>0,62</b>	<b>0,3</b>	-0,09	-0,06	1

OD: oxígeno disuelto, T: temperatura, CE: conductividad eléctrica, Sd: profundidad del disco Secchi, Ca: calcio, Mg: magnesio, Na: sodio, K: potasio, HCO<sub>3</sub>: bicarbonato, Cl: cloruro, PO<sub>4</sub>: fosfato, SO<sub>4</sub>: sulfato, STD: sólidos totales disueltos.

La correlación negativa entre OD y T se corresponde con la Ley de Henry, que establece que los cambios en la temperatura del líquido inducen cambios en la concentración de saturación de OD. A medida que aumenta la temperatura, la solubilidad del oxígeno disminuyó. Las correlaciones positivas observadas entre los valores de CE y los valores de STD, dureza total, Ca<sup>+2</sup> y bicarbonato podrían explicarse por la estrecha relación de la CE en cuerpos de agua con los sólidos totales disueltos y los iones mayoritarios (Chapman, 1996). En todos los sitios de muestreo se registró un pH ligeramente básico. Los cuerpos de agua naturales controlados principalmente por el sistema carbonato-bicarbonato tienen un rango de pH entre 6,5 y 8,0 (Stumm y Morgan, 1996). Los niveles promedio de dureza del agua ubicaron al agua de la cuenca dentro de la categoría de agua blanda (OMS, 2011). El nivel de dureza se debió principalmente a la presencia de calcio y magnesio, siguiendo las correlaciones positivas presentadas en la Tabla 3.

El análisis multivariado, PCA, considerando todos los parámetros físico-químicos estudiados en todos los sitios de muestreo mostró que el 67 % de la variación total de los datos se explica por las dos primeras componentes (Fig. 15). La primera componente explica el 37 % de la variación y diferencia los sitios S1, S2 (ubicados en la naciente de la cuenca) y S3 del resto de los sitios de muestreo. La segunda componente explica el 30 % de la variación y diferencia los sitios S1 y S7

con propiedades físico-químicas contrastantes del resto de los sitios, principalmente  $Mg^{+2}$  y  $HCO_3^-$ .



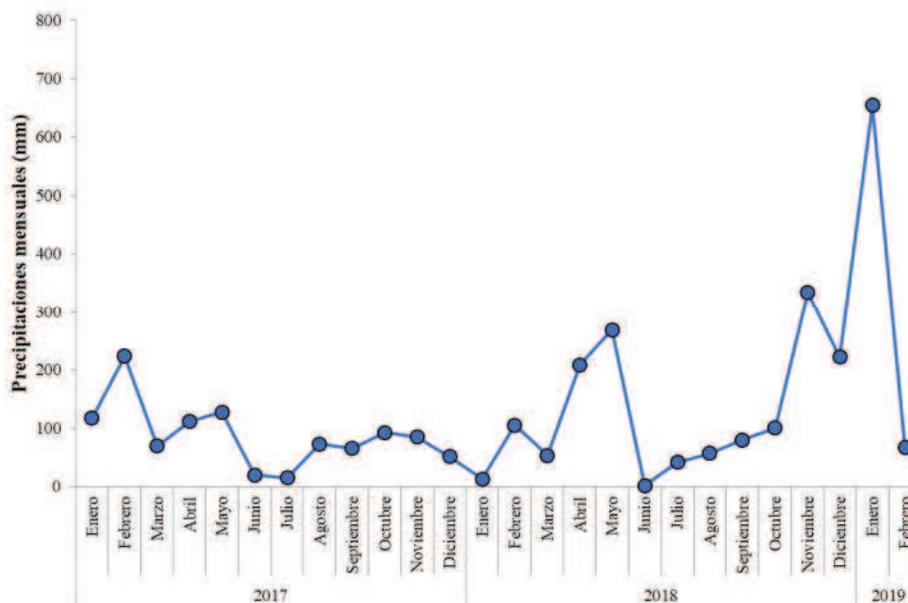
**Figura 15.** Análisis de componentes principales con parámetros físico-químicos y sitios de muestreo. (Componentes principales —CP— 1 y 2, que explican el 67,2 % de la variación total). S1 a S7: sitios de muestreo. OD: oxígeno disuelto, T: temperatura, CE: conductividad eléctrica, Sd: profundidad del disco Secchi, Ca: calcio, Mg: magnesio, Na: sodio, K: potasio,  $HCO_3^-$ : bicarbonato, Cl: cloruro,  $PO_4$ : fosfato,  $SO_4$ : sulfato, STD: sólidos totales disueltos.

El análisis multivariado (Fig. 15) mostró diferencias en la calidad físico-química entre los sitios de muestreo de los arroyos. La naciente y la desembocadura de la cuenca tienen diferentes niveles de bicarbonatos, CE y turbidez, que aumenta hacia la desembocadura. Estos aumentos podrían deberse a aportes desde los cursos de agua tributarios o desde el agua subterránea al cauce principal a lo largo de la cuenca.

### 3.4.3. Precipitaciones durante el período de estudio

Durante los años 2017 y 2018 se registraron 1054 y 1488 mm de lluvia anuales, respectivamente. En 2017 las lluvias fueron similares a la media histórica y en 2018 las precipitaciones fueron superiores, registrándose en los meses de abril, mayo, noviembre y diciembre las mayores

precipitaciones. En la Figura 16 se presentan las lluvias mensuales registradas en la estación de medición.



**Figura 16.** Precipitaciones mensuales durante el período de muestreo (marzo de 2017 a febrero de 2019).

Los resultados presentados, permiten realizar una caracterización detallada de la cuenca brindando información de base. La cuenca del arroyo Estacas es relativamente joven, lo que implica que experimenta cambios en su morfología en los períodos de crecida, con gran poder erosivo. Se visualizan cárcavas e inestabilidad estructural en las márgenes a lo largo del cauce principal, con mayor impacto en la parte baja de la cuenca. El avance de la frontera agrícola incrementaría estas condiciones de inestabilidad estructural y profundización de cárcavas dado por el incremento en el escurrimiento superficial y la erosión hídrica debido a la susceptibilidad de los suelos en la cuenca y particularmente a la disminución de la cobertura boscosa. En cuanto a los parámetros físico-químicos se registraron valores similares a arroyos presentes en el norte de Entre Ríos y dentro de niveles que sustentan la biota acuática. También, se determinó que la composición iónica proviene del material original y que hay aportes de agua subterránea. A su vez, la homogeneidad de algunos parámetros físico-químicos como pH, OD y T y otros parámetros de calidad aniónica y catiónica informan la necesidad de evaluar otros factores que diferencien la calidad del agua asociada al uso del suelo y al avance de la frontera agrícola. En el siguiente capítulo se delimitan las áreas de aporte de los sitios de muestreo, y se analiza la influencia de los principales cultivos que se realizan en la cuenca sobre la calidad del agua superficial.

## **4. Capítulo III. Uso del suelo en la cuenca del A° Estacas y su relación con las concentraciones de plaguicidas en el agua superficial**

### **4.1. Introducción**

Como fue planteado en capítulos anteriores, en las últimas décadas, la producción agrícola argentina se ha incrementado por el avance de la frontera agrícola hacia áreas ambientalmente más frágiles y la intensificación de áreas tradicionalmente agrícolas (Tittonell, 2013; Wingeyer et al., 2015; Andrade et al., 2017; Arancibia et al., 2019; Iturburu et al., 2019; Montoya et al., 2019). Si bien los incrementos en la producción agrícola son oportunidades de desarrollo económico, implican una mayor presión sobre la sostenibilidad ambiental, particularmente considerando que el modelo agrícola actual conlleva un uso creciente de plaguicidas (Pérez et al., 2017; Ibrahim et al., 2019; Wagner, 2020). Argentina se caracteriza por tener un importante consumo anual de plaguicidas, muchos de origen nacional por síntesis o formulación, siendo otros importados (Montoya et al., 2022). Los registros oficiales publicados indican que los volúmenes de plaguicidas vendidos en Argentina aumentaron de 151,3 millones de kilogramos o litros en 2002 a 225 millones de kilogramos o litros en 2008 y a unos 317 millones de kilogramos o litros en 2012 (CASAFE, 2012; Porfido et al., 2014). En 2016, los últimos datos publicados en Argentina reportaron que los volúmenes vendidos de plaguicidas aumentaron un 13% con respecto al año anterior (2015), debido al aumento de la superficie sembrada tanto de trigo como de maíz y al creciente problema de malezas resistentes (CASAFE, 2018). Estimaciones a escala mundial, establecieron que anualmente se aplican entre 3 y 4 millones de toneladas de plaguicidas a tierras de uso agrícola (Pimentel, 2009; Sánchez-Bayo, 2011; Pretty y Bahrucha, 2015). Según datos de Eurostat (Eurostat, 2021), Bélgica es uno de los países europeos con mayores ventas de plaguicidas por hectárea de superficie agrícola utilizada.

El mayor desafío para el sector agroalimentario hoy es aumentar la productividad y la competitividad de manera sostenible (Andrade, 2020). Sin embargo, las modificaciones mencionadas en el uso del suelo determinaron el aumento en el uso de plaguicidas, que se asoció con la degradación de los recursos naturales y el aumento de los riesgos ambientales, todo lo cual compromete la sostenibilidad de los sistemas productivos (Van Opstal et al., 2022). A nivel mundial Tang et al. (2021) determinaron que el 64 % de las tierras agrícolas están en riesgo de contaminación por plaguicidas por más de un ingrediente activo, mientras que el 31 % está en alto riesgo. La presencia de plaguicidas en el medio ambiente implica una amenaza a la biodiversidad y al funcionamiento de los ecosistemas acuáticos (Beketov et al., 2013; Liess et al., 2021).

Realizar estudios a escala de cuenca permite comprender la relación entre los usos de suelo, los cultivos predominantes en la región, los insumos que ingresan al sistema y temporalidad, los regímenes pluviométricos y las fugas y los impactos posibles sobre los ecosistemas acuáticos (Sharma et al., 2022; Ren et al., 2022). En este contexto, estudiar la dinámica de los plaguicidas en el agua superficial de una cuenca afectada por el avance de la frontera agrícola puede permitir conocer los cambios en la calidad del agua para evaluar cómo repercute sobre la biota acuática.

## **4.2. Objetivos del capítulo**

Cuantificar la carga de plaguicidas en la cuenca del arroyo Estacas, y comparar mapas de cultivos y carga de plaguicidas de las distintas áreas de aporte de la cuenca con las concentraciones detectadas en agua superficial.

## **4.3. Materiales y Métodos**

### **4.3.1. Muestreos de agua superficial para determinación de concentraciones de plaguicidas**

En cada sitio y momento de muestreo (ver secciones 3.2.1 y 3.3.1 del capítulo 2), se tomaron muestras de agua superficial empleando un muestreador manual de agua, sumergido a 1,5 m desde la orilla y 30 cm de profundidad (Fig. 17). Los dos años de muestreos permitieron incluir períodos con y sin aplicación de plaguicidas, los muestreos se realizaron con frecuencia bimestral continua entre marzo de 2017 y febrero de 2019. Las muestras se recolectaron en botellas de polipropileno prelavadas con agua desionizada y enjuagadas dos veces con agua del arroyo previo a su llenado de 1 L y se mantuvieron refrigeradas a 4 °C hasta llegar al laboratorio, siguiendo la metodología descrita en Ronco et al. (2016).



**Figura 17.** Toma de muestra de agua con muestreador manual

#### **4.3.2. Screening de plaguicidas**

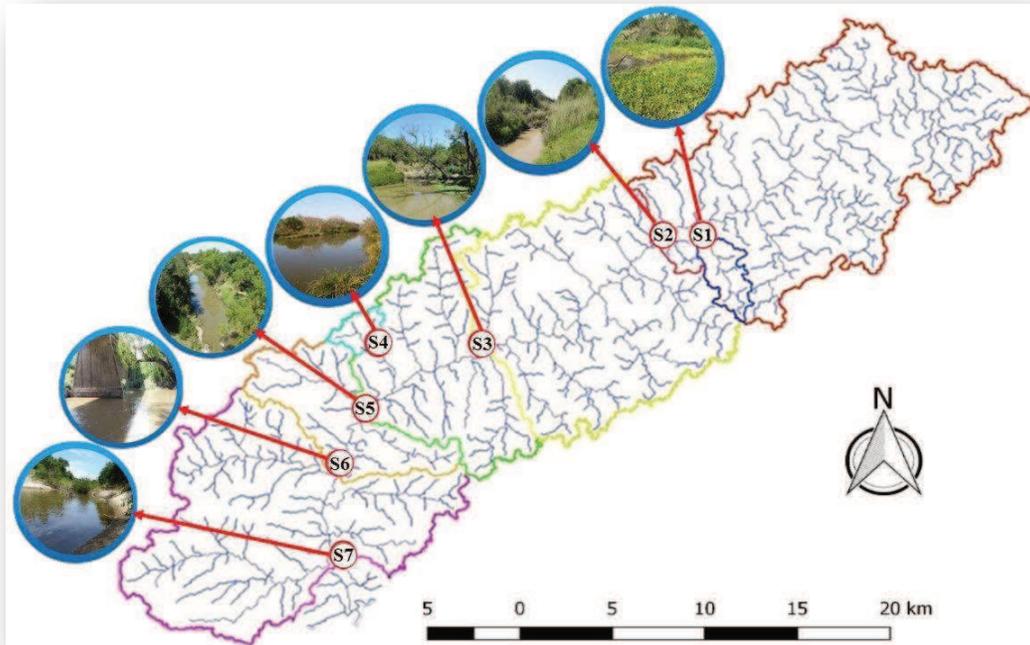
Las muestras de agua recolectadas fueron analizadas mediante cromatografía de líquidos y gases y espectrometría de masas (LC-MS/MS + GC-MS/MS) en dependencias del Programa de Investigación de Residuos y Contaminantes Químicos (PRINARC, UNL) y se usaron estándares para la detección de 125 plaguicidas (ver Anexo I).

Las muestras de agua, sin filtrado previo, fueron sometidas a un proceso de preparación y limpieza por extracción en fase sólida con C18, con base en el método descrito por Mayora et al. (2024), antes de la inyección cromatográfica (ver Anexo II). El glifosato y su principal metabolito, el ácido aminometilfosfónico (AMPA) y el glufosinato de amonio, se determinaron por separado, según la metodología detallada en el anexo III (Demonte et al., 018). Los residuos de plaguicidas polares y moderadamente polares se analizaron mediante un cromatógrafo líquido de ultra alta resolución acoplado a una fuente de ionización por electrospray y un espectrómetro de masas de triple cuadrupolo (UHPLC-ESI-MS/MS). Los compuestos no polares se analizaron mediante un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas triple cuadrupolo con ionización por impacto electrónico (GC-EI-MS/MS). Las metodologías en todos los casos fueron completamente validadas de acuerdo con las guías SANTE (SANTE/2017/11813). La validación se evaluó en

cuanto a recuperaciones, límites de detección (LD), límites de cuantificaciones (LC), precisión, linealidad y efecto matriz. Los LC se determinaron de acuerdo con los criterios de SANTE, como el nivel más bajo de la validación, cumpliendo los criterios de aceptabilidad del rendimiento del método, y los LD como LC/3. La linealidad se evaluó en una calibración emparejada con matriz preparada en cinco niveles de concentración (LC-100  $\mu\text{g L}^{-1}$ ). Las curvas de calibración se construyeron utilizando regresión de mínimos cuadrados a partir de la inyección de una muestra en blanco enriquecida con los estándares. Se inspeccionó visualmente el ajuste de la función de calibración lineal en la matriz. Además, se calcularon los residuos. La linealidad a lo largo del rango estudiado presentó coeficientes de determinación superiores a 0,99 para todos los compuestos objetivo. Se evaluó para cada analito el método continuo de verificación a través de la reproducibilidad dentro del laboratorio (RSDwR). La recuperación promedio, realizada a partir de la adición de estándares certificados a las muestras de agua, estuvo entre 70 y 120 %, con RSDwR < 20 %. Este ensayo se realizó para cada lote analítico. Los compuestos se identificaron según lo descrito por SANTE, que establece la coincidencia del tiempo de retención (0,1 min), un número mínimo de iones a monitorear (dos iones de producto para las adquisiciones de MS/MS), picos de analitos completamente superpuestos en los cromatogramas de iones extraídos y una relación de iones que debe estar dentro del 30% (relativo) del promedio de los estándares de calibración de la misma secuencia.

#### **4.3.3. Áreas de aporte en los sitios de muestreo**

Para cada sitio de muestreo, se delimitó el área de aporte usando el Sistema de Soporte de Análisis de Recursos Geográficos (GRASS) 1991, por GIS. Con base en el modelo de elevación digital (DEM) del área de estudio (Fig.8), se utilizó el módulo r.watershed para generar el mapa del curso de agua, mientras que el módulo r.water.outlet (Ehlschlaeger, 1989) se utilizó para generar la delimitación del área que contribuye hasta ese punto, sobre la base de la determinación de un punto de cierre en el mapa del curso de agua (Fig. 18). Todos los mapas fueron referenciados según el sistema WGS84 con proyección POSGAR 2007 – FAJA 5.



**Figura 18.** Área de aporte de cada sitio de muestreo. Los diferentes colores delimitan el área de aporte de cada sitio de muestreo: S1: azul, S2: marrón, S3: amarillo, S4: azul claro, S5: verde, S6: naranja y S7: púrpura

#### 4.3.4. Estimación del área cubierta por los cultivos agrícolas predominantes

Los principales cultivos anuales de la cuenca son soja (*Glycine max* L.), maíz (*Zea mays* L.) y trigo (*Triticum aestivum* L.). Las fechas de siembra predominantes en la zona son: principios de noviembre para la soja, principios de septiembre para el maíz y mediados de mayo para el trigo.

Se elaboraron mapas con la superficie cubierta por los cultivos. Para ello, se descargaron imágenes satelitales Landsat 8 de 2017 a 2019 de la plataforma Land Viewer (<https://eos.com/products/landviewer/>). Las imágenes seleccionadas se encontraban libres de nubes y pertenecían a fechas representativas del ciclo de cultivo. Se realizaron combinaciones de bandas (color falso, Índice de Vegetación de Diferencia Normalizada – NDVI). El área cubierta por cada cultivo se cuantificó con el software Qgis 3.2.2. Se elaboraron mapas de las áreas cubiertas con cultivos de soja, maíz y trigo para cada uno de los años de muestreo.

Para enriquecer el análisis, se elaboraron mapas de carga potencial de plaguicidas (Khan and Liang, 1989; Kudsk et al., 2018; Habran et al., 2022). Se tomaron los mapas con cultivos de cada año y la información sobre dosis y tiempos de aplicación de los plaguicidas clasificados como dominantes

en la cuenca, recolectada de entrevistas a vendedores de la Cooperativa Agropecuaria La Paz Ltda. Se asignó un color a cada compuesto y distintas tonalidades dentro de cada compuesto para diferenciar las dosis de aplicación y se reemplazaron los cultivos presentes en los mapas por las dosis de cada plaguicida, según los usos en los cultivos.

#### **4.3.5. Análisis de datos**

Los plaguicidas detectados se clasificaron utilizando el diagrama de Olmstead-Tukey en dominantes, frecuentes, ocasionales y raros. Se construyó el diagrama en dos ejes, con la variable independiente (eje de las abscisas x) representada por la frecuencia y la variable dependiente (eje de las ordenadas y) correspondiente al logaritmo de la concentración. El criterio de discriminación se realiza con el cálculo de los promedios de ambas variables, que permite trazar dos líneas perpendiculares entre sí que cortan los ejes y el diagrama queda dividido en cuatro cuadrantes. Clasificación: dominantes (en el cuadrante superior derecho, la frecuencia y concentración presentan valores superiores al promedio para ambas variables), frecuentes (en el cuadrante inferior derecho, con valores de frecuencia superior al valor medio y concentración inferior al promedio), ocasionales (en el cuadrante superior izquierdo, con valores de concentración superior al valor medio pero frecuencia inferior) y raras (en el cuadrante inferior izquierdo, valores inferiores para las medias de ambas variables) (Sokal y Rohlf, 1981; Varona- Cordero y Gutierrez Mendieta, 2003). Para visibilizar las concentraciones de los plaguicidas dominantes en las representaciones gráficas, se expresan los valores de las concentraciones transformados a  $\log(n+1)$ .

Los mapas detallados anteriormente y las relaciones entre cultivos presentes y concentraciones de plaguicidas hallados, se analizaron para cada año por separado. Por un lado, porque cada año tiene diferentes cultivos en las distintas áreas de aporte a los sitios de muestreo. Por otro lado, durante los 6 primeros meses, correspondientes al primer año de muestreo, no se pudo acceder al sitio S7, ubicado en la desembocadura de la cuenca debido a que el camino de acceso estaba bloqueado.

### **4.4. Resultados**

#### **4.4.1. Plaguicidas en agua**

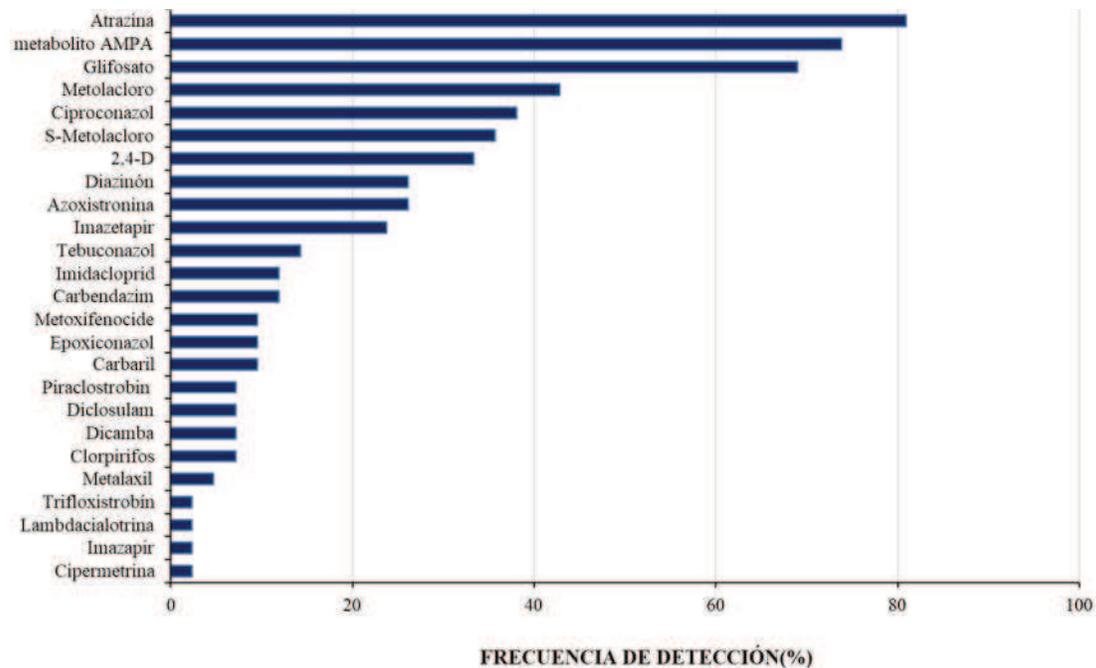
Durante los dos años de monitoreo se detectaron 24 plaguicidas diferentes y el metabolito AMPA, distribuidos en herbicidas (44%), insecticidas (28%) y fungicidas (28%). El porcentaje de herbicidas detectado es próximo al valor estimado de uso (48%) a nivel mundial, pudiendo oscilar entre el 63% y más del 80% en ciertas regiones del mundo, como en Estados Unidos (USEPA, 2017; Brain y Anderson, 2019). Los herbicidas pertenecen a siete familias químicas: amidas de

acetanilida, éteres, aldehídos/cetonas, ácidos carboxílicos/aromáticos, glicinas/ácidos fosfínicos, imidazolinonas y triazinas/triazoles. Los insecticidas pertenecen a cinco familias químicas: carbamatos, hidrazinas, neonicotinoides, organofosforados y piretroides. Los fungicidas pertenecen a cuatro familias químicas: amidas/imidas, azoles, cloruro conazoles y estrobinas (Tabla 4).

**Tabla 4.** Clasificación de los compuestos de plaguicidas

<b>Grupo</b>	<b>Familia química</b>	<b>Compuesto</b>
<b>Herbicidas</b>	Acetanilidas	metolacloro; s-metolacloro
	Amidas, éteres, cetonas, aldehídos	2,4-D; dicamba
	Ácidos carboxílicos y aromáticos	glifosato (y AMPA)
	Glicinas/ ácidos fosfínicos	imazapir; imazetapir
	Imidazolinonas	atrazina
	Triazinas	diclosulam
	Triazoles	metalaxil
<b>Fungicidas</b>	Amidas/imidas	carbendazim; epoxiconazol; tebuconazol
	Azoles	ciproconazol
	Conazol clorado	azoxistrobina; piraclostrobina; trifloxistrobina
	Estrobinas	carbaril
<b>Insecticidas</b>	Carbamatos	metoxifenocida
	Hidrazinas	imidacloprid
	Neonics	clorpirifos; diazinon
	Organofosforados	cipermetrina, lambda-cialotrina
	Piretroides	

La frecuencia de detección varió entre los plaguicidas. Como se muestra en la Figura 19, algunos herbicidas se detectaron en más del 60% de las muestras. La detección de atrazina superó el 80% de todas las muestras analizadas, seguida del glifosato y su metabolito AMPA (70 – 75%), y metolacloro (43%). Estos compuestos con mayor frecuencia de detección son herbicidas, en concordancia con los datos de la FAO (2015) que informa que Argentina está en el segundo lugar de mayor utilización de herbicidas por hectárea en sus sistemas productivos. La atrazina es el tercer herbicida más utilizado en el país (Alonso et al., 2018; Gagneten et al., 2022), siendo el herbicida más utilizado en el cultivo de maíz, aunque está prohibida en la Unión Europea y otros países. Para seis plaguicidas, la frecuencia de detección osciló entre 20 y 39%, y 15 compuestos tuvieron una frecuencia de detección inferior al 20% de las muestras recolectadas en los diferentes sitios de muestreo (Fig. 19).



**Figura 19.** Frecuencia de detección de los compuestos de plaguicidas y el metabolito AMPA en el agua superficial de la cuenca del A° Estacas

Los insecticidas fueron registrados con una frecuencia de detección inferior al 20%, a excepción del diazinón, que superó el 25% (Fig. 19). Imidacloprid, un insecticida sistémico ampliamente utilizado para el control de insectos del suelo en recubrimiento de semillas, se encontró con baja frecuencia de detección (Fig. 19).

Los fungicidas, también se encontraron con frecuencias de detección menores al 20%, a excepción de ciproconazol y azoxistrobina, que se detectaron en el 38 y 26% de las muestras (Fig. 19). Estos fungicidas se combinan en preparados comerciales para el control de enfermedades foliares en cultivos de maíz, soja, y trigo. El tebuconazol, fungicida sistémico de uso común en cultivos de soja y trigo, se encontró con una frecuencia de detección del 14% (Fig. 19).

**Tabla 5.** Concentraciones medias y máximas de plaguicidas en los sitios de estudio de la cuenca

	LD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	LC ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	NGPBA ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	CWQG ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	S1		S2		S3		S4		S5		S6		S7	
					Media	Max	Media	Max	Media	Max	Media	Max	Media	Max	Media	Max	Media	Max
2,4 D	0,06	0,2	$\leq 3,4$	4	<LC	<LC	0,4	3	0,5	3	1,5	<b>12</b>	<LC	0,4	<LC	0,3	<LC	0,2
metabolito AMPA	0,18	0,6			<LC	<LC	0,8	5	<LC	3	0,9	2	<LC	<LC	<LC	<LC	<LC	<LC
Atrazina	0,03	0,1	$\leq 3$	1,8	<LC	0,2	2,7	<b>18</b>	<b>5,2</b>	<b>40</b>	<b>15,8</b>	<b>86</b>	2,3	<b>16</b>	0,3	0,8	0,4	0,7
Azoxistrobina	0,02	0,05			ND	ND	<LC	9	<LC	0,05	0,06	0,45	<LC	0,05	<LC	<LC	<LC	<LC
Carbaril	0,03	0,1	$\leq 0,5$	3,3	0,003	0,025	0,003	0,025	0,003	0,025	ND	ND	ND	ND	0,0030	0,025	ND	ND
Carbendazim	0,06	0,2	$\leq 1$	-	<LC	<LC	<LC	<LC	ND	ND	ND	ND	<LC	<LC	<LC	<LC	<LC	<LC
Cipermetrina	0,15	0,5	$\leq 0,0006$	-	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<b>11,5</b>	<b>92</b>	ND	ND
Ciproconazol	0,02	0,05			<LC	<LC	<LC	<LC	<LC	0,05	0,25	<LC	<LC	3,4	27	<LC	<LC	<LC
Clorpirifos	0,15	0,5	$\leq 0,006$	0,02	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<b>0,04</b>	<b>0,2</b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Diazinon	0,003	0,01	$\leq 0,02$	-	<LC	<b>0,025</b>	0,01	<b>0,05</b>	<LC	<b>0,025</b>	0,01	<b>0,05</b>	0,01	<b>0,05</b>	0,01	<b>0,05</b>	0,01	<b>0,025</b>
Dicamba	0,30	1	-	10	ND	ND	0,3	2	1,3	<b>10</b>	ND	ND	0,4	3	ND	ND	ND	ND
Diclosulam	0,03	0,1			ND	ND	ND	ND	0,01	0,07	ND	ND	ND	ND	0,006	0,05	0,006	0,025
Epoxiconazol	0,01	0,02			ND	ND	ND	0	0,003	0,02	0,5	4	ND	ND	0,0025	0,02	ND	ND
Glifosato	0,18	0,6	< 240	27.000,0	1,56	11,5	3,1	19	1,7	13	1	6	<LC	1,5	0,7	8	<LC	1
Imazapir	0,01	0,02			ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<LC	0,12	ND	ND
Imazetapir	0,03	0,1			ND	ND	0,06	0,4	0,009	0,05	0,05	0,4	0,011	0,05	0,006	0,025	ND	ND
Imidacloprid	0,03	0,1	-	0,23	ND	ND	0,01	0,05	0,03	0,2	ND	ND	0,01	0,05	0,01	0,1	ND	ND
Lambdacialotrina	0,03	0,1			ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<LC	0,12	ND	ND
Metalaxil	0,03	0,1			ND	ND	ND	ND	<LC	<LC	ND	ND	<LC	<LC	ND	ND	ND	ND
Metolacolor	0,03	0,1	-	7,8	<LC	<LC	1,3	9	3	24	1	8	1,4	<b>11</b>	<LC	0,15	<LC	0,1
Metoxifenocida	0,03	0,1			ND	ND	<LC	<LC	<LC	<LC	<LC	<LC	<LC	ND	ND	<LC	<LC	ND
Piraclostrobina	0,03	0,1			ND	ND	ND	ND	<LC	<LC	ND	ND	<LC	<LC	ND	ND	ND	ND
S-Metolacolor	0,03	0,1			ND	ND	0,88	6	1,9	15	0,7	5	0,8	6	0,05	0,2	<LC	0,1
Tebuconazol	0,03	0,1			<LC	<LC	0,2	<LC	0,14	<LC	<LC	<LC	<LC	<LC	<LC	<LC	<LC	ND
Trifloxistrobin	0,01	0,02			ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<LC	0,065	ND	ND	ND	ND

LD: límites de detección. LC: límites de cuantificación. NGPBA: Nivel guía nacional de calidad del agua para la protección de la biota acuática (Subsecretaría de Recursos Hídricos de la Nación, 2003 a, b, c, d, 2004, 2005 a, b, c). CWQG: Guía canadienses de calidad del agua para la protección de la biota acuática (Canadian Council of Ministers of the Environment, 2001). ND: no detectado. En negrita se destacan los valores por encima de los niveles guía establecidos para la protección de la biota acuática.

El número de plaguicidas detectados en los sitios de muestreo siguió el siguiente orden: S6 = S3 (15) > S2 (13) > S4 (12) > S5 (11) > S7 (7) > S1 (4) (Tabla 5). En todos los sitios de estudio se detectaron los compuestos 2,4-D, atrazina, ciproconazol, diazinón, glifosato, AMPA y metolacolor. Se detectaron S-metolacolor, tebuconazol y azoxistrobina en seis sitios; mientras que imazetapir y carbendazim se detectaron en cinco sitios. Carbaril, imidacloprid y metoxifenocida fueron detectados en cuatro sitios; se detectaron dicamba, diclosulam y epoxiconazol en tres sitios; metalaxil y piraclostrobina en dos sitios; e imazapir, cipermetrina, clorpirifos, trifloxistrobina y lambdacialotrina se detectaron en un solo sitio de muestreo.

Los LD y LC del método analítico utilizado para la cipermetrina y el clorpirifos (tabla 5) son superiores a los niveles de referencia nacionales para la protección de la biota acuática (siendo para cipermetrina  $\leq 0,0006 \mu\text{g L}^{-1}$  y para clorpirifos  $\leq 0,006 \mu\text{g L}^{-1}$ , mencionados en tabla 5). Cabe aclarar que actualmente Argentina no presenta niveles de referencia vigentes, los mencionados en este trabajo son los últimos publicados por la Subsecretaría de Recursos Hídricos de la Nación. Las concentraciones máximas de glifosato, carbaril, carbendazim e imidacloprid estuvieron por debajo de los niveles de referencia mencionados (tabla 5). En al menos un sitio de muestreo, las

concentraciones de 2,4-D, dicamba, cipermetrina y clorpirifos fueron iguales o superiores a los niveles de referencia correspondientes para la protección de la biota acuática. En un momento de muestreo particular, la concentración máxima de cipermetrina en el sitio S6 fue un 99% más alta que el nivel guía de Argentina para la protección de la biota acuática.

En varios sitios de muestreo, la atrazina y el metolacloro mostraron concentraciones por encima de los niveles de referencia de Argentina y Canadá para la protección de la biota acuática. Las concentraciones máximas de atrazina superaron ampliamente los niveles de referencia de Argentina. Las concentraciones de diazinón fueron ligeramente superiores al nivel de referencia de Argentina en todos los sitios de muestreo. En cuanto al glifosato, los niveles de concentración encontrados (Tabla 5) fueron inferiores a los encontrados en otras zonas de Entre Ríos (Oszust et al., 2015; Primost et al., 2017) y del país (Peruzzo et al., 2008), así como los niveles guía propuestos para la protección de la biota acuática en Argentina.

En cuanto a los insecticidas, en coincidencia con las concentraciones encontradas en la cuenca en estudio, en la cuenca Paraguay – Paraná y sus afluentes Etchegoyen et al. (2017) detectaron niveles de clorpirifos y cipermetrina superiores a los niveles guía para la protección de la biota acuática (Tabla 5).

#### 4.4.2. Participación de los cultivos en la cuenca

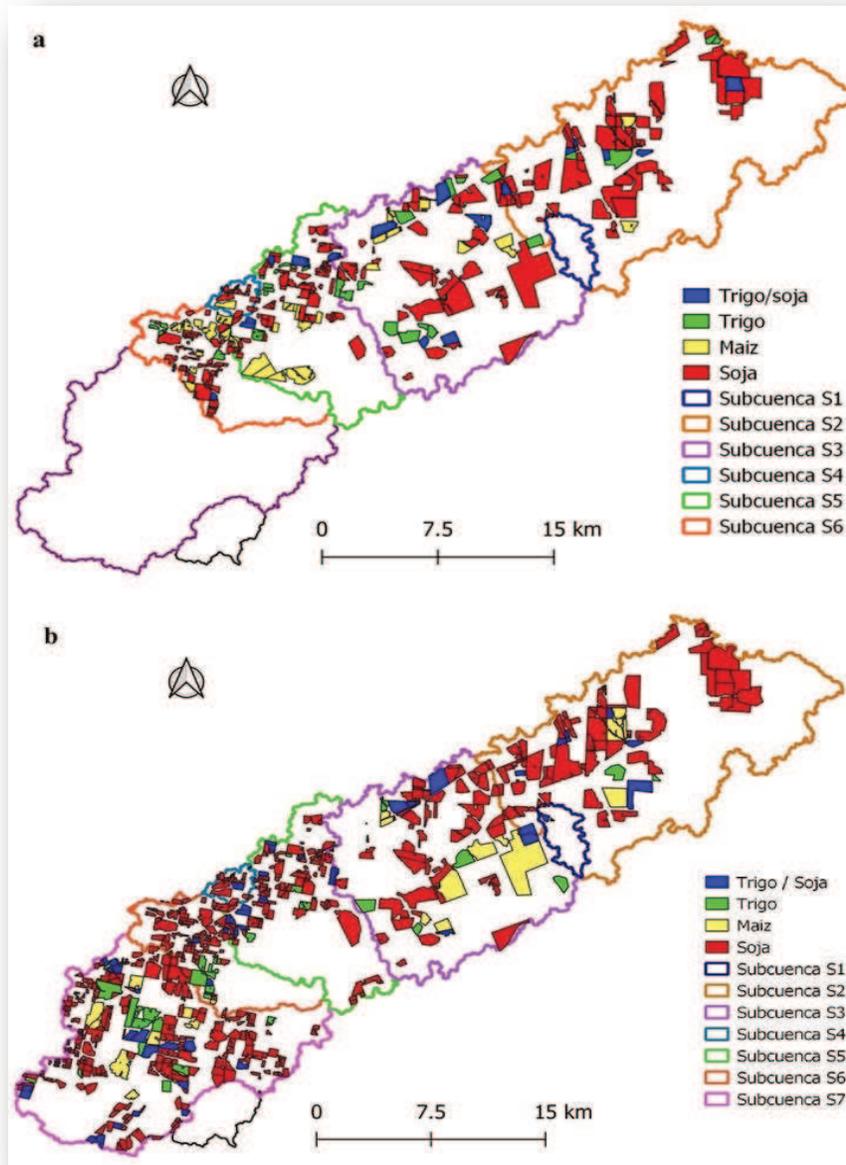
El área de aporte estimada para cada sitio de muestreo se muestra en la Tabla 6. Cada sitio de muestreo en el curso principal (S2, S3, S5, S6 y S7) recibe aportes del área del sitio aguas arriba. Los sitios S1 y S4 tienen áreas de aporte independientes del resto debido a que se ubican en afluentes del cauce principal, y a su vez presentaron el área más pequeña (Tabla 6). La delimitación de las áreas de aporte proporciona información para interpretar las concentraciones de residuos de plaguicidas que llegan al curso de agua. Este es un parámetro generalmente considerado para modelar la escorrentía potencial de plaguicidas a las aguas superficiales (Berenzen et al., 2005; Ippolito et al., 2015).

**Tabla 6.** Superficie (ha) del área de aporte de cada sitio de muestreo (S1 a S7)

Sitios de muestreo	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
Áreas de aporte (ha)	1013	22776	39425	592	49058	54129	71154

Durante los dos años de muestreo, la soja fue el cultivo sembrado en mayor proporción, representando el 71% del área total cultivada en la cuenca (15000 ha), seguido del trigo y el maíz, que representaron el 15% y el 14%, respectivamente. Los datos de superficie sembrada con los tres principales cultivos de la cuenca son consistentes con la distribución del área total sembrada en el departamento de La Paz en la provincia de Entre Ríos (Informe SIBER, 2019). Los mencionados cultivos son también los que ocupan la mayor superficie sembrada a nivel nacional (soja >> maíz > trigo) (Tozzini et al., 2021; MAGYP 2022; Koritschoner et al., 2023). El resto de la cuenca, sin cultivos, está cubierta principalmente por bosque nativo (60%), urbanizaciones y pequeñas áreas de plantaciones forestales comerciales.

El primer año de muestreo incluye los 6 primeros momentos de muestreo del agua superficial (M1-M6). En el área de aporte de cada sitio de muestreo, la superficie cubierta con cultivos agrícolas fue S1 (1%), S2, S5 y S6 (18% en cada una), S3 (19%) y S4 (21%). Las áreas de aporte de los dos sitios fuera del curso principal tenían diferentes usos de suelo. El sitio S4 mostró la mayor proporción de uso de suelo agrícola, mientras que el 99% del área de aporte de S1 correspondió a bosque nativo. Sin embargo, hacia el sur del sitio S1 se encontraba un campo de producción agrícola (Fig. 20a).



**Figura 20.** Mapas de las áreas cubiertas con cultivos de soja, maíz y trigo para el primer año de muestreo (2017-2018) (a) y para el segundo año de muestreo (2018-2019) (b), en la cuenca del A° Estacas

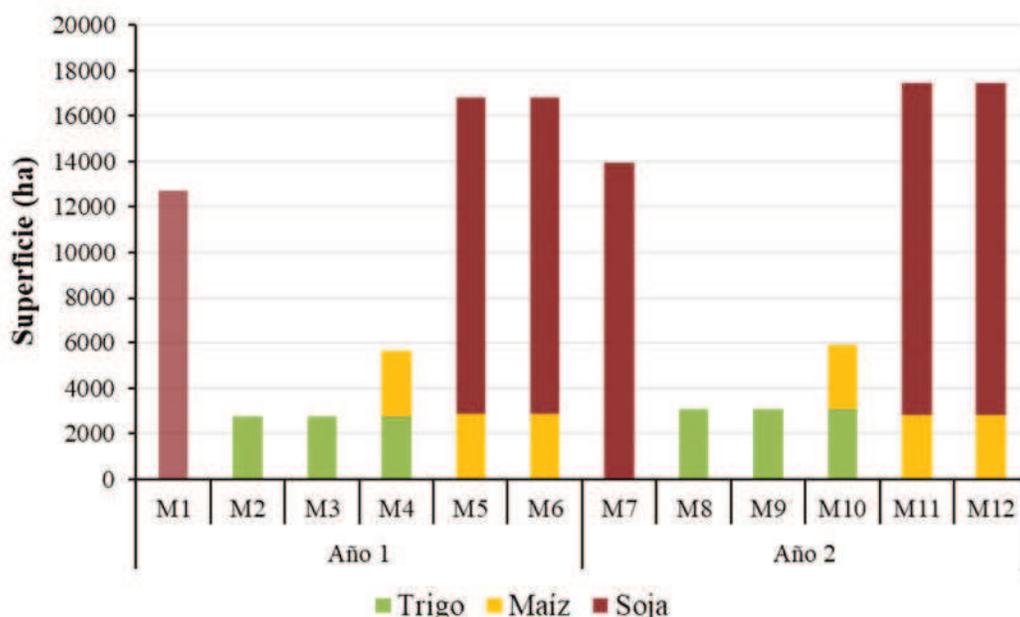
En el segundo año de muestreo (M7 – M12) se incorporó el S7 a los muestreos y se consideró la superficie con cultivos en el área de aporte de dicho sitio (Fig. 20b). Para el área de aporte de cada sitio de muestreo, la superficie cubierta con cultivos agrícolas fue 3% (S1), 19% (S5), 19% (S6) 20% (S3), 21% (S2), 21% (S7) y 39% (S4).

En cada momento de muestreo las tierras agrícolas se ocuparon con diferentes cultivos según la duración del ciclo de cultivo y las épocas de siembra y cosecha (Fig. 21). Al iniciar la etapa de muestreo a campo en marzo de 2017 (M1), el cultivo presente en la cuenca era la soja de la campaña agrícola 2016/17 y el cultivo de maíz había sido cosechado entre mediados y finales de febrero (Fig. 21). La superficie con soja en la campaña 2016/17 en la cuenca, fue de 12.695 ha.



**Figura 21.** Cronología de los momentos de muestreo (M1 a M12) y los ciclos de los cultivos predominantes en la cuenca (soja, maíz y trigo) entre marzo de 2017 y febrero de 2019

En M2, M3, M8 y M9, la superficie agrícola se encontraba principalmente en barbecho y sólo con presencia del cultivo de trigo (Fig. 22). En M4 y M10 estuvo presente el cultivo de trigo en su última etapa de desarrollo y se incorporó la superficie con cultivo de maíz. En M5, M6, M7, M11 y M12 la superficie agrícola se cultivó predominantemente con soja.

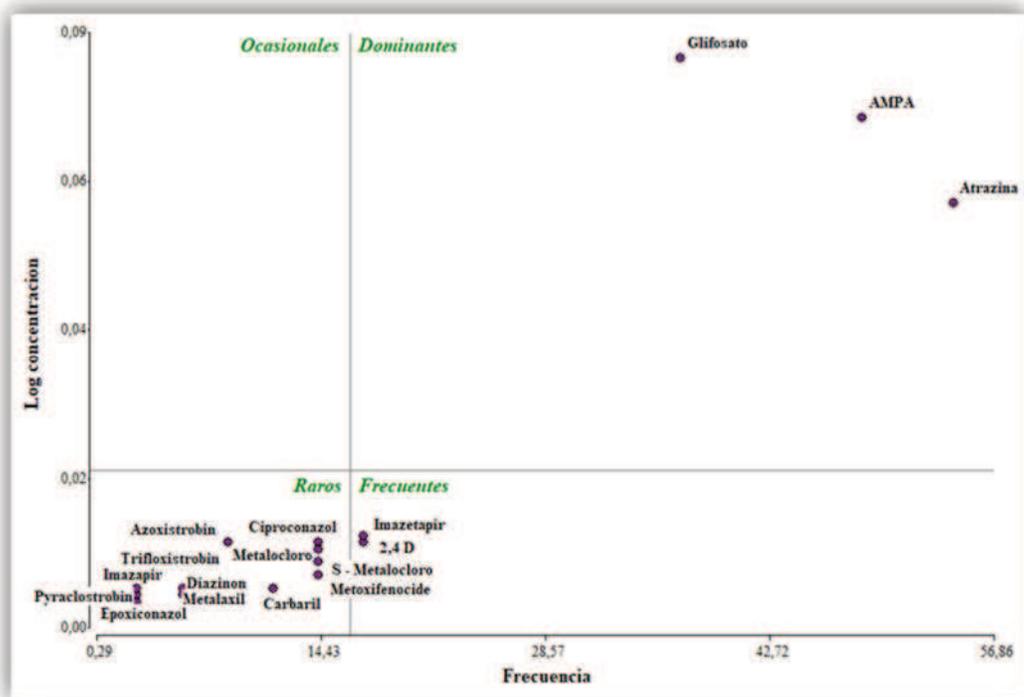


**Figura 22.** Área cubierta con cultivo en la cuenca en cada momento de muestreo (M1 a M12). Soja – rojo, maíz – amarillo y trigo – verde

#### 4.4.3. Relaciones entre concentraciones de plaguicidas y cultivos en las áreas de aporte

##### Primer año de muestreo

En el primer año de muestreo se registró la presencia de 17 de los 24 compuestos de plaguicidas identificados en los dos años de muestreo, y el metabolito AMPA. La distribución porcentual de los grupos de plaguicidas fue: 41% herbicidas, 35% fungicidas y 24% insecticidas. El diagrama de Olmsted-Tukey (Fig. 23) clasificó a atrazina, glifosato, y AMPA como los compuestos dominantes, y 2,4-D e imazetapir como frecuentes. Los plaguicidas restantes detectados se clasificaron como raros, siendo el caso particular de carbaril, ciproconazol, diazinon, metalaxil y piraclostrobin compuestos de plaguicidas que fueron detectados, pero no cuantificados. Con base a esta clasificación, el estudio de la dinámica de los plaguicidas que se desarrolla a continuación se centró en los plaguicidas de compuestos dominantes presentes en la cuenca, para las concentraciones halladas en los dos años de muestreo (cuadrante superior derecho de las Fig. 23 y Fig. 25, respectivamente).

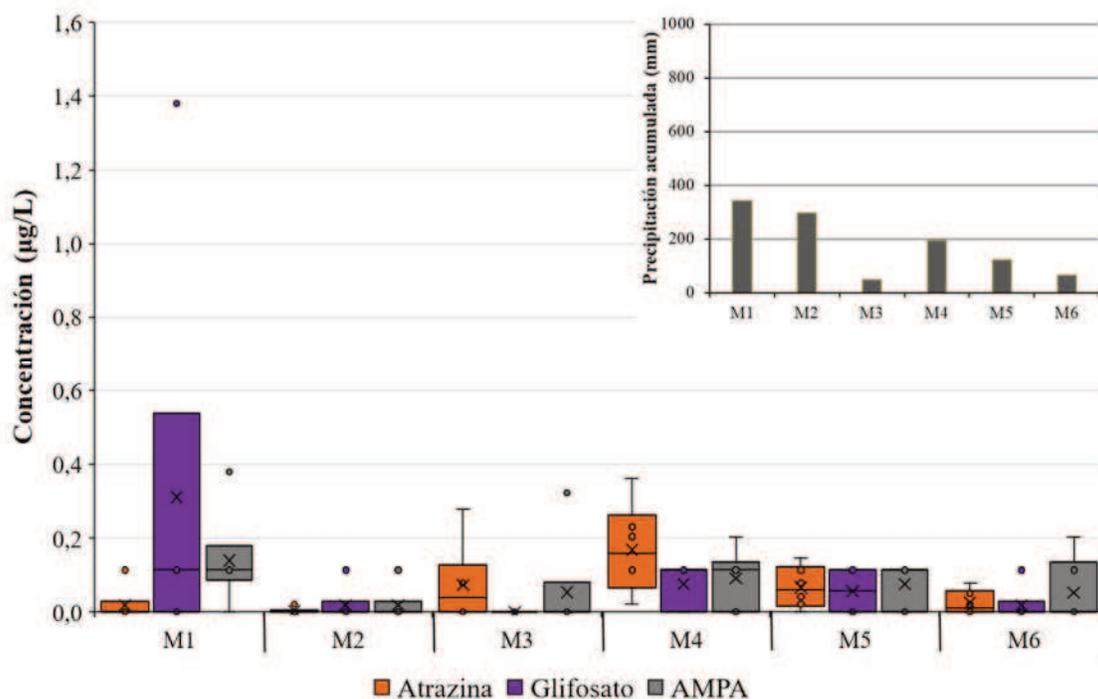


**Figura 23.** Diagrama de Olmsted-Tukey que muestra la relación de la frecuencia de plaguicidas en función del logaritmo de su concentración, para los plaguicidas detectados en el primer año de muestreo

Los dos compuestos dominantes son los herbicidas atrazina y glifosato, y se detectaron en diferentes concentraciones en todos los momentos de muestreo (Fig. 24). La atrazina es un herbicida selectivo que se utiliza principalmente en el control de malezas gramíneas anuales y de hoja ancha en el cultivo de maíz y en aplicaciones de barbecho (Senseman, 2007), aunque en Argentina se comunicó frecuente desvío de uso en cultivos no registrados (Gagneten et al., 2022). El glifosato se utiliza para el control de gramíneas, malezas ciperáceas y de hoja ancha, durante el barbecho y la preemergencia de los cultivos (Senseman, 2007; Powles, 2008). El glifosato también se puede aplicar antes de la cosecha para controlar infestaciones altas con *Sorghum halepense* en campos destinados a cultivos dobles de trigo y soja, y durante la post-emergencia de variedades de soja y maíz genéticamente modificados tolerantes al glifosato (Adegas et al., 2022).

Las concentraciones más altas detectadas fueron:  $23 \mu\text{g L}^{-1}$  de glifosato en M1;  $1,3 \mu\text{g L}^{-1}$  de atrazina en M4 y  $1,4 \mu\text{g L}^{-1}$  de AMPA en M1 (Fig. 24). Las concentraciones de glifosato y AMPA coinciden con la presencia de soja en la cuenca y la concentración de atrazina con el cultivo de maíz (Fig. 22 y tabla 7), en el caso puntual de atrazina en M3 (Fig. 24) puede deberse a aplicaciones en

barbecho temprano de maíz, dada la residualidad de este herbicida (Manual Fitosanitarios, 2016). Los niveles guía de referencia, que fueron propuestos por la Subsecretaría de Recursos Hídricos de la nación, eran  $3 \mu\text{g L}^{-1}$  para atrazina y  $240 \mu\text{g L}^{-1}$  para glifosato (tabla 5). Las máximas concentraciones halladas de atrazina y glifosato están por debajo de esos NGPBA.



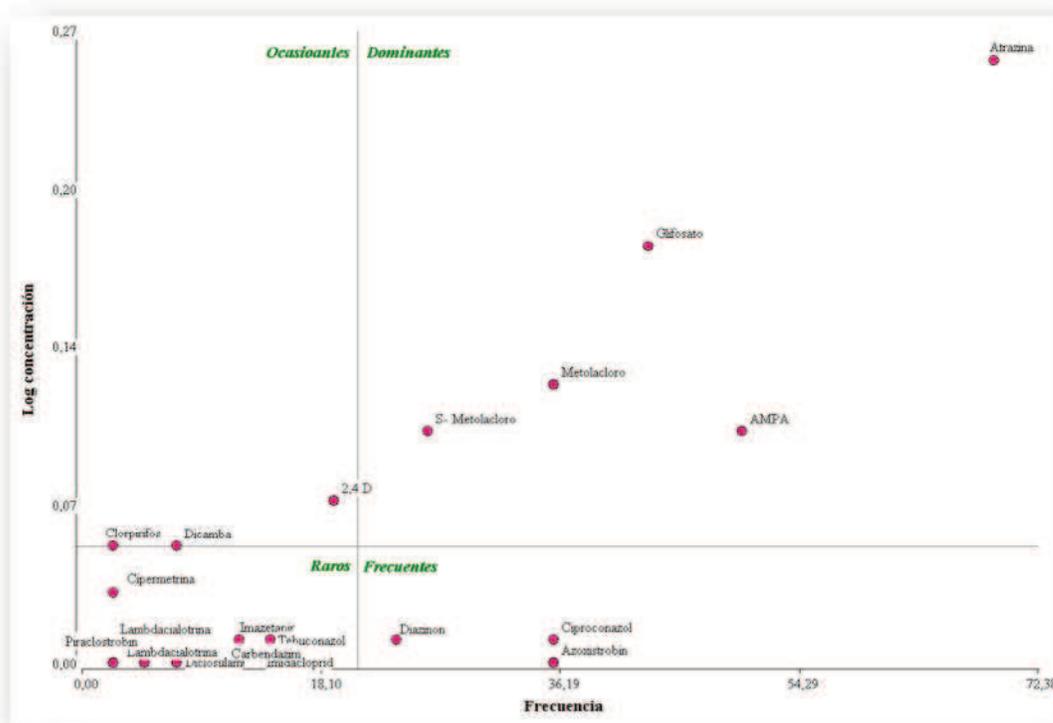
**Figura 24.** Concentraciones de los plaguicidas dominantes en cada momento de muestreo (M1 a M6) del primer año. Los datos de las concentraciones se transformaron en base a log (n+1). En el margen superior derecho se muestra la distribución de la precipitación acumulada entre momentos

Considerando las precipitaciones acumuladas entre momentos del primer año, las precipitaciones hasta M6 (30/01/18) fueron 1067 mm, muy similar a la media histórica. Al analizar la relación entre los plaguicidas dominantes y las lluvias acumuladas entre momentos, no se encontraron correlaciones estadísticamente significativas (correlación de Spearman  $p > 0.05$ ).

### Segundo año de muestreo

Durante el segundo año se registró la presencia de 19 de los 24 compuestos de plaguicidas identificados en los dos años de muestreo, y el metabolito AMPA. Los 19 plaguicidas detectados se distribuyeron de la siguiente manera: 42% herbicidas, 32% fungicidas y 26% insecticidas, con similar distribución respecto al primer año de muestreo. El diagrama de Olmsted-Tukey (Fig. 25)

clasificó a atrazina, glifosato, metolacloro, S-metolacloro y AMPA como los compuestos dominantes, y azoxistrobina, ciproconazol y diazinón como los más frecuentes. Los plaguicidas restantes se clasificaron como ocasionales o raros y entre éstos, carbendazim, diazinon, epoxiconazol y piraclostrobin fueron detectados, pero no cuantificados.



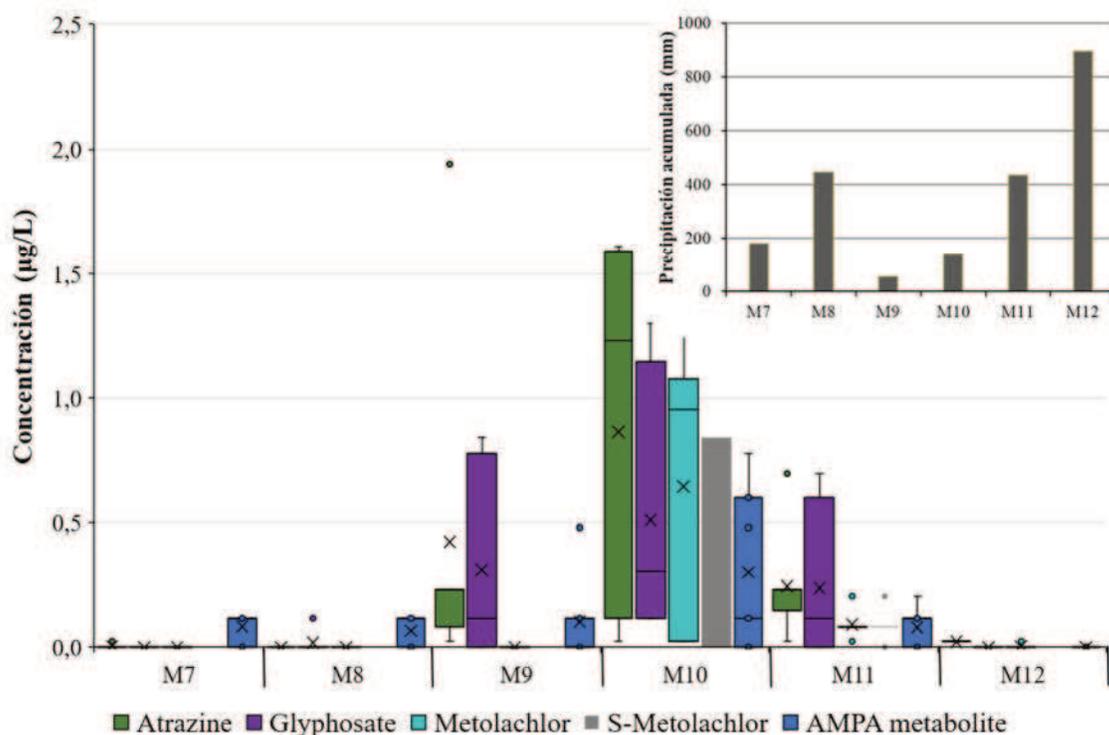
**Figura 25.** Diagrama de Olmsted-Tukey de la relación de la frecuencia de plaguicidas en función del logaritmo de la concentración de plaguicidas detectados en el segundo año de muestreo

Los 4 plaguicidas dominantes son herbicidas: atrazina, glifosato, metolacloro y S-metolacloro. La descripción de los herbicidas atrazina y glifosato fue mencionada anteriormente. El metolacloro es un herbicida sistémico y residual, selectivo para el control de malezas de hoja angosta (principalmente gramíneas) y algunas malezas de hoja ancha, utilizado en el cultivo del maíz (Senseman, 2007). El S-metolacloro controla un amplio espectro de malezas de hoja estrecha y algunas de hoja ancha y es selectivo para los cultivos de maíz y soja (Senseman, 2007).

Los compuestos dominantes se detectaron en diferentes concentraciones en todos los tiempos de muestreo (Fig. 26). Las concentraciones más altas detectadas en cada momento de muestreo fueron: 86  $\mu\text{g L}^{-1}$  de atrazina en M9; 40  $\mu\text{g L}^{-1}$  de atrazina, 24  $\mu\text{g L}^{-1}$  de metolacloro, 19  $\mu\text{g L}^{-1}$  de glifosato,

15  $\mu\text{g L}^{-1}$  de S-metolachloro y 5  $\mu\text{g L}^{-1}$  de AMPA en M10; y 4  $\mu\text{g L}^{-1}$  de atrazina y glifosato en M11. Durante M7, M8 y M12, las concentraciones detectadas estuvieron por debajo de 1  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

En este periodo de estudio, las concentraciones de atrazina detectadas en M9, M10 y M11 excedieron los niveles guía ( $\leq 3 \mu\text{g L}^{-1}$  NGPBA y  $1,8 \mu\text{g L}^{-1}$  CWQG). Por otro lado, a pesar del amplio uso de metolachloro y S-metolachloro, no existen niveles de referencia nacionales para la protección de la biota acuática. Estas son vacancias importantes cuando se estudia el impacto del uso de estos herbicidas en los ecosistemas acuáticos. Las concentraciones detectadas desde M9 hasta M11 coincidieron con la aplicación de estos plaguicidas en barbecho y en época de crecimiento de los cultivos de la cuenca (Fig. 21).



**Figura 26.** Concentraciones de los plaguicidas dominantes en cada momento de muestreo (M7 a M12) del segundo año. Los datos de las concentraciones se transformaron en base a  $\log(n+1)$ . En el margen superior derecho se muestra la distribución de la precipitación acumulada entre momentos

Al considerar las lluvias del período 2, se determinó que las precipitaciones acumuladas fueron 1488 mm en 2018 y 672,5 mm en el primer bimestre de 2019, hasta M12. Siendo en 2018, la precipitación anual un 35% superior a la media histórica.

La relación de las concentraciones de los 4 plaguicidas dominantes y las precipitaciones acumuladas entre los momentos de muestreo fue negativa y alta (correlación de Spearman - 0.89;  $p < 0.05$ ). Esta correlación indicaría que las concentraciones de los plaguicidas en los cursos de agua se diluyen a través de un aumento en el volumen de precipitación y la escorrentía superficial del agua asociada. Por lo tanto, en M9 y M10, las concentraciones de plaguicidas en la cuenca fueron mayores (Fig. 26) y las precipitaciones acumuladas fueron menores (figura inserta en la Fig. 26). A diferencia de otros trabajos que midieron el aporte de plaguicidas al curso de agua asociado a un evento puntual de precipitación (Sasal et al. 2015; Lefrancq et al. 2017; Andrade et al. 2021), en esta tesis se analizó la relación espaciotemporal a escala de cuenca, considerando las precipitaciones acumuladas entre momentos de muestreos, como en los trabajos de Mayora et al. (2024) y Chow et al. (2023) quienes también encontraron relaciones negativas. El análisis espaciotemporal, permitió explorar la dinámica ambiental de los plaguicidas y su asociación con los cultivos en la cuenca, las dosis y tiempos de aplicación de los herbicidas, y el patrón de lluvias a lo largo del ciclo del cultivo. En los momentos mencionados, las concentraciones detectadas estarían asociadas a la superficie con cultivo de maíz, con aplicaciones de los compuestos dominantes en barbecho y durante el desarrollo del cultivo (ver tabla 7).

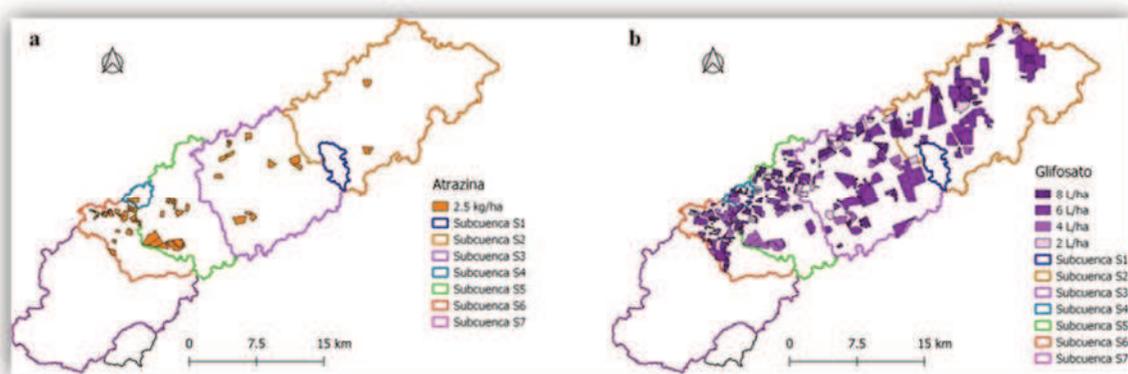
#### **4.4.4. Mapas de carga de plaguicidas**

La información sobre dosis y tiempos de aplicación de los plaguicidas clasificados como dominantes en la cuenca, se recolectó de las entrevistas a vendedores de la Cooperativa Agropecuaria La Paz Ltda. (CALP) (Tabla 7). Según la entrevista, los analitos dominantes detectados en aguas superficiales se aplicaron principalmente en tratamientos químicos de barbecho (antes de la siembra de los cultivos). Por otro lado, con el incremento de la presencia de malezas resistentes al glifosato, ha aumentado el uso de S-metolacloro y metolacloro (CASAFE, 2014; Leguizamon, 2014). Estos plaguicidas también se recomiendan para el tratamiento químico de barbecho y preemergencia de soja y maíz. Las dosis y momentos de aplicación descriptos en la Tabla 7 son similares a los informados por Alonso et al. (2018), indicando que el glifosato y la atrazina son los herbicidas más utilizados en producciones agrícolas. En cuanto al glifosato, los últimos registros oficiales en nuestro país indican una comercialización anual de 187.112.491 L kg<sup>-1</sup>, lo que representa el 62% de los herbicidas comercializados en Argentina (CASAFE 2014). La atrazina es uno de los tres plaguicidas más utilizados en el país (Alonso et al., 2018) y el quinto más vendido en Brasil (IBAMA, 2020). Este uso generalizado ha llevado a que estos dos plaguicidas se encuentren en ecosistemas de agua dulce de la región pampeana Argentina (De Gerónimo et al., 2014; Regaldo et al., 2018; Iturburu et al., 2019; Frau et al., 2021; Mac Loughlin, 2021).

**Tabla 7.** Dosis medias y momentos de aplicación de plaguicidas dominantes aplicados a los principales cultivos (soja, maíz y trigo) por productores agrícolas en la cuenca

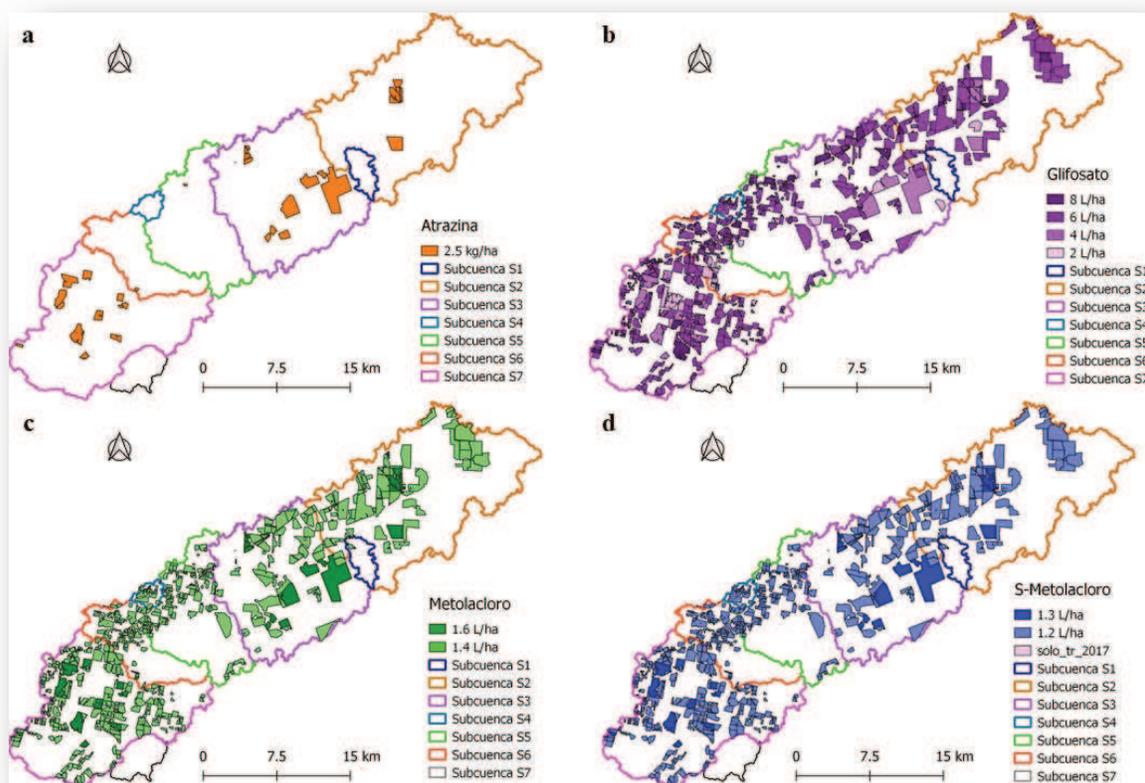
Cultivo	Uso plaguicida dominante	Dosis media de aplicación	
		Barbecho	Crecimiento del cultivo
Trigo ( <i>Triticum aestivum</i> )	Glifosato	2 L ha <sup>-1</sup>	
	Glifosato	2 L ha <sup>-1</sup>	4 L ha <sup>-1</sup>
Soja ( <i>Glycine max</i> )	Metolacloro	1,4 L ha <sup>-1</sup>	
	S-metolacloro	1,2 L ha <sup>-1</sup>	
Maíz ( <i>Zea mays</i> )	Atrazina	1,5 kg ha <sup>-1</sup>	1 kg ha <sup>-1</sup>
	Glifosato	2 L ha <sup>-1</sup>	2 L ha <sup>-1</sup>
	Metolacloro	1,6 L ha <sup>-1</sup>	
	S-metolacloro	1,3 L ha <sup>-1</sup>	

Los mapas de carga potencial de plaguicidas realizados con información de la Tabla 7 y las Figuras 20 a y b se presentan en las Figuras 27 y 28. La Figura 27 muestra los mapas de carga de los compuestos dominantes en el primer año de muestreo, el compuesto Atrazina (Fig. 27a) presentó un área de captación relativamente baja en comparación con los otros plaguicidas, debido a su uso exclusivo en el cultivo de maíz. En el caso del glifosato (Fig. 27b) la carga potencial en la cuenca considerando la dosis y momento de aplicación, y las concentraciones registradas en agua superficial, no están asociadas.



**Figura 27.** Mapa de carga potencial de los herbicidas dominantes en el primer año de muestreo: a) Atrazina; b) Glifosato

Los mapas de carga en el segundo año sugieren que la alta concentración de atrazina en M9 (Fig. 28a) provino de un área de captación relativamente baja en comparación con otros plaguicidas (Fig. 28). Con respecto al glifosato, su ubicuidad en el agua superficial reflejó su uso en todos los campos agrícolas de la cuenca (Fig. 28b), al igual que en el primer año de muestreo. Los mapas de carga potencial de metolacloro y S-metolacloro (Fig. 28c y d, respectivamente) cubrieron una gran superficie de la cuenca, debido a que estos herbicidas se utilizan en cultivos de soja y maíz (Fig. 20b). Estos compuestos se detectaron principalmente en M10 (Fig. 26), de acuerdo con su uso para barbecho químico (Tabla 7). Como se mencionó anteriormente, dado que no existen niveles de referencia para ambos herbicidas, el impacto de su carga en los ecosistemas acuáticos es difícil de evaluar.



**Figura 28.** Mapa de carga potencial de los herbicidas dominantes en el segundo año de muestreo: a) Atrazina; b) Glifosato; c) Metolacloro; d) S-metolacloro

Los mapas de carga potencial de plaguicidas demostraron que las concentraciones detectadas estaban asociadas con el uso del suelo y el momento de aplicación. Estos mapas han sido cada vez

más utilizado en distintos estudios internacionales para evaluar la distribución de los plaguicidas (Akbar et al., 2011; Akbar y Akbar, 2013; Dabrowski, 2015; Richardson et al., 2017; Brouwer et al., 2018; Kudsk et al., 2018; Caudeville et al., 2019; Quaglia et al., 2019; et al., 2020; Tang et al., 2021).

La cuenca tiene aproximadamente el 29% de la superficie con cultivos agrícolas. Este uso de la tierra tuvo un aporte significativo de plaguicidas a los cursos de agua, representado por 24 compuestos químicos. En el segundo año de muestreo (2018-2019) se detectaron 19 compuestos y AMPA, vs 17 compuestos y AMPA en el primer año, a su vez los plaguicidas dominantes fueron 4 vs 2, respectivamente. Esto podría estar asociado a un aumento en la superficie con cultivos en el segundo año, que aproximadamente fue un 8% mayor, dato que a su vez evidencia que el avance de la frontera agrícola continúa. La dominancia de los herbicidas en el agua superficial se correlaciona con muchos estudios internacionales. Atrazina, metalocloro y s-metalocloro son 3 de los herbicidas más detectados y evaluados en EEUU (Battaglin et al., 2003; de Araújo, et al., 2022; Malbezin et al., 2024). El S-metolacloro también ha sido detectado en regiones agrícolas de Europa (Vryzas et al., 2011; Székács et al., 2015; Kapsi et al., 2019).

Es importante señalar que sólo 8 de los 24 compuestos detectados tenían NGPBA que hoy no están vigentes y por lo tanto a la fecha no hay información local. Según lo reportado por Demetrio et al. (2021) y Menone et al. (2021) el establecimiento de NG serían un marco de referencia, en línea con políticas hídricas y ambientales de la nación, pero hasta el momento no se han establecido. Considerando los herbicidas dominantes, en el caso particular de la atrazina en la Unión Europea (UE), su uso ha sido prohibido (Comisión Europea, 2004), pero aún se monitorea en aguas superficiales (Comisión Europea, 2016) y en E.E.U.U., la agencia de protección ambiental (EPA, siglas en inglés) ha propuesto una mitigación de riesgos con la incorporación de restricciones (USEPA, 2019). Contrariamente para el glifosato, recientemente la UE renovó la autorización de su uso, luego de evaluaciones de seguridad muy amplias que han realizado la Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA) y la Agencia Europea de Sustancias y Mezclas Químicas (ECHA), junto con los Estados miembros (Comisión Europea, 2023) y en E.E.U.U. la EPA canceló recientemente la reevaluación, que se realiza cada 15 años, de registro provisional para el glifosato, continuando productos de este herbicida en el mercado (USEPA, 2022). Recientemente, se prohibió la comercialización del S-metalocloro en la UE (Comisión Europea, 2024).

La información sobre el avance de la frontera agropecuaria puede reconstruirse a partir de imágenes satelitales e historias de uso en los distintos lotes de la cuenca. Sin embargo, el efecto de este avance sobre la calidad del agua sólo puede inferirse. Se evidencia la presencia y las concentraciones de diferentes plaguicidas en los muestreos realizados desde marzo de 2017 hasta febrero de 2019. Las diferencias climáticas, de registros pluviométricos y de cultivos realizados en la cuenca, no permiten afirmar que los cambios en calidad de agua indiquen evolución o asociación con incremento en superficie cultivada. En efecto, los resultados obtenidos aportan al estado de la ciencia internacional sobre destino de los plaguicidas en el ambiente, particularmente en el bioma espinal. En el próximo capítulo se estudia el efecto que los plaguicidas dominantes pudieron tener sobre la estructura del zooplancton en los mencionados ambientes

## **5. Capítulo IV. Comunidad zooplanctónica de la cuenca del A° Estacas**

### **5.1. Introducción**

La evaluación y monitoreo de los sistemas fluviales en las últimas décadas se ha fortalecido en el uso y desarrollo de herramientas integrales, contemplando la evaluación físico-química, hidromorfológica y biológica (Miserendino et al., 2018). Este enfoque holístico tiene sus bases en el concepto de integridad ecológica, y a partir de este se desarrollaron numerosas herramientas empíricas y operacionales a los fines de evaluar la calidad de los ecosistemas acuáticos. En este marco, un sistema ecológico se define a partir de elementos de composición, estructura y función, que se combinan, dando lugar a procesos en diferentes niveles jerárquicos, y a partir de los que emergen a su vez nuevos procesos y funciones adicionales, y que en conjunto garantizan el mantenimiento y evolución del sistema en el tiempo (Dayle y Beyeler, 2001). De acuerdo a Karr y Dudley (1981), la integridad ecológica es la capacidad de un ecosistema para mantener y recuperar su estructura, organización y funciones ante la mayoría de las perturbaciones naturales o antrópicas a las cuales se le someta. Es deseable mantener la integridad ecológica de los sistemas naturales, puesto que de ello depende que su potencial para brindar recursos sea óptimo.

Los ecosistemas acuáticos continentales sostienen la biodiversidad y brindan recursos y servicios ecosistémicos invaluable (Vári et al., 2022; Primost et al., 2022). Sin embargo, numerosos autores han advertido que cuando los cuerpos de agua se encuentran en áreas con producción agrícola, son sumideros del aporte difuso de plaguicidas por deriva, infiltración, depositación atmosférica, escorrentía o erosión (Schäfer et al., 2011; Brodeur et al., 2017; Caprile et al., 2017; Primost et al., 2017; Regaldo et al., 2018; FAO e IWMI, 2018; Ippolito y Fait 2019; Lupi et al., 2019; Gagneten et al., 2021; Andrade et al., 2022b). Los plaguicidas son fuentes de contaminación ambiental, particularmente porque provocan el deterioro de la calidad del agua, afectan tanto a la flora como a la fauna, y conducen a la desaparición selectiva de especies sensibles.

Una forma de analizar el estado de los sistemas acuáticos es estudiar a los organismos que viven en ellos y que pueden informarnos de los cambios que se van produciendo. Estos organismos pueden actuar como centinelas de los ríos en el sentido que sus cambios en densidad o ausencias alertan acerca del deterioro de las condiciones físicas, químicas o biológicas que en conjunto constituyen la integridad ecológica del sistema.

Son numerosos los factores físicos, químicos y biológicos que constituyen los ecosistemas acuáticos. La interacción entre estos factores resulta determinante para la estructura del hábitat y

por tanto influyen directamente sobre la distribución y abundancia de los organismos que allí habitan. Los ríos y arroyos son ambientes complejos y altamente dinámicos, constituidos por diferentes hábitats interconectados en los gradientes longitudinal, lateral, vertical y temporal. Esto conlleva a considerar las interacciones y procesos de todo el sistema acuático y su paisaje adyacente para analizar la estructura y diversidad de la biota asociada (Standford y Whited, 2017). Entre los indicadores ecológicos, el zooplancton es ampliamente utilizado como indicador de la calidad físico-química del agua, pero también del conjunto de los cambios de uso de la tierra y modificaciones de la cobertura vegetal en la cuenca y riberas (Piggot et al., 2015; Andrade et al., 2022b). La vinculación de las variables geomorfológicas, hidrológicas y químicas con las biológicas es reconocida desde hace décadas como aspecto indispensable para realizar una evaluación integral de la calidad ecológica o salud de los ríos como ecosistemas (Norris y Thoms, 1999)

El zooplancton es una de las comunidades acuáticas más sensibles a perturbaciones antrópicas debido a que son especies pequeñas, con alta tasa reproductiva y gran capacidad de dispersión, por lo que responden rápidamente a los cambios en el ambiente y son considerados organismos bioindicadores de calidad de agua superficial (Parmar et al., 2016). A su vez, interviene en la transferencia de materia y energía desde los organismos autótrofos hacia niveles tróficos superiores y contribuye al ciclado de nutrientes, desempeñando un rol clave en la cadena trófica de los ecosistemas acuáticos continentales (Trevisan y Forsberg, 2007; Sommer, 1989). Es consumidor de microalgas y material particulado, así como un recurso trófico para los peces zooplanctívoros (Mbandzi et al., 2018). Los componentes del zooplancton responden de diferente manera a perturbaciones generadas por distintos xenobióticos; en especial, se ha demostrado que los microcrustáceos, especialmente los cladóceros, son más sensibles a los plaguicidas que los rotíferos, que parecen tolerarlos mejor (Vera et al., 2012). En Argentina, el estudio de los rotíferos como bioindicadores de calidad ambiental constituye una línea de investigación de larga data en distintos sistemas acuáticos (José de Paggi, 1997).

Por otra parte, recordando que los sistemas ecológicos tienen una complejidad inherente, las posibles generalizaciones y las particularidades de cada sistema deben considerarse cuidadosamente, tanto en términos de localización ecorregional como de historia de manejo. Por ello se hace necesario ampliar en el espectro territorial el conocimiento de los sistemas acuáticos continentales incluyendo aquellos que aún no han sido objeto de estudios ecológicos. En este sentido, el presente es el primer estudio que aborda el conocimiento del zooplancton en la cuenca del Arroyo Estacas de la Provincia de Entre Ríos. En este capítulo se describe la composición y los

atributos más representativos de la comunidad zooplanctónica que habita en la cuenca del A° Estacas, y se analiza el efecto de los plaguicidas dominantes en la cuenca. sobre esta comunidad.

## **5.2. Objetivo del capítulo**

Analizar el efecto de los plaguicidas en agua sobre la abundancia y proporción relativa de tres taxones claves de la comunidad zooplanctónica: Cladocera, Copepoda y Rotifera.

## **5.3. Materiales y Métodos**

### **5.3.1. Muestreo de zooplancton y análisis taxonómico**

Los muestreos de zooplancton se realizaron en forma simultánea con los muestreos de agua para determinar los parámetros físico – químicos y las concentraciones de plaguicidas. En cada uno de los sitios (S1 a S6, primer año de muestreo y S1 a S7, segundo año de muestreo) y momentos de muestreo (M1 a M6, primer año de muestreo y M7 a M12, segundo año de muestreo), se tomó 1 muestra de zooplancton con red de plancton de 45  $\mu\text{m}$  de abertura de malla, para el análisis cualitativo y 3 muestras (réplicas) para el análisis cuantitativo filtrando 20 L de agua superficial con un muestreador tipo Schindler-Patalas provisto de una red de plancton de 45  $\mu\text{m}$  (Fig 29). Las muestras fueron recolectadas en recipientes de vidrio (100 mL de capacidad), fijadas con formaldehído al 10% y coloreadas con eritrosina, para evitar su deterioro y facilitar su posterior observación durante el análisis taxonómico en laboratorio.



**Figura 29.** Muestras cualitativas y cuantitativas de zooplancton en la cuenca del A° Estacas

Se realizó un entrenamiento, en el Laboratorio de Ecotoxicología de la Facultad de Humanidades y Ciencias (UNL), para el reconocimiento de rotíferos, cladóceros y copépodos a nivel de especie, morfoespecie o género para rotíferos, género para cladóceros, y orden para copépodos, para luego realizar las observaciones cualitativas y cuantitativas de las muestras recolectadas.

Para efectuar los análisis cualitativo y cuantitativo la identificación taxonómica se realizó utilizando un microscopio óptico Leica DM500 y se tomaron fotografías de los diferentes taxones (en anexo IV se ejemplifican algunos individuos identificados). Se usaron claves taxonómicas específicas (Ahlstrom, 1940 y 1943; Ringuelet, 1958; Reid, 1985; Koste y Shiel, 1989; Kotov et al., 2013; Paggi, 1995; Segers, 2007, entre otras).

Las muestras cualitativas se analizaron observando entre 5 a 7 alícuotas de 1 mL por muestra, hasta que no se reconocieran nuevas morfoespecies, géneros u órdenes. Las muestras cuantitativas se

analizaron con una cámara de recuento Sedgewick Rafter, se observaron tres réplicas por sitio y momento de muestreo, de cada réplica se tomaron 3 alícuotas de 1 mL.

### **5.3.2. Análisis de datos**

#### **5.3.2.1. Análisis cualitativo**

Se realizó un listado con los individuos identificados. Se estimó la riqueza (S: N° de especies) y la frecuencia de registro de rotíferos y cladóceros, para los copépodos esto no fue posible debido a que sólo se determinaron al nivel de orden.

#### **5.3.2.2. Análisis cuantitativo y estadístico de los atributos de la comunidad**

Se evaluó la composición de la comunidad zooplanctónica y la de sus atributos más representativos como: abundancias absolutas y relativas de las poblaciones correspondientes a los taxones identificados, diversidad específica incluyendo riqueza y equitatividad. Las abundancias se calculan como densidad expresada en individuos por litro; esta estimación se realiza para cada especie y para cada grupo de mayor nivel (rotíferos, cladóceros, copépodos; microzooplanton, macrozooplanton).

$$Abundancia (ind / L) = \frac{(N * Vm)/Vc}{Vf}$$

Donde:

N: número de individuos

Vm: volumen de la muestra

Vc: volumen de la cámara de identificación

Vf: volumen filtrado de agua

La diversidad de especies se analizó para cada sitio y momento de muestreo, y sus componentes: riqueza (S: número de especies). Diversidad (H) se calculó mediante el índice de Shannon y Weaver (Omori & Ikeda, 1984):

$$H = - \sum_{i=1}^S Pi * \ln Pi$$

Donde:

S: número total de especies presentes

Pi: proporción de individuos de la especie i respecto al total de individuos

La equitatividad (J) se calculó expresando la diversidad específica (H) como una proporción del valor máximo de H si todos los individuos estuvieran uniformemente distribuidos entre las especies (Begon et al., 1989):

$$J = \frac{H}{\ln \ln S}$$

Donde:

H: diversidad específica

S: riqueza de especies

Previo a la realización y aplicación de los distintos análisis estadísticos, se comprobó la normalidad de los datos mediante el método gráfico de Q-Q Plot y la prueba de Shapiro–Wilks (modificado), y la homogeneidad de las varianzas mediante el *test* de Levene, con el fin de seleccionar la aplicación de test paramétricos o no paramétricos según se cumplieran o no los supuestos de normalidad y homocedasticidad. Para cada uno de estos análisis se emplearon como herramientas informáticas los programas estadísticos InfoStat (Di Rienzo et al., 2020) y PAST ver3.12 (Hammer et al., 2001). Para detectar posibles diferencias de riqueza y abundancia entre sitios y momentos de muestreo se utilizó el *test* no paramétrico de Kruskal-Wallis.

Además, se aplicó análisis multivariado, a través de Análisis de Correlación Canónica (ACC), para conocer posibles variaciones espaciales y temporales de las concentraciones de plaguicidas dominantes y de los datos biológicos, para determinar cuáles eran más relevantes en la estructuración de la comunidad zooplanctónica. Los datos obtenidos se representaron en gráficos de dispersión. En todos los casos, las diferencias fueron consideradas significativas cuando  $p < 0,05$ .

## **5.4. Resultados y discusión**

### **5.4.1. Estructura de la comunidad zooplanctónica**

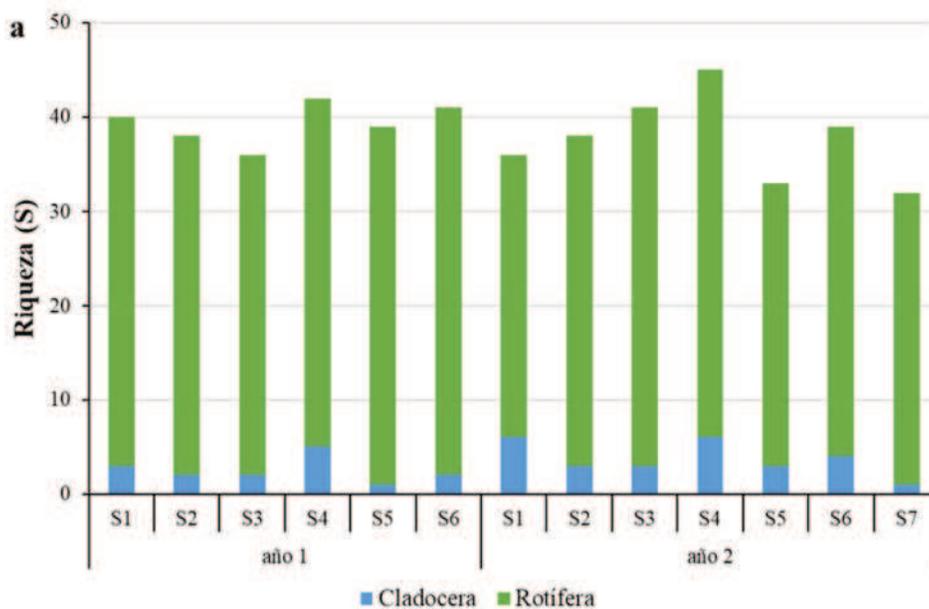
#### **5.4.1.1. Análisis cualitativo**

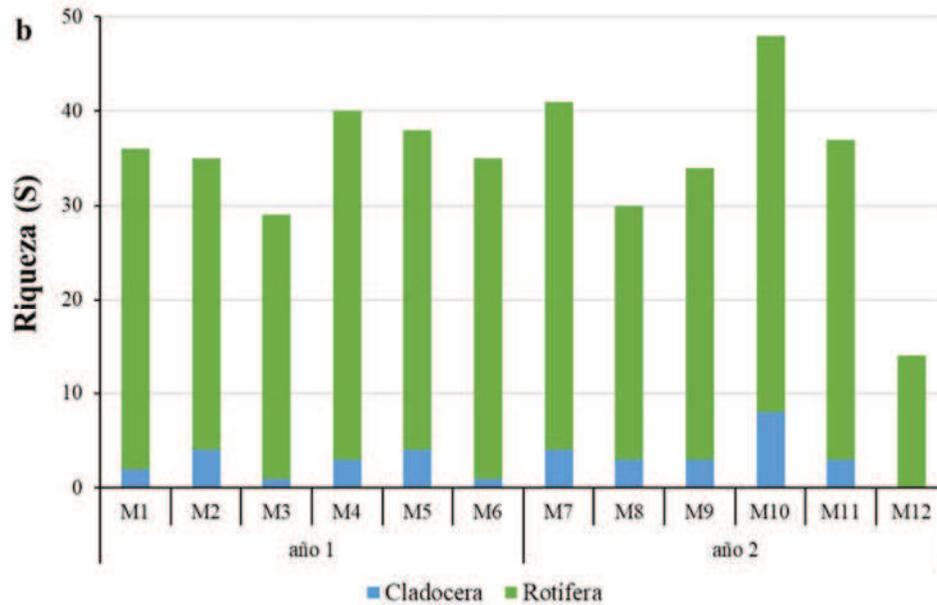
En el anexo V se muestra la riqueza de taxa registrados para cada grupo taxonómico, en los siete sitios de la cuenca (S1 a S7), en los doce momentos de muestreo (M1- 02/03/17, M2- 17/05/17, M3- 26/07/17, M4- 4/10/17, M5- 28/11/17, M6-30/01/18, M7- 6/04/18, M8- 29/05/18, M9- 2/08/18, M10- 3/10/18, M11- 5/12/18 y M12- 07/02/19).

### Cladóceros y Rotíferos

Se identificó una riqueza total de 63 taxa entre cladóceros y rotíferos. El 65% (51 taxa) estuvo representado por rotíferos y el 35% (12 géneros) por cladóceros.

En ambos años de muestreo el S4 presentó la mayor riqueza total por sitio (Fig 30a). En el primer año en S4 se registraron 5 géneros de cladóceros y 37 taxa de rotíferos y en el segundo año, 6 géneros de cladóceros y 39 taxa de rotíferos. La riqueza total, en el año 1 mostró el siguiente gradiente: S4 > S6 > S1 > S5 > S2 > S3. En el año 2 el gradiente fue: S4 > S3 > S6 > S2 > S1 > S5 > S7, sin diferencias significativas ( $p > 0,05$ ) en riqueza total, ni al analizar los grupos por separado en ambos años de estudio.





**Figura 30.** Riqueza de Cladocera y Rotifera por sitio (a) y por momento de muestreo (b) en el primer y segundo año de estudio.

Como se observa en la Figura 30b, M10 presentó la mayor riqueza durante el período de estudio, con los mayores registros de cladóceros (10 géneros) y de rotíferos (40 taxa), de todo el muestreo. En el primer año M4 presentó la mayor riqueza total, se registraron 3 géneros de cladóceros y 37 taxa de rotíferos. La riqueza total en el primer año no presentó diferencias significativas entre momentos ( $p > 0,05$ ) ni en la riqueza de cladóceros y rotíferos. En el segundo año de muestreo la riqueza total mostró el siguiente gradiente:  $M10 > M7 > M11 > M9 > M8 > M12$  ( $p = 0,01$ ). Al analizar los grupos por separado, se observaron diferencias significativas, siendo la riqueza de cladóceros extremadamente significativas ( $p = 0,001$ ) y la de rotíferos significativa ( $p = 0,01$ ). Cabe destacar que en M12 no se registraron cladóceros.

De los 12 géneros de cladóceros identificados, *Diaphanosoma* y *Ceriodaphnia* fueron los de mayor frecuencia de registro (10 y 9 veces, respectivamente). José de Paggi y Paggi (2007), mencionan ambos géneros como los de mayor diversidad de cladóceros en el tramo del río Paraná medio; el arroyo Estacas pertenece a una cuenca que tributa en la cuenca del Feliciano que a su vez desemboca en el río Paraná. En cambio, los géneros *Guernella*, *Ilyocryptus* y *Moinodaphnia* sólo se registraron una vez durante los dos años de muestreo. *Guernella* e *Ilyocryptus* en el sitio S1 y *Moinodaphnia* en S2. Paggi (1992) menciona una especie del género *Ilyocryptus*, de presencia esporádica, bentónica y de distribución limitada a las aguas del cauce del río Paraná en su tramo

medio y Gagneten et al. (2007) lo registraron en ambientes poco profundos del río Salado y sus tributarios. En este sentido, el S1 también tiene poca profundidad y características similares a los ambientes descritos por los mencionados autores. En S7 sólo se registró un solo género de cladóceros (*Alona*). En el primer año de muestreo *Ceriodaphnia* fue la de mayor frecuencia de registro (6 veces), y en el segundo año los dos géneros con mayor frecuencia de registro fueron *Diaphanosoma* y *Macrothrix* (7 y 6 veces respectivamente).

Entre los rotíferos las taxa con mayor frecuencia de registro fueron: *Polyarthra* (59), *Asplanchna* (50), *Colurella* (46), *Trichotria* (44), *Cephalodella* (36), *Lepadella* (36), *Anuraeopsis* (32), *Testudinella* (32), *Filinia* (31), *Keratella* sp.1 (31) y *Trichocerca* sp.3 (30). *Macrochaetus* se observó por única vez en un sitio y mes determinado (S4 en M6). La frecuencia de registro en el año 1 en los sitios fue: S4 > S6 > S1 > S2 > S5 > S3, y en el año 2 fue: S4 > S6 > S3 > S2 y S7 > S1 y S5. Los momentos de muestreo que tuvieron mayores frecuencias de registro en el año 1 fueron: M1 (104), M2 (96) y M4 (91), y en el año 2, los momentos M7 (110), M9 (97), M11 (94) y M12 (92).

### **Copépodos**

Los copépodos estuvieron representados por individuos adultos de los tres órdenes: Calanoideos, Cyclopoideos y Harpacticoideos. También, se consideraron numerosas larvas nauplio y copepoditos (etapas previas al estado adulto), ya que son representantes importantes de la comunidad zooplanctónica (José de Paggi y Paggi, 2014). La frecuencia de registro de los tres órdenes, en orden decreciente fue: Cyclopoideos (37) >> Calanoideos (18) > Harpacticoideos (8).

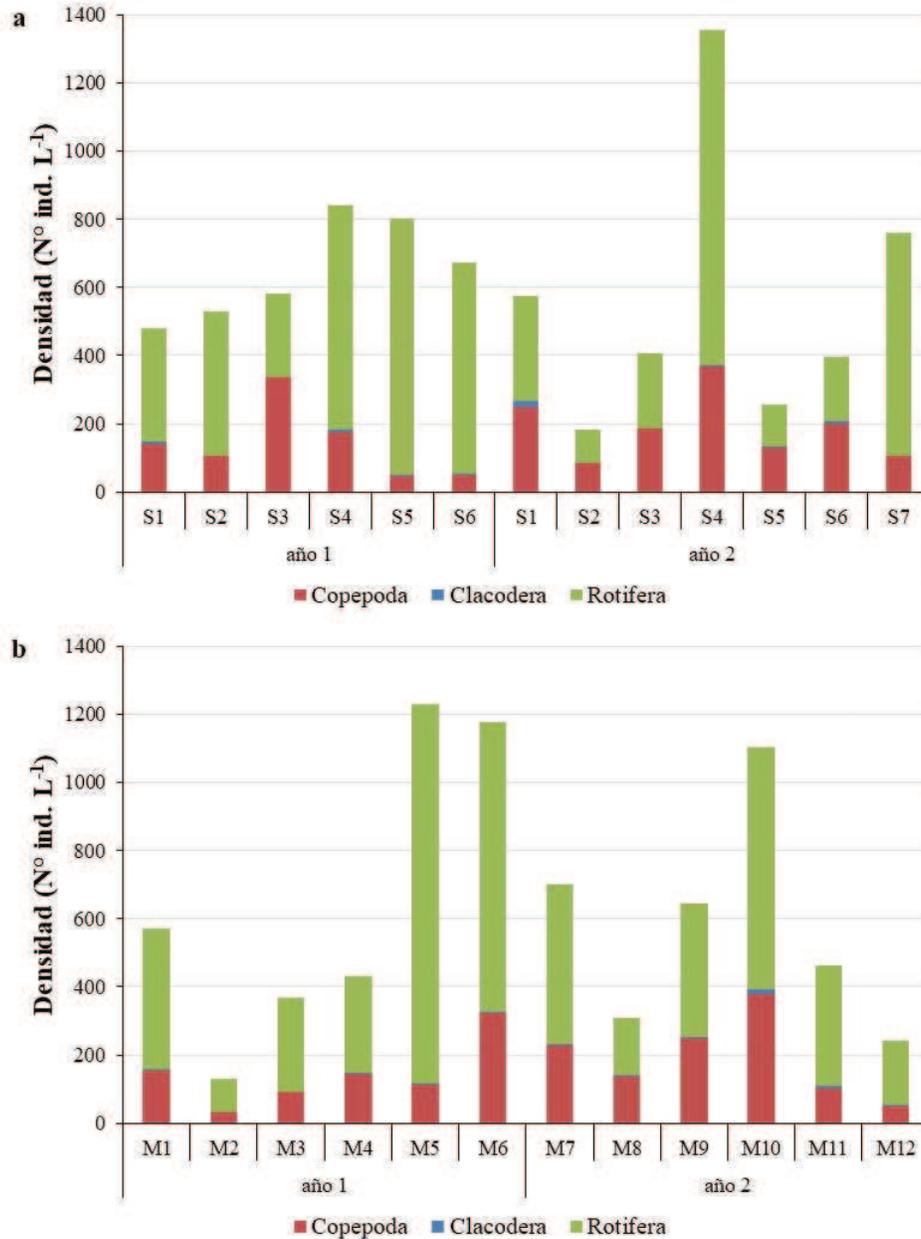
En el primer año S2 y S4 registraron individuos adultos de los 3 órdenes. En S1, S5 y S6 no se registraron Calanoideos. Nauplios estuvieron presentes en todos los sitios y copepoditos no se registraron en S6. En el segundo año los individuos adultos de Cyclopoideos y Calanoideos se registraron en los siete sitios de muestreo. Harpacticoideos se registraron en los sitios S1, S3 y S4, estos sitios son los menos profundos de la cuenca (Fig. 12). Harpacticoidea es el grupo de copépodos que posee hábitos bentónicos, en contraposición a Cyclopoida (de hábitos bentónico y planctónico) y Calanoida (mayoritariamente planctónicos) (José de Paggi y Paggi, 2007), por lo cual es común que, durante el muestreo en cuerpos de agua poco profundos, se incorporen a las muestras recolectadas. Por otra parte, copepoditos y nauplios se registraron en todos los sitios de muestreo.

Respecto a los momentos de muestreo, en el primer año los Calanoideos se registraron solamente en M3, Cyclopoideos no se registraron en M6 y, no se registraron Harpacticoideos en M3, M5 y M6. Copepoditos y nauplios se registraron en todos los momentos del primer año. Los momentos M9 y M10, del segundo año, registraron individuos adultos de los 3 órdenes de copépodos. En M7, M11 y M12 no se registraron Calanoideos ni Harpacticoideos en M8 y M12, ni copepoditos en M7, pero se registraron nauplios en todos los muestreos del segundo año.

#### **5.4.1.2. Análisis cuantitativo**

Con los registros cuantitativos se determinaron 11 géneros de Cladocera; 3 órdenes y estadios juveniles (copepoditos y nauplios) de Copepoda y 21 géneros de Rotifera.

La densidad total de zooplancton fue notablemente mayor en S4 durante el segundo año (1354 ind. L<sup>-1</sup>). Observándose diferencias significativas durante el año 2 ( $p = 0,03$ ) debido al S4 (Fig. 31a). En el primer año no hubo diferencias significativas ( $p > 0,05$ ) en la densidad total de copépodos, cladóceros y rotíferos. En el segundo año no se registraron diferencias significativas en la densidad de copépodos y cladóceros entre los sitios ( $p > 0,05$ ). Los rotíferos presentaron diferencias significativas entre sitios ( $p = 0,02$ ), S4 y S7 se diferenciaron del resto por la alta densidad. En ambos años, se observa que cladóceros presentó la menor densidad.

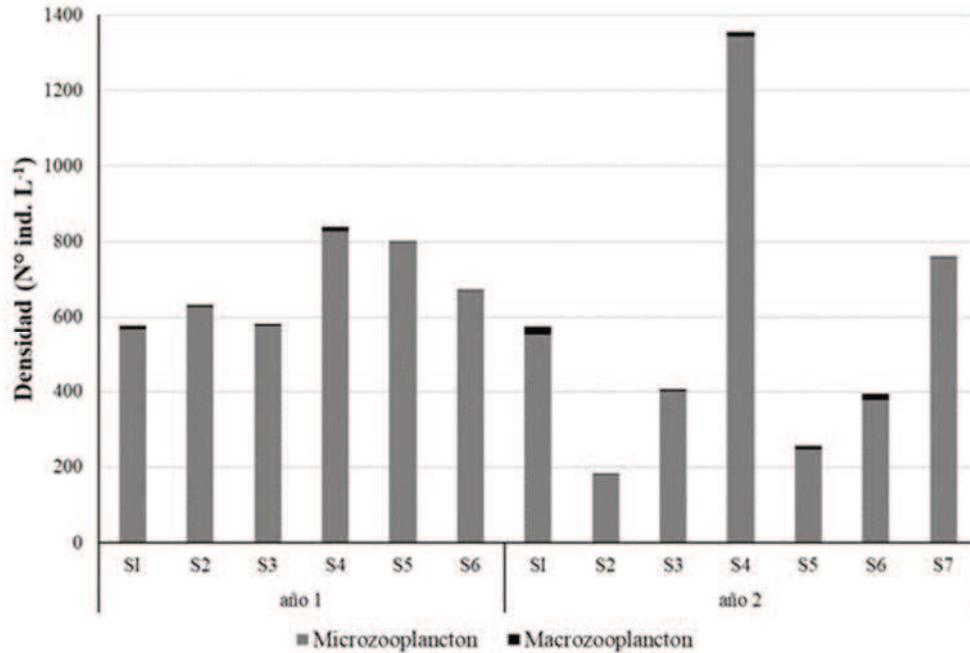


**Figura 31.** Densidad de los tres grupos taxonómicos por sitio (a) y por momento (b) en el primer y segundo año de muestreo

La densidad total en los 12 momentos de muestreo (Fig. 31b) mostró el siguiente gradiente: M5 (1230,5 ind. L<sup>-1</sup>) > M6 (1176 ind. L<sup>-1</sup>) > M10 (1104 ind. L<sup>-1</sup>) > M7 (700 ind. L<sup>-1</sup>) > M9 (644,8 ind. L<sup>-1</sup>) > M1 (570,4 ind. L<sup>-1</sup>) > M11 (463,4 ind. L<sup>-1</sup>) > M4 (430,1 ind. L<sup>-1</sup>) > M3 (369,1 ind. L<sup>-1</sup>) > M8 (308 ind. L<sup>-1</sup>) > M12 (243,4 ind. L<sup>-1</sup>) > M2 (130,8 ind. L<sup>-1</sup>). Los momentos de mayor densidad (M5, M6 y M10), mostrados en la figura 31b, se corresponden con los meses de primavera e inicio de verano, donde las tasas de reproducción del zooplancton son mayores, sobre todo en ambientes

lénticos, con escasa corriente, o poco profundos (José de Paggi y Paggi, 2007). En el año 1 la densidad total de copépodos y de cladóceros no presentaron diferencias significativas entre momentos ( $p > 0,05$ ). Rotífera presentó diferencias significativas ( $p = 0,04$ ) y M5 se diferenció de los momentos M2 y M3, que registraron las menores densidades. En el segundo año la densidad total presentó diferencias significativas ( $p = 0,04$ ), siendo las densidades de los momentos M8 y M12 diferentes a M10, este máximo en M10 en el mes de octubre es coincidente con lo informado por Paggi y José de Paggi (1974) en el río Paraná. Los copépodos presentaron diferencias significativas entre momentos ( $p = 0,01$ ), el M10 presentó la mayor densidad ( $377,5 \text{ ind. L}^{-1}$ ) y se diferenció de M11 y M12. Cladocera presentó diferencias significativas ( $p = 0,005$ ) y se diferenciaron los momentos M10 y M11 del resto. Rotífera también presentó diferencias significativas ( $p = 0,03$ ) y se diferenciaron los momentos M8 y M12 de M10 y M7. En general la comunidad zooplanctónica estuvo dominada por rotíferos, considerados tolerantes a contaminantes diversos y a niveles altos de eutrofización (Gannon y Stemberger, 1978; Gagneten y Marchese, 2003; Kefford et al., 2016).

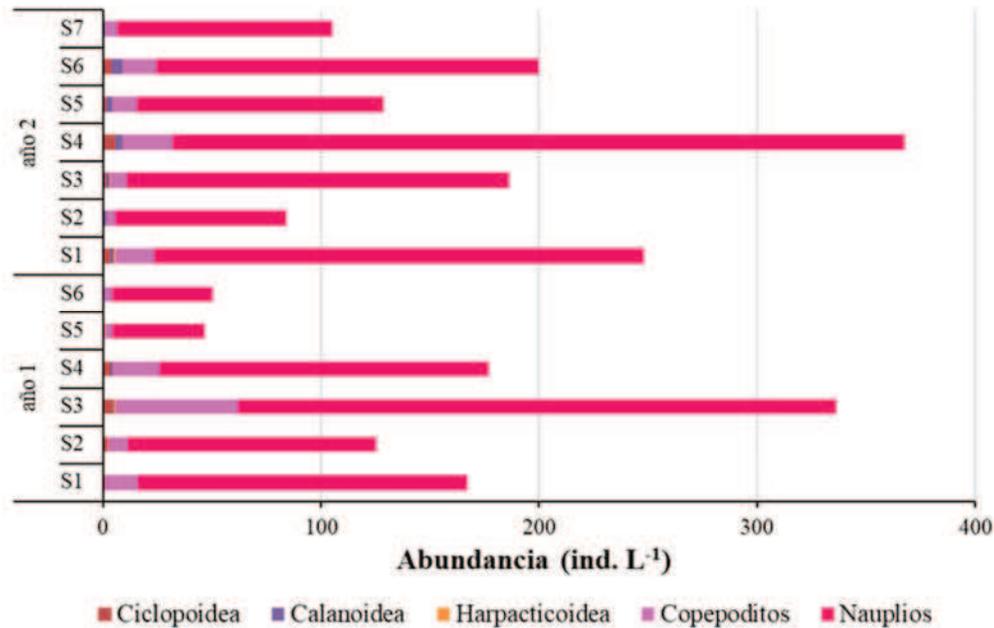
El microzooplancton fue dominante en todos los sitios de muestreo durante el periodo de estudio. A su vez, la densidad de microzooplancton del primer año, fue 20% mayor al segundo año (Fig. 32). Con macrozooplancton la relación fue inversa, la densidad del segundo año fue 40% mayor al primer año. El microzooplancton en el S4 en el segundo año superó los  $1000 \text{ ind. L}^{-1}$  y en la mayoría de los sitios se registraron más de  $500 \text{ ind. L}^{-1}$ , a excepción de S2, S3, S5 y S6 en el segundo año. El macrozooplancton registró la mayor densidad en el S1 en el segundo año ( $24 \text{ ind. L}^{-1}$ ). Los altos valores de microzooplancton se explican por las abundancias de rotíferos y estadios juveniles de copépodos.



**Figura 32.** Densidad de microzooplancton (Rotifera + nauplios y copepoditos) y macrozooplancton (Copepoda adultos + Cladocera) en cada sitio, en cada año de muestreo

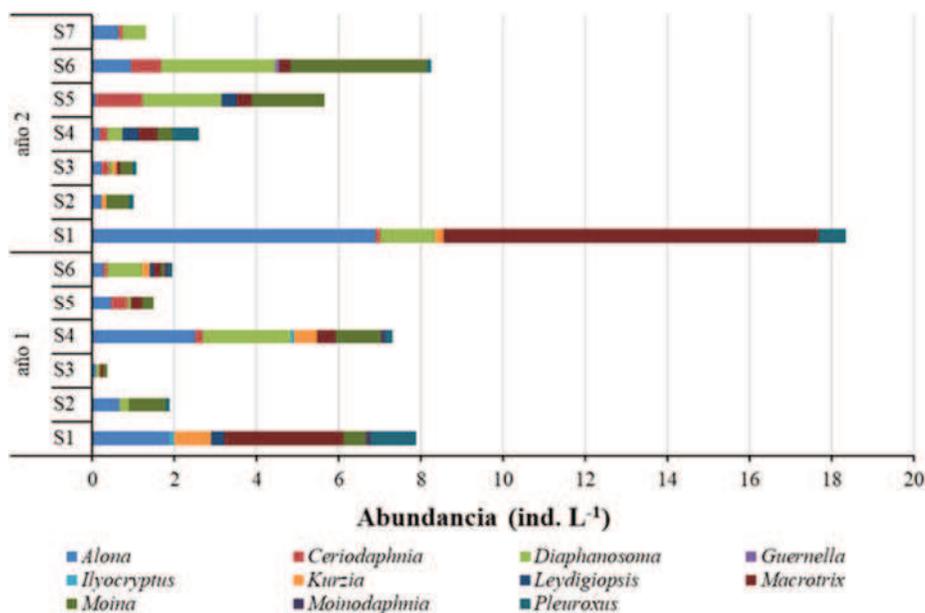
Cladocera es un grupo considerado sensible a las perturbaciones y la dominancia del microzooplancton sobre el macrozooplancton ha sido interpretada específicamente como indicadora de perturbaciones antrópicas (Pinel-Alloul et al., 1990; Hanazato y Yasuno, 1990; Havens, 1995; Gagneten y Paggi, 2009).

La abundancia de Copepoda estuvo representada principalmente por los estadios juveniles, con los nauplios como protagonistas en todos los sitios de muestreo (Fig. 33). De los individuos adultos, el orden Cyclopoidea fue el más abundante en ambos años. No se registraron Calanoidea en S1 ni en S6 en el primer año ni Harpacticoidea en S2 y S6 durante el segundo año.



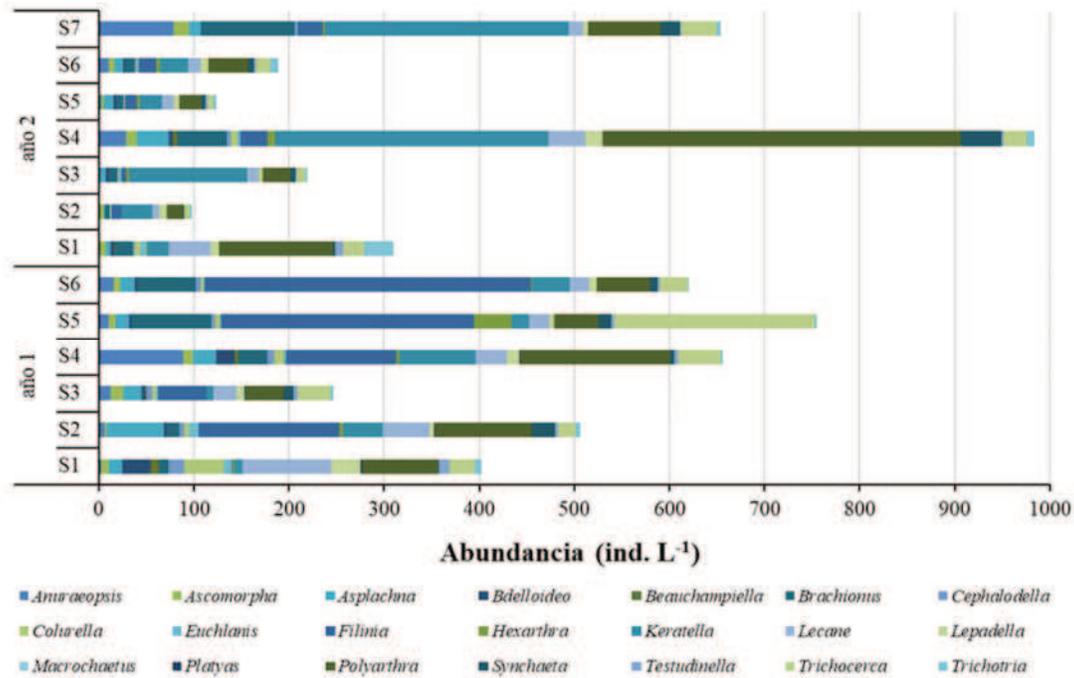
**Figura 33.** Abundancia de los órdenes de Copepoda y sus estadios juveniles en cada año de muestreo (los datos se expresan como promedios de los momentos de muestreo)

En el segundo año S1 presentó la mayor abundancia de Cladocera (Fig. 34) con un total de 18,3 ind. L<sup>-1</sup>, el resto de los registros por sitio estuvieron por debajo de 10 ind. L<sup>-1</sup>. Los géneros más abundantes registrados en el período de estudio fueron: *Alona* (15,1 ind. L<sup>-1</sup>), *Macrotrix* (14,2 ind. L<sup>-1</sup>), *Diaphanosoma* (10,4 ind. L<sup>-1</sup>) y *Moina* (9,3 ind. L<sup>-1</sup>). En el primer año no se registró el género *Guernella*, ni *Ilyocriptus* y *Moinodaphnia* en el segundo año. Las menores abundancias se observaron en S3 en el primer año y en S2 en el segundo año de muestreo.



**Figura 34.** Abundancia de los géneros de Cladocera registrados en cada año de muestreo (los datos se expresan como promedios de los momentos de muestreo)

La abundancia de Rotífera fue mayor en S4 en el primer año de muestreo, superando los 900 ind. L<sup>-1</sup> (Fig. 35). En el primer año *Filinia* registró la mayor abundancia en S6 y S5 (343 y 266,4 ind. L<sup>-1</sup>, respectivamente), *Trichocerca* en S5 (210,7 ind. L<sup>-1</sup>), *Polyarthra* en S4 (158 ind. L<sup>-1</sup>), *Lecane* en S1 (93,4 ind. L<sup>-1</sup>), *Anuraeopsis* en S4 (88,4 ind L<sup>-1</sup>), y *Brachionus* en S5 (83,6 ind. L<sup>-1</sup>). En el segundo año los géneros más abundantes fueron: *Polyarthra* en S4 (376,9 ind. L<sup>-1</sup>), *Keratella* en S4 (287,3 ind. L<sup>-1</sup>), *Brachionus* en S7 (98,4 ind. L<sup>-1</sup>) y *Anuraeopsis* en S7 (78,8 ind. L<sup>-1</sup>). Las abundancias siguieron el siguiente orden: S5 > S4 > S6 > S2 > S1 > S3 el primer año; para el segundo año el orden fue: S4 > S7 > S1 > S3 > S6 > S5 > S2.



**Figura 35.** Abundancia de los géneros de Rotifera en cada año de muestreo (los datos se expresan como promedios de los momentos de muestreo)

Las tablas 8 y 9 para el primer y segundo año de muestreo, respectivamente, muestran la riqueza de taxones, equitatividad y diversidad para cladóceros y rotíferos, registradas en los sitios de muestreo. La tabla 8, con los datos del primer año, muestra para cladóceros la mayor diversidad y equitatividad en S3. A su vez, S2 se caracterizó por presentar la menor diversidad con baja riqueza (4). Al analizar rotíferos, el sitio con mayor diversidad fue S3 (2,47), similar al S1 (2,45). S6 presentó la menor diversidad (1,73) y equitatividad (0,58).

**Tabla 8.** Riqueza de taxa (S), Equitatividad (J) e Índices de Diversidad (H) de cladóceros y rotíferos para los 6 sitios en el primer año

Cladocera						
	S1	S2	S3	S4	S5	S6
Riqueza de taxa (S)	8	4	4	9	5	9
Equitatividad (J)	1,01	1,37	3,71	1,02	1,72	1,76
Diversidad (H)	2,11	1,90	5,14	2,25	2,76	3,86
Rotifera						
	S1	S2	S3	S4	S5	S6
Riqueza de taxa (S)	21	20	21	21	20	20
Equitatividad (J)	0,80	0,73	0,81	0,76	0,64	0,58
Diversidad (H)	2,45	2,20	2,47	2,32	1,91	1,73

En el segundo año (Tabla 9) Cladocera registró en S3 la mayor diversidad (4,66) y equitatividad (2,39), en contraposición el S1 presentó la menor diversidad (1,25) y equitatividad (0,70). El S7 presentó la riqueza más baja registrada (3). Los rotíferos presentaron la mayor diversidad y equitatividad en los sitios S5 y S6. El S3 fue el menos diverso y equitativo.

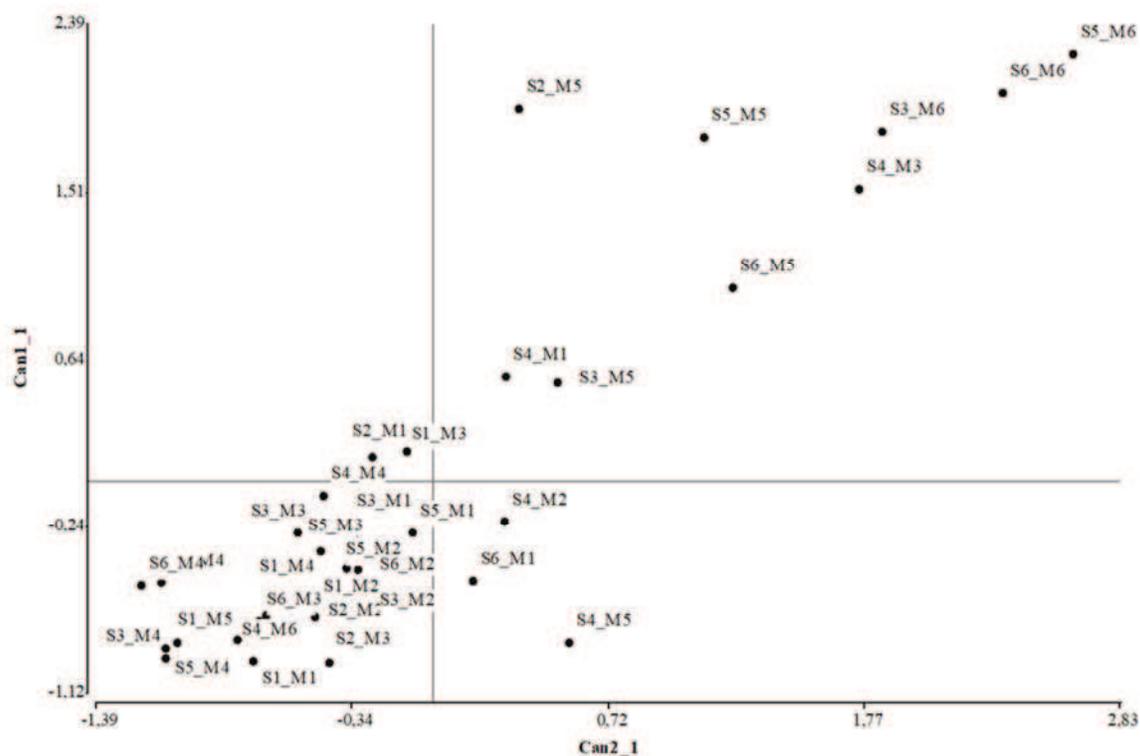
**Tabla 9** Riqueza de taxa (S), Equitatividad (J) e Índices de Diversidad (H) de cladóceros y rotíferos para los 7 sitios en el segundo año

Cladocera							
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
Riqueza de taxa (S)	6	4	7	7	6	7	3
Equitatividad (J)	0,70	1,91	2,39	1,55	1,07	0,91	1,51
Diversidad (H)	1,25	2,64	4,66	3,02	1,92	1,77	1,66
Rotifera							
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
Riqueza de taxa (S)	20	18	20	21	19	19	18
Equitatividad (J)	0,72	0,77	0,58	0,63	0,87	0,86	0,68
Diversidad (H)	2,15	2,22	1,75	1,91	2,56	2,54	1,96

Es ampliamente conocido que los parámetros físico-químicos influyen en los diferentes atributos del zooplancton (Margalef, 1955; 1983). Se realizó un análisis multivariante a través de correlaciones canónicas para determinar posibles relaciones entre los principales parámetros ambientales y la abundancia del zooplancton, para ambos años de estudio. Las variables dependientes fueron: abundancias de los tres grupos (cladóceros, copépodos y rotíferos), abundancia total y abundancia de copépodos adultos, y nauplios + copepoditos; y como variables independientes: OD, CE, pH y T.

En el primer año el análisis de correlación canónica (ACC), mostró que la primera correlación canónica resultó altamente significativa ( $p = 6,90E-08$ ;  $R = 0,88$ ), y explicó el 77% de la varianza total de los datos ( $R^2 = 0,77$ ). Las variables canónicas están conformadas por los coeficientes canónicos estandarizados de las combinaciones lineales. Los coeficientes canónicos de la primera variable dependiente (Can1\_1), sugieren que las abundancias: de rotíferos, de copépodos y total poseen la mayor influencia en su formación. Para la variable independiente (Can2\_1) los coeficientes canónicos con mayor importancia son pH y OD. En el gráfico del ACC (Fig. 36), hacia valores positivos de la variable dependiente (Can1\_1) se ubicaron la mayoría de los muestreos que presentaron una mayor abundancia de rotíferos y copépodos y hacia valores negativos de la variable los muestreos con mayor abundancia total. Hacia valores positivos de la variable independiente (Can2\_1) se ubicaron los muestreos que tienen los valores de pH más altos y hacia los valores

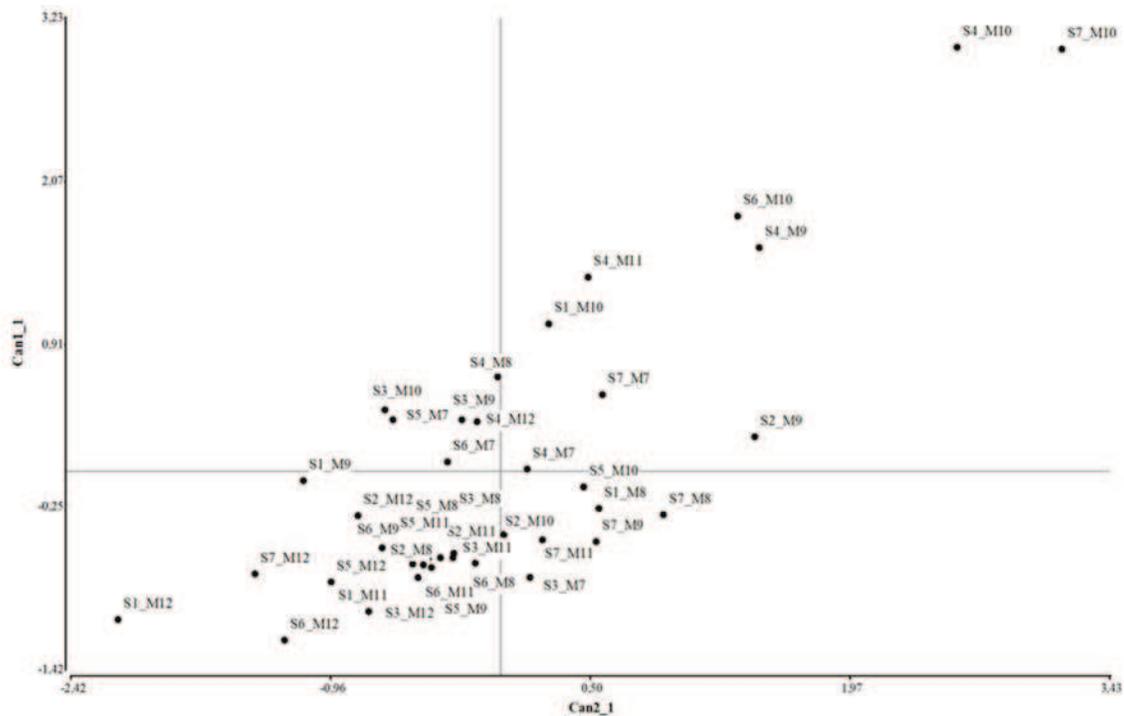
negativos de la variable los muestreos más vinculados a la concentración de OD. En la gráfica también se observa que en la zona positiva de ambas variables (margen superior derecho) se ubican la mayoría de los muestreos de M5 y M6 que fueron en los meses de noviembre y enero, donde las temperaturas fueron más elevadas y propicias para la reproducción de rotíferos y copépodos, estando las abundancias de este grupo dominadas por los nauplios y copepoditos en estos momentos. A su vez los valores de CE fueron entre  $160 \mu\text{S cm}^{-1}$  y  $374 \mu\text{S cm}^{-1}$  y los de pH oscilaron entre 7,3 y 8,1. En M5, los sitios S2, S3, S5 y S6, y en M6, los sitios S5 y S6, presentaron las mayores abundancias de rotíferos del año 1. En M6 el S3 registró la abundancia de nauplios y copepoditos más alta de todo el año. En la zona negativa de las variables (margen inferior izquierdo), se concentraron todos los muestreos en M4, con bajos valores de pH (valor promedio= 6,9) y bajas abundancias totales.



**Figura 36.** Gráfico del ACC realizado con datos estandarizados del primer año de muestreo entre abundancias de zooplancton y variables físico-químicas registradas en los seis sitios (S1-S6), durante el período de estudio M1-M6.

Para el segundo año el ACC, mostró que la primera correlación canónica resultó ser altamente significativa ( $p = 7,80\text{E-}04$ ;  $R = 0,80$ ), y explicó el 63% de la varianza total de los datos ( $R^2 =$

0,63). Los coeficientes canónicos de la primera variable dependiente (Can1\_1), sugieren que las abundancias: total, de rotíferos, de nauplios y copepoditos poseen la mayor influencia en su formación. Para la variable independiente (Can2\_1) los coeficientes canónicos con mayor importancia son CE y OD. En el gráfico del ACC (Fig. 37), hacia valores positivos de la variable dependiente (Can1\_1) se ubicaron la mayoría de los muestreos que presentaron una mayor abundancia total y hacia valores negativos los muestreos con mayores abundancias de rotíferos y de nauplios + copepoditos. Hacia valores positivos de la variable independiente (Can2\_1) se ubicaron los muestreos con valores de CE más alto y hacia los valores negativos de la variable los muestreos más vinculados a la concentración de OD. En M12 el S1 presentó un alto valor de OD (8,26 mg L<sup>-1</sup>) y registró muy similares de rotíferos y nauplios + copepoditos (316 ind L<sup>-1</sup> y 301 ind L<sup>-1</sup>, respectivamente). A su vez, la abundancia de cladóceros fue relativamente alta (16,8 ind L<sup>-1</sup>), siendo que en el 78% de los muestreos del año 1 se registraron menos de 5 ind. L<sup>-1</sup> de cladóceros. La ubicación de los muestreos de M12 en la parte negativa de Can2\_1, estuvo relacionado a los valores de OD, y de CE que fue relativamente baja durante este momento (promedio 102 μS cm<sup>-1</sup>). La ubicación de los muestreos de M12 en la parte negativa de Can2\_1, estuvo relacionado a los valores de OD, y de CE que fue relativamente baja durante este momento (promedio 102 μS cm<sup>-1</sup>). En la zona positiva de las dos variables, dependientes e independientes, los muestreos del S7 en M10 y M7, los del S4 en M10, M9, y M11 registraron las mayores abundancias total del segundo año, con valores de CE dentro de rangos tolerables para la biota acuática (142 μS cm<sup>-1</sup> a 416 μS cm<sup>-1</sup>). Los sitios de muestreo S4 y S7 están en zonas de la cuenca con alta actividad agrícola (Fig. 20) y las altas abundancias totales estuvieron representadas por el microzooplancton (Fig. 32), que como fuera mencionado, es la fracción del zooplancton más tolerante a perturbaciones antrópicas (Gagneten, 2010; Arias et al., 2022).



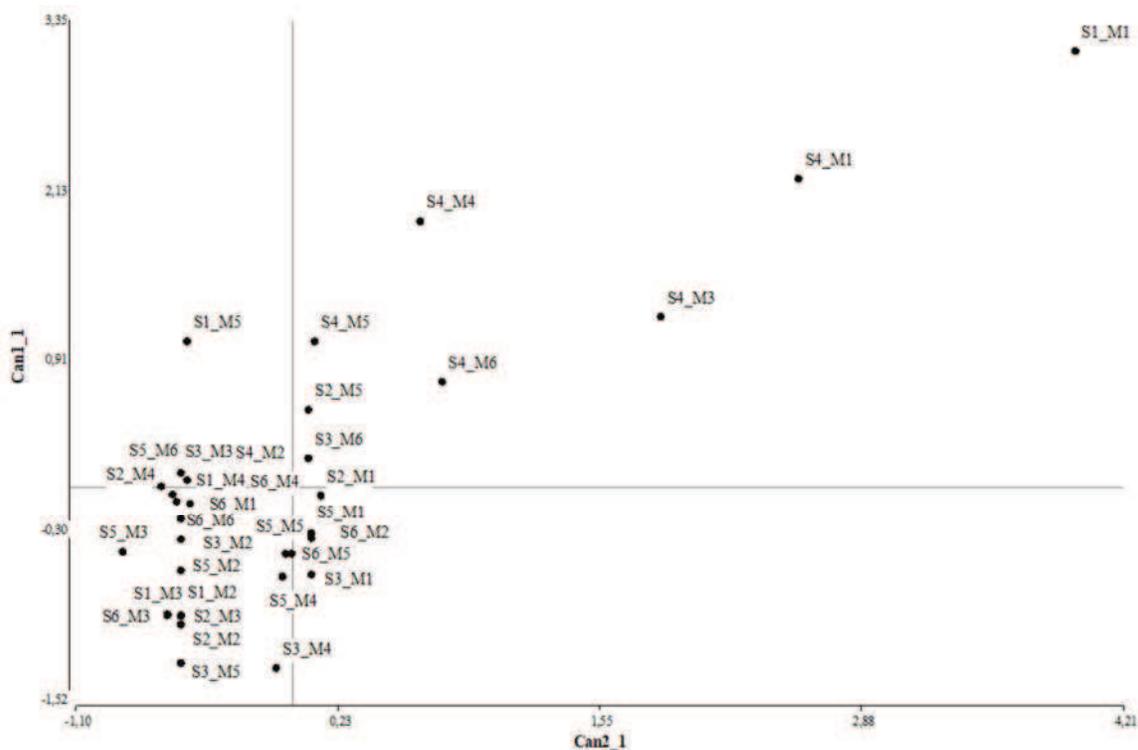
**Figura 37.** Gráfico del ACC realizado con datos estandarizados del primer año de muestreo entre abundancias de zooplancton y variables físico-químicas registradas en los seis sitios (S1-S7), durante el período de estudio (M7-M12)

#### 5.4.2. Relación entre plaguicidas dominantes y atributos del zooplancton

El análisis de correlación canónica (ACC) realizado con los datos del primer año, considerando como variables dependientes a las abundancias de los tres grupos (cladóceros, copépodos y rotíferos), abundancia total y abundancias de copépodos adultos, y nauplios + copepoditos; y como variables independientes a las concentraciones de los plaguicidas dominantes: atrazina, glifosato y AMPA; mostró que la primera correlación canónica resultó ser altamente significativa ( $p = 0,01$ ;  $R = 0,80$ ), y explicó el 64 % de la varianza total de los datos ( $R^2 = 0.64$ ). Los coeficientes canónicos de la primera variable dependiente (Can1\_1), sugieren que las abundancias: total de rotíferos y de nauplios y copepoditos poseen la mayor influencia en su formación. Para la variable independiente (Can2\_1) los coeficientes canónicos con mayor importancia son las concentraciones de glifosato y atrazina.

En el gráfico del ACC (Fig. 38), hacia valores positivos de la variable dependiente (Can1\_1) se ubicaron la mayoría de los muestreos que presentaron una mayor abundancia de rotíferos, principalmente del sitio S4 tributario del arroyo Estacas. Hacia valores positivos de la variable

independiente (Can2\_1) se ubicaron los muestreos tienen las mayores concentraciones de glifosato y AMPA, y hacia los valores negativos de la variable los que tienen mayores concentraciones de atrazina. El S4 en la mayoría de los momentos se ubicó en la zona positiva de ambas variables debido a las abundancias de rotíferos y nauplios + copepoditos, que integran el microzooplancton, y a las distintas concentraciones de glifosato y AMPA. Como se mencionó anteriormente, este sitio tiene un área de aporte con extensa superficie con cultivos y en el primer año registró la mayor superficie con cultivos de todos los sitios de muestreo, considerando el área de aporte. El S4 en M2 está en la zona negativa de la variable independiente, debida a la ausencia del metabolito AMPA y a la presencia de atrazina en concentración superior al límite de detección. El S1 en el M1 se observa en la zona positiva de ambas variables y esto puede explicarse porque se registró la mayor concentración de glifosato ( $23 \mu\text{g L}^{-1}$ ), debido a una aplicación en soja en el lote próximo al sitio de muestreo (Fig. 22). Coincidentemente, se registró alta abundancia de rotíferos, con *Lecane* y *Bdelloideo* en mayor proporción; siendo este grupo el más tolerante a plaguicidas (Wendt-Rasch et al., 2003; Chang et al., 2005; Gutierrez et al., 2017; Polla et al., 2022). También se registró alta abundancia de cladóceros representada por los géneros *Alona*, *Kurzia*, *Leydigioopsis*, *Macrotrix*, *Moina* y *Pleuroxus*, de distribución litoral y hábitos mayormente bentónicos, que podrían proliferar en ambientes vegetados con glifosato a expensas de ciclopoideos omnívoros o carnívoros o de rotíferos que se alimentan por filtración (Clements y Newman, 2002; García-Chicote, 2015; Hébert et al., 2021). Cabe destacar que en este sitio, no pudo tomarse la muestra con la trampa de Schindler-Patalas, sino que la toma de las muestras se realizó con red de zooplancton, por la escasa profundidad y la amplia cobertura vegetal presente en el sitio de estudio.

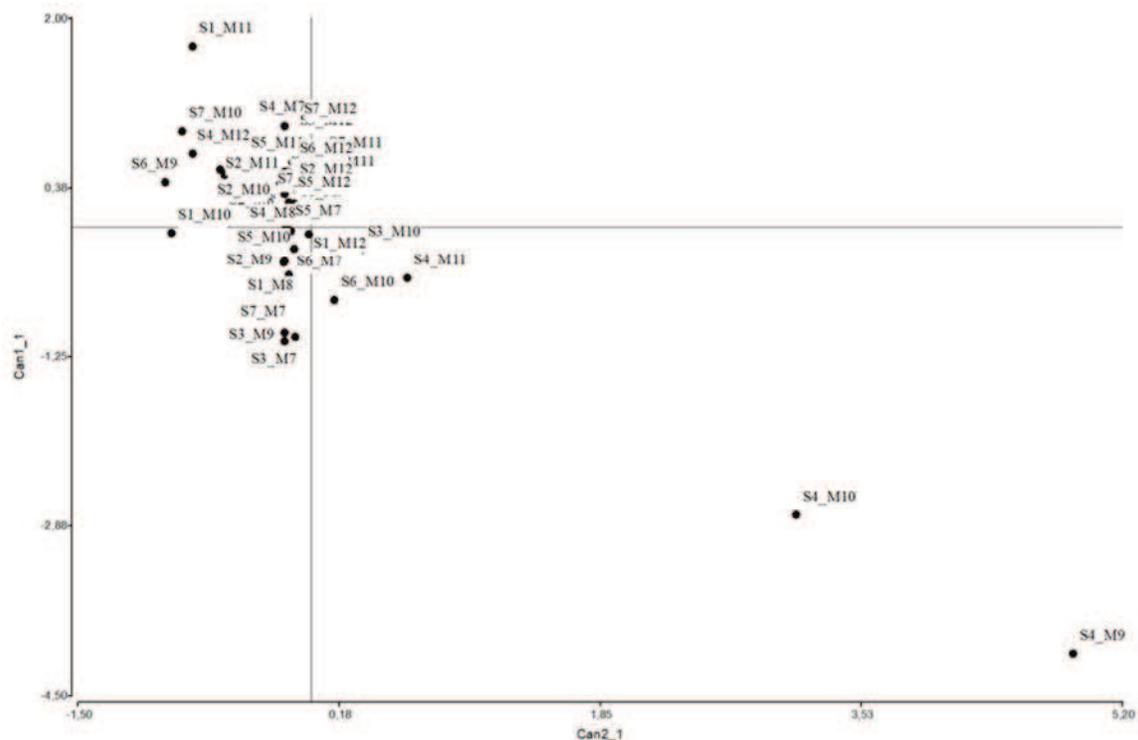


**Figura 38.** Correlación canónica realizada con datos estandarizados del primer año de muestreo entre abundancia de zooplancton y los plaguicidas dominantes registrados en los seis sitios (S1-S6), durante el período de estudio (M1-M6)

Para el segundo año el ACC considerando las mismas variables dependientes y para la variable independientes las concentraciones de los plaguicidas dominantes fueron: atrazina, metolacolor, s-metolacolor, glifosato y AMPA; mostró que la primera correlación canónica resultó ser altamente significativa ( $R = 0,85$ ;  $p = 1,6E-05$ ) y explicó el 72% de la varianza total de los datos ( $R^2 = 0.72$ ). Los coeficientes canónicos de la primera variable dependiente (Can1\_1), sugieren que las abundancias: total, de copéodos y de rotíferos tuvieron la mayor influencia en su formación, al igual que en el año 1. Para la variable independiente (Can2\_1) los coeficientes canónicos con mayor importancia fueron las concentraciones de metalocloro y s-metalocloro.

En el gráfico del ACC (Fig. 39), hacia valores positivos de la variable dependiente (Can1\_1) se ubicaron la mayoría de las muestras. En el caso del S1 en M11 la abundancia de cladóceros fue la mayor registrada en el segundo año, con dominancia de los géneros *Alona* y *Macrotrix*. Como se mencionó previamente, este sitio en la zona alta de la cuenca siempre presentó mucha vegetación en superficie que podría ofrecer áreas de refugio, observándose una eutrofización del sistema que también podría representar mayor oferta trófica para cladóceros (Clements y Newman, 2003;

Chicote, 2015). El alto nivel de eutrofización puede deberse al hecho de que en la parte alta de la cuenca, se realiza explotación ganadera en las áreas de bosque nativo. Este tipo de actividad aporta alto contenido de nutrientes al agua superficial (Mayora et al., 2024). Además, de los 5 compuestos dominantes, se registraron sólo dos, y en bajas concentraciones (metalocloro y atrazina, en  $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$  cada uno). El S4 en los momentos M9 y M10 se ubicó en la zona positiva de la variable independiente (Can2\_1) debido a las elevadas concentraciones de atrazina ( $86 \mu\text{g L}^{-1}$  y  $38 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente) que superan los niveles guía de protección de la biota acuática nacionales y canadienses ( $\leq 3 \mu\text{g L}^{-1}$  y  $1,8 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente). Sin embargo, la abundancia total en general fue alta, representada principalmente por rotíferos y escasa presencia de cladóceros. A su vez, en estos muestreos la concentración de OD fue baja ( $2,48$  y  $2,45 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente), Solomon et al. (1996) demostraron que este parámetro es indicador de la presencia de atrazina en el ecosistema acuático, por una baja producción primaria. En comparación con el primer año, se observa en la gráfica una mayor concentración de los muestreos ubicados en la zona positiva de la variable dependiente (Can1\_1), en el cuadrante superior izquierdo coincidente con la zona negativa de la Can2\_1 se ubican la mayoría de los muestreos con concentraciones muy bajas o sin detección de metalocloro, glifosato y el metabolito AMPA. Por otro lado, el momento M10 como se muestra en la figura 26, registró altas concentraciones de los compuestos dominantes, esto se refleja en la ubicación de los muestreos en los S4 (ya mencionado), S3 y S6 donde se registraron altas concentraciones de s-metalocloro y atrazina coincidente con el cultivo de maíz y los lotes con barbecho para la siembra de soja. El muestreo S4\_M11 ubicado en el cuadrante inferior derecho (zona positiva de la variable independiente), registró concentraciones de atrazina coincidente con lo representado en la figura 26. Las muestras en este cuadrante presentan las abundancias de nauplios + copepoditos más numerosas de los momentos M9, M10 y M11.



**Figura 39.** Correlación canónica realizada con datos estandarizados del primer año de muestreo entre abundancias de zooplancton y los plaguicidas dominantes registrados en los seis sitios (S1-S7), durante el período de estudio (M7-M12)

En ambos años glifosato y atrazina integraron el grupo de los compuestos dominantes en la cuenca, siendo ambos herbicidas los de mayor uso en el territorio nacional. En cuanto al componente biológico, el microzooplancton fue el más abundante y el que estuvo representado por rotíferos y estadios juveniles de copépodos en los muestreos con concentraciones de plaguicidas, presentando tolerancia a plaguicidas.

En referencia a los sitios y momentos de muestreos, el sitio que más vinculación mostró en el estudio de las relaciones zooplancton y plaguicidas dominante fue S4 y en ocasiones S1, siendo ambos contrastantes en cuanto al uso del suelo en las áreas de aporte, pero diferenciándose del resto de los sitios debido a su ubicación en la cuenca. S1 y S4 están ubicados en afluentes del cauce principal y sus áreas de aporte son independientes del resto. Los otros sitios (S2, S3, S5, S6 y S7) están ubicados en el curso principal del arroyo Estacas y reciben aportes del área del sitio aguas arriba y no presentaron respuestas puntuales, salvo en un momento particular de muestreo (e.g. S3, S5 y S6 en M10). Esto puede deberse a la influencia de los mayores caudales aportados aguas

arriba, produciendo la dilución de los plaguicidas como mencionan Le Cor et al. (2021) y Climent et al. (2019).

El vínculo entre la presencia de plaguicidas y el uso del suelo, también pudo observarse en el segundo año en los momentos M9, M10 y M11, cuando la cuenca presentó una alta carga de herbicidas -concentraciones de atrazina por encima de los niveles guía para protección de la biota acuática-, además de glifosato, metalocloro y s-metalocloro, coincidente con la implantación del cultivo de maíz y la presencia de soja en los lotes con cultivos agrícolas.

Estos resultados indican la importancia de conocer las áreas de aporte de una cuenca. La superficie de estas áreas y el uso del suelo en ellas, condiciona las concentraciones de plaguicidas en los cursos de agua de la cuenca y el efecto sobre la comunidad zooplanctónica. ■ Siendo el microzooplancton el más tolerante a la presencia de herbicidas en el agua superficial.

Se destaca que esta Tesis constituye el primer estudio sobre el efecto de plaguicidas sobre comunidades de zooplancton en ecosistemas modificados del norte entrerriano.

## 6. Conclusiones generales

La ecorregión del Espinal es una de las más amenazadas de la Argentina, principalmente por la expansión de la frontera agrícola causando fragmentación de los bosques y evidentes síntomas de degradación de los recursos naturales y riesgos ambientales que comprometen la sustentabilidad de los sistemas productivos. Esta tesis se desarrolló en el norte de la provincia de Entre Ríos, donde el uso del suelo tradicionalmente estaba destinado a la ganadería extensiva bajo bosque nativo y durante los últimos 30 años se fue expandiendo el uso de cultivos extensivos, con alta proporción de soja en las secuencias.

La provincia de Entre Ríos se caracteriza por poseer una vasta red hidrográfica en comparación a otras provincias del territorio argentino. Por esto, el cuidado del recurso agua cobra una relevancia mayor y una responsabilidad social de preservar su calidad. En tal sentido, se tomó como sitio de estudio a la cuenca del arroyo Estacas en el departamento La Paz, representativa de la ecorregión del Espinal e incluida en la región de “Alto Impacto de Desmonte”, según la normativa provincial (Ley N° 10.284). Se seleccionó el área de una cuenca, porque permite integrar los complejos procesos biofísicos y socioeconómicos que conlleva estudiar el avance de la frontera agrícola.

Los cambios en el uso del suelo, con la implementación de cultivos agrícolas con alta frecuencia de soja conllevan a un uso creciente de plaguicidas, y representan fuentes de contaminación del agua superficial. Los ambientes acuáticos presentes en una cuenca son sistemas vulnerables, debido a que son receptores naturales de los plaguicidas utilizados en las actividades agrícolas. Si bien hay bibliografía donde se han encontrado concentraciones de plaguicidas en aguas superficiales de cursos del interior de la provincia y del Río Paraná, al presente no se habían integrado en un estudio los efectos que se desencadenan en una cuenca cuando se incrementa el uso de plaguicidas, su presencia en agua y el impacto que pueden generar estos en la biota acuática sobre los primeros eslabones de la cadena trófica. Particularmente, de organismos no blanco que por su sensibilidad se consideran bioindicadores para evaluar efectos de plaguicidas y otros contaminantes.

En la provincia de Entre Ríos se han documentado estudios de zooplancton, y realizado relevamientos de la conformación de la estructura de la comunidad. Sin embargo, hasta el presente no se disponía de datos sobre el efecto de plaguicidas sobre comunidades de zooplancton en ecosistemas modificados del norte entrerriano.

El análisis comparativo de imágenes satelitales durante 30 años y la elaboración de los mapas de cobertura permitió evaluar la dinámica de los cambios de uso de suelo en la cuenca y cuantificar el significativo incremento de la superficie con cultivos en detrimento de los bosques nativos: 44% en 30 años. Al inicio de la serie temporal, la frontera avanzó sobre suelos con mayor aptitud para la agricultura, próxima a rutas y caminos, pero en la última década se observó un avance marcado en la zona alta de la cuenca, donde los suelos son menos aptos para la agricultura, más vulnerables a degradarse y a su vez el desmonte se hizo en forma fragmentada. Estos resultados evidencian la falta de cumplimiento de la normativa vigente, la falta de planificación en la expansión agrícola y la ausencia de ordenamiento ambiental en la región. La elaboración de diferentes mapas temáticos permitió visibilizar los procesos bajo estudio. El mapa para delimitar las áreas de aporte en los sitios de muestreo, los mapas de uso de la tierra para cuantificar la superficie con cultivos y mapas de carga potencial de plaguicidas, resultan herramientas fundamentales para relacionar la llegada de plaguicidas a los cursos de agua, demostrando que los plaguicidas detectados estaban asociados con el uso del suelo y el momento de aplicación.

A través de un estudio exhaustivo que contempló el análisis de 125 moléculas, se detectaron 24 plaguicidas y el metabolito AMPA durante los dos años de estudio a campo. La alta frecuencia de muestreo permitió detectar moléculas y concentraciones que no habían sido reportadas en estudios previos en el bosque nativo del Espinal.

Los herbicidas fueron los compuestos dominantes en la cuenca, coincidente con datos publicados a nivel nacional y de los 4 compuestos dominantes, metalocloro y s-metalocloro no revisten niveles de referencia nacionales para la protección de la biota acuática. Los mapas de carga potencial de los plaguicidas dominantes evidencian la extensa superficie de la cuenca con uso de plaguicidas y las áreas de posibles fugas de estos contaminantes a los cursos de agua. Las concentraciones de los plaguicidas en los cursos de agua se diluyen, lo que estaría determinado por la morfometría de la cuenca.

La estructura de la comunidad zooplanctónica en la cuenca del arroyo Estacas estuvo dominada por el microzooplancton, integrado por rotíferos y los estadios juveniles de copépodos. Los copépodos adultos estuvieron representados a su vez, por individuos de los tres órdenes y su distribución en la cuenca estuvo determinada por la profundidad de las secciones transversales de los sitios. Los cladóceros estuvieron mejor representados en la zona alta en un tributario del arroyo Estacas, con una sección transversal poco profunda y el área de aporte de este sitio es contrastante al resto de los

sitios, por ser el de menor superficie y menor cambio en el uso del suelo. En contraposición, el sitio con mayor superficie de área de aporte con cultivos agrícolas tuvo la comunidad de zooplancton representada por rotíferos y estadios juveniles de copépodos. Estos organismos dentro del zooplancton son los más tolerantes a perturbaciones antrópicas. La distribución del zooplancton en estos dos sitios contrastantes de la cuenca reafirma que dichos organismos son buenos indicadores del efecto de los cambios en el uso del suelo. El resto de los sitios, ubicados sobre el cauce principal del arroyo, no evidenciaron de manera puntual estos efectos, debido posiblemente a la vinculación entre las áreas de aporte de los sitios aguas arriba y los mayores caudales del cauce.

El zooplancton se encontró expuesto a diferentes compuestos de plaguicidas que llegaron a los cuerpos de agua superficiales. Si bien hubo registro de compuestos en bajas concentraciones y frecuencia, otros como glifosato y atrazina fueron dominantes en la cuenca, y hubo momentos con alta carga de herbicidas, con concentraciones de atrazina por encima de los niveles guía para protección de la biota acuática-, además de glifosato, metalocloro y s-metalocloro. En esos momentos, los lotes en las áreas de aporte estaban sembrados con maíz y/o soja lo que estableció una alta carga potencial de estos compuestos en la cuenca. Los muestreos de zooplancton coincidentes con dichos momentos presentaron alta representación de microzooplancton. En este trabajo y a partir de los resultados obtenidos, se destaca la importancia del zooplancton para la caracterización biológica del ambiente a consecuencia del avance de la agricultura sobre el monte nativo.

Para interpretar procesos complejos relacionando avance de la frontera agrícola, con propiedades físico-químicas del agua, carga de plaguicidas y posibles efectos sobre la biota acuática, se precisan estudios de al menos dos años. Aún así, algunos autores a nivel internacional (*e. g.* Sargent et al., 2023; Rumschlag et al., 2020) indican que este tipo de estudios, debido a la complejidad y naturaleza plurianual de la investigación requerida, los impactos de los plaguicidas sobre la biodiversidad y sobre muchas interacciones ecológicas permanecen en gran parte desconocidos.

En conjunto, estos resultados indican la necesidad de adoptar a la cuenca como unidad para gestionar los bosques remanentes y el ordenamiento ambiental del territorio para proteger la biodiversidad. También, se pone en evidencia la necesidad de establecer los niveles guía para protección de biota acuática nacionales y proponer prácticas y reglamentaciones para la protección de los cursos de agua.

No se encontraron evidencias para rechazar la hipótesis planteada: “El avance de la frontera agrícola en la cuenca del A° Estacas, al reducir la superficie boscosa y aumentar la superficie con cultivo agrícolas, provoca concentraciones de plaguicidas en el agua superficial superiores a los estándares para la protección de la biota acuática, disminuye la abundancia de organismos zooplanctónicos y altera la proporción relativa de cladóceros, copépodos y rotíferos”.

La información generada en esta tesis contribuye para avanzar en el estudio de los efectos de las actividades agropecuarias sobre el ambiente. Se presentan datos que permitirán constituirse en conocimiento que contribuyan a la generación de herramientas de gestión con la finalidad de promover la mitigación de impactos ambientales en la ecorregión del Espinal, la promoción de políticas públicas para el cuidado del recurso agua y la toma de decisiones informadas de planificación territorial.

## 7. Bibliografía

- Abowei, J. F. N., Davies, O. A., & Eli, A. (2010). Physicochemistry, morphology and abundance of fin fish of Nkoro River, Niger Delta, Nigeria. *International Journal of Pharma and Bio Sciences*, 6(2), 1-11.
- Adegas, F.S., Correia, N. M., da Silva, A. F., Concenço, G., Gazziero, D.L., Dalazen, G. (2022) Glyphosate-resistant (GR) soybean and corn in Brazil: past, present, and future. *Adv Weed Sci* 40. <https://doi.org/10.51694/AdvWeedSci/2022;40:seventy-five004>
- Ahlstrom, E. H. (1940). A revision of the rotatorian genera *Brachionus* and *Platyias*, with descriptions of one new species and two new varieties. *Bulletin of the AMNH*, v. 77, article 3.
- Ahlstrom, E. H. (1943). A revision of the rotatorian genus *Keratella*, with descriptions of three new species and five new varieties. *Bulletin of the AMNH*, v. 80, article 12.
- Aizen, M. A., Garibaldi, L. A., Dondo, M. (2009). Expansión de la soja y diversidad de la agricultura argentina. *Ecología Austral*, 19, 45-54.
- Akbar, T. A., Lin, H., & DeGroot, J. (2011). Development and evaluation of GIS-based ArcPRZM-3 system for spatial modeling of groundwater vulnerability to pesticide contamination. *Computers & geosciences*, 37(7), 822-830. <https://doi.org/10.1016/j.cageo.2011.01.011>
- Akbar, T. A., & Akbar, R. A. (2013). Pesticide health risk mapping and sensitivity analysis of parameters in groundwater vulnerability assessment. *Clean–Soil, Air, Water*, 41(11), 1073-1079. <https://doi.org/10.1002/clen.201200232>
- Alberro, N., Bedregal, P., Crubellati, R., Stegen, S. (2011). Manual de procedimientos y evaluados para la toma de muestra y análisis de agua y sedimentos para la región de América Latina y el Caribe. *Proyecto ARCAL RLA 010*. Auspiciado por Agencia Internacional de Energía Atómica (AIEA). 1ª edición: Patricia Bedregal Salas, Lima, Perú.
- Alonso, L., Demetrio, P., Etchegey, M., Marino, D. (2018). Glyphosate and atrazine in rainfall and soils in agroproductive areas of the pampas region in Argentina. *Science of the Total Environment*, 645, 89–96. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.134>
- Allan, J. D. (2004). Landscapes and riverscapes: the influence of land use on stream ecosystems. *Annu. Rev. Ecol. Evol. Syst.*, 35, 257-284. <https://doi.org/10.1146/annurev.ecolsys.35.120202.110122>
- Andrade, F. H., Taboada, M. A., Lema, R. D., Maceira, N. O., Echeverría, H. E., Posse Beaulieu, G., ... & Mastrangelo, M. E. (2017). Los desafíos de la agricultura argentina: satisfacer las

- futuras demandas y reducir el impacto ambiental. *Ediciones INTA*.  
<http://hdl.handle.net/20.500.12123/2149>
- Andrade, F. H. (2020). Los desafíos de la agricultura mundial. *Ediciones INTA*.  
<http://hdl.handle.net/20.500.12123/9137>
- Andrade, V. S., Gutierrez, M. F., Regaldo, L., Paira, A. R., Repetti, M. R., & Gagneten, A. M. (2021). Influence of rainfall and seasonal crop practices on nutrient and pesticide runoff from soybean dominated agricultural areas in Pampean streams, Argentina. *Science of the Total Environment*, 788, 147676. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147676>
- Andrade, V. S., Arias, M. J., Capeletti, J., Del Rey, M., Devercelli, M., Facelli, F., ... & Zilli, F. L. (2022a). Ambientes acuáticos de la provincia de Santa Fe: protocolos de monitoreo con perspectiva socioecológica. *Ediciones UNL*. compilación de Ana María Gagneten; Mercedes R. Marchese. – 1a ed. –. ISBN 978–987–749–332–0
- Andrade, V. S., Gutierrez, M. F., Gagneten, A. M. (2022b). Effect of rainfall runoff from agricultural areas and seasonal crop practices on zooplankton community in Pampean streams, Argentina. *Environmental Science and Pollution Research*, 29 (27), 41713-41724. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-18417-y>
- APHA (American Public Health Association, American Water Works Federation, Water Environment Association). (1998) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed.*, Washington, D.C.
- APHA (American Public Health Association). (2005). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21st ed.*, Washington, DC, USA, p. 1220.
- Arancibia, F., Motta, R. C., Clausing, P. (2020). The neglected burden of agricultural intensification: a contribution to the debate on land-use change. *Journal of Land Use Science*, 15 (2-3), 235-251. <https://doi.org/10.1080/1747423X.2019.1659431>
- Arias, M. J., Vaschetto, P. A., Marchese, M., Regaldo, L., Gagneten, A. M. (2022). Benthic Macroinvertebrates and Zooplankton Communities as Ecological Indicators in Urban Wetlands of Argentina. *Sustainability* 2022, 14, 4045. <https://doi.org/10.3390/su14074045>
- Astoviza, M. (2014). Evaluación de la distribución de contaminantes orgánicos persistentes (COPs) en aire en la zona de la cuenca del Plata mediante muestreadores pasivos artificiales. Tesis doctoral, Universidad Nacional de La Plata. <https://doi.org/10.35537/10915/34729>
- Athie, D., Cerri, C. C. (1987). The use of macrophytes in water pollution control. Proc. Seminar. Piracicaba, Sao Paulo, Brazil. 24-28 August, 1986. Pergamon Press, Oxford.177 p.
- Ayarragaray, M. (2015). Estudio de niveles ambientales de glifosato, ácido aminometilfosfónico (AMPA), atrazina y 2-4D en ambientes acuáticos cercanos a la ciudad de San Justo

- (Provincia de Santa Fe). Tesis de Magister en Gestión Ambiental. Universidad Nacional del Litoral. Facultad de Ingeniería y Ciencias Hídricas. 104p.
- Azcarate, M. P., Montoya, J. C., Koskinen, W. C. (2015). Sorption, desorption and leaching potential of sulfonylurea herbicides in Argentinean soils. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*. 50 (4), 229-237. <https://doi.org/10.1080/03601234.2015.999583>
- Barlow, J., Lennox, G. D., Ferreira, J., Berenguer, E., Lees, A. C., Nally, R. M., ... & Gardner, T. A. (2016). Anthropogenic disturbance in tropical forests can double biodiversity loss from deforestation. *Nature*, 535(7610), 144-147. <https://doi.org/10.1038/nature18326>
- Battaglin, W.A., Thurman, E.M., Kalkhoff, S.J., Porter, S.D. (2003) Herbicides and transformation products in surface waters of the midwestern United States. *J Am Water Resour Assoc*, 39:743–756. <https://doi.org/10.1111/j.1752-1688.2003.tb04402.x>
- Baumann, M., Gasparri, I., Piquer-Rodríguez, M., Gavier Pizarro, G., Griffiths, P., Hostert, P., & Kuemmerle, T. (2017). Carbon emissions from agricultural expansion and intensification in the Chaco. *Global change biology*, 23(5), 1902-1916. <https://doi.org/10.1111/gcb.13521>
- BCR (Bolsa de Comercio de Rosario) (2021). 40 años en la comercialización de granos en Argentina. Informativo Semanal – Mercados. <https://www.bcr.com.ar/es/mercados/investigacion-y-desarrollo/informativo-semanal/noticias-informativo-semanal/40-anos-en-la> [Con acceso el 25/11/2022]
- Becker, P. H. (2003) Biomonitoring with birds. In: Markert, B.A., Breure, A. M., Zechmeister H. G. (eds) Bioindicators and biomonitors: principles, concepts, and applications. *Elsevier*, Oxford, pp 677–736
- Bedmar, F., Gianelli, V., Angelini, H., Viglianchino, L. (2015). Riesgo de contaminación del agua subterránea con plaguicidas en la cuenca del arroyo El Cardalito, Argentina. *RIA. Revista de Investigaciones Agropecuarias*, 41 (1), 70-82.
- Beketov, M. A., Kefford, B. J., Schäfer, R. B., & Liess, M. (2013). Pesticides reduce regional biodiversity of stream invertebrates. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110(27), 11039-11043. <https://doi.org/10.1073/pnas.1305618110>
- Berenzen, N., Lentzen-Godding, A., Probst, M., Schulz, H., Schulz, R., Liess, M. (2005). A comparison of predicted and measured levels of runoff-related pesticide concentrations in small lowland streams on a landscape level. *Chemosphere*, 58, 683–691. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.05.009>
- Bonetto, A. A., Martínez de Ferrato, A. (1966). Introducción al estudio del zooplancton de las cuencas isleñas del Paraná Medio. *Physis*, 26.

- Bonifacio, A., Cazenave, J., Bacchetta, C., Hued, A. (2013). Efecto de formulados comerciales de glifosato y clorpirifós en la actividad de enzimas indicadoras de daño hepático. Presentado en: 77° Reunión de Comunicaciones Científicas y 3° Simposio Argentino de Ictiología
- Bouza, M., Aranda-Rickert, A., Brizuela, M., Wilson, M. G., Sasal, M. C., Sione, S. M. J., Beghetto, S., Gabioud, E., et al. (2016). Economics of Land Degradation in Argentina. In Economic of land degradation and improvement – A global assessment for sustainable development (E. Nkonya, A Mirzabaev and J. von Braun, eds). *Springer Open*, 291-326.
- Boyd, C. E. (1982). Water quality management for pond fish culture. *Elsevier Scientific Publishing Co.*
- Brizuela, A. B., Sabattini, R. A., Sabattini, J. A. (2013) Uso de imágenes Landsat en la cuenca del Arroyo Feliciano para detectar cambios en la ocupación agrícola en el período 1990-2010 (Entre Ríos). En: Bases conceptuales y metodológicas para la Planificación Territorial en el medio rural. Región Centro, Argentina. compensación Giayetto O., Plevich J. O., Lallana V. H. y M. A. Pilatti. Río Cuarto, Córdoba. 672 págs.
- Brodeur, J. C. (2010). La soja y sus agroquímico: evaluando impactos en anfibios. En Camino, M. y Aparicio, V. Aspectos ambientales del uso de Glifosato. *Ediciones Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria*, 69-75.
- Brodeur, J. C., Sánchez, M., Malpel, S., Anglesio, B., D'Andrea, F., Poliserpi, M. B. (2014). La cipermetrina y el glifosato: Sinérgicos en renacuajos y antagónicos en peces. Resumen en V Congreso Argentino Sociedad de Toxicología y Química ambiental, “Producción sustentable y compromiso Social para el Cuidado del Ambiente”. Neuquén, Patagonia, Argentina.
- Brodeur, J. C., Sanchez, M., Castro, L., Rojas, D. E., Cristos, D., Damonte, M. J. et al (2017). Accumulation of current-use pesticides, cholinesterase inhibition and reduced body condition in juvenile one-sided livebearer fish (*Jenynsia multidentata*) from the agricultural Pampa region of Argentina. *Chemosphere*, 185, 36-46. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.06.129>
- Brouwer, M., Kromhout, H., Vermeulen, R., Duyzer, J., Kramer, H., Hazeu, G., ... & Huss, A. (2018). Assessment of residential environmental exposure to pesticides from agricultural fields in the Netherlands. *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology*, 28(2), 173-181. <https://doi.org/10.1038/jes.2017.3>
- Burdon, F. J., Reyes, M., Schöenberger, U., Räsänen, K., Tiegs, S. D., Eggen, R. I., & Stamm, C. (2023). Environmental context determines pollution impacts on ecosystem functioning. *Oikos*, 2023(2), e09131. <https://doi.org/10.1111/oik.09131>
- Cabrera, A. L. (1976). Regiones

- fitogeográficas argentinas. Enciclopedia Argentina de Agricultura y Jardinería, 2da ed. Tomo II, Fase I. Acme, Buenos Aires, 85 pp.
- Calamari, N. C., Vilella, F., Sica, Y., Mercuri, P. (2018). Patch and landscape responses of bird abundance to fragmentation in agroecosystems of east-central Argentina. *Avian Conservation and Ecology*, 13 (2), 3. <http://dx.doi.org/10.5751/ACE-01222-130203>
- Canadian Council of Ministers of the Environment (2001) Canadian Water Quality Guidelines for the protection of aquatic life: CCME Water Quality Index 1.0, User's Manual. Canadian Environmental Quality Guidelines.
- Caprile, A. C., Aparicio, V., Sasal, C., & Andriulo, E. (2017). Variation in glyphosate and AMPA concentrations of surface water and groundwater. In *EGU General Assembly Conference Abstracts*. P. 2068.
- Caprile, A. C., Sasal, M. C., Repetti, M. R., & Andriulo, A. E. (2019). Plaguicidas retenidos en el suelo y perdidos por escurrimiento en dos secuencias de cultivo bajo siembra directa. *Ciencia del suelo*, 37 (2), 338-354.
- Carere, M., Miniero, R., & Cicero, M. R. (2011). Potential effects of climate change on the chemical quality of aquatic biota. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 30(8), 1214-1221. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2011.06.006>
- Carriquiriborde, P. (2021). Principios de Ecotoxicología. *Libros de Cátedra*. <http://sedici.unlp.edu.ar/handle/10915/118183>
- CASAFE. (Cámara de Sanidad Agropecuaria y Fertilizantes) (2012). Mercado Argentino de Productos Fitosanitarios 2012. <http://www.casafe.org/publicaciones/estadisticas/>. [Con acceso el 17/04/2017]
- CASAFE. (Cámara de Sanidad Agropecuaria y Fertilizantes) (2018). El mercado de agroquímicos se mantuvo estable respecto de 2015. <https://www.casafe.org/pdf/2018/ESTADISTICAS/Informe-MercadoFitosanitarios-2016.pdf>. [Con acceso el 28/10/21]
- Caudeville, J., Regrain, C., Bonnard, R., Lemaire, V., Létinois, L., Tognet, F., & Zeman, F. (2019). Caractérisation de l'exposition environnementale spatialisée à un pyréthriinoïde en Picardie. *Environnement, Risques & Santé*, 18, 392-400. <https://www.cairn.info/revue--2019-5-page-392.htm>
- Chang, K. H., Sakamoto, M., & Hanazato, T. (2005). Impact of pesticide application on zooplankton communities with different densities of invertebrate predators: an experimental analysis using small-scale mesocosms. *Aquatic toxicology*, 72(4), 373-382. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2005.02.005>

- Chapman, D. V. (Ed.). (1996). *Water quality assessments: a guide to the use of biota, sediments and water in environmental monitoring*. CRC Press.
- Chicote, J. G. (2015). *El zooplancton como indicador de la calidad del agua en embalses: un estudio en el ámbito de actuación de la Confederación Hidrográfica del Júcar* (Doctoral dissertation, Universitat de València).
- Chow, R., Curchod, L., Davies, E., Veludo, A. F., Oltramare, C., Dalvie, M. A., ... & Fuhrmann, S. (2023). Seasonal drivers and risks of aquatic pesticide pollution in drought and post-drought conditions in three Mediterranean watersheds. *Science of the Total Environment*, 858, 159784. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159784>
- Clemens, W. H., Newman, M. C. (2003). *Community ecotoxicology*. John Wiley & Sons.
- Colombo, C., Sarandón, S. (2015). Relevamiento de la utilización de agroquímicos en la provincia de Buenos Aires. Mapa de situación e incidencia sobre la salud. Defensor del pueblo, provincia de Buenos Aires. Universidad Nacional de La Plata. p. 532.
- Climent, M. J., Herrero-Hernández, E., Sánchez-Martín, M. J., Rodríguez-Cruz, M. S., Pedreros, P., & Urrutia, R. (2019). Residues of pesticides and some metabolites in dissolved and particulate phase in surface stream water of Cachapoal River basin, central Chile. *Environmental Pollution*, 251, 90-101. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.04.117>
- Coe, M. T., Marthews, T. R., Costa, M. H., Galbraith, D. R., Greenglass, N. L., Imbuzeiro, H. M., ... & Wang, J. (2013). Deforestation and climate feedbacks threaten the ecological integrity of south-southeastern Amazonia. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 368(1619), 20120155. <https://doi.org/10.1098/rstb.2012.0155>
- Cole, G. A. (1988). *Manual de limnología* (No. 504.45 COL).
- Comisión Europea. (2004). Commission Decision of 10 March 2004 concerning the non-inclusion of atrazine in Annex I to Council Directive 91/414/EEC and the withdrawal of authorisations for plant protection products containing this active substance, Official Journal of the European Union 53 (2004). <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/en/TXT/?uri=CELEX%3A32016R0440>
- Comisión Europea. (2008). Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on environmental quality standards in the field of water policy, amending and subsequently repealing Council Directives 82/176/EEC, 83/513/EEC, 84/156/EEC, 84/491/EEC, Official Journal of the European Union 84 (2008). <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2008/105/oj>

- Comisión Europea. (2023). Renovación de la autorización del glifosato: Preguntas y respuestas. [https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/es/qanda\\_23\\_5793](https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/es/qanda_23_5793) [Con acceso el 12/01/24]
- Comisión Europea (2024) Commission implementing regulation (EU) 2024/20 concerning the non-renewal of the approval of the active substance S-metolachlor, in accordance with Regulation (EC) No 1107/2009 of the European Parliament and of the Council, and amending. Commission Implementing Regulation (EU) No 540/2011
- Corcoran, S., Metcalfe, C. D., Sultana, T., Amé, M. V., & Menone, M. L. (2020). Pesticides in surface waters in Argentina monitored using polar organic chemical integrative samplers. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 104, 21-26. <https://doi.org/10.1007/s00128-019-02758-z>
- Dale, V. H., & Beyeler, S. C. (2001). Challenges in the development and use of ecological indicators. *Ecological indicators*, 1 (1), 3-10.
- Dardanelli, S., Nores, M. L. and Nores, M. (2006). Minimum area requirements of breeding birds in fragmented woodland of Central Argentina. *Diversity and Distributions*, 12, 687-693. <https://doi.org/10.1111/j.1472-4642.2006.00266.x>
- de Araújo, E. P., Caldas, E. D., & Oliveira-Filho, E. C. (2022). Pesticides in surface freshwater: a critical review. *Environmental Monitoring and Assessment*, 194(6), 452. <https://doi.org/10.1007/s10661-022-10005-y>
- Dabrowski, J. M. (2015). Development of pesticide use maps for South Africa. *South African Journal of Science*, 111(1-2), 07-07. <https://doi.org/10.17159/sajs.2015/20140091>
- de Dios Muñoz, J., Milera, S., Romero, C., & Brizuela, A. B. (2005). Bosques nativos y selvas ribereñas en la Provincia de Entre Ríos. *MISCELÁNEA*, 14, 170.
- Delgadillo, A., Páez, G. (2008). Aspectos hidrológicos, subcuencas susceptibles a crecidas, escenarios de riesgo. En C. Ferrer y M. Duarte (Eds.). Plan de desarrollo urbano del Municipio Antonio Pinto Salinas, bajo el enfoque de gestión de riesgo. Caracterización del riesgo de la cuenca del valle Mocoties. Mérida: FUNDAPRIS.
- Demetrio, P. M., Iturburu, F. G., Collins, P. A., Menone, M. L., Venturino, A., Temporetti, P. F., ... & Speroni, A. R. (2022). Metodología para derivar niveles guía para la protección de la biodiversidad acuática. *Ecología Austral*, 32(1-bis), 258-272.
- Demonte, L. D., Michlig, N., Gaggiotti, M., Adam, C. G., Beldoménico, H. R., & Repetti, M. R. (2018). Determination of glyphosate, AMPA and glufosinate in dairy farm water from Argentina using a simplified UHPLC-MS/MS method. *Science of the Total Environment*, 645, 34-43. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.340>

- De Sy, V., Herold, M., Achard, F., Beuchle, R., Clevers, J. G. P. W., Lindquist, E., & Verchot, L. (2015). Land use patterns and related carbon losses following deforestation in South America. *Environmental Research Letters*, 10(12), 124004. DOI 10.1088/1748-9326/10/12/124004
- Díaz, E. L. (2008). Evaluación de residuos de plaguicidas en suelos y aguas cultivados con arroz en Entre Ríos. In Actas del XXI Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo. San Luis (Vol. 13).
- Di Rienzo, J. A., Casanoves, F., Balzarini, M. G., Gonzalez, L., Tablada, M., Robledo, C. W. InfoStat versión 2020. Centro de Transferencia InfoStat, FCA, Universidad Nacional de Córdoba, Argentina. <http://www.infostat.com.ar>
- Durán, J. A. G. (2011). Paradigmas del conocimiento y sistemas de gestión de los recursos hídricos: La gestión integrada de cuencas hidrográficas. *Revista Virtual REDESMA*, Vol 5 (1), 29-41. <http://revistavirtual.redesma.org/>
- El Mujtar, V. A., Gregorutti, V. C., Ecclesia, R. P., Wingeyer, A., Lezana, L., Canavelli, S. B., Tiftonell, P. (2021). Assessing soil microbial biodiversity as affected by grazing and woody vegetation cover in a temperate savannah. *Annals of Applied Biology*, 179 (2), 231-245. <https://doi.org/10.1111/aab.12695>
- Ehlschlaeger, C. R. (1989). Using the AT Search Algorithm to Develop Hydrologic Models from Digital Elevation Data. Proceeding of the International Geographic Information System (IGIS) *Symposium, Baltimore, MD*, Pp. 275-281.
- Etchegoyen, M. A., Ronco, A. E., Almada, P., Abelando, M., & Marino, D. J. (2017). Occurrence and fate of pesticides in the Argentine stretch of the Paraguay-Paraná basin. *Environmental Monitoring and Assessment*, 189, 1-12. <https://doi.org/10.1007/s10661-017-5773-1>
- Eurostat, (2021). Pesticide sales. [https://ec.europa.eu/eurostat/cache/metadata/en/ai\\_fm\\_salpest09\\_esms.htm](https://ec.europa.eu/eurostat/cache/metadata/en/ai_fm_salpest09_esms.htm)
- Fairchild, J. F., Ruessler, D. S., Haverland, P. S., Carlson, A. R. (1997). Comparative Sensitivity of *Selenastrum capricornutum* and *Lemna minor* to Sixteen Herbicides. *Environmental Contamination and Toxicology*, 32, 353-357. <https://doi.org/10.1007/s002449900196>
- FAO (2015). Food and Agriculture Organization of the United Nations. AQUASTAT Perfil de País - Argentina. Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura, Roma, Italia. <http://www.fao.org/3/ca0438es/CA0438ES.pdf> [Con acceso el 30/08/20]
- FAO and IWMI. (2018). More people, more food, worse water? a global review of water pollution from agriculture. Edited by J. Mateo-Sagasta, S. M. Zadeh, and H. Turrall. Rome, Italy: FAO Colombo, Sri Lanka: International Water Management Institute (IWMI). CGIAR

- FAO (2020). Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome. FAO Statistical Database. (Disponible: <http://www.fao.org/>). Julio 2020.
- Ferraro, D.O., Sznajder G.A., Ghersa, C. M. (2001). Diagnóstico del nivel de impacto de pesticidas en un ecosistema agrícola de la Región Pampeana. *Resúmenes de la Ira. Reunión Binacional de Ecología*. Bariloche, Abril 2001 Pág. 104.
- Flury, M. (1996). Experimental Evidence of Transport of Pesticides through Field Soils—A Review. *Journal of Environmental Quality*, 25 (1), 25-45.  
<https://doi.org/10.2134/jeq1996.00472425002500010005x>
- Gagneten, A. M. (2002). Efectos del herbicida paraquat sobre el zooplancton. *Iheringia. Série Zoologia*, 92, 47-56..
- Gagneten, A. M., and Marchese, M. (2003). Effect of Paraquat on freshwater zooplankton and zoobenthic assemblages in enclosure experiments. *International Journal of Ecohydrology and Hydrobiology*, 3 (4), 389-398.
- Gagneten, A. M., Gervasio, S., & Paggi, J. C. (2007). Heavy metal pollution and eutrophication in the Lower Salado River Basin (Argentina). *Water, Air, and Soil Pollution*, 178, 335-349.  
<https://doi.org/10.1007/s11270-006-9202-2>
- Gagneten, A. M. and Paggi, J. C. (2009). Effects of heavy metal contamination (Cr, Cu, Pb, Cd) and eutrophication on zooplankton in the lower basin of the Salado River (Argentina). *Water, Air and Soil Pollution*, 198, 317-334. <https://doi.org/10.1007/s11270-008-9848-z>
- Gagneten, A. M. (2010). Effects of Contamination by Heavy Metals and Eutrophication on Zooplankton, and Their Possible Effects on the Trophic Webs of Freshwater Aquatic Ecosystems. In: Ansari, A., Singh Gill, S., Lanza, G., Rast, W. (eds) Eutrophication: causes, consequences and control. *Springer*, Dordrecht. [https://doi.org/10.1007/978-90-481-9625-8\\_10](https://doi.org/10.1007/978-90-481-9625-8_10)
- Gagneten, A. M., Maitre, M. I., Reno, U., Regaldo, L., Roldán, S., Enrique, S. (2014). Efectos del herbicida Ron-do® sobre Cerodaphniareticulate (Crustacea, Cladocera) y degradabilidad del glifosato (N-fosfometilglicina) en condiciones experimentales. *Natura Neotropicalis*, 45 (1 y 2), 71-85. <http://hdl.handle.net/11336/9532>
- Gagneten, A., Regaldo, L., Romero, N., Van Opstal, N., Reno, U., Gervasio, S., Licursi, M., Marchese, M. (2020) Impacto de la actividad agrícola en sistemas acuáticos de las provincias de Santa Fe y Entre Ríos. En: Contribuciones al estudio latinoamericano del

- rururbano (Eds: Cardoso M, Acosta Nates P). Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe, pp 488-504.
- Gagneten, A. M., Regaldo, L., Carriquiriborde, P., Reno, U., Kergaravat, S. V., Butinof, M., ... & Harte, A. (2022). Atrazine characterization: An update on uses, monitoring, effects, and environmental impact, for the development of regulatory policies in Argentina. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 19(3), 684-697. <https://doi.org/10.1002/ieam.4690>
- Gannon, J. E., y Stemberger, R. S. (1978). Zooplankton (especially crustaceans and rotifers) as indicators of water quality. *Transactions of the American Microscopical Society*, 16-35. <https://doi.org/10.2307/3225681>
- García-Chicote, J. (2015). El zooplancton como indicador de la calidad del agua en embalses: Un estudio em el ámbito de actuación de la confederación Hidrográfica del Júcar. España: Universitat de València, Facultat de Ciències Biològiques.
- Gavier-Pizarro, G. I., Calamari, N. C., Thompson, J. J., Canavelli, S. B., Solari, L. M., Decarre, J. et al (2012). Expansion and intensification of row crop agriculture in the Pampas and Espinal of Argentina can reduce ecosystem service provision by changing avian density. *Agriculture, ecosystems & environment*, 154, 44-55. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2011.08.013>
- Geraldi, A. M., Piccolo, M. C., Perillo, G. M. E. (2011). Delimitación y estudio de cuencas hidrográficas con modelos hidrológicos. <http://hdl.handle.net/11336/22297>
- Gergel, S. E., Turner, M. G. and Kratz, T. K. (1999). Dissolved organic carbon as an indicator of the scale of watershed influence on lakes and rivers. *Ecological Applications*, 9: 1377–1390.
- Gibbs, R. J. (1970) Mechanisms controlling world water chemistry. *Science*, 170, 1088–1090
- GRASS Development Team: Geographic Resources Analysis Support System (GRASS) (1991). Software, Version 7.8. Open Source Geospatial Foundation. <https://grass.osgeo.org>
- Gravelius, H. (1914). Flusskunde. Goschen Verlagshan dlug Berlin. En Zavoianu I. (1985): Morphometry of Drainage Basins. Developments in water science, 20. Elsevier, Amsterdam, pp. 238. ISBN 0-444-99587-0
- Gutierrez, M. F., Gagneten, A. M., Paggi, J. C. (2011a). Acute and Chronic Effects of Copper, Chromium and insecticide endosulfan on littoral cladocera Pseudosidavariabilis. *Fresenius Environmental Bulletin*, 20 (12), 3286 – 3294.

- Gutierrez, M. F., Paggi, J. C., Gagneten, A. M. (2011b). Microcrustaceans escape behavior as an early bioindicator of copper, chromium, and endosulfan toxicity. *Ecotoxicology*, 21 (2), 428-438. <https://doi.org/10.1007/s10646-011-0803-1>
- Gutierrez, M. F., Paggi, J. C., Gagneten, A. M. (2012). Infodisruptions in predator-prey interactions: xenobiotics alter microcrustaceans responses to fish infochemicals. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 81, 11-16. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2012.04.001>
- Gutierrez, M. F., Molina, F. R., Carvalho, D. A. (2013). Behavioural responses of freshwater zooplankton vary according to the different alarm signals of their invertebrate predators. *Marine and Freshwater Behaviour and Physiology*, 45(5), 317-331. <https://doi.org/10.1080/10236244.2012.737697>
- Gutierrez, M. F., Battauz, Y., & Caisso, B. (2017). Disruption of the hatching dynamics of zooplankton egg banks due to glyphosate application. *Chemosphere*, 171, 644-653. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.12.110>
- Habran, S., Philippart, C., Jacquemin, P., & Remy, S. (2022). Mapping agricultural use of pesticides to enable research and environmental health actions in Belgium. *Environmental Pollution*, 301, 119018. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119018>
- Hammer, Ø., Harper, D. A. T., Ryan, P. D. (2001) PAST: Paleontological statistics software package for education and data analysis. *Palaeontologia Electronica*, 4(1), 9pp.
- Hanazato, T., & Yasuno, M. (1990). Influence of time of application of an insecticide on recovery patterns of a zooplankton community in experimental ponds. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 19, 77-83. <https://doi.org/10.1007/BF01059815>
- Hannah, D. M., Abbott, B. W., Khamis, K., Kelleher, C., Lynch, I., Krause, S., & Ward, A. S. (2022). Illuminating the ‘invisible water crisis’ to address global water pollution challenges. *Hydrological Processes*, 36(3). <https://doi.org/10.1002/hyp.14525>
- Havens, K. E. (1995). Secondary nitrogen limitation in a subtropical lake impacted by non-point source agricultural pollution. *Environmental pollution*, 89 (3), 241-246. [https://doi.org/10.1016/0269-7491\(94\)00076-P](https://doi.org/10.1016/0269-7491(94)00076-P)
- Heap, I. (2017). The International Survey of Herbicide Resistant Weeds. [www.weedscience.org](http://www.weedscience.org). [Con acceso el 09/07/2017].
- Hébert, M. P., Fugère, V., Beisner, B. E., Barbosa da Costa, N., Barrett, R. D., Bell, G., ... & Fussmann, G. F. (2021). Widespread agrochemicals differentially affect zooplankton biomass and community structure. *Ecological Applications*, 31 (7), e02423. <https://doi.org/10.1002/eap.2423>

- Horton, R. E. (1932). Drainage-basin characteristics. *Transactions, American geophysical union*, 13(1), 350-361.
- Horton, R. E. (1945). Erosional development of streams and their drainage basins; hydrophysical approach to quantitative morphology. *Geological society of America bulletin*, 56(3), 275-370.
- IBAMA. (Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis). (2020). Os 10 ingredientes ativos mais vendidos – 2019. <http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos#boletinsanuai>
- Ibrahim, I. M., Gilfoyle, L., Reynolds, R., & Voulvoulis, N. (2019). Integrated catchment management for reducing pesticide levels in water: Engaging with stakeholders in East Anglia to tackle metaldehyde. *Science of the Total Environment*, 656, 1436-1447. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.260>
- Informe SIBER 2019. Informe final de producción de la campaña 2018/19. <https://www.bolsacer.org.ar/Fuentes/siberd.php?Id=1132> [Con acceso el 03/06/2022]
- Ippolito, A., Kattwinkel, M., Rasmussen, J. J., Schäfer, R. B., Fornaroli, R., & Liess, M. (2015). Modeling global distribution of agricultural insecticides in surface waters. *Environmental Pollution*, 198, 54-60. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.12.016>
- Ippolito, A., & Fait, G. (2019). Pesticides in surface waters: from edge-of-field to global modelling. *Current opinion in environmental sustainability*, 36, 78-84, <https://doi.org/10.1016/j.cosust.2018.10.023>
- Iturburu, F. G., Calderon, G., Amé, M. V., & Menone, M. L. (2019). Ecological Risk Assessment (ERA) of pesticides from freshwater ecosystems in the Pampas region of Argentina: Legacy and current use chemicals contribution. *Science of the Total Environment*, 691, 476-482. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.044>
- Jaynes, D. B., Colvin T. S., Karlen D. L., Cambardella C. A., Meek D. W. (2001). Nitrate Loss in Subsurface Drainage as Affected by Nitrogen Fertilizer Rate. *Journal of environmental quality*, 30 (4), 1305-1314. <https://doi.org/10.2134/jeq2001.3041305x>
- José de Paggi, S. (1983). Estudio sinóptico del zooplancton de los principales cauces y tributarios del valle aluvial del Río Paraná: tramo Goya-Diamante (I Parte). Paraná. *Revista de la Asociación de Ciencias Naturales del Litoral*, 14 (2), 163–178.
- José de Paggi, S. (1997). Efectos de los pesticidas sobre el zooplancton de las aguas continentales: análisis revisivo. *FABICIB*, 1, 103-114.

- José de Paggi, S. & Paggi, J. C. (2007) Zooplankton. In: M.H. Iriondo, J.C. Paggi, and M.J. Parma (Eds.) *The Middle Paraná River: Limnology of a Subtropical Wetland* © Springer-Verlag Berlin Heidelberg
- José de Paggi, S. B., & Paggi, J. C. (2014). El zooplancton de los grandes ríos sudamericanos con planicie de inundación.
- Kapsi, M., Tsoutsis, C., Paschalidou, A., Albanis, T. (2019) Environmental monitoring and risk assessment of pesticide residues in surface waters of the Louros River (N.W. Greece). *Sci Total Environ*, 650:2188–2198. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.185>
- Karr, J. R., Dudley, D. R. (1981). Ecological perspective on water quality goals. *Environmental Management*, 5, 55–68. <https://doi.org/10.1007/BF01866609>
- Kefford, B. J., Buchwalter, D., Canedo-Argüelles, M., Davis, J., Duncan, R. P., Hoffmann, A., Thompson, R. (2016). Salinized rivers: degraded systems or new habitats for salt-tolerant faunas? *Biology letters*, 12 (3), 20151072. <http://doi.org/10.1098/rsbl.2015.1072>
- Khan, M.A., Liang, T. (1989). Mapping pesticide contamination potential. *Environmental Management*, 13, 233–242. <https://doi.org/10.1007/BF01868370>
- Kirpich, Z. P. (1940). Time of Concentration of Small Agricultural Watersheds. *Civil Engineering*, 10 (6), pp. 362.
- Koritschoner, J. J., Hulse, J. I. W., Cuchietti, A., Arrieta, E. M. (2023). Spatial patterns of nutrient balance of major crops in Argentina. *Science of The Total Environment*, 858, 159863. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159863>
- Koste, W., and Shiel, R. J. (1989). Rotifera from Australian inland waters. IV. Colurellidae (Rotifera: Monogononta). *Transactions of the Royal Society of South Australia*, 113 (3), 119-143.
- Kotov, A., Forró, L., Korovchinsky, N. M., Petrusek, A. (2013) World checklist of freshwater Cladocera species. World Wide Web electronic publication. FADA.
- Kudsk, P., Jørgensen, L. N., & Ørum, J. E. (2018). Pesticide Load—A new Danish pesticide risk indicator with multiple applications. *Land Use Policy*, 70, 384-393. <https://doi.org/10.1016/j.landusepol.2017.11.010>
- Lajmanovich, R., Lorenzatti, E., Maitre, M. I., Enrique, S., Peltzer, P. (2003a). Comparative acute toxicity of the commercial herbicides glyphosate to neotropical tadpoles *Scinax nasicus* (Anura: Hylidae). *Fresenius Environmental Bulletin*, 12 (4), 364-367.
- Lajmanovich, R. C., Sandoval, M. T., Peltzer, P. M. (2003b). Induction of mortality and malformation in *Scinax nasicus* tadpoles exposed to glyphosate formulations. *Bulletin of*

- Environmental Contamination and Toxicology*, 70 (3), 0612-0618.  
<https://doi.org/10.1007/s00128-003-0029-x>
- Lajmanovich, R. C., Attademo, A. M., Peltzer, P. M., Junges, C. M., Cabagna, M. C. (2011). Toxicity of four herbicide formulations with glyphosate on *Rhinella arenarum* (Anura: Bufonidae) tadpoles: B-esterases and glutathione S-transferase inhibitors. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 60 (4), 681-689.  
<https://doi.org/10.1007/s00244-010-9578-2>
- Lallana, V. H., Elizalde, J. H. I., Lallana, M. del C., Billard, C. E., Meuci, G., González, R., Ferreira, T., Boschetti, G. (2007) Evaluación de la calidad del agua de los arroyos de la provincia de Entre Ríos. *Cuadernos CURIHAM*, vol. 13.  
<https://revistas.unr.edu.ar/cuadernos-del-curiham/>
- Larraín, J. P. Z. (2017). La cuenca hidrográfica como propuesta de unidad de análisis y gestión sustentable del territorio. Tesis doctoral, Universidad de Chile.  
<http://mgpa.forestaluchile.cl/Tesis/Zaldivar%20Juan%20Pablo.pdf>
- Larsen, M. C., Hamilton, P. A., & Werkheiser, W. H. (2013). Water quality status and trends in the United States. *Monitoring Water Quality*, Elsevier, NC, EE. UU, 19-57.
- Le Cor, F., Slaby, S., Dufour, V., Iuretig, A., Feidt, C., Dauchy, X., & Banas, D. (2021). Occurrence of pesticides and their transformation products in headwater streams: Contamination status and effect of ponds on contaminant concentrations. *Science of the Total Environment*, 788, 147715. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147715>
- Lefrancq, M., Jadas-Hécart, A., La Jeunesse, I., Landry, D., Payraudeau, S. (2017) High frequency monitoring of pesticides in runoff water to improve understanding of their transport and environmental impacts. *Sci Total Environ*, 587–588:75–86.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.02.022>
- Li L., Zheng B., & Liu, L. (2010). Biomonitoring and bioindicators used for river ecosystems: definitions, approaches, and trends. *Procedia environmental sciences*, 2, 1510-1524.  
<https://doi.org/10.1016/j.proenv.2010.10.164>
- Liess, M., Liebmann, L., Vormeier, P., Weisner, O., Altenburger, R., Borchardt, D., ... & Reemtsma, T. (2021). Pesticides are the dominant stressors for vulnerable insects in lowland streams. *Water Research*, 201, 117262.  
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117262>
- Llamas, J. (1993). Hidrología general: principios y aplicaciones. Servicio Editorial Universidad del País Vasco.

- López Cadenas de Llano, F. (1998). Restauración hidrológica forestal de cuencas y control de la erosión. Ingeniería Medioambiental, TRAGSATEC, Ministerio de Medio Ambiente. Editorial Mundi Prensa, Madrid, España: 945p
- Malbezin, L., Morin, S., & Lavoie, I. (2024). Effects of atrazine and S-metolachlor on stream periphyton taxonomic and fatty acid compositions. *Ecotoxicology*, 1-15. <https://doi.org/10.1007/s10646-024-02738-y>
- Manahan, S. (2007). Introducción a la Química Ambiental. *Ed. Reverté*. Barcelona, España. 725 pp.
- Manual Fitosanitarios. (2016). Malezas: La clave está en la detección temprana y el apostar a la diversidad. <https://www.manualfitosanitario.com/noticias/1527> [Con acceso el 12/01/2024].
- Margalef, R. (1965). Los organismos indicadores en la limnología, Inst. Forestal Investigaciones y Experiencias, Madrid.
- Margalef, R. (1983). Limnología. *Ediciones Omega*. Barcelona. España. 1010 pp.
- Mármol, L. A. (2006). Introducción al manejo de cuencas hidrográficas y corrección de torrentes. Universidad Nacional de Salta. Facultad de Ciencias Naturales. Ingeniería en Recursos Naturales y Medio Ambiente.
- Marozzi, M., Devercelli, M., Polla, W., Villalba, A. (2004). Cambios en la morfología y en la Tasa de crecimiento de repollito de agua (*Pistiastratiotes* L.) asociados a la presencia de cromo. *Natura Neotropical*, 34 y 35, 63-69
- MAYDS (Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, Argentina). (2020). Causas e impactos de la deforestación de los bosques nativos de Argentina y propuestas de desarrollo alternativas. [https://www.argentina.gob.ar/sites/default/files/desmontes\\_y\\_alternativas-julio27.pdf](https://www.argentina.gob.ar/sites/default/files/desmontes_y_alternativas-julio27.pdf) [Con acceso el 25/11/2022].
- MAYDS (Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, Argentina). (2022). Estimaciones agrícolas. <https://datosestimaciones.magyp.gob.ar/reportes.php?reporte=Estimaciones> [Con acceso el 20/12/2022].
- Mayora, G., Sagardoy, M. E., Repetti, M. R., Paira, A., Frau, D., & Gutierrez, M. F. (2024). Spatiotemporal patterns of multiple pesticide residues in central Argentina streams. *Science of The Total Environment*, 906, 167014. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.167014>
- Mbandzi N., Wasserman R. J., Deyzel S. H. P., Vine N. G., Whitfield A. K. (2018). River flow, zooplankton and dominant zooplanktivorous fish dynamics in a warmtemperate South African estuary. *Journal of Fish Biology*, 92 (6), 1747–1767. <https://doi.org/10.1111/jfb.13617>
- Melo, W. D. (2003): Génesis del Estuario de Bahía Blanca: Relación Morfodinámica y Temporal con su Cuenca Hidrográfica. Tesis Doctoral. Bahía Blanca. Argentina, pp. 202.

- Menone, M. L., Iturburu, F. G., Demetrio, P. M., Venturino, A., Pedrozo, F. L., Temporetti, P. F., Rodríguez, A., Amé, M. V., Quaini, K. P., & Collins, P. A. (2021). Calidad del agua y niveles guía para la protección de la biodiversidad acuática. Interacción entre ciencia y gestión. *Ecología Austral*, 32(1-bis), 245–257. <https://doi.org/10.25260/EA.22.32.1.1.1722>
- Miserendino, M. L., Brand, C., Epele, L. B., Di Prinzio, C. Y., Omad, G. H. (2018) Biotic diversity of benthic macroinvertebrates at contrasting glacier-fed systems in Patagonia Mountains: The role of environmental heterogeneity facing global warming. *Science of the Total Environment*, 622, 152-163. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.320>
- Montoya, J., López, S., Salvaggiotti, F., Mitidieri, M., Cid, R., Sasal, C., Martens, S., Carrancio, L., Aparicio, V., Acciaresi, H., Papa, J., Vigna, M., Volante, J., Irurueta, M., Trumper, E. (2022) Mesa de análisis y propuestas para el abordaje integral del uso de productos fitosanitarios. Recuperado de [https://inta.gov.ar/sites/default/files/los\\_productos\\_fitosanitarios\\_en\\_los\\_sistemas\\_productivos\\_de\\_la\\_argentina\\_una\\_mirada\\_desde\\_el\\_inta.pdf](https://inta.gov.ar/sites/default/files/los_productos_fitosanitarios_en_los_sistemas_productivos_de_la_argentina_una_mirada_desde_el_inta.pdf)
- Montoya, J. C., Porfiri, C., Roberto, Z. E., Viglizzo, E. F. (2019). Assessing the vulnerability of groundwater resources in semiarid lands of central Argentina. *Sustainable Water Resources Management*, 5 (4), 1419-1434. <https://doi.org/10.1007/s40899-018-0246-4>
- Norris, R. H., & Thoms, M. C. (1999). What is river health? *Freshwater Biology*, 41 (2), 197-209. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2427.1999.00425.x>
- Novelli, L. E., Caviglia, O. P., Wilson, M. G., Sasal, M. C. (2013). Land use intensity and cropping sequence effects on aggregate stability and C storage in a vertisol and a mollisol. *Geoderma*, 195-196, 260-267. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2012.12.013>
- OMS (2011). Hardness in Drinking-water Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality.
- Orozco Barrenetxea, C., Perez Serrana, A., Gonzalez Delgado, M., Rodriguez Vidal, F., Alfayate Blanco, J. (2003). Contaminación Ambiental. Una Visión Desde la Química. *Editorial Thomson*. Barcelona, 679.
- Paggi, J. C., & Jose de Paggi, S. J. (1974). Primeros estudios sobre el zooplancton de las aguas lólicas del Paraná medio. *Physis*, 33 (86), 91–114.
- Paggi, J. C. (1992). A new species of Ilyocryptus (Anomopoda: Macrothricidae) from Argentina. *Hydrobiologia* 231, 141–151. <https://doi.org/10.1007/BF00018198>
- Paggi, J. C. (1995). Cladocera. En: Lopretto E and G Tell (eds) Ecosistemas de aguas continentales. Metodología para su estudio. Tomo III, 909-951. *Ediciones Sur*, La Plata, Argentina.

- Paggi J. C. (2004). Importancia de la fauna de “Cladoceros” (Crustacea, Brachiopoda) del Litoral Fluvial Argentino. *INSUGEO12*, 5–12.
- Panigatti, J.L., Marelli, M.S., Buschiazzo, D., Gil, R (eds). (1998). Siembra directa. *Editorial Hemisferio Sur S.A.*, ISBN 950-504-551-4
- Papa, J. C., Felizia, J. C., Estéban, A. J. (2009). Malezas tolerantes que pueden afectar el cultivo de soja. EEA Oliveros INTA – Ruta Nac. Número 11, Km 353 – 2206 Oliveros
- Paravani, E. V. (2017). Genotoxicidad inducida por la Cipermetrina en la retina del pez cebra (Danio rerio). Tesis para la obtención del Grado Académico de Doctor en Ciencias Biomédicas. Instituto Universitario Italiano de Rosario. 169
- Parmar, T. K., Rawtani, D., Agrawal, Y. K. (2016). Bioindicators: The natural indicator of environmental pollution. *Frontiers in Life Science*, 9 (2), 110–118. <https://doi.org/10.1080/21553769.2016.1162753>
- Peltzer, P. M., Lajmanovich, R. C., Sánchez-Hernandez, J. C., Cabagna, M. C., Attademo, A. M., & Bassó, A. (2008). Effects of agricultural pond eutrophication on survival and health status of *Scinax nasicus* tadpoles. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 70 (1), 185-197. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2007.06.005>
- Pérez, G. L., Torremorell, A., Mugni, H., Rodríguez, P., Vera, M., do Nascimento, M., Allende, L., Bustingorry, J., Escaray, R., Ferrara, M., Izaguirre, I., Pizarro, H., Bonetto, C., Morris, D. P., Zagarese, H. (2007). Effects of herbicide Roundup on freshwater microbial communities: a mesocosm study. *Ecological Applications*, 17, 2310-2322. <https://doi.org/10.1890/07-0499.1>
- Pérez, D. J., Okada E., De Gerónimo, E., Menone, M. L., Aparicio, V. C., Costa, J. L. (2017). Spatial and temporal trends and flow dynamics of glyphosate and other pesticides within an agricultural watershed in Argentina. *Environmental toxicology and chemistry*, 36 (12), 3206-3216. <https://doi.org/10.1002/etc.3897>
- Peri, P. L., Martínez, Pastur, G. J., Schlichter, T. M. (2021). Uso sostenible del bosque. Aportes desde la Silvicultura Argentina. Ministro de Ambiente y Desarrollo Sostenible de la Nación. <http://hdl.handle.net/20.500.12123/10343>
- Petersen, C. T., Holm, J., Koch, C. B., Jensen, H. E., Hansen, S. (2003). Movement of pendimethalin, ioxynil, and soil particles to field drainage tiles. *Pest Management Science*. 59 (1), 85-96. <https://doi.org/10.1002/ps.609>
- Piggott, J. J., Townsend, C. R., & Matthaei, C. D. (2015). Reconceptualizing synergism and antagonism among multiple stressors. *Ecology and evolution*, 5(7), 1538-1547. <https://doi.org/10.1002/ece3.1465>

- Pighini, R.J., Wingeyer, A.B., Wilson, M.G., Gabioud, E.A., Van Opstal, N.V., Seehaus, M.S., Sasal M.C. (2019). Caracterización de la cuenca del Arroyo Estacas y relación con el uso del suelo y la morfología del cauce. *Revista Científica Agropecuaria*, 23 (1):35-48
- Pighini, R. J., Wingeyer, A. B., Wilson, M. G., Rodríguez, L. B., Gabioud, E. A., Van Opstal, N. V. (2022). Relación cartográfica entre variables hidrológicas y de degradación por pérdida de Suelo superficial: Sitio Piloto A° Estacas, Entre Ríos. *Ciencia Del Suelo*, 40(2). Recuperado a partir de <https://www.ojs.suelos.org.ar/index.php/cds/article/view/728>
- Pinel-Alloul, B., Méthot, G., Verreault, G., Vigneault, Y. (1990). Zooplankton species associations in Quebec lakes: variation with abiotic factors, including natural and anthropogenic acidification. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 47 (1), 110-121. <https://doi.org/10.1139/f90-011>
- Pinheiro, J. P. S., Windsor, F. M., Wilson, R. W., & Tyler, C. R. (2021). Global variation in freshwater physico-chemistry and its influence on chemical toxicity in aquatic wildlife. *Biological Reviews*, 96(4), 1528-1546. <https://doi.org/10.1111/brv.12711>
- Pimentel, D. (2009). Pesticides and Pest Control. In: Peshin, R., Dhawan, A.K. (eds) *Integrated Pest Management: Innovation-Development Process*. Springer, Dordrecht. [https://doi.org/10.1007/978-1-4020-8992-3\\_3](https://doi.org/10.1007/978-1-4020-8992-3_3)
- Piper, A. M. (1944) A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analyses. *Eos, Transactions American Geophysical Union*, 25 (6), 914-928. <https://doi.org/10.1029/TR025i006p00914>
- Plan Mapa de Suelo. Convenio INTA Gobierno de Entre Ríos. (1990). Carta de Suelos de la República Argentina, Departamento de La Paz, Provincia de Entre Ríos. Tomos I y II. Memoria técnica y anexo, con mapa de suelos y vegetación natural a escala aprox. 1: 100.000. Encuesta de Recursos Naturales Serie N° 7, 321 pp.
- Plan Mapa de Suelos de la provincia de Entre Ríos. Convenio INTA Gobierno de Entre Ríos. (1993). Carta de Suelos de la República Argentina. Departamento Federal provincia de Entre Ríos. Relevamiento de Recursos Naturales. INTA EEA Paraná. N° 11, 95 p
- Polla, W. M., Regaldo, L., Reno, U., Popielarz, A., Gervasio, S., Fernández, V., Gagneten, A. M. (2022). Effect of a glyphosate formulation on freshwater plankton: A community combined metric approach. *Journal of Environmental Biology*, 43 (1), 35-42. <http://doi.org/10.22438/jeb/43/1/MRN-1471>
- Polleta, G. L., Larriera, A., Kleinsorge, E., Mudry, M. D. (2009). Genotoxicity of the herbicide formulation Roundup® (glyphosate) in broad-snouted caiman (*Caiman latirostris*) evidenced by the Comet assay and the Micronucleus test. *Mutation Research/Genetic*

*Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 672, 95-102.  
<https://doi.org/10.1016/j.mrgentox.2008.10.007>

- Pórfido, O. D., Butler, E., de Titto, E., Issaly, P., & Benítez, R. (2014). Los plaguicidas en la República Argentina. Ministerio de Salud de la Nación, Argentina.
- Powles, S. B. (2008) Evolution in action: glyphosate-resistant weeds threaten world crops. *Outlooks Pest Manag*, 19(6):256–259. <https://doi.org/10.1564/19dec07>
- Pretty, J., Bharucha, Z.P. (2015). Integrated pest management for sustainable intensification of agriculture in Asia and Africa. *Insects* 115, 152–182.  
<https://doi.org/10.3390/insects6010152>
- Primost, J. (2013). Estudio de niveles ambientales de glifosato y AMPA en una zona modelo de intensa actividad agrícola en los alrededores de Urduyarrain, Entre Ríos. In Memoria. V Congreso Latinoamericano de Agroecología. La Plata, Argentina (Vol. 6).
- Primost, J., Marino, D., Aparicio, V., Costa, J., Ronco, A. y Carriquiriborde, P. (2015). Comportamiento ambiental del glifosato en una microcuenca de Entre Ríos. Congreso SETAC LA. Buenos Aires.
- Primost, J. E., Marino, D. J., Aparicio, V. C., Costa, J. L., Carriquiriborde, P. (2017). Glyphosate and AMPA, “pseudo-persistent” pollutants under real-world agricultural management practices in the Mesopotamic Pampas agroecosystem, Argentina. *Environmental Pollution*, 229, 771-779. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.06.006>
- Primost, J. E. (2019). Dinámica de nutrientes en aguas superficiales del Delta del Paraná (Doctoral dissertation, Universidad Nacional de La Plata). 185p.  
<https://doi.org/10.35537/10915/96796>
- Primost, J. E., Peluso, L., Sasal, M. C., Bonetto, C. A. (2022). Nutrient dynamics in the Paraná River Delta: Relationship to the hydrologic regime and the floodplain wetlands. *Limnologia*, 94, 125970. <https://doi.org/10.1016/j.limno.2022.125970>
- Programa Nacional ONU-REDD. 2019. Nivel de referencia de emisiones forestales de la República Argentina. [https://redd.unfccc.int/files/2019\\_submission\\_frel\\_argentina.pdf](https://redd.unfccc.int/files/2019_submission_frel_argentina.pdf)
- Quaglia, G., Joris, I., Broekx, S., Desmet, N., Koopmans, K., Vandaele, K., & Seuntjens, P. (2019). A spatial approach to identify priority areas for pesticide pollution mitigation. *Journal of environmental management*, 246, 583-593. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.04.120>
- Rampoldi, E. A. (2007). Comportamiento de glifosato en suelos agrícolas de la Pcia. de Córdoba y su relación con la estratificación de la materia orgánica provocada por la siembra directa. Tesis de Doctorado. Facultad de Ciencias Agropecuarias-UNC.

- Regaldo, R. M. (2013). Efecto de metales pesados y plaguicidas sobre organismos planctónicos de diferente nivel trófico y eficiencia de acumulación por microalgas. Tesis de Doctorado en Ciencias Biológicas. Universidad Nacional del Litoral. Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas. 170p.
- Regaldo, L., Gutierrez, M. F., Reno, U., Fernández, V., Gervasio, S., Repetti, M. R., Gagneten A. M. (2018). Water and sediment quality assessment in the Colastiné-Corralito stream system (Santa Fe, Argentina): impact of industry and agriculture on aquatic ecosystems. *Environmental Science and Pollution Research*, 25 (7), 448-468. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0911-4>
- Reid, J. W. (1985). Chave de identificação e lista de referências bibliográficas para as espécies continentais sulamericanas de vida livre da ordem Cyclopoida (Crustacea, Copepoda). *Boletim de Zoologia*, 9 (9), 17-143.
- Ren, D., Engel, B., Mercado, J. A. V., Guo, T., Liu, Y., Huang, G. (2022). Modeling and assessing water and nutrient balances in a tile-drained agricultural watershed in the US Corn Belt. *Water Research*, 210, 117976. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117976>
- Reno, U., Gutierrez, M. F., Regaldo, L., Gagneten, A. M. (2014). The Impact of Eskobat, a Glyphosate Formulation, on the Freshwater Plankton Community. *Water Environment Research*, Volume 86, Number 12, 2294-2300. <https://doi.org/10.2175/106143014X13896437493580>
- Reno, U., Regaldo, L., Gagneten, A. M. (2016) Efectos subletales de cuatro formulaciones de glifosato sobre *Daphnia magna* y *Ceriodaphnia dubia* (Crustacea, Cladocera). *Natura Neotropicalis*, 47, 7-20.
- Reno, U., Regaldo, L., Ayarragaray, M., Mendez, E., Gagneten, A. M. (2018) Monitoreo de plaguicidas y empleo de bioindicadores como herramientas de la gestión ambiental para dar respuesta a demandas sociales. Periurbanos Hacia el Consenso. Compiladores Tittonell, P. & Giobellina, B. Buenos Aires, INTA. 673 pp.
- REM-AAPRESID. (Red de conocimiento en malezas resistentes). (2022). Nuevos mapas de malezas resistentes y tolerantes de Argentina <https://www.aapresid.org.ar/rem/publicacionesrem/malezas/> [Con acceso el 27/05/2022]
- Richardson, M. J., Madrigal, D. S., Wilkie, A., Wong, M., & Roberts, E. (2017). Environmental health tracking improves pesticide use data to enable research and inform public health actions in California. *Journal of Public Health Management and Practice*, 23, S97-S104. DOI: 10.1097/PHH.0000000000000595

- Ringuelet, R. A. (1958). Los crustáceos copépodos de las aguas continentales en la República Argentina. Sinopsis sistemática. Contribuciones Científicas. Serie Zoología, 1(2). Universidad de Buenos Aires. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Buenos Aires. Páginas: 126.
- Rodier, J., Geoffray, C., Kovasacsik, G., Laporte, J., Plissier, M., Scheidhauer, J., Verneaux, J., Vial, J. (1998). Análisis de las aguas. *Ediciones Omega S.A.* Barcelona. Tomo I, 601.
- Rojido, I. J., Canavelli, S. B., & Anderson, C. B. (2022). El espinal entrerriano: una perspectiva integral para su cuidado. *Ediciones INTA*, Estación Experimental Agropecuaria Paraná, INTA. ISBN: 978-987-679-327-8 (digital). <http://hdl.handle.net/20.500.12123/11762>
- Romero, E. C., Zufiaurre, J. (2006) Determinación del área ocupada por bosques nativos en la Provincia de Entre Ríos, mediante la aplicación de herramientas SIG. Bases para la conservación de suelos y aguas en la cuenca del río Paraná. 93-99.
- Romero, N., Attademo, A. M., Reno, U., Regaldo, L. M., Repetti, M. R., Lajmanovich, R. C., Gagneten, A. M. (2021). Analysis of the zooplanktonic community in rice fields during a crop cycle in agroecological versus conventional management. *Limnetica*, 41 (1), 000-000, <http://dx.doi.org/10.23818/limn.41.09>
- Ronco, A. E., Marino, D. J. G., Abelando, M., Almada, P., & Apartin, C. D. (2016). Water quality of the main tributaries of the Paraná Basin: glyphosate and AMPA in surface water and bottom sediments. *Environmental monitoring and assessment*, 188, 1-13. <https://doi.org/10.1007/s10661-016-5467-0>
- Rumschlag, S. L., Mahon, M. B., Hoverman, J. T., Raffel, T. R., Carrick, H. J., Hudson, P. J., & Rohr, J. R. (2020). Consistent effects of pesticides on community structure and ecosystem function in freshwater systems. *Nature Communications*, 11(1), 6333. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-20192-2>
- Sabattini, R. A., Muzzachiodi, N., Dorsch, A. F. (2002). Manual de prácticas de manejo del monte nativo. Entre Ríos, Argentina. U.N.E.R. 56 pág
- Sabattini, J. A., Sabattini, R. A. (2012) Cambios y tendencias en la cobertura y uso del suelo durante el período 1991-2011 en la comuna de Alcaraz 2, departamento de La Paz (Entre Ríos, Argentina). *Revista Científica Agropecuaria*. 16 (2), 59-71 <http://fca.uner.edu.ar/index.php/menuinvestigacion/publicaciones/revista-cientifica/76-pestana-rca/566-numeros>
- Sabattini, R. A., Sione, S. M. J., Ledesma, S. G., Sabattini, J., Wilson, M. G. (2016). Estimación de la pérdida de superficie de bosques nativos y tasa de deforestación en la cuenca del arroyo Estacas (Entre Ríos, Argentina). *Revista Científica Agropecuaria*. 20 (1-2), 45-56.

- Sanchez, L. C., Lajmanovich, R. C., Peltzer, P., Manzano, A. S., Junges, C. M., & Attademo, A. M. (2014). First evidence of the effects of agricultural activities on gonadal form and function in *Rhinella fernandezae* and *Dendropsophus sanborni* (Amphibia: Anura) from Entre Ríos Province, Argentina. [http://dx.doi.org/10.13128/Acta\\_Herpetol-13759](http://dx.doi.org/10.13128/Acta_Herpetol-13759)
- Sánchez-Bayo, F. (2011). Impacts of agricultural pesticides on terrestrial ecosystems. *Ecological impacts of toxic chemicals*, 63-87.
- SANTE/11813/2017, guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticide residue analysis in food and feed. European Commission (EC) (2017) Directorate General for Health and Food Safety, Safety of the Food Chain Pesticides and Biocides. [https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/plant/docs/pesticides\\_mrl\\_guidelines\\_wrkdoc\\_2017-567\\_11813.pdf](https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/plant/docs/pesticides_mrl_guidelines_wrkdoc_2017-567_11813.pdf)
- Sargent, R. D., Carrillo, J., & Kremen, C. (2023). Common pesticides disrupt critical ecological interactions. *Trends in Ecology & Evolution*, 38(3), 207-210. <https://doi.org/10.1016/j.tree.2022.12.002>
- Sasal, M. C., Andriulo, A. E., Wilson, M. G., Portela, S. I. (2010). Pérdidas de glifosato por drenaje y escurrimiento en Molisoles bajo siembra directa. *Información Tecnológica* 21 (5), 135-142.
- Sasal, M. C., Wilson, M. G., Sione, S. M., Beghetto, S. M., Gabioud, E. A., Oszust, J. D., ... & Schulz, G. A. (2017). Monitoreo de glifosato en agua superficial en Entre Ríos: la investigación acción participativa como metodología de abordaje. *RIA. Revista de investigaciones agropecuarias*, 43 (2), 195-205.
- Schäfer, R. B., van den Brink, P. J., Liess, M. (2011). Impacts of pesticides on freshwater ecosystems. *Ecological impacts of toxic chemicals*, 2011, 111-137.
- Scotta, E., Paparotti, O. (1990). Aguas excedentes y tecnologías de control y captación. Jornadas Regionales “Labranzas y conservación de suelos” INTA EEA Rafaela. *Publicación Misceláneas N° 57*, 57-69. [Con acceso el 08/07/2017]
- Secretaría de ambiente y desarrollo sustentable de la nación. (2007). 1ª ed. Primer inventario nacional de bosques nativos: informe regional Espinal, 2da.Parte. Buenos Aires. 125 p.
- Seehaus, M. (2019). Análisis socioambiental del uso de plaguicidas agrícolas en el municipio de Oro Verde (Entre Ríos, Argentina). Percepción de la población y cuantificación de la depositación atmosférica de plaguicidas. Tesis doctoral, Escuela para Graduados Ing. Agr. Alberto Soriano, Facultad de Agronomía, Universidad de Buenos Aires.

- Seehaus, M., Sasal, M. C., Van Opstal, N., Gabioud, E. A., Wilson, M. G., Wingeyer, A., et al. (2020). Análisis del efecto de secuencias de cultivo sobre el escurrimiento superficial y pérdidas de suelo y herbicidas. *FAVE: Sección Ciencias Agrarias*, 19 (2), 77-90. ISSN 1666-7719.
- Segers, H. (2007). Annotated checklist of the rotifers (Phylum Rotifera) with notes on nomenclature, taxonomy, and distribution. *Zootaxa*, 1564, 1-104.FADA
- Senseman, S. A. (2007) Herbicide Handbook Weed Science Society of America. *Weed Science Society of America*, Champaign ISBN 1-891276-56-5
- Sharma, A., Patel, P. L., Sharma, P. J. (2022). Influence of climate and land-use changes on the sensitivity of SWAT model parameters and water availability in a semi-arid river basin. *CATENA*, 215, 106298. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2022.106298>
- Silvério, D. V., Brando, P. M., Macedo, M. N., Beck, P. S., Bustamante, M., & Coe, M. T. (2015). Agricultural expansion dominates climate changes in southeastern Amazonia: the overlooked non-GHG forcing. *Environmental Research Letters*, 10(10), 104015. DOI 10.1088/1748-9326/10/10/104015
- Sobrero, C., Martin, M. L. y Ronco A. (2007). Fitotoxicidad del herbicida Roundup® Max sobre la especie no blanco Lemnagibba en estudios de campo y laboratorio. *Hidrobiológica*, 17 (1), 31-39.
- Sobrero, M. C. (2010). Estudio de la fitotoxicidad de metales pesados y del herbicida glifosato en ambientes acuáticos. Tesis Doctoral. Universidad Nacional de La Plata. <https://doi.org/10.35537/10915/5246>
- Sokal, R. & Rohlf, F. J. (1981). Biometry. Freeman, San Francisco, California. 259 p
- Sommer, U. (1989). The role of competition for resources in phytoplankton succession. In *Plankton ecology: succession in plankton communities* (pp. 57-106). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Strahler, A. N. (1952). Hypsometric (area-altitude) analysis of erosional topography. *Bulletin of the Geological Society of America*, 63, 1117-1142
- Stanford, J.A., Alexander, L.C., & Whited, D.C. (2017). Riverscapes. In *Methods in Stream Ecology*, Volume 1 (pp. 3-19). Academic Press. <https://doi.org/10.1007/s00267-005-0027-3>
- Stumm, W., Morgan J. J. (1996) *Aquatic Chemistry*, 3rd ed. John Wiley y Sons, New York, USA, pp. 1022
- Subsecretaría de Recursos Hídricos de la Nación. (2003a). *Desarrollo de niveles guía nacionales de calidad de agua ambiente correspondientes a Atrazina*

- Subsecretaría de Recursos Hídricos de la Nación. (2003b) *Desarrollo de niveles guía nacionales de calidad de agua ambiente correspondientes a Cipermetrina*
- Subsecretaría de Recursos Hídricos de la Nación. (2003c). *Desarrollo de niveles guía nacionales de calidad de agua ambiente correspondientes a Diazinon*
- Subsecretaría de Recursos Hídricos de la Nación. (2003d). *Desarrollo de niveles guía nacionales de calidad de agua ambiente correspondientes a Glifosato*
- Subsecretaría de Recursos Hídricos de la Nación. (2004). *Desarrollo de niveles guía nacionales de calidad de agua ambiente correspondientes a Carbendazim*
- Subsecretaría de Recursos Hídricos de la Nación. (2005a). *Desarrollo de niveles guía nacionales de calidad de agua ambiente correspondientes a 2,4-D*
- Subsecretaría de Recursos Hídricos de la Nación. (2005b). *Desarrollo de niveles guía nacionales de calidad de agua ambiente correspondientes a Carbaril*
- Subsecretaría de Recursos Hídricos de la Nación. (2005c). *Desarrollo de niveles guía nacionales de calidad de agua ambiente correspondientes a Clorpirifos*
- Székács A, Mörtl M, Darvas B (2015) Monitoring pesticide residues in surface and ground water in Hungary: surveys in 1990–2015. *J Chem* 2015:1–15. <https://doi.org/10.1155/2015/717948>
- Tabatabai, M. A. (1974) Determination of sulfate in water samples. *Sulphur Inst. J*, 10(1), 11.
- Tang, F. H., Lenzen, M., McBratney, A., & Maggi, F. (2021). Risk of pesticide pollution at the global scale. *Nature Geoscience*, 14(4), 206-210. <https://doi.org/10.1038/s41561-021-00712-5>
- Tasi, H., & Bedendo, D. (2001). Aptitud agrícola de las tierras de la provincia de Entre Ríos. *Serie Extensión 19*. EEA INTA. Paraná. Entre Ríos. Argentina.
- Tasi, H., Wilson, M., Schulz, G., Indelangelo, N., Bedendo, D. (2007) Uso del suelo en el área del Bosque Nativo de Entre Ríos. *Agricultura Sustentable en Entre Ríos* Ed. Caviglia O.P., Paparotti O.F. 33-46
- Tasi, H. (2009). Aplicación de las Cartas de Suelos de Entre Ríos, Argentina, para evaluar índices de productividad específicos para los principales cultivos agrícolas. Tesis Doctoral, Universidade da Coruña.
- Teyssiere, R., Manangama, G., Baldi, I., Carles, C., Brochard, P., Bedos, C., & Delva, F. (2020). Assessment of residential exposures to agricultural pesticides: A scoping review. *PLoS One*, 15(4), e0232258. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0232258>
- Tittonell, P. (2013). Farming systems ecology. *Towards ecological intensification of world agriculture*. Wageningen University. 40 p

- Tozzini, L., Pannunzio, A., Soria, P. T. (2021) Water Footprint of Soybean, Maize and Wheat in Pergamino, Argentina. *Agricultural Sciences*, 12, 305-323. <https://doi.org/10.4236/as.2021.123020>
- Trevisan, G. V., Forsberg, B. R. (2007). Relationships among nitrogen and total phosphorus, algal biomass and zooplankton density in the central Amazonia lakes. *Hydrobiologia* 586, 357–365. <https://doi.org/10.1007/s10750-007-0705-7>
- UMSEF. (Unidad de Manejo del Sistema de Evaluación Forestal). (2007). Monitoreo de Bosque Nativo, Período 1998-2002 y Período 2002-2006. SayDS & UMSEF. Argentina. 11 p.
- USEPA (United States Environmental Protection Agency) (2019). Atrazine Proposed Interim Registration Review Decision, Case Number 0062. US Environmental Protection Agency, Pesticide Re-evaluation Division (EPA-HQ-OPP-2013-0266), Washington, D.C., pp. 59.
- USEPA (United States Environmental Protection Agency) (2022). Withdrawal of the Glyphosate Interim Registration Review Decision. Glyphosate Registration Review Docket (EPA-HQ-OPP-2009-0361). Washington, D.C., 20460
- Van Opstal, N. V., Seehaus, M. S., Gabioud, E. A., Wilson, M. G., Galizzi, F. J., Pighini, R. J., Repetti, M. R., Regaldo, L. M., Gagneten, A. M., Sasal, M. C. (2022). Quality of the surface water of a basin affected by the expansion of the agricultural frontier over the native forest in the Argentine Espinal region. *Environmental Science and Pollution Research*, 1-17. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-19760-4>
- Vári, Á., Podschun, S. A., Erős, T., Hein, T., et al (2022). Freshwater systems and ecosystem services: Challenges and chances for cross-fertilization of disciplines. *Ambio* 51, 135–151 (2022). <https://doi.org/10.1007/s13280-021-01556-4>
- Varona-Cordero, F., & Gutiérrez Mendieta, F. J. (2003). Estudio multivariado de la fluctuación espacio-temporal de la comunidad fitoplanctónica en dos lagunas costeras del estado de Chiapas. *Hidrobiológica*, 13(3), 177-194..
- Vaschetto, P., Regaldo, L., Polla, W., Andrade, V., Gervasio, S., Gagneten, A. M. (2021). Plankton community responses to anthropogenic pollution in an Argentinian urban reserve. *Water, Air, & Soil Pollution*, 232 (10), 427. <https://doi.org/10.1007/s11270-021-05380-0>
- Vera, M. S., Di Fiori, E., Lagomarsino, L., Sinistro, R., Escaray, R., Iummato, M. M., Juárez, A., del Carmen Ríos de Molina, M., Tell, G., Pizarro, H. (2012). Direct and indirect effects of the glyphosate formulation GlifosatoAtanor® on freshwater microbial communities. *Ecotoxicology*, 21, 1805–1816.
- Viglizzo, E. F. y Jobbágy, E. (2010). Expansión de la Frontera Agropecuaria en Argentina y su Impacto Ecológico-Ambiental. *Ed. INTA*. p: 106. <http://hdl.handle.net/10625/47404>

- Villholth, K. G., Jarvis, N. J., Jacobsen, O. H., de Jonge, H. (2000). Field investigations and modeling of particle-facilitated pesticide transport in macroporous soil (Vol. 29, No. 4, pp. 1298-1309). American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, and Soil Science Society of America.
- Volante, J. N., Mosciaro, M. J., Gavier-Pizarro, G. I. y Paruelo, J. M. (2016). Agricultural expansión in the Semiarid Chaco: Poorly selective contagious advance. *Land use Policy*, 55, 154-165. <https://doi.org/10.1016/j.landusepol.2016.03.025>
- Vörösmarty, C. J., McIntyre, P. B., Gessner, M. O., Dudgeon, D., Prusevich, A., Green, P. et al (2010). Global threats to human water security and river biodiversity. *Nature*, 467, 555–561. <https://doi.org/10.1038/nature09440>
- Vryzas, Z., Alexoudis, C., Vassiliou, G., Galanis, K., Papadopoulou-Mourkidou, E. (2011) Determination and aquatic risk assessment of pesticide residues in riparian drainage canals in northeastern Greece. *Ecotoxicol Environ Saf*, 74:174–181. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2010.04.011>
- Wagner, D. L. (2020). Insect declines in the Anthropocene. *Annual review of entomology*, 65, 457-480. <https://doi.org/10.1146/annurev-ento-011019-025151>
- Wendt-Rasch, L., Friberg-Jensen, U., Woin, P., & Christoffersen, K. (2003). Effects of the pyrethroid insecticide cypermethrin on a freshwater community studied under field conditions. II. Direct and indirect effects on the species composition. *Aquatic Toxicology*, 63(4), 373-389. [https://doi.org/10.1016/S0166-445X\(02\)00202-3](https://doi.org/10.1016/S0166-445X(02)00202-3)
- Wetzel, R. G. (1975). Limnología. *Editorial Omega*.
- Wetzel, R. G. (2001). Limnology: Lake and River Ecosystems. Third edition. *Elsevier Academic Press*, New York, USA.
- Wilson, M.G., Cerana, J. (2004). Mediciones físicas en suelos con características vérticas. *Revista Científica Agropecuaria* 8 (1): 11-22.
- Wilson, M. G. (2007). Uso de la Tierra en el área de bosques nativos de Entre Ríos, Argentina. Tesis Doctoral. Universidad de la Coruña, España. 277 p.p.
- Wilson, M.G., Paz-Ferreiro, J. (2012). Effect of soil-use intensity on selected properties of Mollisols in Entre Ríos, Argentina. *Communications in soil science and plant analysis*. 43 (1-2): 71-80. <https://doi.org/10.1080/00103624.2012.631417>
- Wilson, M.G. y Sasal, M.C. (2019). Cuenca Arroyo Estacas. En *Síntesis, de resultados de la degradación de tierras: 2012-2017* (Almut Therburg... et al., 1ª. ed.). Mendoza, IADIZA ISBN 978-987-23430-3-3. 89- 97.

- Wilson, M. G., Maggi, A. E., Castiglioni, M. G., Gabioud, E. A., Sasal, M. C. (2020). Conservation of ecosystem services in argiudolls of Argentina. *Agriculture*, 10(12), 649. <https://doi.org/10.3390/agriculture10120649>
- Wilson, M. G., Sasal, M. C., Gabioud, E. A., Van Opstal, N. V., Wouterlood, N., Ledesma, S. G., et al (2020). Observatorio Agroambiental. Cuenca Arroyo Estacas, La Paz- Entre Ríos. Efectos del cambio de uso de la tierra en un área de bosque nativo. En Aportes para el ordenamiento territorial de Argentina. Estudios de casos y experiencias en marcha (B. Giobellina, N. Murillo y Y. Céliz, comp.). *Ediciones INTA*. ISBN 978-987-8333-51-9. 184-189. <http://hdl.handle.net/20.500.12123/7801>
- Wingeyer, A. B., Amado, T. J., Pérez-Bidegain, M., Studdert, G. A., Varela, C. H. P., Garcia, F. O., Karlen, D. L. (2015). Soil quality impacts of current South American agricultural practices. *Sustainability*, 7 (2), 2213-2242. <https://doi.org/10.3390/su7022213>
- Zaccagnini, M. E., Calamari, N. C., Panigatti, J. L., Buschiazzo, D., & Marelli, H. (2001). Labranzas conservacionistas, siembra directa y biodiversidad. *Siembra directa II*, 29-68.

**Anexo I:** Listado de los 125 compuestos analizados

Supplementary table. Analytical validation results. Instrumental technique: UHPLC-ESI-MS/MS.

WATER				
PESTICIDE	RECOVERY % (RSD)	LOQ (µg/L)		
2.4 D	62 (12)	0.5	dicamba	100 (20) 1
2.4 DB	87 (17)	1	dichlorvos	75 (15) 0.1
2-Methyl-4.6-dinitrophenol	69 (4)	1	diclosulam	94 (19) 0.1
acephate	-	-	dicofol	68 (14) 1
acetamiprid	116 (23)	0.1	diflubenzuron	100 (20) 0.5
acetochlor	65 (13)	0.1	dimethoate	62 (12) 0.1
alachlor	63 (13)	0.1	dinotefuran	66 (3) 1
aldicarb	64 (11)	1	epoxiconazole	105 (21) 0.1
amitraz	-	-	fenhexamid	106 (21) 0.1
AMPA	86 (17)	0.6	fenoxaprop-p-ethyl	74 (11) 0.1
anilazine	64 (13)	1	fipronil	80 (16) 0.1
atrazine	75 (15)	0.1	flonicamid	75 (3) 1
azinphos methyl	96 (19)	0.1	flubendiamide	77 (15) 0.1
azoxystrobin	89 (18)	0.1	fludioxonil	70 (14) 0.1
bendiocarb	79 (16)	0.1	flusilazole	95 (19) 0.1
benomyl	Qualitative evaluation		flutolanil	107 (21) 0.1
bentazone	68 (12)	0.1	glufosinate	86 (17) 0.6
carbaryl	80 (16)	0.1	glyphosate	102 (20) 0.6
carbendazim	74 (5)	0.2	haloxyfop	89 (18) 0.2
carbofuran	91 (18)	0.1	imazalil	76 (15) 0.1
carboxin	62 (12)	0.1	imazapic	99 (20) 0.2
chinomethionate	63 (13)	0.5	imazapyr	77 (15) 0.1
chlorantraniliprole	90 (18)	0.1	imazethapyr	103 (21) 0.1
chlorimuron-ethyl	Qualitative evaluation		imidaclorpid	95 (19) 0.1
clofentezine	81 (16)	0.5	linuron	82 (16) 0.1
clothianidin	46 (9)	0.2	mecarbam	89 (18) 0.1
cyhalofop	109 (22)	0.2	metalaxyl	102 (20) 0.1
cyproconazole	95 (19)	0.1	methamidophos	- 1
cyromazine	20 (0.4)	1	methidathion	101 (20) 0.1
diazinon	66 (13)	0.1	methomyl	Qualitative evaluation
			methoprene	79 (16) 0.5
			methoxyfenozide	108 (22) 0.1
			metolachlor	86 (17) 0.1
			metribuzin	75 (15) 0.1
			metsulfuron-methyl	110 (22) 0.1
			nitfenpyram	63 (7) 1
			phosmet	82 (16) 0.1
			picloram	87 (17) 1
			pirimicarb	71 (14) 0.1
			pirimiphos-methyl	91 (18) 0.1
			prochloraz	76 (15) 0.1

profenofos	107 (21)	0.2
propargite	54 (11)	0.1
propiconazole	99 (20)	0.1
pyraclostrobin	100 (20)	0.1
pyrimethanil	89 (18)	0.1
quinclorac	75 (15)	0.1
s-metolachlor	65 (13)	0.1
spinosad	67 (13)	0.1
tebuconazole	88 (18)	0.1
terbufos	-	1
thiabendazole	66 (13)	0.2
thiacloprid	70 (14)	0.1
thiamethoxam	68 (10)	0.5
triadimefon	92 (18)	0.1
triadimenol	101 (20)	0.1
triazophos	94 (19)	0.1
trifloxystrobin	86 (17)	0.1

Supplementary table. Analytical validation results. Instrumental technique: GC-EI-MS/MS.

#### WATER

PESTICIDE	RECOVERY % (RSD)	LOQ ( $\mu\text{g/L}$ )
aldrin	67 (3)	0.2
bifenthrin	64 (11)	0.1
chlordane-cis (alpha)	93 (19)	0.1
chlordane-oxy	68 (10)	0.1
chlordane-trans (gamma)	75 (11)	0.1
chlorpyrifos	84 (17)	0.1
chlorpyrifos- methyl	79 (16)	0.1
cyhalothrin (lambda)	69 (12)	0.1
cypermethrin	66 (13)	0.1
DDD-o.p'	74 (15)	0.1
DDD-p.p'	71 (14)	0.1
DDE-o.p'	63 (11)	0.1
DDE-p.p'	70 (10)	0.1
DDT-o.p'	71 (14)	0.2
deltamethrin	65 (11)	0.1

diazinon	75 (15)	0.1
dieldrin	84 (17)	0.1
endosulfan (alpha)	65 (13)	0.1
endosulfan (beta)	80 (16)	0.1
endosulfan sulfate	102 (20)	0.1
endrin	92 (18)	0.1
ethion	Qualitative evaluation	
fenitrothion	98 (20)	1
fenvalerate	66 (13)	0.2
heptachlor	61 (4)	0.1
heptachlor epoxide	60 (12)	0.1
hexachlorobenzene	66 (3)	0.1
lindane	69 (10)	0.1
malathion	86 (17)	0.1
methoxychlor	89 (18)	0.1
mirex	64 (9)	0.1
parathion-methyl	78 (16)	0.5
permethrin	Qualitative evaluation	
pirimiphos-methyl	96 (19)	0.1
procymidone	93 (19)	0.1
tetramethrin	87 (17)	0.1
vinclozolin	85 (17)	0.1

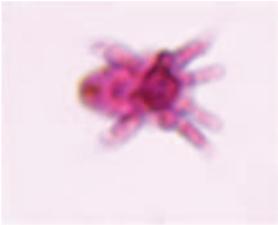
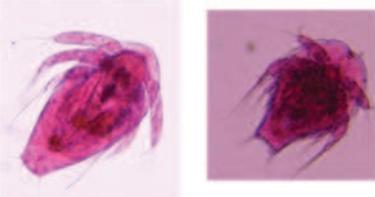
**Anexo II:** Pasos detallados de los procedimientos analíticos para plaguicidas multirresiduos en agua.

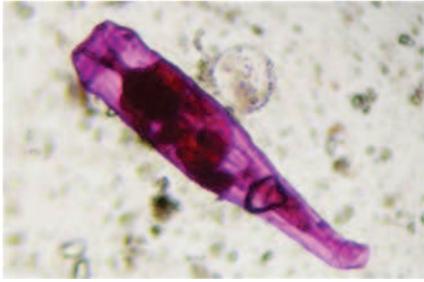
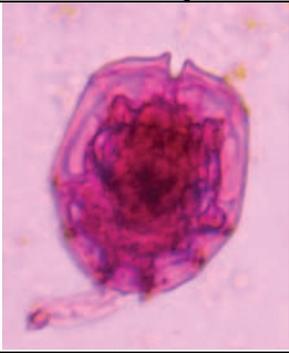
		WATER
Sample amount (mL)		500
Acidification		1 mL formic acid (98%)
Subrogate standard		ILIS addition
SPE procedure: 250 mg C18 cartridges		
Conditioning		3 mL methanol
		3 mL Milli-Q water
		3 mL water pH=3 (1% formic acid)
Sample application		Pass the conditioned water sample in a vacuum system
Washing		3.5 mL water (1% formic acid)
Dried		20 min. vacuum
Elution		1 mL methanol
		1 mL dichloromethane
Extract for instrumental analysis		1 mL pass through 0.2 µm filter and inject into LC-MS/MS system.
		1 mL to dryness under a nitrogen stream and reconstitute with ethyl acetate. Inject into GC-MS/MS system

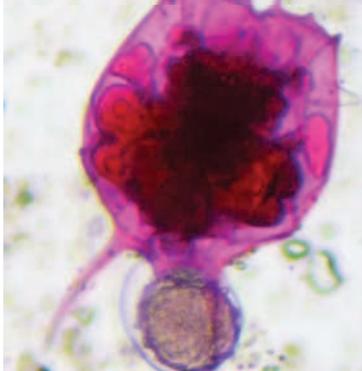
**Anexo III:** Pasos detallados de los procedimientos analíticos para el análisis de glifosato, AMPA y glufosinato en agua.

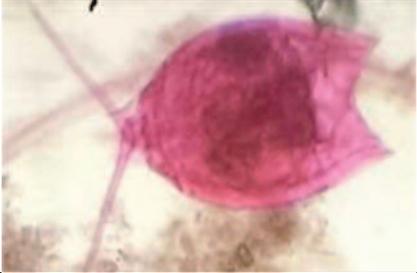
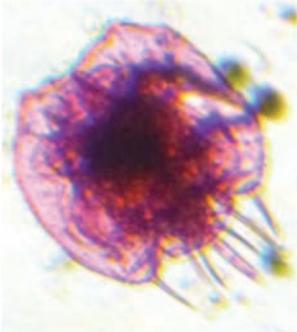
			WATER	
Extraction stage	Sample		3 mL	
Derivatization stage	Acidification		100 µL HCl 6 M (pH 1)	
	Internal standard		ILIS addition	
	Neutralization		KOH 6 M (pH 6-7)	
	Derivatization			0.5 mL borate buffer 40 mM
				0.5 mL FMOC-Cl 6 g/L
			0.5 mL ACN	
			Shake and allow to react for 2 h at ambient temperature (22 °C).	
Clean-up stage	Partition L-L		Add 4.5 mL DCM, shake and extract an aliquot of aqueous phase. Pass through 0.2 µm filter and inject into LC-MS/MS system.	

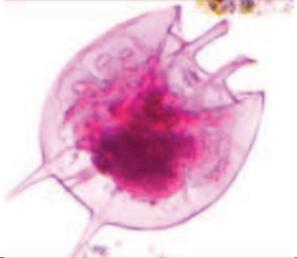
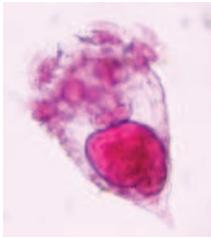
**Anexo IV:** Algunos ejemplares representativos de la comunidad zooplanctónica, observados al microscopio óptico (las figuras no están a escala). Coloración: Eritrosina.

Cladocera	Copepoda
	
<i>Alona</i> sp.	Larva Nauplio
	
<i>Ceriodaphnia</i> sp.	Copepoditos
	
<i>Diaphanosoma</i> sp.	Copépedo Calanoida adulto
	
<i>Ilyocryptus</i> sp.	Copépedo Ciclopoida adulto

<b>Rotifera</b>	
	
<i>Anureopsis sp.</i>	<i>Asplanchna sp.</i>
	
Rotifero Bdelloideo	<i>Filinia sp.</i>
	
<i>Beauchampiella</i>	<i>Brachionus angularis</i>
	
<i>Brachionus quadridentatus</i>	<i>Brachionus caudatus v.1</i>

	
<p><i>Brachionus caudatus</i> var.2</p>	<p><i>Cephalodella</i> sp.</p>
	
<p><i>Colurella</i> sp.</p>	<p><i>Euchlanis</i> sp.</p>
	
<p><i>Filinia</i> sp.</p>	<p><i>Hexarthra</i> sp.</p>
	
<p><i>Lecane cornuta</i></p>	<p><i>Lecane elegans</i></p>

	
<p><i>Lecane luna</i></p>	<p><i>Lecane pappuana</i></p>
	
<p><i>Lecane quadridentata</i></p>	<p><i>Lecane leontina</i></p>
	
<p><i>Keratella americana</i></p>	<p><i>Lepadella sp.</i></p>
	
<p><i>Macrochaetus sp.</i></p>	<p><i>Platyonus patulus</i></p>

	
<p><i>Platyas sp.</i></p>	<p><i>Polyarthra sp.</i></p>
	
<p><i>Synchaetasp.</i></p>	<p><i>Testudinella sp.</i></p>
	
<p><i>Trichocerca sp.</i></p>	<p><i>Trichotria sp.</i></p>

**Anexo V:** Listado de géneros de cladóceros, órdenes de copépodos adultos (Calanoideos, Cyclopoideos y Harpacticoideos), copepoditos y nauplios, y géneros y especies de rotíferos, registrados en los 7 sitios durante los 12 momentos de muestreo.

<b>Cladocera</b>	<b>Copepoda</b>	<b>Rotifera</b>
<i>Alona</i>	Calanoideos	<i>Anuraeopsis</i> sp.
<i>Ceriodaphnia</i>	Cyclopoideos	<i>Asplachna</i> sp.
<i>Daphnia</i>	Harpacticoideos	<i>Ascomorpha</i> sp.
<i>Diaphanosoma</i>	Copepodito	Bdelloideo neptuna rotaria
<i>Guernella</i>	Nauplio	<i>Bdelloideo</i> sp.1
<i>Ilyocryptus</i>		<i>Bdelloideo</i> sp.2
<i>Kurzia</i>		<i>Bdelloideo</i> sp.3
<i>Leydigiospsis</i>		<i>Beauchampiella</i> sp.
<i>Macrothrix</i>		<i>Brachionus angularis</i>
<i>Moina</i>		<i>Brachionus caudatus</i> var.1
<i>Moinodaphnia</i>		<i>Brachionus caudatus</i> var.2
<i>Pleuxurus</i>		<i>Brachionus quadridentatus</i> var.1
		<i>Brachionus quadridentatus</i> var.2
		<i>Brachionus</i> sp.1
		<i>Cephalodella</i> sp.
		<i>Colurella</i> sp.
		<i>Euchlanis</i> sp.
		<i>Filinia</i> sp.
		<i>Hexarthra</i> sp.
		<i>Keratella americana</i>
		<i>Keratella</i> sp.1
		<i>Keratella</i> sp.2
		<i>Keratella tropica</i>
		<i>Lecane bulla</i>
		<i>Lecane cornuta</i> (cf)
		<i>Lecane cuadridentata</i>
		<i>Lecane elegans</i>
		<i>Lecane haliclysta</i> (cf)
		<i>Lecane hamata</i>
		<i>Lecane leontina</i>
		<i>Lecane luna</i>
		<i>Lecane monostyla</i>
		<i>Lecane papuana</i>
		<i>Lecane</i> sp.1
		<i>Lecane</i> sp.2

*Lecane* sp.3  
*Lecane* sp.4  
*Lecane* sp.5  
*Lepadella* sp.  
*Macrochaetus* sp.  
*Plationus patulus*  
*Platyias* sp.  
*Polyarthra* sp.  
*Synchaeta* sp.  
*Testudinella* sp.  
*Trichocerca* sp.1  
*Trichocerca* sp.2  
*Trichocerca* sp.3  
*Trichocerca* sp.4  
*Trichocerca* sp.5  
*Trichotria* sp.

---