

Llegó el tan anunciado “derrame”: Récorde mundiales de concentraciones de herbicidas glifosato y glufosinato de amonio en peces del río Salado (Santa Fe, Argentina) - Rafael C. Lajmanovich^{1,2}, María R. Repetti³, Paola M Peltzer^{1,2}, Ana P. Cuzziol Boccioni^{1,2}, Andrés M. Attademo^{1,2}, Melina P. Michlig^{2,3}, Luisina Demonte³

¹ Laboratorio de Ecotoxicología, Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe, Argentina

² Consejo Nacional de Investigaciones Científicas Técnicas (CONICET), Buenos Aires, Argentina

³ Programa de Investigación y Análisis de Residuos y Contaminantes Químicos, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe, Argentina

El uso del herbicida glifosato creció exponencialmente desde la década de 1990 aumentando el riesgo ambiental para la vida silvestre y para los seres humanos debido a las exposiciones crónicas. En este contexto, los cultivos modificados genéticamente (en especial de soja) dependen principalmente de éste y otros herbicidas (Lajmanovich et al. 2021; 2022). Por otra parte, las cuencas fluviales más importantes de América del Sur adyacentes a áreas agrícolas, en especial el río Paraná, acumulan altas concentraciones de agroquímicos en los sedimentos y el agua (Ronco et al. 2016; Etchegoyen et al. 2017). Estos químicos provenientes de las actividades agropecuarias también se bioacumulan en organismos acuáticos como los peces (Abrantes et al. 2010; Fang et al. 2015; Ernst et al. 2018). La persistencia de residuos de plaguicidas en los ríos depende de sus propiedades fisicoquímicas, pero también de las condiciones climáticas y los niveles hidrológicos. Asimismo, se ha demostrado el aumento de las concentraciones de estos compuestos en aguas y sedimentos en el tramo inferior de los ríos y que los escurrimientos de agroquímicos desde las áreas agrícolas aumentan durante la estación seca (Kishimba et al. 2004).

El tramo inferior del río Salado (afluente del río Paraná) en la provincia de Santa Fe, atraviesa regiones con diferentes usos del suelo y recibe efluentes de desechos agrícolas, industriales y domésticos. La agricultura es la principal actividad productiva del territorio y está dominada por cultivos transgénicos de soja, maíz, trigo, girasol y sorgo. Los datos sobre la presencia de plaguicidas en sedimentos y aguas del tramo inferior del río Salado son escasos. Una investigación reciente detectó treinta biocidas en todas las muestras de agua y sedimentos del río Salado Inferior, principalmente glifosato y AMPA con concentraciones más altas en la ciudad de Santo Tomé (Peluso et al. 2022). La presencia de plaguicidas en peces en la cuenca del río Salado no está bien documentada. Sin embargo, hay hallazgos de pesticidas en peces de otras regiones agrícolas ribereñas circundantes (Fantón et al. 2021; Brodeur et al. 2017; 2021).

Prochilodus lineatus (Valenciennes 1847) (comúnmente conocido como “sábalo”) es un pez nativo Neotropical de amplia distribución compartida por Argentina, Brasil, Bolivia, Paraguay y Uruguay, y representa el recurso pesquero más importante del litoral fluvial argentino (Baigún et al. 2013). En Argentina, se encuentra en los ríos Paraná, Paraguay, Uruguay y río de la Plata, que con sus afluentes forman la Cuenca del Plata. También abarca al río Bermejo y el río Juramento en Salta, al río Pilcomayo en Formosa, y a las cuencas del río Salí en Tucumán y del río Dulce en Santiago del Estero. Realiza

largas migraciones y sustenta un importante recurso para la pesca comercial y de subsistencia. Además, resulta de extrema relevancia desde el punto de vista ecológico para mantener las poblaciones del resto de ictiofauna, ya que sus larvas sirven de alimento para otras especies (Bonetto et al., 1971; 1981). El sábalo es una especie clave porque está en la base de la pirámide trófica en los sistemas acuáticos loticos (ríos), que se alimenta de la materia orgánica particulada contenida en los sedimentos y, a su vez, es alimento de otros peces, como los juveniles de surubí, dorado y otros peces predadores se alimentan de los huevos y las larvas del sábalo.

El objetivo del estudio realizado durante el verano de 2021-2022 (Lajmanovich et al. 2023) fue evaluar la presencia de plaguicidas en muestras de sedimentos y tejidos de *P. lineatus* durante un período estival en diferentes sitios del curso bajo de la cuenca del río Salado en la provincia de Santa Fe, Argentina. El período estudiado coincidió con una bajante histórica del nivel de este río y también con una de las sequías más importante de los últimos 70 años.

Músculo y vísceras (branquias-hígado) de sábalos adultos (N = 16) se obtuvieron, entre diciembre de 2021 y febrero de 2022, en cuatro sitios del curso inferior del río Salado (en cercanías de las ciudades de San Justo, Esperanza y Santo Tomé) y un sitio del río Santa Fe cerca de su confluencia con el río Salado (Figura 1). La distancia lineal entre el primer y último punto fue de aproximadamente 100 km, considerando que el Salado es un río que forma meandros, el trayecto es mucho mayor. También se obtuvieron muestras de sedimentos de los mismos sitios. Todas las muestras se analizaron en busca de residuos de plaguicidas siguiendo el método QuEChERS para cuantificar 136 compuestos (Fantón et al. 2021). El procedimiento de derivatización se realizó previo al análisis instrumental para glifosato, AMPA y glufosinato, mientras que para otros plaguicidas se extrajeron con acetonitrilo, cuyos extractos se limpiaron mediante extracción dispersiva en fase sólida y se analizaron mediante A UPLC-MS/MS (cromatógrafo de líquidos de ultra alto rendimiento-espectrómetro de masas de triple cuadrupolo) y GC-MS/MS (cromatógrafo de gases-triple cuadrupolo). Estas metodologías fueron certificadas y recomendadas por la guía de la Comisión Europea sobre reguladores de control de calidad de laboratorio y técnicas de validación de métodos analíticos para análisis de residuos de agroquímicos (SANTE 2021).

Los resultados analíticos revelaron que todos los sitios estudiados sobre el río Salado presentaban residuos de agroquímicos en muestras de sedimento. Principalmente se detectó el herbicida glifosato y su metabolito AMPA. Las concentraciones detectadas indican una tendencia de gradiente de contaminación norte-sur. Por otra parte, el 100 % de los peces analizados presentaron residuos. Se encontraron en músculo y vísceras un total de 9 plaguicidas, principalmente herbicidas (organofosforados, cloroacetamidas y triazinas), insecticidas (piretroides y organofosforados) y un fungicida (estrobilurinas). Los músculos mostraron concentraciones muy altas (se informan las concentraciones máximas detectadas) del insecticida cipermetrina (204 µg/kg), herbicidas polares (glifosato; 187 µg/kg y su producto de degradación (ácido aminometilfosfónico) AMPA; 3116 µg/kg, y glufosinato de amonio, 677 µg/kg), y el fungicida piraclostrobina (50 µg/kg). En muestras de vísceras, se hallaron valores elevados de cipermetrina (506 µg/kg), clorpirifos (78 µg/kg), y lambdacihalotrina (73 µg/kg).

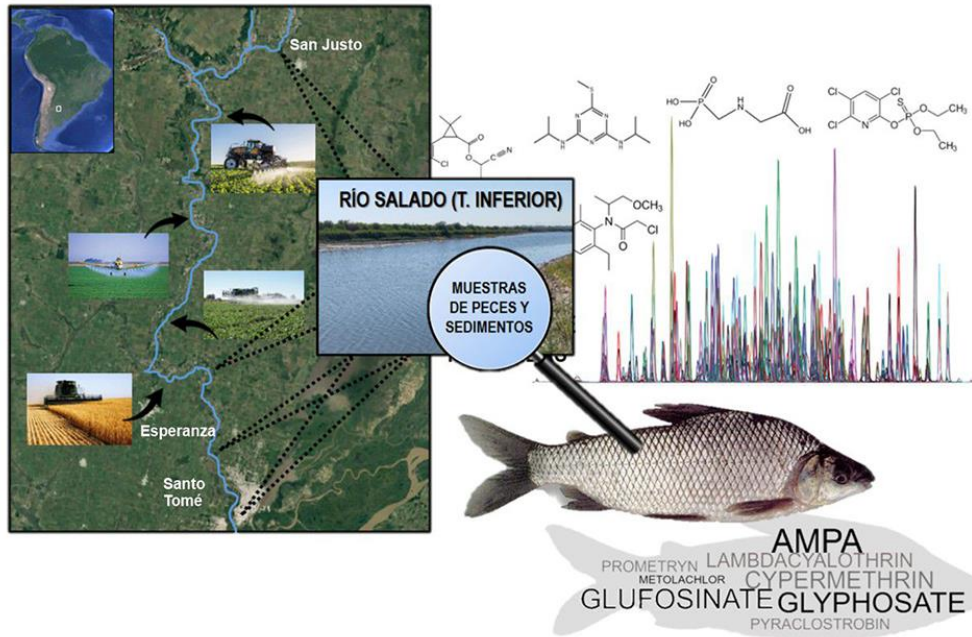


Figura 1: Mapa indicando los sitios de muestreo y esquema sobre los plaguicidas detectados en los peces del Río Salado (Santa Fe)

Según SENASA y FAO-OMS los Límites Máximos de Residuos (LMR) establecidos para tejidos de especies animales oscilan entre 10 y 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$, sin embargo los niveles de pesticidas encontrados en este estudio superaron ampliamente estos valores, así como los de Ingesta Diaria Aceptable (ADI) (Tabla 1). La presencia ubicua del glifosato y AMPA plantean un panorama que requiere la máxima atención respecto al riesgo dietario además del riesgo ambiental que queda expuesto con total evidencia. El caso de glufosinato es también muy llamativo ya en el nivel máximo encontrado, puede presentar un alto riesgo de exposición aguda, principalmente en infantes de 6 a 23 meses y niños de 2 a 5 años. Es muy preocupante que, en el caso de las zonas costeras, y de sectores económicamente de menor ingreso, el consumo de pescado puede alcanzar promedios mayores que las consideradas para el resto del país. En consecuencia, existe un riesgo elevado para el consumo de estos peces con multiresiduos de plaguicidas. De esta forma se puede prever un potencial riesgo de exposición aguda y también crónica, según los datos obtenidos, en mayor medida para glufosinato y cipermetrina, siendo también alarmante por los altos niveles observados la exposición crónica y aguda de glifosato, especialmente cuando se considera los estratos etéreos menores de la población y las mujeres embarazadas.

Tabla 1: Ingesta Diaria Aceptable (ADI, $\text{mg kg}^{-1} \text{bw día}^{-1}$), Dosis Aguda de Referencia (ARfD, $\text{mg kg}^{-1} \text{bw}$) y estado de regulación en Argentina de cada compuesto detectado (Lajmanovich et al. 2023).

COMPOUND	ADI mg kg ⁻¹ bw day ⁻¹	ARfD mg kg ⁻¹ bw	ADI and ARfD Sources	ARGENTINA Regulation
INSECTICIDES				
Cypermethrin	0.005 (EU)	0.005 (EU)	Reg. (EU) 2021/2049	Approved
Chlorpyrifos	0.001	0.005	PPDB (Lewis, 2016)	Not approved
Lambda-cyhalothrin	0.0025 (EU)	0.005 (EU)	Reg. (EU) 2016/146	Approved
HERBICIDES				
Metolachlor	0.1	SD	PPDB (Lewis, 2016)	Approved
Prometryn	0.01	SD	PPDB (Lewis, 2016)	Approved
Glyphosate	0.5 (EU)	0.5 (EU)	Reg. (EU) 2017/2324	Approved
	0.1 (JMPR)	Not Necessary	JMPR (2011; 2016)	
AMPA	0.1	SD	PPDB (Lewis, 2016)	
Glufosinate ammonium	0.021 (EU)	0.021 (EU)	Dir 07/25	Approved
FUNGICIDE				
Pyraclostrobin	0.03 (EU)	0.03 (EU)	04/30/EC	Approved

Notas: Regulaciones Argentinas definidas por SENASA 934/10 and 559/11. (SENASA (2010, 2011); JMPR: Joint FAO/Who Meeting on Pesticide Residues (EFSA, 2021).

Finalmente y de acuerdo a la literatura científica disponible, se puede afirmar que las concentraciones de herbicidas polares detectados en los músculos de los sábalo estudiados son las más altas registradas en el mundo. Por esto mismo, en la obtención de estos “nuevos récords mundiales”, los organismos reguladores y de gestión del estado, por décadas, han evitado el detrimento de las ganancias económicas que se concentran en pocas manos, desconociendo el “principio precautorio” que se origina de las innumerables advertencias de la ciencia independiente argentina. De esa forma, han favorecido a que los daños ambientales y de salud sean compartidos por toda la sociedad. En consecuencia, podemos afirmar que finalmente “llegó el derrame” (pero no económico sino de residuos de plaguicidas) proveniente del extractivismo al que Argentina viene siendo sometida desde la época colonial; y que sin duda la agricultura agroindustrial es un claro ejemplo de ello. Evidentemente con los gobiernos neoliberales y negacionistas en lo ambiental se incrementarán todos estos extractivismos en detrimento de la salud para las poblaciones y de conservación de la naturaleza.

Agradecimiento: Queremos expresar nuestro gran reconocimiento al Prof. Horacio Beldoménico por su lectura crítica, sugerencias y contribución al trabajo sobre “Cócteles de residuos de pesticidas en peces de río Salado *Prochilodus lineatus*”

Referencias Bibliográficas:

Abrantes, N., Pereira, R. & Gonçalves, F. (2010). Occurrence of Pesticides in Water, Sediments, and Fish Tissues in a Lake Surrounded by Agricultural Lands: Concerning Risks to Humans and Ecological Receptors. *Water Air Soil Pollut* 212, 77–88

Baigún C, Minotti P, Oldani N (2013) Assessment of sábalo (*Prochilodus lineatus*) fisheries in the lower Paraná River basin (Argentina) based on hydrological, biological, and fishery indicators. *Neotropical Ichthyology* 11, 199-210.

Bonetto, A. A., Pignalberi, C., Cordiviola de Yuan, E. & Oliveros, O. (1971). Información complementaria sobre migraciones de peces en la cuenca del Plata. *Physis* 30, 505–520.

Bonetto, A. A., Canon Veron, M. & Roldan, D. (1981). Nuevos aportes al conocimiento de las migraciones de peces en el Río Paraná. *Ecosur* 8, 29–40.

Brodeur JC, Sanchez M, Castro L, Rojas DE, Cristos D, Damonte MJ, Poliserpi MB, D'Andrea MF, Andriulo AE. (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*. Oct;185:36-46.

Brodeur JC, Poletta GL, Simoniello MF, Carriquiriborde P, Cristos DS, Pautasso N, Paravani E, Poliserpi MB, D'Andrea MF, Gonzalez PV, Aca VL, Curto AE. 2021 The problem with implementing fish farms in agricultural regions: A trial in a pampean pond highlights potential risks to both human and fish health. *Chemosphere*. Jan;262:128408.

Etchegoyen MA, Ronco AE, Almada P, Abelando M, Marino DJ. (2017) Occurrence and fate of pesticides in the Argentine stretch of the Paraguay-Paraná basin. *Environ Monit Assess*. 189(2):63

EFSA, 2021. European Food Safety Authority. Scientific support for preparing an EU position for the 52nd Session of the Codex Committee on Pesticide Residues (CCPR). *EFSA Journal* 19(8), 6766, 342 pp.

Ernst F, Alonso B, Colazzo M, Pareja L, Cesio V, Pereira A, Márquez A, Errico E, Segura AM, Heinzen H, Pérez-Parada A. (2018) Occurrence of pesticide residues in fish from south American rainfed agroecosystems. *Sci Total Environ*. Aug 1;631-632:169-179.

Fang Y, Nie Z, Yang Y, Die Q, Liu F, He J, Huang Q. 2015 Human health risk assessment of pesticide residues in market-sold vegetables and fish in a northern metropolis of China. *Environ Sci Pollut Res Int*. Apr;22(8):6135-43.

Fantón N, Cazenave J, Michlig MP, Repetti MR, Rossi A. 2021 Biomarkers of exposure and effect in the armoured catfish *Hoplosternum littorale* during a rice production cycle. *Environ Pollut*. Oct 15;287:117356.

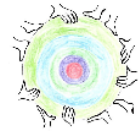
Kishimba M.A., Henry L., Mwevura H., Mmochi A.J., Mihale M., Hellar H. (2004) The status of pesticide pollution in Tanzania. *Talanta*.;64:48–53.

Lajmanovich, R. C., Peltzer, P.M., Cuzziol Boccioni, A.P., Attademo, A.M. (2021). El ecocidio de los anfibios y sus territorios. Pp: 104-109. En: Con la soja al cuello 2021 Informe sobre Agronegocios en Paraguay. M. Palau (Ed.). BASE-IS, Asunción, Paraguay. ISBN: 978-99925-223-4-9

Lajmanovich, R. C., Peltzer, P.M., Attademo, A.M. (2022). Veintidós años de extractivismo basado en cultivos genéticamente modificados: los anfibios como indicadores ambientales de contaminación. Pp 93-115. Folguera G. Ed. Modelo agroindustrial argentino: miradas plurales de un pensar colectivo. EUDEBA. ISBN: 978-950-23-3231-4

Lajmanovich RC, Repetti MR, Cuzziol Boccioni AP, Michlig MP, Demonte L, Attademo AM, Peltzer PM. (2023). Pesticide residue cocktails in Salt River fish *Prochilodus lineatus* (South America): First record of high concentrations of polar herbicides. *Total science environment*. Apr 20;870:162019.

Peluso, J., Aronzon, C.M., Martínez, Chehda A., Cuzziol Boccioni, A.P., Peltzer, P.M., De Geronimo, E., Aparicio, V., Gonzalez, F., Valenzuela, L., Lajmanovich, R.C., (2022). Environmental quality and ecotoxicity of sediments from the lower Salado River basin (Santa Fe, Argentina) on amphibian larvae. *Aquat. Toxicol*. 253, 106342.



Ronco AE, Marino DJ, Abelando M, Almada P, Apartin CD. Water quality of the main tributaries of the Paraná Basin: glyphosate and AMPA in surface water and bottom sediments. *Environ Monit Assess.* 2016 Aug;188(8):458.

SANTE, (2021). Analytical Quality Control and Method Validation Procedures for Pesticide Residues Analysis in Food and Feed. Document N° SANTE/2021/11312.

SENASA, (2010). National Food Safety and Quality Service. Resolution N° 934, maximum residues limits for agricultural products. 2010. <http://www.senasa.gob.ar/resolucion-9342010-productos-agropecuarios> (Accessed Set 2022).