

## Determinación de plaguicidas en pescados y su relación con la calidad del agua del Embalse de Salto Grande

Martín S. Munitz, María Belén Medina, Fabricio Raviol, Celia Williman, Gladys Subovich, Martín Novoa, Julieta Maldonado, Lucas Page

Autores: Facultad de Ciencias de la Alimentación. Universidad Nacional de Entre Ríos. Mons. Tavella 1450. Concordia, Entre Ríos, Argentina.

Contacto: [martin.munitz@uner.edu.ar](mailto:martin.munitz@uner.edu.ar)

ARK: <http://id.caicyt.gov.ar/ark:/s22504559/4rxla5xr3>

### Resumen

Los pesticidas pueden contaminar los ríos y acumularse en los peces, pudiendo representar un riesgo para la salud de los consumidores. Por lo tanto, se validó una metodología para determinar plaguicidas organoclorados en agua debido a su mayor persistencia, y organoclorados, organofosforados, triazoles y estrobilurinas en muestras de pescado. La validación fue satisfactoria, cumpliendo las recomendaciones de la guía SANTE, con RSD% inferior al 20 %. La recuperación osciló en el rango de 70 a 120 % en todos los casos. Se analizaron un total de 28 plaguicidas, de los cuales 7 superaron el límite máximo de residuos de 10 µg/kg en algunas muestras de pescado. El plaguicida con mayor presencia fue β HCH, encontrado en 30 muestras de las 64 analizadas. Se estimó el valor HQ para hombres, mujeres y niños. Este valor fue superior a 1 para el heptacloro epóxido en mujeres y niños, y para endrin en niños. Se necesitan controles más rigurosos para reducir la contaminación del pescado y evitar riesgos para la salud. El estudio de la calidad del agua se complementó con la evaluación de índices ecológicos y análisis de diatomeas.

**Palabras clave:** plaguicidas; algas; embalse de Salto Grande; peces

## Objetivos propuestos y cumplidos

Los objetivos propuestos y cumplidos del plan de trabajo fueron:

### Objetivo general:

Determinar la contaminación por plaguicidas en músculo de pescado de la región del Embalse de Salto Grande y su relación con los parámetros biológicos y ambientales de su hábitat.

### Objetivos específicos:

- Identificar las diferentes zonas de influencia sobre las márgenes del embalse, tipos de cultivos y plaguicidas aplicados durante las temporadas agrícolas.
- Seleccionar las especies predominantes en el Embalse de Salto Grande en función de sus características ecofisiológicas. Determinar la presencia de plaguicidas en agua y músculo de pescado.
- Verificar la validación de las metodologías analíticas para la identificación y cuantificación de los residuos de plaguicidas en agua y en músculo de pescado, en el marco de un Sistema de Gestión de la Calidad.
- Evaluar las variables físico-químicas y biológicas que se consideren relevantes para determinar la calidad de agua del recurso hídrico en estudio.
- Aportar información actualizada sobre el impacto del uso de la cuenca sobre la biota.

## Marco teórico (síntesis)

Los lagos, embalses y corrientes son las fuentes más valiosas de agua potable para la población mundial. Sin embargo, estas reservas de aguas dulces superficiales son vulnerables a la contaminación y al deterioro. El ingreso de contaminantes orgánicos de diferentes fuentes altera la calidad del agua. El uso de agroquímicos para el control plagas tales como hongos, insectos, hierbas, etc., es una práctica muy difundida. Estos compuestos presentan un efecto protector de los cultivos, pero aplicaciones excesivas pueden llegar a contaminar no sólo el suelo y el agua, sino también a los peces y otros animales (Al-Makkawy y Madbouly, 1999; Erkmen y Kolankaya, 2006).

Los problemas de calidad de agua en los lagos y embalses de Argentina se han incrementado por las actividades agrícolas, deforestación, explotación forestal, cría de animales, actividades mineras, escurrimiento urbano y, en particular, a las descargas de aguas residuales no tratadas. Dichas actividades traen aparejado que muchos lagos y embalses experimenten una creciente contaminación de la biota acuática (Sivonen y Jones, 1999).

Desde un enfoque global, podemos observar que los lagos y embalses tienen ciertas características especiales como, por ejemplo, el mayor tiempo de permanencia del agua y, por ende, menor renovación de la misma, que los hacen más susceptibles a la contaminación y deterioro que los ríos.

Los plaguicidas usados en la agricultura son sustancias tóxicas destinadas a controlar a aquellos organismos que puedan afectar a los cultivos. Ellos incluyen, fundamentalmente, herbicidas, insecticidas y fungicidas.

Cuando un pesticida es aplicado a un cultivo, solamente alcanza el organismo "blanco" aproximadamente el 1 %, mientras que el 25 % es retenido en el follaje, el 30

% llega al suelo y el 44 % restante es exportado a la atmósfera y a los sistemas acuáticos por escorrentía y lixiviación (Brady, 1996), con el consiguiente impacto en el medio ambiente y la población. Con relación a la contaminación ambiental, el deterioro de la calidad del agua es uno de los mayores problemas asociados al uso de pesticidas. Éste puede ser debido a alguna de las siguientes causas: deriva de pulverizaciones, lixiviación y percolación hacia napas freáticas, lavado de equipos y elementos de aplicación en fuentes de agua, eliminación de desechos de pesticidas y envases, rotura de envases y accidentes con vuelco de productos hacia fuentes de agua (Boroukhovitch, 1992; Le-Doux, 2011; Székács et al., 2015; Olisah et al., 2019; Li, 2022; Prajapati et al., 2022; Slaby et al., 2022). La contaminación no intencional de estas matrices ambientales podría ser causada por escorrentía, filtración y/o deriva de aplicaciones de pesticidas (Yang et al., 2020). Además, está demostrado que estos contaminantes pueden producir diversos efectos patológicos agudos y crónicos en animales y personas (Cid et al., 2007; Louthuraj et al., 2022).

El pescado es un alimento rico en nutrientes; por lo tanto, juega un papel importante en la alimentación de los seres humanos (Reksten et al., 2020; Egun y Oboh, 2022). Algunos de ellos son el ácido fólico, la vitamina B12 y los ácidos grasos poliinsaturados (Shao et al., 2023). Los peces pueden absorber estas sustancias tóxicas a través de sus branquias y/o alimento, y acumularlas en sus músculos o tejidos grasos. Por ello, ocasionalmente podrían ser transferidos a humanos a través de su consumo (Ondarza et al., 2014; Olisah et al., 2019; Medina et al., 2020; Ghayyur et al., 2021). El pescado se considera un bioindicador para el seguimiento de plaguicidas organoclorados persistentes, ya que puede acumular estas sustancias químicas por contacto con agua, sedimentos o por ingestión (Rossi et al., 2020; Rahman et al., 2021; Ayele et al., 2022; Yu y Zeng, 2022). Los pesticidas organoclorados pueden causar anomalías en el sistema reproductivo y el desarrollo neuroconductual, por lo que son perjudiciales para la salud (Olisah et al., 2019; Tran et al., 2019; Buah-Kwofie y Humphries, 2021). Aunque los plaguicidas organoclorados son más persistentes que los organofosforados, la toxicidad de estos últimos es mayor (Olisah et al., 2023). Por lo tanto, los plaguicidas se consideran contaminantes prioritarios para el medio ambiente (Sinha et al., 2012; Pérez et al., 2021; Rasool et al., 2022).

La presencia de plaguicidas en diferentes ríos o lagos argentinos ha sido ampliamente estudiada. Por ejemplo, el río Suquía, la cuenca del Paraná, el río Reconquista y el río Uruguay (Lenardon et al., 1984; Rovedatti et al., 2001; de Gerónimo et al., 2014; Williman et al., 2017; Mac Loughlin et al., 2022). William et al. (2017) encontraron diferentes plaguicidas en el río Uruguay que provenían de actividades agrícolas, pero no se han encontrado investigaciones sobre presencia de plaguicidas en peces de esa zona. Ríos et al. (2019) analizaron algunos compuestos organoclorados como clordano (CHL), diclorodifeniltricloroetano (DDT), hexaclorobenceno (HCB), hexaclorociclohexanos (HCH) y bifenilos policlorados (PCB) en tejidos musculares y hepáticos de peces de la región de los Andes de Argentina (zona oeste del país), pero no se dispone de datos sobre otros plaguicidas organoclorados como el transclordano, a HCH, b HCH, d HCH, heptacloro epóxido A, heptacloro epóxido B, endosulfán, endrín, aldrín y diendrín, y otra familia de plaguicidas en peces de ríos argentinos. Brodeur et al. (2017) y Guerreño et al. (2016) determinaron los efectos bioquímicos de los plaguicidas en los tejidos branquiales, cerebrales y musculares de *Odontesthes hatcheri* ("pejerrey patagónico")

y *Jenynsia multidentata* (“madrecita”). Sin embargo, no se han encontrado estudios en especies como *Salminus brasiliensis* (“dorado”) y *Prochilodus lineatus* (“sábalo”), que son especies comunes en el río Uruguay, al este de Argentina (Serra et al., 2019).

El estudio del fitoplancton puede ser una medida directa de los cambios en la calidad del agua y sus efectos sobre el ecosistema del río. Muchos estudios muestran que los cambios en la composición reflejan no sólo variaciones en la calidad del agua, sino también cambios en variables físicas e interacciones bióticas (Martinez de Fabricius et al., 2014). La dinámica de la sucesión estacional de las algas guarda relación con factores de hábitat como temperatura, nutrientes, pH, velocidad de corriente, conductividad (Martinez de Fabricius et al., 2014).

## Metodología (síntesis)

Se detallan a continuación los materiales y equipamiento considerados más relevantes en el desarrollo de las técnicas analíticas:

### Materiales

- Estándares certificados de: aldrin,  $\alpha$  HCH,  $\beta$  HCH, DDT,  $\delta$  HCH, dieldrin, endosulfan, endrin, heptacloro epoxido A, heptacloro epoxido B, trans - clordano clorpirifos, cyproconazole, diazinon, dimetoato, epoxiconazole, etión, fenitrotión, kresoxim-metil, malatión, metil-paration, penconazole, metil-pirimifós, propiconazole I, propiconazole II, tebuconazole y triadimefón (Sigma-Aldrich).
- Agua grado 1 (agua calidad cromatográfica ultra pura).
- Hidróxido de sodio y ácido acético, calidad p.a. (Biopack).
- Metanol calidad cromatográfica (Sintorgan) para preparar las soluciones estándar stock de 1000 mg/l de los diferentes plaguicidas.
- Hexano calidad cromatográfica (Merck).
- Acetonitrilo calidad cromatográfica (Merck).
- Filtros de nylon de 0,45 y 0,2  $\mu$ m.
- Fibras de SPME: PDMS de 100  $\mu$ m (polidimetilsiloxano, apolar) y CWX-DVB de 65  $\mu$ m (carbowax-divinilbenceno, polar). Ambas suministradas por Supelco.
- Cloruro de sodio y sulfato de sodio anhidro (Biopack).
- Hidrogencitrato de sodio sesquihidratado, citrato de sodio dihidratado (Sigma Aldrich).
- C18 y PSA (Agilent Technologies).

### Equipamiento

- Cromatógrafo gaseoso Hewlett Packard Modelo 6890 Serie II, con sistema de inyección capilar “split/splitless”, equipado con Inyector automático Hewlett Packard Modelo 6890 y Chem station o estación de trabajo HP. Versión A.03.34 con Detector de microcaptura de electrones ( $\mu$ ECD) y nitrógeno fósforo (NPD). Columna Agilent HP - 5MS 0,25 mm x 30 m x 0,25  $\mu$ m de diámetro interno (i.d.).
- Cromatógrafo gaseoso Hewlett Packard GC 6890, equipado con dos sistemas de inyectores: Inyector de Vaporización con Temperatura Programada (PTV) y puerto de inyección modo “split/splitless”. Muestreador automático HP 7683, columna capilar HP5 MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 $\mu$ m). Detector Selectivo de

Masa (MSD) HP 5973. ChemStation o estación de trabajo HP. Biblioteca NIST y RTLpest.

- Equipo E. Pure – Barnstead, utilizado para la obtención de agua grado 1.
- Balanza analítica Ohaus, “Freezer” Electrolux, Centrífugas Gelec 130-D y Gelec G-142-D de 13.000 y 5.000 rpm.
- Concentrador a vacío RapidVap<sup>®</sup>, Labconco.

### Plan de muestreo para peces

Las muestras fueron tomadas por el personal de la Comisión Técnica Mixta de Salto Grande (según convenio preexistente). Cada campaña de muestreo de peces consistió en recolectar tres muestras de peces de dos sitios diferentes: Sitio 1 (cuenca – 2 km de la represa) y Sitio 2 (Represa). En total se tomaron 24 muestras de peces provenientes del río Uruguay, pertenecientes a las especies *Salminus brasiliensis* (“dorado”) y *Prochilodus lineatus* (“sábalo”).

Durante 2022 se adquirieron un total de 40 muestras de pescado en diferentes pesquerías de la zona de Concordia, Entre Ríos. Las muestras de pescado se recolectaron al azar. Las especies fueron *Salminus brasiliensis* (“dorado”), *Leporinus obtusidens* (“boga”) y *Prochilodus lineatus* (“sábalo”). El peso de cada muestra osciló entre 0,5 y 1 kg. Por lo tanto, el número total de muestras analizadas fue de 64.

Las muestras fueron identificadas, rotuladas y transportadas en cadena de frío al laboratorio y conservadas en freezer hasta su procesamiento para su análisis.

### Plan de muestreo para agua del río Uruguay

El muestreo de agua se llevó a cabo a 10 m de la costa, embarcados con personal del Laboratorio de Investigación de Residuos en Alimentos. Los sitios seleccionados se observan en las Figuras 1 y 2:

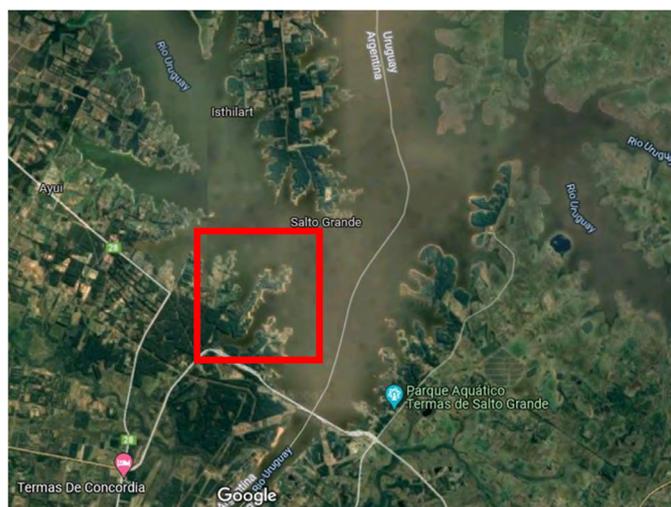
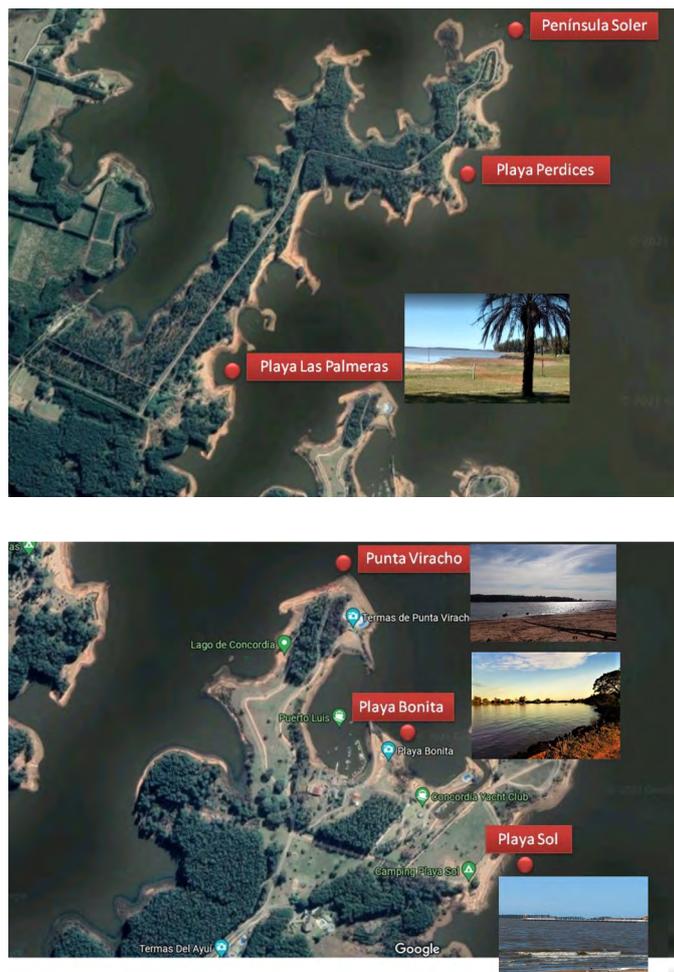


Figura 1. Área de muestreo: Lago Salto Grande



**Figura 2.** Sitios de muestreo seleccionados en el Lago Salto Grande: 1. Playa Bonita (PB) ; 2. Playa Sol (PSol); 3. Punta Viracho (PV); 4. Playa las Palmeras; 5. Playa Perdices y 6. Península Soler (PSoler)

Se llevaron a cabo cuatro muestreos. En los resultados se tendrán en cuenta las siguientes siglas para referirse a los distintos bimestres analizados y a los sitios de muestreo sobre el Lago Salto Grande:

- M-1: Primer muestreo, mayo de 2021.
- M-2: Segundo muestreo, julio de 2021.
- M-3: Tercer muestreo, octubre de 2021.
- M-4: Cuarto muestreo, febrero de 2022.

El nombre de los sitios se abrevia según:

- PB: Playa Bonita
- PSol: Playa Sol
- PV: Punta Viracho
  
- PLP: Playa Las Palmeras
- PP: Playa Perdices
- PSoler: Península Soler

Se tomaron 4 muestras por cada sitio:

- 1 litro en botella transparente, para análisis ficológico.
- 500 ml para plaguicidas en frascos de vidrio color ámbar.
- 2 litros para análisis físicoquímico en envase de plástico, que luego se trasvasa a frascos de vidrio color caramelo.
- Una muestra de agua en envases estériles de 1,5 litros para análisis de  $\text{DBO}_5$ .

En todos los muestreos se midieron *in situ*: temperatura del agua y oxígeno disuelto mediante sensores portátiles, y turbidez mediante disco de Secchi.

Todas las muestras se conservaron refrigeradas a 4 °C durante el traslado al laboratorio. Las mismas se identificaron y rotularon para su posterior procesamiento. Las muestras biológicas se preservaron con formaldehído 4 %.

### **Preparación de las muestras**

Las muestras de pescado fueron procesadas en una procesadora de alimentos hasta su homogeneización. Luego se colocaron en un envase cerrado y rotulado, y se conservaron en heladera y/o freezer, dependiendo del tiempo que transcurriría hasta su análisis.

Las muestras de agua se almacenaron en refrigeración y se analizaron dentro de la semana en la que se recibieron.

### **Preparación de soluciones de estándares**

- Soluciones de referencia de 1000 mg/l: se preparó para cada plaguicida a evaluar las soluciones de referencia de 1000 mg/l en metanol, para lo cual se procedió a colocar un embudo en un matraz aforado y trasvasar cuantitativamente la totalidad del material de referencia. Luego se lavó sucesivamente el envase del material de referencia con metanol hasta lograr extraer la mayor cantidad del material, y se volcaron en el embudo las alícuotas utilizadas. Posteriormente, se enjuagó el embudo varias veces con metanol y llevó a volumen final. Las soluciones de referencia de 1000 mg/l se fraccionaron en frascos color caramelo con tapa a rosca y/o crimpados, adecuadamente rotulados, y se almacenaron en freezer.
- Soluciones de referencia individuales de trabajo: a partir de la solución de referencia de 1000 mg/l, se prepararon soluciones de referencia de trabajo de 100, 50 y 10 mg/l en metanol.

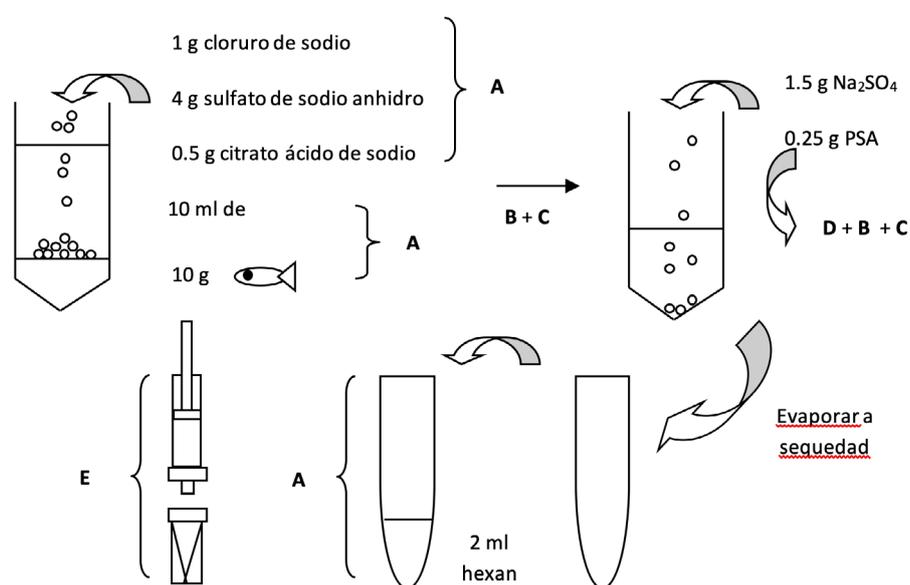
### **Técnicas extractivas**

Para el análisis de las muestras de músculo de pescado se utilizó una modificación de la técnica extractiva QuEChERS [Quick (rápido), Easy (fácil), Cheap (económico), Effective (eficaz), Rugged (sólido) y Safe (seguro)]. La misma es un proceso de dos etapas: extracción y *clean-up*. Para la etapa de extracción se utilizaron  $\text{MgSO}_4$  para reducir el contenido de agua en la muestra y NaCl para modificar la fuerza iónica. La etapa de *clean-up* (d-EFS, extracción en fase sólida por dispersión) llevó PSA (amina primaria/secundaria) para la eliminación de ácidos orgánicos y pigmentos polares, entre otros productos. Además de PSA, se utilizó C18 para la eliminación de la mayor parte de los lípidos y esteroides. El método QuEChERS ofrece las ventajas de altas recuperaciones,

resultados precisos, rapidez de tratamiento, poco uso de solvente y material de vidrio; además, requiere poco espacio de laboratorio, pocos reactivos y el proceso es robusto y fiable.

En el método QuEChERS el solvente utilizado para la extracción fue el acetonitrilo, a razón de 1 ml de acetonitrilo por 1 g de muestra. Tras la centrifugación se recoge la capa de acetonitrilo, que contiene los pesticidas.

Si bien esta metodología fue desarrollada para la identificación simultánea de varios pesticidas en frutas y vegetales, ya que busca una solución de compromiso en el uso de reactivos para abarcar un amplio espectro de compuestos con propiedades fisicoquímicas diferentes, se propone su utilización debido a su versatilidad, sencillez y posibilidad de adaptación a nuevos compuestos y matrices. En la Figura 3 se puede observar en detalle el método utilizado:



**Figura 3.** Esquema del método QuEChERS. A: vortex 1 minuto; B: centrifugación a 4000 rpm por 5 min.; C: extracción del sobrenadante; D: Agitación manual 1 min.; E: filtración por 0,22 µm directamente a un vial con inserto

En el caso de las muestras de agua, se utilizó la microextracción en fase sólida (SPME). Las variables extractivas analizadas para la puesta a punto de la metodología incluyeron, en primer lugar, el modo de extracción por inmersión directa (ID) o por espacio de cabeza (HS), seleccionando el modo de ID debido a las propiedades fisicoquímicas de los pesticidas y experiencias anteriores.

Las muestras de agua se ajustaron a pH 7 para lograr la mayor extracción de los analitos. Se utilizó un polímero de recubrimiento de la fibra de SPME apolar. Este fue el polidimetilxilosano (PDMS) de 100 µm. La velocidad de agitación para la extracción se estableció en 200 rpm. La cantidad de analito extraído se incrementa exponencialmente con el tiempo de extracción de la fibra en la solución conteniendo los analitos en estudio, hasta aproximadamente 2 h. Este tiempo es muy prolongado, lo que lo hace inviable para un laboratorio de análisis. Por este motivo, se tomó como solución de compromiso un tiempo de exposición del polímero igual a 10 minutos.

La temperatura de desorción en el puerto de inyección fue de 250 °C; el tiempo de desorción necesario para lograr que no quede analito remanente en la fibra fue de 6 minutos, y se ajustaron las rampas de temperatura del horno para una correcta separación de los analitos de interés.

### **Determinaciones cromatográficas**

Las determinaciones cromatográficas de los pesticidas se llevaron a cabo utilizando un cromatógrafo gaseoso Agilent Technologies 6890N equipado con un detector de microcaptura de electrones ( $\mu$ ECD) para los compuestos clorados, y nitrógeno fósforo (NPD) para compuestos fosforados, estrobilurinas y triazoles. El puerto de inyección del equipo se mantuvo a 250 °C. La separación se efectuó con una columna capilar HP-5MS (30 m x 0,25 mm d.i. x 0,25  $\mu$ m espesor). Se utilizó helio como gas *carrier*. El flujo se mantuvo constante en 1 ml/min. La temperatura del horno, para las determinaciones por inyección directa de pesticidas en músculo de pescado, se estableció de la siguiente manera: 80 °C (0,2 min), y luego se incrementó a 40 °C/min hasta 195 °C, seguido por una rampa de 12 °C/min hasta 280 °C. La rampa final se fijó en 5 °C/min hasta 290 °C (se mantiene 8 minutos). La temperatura del detector fue de 290 °C.

Para la confirmación de los resultados se utilizó un cromatógrafo gaseoso Agilent 6890 N acoplado a un espectrómetro de masas Agilent 5973 (GC/MS). Las condiciones del horno fueron las mismas que se utilizaron en el GC-NPD. La ionización se produce por Impacto Electrónico (EI) a 70 eV. Las temperaturas de la fuente de iones y del cuadrupolo fueron fijadas en 230 y 150 °C, respectivamente. La confirmación de los pesticidas se llevó a cabo según las recomendaciones de la Guía Europea SANTE (EC, 2021).

### **Validación de las metodologías analíticas**

Una vez desarrolladas las metodologías extractivas y establecidas las condiciones cromatográficas, se procedió a validar los métodos analíticos. Se determinó la precisión, exactitud, límite de detección (LOD) y límite de cuantificación (LOQ) del método.

Debido a la existencia del efecto matriz, se construyeron curvas de linealidad a partir de muestras fortificadas. La curva de calibración se construyó con los siguientes valores de concentración: 0,01, 0,05, 0,1, 0,5 y 1 mg/kg para los plaguicidas organofosforados, triazoles y estrobilurinas; y 1, 5, 10, 50 y 100  $\mu$ g/kg para los compuestos organoclorados. La precisión se determinó mediante la desviación estándar relativa porcentual (RSD%) a dos niveles de concentración (1  $\mu$ g/kg y 10  $\mu$ g/kg para compuestos clorados, y 0,01 mg/kg y 1 mg/kg para el resto; n=9). La determinación de la exactitud se realizó a través de un análisis de recuperación. Se adicionaron triplicados de las muestras a tres niveles de concentración (1  $\mu$ g/kg, 50  $\mu$ g/kg y 100  $\mu$ g/kg para compuestos clorados, y 0,01 mg/kg, 0,1 mg/kg y 1 mg/kg para el resto). La confirmación de los resultados se realizó mediante GC-MS, utilizando un ion objetivo y dos iones cualificadores.

Se utilizó una relación señal/ruido de 3 y 10 para la estimación del límite de detección (LOD) y el límite de cuantificación (LOQ), respectivamente (n = 5).

### **Exposición dietética y evaluación de riesgos para la salud**

La ingesta diaria estimada (EDI) de cada plaguicida se calculó de acuerdo con lo establecido por FAO/OMS (1997). Este valor se expresa en mg de plaguicida por kg de peso corporal y tiene en cuenta la concentración máxima de residuos detectada para cada compuesto (mg de plaguicida por kg de pescado), el consumo diario de pesca-

do (kg de pescado) y el peso corporal medio de consumidores de Argentina (kg). Los valores de ingesta diaria admisible (IDA) se tomaron de FAO/OMS (2017a). Se calculó el cociente de riesgo (HQ) para estimar el riesgo para la salud a largo plazo (USEPA, 2000). La relación entre EDI y ADI se realizó para la determinación de HQ.

### **Análisis de diatomeas**

Para el estudio de las diatomeas del fitoplancton, se homogeneizó cada muestra; se centrifugaron, descartándose el sobrenadante y se tomaron 5 ml del material sedimentado para la observación, determinación taxonómica y conteo de valvas.

Luego se procedió a la eliminación de la materia orgánica, según la técnica que se detalla a continuación:

#### **A. Tratamiento previo de la muestra**

1. Se coloca una alícuota del material en un vaso de precipitados y se adiciona la misma cantidad de ácido sulfúrico. Posteriormente, se adiciona una solución saturada de permanganato de potasio recién preparada hasta que la muestra toma color púrpura.
2. Se agita y se deja en oscuridad durante 24 horas.
3. Se añade una solución saturada de ácido oxálico recién preparada hasta que se logra la decoloración de la muestra.
4. Se centrifuga y descarta el sobrenadante.
5. Se diluye con agua destilada. Luego se agita y centrifuga nuevamente. Este proceso se realiza hasta alcanzar el pH del agua destilada
6. Para cerciorarse de la eficiencia de la digestión de la materia orgánica (MO), se observa al microscopio una gota del material tratado. Cuando se evidencia la presencia de remanentes de MO, se recomienza a partir del agregado de ácido oxálico.

#### **B. Montaje de preparados permanentes**

1. Se colocan tres cubreobjetos por cada muestra sobre una plancha de secado y se les agrega a cada uno de 1 a 4 gotas de la suspensión de diatomeas.
2. Cuando la muestra es muy densa, se coloca una gota y diluye con agua destilada.
3. Una vez que la muestra se evapora, se procede a añadir sobre el portaobjetos de 2 a 4 gotas de resina (Naphrax®: 1,7 IR).
4. Se asienta la superficie del portaobjetos con la resina sobre el cubreobjetos ya seco, se invierte el portaobjetos y se lo coloca nuevamente en la plancha de secado.
5. Una vez que la resina se licúa y se extiende sobre la muestra debido al calor de la plancha, se remueven las burbujas de aire y el excedente de resina que suele quedar en los bordes.

En la identificación taxonómica se utilizaron las floras standard y bibliografía específica para las diatomeas. A continuación se mencionan las principales: Patrick y Reimer (1966; 1975); Prescott (1982); Metzeltin y Lange-Bertalot (1998; 2007); Metzeltin et al. (2005). La distribución geográfica en nuestro país de los taxones identificados se tomará de los catálogos de Lucchini y Verona (1972), Tell (1985) y la caracterización ecológica de De Wolf (1982) y Van Dam et al., (1994).

## Microscopía

Se tomaron microfotografías de algunas de las especies más frecuentes en el período estudiado. Las fotografías fueron tomadas por Microscopía Óptica, con Contraste de Fases e Interferencial en la Universidad Nacional de Entre Ríos, Facultad de Ciencias de la Alimentación, Laboratorio de Investigación en Residuos en Alimentos (LIRA). También se tomaron fotografías por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) en el Instituto de Bionanotecnología del NOA (INBIONATEC- CONICET) de la Universidad Nacional del Santiago del Estero (UNSE).

## Síntesis de resultados

### Validación de la metodología analítica

Las legislaciones nacionales e internacionales comúnmente toman límites máximos de residuos (LMR) para plaguicidas del Codex Alimentarius. Cuando un plaguicida no está regulado, se adopta el valor de 10 µg/kg (SENASA, 2010; FAO/OMS, 2017b). Los parámetros de validación para plaguicidas organoclorados se presentan en la Tabla 1. Los RSD% fueron inferiores al 10 % en todos los casos, por lo que la precisión fue satisfactoria para todos los analitos organoclorados. En cuanto a la precisión, el método permite recuperaciones en el rango de 73,0-118,5 %, similares a las exigidas por la guía europea SANTE (EC, 2021). El método presenta una adecuada linealidad con valores de R<sup>2</sup> superiores a 0,9834 en todos los casos.

Los resultados de la validación de plaguicidas organofosforados, triazoles y estrobilurinas se presentan en la Tabla 2. En esta tabla se puede observar que el RSD% no supera el 10,8 % y, considerando la recuperación del método, todos los valores se encuentran dentro del rango de 80,5-116,3 %. En cuanto al R<sup>2</sup>, el valor más bajo fue 0,9714, para dimetoato. De los datos obtenidos se puede concluir que ambas metodologías son precisas y exactas, con adecuada resolución. Wang et al. (2017) determinaron la presencia de 13 plaguicidas organoclorados en muestras de pescado mediante un GC con µECD, extrayendo la muestra con acetonitrilo y una posterior concentración por microextracción líquido-líquido dispersiva basada en la solidificación de gotas orgánicas flotantes (DLLME-SFO). Souza Caldas et al. (2013) optimizaron un método para determinar dimetoato, atrazina, clomazona, fenitrotión, malatión, fipronil y tebuconazole en hígado de pescado y páncreas de cangrejo, utilizando cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas. Chen et al. (2009) determinaron por cromatografía de gases y espectrometría de masas tiobencarb, deltametrina y 19 plaguicidas organoclorados en peces, pero no utilizaron QuEChERS como técnica extractiva. Shin et al. (2021) utilizaron QuEChERS para determinar 66 pesticidas, incluidos insecticidas, fungicidas y herbicidas, pero utilizaron cromatografía líquida junto con espectrometría de masas en tándem.

Se puede concluir que la metodología adoptada es precisa y exacta, con adecuada resolución.

**Tabla 1.** Parámetros de validación de pesticidas organoclorados analizados por  $\mu$ ECD

Pesticidas	R <sup>2</sup>	Precisión (RSD %)		Recuperación (%) (RSD %)			LOD	LOQ	Confirmación MS	
		1 $\mu$ g/kg	10 $\mu$ g/kg	1 $\mu$ g/kg	50 $\mu$ g/kg	100 $\mu$ g/kg	$\mu$ g/kg	$\mu$ g/kg	Ion Cuantificador	iones Cualificadores
Aldrin	0,9977	6,2	6,3	107,8% (3,8%)	79,4% (3,6%)	117,7% (0,3%)	0,3	1,0	364	66 - 263
$\alpha$ HCH	0,9955	3,9	9,3	77,3% (3,0%)	85,1% (2,6%)	91,6% (9,3%)	0,1	0,3	288	183 - 219
$\beta$ HCH	0,9990	9,3	2,1	108,2% (9,7%)	89,2% (1,4%)	112,9% (2,7%)	0,1	0,3	288	109 - 183
DDT	0,9974	5,6	6,7	91,9% (7,6%)	96,7% (2,7%)	111,5% (1,0%)	0,1	0,3	354	165 - 235
$\delta$ HCH	0,9834	6,1	6,6	84,1% (4,1%)	83,5% (7,8%)	90,4% (7,8%)	0,1	0,3	288	109 - 219
Dieldrin	0,9928	5,4	7,5	118,5% (4,8%)	115,1% (3,0%)	112,1% (6,7%)	0,3	1,0	380	79 - 277
Endosulfan	0,9968	7,3	5,6	85,2% (3,3%)	100,4% (2,1%)	115,5% (9,3%)	0,2	0,7	406	195 - 241
Endrin	0,9948	5,7	6,4	106,4% (2,8%)	112,7% (2,6%)	111,3% (1,7%)	0,1	0,3	380	81 - 281
Heptacloro epoxide A	0,9952	5,7	6,7	117,2% (3,5%)	116,0% (3,3%)	106,8% (1,0%)	0,2	0,7	388	81 - 353
Heptacloro epoxide B	0,9951	3,9	4,4	73,0% (1,5%)	106,3% (3,5%)	114,1% (2,1%)	0,3	1,0	388	81 - 353
Trans-clor-dano	0,9969	7,0	6,5	109,9% (6,3%)	100,5% (3,5%)	106,6% (2,3%)	0,3	1,0	406	373 - 237

**Tabla 2.** Parámetros de validación de pesticidas analizados por NPD

Pesticidas	R <sup>2</sup>	Precisión (RSD %)		Recuperación (%) (RSD %)			LOD	LOQ	Confirmación MS	
		0,01 mg/kg	1 mg/kg	0,01 mg/kg	0,1 mg/kg	1 mg/kg	$\mu$ g/kg	$\mu$ g/kg	Ion Cuantificador	iones Cualificadores
Clorpirifos	0,9988	9,8	9,0	102,9 $\pm$ 5,9	82,5 $\pm$ 4,4	85,5 $\pm$ 6,5	0,8	2,7	314	197 - 286
Cyproconazole	0,9968	5,1	8,9	84,6 $\pm$ 6,4	102,7 $\pm$ 6,0	82,1 $\pm$ 4,1	1,5	5,0	222	139 - 224
Diazinon	0,9903	6,2	8,9	110,8 $\pm$ 1,9	103,2 $\pm$ 5,6	88,6 $\pm$ 2,2	1,9	6,3	304	179 - 137
Dimetoato	0,9714	10,8	2,4	90,1 $\pm$ 4,0	106,5 $\pm$ 1,5	114,4 $\pm$ 5,2	1,7	5,7	229	87 - 125
Epoxiconazole	0,9973	8,9	8,1	105,8 $\pm$ 8,7	109,2 $\pm$ 3,9	80,8 $\pm$ 1,6	0,8	2,7	192	138 - 330
Etión	0,9923	4,0	7,2	97,2 $\pm$ 6,3	80,5 $\pm$ 3,5	80,4 $\pm$ 5,0	0,6	2,0	384	231 - 153
Fenitrotión	0,9937	9,4	8,9	92,8 $\pm$ 9,6	101,1 $\pm$ 4,4	92,9 $\pm$ 5,4	1,6	5,3	277	125 - 260
Kresoxim-metil	0,9917	8,3	9,5	97,4 $\pm$ 5,1	105,6 $\pm$ 4,6	83,9 $\pm$ 3,4	1,9	6,3	116	131 - 206
Malatión	0,9817	10,3	5,3	81,6 $\pm$ 8,7	81,6 $\pm$ 2,6	100,6 $\pm$ 6,3	1,3	4,3	285	93 - 125
Metil-paratión	0,9922	6,7	8,6	91,4 $\pm$ 8,2	83,7 $\pm$ 2,8	91,7 $\pm$ 7,0	1,9	6,3	263	125 - 109
Penconazole	0,9951	3,5	8,2	116,3 $\pm$ 6,3	111,7 $\pm$ 8,5	93,6 $\pm$ 5,1	0,7	2,3	159	248 - 192
Metil-pirimifos	0,9979	4,2	9,9	104,2 $\pm$ 0,5	102,8 $\pm$ 5,2	84,4 $\pm$ 4,7	0,7	2,3	305	276 - 290
Propiconazole I	0,9986	8,6	9,5	101,9 $\pm$ 8,2	112,4 $\pm$ 8,2	92,0 $\pm$ 3,9	0,7	2,3	259	173 - 191
Propiconazole II	0,9990	8,1	7,8	87,3 $\pm$ 2,2	98,1 $\pm$ 8,4	91,3 $\pm$ 2,7	0,8	2,7	259	173 - 191
Tebuconazole	0,9956	9,4	9,0	109,8 $\pm$ 7,1	107,5 $\pm$ 8,3	102,0 $\pm$ 2,3	1,4	4,7	307	125 - 250
Triadimefón	0,9999	7,8	9,2	110,4 $\pm$ 4,4	105,9 $\pm$ 4,4	84,9 $\pm$ 5,5	1,6	5,3	293	208 - 181

### Monitoreo de peces

Una vez validada la metodología analítica para la determinación de pesticidas organoclorados, organofosforados, estrobilurinas y triazoles en músculo de pescado, se procedió a iniciar el estudio de la concentración de los mismos en muestras provenientes de diferentes sitios de muestreo del río Uruguay. Por otro lado, se recolectaron muestras provenientes de diferentes pescaderías de la región. En la Tabla 3 se detallan los rangos de concentraciones de todos los pesticidas. El análisis de cada muestra se llevó a cabo por triplicado.

**Tabla 3.** Rango de concentración ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) de los pesticidas analizados en muestras de pescado (n=3)

Pesticidas	Positivas	Concentración ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		Muestras Comerciales
		Sitio 1	Sitio 2	
Aldrin	15	<LOQ	<LOQ	<LOQ
$\alpha$ HCH	20	<LOQ	<LOQ - 1.7	<LOQ
$\beta$ HCH	30	28.7 - 35.1	23.3 - 24.5	<LOQ - 9.5
Clorpirifos	4	<LOQ - 10.0	<LOQ	ND
Cyproconazole	2	<LOQ	<LOQ	ND
DDT	13	<LOQ - 1.4	<LOQ - 4.1	<LOQ - 2.2
$\delta$ HCH	6	3.3 - 3.5	3.2 - 3.3	<LOQ - 2.0
Diazinon	-	ND	ND	ND
Dieldrin	8	<LOQ - 3.3	<LOQ - 4.2	<LOQ - 3.1
Dimetoato	5	<LOQ - 25.0	<LOQ - 20.1	<LOQ - 15.7
Endosulfan	10	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Endrin	18	<LOQ - 24.3	4.8 - 11.9	<LOQ - 10.3
Epoxiconazole	3	<LOQ	<LOQ	ND
Etion	6	<LOQ	<LOQ	ND
Fenitrothion	-	ND	ND	ND
Heptacloro epoxide A	12	36.2 - 68.5	30.5 - 34.5	14.2 - 16.7
Heptacloro epoxide B	10	1.8 - 2.7	1.5 - 1.7	<LOQ - 1.4
Kresoxim - metil	2	<LOQ - 10.0	ND	ND
Malation	-	ND	ND	ND
Metil-paration	-	ND	ND	ND
Penconazole	4	<LOQ	<LOQ	ND
Metil-pirimifos	-	ND	ND	ND
Propiconazole I	2	<LOQ - 10.0	<LOQ	ND
Propiconazole II	3	<LOQ	<LOQ	ND
Tebuconazole	1	<LOQ	ND	ND
Trans - clordano	9	2.2 - 2.3	2.3 - 2.3	1.8 - 2.0
Triadimefon	-	ND	ND	ND
Trifloxystrobin	7	10.0 - 23.8	10.2 - 19.5	10.0 - 12.1

ND: not detected

Diazinón, fenitrotión, malatión, metil-paratión, metil-pirimifós y triadimefón no se encontraron en muestras de río ni comerciales. Los pesticidas organoclorados se encontraron en mayor cantidad de muestras en comparación con los otros pesticidas. Considerando el número de muestras positivas que contienen al menos un plaguicida, se puede observar que  $\beta$  HCH se encontró en 30 muestras y  $\delta$  HCH en 6 muestras, representando el número máximo y mínimo de muestras contaminadas con plaguicidas organoclorados, respectivamente. Por otro lado, los plaguicidas organofosforados, triazoles y estrobilurinas, se presentaron en menor número de muestras. Se detectó trifloxystrobin en 7 muestras y tebuconazole en solo 1 muestra, representando el número máximo y mínimo de muestras contaminadas con este grupo de plaguicidas, respectivamente. Se detectaron varios pesticidas organoclorados en diferentes muestras, incluso con concentraciones por debajo del LOQ, demostrando así la persistencia de estos compuestos.

Dimetoato,  $\beta$  HCH, endrín, heptacloro epóxido A, propiconazole I y trifloxystrobin, superan el LMR porque se encontraron en concentraciones de hasta 25,0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 35,1  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 24,3  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 68,5  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 10,0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  y 23,8  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , respectivamente. Para estos plaguicidas es necesario realizar un análisis de riesgo. En el caso del aldrín y el endosulfán, los resultados fueron inferiores al LOQ para ambos sitios (1 y 2) y para aquellas muestras recolectadas en los mercados. En contraste, cyproconazole, epoxiconazole, etión, penconazole y propiconazole II, se encontraron en concentraciones por debajo del LOQ en ambos sitios del río, pero no se detectaron en todas las muestras comerciales analizadas.

Se realizó una comparación de concentraciones medias entre los plaguicidas que se detectaron en ambos sitios de muestreo. Se encontraron diferencias significativas entre las concentraciones de heptacloro epóxido A y B, siendo mayores en el Sitio 1 que en el Sitio 2 ( $\alpha = 0,05$ ). Estas diferencias pueden deberse a la aplicación de diferentes pesticidas en los campos cercanos a cada sitio.

Arisekar et al. (2019) encontraron residuos de endosulfán entre 0,51 - 26,17  $\mu\text{g}/\text{kg}$  y endrin en un rango de 0,58 a 5,70  $\mu\text{g}/\text{kg}$  en diferentes peces de río, como *Catla catla*, *Labeo rohita* y *Oreochromis mossambicus*. En nuestro estudio, se detectó endosulfán con valores por debajo del LOQ (0,6  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) para las muestras recolectadas tanto en los sitios de muestreo como en los mercados. Por otro lado, endrin se determinó con un valor máximo de 24,3  $\mu\text{g}/\text{kg}$  para el sitio 1, 11,9  $\mu\text{g}/\text{kg}$  para el sitio 2 y 10,3  $\mu\text{g}/\text{kg}$  para muestras comerciales, alcanzando concentraciones superiores a las reportadas por Arisekar et al. (2019).

Muralidharan et al. (2009) reportaron DDT en especies como *L. conchylatus*, *R. kanagurta*, *C. malabaricus* y *O. cuvieri*., en concentraciones entre 3 y 9  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . En el presente estudio, la concentración más alta encontrada fue de 1,4  $\mu\text{g}/\text{kg}$  para el sitio de muestreo 1; 4,1  $\mu\text{g}/\text{kg}$  para el sitio de muestreo 2; y 2,2  $\mu\text{g}/\text{kg}$  para muestras comerciales, respectivamente. Todas las muestras positivas para aldrin no excedieron el LOQ pero, por otro lado, los valores máximos de dieldrín determinados para los sitios 1 y 2 y las muestras comerciales fueron de 3,3  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 4,2  $\mu\text{g}/\text{kg}$  y 3,1  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , respectivamente. Estos plaguicidas fueron analizados por Gitahi et al. (2002), quienes encontraron concentraciones medias de aldrín y dieldrín de 16,7 y 34,6  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , respectivamente.

En esta investigación se encontró  $\delta$  HCH tanto en los sitios de muestreo como en muestras comerciales, con valores que oscilaron entre 2,0 y 3,5  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . La concentración máxima de  $\alpha$  HCH se obtuvo en el sitio de muestreo 2, con un valor de 1,7  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Este

compuesto fue detectado en el sitio 1 y en muestras de mercado, pero con una concentración por debajo del LOQ. El rango de concentración de  $\beta$  HCH fue de 9,5 a 35,1  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Con respecto a estos plaguicidas, Kalyoncu et al. (2009) informaron valores de  $\delta$  HCH en un rango de 0,0016 a 0,0152  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , valores de  $\alpha$  HCH en un rango de 0,0011 a 0,144  $\mu\text{g}/\text{kg}$  y valores de  $\beta$  HCH en un rango de 0,0017 a 0,0206  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Estos autores realizaron su estudio en varias especies de peces, las cuales fueron: *Salmo trutta*, *Mullus barbatus*, *Pomatomus skipper*, *Sparus aurata*, *Trachurus trachurus*, *Gobius niger*, *Cefalo mugil*, *Trigkia kineata*, *Seriola dumerilii*, *Dicentrarchus labrax*, *Pagrus pagrus*, *Gadus euxinus*, *Sarda sarda*, *Sardina pilchardus*, *Scombrus scomber*, *Stizostedion luciopeca* y *Belone belone*. Los plaguicidas que no se encontraron en el sitio de muestreo 1 fueron diazinón, fenitrotión, malatión, metil-paratión, metil-pirimifós y triadimefón. Los que no se detectaron en el sitio de muestreo 2 fueron diazinón, fenitrotión, kresoxim-metil, malatión, metil-paratión, metil-pirimifós, tebuconazole y triadimefón. Finalmente, clorpirifos, cyproconazole, diazinón, epoxiconazole, etión, fenitrotión, kresoxim-metil, malatión, metil-paratión, penconazole, metil-pirimifós, propiconazole I, propiconazole II, tebuconazole y triadimefón no fueron detectados en las muestras recolectadas en los mercados. El rango de concentración fue de 1,5  $\mu\text{g}/\text{kg}$  a 68,5  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , considerando todos los plaguicidas analizados. El plaguicida con mayor concentración fue heptacloro epóxido A en el sitio de muestreo 1.

Comparando muestras de ambos sitios del río Uruguay con las tomadas de diferentes pescaderías, se pudo observar que las muestras comerciales presentaron la menor cantidad de muestras positivas y la menor concentración de plaguicidas. Esto podría estar relacionado con una degradación, porque los peces se extraen del río, se transportan a los mercados y se exponen durante cierto tiempo antes de venderlos a los consumidores. De todos modos, los pescados pueden consumirse directamente del río, por lo que es necesaria la evaluación del riesgo para la salud, principalmente para aquellos analitos cuyas concentraciones estaban por encima del LMR. En cuanto a las especies de peces, los valores más altos se detectaron en *Prochilodus lineatus* ("sábalo"), probablemente porque esta especie se alimenta principalmente en el fondo de los ríos, donde los plaguicidas pueden acumularse en los sedimentos.

### Evaluación de riesgos para la salud

En la Tabla 4 se resume el consumo de pescado y el peso corporal (Bw) de argentinos de diferentes edades y género.

**Tabla 4.** Consumo de pescado en Argentina (g/día) y peso corporal de las personas por género y edad (kg)

Referencia	Consumo de pescado							
	Hombres		Mujeres			Niños		
	18-24 años	25-50 años	18-24 años	25-50 años	10-49 años	6-23 meses	2-5 años	10 años
Pacin et al. (1998; 1999)	4,2±19,9	15,1±40,0	3,1±15,3	12,2±33,2	-	-	-	-
WHO (2003)	1,3*							
ENNyS (2005)	-	-	-	-	122,5±37,2	43,6±27,4	88,35±85,27	-

	Peso corporal							
	Hombres		Mujeres			Niños		
	18-24 años	25-50 años	18-24 años	25-50 años	10-49 años	6-23 meses	2-5 años	10 años
Pacin et al. (1998; 1999)	70,3±9,9	73,9±10,3	58,9±8,7	62,5±9,9	-	-	-	-
Del Pino (2005)	65	-	54	-	-	-	-	32
Lejarraga et al. (2009)	-	-	-	-	-	9,6±1,1	15,3±2,6	31,6±0,1
Maggioni et al. (2018)	-	-	60	-	-	-	15,4	-
*Valor medio sin distinción de edad o género								

Los consumos más altos y el Bw más bajo se consideraron para simular la peor condición. Las ingestas de pescado fueron de 55,1, 159,7 y 173,6 g/día, para hombres, mujeres y niños de 2 a 5 años, respectivamente; y el peso corporal fue de 60,4, 50,2 y 12,7 kg, para hombres, mujeres y niños de 2 a 5 años, respectivamente.

Todos los valores de ADI, EDI y HQ relacionados con la ingesta de hombres, mujeres y niños se pueden observar en la Tabla 5. El cálculo de HQ es importante para saber si existe un riesgo para la salud de los consumidores. Si este valor es superior a 1, existe un riesgo inaceptable (Kumari y John, 2019; Reffstrup et al., 2010; Wu et al., 2017). Todos los datos de concentración relacionados con los plaguicidas encontrados en muestras de pescado se tuvieron en cuenta en conjunto para hacer una aproximación de la estimación del riesgo para la salud.

**Tabla 5.** Exposición y coeficiente de peligro (HQ) de pesticidas en pescado para hombres, mujeres y niños (de 2 – 5 años)

Pesticidas	ADI	Hombres		Mujeres		Niños	
		EDI	HQ	EDI	HQ	EDI	HQ
b HCH+ d HCH	0,005	3,5E-05	7,0E-03	1,2E-04	2,5E-02	5,3E-04	1,1E-01
Clorpirifos	0,01	9,1E-06	9,1E-04	3,2E-05	3,2E-03	1,4E-04	1,4E-02
DDT	0,01	3,7E-06	3,7E-04	1,3E-05	1,3E-03	5,6E-05	5,6E-03
Dieldrin	0,0001	3,8E-06	3,8E-02	1,3E-05	1,3E-01	5,7E-05	5,7E-01
Dimetoato	0,001	2,3E-05	2,3E-01	8,0E-05	8,0E-01	3,4E-04	3,4E-01
Endrin	0,0002	2,2E-05	2,2E-02	7,7E-05	7,7E-02	3,3E-04	1,7E+00
Heptacloro epoxido A + B	0,0001	6,5E-05	3,2E-01	2,3E-04	1,1E+00	9,7E-04	9,7E+00
Kresoxim-metil	0,3	9,1E-06	9,1E-02	3,2E-05	3,2E-01	1,4E-04	4,6E-04
Propiconazole I	0,07	9,1E-06	3,0E-05	3,2E-05	1,1E-04	1,4E-04	2,0E-03
Trans-clordano	0,0005	2,1E-06	3,0E-05	7,3E-06	1,0E-04	3,1E-05	6,3E-02
Trifloxystrobin	0,04	2,2E-05	4,3E-02	7,6E-05	1,5E-01	3,3E-04	8,1E-03

EDI (mg/kg Bw día). ADI (mg/kg Bw día).

Se pudo observar que todos los plaguicidas presentaron menor riesgo para los hombres que para los demás consumidores. Los valores de EDI estuvieron por debajo del 10

% de la IDA para todos los analitos con excepción del endrín (11,1 %) y el heptacloro epóxido (65 %). Este último compuesto podría ser un problema si otros alimentos de la dieta están contaminados con él. En el caso de las mujeres, los valores de EDI estuvieron por debajo del 10 % para todos los plaguicidas estudiados con excepción del dieldrín (13,4 %), el endrín (38,6 %) y el heptacloro epóxido, que presentaron un valor EDI superior al doble de la IDA. Entre los niños, el dieldrín y el dimetoato presentaron valores de EDI de 57,4 % y 34,2 % de IDA, respectivamente. Sin embargo, el valor de EDI para el endrín fue aproximadamente una vez y media el valor de la IDA, y el heptacloro epóxido presentó un valor de EDI superior a 9 veces la IDA. Los valores de HQ fueron inferiores a 1 en todos los casos con 3 excepciones. El valor HQ para el heptacloro epóxido fue de 1,1 para las mujeres; y 1,7 y 9,7 para endrín y heptacloro epóxido considerando consumo infantil. Estos resultados muestran un riesgo potencial para la salud humana en términos de ingesta de residuos. Esta situación podría estar relacionada con la degradación más lenta de los plaguicidas organoclorados.

Lozowicka et al. (2020) y Lemos et al. (2016) estudiaron diferentes pesticidas en vegetales y frutas con HQ inferior a 1. Estos resultados indicaron que no había riesgo para la salud por el consumo de esos vegetales o frutas.

Se podría realizar un estudio más detallado por sexo y edad. Además, las personas generalmente consumen pescado después de un proceso de cocción en el hogar, por lo que la determinación del factor de procesamiento es necesaria porque podría ayudar a reducir la concentración final de los plaguicidas y evitar el riesgo para la salud. Otro estudio que podría ser necesario es evaluar las razones por las cuales existen diferencias en la concentración de plaguicidas entre especies de peces.

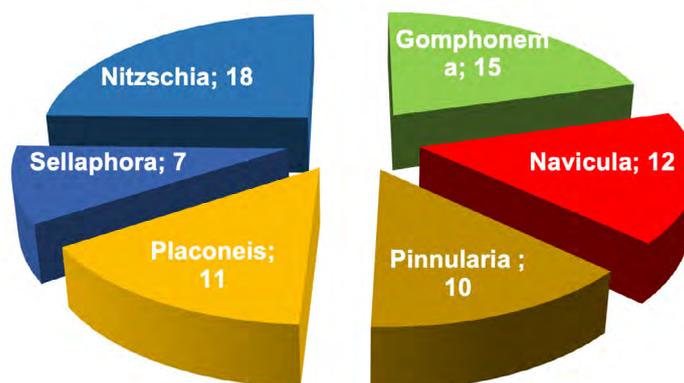
### Parámetros fisicoquímicos e hidráulicos

La mayor cantidad de precipitación efectiva acumulada se evidenció en los muestreos 2-M y 4-M, correspondientes a invierno y verano respectivamente (100-120 mm). Primavera (3-M) fue la estación con menor precipitación efectiva (60-80 mm).

En relación al pH, los valores oscilaron entre 6,34 (PB 1-M) y 7,80 (PS 3-M). Los máximos valores se registraron en 3-M y 4-M (primavera y verano). La conductividad osciló entre 64,8 y 89,3  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (PB 2-M y PSoler 4-M, respectivamente). En general, los registros más elevados se evidenciaron en otoño (1-M), aunque el pico máximo de este parámetro se registró en verano (4-M). En relación con los sólidos totales, oscilaron entre 53 y 116 mg/l. PLP registró el máximo valor en invierno (2-M). El mínimo se registró en PV, primavera (3-M). Los máximos registros de alcalinidad se evidenciaron en el 4-M (verano) con un pico de 60,06 mg  $\text{CaCO}_3/\text{l}$  en PB. Los valores más bajos se registraron en el 2-M (invierno). Los valores más elevados de Dureza se registraron en otoño (1-M), con un máximo en PB: 67,40 mg  $\text{CaCO}_3/\text{l}$ . Los mínimos registros se evidenciaron en invierno (2-M), con un mínimo en el mismo sitio PB: 25,98 mg  $\text{CaCO}_3/\text{l}$ . Los registros más elevados de Nitratos se evidenciaron en PP (otoño, primavera y verano: 6,8- 6,2 y 6,2 mg  $\text{NO}_3/\text{l}$ , respectivamente) y en PLP (otoño: 6,8 mg  $\text{NO}_3/\text{l}$ ), mientras que el valor más bajo se registró en PLP (verano: 0,8 mg  $\text{NO}_3/\text{l}$ ). En relación con el Oxígeno Disuelto, los máximos registros de este parámetro se evidenciaron en otoño e invierno (1-M y 2-M), con un pico máximo de 7,72 mg  $\text{O}_2/\text{l}$  en el sitio PLP. El mínimo, se registró en verano (4-M), sitio PB. Por último, los registros más elevados de DBO5 se evidenciaron en PB y PP en verano (4-M).

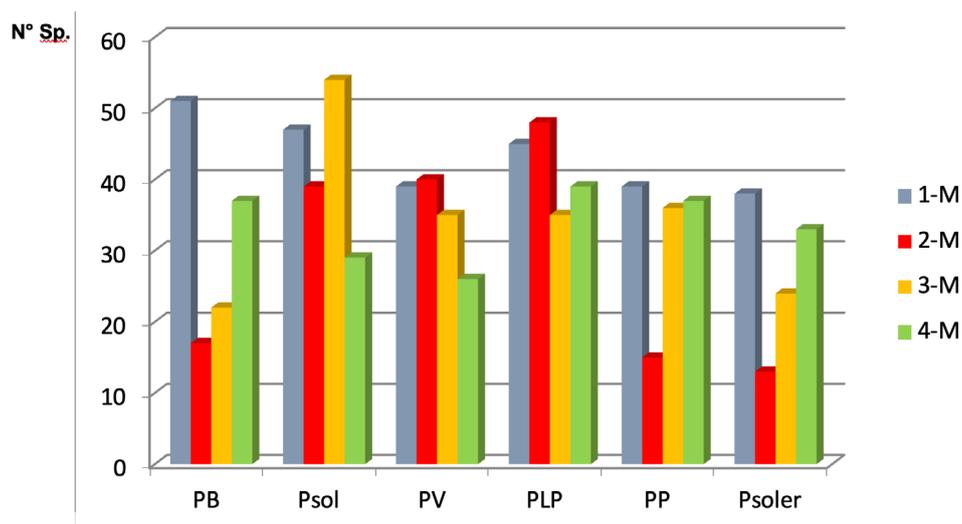
### Análisis de diatomeas

En el período de muestreo, se identificaron un total de 145 taxones infragenéricos de diatomeas. El 1-M (otoño) fue el que presentó mayor riqueza específica. Se determinaron 82 taxones. Los géneros con mayor número de especies en el tramo estudiado del Río Uruguay en los 2 bimestres fueron: *Nitzschia*, *Gomphonema*, *Navicula*, *Placoneis*, *Pinnularia* y *Sellaphora* (Figura 4).



**Figura 4.** Géneros con mayor número de especies en los sitios de muestreo del Lago Salto Grande, Río Uruguay

La mayor riqueza específica en otoño (1-M) se registró en los sitios PB (51 taxa), PSol (47 taxa), PLP (45). En invierno (2-M), la mayor cantidad de taxa se evidenció en los sitios PV y PLP (40 y 48 taxa, respectivamente). En primavera (3-M), el punto con mayor número de especies fue PSol (54). Por último, en verano, la mayor riqueza específica se registró en PLP (39 taxones). Los resultados se observan en la Figura 5.



**Figura 5.** Variación de la riqueza específica por sitio de muestreo en el período de estudio. Referencias: 1-M: primer muestreo (otoño); 2-M: segundo muestreo (invierno); 3-M: tercer muestreo (primavera); 4-M: cuarto muestreo (verano); PB: Playa Bonita; PS: Playa Sol; PV: Punta Viracho; PLP: Playa Las Palmeras; PP: Playa Perdices; PS: Península Soler.

## Índices ecológicos

Una vez realizadas las determinaciones taxonómicas y recuentos valvares de diatomeas, se aplicaron aquellos índices biológicos que más se ajustaron a los registros de riqueza de especies y abundancia para los sitios del Embalse Salto Grande estudiados en el presente proyecto. Esta información, en conjunto con la relación de los parámetros físico-químicos, aporta información para el mejor conocimiento de este cuerpo de agua.

A partir de los resultados de abundancia relativa de diatomeas, se calcularon los Índices de Diversidad de Shannon-Wiener y Equitatividad, asociados para cada muestra (Washington, 1984).

Los índices de calidad de agua basados en diatomeas, más adecuados para los sistemas hídricos en estudio, fueron: Índice Genérico de Diatomeas (IDG: Coste & Ayphasorho, 1991), Índice Poluto Sensible (IPS: CEMAGREF, 1982) y el Índice Biológico de Diatomeas (IBD: Afnor, 2007). Esta selección de índices se realizó eligiendo todos aquellos para los cuales al menos el 70 % de las especies halladas en los sitios de muestreo de este estudio tenían valor indicador. IDG, IPS e IBD tienen categorías de calidad que engloban nutrientes y materia orgánica.

### Índice de Diversidad de Shannon-Wiener

El 1-M fue el bimestre donde se registraron los mayores valores del índice de Diversidad. Los máximos se evidenciaron en los sitios PB y PLP. El valor más elevado de Diversidad en el 2-M se registró en el sitio PV, mientras que en el 3-M y 4-M, en los sitios PSol y PLP, respectivamente.

Otro parámetro estructural interesante a tener en cuenta en la evaluación de la calidad del agua es la equitabilidad. El análisis pormenorizado del mismo nos permite reconocer como varía la distribución del número de organismos en función de las especies existentes en una muestra. Valores de equitabilidad bajos nos indican que pocas especies acaparan la mayoría de los organismos presentes en una muestra. Es conocida la disminución de especies en ambientes impactados por la polución y, por lo tanto, es esperable que en esos casos se hallen valores bajos de equitabilidad (Licursi y Gómez, 2003).

### Índice de Equitatividad

Respecto a los valores de este índice, los máximos registros se evidenciaron en PB (1-M y 2-M), PLP (1-M), PP (2-M). En 3-M, los valores más elevados se registraron en PSol, PV y PP, mientras que en 4-M, en PLP.

En la Tabla 6 se detallan los valores de los índices de Diversidad, Equitatividad y de los índices de calidad de agua basados en diatomeas, más adecuados para los sitios de muestreo del Embalse Salto (IDG, IPS e IBD). Los mismos se obtuvieron con el software OMNIDIA 6.0.8.

**Tabla 6.** Variación de los valores de: Índice de Diversidad, Índice de Equitatividad, Índice Genérico de Diatomeas (IDG), Índice de Poluo Sensibilidad Específica (IPS) e Índice Biológico de Diatomeas (IBD), obtenidos con el software OMIDIA 6.0.8, en las diferentes estaciones del año en los sitios de muestreo del Embalse Salto Grande.

Índices	Muestreo	PB	PSol	PV	PLP	PP	Psoler
Diversidad	1-M	4,86	4,36	4,35	4,76	4,18	4,4
	2-M	3,58	3,73	4,72	3,95	3,55	3,1
	3-M	3,53	4,67	4,45	4,05	4,29	3,68
	4-M	3,96	3,6	3,25	4,58	4,39	3,66
Equitatividad	1-M	0,92	0,84	0,86	0,91	0,86	0,85
	2-M	0,92	0,76	0,89	0,76	0,91	0,84
	3-M	0,79	0,87	0,87	0,79	0,87	0,81
	4-M	0,81	0,78	0,71	0,87	0,85	0,76
IDG	1-M	13,5	12,2	10,9	11,6	10,9	8,7
	2-M	10,5	15,2	13	14	14	12,9
	3-M	14	13,2	12,4	14,2	13,5	13,3
	4-M	12,4	10,9	13,5	13,1	9,4	10,9
IPS	1-M	13,1	11	11,9	11,8	11,4	11,1
	2-M	9,1	13,6	12	11,4	12,8	9,4
	3-M	11,5	13,4	11,4	15,2	12,1	12
	4-M	12,4	10,4	12,2	13,9	9,3	10,5
IBD	1-M	12,7	10,1	11,7	11,3	10,5	10,4
	2-M	9	13,1	10,4	10,5	11,1	9,1
	3-M	11,1	13,6	10,7	15,6	12,9	12,6
	4-M	12,4	11,7	11,1	13	11,6	11,9

El análisis de los índices basados en diatomeas mostró lo siguiente:

- **IDG:** El 100 % de los géneros presentaron valor indicador para este índice. De acuerdo a los registros obtenidos en otoño, los sitios presentaron calidad de agua "Satisfactoria". En invierno, tres sitios presentaron "Buena" calidad de agua (Playa Sol, Playa Palmeras, Playa Perdices), dos sitios presentaron calidad "Satisfactoria" (Punta Viracho y Península Soler) y un solo sitio, presentó calidad "No Satisfactoria" (Playa Bonita). Respecto a primavera, al igual que en otoño, todos los sitios presentaron calidad de agua "Satisfactoria". Por último, en verano, tres sitios presentaron calidad de agua "Satisfactoria" y tres "No Satisfactoria": Playa Bonita-Punta Viracho-Playa las Palmeras y Playa Sol-Playa Perdices-Península Soler, respectivamente.
- **IPS:** al menos el 90 % de las especies halladas en las muestras presentaron valor indicador para este índice. En otoño, a diferencia de lo que se obtuvo con el IDG, solo un sitio presentó calidad de agua "Satisfactoria": Playa Bonita. El resto de los sitios presentaron calidad de agua "No Satisfactoria". En Invierno, tres sitios presentaron calidad "Satisfactoria": Playa Sol, Punta Viracho y Playa

Perdices; y tres presentaron calidad de agua “No Satisfactoria”: Playa Bonita, Playa Las Palmeras y Península Soler. En primavera, un solo sitio presentó “Buena” calidad (Playa Las Palmeras); tres sitios, calidad “Satisfactoria” (Playa Sol, Playa Perdices y Península Soler); y dos sitios, calidad “No Satisfactoria” (Playa Bonita y Punta Viracho). Por último, en verano, al igual que con el IDG, tres sitios presentaron calidad de agua “Satisfactoria” y tres “No Satisfactoria” (Playa Bonita-Punta Viracho-Playa las Palmeras y Playa Sol-Playa Perdices-Península Soler, respectivamente).

- **IBD:** aproximadamente el 60-70 % de los taxa determinados en las muestras presentaron un valor indicador para este índice. En otoño e invierno, todos los sitios presentaron una calidad de agua “Pasable” según este índice, excepto el sitio Playa Sol en invierno, el cual presentó “Buena” calidad. En primavera, Playa Bonita, Punta Viracho y Península Soler presentaron calidad de agua “Pasable”. Playa Sol, Playa Palmeras y Perdices presentaron una calidad de agua “Buena”. Por último, en verano, la mayoría de los sitios, presentó calidad de agua “Pasable”, excepto Playa Las Palmeras, que fue el único sitio con calidad “Buena”.

## Conclusiones

Se aplicaron y optimizaron diferentes metodologías analíticas para la extracción y determinación cromatográfica de pesticidas organoclorados, organofosforados, triazoles y estrobilurinas en muestras de pescado; y pesticidas organoclorados en muestras de agua del Río Uruguay. Esto permitió establecer las bases para la continuidad del desarrollo metodológico del proyecto. Para las muestras de pescado se utilizó el método extractivo QuEChERS, seleccionando como solvente extractivo acetonitrilo, y como solvente de reconstitución luego de la evaporación al hexano. Para las muestras de agua, se utilizó SPME, ajustando el pH a 7, la agitación en 200 rpm; la fibra utilizada fue PDMS con un tiempo de exposición de 15 minutos y de desorción de 5 minutos, la temperatura de desorción fue de 250 °C. Del análisis estadístico de los resultados se determinaron las curvas de regresión lineal para las diferentes matrices a fin de establecer la correlación entre masa inyectada y respuestas cromatográficas con adecuada precisión, exactitud y sensibilidad.

La aplicación, optimización y validación de las metodologías analíticas permitió la determinación con adecuada precisión, elevada recuperación y sensibilidad de pesticidas organoclorados, organofosforados, triazoles y estrobilurinas por GC- $\mu$ ECD y GC-NPD, y su confirmación por espectrometría de masa (GC-MS). El método de calibración adoptado fue a partir de muestras adicionadas, ya que existe efecto matriz. Los niveles de detección y cuantificación determinados permiten la cuantificación de los residuos a niveles de trazas.

Los resultados evidencian que las muestras de pescado de dos sitios del río Uruguay presentaron residuos de plaguicidas y algunos de ellos estaban por encima del LMR. Otro aspecto fundamental es la evaluación del riesgo para la salud relacionado con la ingesta de pescado contaminado. El heptacloro epóxido se encontró en concentra-

ciones que podrían representar un riesgo para la salud, principalmente para mujeres y niños. Endrin estaba en la misma situación para los niños. Esta investigación sirve como punto de partida para que organismos públicos y privados realicen un control más riguroso de los peces del río Uruguay y mercados de Argentina. Sin embargo, desde el punto de vista de la investigación, es relevante evaluar el origen de las concentraciones más altas de pesticidas encontradas y cómo se pueden reducir.

Finalmente, se puede concluir que las técnicas analíticas optimizadas son útiles para satisfacer las demandas y aportar al control eficiente de la calidad del agua y de la contaminación en peces provenientes del Río Uruguay. Se recomiendan muestreos periódicos de peces como bioindicadores, para tomar decisiones que eviten posibles contaminaciones. Por lo tanto, el monitoreo de los cuerpos de agua es fundamental.

En relación con el análisis biológico de las muestras de agua de los diferentes sitios de muestreo a lo largo del ciclo anual:

- Se identificaron un total de 145 taxones infragenéricos de diatomeas.
- El 1-M (otoño) fue el que presentó mayor riqueza específica. Se determinaron 82 taxones.
- Los géneros con mayor número de especies en el tramo estudiado del Río Uruguay en el período de muestreo fueron: *Nitzschia* (18 especies), *Gomphonema* (15 especies), *Navicula* (12 taxa), *Placoneis* (11 taxa), *Pinnularia* (10 especies) y *Sellaphora* (7 taxones).
- La diatomea céntrica *Aulacoseira granulata* fue la especie que estuvo presente en todos los sitios de muestreo, a lo largo de todo el período de estudio.
- Se pudo comprobar que las diatomeas son excelentes bioindicadoras de la calidad del agua para este sector del Lago Salto Grande.

Respecto a la aplicación de los índices de Diversidad y Equitatividad, se obtuvo lo siguiente: en otoño (1-M) se registraron los mayores valores del índice de Diversidad; mientras que los máximos registros del índice de Equitatividad se obtuvieron tanto en otoño como en invierno (1-M y 2-M respectivamente).

Índices ecológicos: los 3 índices que más se ajustaron a los registros de riqueza de especies y abundancia para los sitios de muestreo del Embalse Salto Grande fueron: Índice Genérico de Diatomeas (IDG), Índice Poluto Sensible (IPS) e Índice Biológico de Diatomeas (IBD).

Teniendo en cuenta el ciclo anual completo, de acuerdo a los valores obtenidos de los índices ecológicos aplicados, se concluye:

- **IDG:** ubica a la zona de estudio del Embalse Salto Grande, en una calidad de agua "Satisfactoria".
- **IPS:** sitios Playa Bonita, Punta Viracho, Playa Perdices y Península Soler, calidad de agua "No Satisfactoria". Playa Sol y Playa Las Palmeras, "Satisfactoria".
- **IBD:** ubica a la zona de estudio en una calidad de agua "Pasable".

## Indicadores de producción

### Formación de recursos humanos

#### Dirección de tesis de posgrado

Julietta Belén Maldonado. Facultad de Ciencias de la Alimentación – Universidad Nacional de Entre Ríos (FCAL – UNER). Desde abril de 2021.

Lucas Matías Page. Facultad de Ciencias de la Alimentación – Universidad Nacional de Entre Ríos (FCAL – UNER). Desde abril de 2021.

María Belén Medina Facultad de Ciencias de la Alimentación – Universidad Nacional de Entre Ríos (FCAL – UNER). Desde abril de 2016 hasta diciembre de 2020.

#### Dirección de becarios de iniciación

Rodrigo Maximiliano Barragán. Facultad de Ciencias de la Alimentación – Universidad Nacional de Entre Ríos (FCAL – UNER). 01/06/2020 al 31/12/2021

David Colman Casanova. Facultad de Ciencias de la Alimentación – Universidad Nacional de Entre Ríos (FCAL – UNER). 01/09/2020 al 31/08/2021

Franco Spinelli. Facultad de Ciencias de la Alimentación – Universidad Nacional de Entre Ríos (FCAL – UNER). 01/09/2021 al 31/08/2022

Augusto Durocher. Facultad de Ciencias de la Alimentación – Universidad Nacional de Entre Ríos (FCAL – UNER). 01/05/2022 al 31/12/2022

Belén Sánchez Viera. Facultad de Ciencias de la Alimentación – Universidad Nacional de Entre Ríos (FCAL – UNER). 01/04/2022 al 31/12/2022

## Publicaciones, acciones de transferencia, otros indicadores y demás logros

### Publicaciones en revistas internacionales

Maldonado, J.B., Page, L. M., Williman, C., Fernández, C. A., Resnik, S. L., Medina, M. B., Munitz, M. S. (2023). Pesticides on fish from Uruguay River and markets of Argentina. Health risk assessment. *Journal of Stored Products Research*. SPR-S-23-00347

### Publicaciones en congresos nacionales e internacionales

Barragán, R.M., Colman Casanova, D.; Medina, M.B.; Piacenza, M.M.; Williman, C. y Munitz, M.S. (2021). *Validación y estimación de la incertidumbre expandida para pesticidas en pescado, y su presencia en el Río Uruguay*. XXVIII Jornadas de Jóvenes Investigadores, 10, 11 y 12 de noviembre de 2021.

Munitz, M. S.; Medina, M. B.; Williman, C.; Subovich, G.; Raviol, F.; Barragán, R.; Spinelli, F. y Page, L. (2021). *Método extractivo QuEChERS para la cuantificación de metil paratión, clorpirifós y triadimefón en pescado por cromatografía gaseosa y espectrometría de masas*. XI Congreso Argentino de Química Analítica, 30 de noviembre al 3 de diciembre de 2021 (virtual). ISBN 978-987-88-5110-5.

Munitz, M. S., Medina, M. B., Williman, C., Novoa, M., Colman Casanova, D., Barragán, R., Spinelli, F. y Wicky, S. (2021). *Presencia de  $\alpha$ -HCH,  $\beta$ -HCH y  $\gamma$ -HCH en el río Uruguay. Validación de una metodología analítica por SPME GC/MS*. VI Jornadas Interdisciplinarias Ciclo del Agua en Agroecosistemas, 24 al 26 de noviembre de 2021, Buenos Aires (virtual).

Maldonado, J.B.; Medina, M.B.; Munitz, M.S.; Novoa, M.D.; Page, L.M.; Parma, F.A.; Raviol, F.; Subovich, G. y Williman, C. (2022). *Determinación de plaguicidas en pescados y su relación con la calidad del agua del embalse de Salto Grande*. VII edición de las Jornadas de integridad de las funciones universitarias “INEXAS 2022”, 2 y 3 de noviembre de 2022, Paraná, Entre Ríos.

Novoa, M., Munitz, M., Medina, M.B., Williman, C., Serfas, S., Subovich, G., Parma, F. y Raviol, F. (2022). *Uso de Microscopía de Contraste de Interferencia (DIC) y Microscopía Electrónica de Barrido, para el estudio de Bioindicadores de la Calidad del agua del Embalse Salto Grande*. 7° Congreso Argentino de Microscopía, 8 al 10 de junio de 2022, La Plata, Buenos Aires.

Goni, D.; Novoa, M.; Munitz, M.; Medina, M.B.; Williman, C.; Parma, F.; Raviol, F.; Page, L. y Maldonado, J. (2023). *Estudio de la calidad del agua en el embalse Salto Grande, mediante el uso de bioindicadores*. IV Congreso Iberoamericano de Limnología – X Congreso Argentino de Limnología (IV CIL – X CAL), 31 de julio al 4 de agosto de 2023, Buenos Aires.

### **Cursos dictados como consecuencia de la investigación realizada**

Curso de doctorado (2021): Cromatografía. Fundamentos y Aplicación a Matrices Alimenticias y Ambientales. Dictado para las tres menciones del Doctorado en Ingeniería de la Universidad Nacional de Entre Ríos. Docentes responsables: Dr. Martín Munitz y la Dra. María Belén Medina. Con una carga horaria de cuarenta y cinco horas (45 hs) reloj. RES. C.D N° 451/21.

### **Título de posgrado obtenido**

Doctora en Ingeniería mención en Ciencia y Tecnología de Alimentos. Facultad de Ciencias de la Alimentación – Universidad Nacional de Entre Ríos. Nota de aprobación: 10 (diez, sobresaliente). Doctorando: María Belén Medina (18/12/2020).

### **Cursos de posgrado**

Curso de doctorado “Cromatografía Líquida de Alta Resolución”. Dictado desde el 18 hasta 24 de agosto de 2020 con una carga horaria de 40 horas. Universidad de Buenos Aires (UBA) – Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Departamento de Química Orgánica. Asistente: María Belén Medina.

Curso de doctorado “Espectrometría de Masa en Química Orgánica. Fundamentos y Aplicaciones”. Dictado desde el 18 de mayo hasta 1 de agosto de 2020 con una carga horaria de 80 horas. Universidad de Buenos Aires (UBA) – Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Departamento de Química Orgánica. Asistente: María Belén Medina.

Curso de doctorado “Procesamiento de Alimentos: Simulación, Optimización e Innovación”. Dictado entre los días 06 de junio y 21 de octubre de 2022, con una carga horaria de 100 horas. Facultad de Ciencias de la Alimentación – Universidad Nacional de Entre Ríos. Asistentes: Julieta Maldonado y Lucas Page.

Curso de doctorado “¿Cómo escribir un artículo científico en ingeniería?”. Dictado en modalidad virtual entre abril y junio de 2022, con una carga horaria de 30 horas. Facultad de Ciencias de la Alimentación – Universidad Nacional de Entre Ríos. Asistentes: Julieta Maldonado y Lucas Page.

Curso de doctorado “Metodología de la caracterización sensorial de alimentos”. Dictado los días 22 al 24 de junio de 2022, con una carga horaria de 45 horas. Facultad de Ciencias de la Alimentación – Universidad Nacional de Entre Ríos. Asistentes: Julieta Maldonado y Lucas Page.

Curso de doctorado “Metodología y ética de la investigación científica”. Dictado los días entre el 22 de abril y el 9 de septiembre de 2022, con una carga horaria de 60 horas. Facultad de Ciencias de la Alimentación – Universidad Nacional de Entre Ríos. Asistentes: Julieta Maldonado y Lucas Page.

Introducción a la Gestión Universitaria (CIGU). Facultad de Ciencias de la Alimentación – Universidad Nacional de Entre Ríos. Asistentes: María Belén Medina

### **Otras actividades que crea importante consignar**

#### Otras publicaciones en revistas y congresos nacionales e internacionales

Medina, M. B., Maldonado, J. B., Page, L. M., Resnik, S. L. y Munitz, M. S. (2023). Pesticide in rice-based products commercialized in Argentina. *Food Additives and Contaminants - Part B*.

Medina, M. B., Page, L. M., Maldonado, J. B., Resnik, S. L. y Munitz, M. S. (2023). Household cooking evaluation for pesticide reduction in brown rice samples. Microwave cooking optimization. *Journal of Food Composition and Analysis*. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2023.105424>

Medina, M.B., Munitz, M., Resnik, S., Novoa, M., Parma, F., Colman Casanova, D., Wicky S. y Page, L. (2021). *Cromatografía gaseosa. Determinación de diclorvos y metilpirimifos en muestras de arroz integral*. XI Congreso Argentino de Química Analítica, 30 de noviembre al 3 de diciembre de 2021 (virtual). ISBN 978-987-88-5110-5.

Medina, M.B., Munitz, M.S., Resnik, S.L., Piacenza, M.M., Novoa, M.D., Parma, F.A. y Williman, C. (2021). *Brown rice: validation and pesticide survey*. 8° Edición de “Latin American Pesticide Residue Workshop”, del 18 al 20 de mayo de 2021 (presentación de póster, modalidad virtual).

Medina, M.B.; Munitz, M.; Resnik, S.; Williman, C.; Page, L.; Novoa, M.; Colman Casanova, D. y Piacenza, M. (2021). *Análisis de malatión, fenitrotión y tebuconazole en arroz integral por cromatografía gaseosa y espectrometría de masa*. III Congreso Argentino de Biología y Tecnología Postcosecha, 26 al 30 de julio de 2021 (virtual). ISBN: 978-987-88-1963-1

Medina, M. B., Barragán, R., Colman Casanova, D., Piacenza, M. y Munitz, M. S. (2021). Cocción de arroz: eficiencia energética, valor nutricional y metales pesados. *BISTUA Revista De La Facultad De Ciencias Básicas*, 19(2), 1-15. <https://doi.org/10.24054/bistua.v19i2.1016>

Munitz, M.S.; Medina, M.B.; Raviol, F.; Subovich, G.; Novoa, M.; Williman, C. y Parma, F. (2022). Determinación de plaguicidas en agua de riego en cultivos arroceros, granos de arroz y subproductos. *Suplemento Ciencia Docencia y Tecnología*, 12(13), 462-485. ISSN 2250-4559.

#### Seminarios virtuales

“Teoría cromatográfica”, “Columnas para LC”, “Columnas para GC” y “Columnas para FPLC” del seminario “Todo lo que debería saber sobre columnas cromatográficas”. Dictado en el mes de octubre del 2020 con una duración de 8 horas. Organizado por JENCK. Asistentes: María Belén Medina y Martín Sebastián Munitz.

“Todo lo que debería saber sobre balanzas y pipetas”. Dictado el 29 de octubre del 2020 con una duración de 2 horas. Organizado por JENCK. Asistentes: María Belén Medina y Martín Sebastián Munitz.

“Bases del acople de la cromatografía líquida, fuentes de ionización, interfaces, funcionamiento y tipos de espectrómetros de masas. Puntos críticos de selección de instrumentos”. E “Instrumentos avanzados e híbridos. Comparación crítica y Aplicaciones por industrias”. Del seminario “Bases y aplicaciones analíticas de la cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas (LC – MS/MS)”. Dictado en el mes de septiembre de 2020 con una duración de 4 horas. Organizado por JENCK. Asistentes: María Belén Medina y Martín Sebastián Munitz.

“¿Por qué optar por un detector de arreglo de diodos en cromatografía líquida?” Dictado el 3 de septiembre de 2020 con una duración de 2 horas. Organizado por JENCK. Asistentes: María Belén Medina y Martín Sebastián Munitz.

Preparación de muestras para técnicas cromatográficas: “Filtración”, “Extracciones (LL, SPE, SPME)” y “QuEChERS - Centrifugación - Automatización” dictado en el mes de julio del año 2020 (webinar) con una duración total de 6 horas. Organizado por JENCK. Asistente: María Belén Medina.

“Validation of LC-MS/MS Based Multi-Toxin Methods – A Suggestion for Reducing the Workload and Focusing on the Data that are Essential”. Organizado por la Sociedad Argentina de Espectrometría de Masa (SAEM). Asistente: Dra. María Belén Medina – Dr. Martín Munitz

“Moving from Discovery to Targeted Proteomics: Tips, Tricks and Avoiding Problems”. Organizado por la Sociedad Argentina de Espectrometría de Masa (SAEM). Asistente: Dra. María Belén Medina – Dr. Martín Munitz

“La Espectrometría de Masas Aplicada a la Determinación de Contaminantes Orgánicos Atmosféricos Tóxicos no Regulados y de Marcadores de Cáncer de Mama y Pulmón en Tiempo Real”. Organizado por la Sociedad Argentina de Espectrometría de Masa (SAEM). Asistente: Dra. María Belén Medina – Dr. Martín Munitz

“Headspace Solid Phase Microextraction Applied to Analysis of Compounds with Low Volatility”. Organizado por la Sociedad Argentina de Espectrometría de Masa (SAEM). Asistente: Dra. María Belén Medina

“Advances in lipidomics and metabolomics for insight into disease mechanisms”. Organizado por la Sociedad Argentina de Espectrometría de Masa (SAEM). Asistente: Dra. María Belén Medina – Dr. Martín Munitz

“La espectrometría de masas y de movilidad iónica como técnica novedosa para mejorar el rendimiento de los métodos analíticos. Aplicación a la determinación de moléculas de pequeño tamaño”. Organizado por la Sociedad Argentina de Espectrometría de Masa (SAEM). Asistente: Dra. María Belén Medina – Dr. Martín Munitz

### **Becas**

*Beca Interna Doctoral* – Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET). Res D. N° 4981. (01/04/2016 – 31/03/2021). Becaria: María Belén Medina. Dirección: Silvia Resnik, codirección: Martín Munitz.

*Beca Interna Posdoctoral* – Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET). RESOL-2021-158-APN-DIR#CONICET (01/04/2021 – 31/03/2023). Becaria: María Belén Medina. Dirección: Silvia Resnik, codirección: Martín Munitz.

*Beca Interna Doctoral* – Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET). Becaria: Julieta Belén Maldonado. (01/04/2022 – 31/03/2027). Dirección: Martín Munitz, Codirección: Silvia Resnik.

*Interna Doctoral* – Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET). Becario: Lucas Matías Page. (01/04/2022 – 31/03/2027). Dirección: Martín Munitz, Codirección: Silvia Resnik.

### Ingreso a CIC (Carrera de Investigador Científico) CONICET

En la categoría de investigador ASISTENTE: Dra. María Belén Medina

### Financiamientos

PICT-2021-I-INVI-00859 (02/2023 – 02/2025): Optimización de las etapas de elaboración de jugo exprimido y concentrado de naranja y mandarina para reducir los residuos de pesticidas, con el objetivo de incrementar la exportación y disminuir el riesgo para los consumidores. RESOL-2023-31-APN-DANPIDTYI#ANPIDTYI. Directora: Dra. María Belén Medina.

ER-4-PFI-2022. PFI – COFECyT (Proyectos Federales de Innovación – Consejo Federal de Ciencia y Tecnología) desde 12/2022 hasta 12/2023. Implementación de Norma de Calidad ISO/IEC 17025:2017 en laboratorios de análisis de plaguicidas, para el monitoreo del uso eficiente de fungicidas pos cosecha en cítricos, buscando garantizar la inocuidad y favorecer la exportación de Entre Ríos. DI-2022-199-APN-SSFCTEI#MCT. Director: Dr. Martín Munitz.

ER-02/PFI-2021. PFI – COFECyT (Proyectos Federales de Innovación – Consejo Federal de Ciencia y Tecnología) desde 12/2021 hasta 12/2022. Desarrollo y validación de una metodología analítica por cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masa para la determinación de residuos de antiparasitarios en carne bovina para garantizar inocuidad y favorecer la exportación de Entre Ríos. IF-2021-81078537-APN-SSFCTEI#MCT. Dr. Martín Munitz.

### **Referencias bibliográficas**

- AFNOR (2007). *Qualité de l'eau - Détermination de l'indice biologique diatomées (IBD). Norme NF T90-354 Dec.2007.*
- Al-Makkawy, H. K. y Madbouly, M. D. (1999). *Resources, Conservation and Recycling*, 27, 105-115.
- Arisekar, U., Shakila, R. J., Jeyasekaran, G., Shalini, R., Kumar, P., Malani, A. H. y Rani, V. (2019). Accumulation of organochlorine and pyrethroid pesticide residues in fish, water, and sediments in the Thamirabarani river system of southern peninsular India. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 11, 100194. <https://doi.org/10.1016/J.ENMM.2018.11.003>
- Ayele, S., Mamo, Y., Deribe, E. y Eklo, O. (2022). Levels of organochlorine pesticides in five species of fish from Lake Ziway, Ethiopia. *Scientific African*, 16, e01252. <https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2022.e01252>
- Boroukhovitch, M. (1992). *Plaguicidas y medio ambiente. En: Plaguicidas Agrícolas y su Impacto Ambiental. Serie Cuadernos.* Fundación Prudencio Vázquez y Vega.
- Brady, N. y Weil, R. (1996). Soils and chemical pollution. En *The Nature and Properties of Soils*. Prentiss Hall Intnal.
- Brodeur, J. C., Sanchez, M., Castro, L., Rojas, D. E., Cristos, D., Damonte, M. J., Poliserpi, M. B., D'Andrea, M. F. y Andriulo, A. E. (2017). Accumulation of current-use pesticides, cholinesterase inhibition and reduced body condition in juvenile one-sided livebear-

- er fish (*Jenynsia multidentata*) from the agricultural Pampa region of Argentina. *Chemosphere*, 185, 36–46. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2017.06.129>
- Buah-Kwofie, A. y Humphries, M. (2021) Organochlorine pesticide accumulation in fish and catchment sediments of Lake St Lucia: Risks for Africa's largest estuary. *Chemosphere*, 274, 129712. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129712>
- CEMAGREF (1982). *Etude des méthodes biologiques quantitatives d'appréciation de la qualité des eaux. Rapport Division Qualite des Eaux Lyon-A.F. Bassin Rhône-Méditerranée-Corse*. Pierre-Bénite.
- Chen, S., Yu, X., He, X., Xie, D., Fan, Y. y Peng, J. (2009). Simplified pesticide multiresidues analysis in fish by low-temperature cleanup and solid-phase extraction coupled with gas chromatography/mass spectrometry. *Food Chemistry*, 113, 1297-1300. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.08.045>
- Cid, F. D., Antón, R. I. y Caviedes-Vidal, E. (2007). Organochlorine pesticide contamination in three bird species of the Embalse La Florida water reservoir in the semiarid midwest of Argentina. *Science of The Total Environment*, 385(1–3), 86-96. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2007.07.004>
- Coste, M. y Ayphassorho, H. (1991). *Etude de la qualité des eaux du bassin Artois-Picardie à l'aide des communautés de diatomées benthiques. Application des indices diatomiques au réseau. Cemagref Bordeaux. Agence de l'Eau Artois-Picardie. Rapport Convention d'étude N° 90*.
- de Gerónimo, E., Aparicio, V. C., Bárbaro, S., Portocarrero, R., Jaime, S. y Costa, J. L. (2014). Presence of pesticides in surface water from four sub-basins in Argentina. *Chemosphere*, 107, 423–431. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2014.01.039>
- De Wolf, H. (1982). Method of coding of ecological data from diatoms for computer utilization. *Mededel. Rijks Geol. Dienst.*, 36(2), 95-110.
- Del Pino, M., Bay, L., Lejarraga, H., Kovalskys, I. y Pino, M. (2005). Peso y estatura de una muestra nacional de 1.971 adolescentes de 10 a 19 años: las referencias argentinas continúan vigentes. *Archivo argentino de Pediatría*, 103, 323-330.
- EC (2021). *European Commission. Method Validation and Quality Control Procedures for Pesticide Residues Analysis in Food and Feed, SANTE/11321/2021*.
- Egun, N. K. y Oboh, I. P. (2022). Potential contribution of captured fishes to the recommended nutrient intakes (RNIs): A case study of commercial fish species from Ikpoba reservoir, Edo State, Nigeria. *Measurement: Food*, 5, 100014. <https://doi.org/10.1016/j.meafoo.2021.100014>
- ENNyS (2005). *National Survey of Health and Nutrition*. National Health Ministry of Argentina.
- Erkmen, B. y Kolamkaya, D. (2006). Determination of organochlorine pesticide residues in water, sediment, and fish samples from the Meric, Delta, Turkey. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 86, 161-169.
- FAO/WHO (2017a). *Pesticide Database. Codex Alimentarius Commission International Food Standards*.
- FAO/WHO (2017b). *Directrices sobre criterios de rendimiento para métodos de análisis para la determinación de residuos de plaguicidas en los alimentos y los piensos. Codex Alimentarius Commission International Food Standards*.
- FAO/WHO (1997). *Guidelines for Predicting Dietary Intake of Pesticide Residues. Global Environment Monitoring System –Food Contamination Monitoring and Assessment Programme (GEMS/Food) and Codex Committee on Pesticide Residues*.

- Ghayyur, S., Khan, M. F., Tabassum, S., Ahmad, M. S., Sajid, M., Badshah, K., Khan, M. A., Saira, Ghayyur, S., Khan, N. A., Ahmad, B. y Qamer, S. (2021). A comparative study on the effects of selected pesticides on hemato-biochemistry and tissue histology of freshwater fish *Cirrhinus mrigala* (Hamilton, 1822). *Saudi Journal of Biological Sciences*, 28(1), 603-611. <https://doi.org/10.1016/J.SJBS.2020.10.049>
- Gitahi, S. M., Harper, D. M., Muchiri, S. M., Tole, M. P. y Ng'ang'a, R. N. (2002). Organochlorine and organophosphorus pesticide concentrations in water, sediment, and selected organisms in Lake Naivasha (Kenya). *Hydrobiologia*, 488, 123-128.
- Guerreño, M., López Armengol, M. F., Luquet, C. M. y Venturino, A. (2016). Comparative study of toxicity and biochemical responses induced by sublethal levels of the pesticide azinphosmethyl in two fish species from North-Patagonia, Argentina. *Aquatic Toxicology*, 177, 365-372. <https://doi.org/10.1016/J.AQUATOX.2016.06.015>
- Kalyoncu, L., Agca, I. y Aktumsek, A. (2009). Some organochlorine pesticide residues in fish species in Konya, Turkey. *Chemosphere*, 74, 885-889. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.11.020>.
- Kumari, D. y John, S. (2019). Health risk assessment of pesticide residues in fruits and vegetables from farms and markets of Western Indian Himalayan region. *Chemosphere*, 224, 162-167. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.02.091>
- LeDoux, M. (2011). Analytical methods applied to the determination of pesticide residues in foods of animal origin. A review of the past two decades. *Journal of Chromatography A*, 1218(8), 1021-1036. <https://doi.org/10.1016/J.CHROMA.2010.12.097>
- Lejarraga, H., del Pino, M., Fano, V., Cainoa, S. y Coleb, T. J. (2009). Referencias de peso y estatura desde el nacimiento hasta la madurez para niñas y niños argentinos. Incorporación de datos de la OMS de 0 a 2 años, recálculo de percentilos para obtención de valores LMS. *Archivo Argentino de Pediatría*, 107(2), 126-133.
- Lemos, J., Sampedro, M. C., de Ariño, A., Ortiz, A. y Barrio, R. J. (2016). Risk assessment of exposure to pesticides through dietary intake of vegetables typical of the Mediterranean diet in the Basque Country. *Journal of Food Composition and Analysis*, 49, 35-41. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2016.03.006>.
- Lenardon, A. M., de Hevia, M. I. M., Fuse, J. A., de Nochetto, C. B. y Depetris, P. J. (1984). Organochlorine and organophosphorous pesticides in the Parana River (Argentina). *Science of The Total Environment*, 34(3), 289-297. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(84\)90070-6](https://doi.org/10.1016/0048-9697(84)90070-6)
- Li, Z. (2022). Prioritizing agricultural pesticides to protect human health: A multi-level strategy combining life cycle impact and risk assessments. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 242, 113869. <https://doi.org/10.1016/J.ECOENV.2022.113869>
- Licursi, M. y N. Gómez. (2003). Aplicación de Índices bióticos en la evaluación de la calidad del agua en sistemas lóticos de la llanura pampeana a partir del empleo de diatomeas. *Biología Acuática*, 21, 31-49.
- Lourtharaj, A. A., Hatshan, M. R. y Hussein, D. S. (2022). Biocatalytic degradation of organophosphate pesticide from the wastewater and hydrolytic enzyme properties of consortium isolated from the pesticide contaminated water. *Environmental Research*, 205, 112553. <https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2021.112553>
- Łozowicka, B., Kaczyński, P., Mojsak, P., Rusiłowska, J., Beknazarova, Z., Ilyasova, G. y Absatarova, D. (2020). Systemic and non-systemic pesticides in apples from Kazakhstan and their impact on human health. *Journal of Food Composition and Analysis*, 90, 103494. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2020.103494>.

- Luchini, L. y C. A. Verona. (1972). *Catálogo de las diatomeas argentinas. I. Diatomeas de aguas continentales (incluido el Sector Antártico)*. Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires. Monografía N° 2: 1-300.
- Mac Loughlin, T. M., Peluso, M. L. y Marino, D. J. G. (2022). Multiple pesticides occurrence, fate, and environmental risk assessment in a small horticultural stream of Argentina. *Science of The Total Environment*, 802, 149893. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2021.149893>
- Maggioni, D. A., Signorini, M. L., Michlig, N., Repetti, M. R., Sigrist, M. I. y Beldomenico, H. R. (2018). National short-term dietary exposure assessment of a selected group of pesticides in Argentina. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 53(10), 639-651. <https://doi.org/10.1080/03601234.2018.1474552>.
- Martinez De Fabricius, A. L.; Novoa, M. D.; Huber., M. P. y M. Sosa. (2014). Phytoplankton from the peri-pampean hills: Córdoba system. *Advanced in Limnology*, 65, 185-198.
- Medina, M. B., Munitz, M. S. y Resnik, S. L. (2020). Validation and expanded uncertainty determination of pesticides in water; and their survey on paddy rice irrigation water from Argentina. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 55(11), 983-989. <https://doi.org/10.1080/03601234.2020.1807262>
- Metzeltin, D. y H. Lange-Bertalot. (1998). *Tropical Diatoms of South America I*. Koeltz Scientific Books.
- Metzeltin, D. y H. Lange-Bertalot. (2007). *Tropical Diatoms of South America II*. A.R.G. Gantner Verlag K.G.
- Metzeltin, D.; Lange-Bertalot, H. y F. García Rodríguez. (2005). *Diatoms of Uruguay*. A.R.G. Gantner Verlag K.G.
- Muralidharan, S., Dhananjayan, V. y Jayanthi, P. (2009). Organochlorine pesticides in commercial marine fishes of Coimbatore, India and their suitability for human consumption, *Environmental Research*, 109(1), 15-21. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2008.08.006>.
- Olisah, C., Okoh, O. O. y Okoh, A. I. (2019). Distribution of organochlorine pesticides in fresh fish carcasses from selected estuaries in Eastern Cape Province, South Africa, and the associated health risk assessment. *Marine Pollution Bulletin*, 149, 110605. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110605>
- Olisah, C., Rubidge, G., Human, L. R. D. y Adams, J. B. (2023). Tissue distribution, dietary intake and human health risk assessment of organophosphate pesticides in common fish species from South African estuaries. *Marine Pollution Bulletin*, 186, 114466. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.114466>
- Ondarza, P. M., Gonzalez, M., Fillmann, G. y Miglioranza, K. S. B. (2014). PBDEs, PCBs and organochlorine pesticides distribution in edible fish from Negro River basin, Argentinean Patagonia. *Chemosphere*, 94, 135-142. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2013.09.064>
- Pacin, A., Martínez, E., de Portela, M. L. y Neira, M. S. (1998). Consumo de alimentos en la población de la Universidad Nacional de Luján. Aporte energético y proteico. *La Alimentación Latinoamericana*, 221, 28-36.
- Pacin, A., Martínez, E., Pita, M. L., de Portela, M. L. y Neira, M. S. (1999). Consumo de alimentos e ingesta de algunos nutrientes en la población de la Universidad Nacional de Luján, Argentina. *Archivos Latinoamericanos de Nutrición*, 49, 31-39.
- Patrick, R. y C.W. Reimer. (1966). The diatoms of the United States (exclusive of Alaska and Hawaii). *Mon. Acad. Nat. Sc. Philadelphia*, 13(1), 1-688.

- Patrick, R. y C. W. Reimer. (1975). The Diatoms of the United States exclusive of Alaska and Hawaii. Vol. 2 Acad. Nat. Sci. Philadelphia. Monog., 13, 1-213.
- Pérez, D. J., Iturburu, F. G., Calderon, G., Oyesqui, L. A. E., de Gerónimo, E. y Aparicio, V. C. (2021). Ecological risk assessment of current-use pesticides and biocides in soils, sediments and surface water of a mixed land-use basin of the Pampas region, Argentina. *Chemosphere*, 263, 128061. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2020.128061>
- Prajapati, S., Challis, J., Jardine, T. y Brinkmann, M. (2022). Levels of pesticides and trace metals in water, sediment, and fish of a large, agriculturally-dominated river. *Chemosphere*, 308, 136236. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136236>
- Prescott, G. M. (1982). *Algae of the Western Great lake area- Reprint*.-Koeltz. Sc.Pub.
- Rasool, S., Rasool, T. y Gani, K. M. (2022). A review of interactions of pesticides with-in various interfaces of intrinsic and organic residue amended soil environment. *Chemical Engineering Journal Advances*, 11, 100301. <https://doi.org/10.1016/J.CEJA.2022.100301>
- Rahman, M., Md. Hoque, S., Bhowmik, S., Ferdousi, S., Kabiraz, M., Van Brakel, M. (2021). Monitoring of pesticide residues from fish feed, fish and vegetables in Bangladesh by GC-MS using the QuEChERS method. *Heliyon*, 7, e06390. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e06390>
- Reffstrup, T. K., Larsen, C. J. y Meyer, O. (2010). Risk assessment of mixtures of pesticides. Current approaches and future strategies. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 56(2), 174–192. <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2009.09.013>.
- Reksten, A. M., Somasundaram, T., Kjellevoid, M., Nordhagen, A., Bokevoll, A., Pincus, L. M., Rizwan, A. A., Mamun, A., Thilsted, S. H., Htut, T. y Aakre, I. (2020). Nutrient composition of 19 fish species from Sri Lanka and potential contribution to food and nutrition security. *Journal of Food Composition and Analysis*, 91, 103508. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2020.103508>
- Ríos, J. M., Ruggeri, M. F., Poma, G., Malarvannan, G., Covaci, A., Puliafito, S. E., Ciocco, N. F. y Altamirano, J. C. (2019). Occurrence of organochlorine compounds in fish from freshwater environments of the central Andes, Argentina. *Science of The Total Environment*, 693, 133389. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2019.07.195>
- Rossi, A., Fantón, N., Michlig, M., Repetti, M. y Cazenave, J. (2020). Fish inhabiting rice fields: Bioaccumulation, oxidative stress and neurotoxic effects after pesticides application. *Ecological Indicators*, 113, 106186. <https://doi.org/10.1016/j.ecoind.2020.106186>
- Rovedatti, M. G., Castañé, P. M., Topalián, M. L. y Salibián, A. (2001). Monitoring of organochlorine and organophosphorus pesticides in the water of the Reconquista river (Buenos Aires, Argentina). *Water Research*, 35(14), 3457-3461. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00058-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00058-6)
- SENASA (2010). Resolución 934 de 2010.
- Serra, S., Loureiro, M., Clavijo, C., Alonso, F., Scarabino, F. y Ríos, N. (2019). *Peces del bajo Río Uruguay especies destacadas*.
- Shao, C., Su, Y., Meng, D., Li, Y., Dong, Y. Hao, H. y Ye, H. (2023). Comprehensive metabolomic profiling of nutrients in fish and shrimp. *Food Chemistry*, 407, 135037. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.135037>
- Shin, D., Kim, J. y Kang, H - S. (2021). Simultaneous determination of multi-pesticide residues in fish and shrimp using dispersive-solid phase extraction with liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Food Control*, 120, 107552. <https://doi.org/>

- [g/10.1016/j.foodcont.2020.107552](https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2020.107552)
- Sinha, S. N., Vishnu Vardhana Rao, M., Vasudev, K. y Odetokun, M. (2012). A liquid chromatography mass spectrometry-based method to measure organophosphorous insecticide, herbicide and non-organophosphorous pesticide in grape and apple samples. *Food Control*, 25(2), 636–646. <https://doi.org/10.1016/J.FOODCONT.2011.11.031>
- Sivonen, K. y Jones, G. (1999). Cyanobacterial toxins En I. Chorus and J.Bartram (eds.), *Toxic cyanobacteria in water: a guide to their public Health consequences, monitoring and management* (pp. 41–111). E&FN Spon.
- Slaby, S., Le Cor, F., Dufour, V., Auger, L., Pasquini, L., Cardoso, O., Curtet, L., Baudoin, J-M., Wiest, L., Vulliet, Emmanuelle., Feidt, C., Dauchy, X. y Banas, D. (2022). Distribution of pesticides and some of their transformation products in a small lentic waterbody: Fish, water, and sediment contamination in an agricultural watershed. *Environmental Pollution*, 292, 118403. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118403>
- Souza Caldas, S., Bolzan, C. M., de Menezes, E. J., Venquiaruti Escarrone, A. L., de Martinez, C., Martins, G., Bianchini, A. y Primel, E. G. (2013). A vortex-assisted MSPD method for the extraction of pesticide residues from fish liver and crab hepatopancreas with determination by GC – MS. *Talanta*, 112, 63–68. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2013.03.054>
- Székács, A., Mörtl, M. y Darvas, B. (2015). *Research Article Monitoring Pesticide Residues in Surface and Ground Water in Hungary: Surveys*. <https://doi.org/10.1155/2015/717948>
- Tell, G. (1985). Catálogo de las algas de agua dulce de la República Argentina. *Bibl. Phicologica*, 70, 1-283.
- Tran, T. A. M., Malarvannan, G., Hoang, T. L. Nguyen, V. H., Covaci, A. y Elskens, M. (2019). Occurrence of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in sediment and fish in Cau Hai lagoon of Central Vietnam: Human health risk assessment. *Marine Pollution Bulletin*, 141, 521–528. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.03.006>
- USEPA (2000). *Supplementary guidance for conducting health risk assessment of chemical mixtures*. Risk Assessment Forum Technical Panel. United States Environmental Protection Agency Office of EPA/630/R-00/002.
- Van Dam, H.; Mertens, A. y J. Sinkeldam. (1994). A coded checklist and ecological indicator values of freshwater diatoms from The Netherlands. *Netherlands Journal of Aquatic Ecology*, 28(1), 117-133.
- Wang, X. - C., Shu, B., Li, S., Yang, Z. - G. y Qiu, B. (2017). QuEChERS followed by dispersive liquid–liquid microextraction based on solidification of floating organic droplet method for organochlorine pesticides analysis in fish. *Talanta*, 162, 90-97. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2016.09.069>
- Washington, H. G.. (1984). Diversity, biotic and similarity indices: a review with special relevance to aquatic ecosystems. *Water Research*, 18, 653-694.
- WHO (2003). *GEMS/Food regional diets: regional per capita consumption of raw and semi-processed agricultural commodities / prepared by the Global Environment Monitoring System/Food Contamination Monitoring and Assessment Programme*.
- Williman, C., Munitz, M. S., Montti, M. I. T., Medina, M. B., Navarro, A. F. y Ronco, A. E. (2017). Pesticide survey in water and suspended solids from the Uruguay River Basin, Argentina. *Environmental Monitoring and Assessment*, 189(6), 1-17. <https://doi.org/10.1007/S10661-017-5956-9/TABLES/5>
- Wu, L., Zhou, X., Zhao, D., Feng, T., Zhou, J., Sun, T., Wang, J. y Wang, C. (2017). Seasonal variation and exposure risk assessment of pesticide residues in vegetables from Xin-

- jiang Uygur Autonomous Region of China during 2010–2014. *Journal of Food Composition and Analysis*, 58, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2016.12.025>.
- Yang, C., Lim, W. y Song, G. (2020). Mediation of oxidative stress toxicity induced by pyrethroid pesticides in fish. *Comparative Biochemistry and Physiology, Part C*, 234, 108758. <https://doi.org/10.1016/j.cbpc.2020.108758>
- Yu, X. y Zeng, Q. (2022). Random forest algorithm-based classification model of pesticide aquatic toxicity to fishes. *Aquatic Toxicology*, 251, 106265. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2022.106265>

**PID 8115 Denominación del Proyecto**

Determinación de plaguicidas en pescados y su relación con la calidad del agua del embalse de Salto Grande

**Director**

Martín Sebastián Munitz

**Codirectora**

María Belén Medina

**Unidad de Ejecución**

Universidad Nacional de Entre Ríos

**Dependencia**

Facultad de Ciencias de la Alimentación

**Contacto**

[martin.munitz@uner.edu.ar](mailto:martin.munitz@uner.edu.ar)

**Cátedra/s, área o disciplina científica**

Laboratorio de Investigación de Residuos en Alimentos (L.I.R.A). Área química

**Integrantes del proyecto**

Docentes: Fabricio Raviol, Celia Williman, Gladys Subovich, Martín Novoa, Julieta Maldonado (alta: 11/05/2022) y Lucas Page (alta: 13/10/2021). Becarios: Rodrigo Maximiliano Barragán (01/06/2020 al 31/12/2021), David Colman Casanova (01/09/2020 al 31/08/2021). Franco Spinelli (EVC) (01/09/2021 al 31/08/2022)

**Fechas de iniciación y de finalización efectivas**

02/03/2020 - 22/01/2023

Aprobación del Informe Final por Resolución C.S. N° 442/23 (24/11/2023)