

## ¿Existe una relación entre la calidad de los cursos de aguas superficiales asociadas a los paisajes rurales y el nivel y el tipo de antropización en la zona de influencia?

M. LETICIA PELUSO<sup>1,§</sup>; PABLO M. DEMETRIO<sup>1,§</sup>; CONSTANZA BERNASCONI<sup>1</sup>; NATALIA APRIGLIANO<sup>2</sup>; GABRIELA RIVIELLO LÓPEZ<sup>2</sup>; MARIANA ABELANDO<sup>2</sup> & FEDERICO RIMOLDI<sup>1,§,✉</sup>

<sup>1</sup> Centro de Investigaciones del Medio Ambiente (CIM), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. Buenos Aires, Argentina. <sup>2</sup> Prefectura Naval Argentina (PNA), Dirección de Protección Ambiental. Buenos Aires, Argentina.

<sup>§</sup>Igual contribución.

**RESUMEN.** El estudio de la calidad ambiental de los grandes ríos —como el Paraná— es un desafío para las diferentes disciplinas de las ciencias ambientales. Considerando que la calidad del agua de los ríos depende principalmente de los aportes de contaminantes a través de los afluentes, bajo un enfoque multidisciplinario evaluamos la calidad ambiental de los afluentes del río Paraná en la Argentina, cuyas subcuencas se asocian a diferentes niveles y tipos de antropización. También discutimos la aptitud de diferentes herramientas de diagnóstico que se usan para estudiar la calidad de los cuerpos de agua vinculados a paisajes rurales y propusimos un nuevo indicador de fácil medición para cuantificar el nivel de antropización en estos ambientes. Se seleccionaron 6 sitios de muestreo (SM) asociados a diferentes niveles de antropización (considerando actividades agrícolas o ganaderas [A/G] y urbanas o industriales [U/I]). Se midieron *in situ* los parámetros generales de calidad del agua y se tomaron muestras de agua y sedimentos para su evaluación física, química, microbiológica y ecotoxicológica. La toxicidad de las muestras se analizó mediante una batería de bioensayos (*Daphnia magna*, *Hyalella curvispina* y *Lactuca sativa*). La frecuencia de los bioensayos que mostraron efectos significativos se correlacionó de manera positiva con la antropización. En particular, *Lactuca sativa* fue sensible a los contaminantes de origen A/G, mientras que los crustáceos, a los de origen U/I. La combinación de actividades U/I y A/G aumentó la complejidad toxicológica de los cuerpos de agua, lo cual genera mayores efectos adversos. Aunque en las zonas rurales, las actividades de U/I representaban una escala notablemente pequeña en relación con las de A/G, su contribución al deterioro de la calidad toxicológica de los cuerpos de agua sería significativa.

[Palabras clave: calidad de agua, calidad de sedimentos, nivel de antropización, ecotoxicología, uso del suelo]

**ABSTRACT.** Is there a relationship between the quality of surface watercourses associated with rural landscapes and the level and type of anthropization in the zone of influence? The study of the environmental quality of the largest rivers such as the Paraná, is a challenge for the different disciplines of environmental sciences. Considering that the water quality of the largest rivers is mainly affected by the contributions of pollutants through the tributaries, we evaluate, using a multidisciplinary approach, the environmental quality of the tributaries of the Paraná River in Argentina, whose subbasins are associated with different levels and types of anthropization. We also discussed the aptitude of different diagnostic tools used to study the quality of water courses associated with rural landscapes and proposed a new indicator of easy measurement to quantify the level of anthropization in these environments. We selected 6 sampling sites (SM) related with different level of anthropization, considering agricultural and/or livestock (A/G) and urban or industrial (U/I) activities. The general parameters of water quality were measured *in situ*, and water and sediment samples were taken for physical, chemical, microbiological and ecotoxicological evaluation. The toxicity was evaluated by a battery of bioassays (*Daphnia magna*, *Hyalella curvispina* and *Lactuca sativa*). The frequency of bioassays that show significant effects correlated positively with anthropization. *Lactuca sativa* was particularly sensitive to pollutants of A/G origin, while crustaceans, to those from U/I. The combination of U/I and A/G activities increased the toxicological complexity of the watercourses, producing greater adverse effects. Although, in the rural areas the U/I activities represented a scale notably small in relation to A/G, their contribution to the deterioration of the toxicological quality of watercourses appeared significant.

[Keywords: water quality, sediment quality, anthropization level, ecotoxicology, land use]

## INTRODUCCIÓN

En el marco de la gestión ambiental de los cuerpos de agua dulce es fundamental contar con un diagnóstico adecuado para poder tomar decisiones de manejo apropiadas (Vörösmarty et al. 2010). Sin embargo, en el caso de los grandes ríos, el estudio de su calidad ambiental es un reto para las ciencias ambientales debido a la presencia de conflictos sociales, la gran diversidad de daños antropogénicos y las grandes extensiones territoriales involucradas, que conllevan graves problemas logísticos (Habersack and Samek 2016). Existe poca información sobre la calidad ambiental global de los grandes ríos del mundo, concentrándose la mayoría de los estudios en sectores específicos de relativamente poca extensión territorial asociados a usos del suelo urbano/industrial (Riba et al. 2004; Mehler et al. 2011).

El río Paraná se encuentra entre los 20 ríos más grandes del mundo y es el segundo más largo de América del Sur, detrás del Amazonas, motivo por el cual fue clasificado como uno de los mega-ríos del mundo (Latrubesse 2008). Desde su origen en la confluencia de los ríos Grande y Paranaíba hasta su desembocadura en el estuario del Río de La Plata, recorre 4880 km en los territorios de Brasil, Paraguay y la Argentina, atravesando grandes ciudades, extensas áreas rurales dominadas por cultivos y regiones prístinas donde la actividad antrópica es baja o nula (Metcalf et al. 2020). Específicamente en la Argentina, el Delta Inferior del Paraná (Figura 1) es el sector más estudiado porque concentra la mayor densidad poblacional del país (Puig et al. 2015), mientras que en el resto del territorio, el río recorre sobre todo áreas dominadas por paisajes rurales con aglomeraciones urbanas de baja a media densidad.

En los últimos años, el término 'rural' dejó de ser sinónimo de agricultura o de ganadería y se transformó en espacios multifuncionales, heterogéneos y dinámicos en los que el uso del suelo agropecuario se mezcla con usos urbano/industriales (Tadeo 2010). En general, los estudios científicos que evalúan las influencias ambientales de las actividades antrópicas sobre cursos de agua superficiales de regiones consideradas rurales se han centrado en la agricultura o la ganadería, sin una aproximación a los potenciales efectos de la urbanización y la industrialización debido a

que la superficie destinada a estas actividades en estos sectores suele ser relativamente pequeña (Elorriaga et al. 2013; Mesa et al. 2015). Sin embargo, monitoreos de los últimos 10 años sobre parámetros generales de calidad del agua y contaminantes específicos, que nuestro grupo viene llevando adelante en el tramo del río Paraná perteneciente al territorio argentino (excepto el Bajo Delta del Paraná), muestran que los afluentes del río Paraná con menor calidad están asociados a condiciones anóxicas donde prevalecen altos contenidos de sulfuros (SAyDS-PNA-UNLP 2007; Peluso et al. 2013a). Estos sectores, a su vez, están en su mayoría relacionados con los aportes de materia orgánica de diversas actividades antrópicas combinadas. Esto sugiere que, si bien en términos de superficie, las actividades urbano/industriales son relativamente pequeñas, la influencia de estos usos de suelo en sectores rurales sobre la calidad de los cuerpos de agua superficiales podría ser mayor que la que se creía (Cheng et al. 2022).

Dada la heterogeneidad de actividades antrópicas que se desarrollan en este tipo de cuencas, es importante usar herramientas de disciplinas diferentes de las ciencias ambientales (i.e., fisicoquímica ambiental, microbiología y ecotoxicología), considerando distintas matrices ambientales (i.e., columna de agua y sedimento). La información que se obtiene es diferente y complementaria, como resultado de la forma en que los contaminantes y sus metabolitos de degradación se distribuyen dentro de estos sistemas (Volaufova and Langhammer 2007; Rimoldi et al. 2018).

Teniendo en cuenta que la calidad del agua del río Paraná depende sobre todo del régimen hídrico y de los aportes de contaminantes a través de los afluentes (Peluso et al. 2013a; Puig et al. 2015), se plantean como objetivos principales del presente estudio: a) determinar la calidad de las aguas y los sedimentos de la desembocadura de seis afluentes del río Paraná cuyas subcuencas se asocian a diferentes niveles y tipos de antropización representativos de los paisajes rurales que dominan la cuenca del río Paraná en la Argentina; b) evaluar la aptitud de diferentes herramientas de diagnóstico utilizadas para estudiar la calidad de los cuerpos de agua asociados a paisajes rurales, y c) proponer un nuevo indicador de fácil medición para cuantificar el nivel de antropización en estos ambientes.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### *Área de estudio y selección de sitios de muestreo*

El área de estudio abarca la cuenca superior y media, y el sector superior de la cuenca inferior del río Paraná en el territorio argentino. A partir del monitoreo que el grupo de investigación viene realizando desde hace 10 años y que comprende en promedio 20 sitios de muestreo correspondientes a las desembocaduras de los afluentes del río Paraná, se seleccionaron seis sitios para el presente estudio. La selección de los sitios de muestreo (SM) se realizó en base a los usos del suelo predominantes en las márgenes de los cuerpos de agua y a nuestros conocimientos previos del área de estudio (SAyDS-PNA-UNL 2007; Peluso et al. 2013a; Ronco et al. 2016; Etchegoyen et al. 2017). Así, se seleccionaron los siguientes cuerpos de agua superficiales: Arroyo Monte Lindo (ML), Río Negro (Ne), Río Santa Lucía (SL), Río Feliciano (Fel), Río Carcarañá (Car) y Arroyo San Lorenzo (SLo) (Figura 1), cuyas características generales se describen en la Tabla 1.

Estos cuerpos de agua se encuentran en una longitud de ~1000 km a lo largo del cuerpo principal del río Paraná. En términos generales, el paisaje de la región está dominado por llanuras fértiles donde predomina la agricultura y, en menor medida, la ganadería junto con asentamientos urbanos dispersos. Estos suelos están atravesados por ríos y arroyos de orden pequeño a mediano, cuyas aguas desembocan sobre todo en el río Paraná. Considerando el número de complejos productivos industriales y agrícolas presentes como indicador de la diversidad productiva (CEPAL 2015), el área de estudio se compone de 3 microrregiones: la primera, al norte, poco diversa (ML); 2) la segunda, de diversidad media, en la parte central (Ne, SLu y Fel), y un último tercio que contiene un gran número de complejos productivos, al sur (Car y SLo).

### *Nivel de antropización en el área de influencia de los sitios de muestreo*

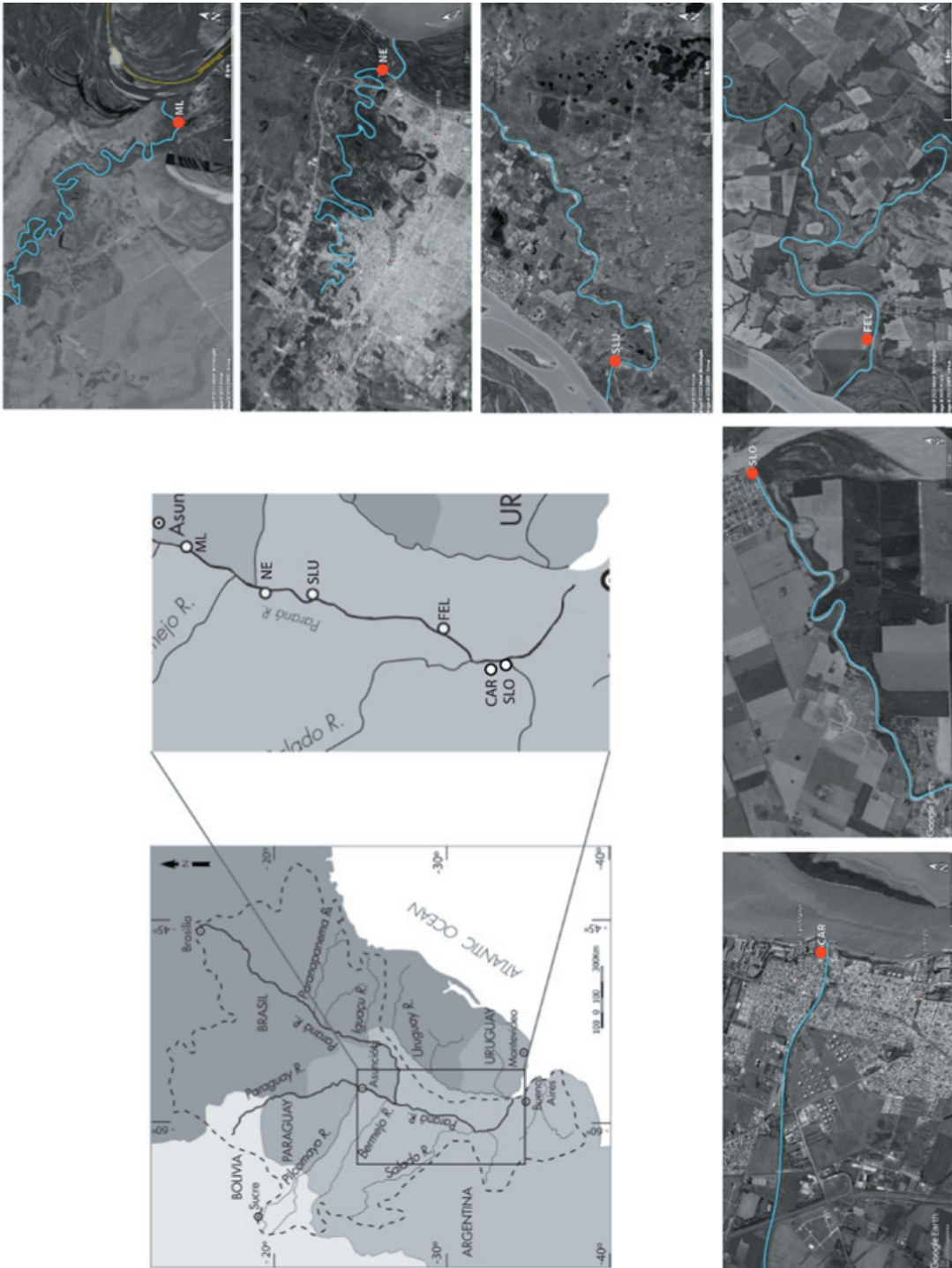
Para evaluar la asociación entre el nivel de antropización y las variables físicas, químicas, microbiológicas y ecotoxicológicas, cuantificamos la antropización de cada uno de los cuerpos de agua superficiales estudiados. La zona de influencia del SM se estableció dentro de los primeros 100 km aguas arriba del SM, tanto para indicadores de actividad agrícola/ganadera (A/G) como urbano/industrial (U/I),

que son las principales actividades humanas que transforman el ambiente en las zonas rurales (Bagan and Yamagata 2014). Estudios previos enfatizan que los usos del suelo asociados a los márgenes de los cuerpos de agua superficiales son los que más influyen sobre la calidad del agua del cuerpo receptor (Tran et al. 2010). Por lo tanto, teniendo en cuenta que los contaminantes de origen U/I suelen alcanzar estos ecosistemas sobre todo a través de fuentes puntuales o por escorrentía asociada a sectores concretos, los indicadores asociados a actividades U/I se midieron en forma lineal en los márgenes de los ríos. En el caso de la actividad A/G, los contaminantes alcanzan los cuerpos de agua superficiales principalmente por escorrentía superficial y sub-superficial o deriva, motivo por el cual la estimación se realizó considerando el área que involucra 2.5 km a cada margen del curso principal.

Para seleccionar los indicadores se consideró que tengan a nuestro criterio relación directa con la llegada de contaminantes al cuerpo de agua y que sean fácilmente medibles (que no requieran de equipamiento o conocimientos específicos). De esta forma, los valores para los indicadores Distancia entre el SM y la ciudad, y Contacto directo entre la ciudad y el cuerpo de agua, relacionados con la actividad U/I, se estimaron utilizando el Software Google Earth Pro, midiendo las distancias a través del contorno del curso principal del cuerpo de agua y de información del censo nacional poblacional del año 2010 realizado por el Instituto Argentino de Estadística y Censos (INDEC 2010 – número de habitantes—) para la variable ‘número de habitantes’. En estos casos, considerando que el ingreso de contaminantes al cuerpo de agua es proporcional al número de habitantes y que la probabilidad de detección de esos contaminantes en el SM es inversamente proporcional a la distancia entre el SM y la ciudad, unificamos esa información en un único valor (Factor urbano), de la siguiente manera:

$$\text{Factor urbano} = \text{NH} / (\text{DCSM} + 1) \quad \text{Ecuación 1}$$

donde NH es el número de habitantes, y DCSM, la distancia (km) entre el conglomerado urbano y el sitio de muestreo. Es importante mencionar que para el SM Car se calculó el cociente para cada aglomeración urbana y se usó la media de los valores obtenidos para calcular el nivel de antropización.



**Figura 1.** Área de estudio y ubicación de los seis sitios de muestreo. Las imágenes satelitales muestran detalles de los sitios.

**Figure 1.** Study area and location of the six sampling sites. The satellite images show a detail of some of the sites.

**Tabla 1.** Características y localización de los sitios de muestreo.  
**Table 1.** Characteristics and locations of the sampling sites.

Características	Distancia entre los SM y la desembocadura del cuerpo de agua (km)	Actividad agrícola/ganadera en contacto directo con el cuerpo de agua*	Urbanizaciones sobre los márgenes del cuerpo de agua	Número de habitantes*	Distancia entre el SM y la ciudad (km)*	Distancia directa entre la ciudad y el cuerpo de agua (km)*	Profundidad: ancho en el SM (m)
ML: Arroyo Montelindo (25°52'45.46" S - 57°52'50.29" O). Abundante vegetación acuática en las orillas y lecho del río. Actividad antrópica muy baja. Cultivo de plantas herbáceas no graminoides	1	<10%	Colonia Pastoril	993	100	0.1	1.20; 30
Ne: Río Negro (27°28'11.14" S - 58°53'52.04" O). Aguas oscuras. Influencia directa de la ciudad de Resistencia (uso del suelo urbano e industrial). Actividad pesquera. Cultivo de herbáceas no gramineas (cuenca baja) y cultivo de gramineas (cuenca alta)	3	30%	Ciudad de Resistencia y urbanizaciones periféricas	385726	15	20	2; 50
SLu: Río Santa Lucía (29°4'42.26" S - 59°12'48.29" O). Agricultura y ganadería en el área de influencia. El sitio recibe aguas de drenaje de los Esteros del Iberá	2	30%	Santa Lucía	11585	25	0.5	2; 80
Fel: Río Feliciano (31°6'27.07" S - 59°51'58.41" O). Receptor de arroyos de menor grado a lo largo del curso. Vegetación y cultivo de arroz en las orillas. Cultivo de gramineas	4	90%	Sin aglomerados urbanos en la zona de influencia	—	—	—	3.50; 170
Car: Río Carcarañá (32°26'37.20" S - 60°48'19.80" O). Sedimentos de fondo arcilloso. Litoral de ribera alta que discurre a lo largo de una típica pampa ondulada con agricultura extensiva. Cierta actividad industrial o urbana	0.15	100%	Puerto Gaboto, Oliveros, Villa La Ribera, Andino, Lucio V. López, Carcaraña	2987 4500 408 2226 716 17121 27958**	0 20 27 35 53 80	1.0 5.5 8.5 3.5 0.5 2.7 **21	4; 80
SLo: Arroyo San Lorenzo (32°43'12.14" S - 60°43'39.40" O). Orillas poco vegetadas con estructuras construidas y carreteras a lo largo de la costa. Gran influencia urbanística e industrial (planta petroquímica entre otras industrias)	0.2	100%	San Lorenzo	46200	0	1.8	6; 30
Observaciones			Solo se consideran las urbanizaciones en contacto directo con el cuerpo de agua.				La distancia se midió a lo largo del cuerpo de agua

\*Variables usadas para estimar el nivel de antropización. \*\*Valores totales

Con respecto a la actividad A/G, para facilitar la cuantificación se establecieron categorías porcentuales (10 categorías de 10 rango porcentuales cada una, asignando el valor superior del rango a cada categoría) y se

otorgó un valor de influencia A/G a partir de la observación del mapa interactivo de cobertura de suelos de la República Argentina elaborado por el Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (Ligier et al. 2009), en el área

**Tabla 2.** Parámetros físicos, químicos, microbiológicos y ecotoxicológicos medidos, metodologías analíticas y equipamiento utilizado para analizar las muestras de agua y sedimentos de los cuerpos de agua superficiales.

**Table 2.** Physical, chemical, microbiological and ecotoxicological parameters measured, analytical methodologies and equipment used to analyse water and sediment samples from surface watercourses.

Matriz ambiental	Parámetro medido	Metodología analítica	Equipamiento	Referencia	
Agua	Cond. eléctrica*	---	Multiparamétrico HORIBA U-52®	---	
	Turbidez*				
	pH*				
	Temperatura*				
	Oxígeno disuelto*				
	Nitrato <sup>1</sup>	Reducción de cadmio Método 4500-NO3-E	Espectrofotómetro DR 2800 y bloque reactor DRB200 (Hach Instruments)	APHA (1998)	
	Nitrógeno amoniacal <sup>1</sup>	Método del salicilato (8155)			
	Nitrito <sup>1</sup>	Diazotación (Método 4500-NO2-B)			
	Nitrógeno total <sup>1</sup>	Digestión con persulfato (Método 10071)			
	Fósforo total <sup>1</sup>	Digestión ácido-persulfato (métodos 4500-P, B y E)			
	Demanda química de oxígeno (DQO) <sup>1</sup>	Método de reactor-digestión (5220 B)			
	Alcalinidad <sup>1</sup>	Método 2320			
	Sólidos totales disueltos <sup>2</sup>	Métodos gravimétricos (2540-C)			
	Coliformes totales <sup>2</sup>	Método del número más probable (9221B)			
	Coliformes fecales <sup>2</sup>	Método del número más probable (9221E)			
	Demanda biológica de oxígeno (DBO5) <sup>2</sup>	Método 5210 D			
	Sedimentos	Cadmio <sup>3</sup>	Digestión en horno microondas (método 3030K)	Espectrofotómetro de absorción atómica Shimadzu Modelo AA 6800, conectado a un atomizador de horno de grafito Modelo GFA-EX7	APHA (1998)
Cobre[1] <sup>3</sup>					
Arsénico <sup>3</sup>					
Plomo <sup>3</sup>					
Cromo <sup>3</sup>					
Granulometría <sup>3</sup>		Tamizado y sedimentación. Tamiz 63 µm para retención de arena. Método de la pipeta para determinación de finos[2]			Day (1965); Folk (1974)
Materia orgánica <sup>3</sup>		Pérdida por ignición	Mufla a 550 °C		
Sulfuros <sup>3</sup>		Método 9030			USEPA (1996a)
Cadmio <sup>3</sup>		La digestión de las muestras se realizó según el método 3050	Espectrofotómetro de absorción atómica de llama directa Shimadzu Modelo AA 6800		USEPA (1996 <sup>a</sup> )
Cobre <sup>3</sup>					
Arsénico <sup>3</sup>					
Plomo <sup>3</sup>					
Cromo <sup>3</sup>					
<b>Bioensayos de toxicidad</b>					
Agua	Sedimento	Organismo diagnóstico	Tiempo de exposición, punto final	Referencia	
Directo	Elutriado	<i>Daphnia magna</i>	48 horas, mortalidad	USEPA (2002)	
Directo	Elutriado	<i>Lactuca sativa</i>	120 horas, inhibición de la elongación de la raíz	USEPA (1996b)	
Directo	---	<i>Hyalella curvispina</i>	96 horas, mortalidad	USEPA (2000), Peluso et al. (2011)	
---	Directo	<i>Hyalella curvispina</i>	10 días, mortalidad	USEPA (2000) adaptado por Peluso et al. (2011)	

\*Parámetros medidos *in situ*. <sup>1</sup>Parámetros medidos a bordo de buque científico Dr. Leloir SPA-1 de la PNA.

<sup>2</sup>Parámetros medidos en el laboratorio terrestre de PNA. <sup>3</sup>Parámetros medidos en el laboratorio del Centro de Investigaciones del Medio Ambiente. Para los bioensayos de toxicidad: directo=la muestra fue expuesta sin procesamiento previo; elutriado: se expuso la fracción soluble de la muestra

mencionada previamente. Es importante notar que para este componente no se consideró el cultivo de leñosas como actividad agrícola. Por último, el nivel de antropización de cada SM se obtuvo como la suma de los niveles de U/I y A/G, y el valor resultante se expresó en porcentaje relativo otorgando el valor 100 al SM más antropizado.

#### Campaña de muestreo

La campaña de muestreo se realizó en el buque científico Dr. Leloir SPA-1 de la PNA durante septiembre de 2015. Los parámetros físicos, químicos y microbiológicos, los protocolos de medición y el equipamiento usado se resumen en la Tabla 2. Las muestras de agua y sedimento fueron tomadas por triplicado en cada sitio de muestreo. Para los análisis físicos, químicos y microbiológicos, las réplicas fueron integradas en una única muestra, mientras que para los análisis ecotoxicológicos se analizaron las réplicas por separado para poder calcular la variable 'frecuencia de ensayos ecotoxicológicos que difieren del control de ensayo'. Las muestras de sedimento fueron tomadas a una profundidad aproximada de 10 cm utilizando una draga marca Eckman®.

Algunos de los parámetros fisicoquímicos y microbiológicos (DBO5, pH, OD, coliformes fecales, nitratos, fósforo total, temperatura y sólidos totales) se integraron en el índice de calidad del agua elaborado por la Fundación Nacional de Saneamiento de los Estados Unidos (ICA-NSF). Este es uno de los índices que más se usan por su facilidad de interpretación de un valor único que se obtiene según la Ecuación 2:

$$ICA(NSF) = \sum_{i=1}^n FP * FE \quad \text{Ecuación 2}$$

donde FP es el factor de ponderación que puede tomar valores entre 0 y 1; FE representa el factor de escala, e i es un parámetro que va de 1 a n, siendo n el número total de parámetros considerados en el cálculo.

También se utilizó un índice de calidad objetivo desarrollado para condiciones regionales (Pesce and Wunderlin 2000), cuyos parámetros de normalización y ponderación fueron adaptados a condiciones locales utilizando conocimientos propios de la región de estudio y literatura disponible (Moscuza et al. 2007). Este índice se calculó según la siguiente ecuación:

$$ICA(obj) = \frac{(\sum_i^n C_i * W_i)}{(\sum_i^n W_i)} \quad \text{Ecuación 3}$$

donde n corresponde al número de parámetros; Ci=valor asignado (en %) a cada parámetro tras la normalización, y Wi=peso asignado a cada parámetro (DBO=3; pH=1; OD=4; nitrato=3; coliformes fecales=4; temperatura=1; sólidos disueltos totales=2; Ptot=2; COD=3).

La toxicidad de las muestras de agua y sedimentos se evaluó mediante una batería de bioensayos de toxicidad estandarizados (Tabla 2) utilizando los crustáceos *Hyaella curvispina* (Schomeker Amphipoda: Gammaridae) y *Daphnia magna* (Straus Cladocera: Daphnidae), y la planta vascular *Lactuca sativa* (L. Asterales: Asteracea) como organismos de diagnóstico. La toxicidad de la matriz agua se evaluó de forma directa (muestra sin diluciones) en todos los bioensayos (*L. sativa*, *D. magna* y *H. curvispina*), mientras que la toxicidad de los sedimentos se determinó tanto sobre sedimento completo (con *H. curvispina*) como sobre fase acuosa mediante elutriados (con *L. sativa* y *D. magna*) obtenidos según el protocolo descrito por la Agencia de Protección del Medio Ambiente de Estados Unidos (USEPA 1998). Para cada bioensayo se controlaron y mantuvieron constantes las condiciones de laboratorio (e.g., fotoperíodo, temperatura) y se siguieron rigurosamente los requisitos de control y garantía de calidad (gráficos de control) junto con los criterios de aceptabilidad de los resultados, es decir, un efecto <10% en el control negativo y un coeficiente de variación <30% en el control negativo del ensayo de *L. sativa*.

A partir de los resultados ecotoxicológicos, para cada SM se calculó la frecuencia de bioensayos que inducen efectos significativos respecto al control (de aquí en más, frecuencia) como: frecuencia = número de bioensayos de toxicidad que causaron efectos significativos respecto al control / cantidad total de bioensayos de toxicidad utilizados para evaluar la calidad de la muestra

#### Análisis estadístico

Se realizó la estadística descriptiva para las variables fisicoquímicas, microbiológicas y ecotoxicológicas. Se realizó un análisis de componentes principales (ACP) con la mediana del conjunto de datos de concentración de contaminantes en los sedimentos obtenidos

en cada SM en esta campaña de muestreo y en las anteriores (Material Suplementario-Tabla S2) (SAyDS-PNA-UNL 2007; Peluso et al. 2013a; Ronco et al. 2016; Etchegoyen et al. 2017). Esto se debió a que consideramos que los sedimentos son indicadores bastante satisfactorios de la historia del uso del suelo asociado a un sitio (ya que los contaminantes suelen tener mayor tiempo de persistencia en esta matriz ambiental). Como en este análisis solo se consideraron los contaminantes de origen antrópico, se utilizó el nivel de enriquecimiento en el caso de los metales (i.e., Fe, Mn, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb, Zn), que se calculó normalizando los niveles detectados con la concentración de hierro de cada muestra para diferenciar las cargas de contaminación de los niveles de fondo (Mucha et al. 2003). El cálculo del factor de enriquecimiento se realizó de la siguiente forma (Sinex and Helz 1981; Rubio et al. 2000):

$$FE = (M / Fe)_{\text{muestra}} / (M / Fe)_{\text{nivel de base}}$$

Ecuación 4

donde FE es el factor de enriquecimiento;  $(M/Fe)_{\text{muestra}}$  es la relación entre las concentraciones del metal y de hierro en la muestra, y  $(M/Fe)_{\text{nivel de base}}$  es la relación entre las concentraciones basales del metal y hierro.

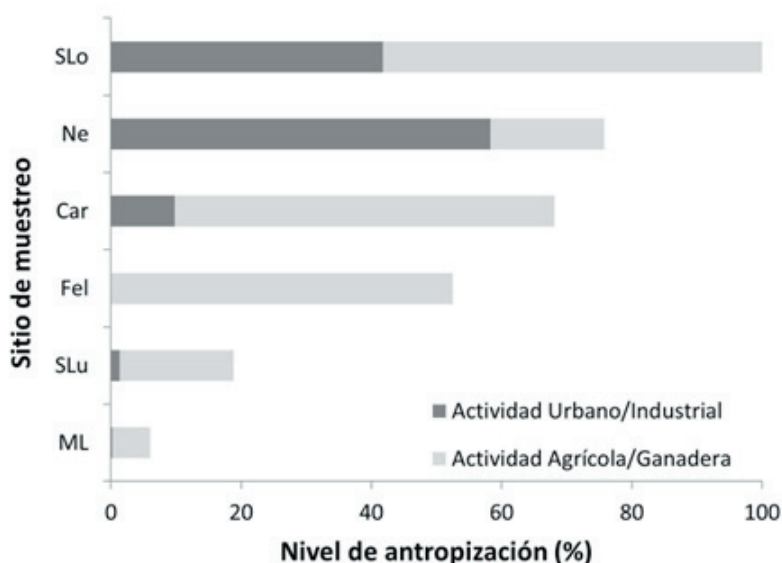
Sobre las variables ecotoxicológicas se evaluaron las diferencias entre las muestras de campo y el control de ensayo mediante la comparación de las medias. Se emplearon las pruebas de Shapiro-Wilk y Levene para evaluar la distribución normal de los datos y la homogeneidad de varianzas, respectivamente.

Si los datos tenían una distribución normal y varianzas homogéneas, se utilizó el análisis de varianza de una vía (ANOVA) y la prueba *a posteriori* LSD para evaluar las diferencias entre los tratamientos. Cuando los datos porcentuales requirieron normalización, se realizó una transformación arcoseno-raíz cuadrada antes del análisis. En los casos en que no cumplieron los supuestos del ANOVA, se utilizó la prueba de Kruskal-Wallis y la prueba de Dunn para las comparaciones múltiples por pares. Las asociaciones entre los parámetros físicos, químicos, microbiológicos y ecotoxicológicos que determinan la calidad del agua y de los sedimentos, y el nivel de antropización estimado para cada SM se realizaron mediante correlaciones simples calculando el coeficiente de Spearman.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Estimación del nivel de antropización

La estimación del nivel de antropización asociado a cada uno de los afluentes del río Paraná estudiados muestra un gradiente de antropización donde el sitio más antropizado fue SLo, con la mayor contribución tanto de las actividades A/G como U/I (Figura 2). Este gradiente disminuyó progresivamente para Ne y Car. Aunque las diferencias obtenidas para el nivel de antropización entre estos dos sitios fueron pequeñas, la contribución de las dos actividades a cada sitio fue bastante diferente. Mientras que en Ne, la contribución de la antropización procedió sobre todo del uso del suelo U/I, en Car, las actividades A/G



**Figura 2.** Nivel de antropización relativo estimado para cada sitio de muestreo. Las diferentes tonalidades de gris en las barras indican la contribución proporcional (en porcentaje) a la antropización de las actividades urbanas o industriales (gris oscuro) y agrícolas o ganaderas (gris claro).

**Figure 2.** Relative anthropization level estimated for each sampling site. The shading of the bars indicates the proportional contribution (in percentage) of the urban and/or industrial (black) and the agricultural and/or livestock (light gray) activities to the anthropization.



fueron las principales fuentes de antropización registradas (Figuras 1 y 2). El sitio Fel presentó menos antropización que los anteriores con un área de influencia asociada exclusivamente a un uso A/G. Por último, los sitios SLu y ML presentaron en general una influencia antrópica mínima.

### *Calidad ambiental de los cuerpos de agua superficiales*

Análisis físico, químico y microbiológico: calidad de agua. La Tabla 3 resume los parámetros físicos, químicos y microbiológicos obtenidos para las muestras de agua en cada SM. En términos generales, todos los SM mostraron niveles bajos de nutrientes, metales, DBO<sub>5</sub> y coliformes totales y fecales, en relación con los que presentan la mayoría de los cuerpos de agua superficiales de orden bajo-medio que escurren enteramente por las principales urbanizaciones de la Argentina, como el Río Reconquista y los arroyos Las Piedras y San

Francisco (Elordi 2016; Kuczynski 2016). Esto permite concluir que el deterioro del agua de ríos y arroyos asociados a zonas rurales es, en general, muy inferior que la de cuerpos de agua de zonas enteramente asociadas a zonas urbanas.

Los niveles de nutrientes encontrados en los cuerpos de agua aquí estudiados están en el orden de los registrados para otros cuerpos asociados a paisajes rurales de la Argentina (Feijóo y Lombardo 2007). Amuchástegui et al. (2015) observaron que las concentraciones de nitratos en arroyos rurales están en particular asociadas al uso de suelo en zonas ribereñas. En ese estudio, la concentración de nitrato superó 1 mg/L cuando el porcentaje de tierras de cultivo en las zonas ribereñas fue superior al 40%, más allá del porcentaje de suelo destinado a cultivo a nivel de cuenca. En coincidencia, en nuestro estudio, los niveles más bajos de nitratos se detectaron en ML, que es el SM asociado a menor actividad A/G.

**Tabla 3.** Parámetros físicos, químicos y microbiológicos generales de las muestras de agua pertenecientes a los sitios de muestreo. OD: oxígeno disuelto; STD: sólidos totales disueltos; DBO<sub>5</sub>: demanda bioquímica de oxígeno al 5to día; DQO: demanda química de oxígeno; NMP: número más probable; ICA-NSF: índice de calidad del agua, (Fundación Nacional de Saneamiento de los Estados Unidos); ICAObj: índice de calidad de agua objetivo; NM: no medido.

**Table 3.** General physical, chemical and microbiological parameters of the water samples belonging to the sampling sites. DO: dissolved oxygen; TDS: total dissolved solids; BOD<sub>5</sub>: biochemical oxygen demand at 5th day; COD: chemical oxygen demand; MPN: most probable number; WQI-NSF: water quality index, United States National Sanitation Foundation; ICAObj: objective water quality index); NM: not measured.

Parámetros en agua	Sitios de muestreo					
	ML	Ne	SLu	Fel	Car	SLo
pH	7.8	7.0	7.7	7.7	8.4	7.8
Temperatura (°C)	20.8	21.1	20.3	19.6	17.8	18.5
Turbidez (NTU)	288	283	214	250	222	214
OD (mg/L)	5.9	2.78	7.4	8.74	7.14	7.6
Conductividad (µS/cm)	1237	605	115	351	7600	408
STD (mg/L)	791	452	74	223	4650	272
Alcalinidad (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	167.28	90.78	39.78	90.27	415.74	48.96
Fósforo (mg/L)	0.74	0.55	0.11	0.19	0.60	0.20
Nitratos (mg/L)	0.4	1.0	0.7	0.7	0.9	0.8
Nitritos (mg/L)	0.007	0.016	0.010	0.004	0.018	0.005
Amonio (mg/L)	0.03	0.15	0.03	0.02	0.09	<0.01
DBO <sub>5</sub> (mg/L)	<3	4	<3	<3	5	6
DQO (mg/L)	99	158	129	43	65	26
Coliformes totales (NMP/100 mL)	93	150	NM	NM	>2400	1100
Coliformes Fecales (NMP/100 mL)	23	9.1	NM	NM	460	1100
Cd (mg/L)	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Cu (mg/L)	<0.013	<0.013	<0.013	<0.013	<0.013	<0.013
As (mg/L)	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015	0.066	<0.015
Pb (mg/L)	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015
Cr (mg/L)	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
ICA-NSF	56.6	53.1	64.0	68.4	47.2	50.5
ICAObj	79.5	65.6	81.7	89.0	67.8	73.0

Categorías asociadas a cada índice: ICA-NSF: 0-25, calidad muy mala; 26-50, calidad pobre; 51-70, calidad media; 71-90, calidad buena; 91-100, calidad excelente. ICA obj (Pesce and Wunderlin [2000]): 100-80, calidad buena; 80-60, calidad media; 60-40, deteriorada; 40-20, mala; 20-0, muy mala.

En este estudio no se encontraron niveles cuantificables de metales en ninguna de los SM, con excepción del As en Car en concentración superior al valor umbral para consumo humano recomendado por la Organización Mundial de la Salud (OMS 2006) y adoptado por la Argentina (i.e., 10 µg/L) (ANMAT 2018). Sin embargo, dado que un estudio epidemiológico realizado por Corey et al. (2005) reveló un nivel basal elevado de este metal en el agua de la zona de influencia, creemos que los niveles detectados en este SM podrían ser de origen natural. De manera similar, en monitoreos previos realizados en estos SM tampoco se detectaron grandes cantidades de metales en agua, demostrando que no son contaminantes relevantes para esta matriz ambiental en estos cuerpos de agua (SAyDS-PNA-UNLP 2007; Ronco et al. 2016).

Aunque históricamente los coliformes se asocian a contaminación fecal, en la actualidad se discute su uso como indicadores porque muchos coliformes también se pueden encontrar de forma natural en el agua, en los suelos y en la vegetación (Leclerc et al. 2001; Barrera-Escorcía et al. 2013); los coliformes termotolerantes (coliformes fecales) son los que mejor reflejan la contaminación de este origen (Narváez et al. 2008). Los niveles más altos de coliformes totales se detectaron en Car y SLo. Si solo se consideran los coliformes fecales, Car presenta niveles bastante más bajos (aunque todavía más altos que en los otros sitios) que los de coliformes totales, mientras que en SLo, ambos parámetros se encuentran en niveles similares (Tabla 2). Así, aunque ambos SM presentan niveles relativamente altos de coliformes, en SLo, esa contaminación es mayormente de origen fecal, mientras que en Car, una parte sustancial podría ser natural. Esta diferencia podría estar relacionada con la proximidad de SLo a un importante conglomerado urbano, mientras que la zona urbana asociada a Car se encuentra en un lugar más alejado del punto de muestreo (Figura 1, Figura 2 y Tabla 1). Es importante notar que el aporte de coliformes fecales a los cuerpos de agua producto de las excretas del ganado no debería ser subestimado, más aun teniendo en cuenta que tanto Car como SLo se encuentran en la provincia de Santa Fe, que es la segunda más importante en producción ganadera de la Argentina. Con respecto al resto de los parámetros generales de calidad medidos, el SM que evidenció más alteraciones fue el Car, en el que los niveles de conductividad

eléctrica, sólidos totales disueltos y alcalinidad fueron bastante más altos que en el resto de los SM. Estos valores son del orden (y están, en ciertos casos, por encima) de los niveles registrados en otros ríos y arroyos con alto impacto urbano (Islam et al. 2015; Elordi 2016; ACUMAR 2017). El río Carcarañá posee una red de drenaje compleja que incluye cuerpos de agua de diferentes órdenes; entre ellos, el río Saladillo, que presenta niveles elevados de salinidad de origen natural (Díaz Lozada et al. 2015). Por lo tanto, creemos que los niveles de salinidad y de conductividad eléctrica registrados en Car son principalmente de fuentes naturales asociadas a las aguas que llegan al SM desde el efluente Río Saladillo, y no de origen antrópico.

El uso de índices de calidad del agua es una de las estrategias más utilizadas para el diagnóstico del estado de un cuerpo de agua, en especial cuando el estudio involucra un gran número de muestras o un río muy grande (Abdel-Satar et al. 2017). Los dos índices calculados en este trabajo (ICA-NSF e ICAobj) ordenaron los sitios de muestreo de forma similar, con excepción del Ne, que se ubicó (de menor a mayor) en tercer lugar con el ICA-NSF (Car<SLo<Ne<SLu<Fel<ML) y, en primer lugar, con el ICAobj (Ne<Car<SLo<ML<SLu<Fel). Según la categorización indicada por el ICA-NSF, SLo y Car deberían clasificarse como de 'calidad pobre' (pero con valores cercanos a la 'calidad media'), mientras que el resto de los SM se clasificarían como de 'calidad media', mientras que según el ICAobj, los sitios Ne, Car y SLo se clasificarían como de 'calidad media', y el resto de los SM, en 'calidad buena' (Tabla 3). Estas diferencias entre ambos índices podría deberse a los valores utilizados para normalizar los parámetros, siendo, en el caso del ICAobj, normalizados y ponderados según las características locales de los cuerpos de agua.

Análisis físico, químico y microbiológico: sedimento de fondo. En términos generales, los sedimentos de peor calidad fueron los de los sitios Car y SLo. En la mayoría de los SM no se detectaron metales, con la excepción de Cu, que presentó valores de 2.35 mg/kg en SLo y 0.59 mg/kg en ML. Estos valores se encuentran por debajo de los niveles guía establecidos por Environment Canada (35.7 mg/kg) (CCEM 2002). Los criterios canadienses se adoptaron en la Argentina porque nuestro país no posee directrices propias. Otra excepción fue el Pb, que también se detectó en las muestras de

sedimento correspondientes a Car (a 34.8 mg/kg) y SLo (a 43.0 mg/kg), en concentraciones en el orden de las determinadas en la directriz correspondiente (i.e., 40.0 mg/kg). Estas concentraciones están, además, en el orden de las registradas en ríos asociados a zonas muy urbanizadas (Islam et al. 2015; Xu et al. 2017). Como ya se mencionó antes, SLo está en contacto directo con un importante conglomerado de U/I, en el que se encuentra una planta petroquímica que podría ser una fuente potencial de este metal. Si bien desde hace varios años en Argentina se limitó el contenido máximo de plomo en combustibles fósiles (Resolución 54/1996), este metal no es biodegradable y presenta una elevada acumulación en sedimentos (Shafie et al. 2014). Por lo tanto, los niveles detectados podrían estar asociados sobre todo a la producción histórica de esta planta. Resulta llamativo que el sitio Car no cuenta con grandes asentamientos urbanos cercanos al punto de muestreo, siendo Carcarañá el principal núcleo urbano 80 km aguas arriba. Esta falta de proximidad sugiere que el contaminante puede haberse dispersado desde una distancia considerable aguas arriba de la SM, o bien que existe en los alrededores del sitio un vertido puntual de Pb que no fue detectado.

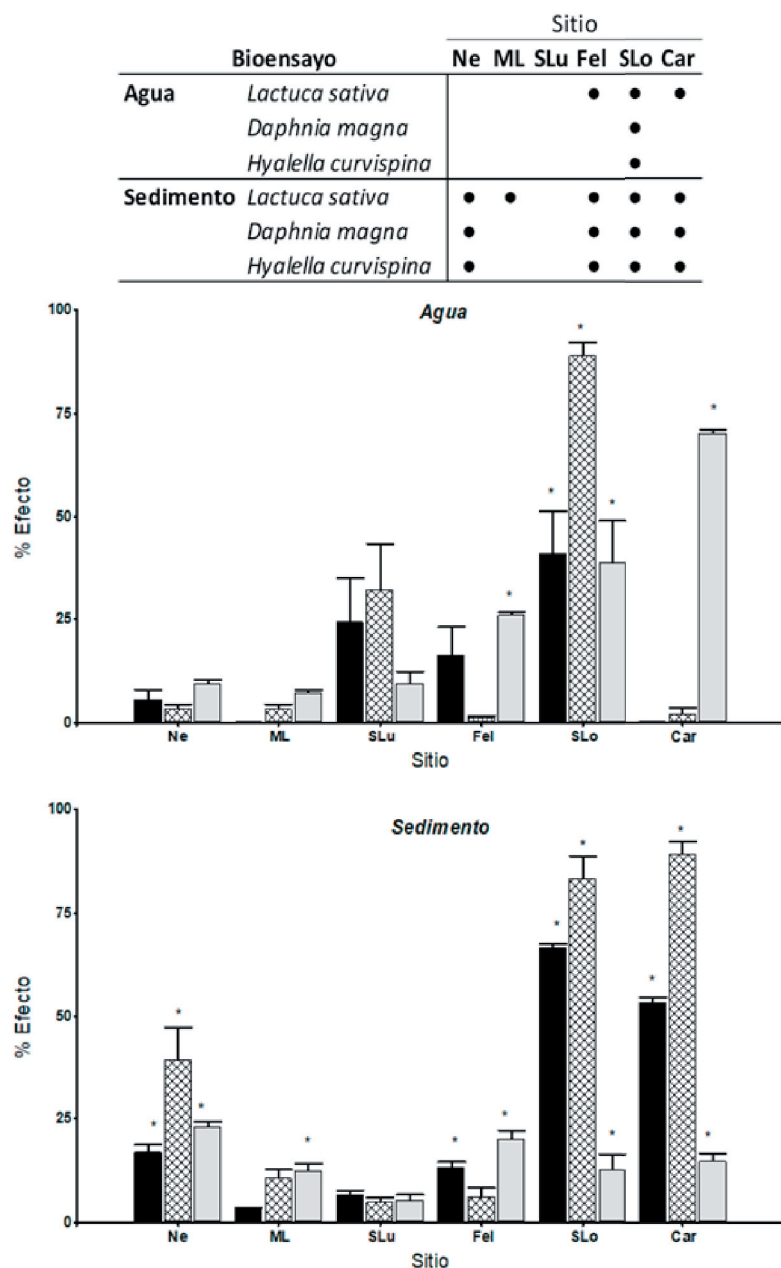
Los sedimentos de Car y SLo presentaron también los valores más altos de sulfuros (Car: 156.7 mg/kg; SLo: 129.6 mg/kg; resto de los SM: 12-59 mg/kg), cuya presencia se suele asociar a la digestión anaerobia de productos biodegradables. Las consecuencias de la presencia de sulfuros en los sedimentos se deben analizar con cuidado, ya que, en sedimentos anóxicos, esa forma reducida de azufre podría estar regulando la biodisponibilidad de metales como Cd, Cr, Ni, Pb y Zn (Di Toro et al. 1992; Chapman et al. 1998), mientras que en concentraciones suficientemente elevadas, el anión favorece la formación de sulfuros metálicos, cuyas sales son de muy baja solubilidad. Por lo tanto, los niveles de metales disueltos en el agua intersticial se reducen, y así su disponibilidad en esta matriz disminuye (Di Toro et al. 1990; Berry et al. 1996). Además, la literatura indica efectos tóxicos directos de los sulfuros sobre la biota asociados a los sedimentos (Kanaya et al. 2016).

La representación del ACP dio como resultado dos conjuntos de SM separados por el eje correspondiente al componente 1 (que explica 54.4% de la variabilidad). El primero comprende los sitios que se asocian de

forma estrecha a las aglomeraciones urbanas (Ne, SLo y Car), donde se observaron altos enriquecimientos de todos los metales de origen antrópico. Mientras tanto, el segundo conjunto contiene los tres sitios con baja o nula actividad U/I, ML, SLu y Fel. Así, principalmente el nivel de metales, y en menor medida los sulfuros, el carbono orgánico total y el fósforo total podrían considerarse buenos indicadores del impacto de la urbanización sobre los cuerpos de agua superficiales de estas características (Figura 4).

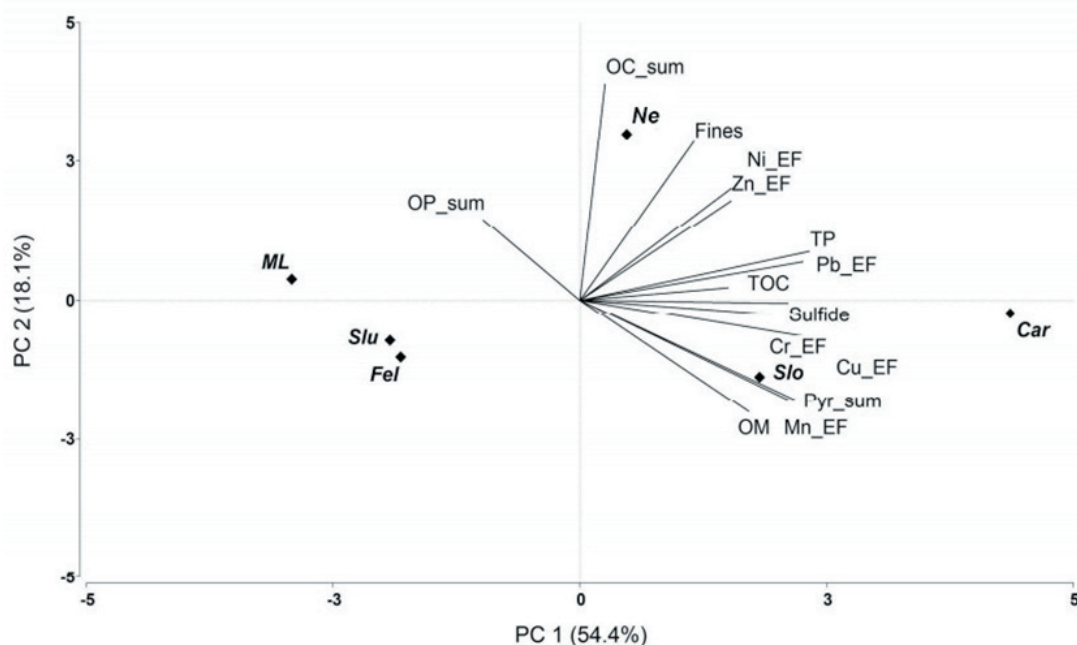
**Análisis de calidad ecotoxicológica.** Cuando analizamos para cada SM la toxicidad que las muestras de agua y sedimento indujeron sobre cada organismo, observamos que SLo (el SM más antropizado según los datos de la Figura 1) indujo efectos significativos en todos los bioensayos de toxicidad. Mientras tanto, SLu y ML, los sitios que resultaron ser los menos antropizados, mostraron frecuencias nulas o muy bajas. Asimismo, las muestras obtenidas de SM con niveles medios de antropización (Car, Ne y Fel) indujeron frecuencias intermedias de bioensayos en los que se observó toxicidad significativa respecto al control (Figura 3, panel superior). El uso de las frecuencias de bioensayos con toxicidad significativa respecto al control como herramienta para evaluar la calidad ambiental de cuerpos de agua ya se utilizó en estudios previos, en los que valores elevados de este parámetro se asociaron a una mayor complejidad toxicológica relacionada con una mayor variedad de contaminantes (Demetrio et al. 2022).

Cuando esta variable fue analizada por separado para cada matriz ambiental (agua y sedimento), observamos que los sedimentos evidenciaron una frecuencia significativamente mayor de bioensayos en los que las muestras indujeron efectos significativos respecto al control (12/18) ( $P=0.019$ ) que las muestras de agua, en las que solo 5 de 18 de las pruebas fueron estadísticamente significativas (Figura 3, panel superior). Este resultado sugiere que los sedimentos podrían tener una mayor complejidad toxicológica (una amplia variedad de contaminantes) que el agua, inferencia que es sustentada por estudios previos que evidenciaron que los sedimentos son los receptores finales de los contaminantes que entran a los cuerpos de agua (Taylor and Owens 2009; Newman 2014). En consecuencia, los contaminantes tendrán allí un mayor tiempo de residencia que en la columna de agua, confiriendo así a esa matriz una mayor



**Figura 3.** Efectos ecotoxicológicos inducidos por las muestras de agua y sedimento recolectadas en cada sitio de muestreo (SM) sobre las diferentes especies diagnóstico utilizadas en la batería de ensayos ecotoxicológicos. Panel superior: bioensayos en los que las muestras de agua y sedimento causaron toxicidad significativa respecto al control de ensayo. Panel central: magnitud de los efectos tóxicos inducidos por las muestras de agua de cada SM. Los puntos finales evaluados fueron inhibición de la elongación de las raíces para *Lactuca sativa* y letalidad para los dos crustáceos. Panel inferior: magnitud de los efectos tóxicos inducidos por las muestras de sedimento de cada SM. Los puntos finales evaluados fueron inhibición de la elongación de las raíces para *Lactuca sativa* y letalidad para los dos crustáceos. Barras negras: *D. magna*; barras cruzadas: *H. curvispina*; barras grises: *L. sativa*. \*Efecto significativo de cada bioensayo con respecto al control, como indican los siguientes valores para el agua (W) y el sedimento (S): *L. sativa*, W, P=0.001; S, P=0.008. *D. magna*, W, P=0.003; S, P=0.001. *H. curvispina*, W, P=0.029; S, P=0.004.

**Figure 3.** Degree of toxicity detected at the six sampling sites in bioassays with indicator species. Top panel: significant effects of each bioassay in the water and sediment matrices at the six the sampling sites. Middle Panel: the percent toxic effects (defined as the endpoint of inhibition of root elongation for *Lactuca sativa* and of lethality for the two crustaceans) in the water. Lower Panel: the percent toxic effects (defined as the endpoint of inhibition of root elongation for *Lactuca sativa* and of lethality for the two crustaceans) in the sediment. Black bars: *D. magna*; crosshatched bars: *H. curvispina*; gray bars: *L. sativa*. \*Significant effect of each bioassay with respect to control as indicated by the following values for water (W) and sediment (S): *L. sativa*, W, P=0.001; S, P=0.008. *D. magna*, W, P=0.003; S, P=0.001. *H. curvispina*, W, P=0.029; S, P=0.004.



**Figura 4.** Biplot del plano principal del análisis de componentes principales. Los diamantes negros indican los sitios de muestreo. OC\_sum: suma de plaguicidas organoclorados; OP\_sum: suma de plaguicidas organofosforados; Pyr\_sum: suma de plaguicidas piretroides; OM: materia orgánica; TP: fósforo total; TOC: carbono orgánico total; EF: factor de enriquecimiento; Fines: porcentaje de limos y arcillas en los sedimentos.

**Figure 4.** Biplot of the main plane of the analysis of principal components. The black diamonds indicate the sampling sites. OC\_sum: sum of organochlorines; OP\_sum: sum of organophosphorus; Pyr\_sum: sum of pyrethroids; OM: organic matter; TP: total phosphorus; TOC: total organic carbon; EF: metal-enrichment factor; Fines: percentage of silt and clay in the sediments.

memoria ecológica (Rimoldi et al. 2018). Además, la mayor toxicidad del sedimento (sobre la base de las frecuencias registradas en los presentes resultados) podría estar relacionada con una rápida sorción de los contaminantes en el material particulado suspendido en el agua, con una posterior sedimentación de estos (Westrich y Förstner 2005).

Al analizar por separado cada una de las pruebas de toxicidad incluidas en la batería de bioensayos, observamos que la de *L. sativa* indujo efectos tóxicos significativos en relación con los controles en la mayoría de las muestras. Aunque esta prueba demostró buenas respuestas a diferentes tipos de contaminantes (Charles et al. 2011), debido a que el ensayo involucra una planta vascular, uno esperaría que dicho punto final fuera en particular sensible a los herbicidas. Los herbicidas se encuentran entre los plaguicidas más usados en la Argentina (CASAFE 2012). Por lo tanto, dado que los SM estudiados aquí en general se asocian a usos agrícolas intensivos del suelo,

creemos que los herbicidas podrían tener una influencia considerable en la alta sensibilidad a este bioensayo (Belz et al. 2018). Además, en el agua, donde en general, los contaminantes parecen tener menos tiempo de residencia, este ensayo demostró efectos significativos con respecto al control solo para los SM donde la actividad agrícola es elevada (Figura 1 y Figura 2). Esta hipótesis adquiere especial relevancia al considerar la magnitud de los efectos (Figura 3), ya que la mayor toxicidad se observó en Car, lugar que junto con SLo están asociados al mayor grado de uso agrícola del suelo (Figura 1). En Car, la actividad A/G es la que predomina en los márgenes del SM (Tabla 1), mientras que en SLo, la zona más aleadaña al SM está principalmente bajo influencia U/I, por lo que podría pensarse que los impactos de las actividades A/G provienen de aguas arriba (Figura 1). Por su parte, en Fel, la actividad A/G se encuentra en contacto directo con el punto de muestreo (Figura 1), pero en un porcentaje ligeramente inferior (Figura 2) y, además, la producción agrícola asociada a este SM es diferente (Tabla 1, cultivo de arroz).

Para las muestras de sedimento, *L. sativa* evidenció toxicidad significativa en cinco de las seis muestras (Figura 3, panel superior), pero en ninguno de esos SM la toxicidad superó el 25% (Figura 3, panel inferior). En la Argentina, el glifosato es el herbicida más usado, seguido por la atrazina y el ácido 2,4-diclorofenoxiacético (CASAFE 2012). Estos compuestos (o sus productos de degradación) se encontraron, incluso, en el agua de lluvia de la región (Alonso et al. 2018). Estudios previos reportaron mayores frecuencias de detección de glifosato en muestras de sedimento que en agua, mientras que para la atrazina se observó la distribución opuesta (De Gerónimo et al. 2014; Pérez et al. 2017; Primost et al. 2017). Por lo tanto, hipotetizamos que la alta frecuencia de efectos significativos con respecto a los controles detectada con este bioensayo en los sedimentos podría estar relacionada con la presencia de glifosato, herbicida que se encontró en una concentración promedio de 742 µg/kg en afluentes del río Paraná (Ronco et al. 2016) y es considerado como pseudopersistente (Primost et al. 2017). En general, *D. magna* y *H. curvispina* exhibieron respuestas similares con respecto a las frecuencias de bioensayos que inducen letalidad significativa con relación al control, y las dos especies parecieron ser bastante sensibles a los contaminantes de origen U/I.

Con las muestras de agua, ambas especies evidenciaron letalidad significativa solo en SLo, y *H. curvispina* fue más sensible, en términos de magnitud, que *D. magna* (Figura 3, panel central). A pesar de que SLo está influenciado tanto por actividades U/I como A/G, como se mencionó antes, el SM está situado en contacto directo con un gran conglomerado urbano y con una importante actividad industrial (Figura 1, Tabla 1).

La evaluación de la toxicidad del sedimento completo utilizando *H. curvispina* como especie diagnóstica solo indujo efectos tóxicos significativos para las muestras procedentes de los SM donde la actividad U/I es de media a alta (Ne, Car, y SLo) (Figura 2), siendo las muestras de Car y SLo las más tóxicas (Figura 3). Aunque *D. magna* también exhibió efectos significativos cuando se expuso a las muestras provenientes de estos SM, la magnitud de la toxicidad fue consistentemente menor con respecto a la observada para el otro crustáceo (Figura 3), probablemente porque en este bioensayo, la toxicidad del sedimento se evaluó sobre una fase acuosa del sedimento

como son los elutriados. Aunque esta especie manifestó una letalidad significativa a los sedimentos derivados de Fel (Figura 3, panel superior), esa toxicidad fue inferior al 25% (Figura 3, panel inferior). Estos resultados subrayan la relevancia de estas pruebas como indicadores de toxicidad de origen U/I (Figura 2). Del mismo modo, otros estudios realizados en cuerpos de agua superficiales de la región, y que utilizaron estas mismas especies para evaluar la toxicidad del agua y los sedimentos, también detectaron mayores efectos cuando las muestras provenían de sitios bajo fuerte influencia U/I (Di Marzio et al. 2005; Peluso et al. 2013a,b; Rimoldi et al. 2018).

#### *Calidad de los cuerpos de agua y antropización*

La relación entre los parámetros de calidad medidos y los SM permite determinar si los datos seleccionados *a priori* para cuantificar la antropización reflejan de forma adecuada la calidad ambiental asociada a los usos del suelo predominantes en cada subcuenca. Los parámetros físicos, químicos y microbiológicos de la calidad del agua medidos en este estudio se utilizaron anteriormente como indicadores del impacto de los usos del suelo asociados a una cuenca. Kellner y Hubbart (2018) detectaron correlaciones espaciales, a escala de subcuenca, entre determinados parámetros físicos y químicos de calidad del agua (pH, sólidos disueltos totales y oxígeno disuelto) y los usos del suelo, con valores que aumentaban desde las cabeceras boscosas hasta la cuenca media del río, donde predominaban las actividades urbanas e industriales, y luego disminuían aguas abajo. Del mismo modo, Rimoldi et al. (2018) demostraron asociaciones entre los parámetros físicos y químicos de calidad del agua y ciertos contaminantes (i.e., nutrientes, coliformes y metales), con los usos del suelo en una cuenca hidrográfica muy antropizada. En el presente estudio no encontramos asociaciones claras entre los parámetros físicos, químicos y microbiológicos del agua, y el nivel de antropización de manera integrada. La actividad U/I se asoció de manera positiva con nitratos, amonio y enriquecimiento de Ni, mientras que la actividad A/G se asocia de la misma manera con la materia orgánica y el enriquecimiento de Mn y Cr, cuyos datos se refieren de manera indirecta a los usos del suelo (Material Suplementario-Tabla S1). La asociación de la actividad U/I con compuestos nitrogenados y la A/G con la materia orgánica es un resultado con una conexión directa y podría darse un

marco plausible para explicar la asociación (Amuchástegui et al. 2015; Rimoldi et al. 2018). Según nuestro entender, no surge una conexión directa entre las actividades y el enriquecimiento por metales observado. Sin embargo, en nuestro estudio, los SM estaban localizados en diferentes cuerpos de agua y, por lo tanto, eran independientes entre sí, no como en los trabajos citados, en los que la evaluación se realizó sobre un mismo cuerpo de agua. Por otro lado, también se correlacionaron los valores de los índices de calidad de agua (ICANSF e ICAobj) obtenidos para cada SM con el nivel de antropización estimado. Sin embargo, ninguno de los cálculos indicó una correlación significativa (Material Suplementario-Tabla S1). Si bien estos resultados sugieren que para la situación aquí descrita, dichos índices no parecen adecuados para evaluar la calidad del agua asociada a diferentes usos del suelo, en términos generales se observa que los sitios con los mayores niveles de antropización se clasifican como cuerpos de agua deteriorados (calidad pobre) o de calidad media.

Con respecto a las variables ecotoxicológicas, el nivel de antropización no mostró correlación significativa con ninguno de los bioensayos cuando fueron analizados en forma individual, ya sea para agua o sedimento. Del mismo modo, tampoco observamos correlaciones para el parámetro 'frecuencia' cuando se considera solo la matriz agua. Por el contrario, cuando se correlacionó el porcentaje de antropización con la 'frecuencia' (considerando, por un lado, solo los sedimentos y, por otro, ambas matrices ambientales), se observó una asociación positiva elevada ( $P=0.021$  y  $P=0.036$ , respectivamente). Es importante destacar que si bien cuando se consideraron conjuntamente el sedimento y el agua, el grado de correlación fue algo menor que cuando solo se incorporaron al análisis los sedimentos, en la primera comparación, el número de estados que puede asumir la variable es mayor, y por ello el grado de correlación era más informativo. Además, la incorporación de ambas matrices permite evaluar de forma más general el sistema. En consecuencia, los SM con altos niveles de antropización también presentaron mayores frecuencias de bioensayos con efectos significativos (Figura 3). Demetrio et al. (2022), utilizando la misma batería de bioensayos, concluyeron que la frecuencia de pruebas de toxicidad que mostraron efectos significativos fue una herramienta eficiente para evaluar la calidad de cuerpos de agua asociados a cultivos de

semillas y oleaginosas en relación con la producción hortícola intensiva. Del mismo modo, el presente trabajo demuestra que se trata de una herramienta robusta, informativa y fácilmente aplicable también para evaluar los impactos relativos de los diferentes usos del suelo asociados a paisajes rurales sobre la calidad de cuerpos de agua superficiales. Por esta razón, los organismos implicados en gestionar los recursos hídricos deberían considerar su uso.

Teniendo en cuenta las diferentes herramientas de diagnóstico utilizadas en el presente estudio para evaluar la calidad del agua, podemos elaborar la siguiente escala de calidad de los SM evaluados: SLo<Car<Ne<<Fel<ML=SLu, siendo SLo el sitio de peor calidad, y ML y SLu, los de mejor calidad de agua. Esta escala de calidad muestra una buena asociación con el indicador de antropización propuesto por nosotros, haciendo de esta una buena herramienta para una primera aproximación a la calidad ambiental en una zona desconocida.

Los resultados del presente trabajo sugieren que si bien los cuerpos de agua superficiales asociados a paisajes rurales presentan, en general, mejor calidad que los que se asocian a zonas estrictamente urbanas, en estos sistemas es fundamental implementar programas de manejo sustentables para evitar la pérdida total del recurso. En este sentido, la implementación de franjas ribereñas de seguridad en las que se limite el acceso al ganado y la actividad agrícola demostró ser una herramienta de manejo efectiva para reducir el ingreso de contaminantes a los cuerpos de agua asociados a estos usos del suelo (Zhang et al. 2010; Yorlano et al. 2022). Por su parte, el tratamiento adecuado de los efluentes urbanos e industriales y el mantenimiento de los ecosistemas ribereños en los sectores urbano/industriales cercanos a los cuerpos de agua podría ser una buena estrategia de manejo para reducir los impactos de estas actividades sobre la calidad de los cuerpos de agua.

AGRADECIMIENTOS. Esta investigación contó con el apoyo de los proyectos PICT 2014-0919, 2016-1556 de la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica de Argentina (ANPCyT), de los proyectos PIP 11220130100090CO del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y del proyecto PPID X063-2020-2022 de la Universidad Nacional de La Plata.

## REFERENCIAS

- Abdel-Satar, A. M., M. H. Ali, and M. E. Goher. 2017. Indices of water quality and metal pollution of Nile. Egypt J Aquat Res Volume 43(1):21-29. <https://doi.org/10.1016/j.ejar.2016.12.006>.
- ACUMAR, Autoridad de Cuenca Matanza Riachuelo. 2017. Informe Calidad Ambiental. URL: [acumar.gov.ar](http://acumar.gov.ar).
- Alonso, L., P. M. Demetrio, M. A. Etchegoyen, and J. D. Marino. 2018. Glyphosate and atrazine in rainfall and soils in agroproductive areas of the pampas region in Argentina. Sci Tot Environ 15:89-96. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.134>.
- Amuchástegui, G., L. Di Franco, and C. S. Feijóo. 2015. Catchment morphometric characteristics, land use and water chemistry in Pampean streams: a regional approach. Hydrobiologia 767:65-79. <https://doi.org/10.1007/s10750-015-2478-8>.
- ANMAT, Administración Nacional de Medicamentos, Alimentos y Tecnología Médica. 2018. Código Alimentario Arsénico 12/10/18 URL: [argentina.gob.ar/anmat/codigoalimentario](http://argentina.gob.ar/anmat/codigoalimentario).
- APHA, American Public Health Association, AWWA, WEF. 1998. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, Washington DC.
- ASTM, American Society for Testing and Materials. 2002. Standard guide for collection, storage, Characterization, and Manipulation of Sediments for Toxicological Testing, E1391-02.
- Bagan, H., and Y. Yamagata. 2014. Land-cover change analysis in 50 global cities by using a combination of Landsat data and analysis of grid cells. Environ Res Lett 9:1-13. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/9/6/064015>.
- Barrera-Escorcía, G., C. L. Fernández-Rendón, I. Wong-Chang, and P. Ramírez Romero. 2013. La sensibilidad del grupo coliforme como indicador de la presencia de enterobacterias patógenas en cuatro cuerpos acuáticos de México. Hidrobiológica 23(1):87-96.
- Belz, R. G., M. Patama, and A. Sinkkonen. 2018. Low doses of six toxicants change plant size distribution in dense populations of *Lactuca sativa*. Sci Tot Environ 631:510-523. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.336>.
- Berry, W., D. J. Hansen, W. S. Boothman, J. D. Mahony, D. L. Robson, et al. 1996. Predicting the toxicity of metal-spiked laboratory sediments using acid-volatile sulfide and interstitial water concentrations. Environ Toxicol Chem 15:2067-2079. <https://doi.org/10.1002/etc.5620151203>.
- CASAFE, Cámara Argentina de Sanidad Agropecuaria y Fertilizantes. 2012. Guía de Productos Fitosanitarios. KLEFFMANN GROUP Argentina, Buenos Aires.
- CCEM, Canadian Council of Ministers of the Environment. 2002. Summary of Existing Canadian Environmental Quality Guidelines. URL: <https://ccme.ca/en/current-activities/canadian-environmental-quality-guidelines>.
- CEPAL, Comisión Económica para América Latina y el Caribe. 2015. Complejos productivos y territorio en la Argentina, Aportes para el estudio de economía del país, Naciones Unidas, Buenos Aires. Pp. 218.
- Chapman, P. M., F. Wang, C. Janssen, G. Persoone, and H. E. Allen. 1998. Ecotoxicology of metals in aquatic sediments: binding and release, bioavailability, risk assessment, and remediation. Can J Fish Aquat Sci 55:2221-2243. <https://doi.org/10.1139/f98-145>.
- Charles, J., B. Sancey, N. Morin-Crini, P. M. Badot, F. Degiorgi, G. Trunfio, and G. Crini. 2011. Evaluation of the phytotoxicity of polycontaminated industrial effluents using the lettuce plant (*Lactuca sativa*) as a bioindicator. Ecotox Environ Saf 74:2057-2064. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2011.07.025>.
- Cheng, C., F. Zhang, J. Shi, et al. 2022. What is the relationship between land use and surface water quality? A review and prospects from remote sensing perspective. Environ Sci Pollut Res 29:56887-56907. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-21348-x>.
- Corey, G., R. Tomasini, and J. Pagura. 2005. Estudio epidemiológico de la exposición al arsénico a través del consumo de agua. Provincia de Santa Fe, República Argentina. Gobierno de Santa Fe – ENRESS. Pp. 30.
- Cruzate, G. L., M. J. Gómez, P. Pizarro, P. Mercury, and S. Bancharo. 2007. Mapas de suelos de la República Argentina, Proyecto PNUD ARG/85/019. Instituto de Suelos y EEAs del INTA. URL: [inta.gov.ar](http://inta.gov.ar).
- Day, P. 1965. Particle fractionation and particle size analysis methods of soil analysis. Pp. 545-566 en C. Black (ed.). Methods of Soil Analysis, Part I. American Society of Agronomy, Wisconsin, USA. <https://doi.org/10.2134/agronmonogr9.1.c43>.
- De Gerónimo, E., V. C. Aparicio, S. Bárbaro, R. Portocarrero, S. Jaime, and J. L. Costa. 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>.
- Demetrio, P. M., F. Rimoldi, and M. L. Peluso. 2022. Impact of intensive agricultural production on the ecotoxicologic quality of associated medium-order streams: Cereal and oilseed versus horticultural production. Environmental Management 69(3):600-611. <https://doi.org/10.1007/s00267-021-01579-3>.
- Di Toro, D. M., J. D. Mahony, D. J. Hansen, K. J. Scott, M. B. Hicks, S. M. Mayr, and M. S. Redmond. 1990. Toxicity of cadmium in sediments: The role of acid volatile sulfide. Environ Toxicol Chem 9:1487-1502. <https://doi.org/10.1002/etc.5620091208>.
- Di Toro, D. M., J. D. Mahony, D. J. Hansen, K. J. Scott, A. R. Carison, and G. T. Ankley. 1992. Acid volatile sulfides predicts the acute toxicity of cadmium and nickel in sediments. Environ Sci Technol 26:96-101. <https://doi.org/10.1021/es00025a009>.
- Díaz Lozada, J. M., C. M. García, H. Herrero, G. M. Barchiesi, M. Portapila, F. López, and A. Cosavella. 2015. Cuantificación del escurrimiento superficial de la cuenca del Río Carcarañá. Revista Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales 2:59-72.



- Di Marzio, W., M. Sáenz, J. Alberdi, M. Tortorelli, and S. Galassi. 2005. Risk assessment of domestic and industrial effluents unloaded into a freshwater environment. *Ecotox Environ Saf* 61:380-391. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2004.10.002>.
- Elordi, M. L. 2016. Microbiología ambiental: estudio de patógenos asociados a enfermedades hídricas en arroyos urbanos bonaerenses. Índices de calidad y contaminación del agua. Influencia en la salud de la población adyacente (Tesis). Universidad Nacional de La Plata, Facultad de Ciencias Exactas, Buenos Aires, Argentina. Pp. 196.
- Elorriaga, Y., D. Marino, P. Carriquiriborde, and A. Ronco. 2013. Screening of pharmaceuticals in surface waterbodies of the Pampas region of Argentina. *Int J Environ Health* 6:330-339. <https://doi.org/10.1504/IJENVH.2013.056974>.
- Etchegoyen, M. A., A. E. Ronco, P. Almada, M. Abelando, and D. J. Marino. 2017. Occurrence and fate of pesticides in the Argentine stretch of the Paraguay-Parana basin. *Environ Monitor Assess* 189:63. <https://doi.org/10.1007/s10661-017-5773-1>.
- Feijóo, C. S., and R. J. Lombardo. 2007. Baseline water quality and macrophyte assemblages in Pampean streams: a regional approach. *Water Research* 41:1399-1410. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.08.026>.
- Folk, R. L. 1954. The distinction between grain size and mineral composition in sedimentary rock nomenclature. *J Geol* 62:344-359. <https://doi.org/10.1086/626171>.
- Habersack, H., and R. Samek. 2016. Water quality issues and management of large rivers. *Environ Sci Pol Res* 23: 11393-11394. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6796-9>.
- INDEC, Instituto Nacional de Estadística y Censos de la República Argentina. 2010. Censo Nacional de Población, Hogares y Viviendas 2010. URL: [indec.gob.ar/indec/web/Nivel4-Tema-2-41-135](http://indec.gob.ar/indec/web/Nivel4-Tema-2-41-135).
- Islam, M. S., M. K. Ahmed, M. Raknuzzaman, M. Habibullah-Al-Mamun, and M. K. Islam. 2015. Heavy metal pollution in surface water and sediment: a preliminary assessment of an urban river in a developing country. *Ecol Indic* 48: 282-291. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2014.08.016>.
- Kanaya, G., T. Uehara, and E. Kikuchi. 2016. Effects of sedimentary sulfide on community structure, population dynamics, and colonization depth of macrozoobenthos in organic-rich estuarine sediments. *Mar Poll Bul* 109:393-401. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.05.043>.
- Kellner, E., and J. A. Hubbart. 2018. Land use impacts on floodplain water table response to precipitation events. *Ecohydrology* 11:1-10. <https://doi.org/10.1002/eco.1913>.
- Kuczynski, D. 2016. Occurrence of pathogenic bacteria in surface water of an urban river in Argentina (Reconquista River, Buenos Aires). *Int J Aquatic Science* 7:30-38.
- Latrubesse, E. M. 2008. Patterns of anabranching channels: the ultimate end-member adjustment of mega rivers. *Geomorphology* 101:130-145. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2008.05.035>.
- Leclerc, H., D. A. A. Mossel, S. C. Edberg, and C. B. Struijk. 2001. Advances in the bacteriology of the coliform group: their suitability as markers of microbial water safety. *Annual Reviews in Microbiology* 55(1):201-234. <https://doi.org/10.1146/annurev.micro.55.1.201>.
- Ligier, D. 2009. Proyecto específico (PNECO1643): Monitoreo de la cobertura y el uso del suelo a partir de sensores remotos. Programa Nacional de Ecorregiones 02-10-2009.
- Mehler, W. T., H. Li, M. J. Lydy, and J. You. 2011. Identifying the causes of sediment-associated toxicity in urban waterways of the Pearl River Delta, China. *Environ Sci Technol* 45:1812-1819. <https://doi.org/10.1021/es103552d>.
- Metcalf, C. D., P. Collins, M. L. Menoneand, and J. G Tundisi. 2020. The Paraná River Basin. Managing Water Resources to Sustain Ecosystem Services. London Taylor and Francis group. Pp. 206. <https://doi.org/10.4324/9780429317729>.
- Mesa, L., G. Mayora, M. Saigo, and F. Giri. 2015. Nutrient dynamics in wetlands of the middle Paraná River subjected to rotational cattle management. *Wetlands* 35:1117-1125. <https://doi.org/10.1007/s13157-015-0699-2>.
- Moscuzza, C., A. V. Volpedo, C. Ojeda, and A. F. Cirelli. 2007. Water quality index as a tool for river assessment in agricultural areas in the pampean plains of Argentina. *Journal of Urban and Environmental Engineering* 1(1):18-25. <https://doi.org/10.4090/juee.2007.v1n1.018025>.
- Mucha, P., M. T. S. D. Vasconcelos, and A. A. Bordalo. 2003. Macrobenthic community in the Douro estuary: relations with trace metal sand natural sediment characteristics. *Environ Pollut* 121:169-180. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(02\)00229-4](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(02)00229-4).
- Narváez, S., M. Gómez, and J. Acosta. 2008. Fecals coliforms in waters of coastal and palafíticos populations of Ciénaga Grande de Santa Marta, Colombia. *Acta Biológica Colombiana* 13:113-122.
- Newman, M. C. 2014. Fundamentals of Ecotoxicology: The science of pollution. Fourth edition. Taylor and Francis Group.
- Pesce, S. F., and D. A. Wunderlin. 2000. Use of water quality indices to verify the impact of Cordoba City (Argentina) on Suquia River. *Water Research* 34(11):2915-2926. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00036-1](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00036-1).
- Peluso, L., A. Giusto, G. D. Bulus Rossini, L. Ferrari, A. Salibián, and A. E. Ronco. 2011. *Hyalella curvispina* (Amphipoda) as a test organism in laboratory toxicity testing of environmental samples. *Fres Environ Bul* 20:372-376.
- Peluso, L., M. Abelando, C. D. Apartín, P. Almada, and A. E. Ronco. 2013a. Integrated ecotoxicological assessment of bottom sediments from the Paraná basin, Argentina. *Ecotox Environ Saf* 98:179-186. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2013.09.001>.
- Peluso, L., G. Bulus Rossini, A. Salibián, and A. E. Ronco. 2013b. Physicochemical and ecotoxicological based assessment of bottom sediments from the Luján River basin, Buenos Aires, Argentina. *Environ Monitor Assess* 185:5993-6002. <https://doi.org/10.1007/s10661-012-3000-7>.
- Pérez, D. J., E. Okada, E. De Gerónimo, M. L. Menone, V. C. Aparicio, and J. L. Costa. 2017. Spatial and temporal trends

- and flow dynamics of glyphosate and other pesticides within an agricultural watershed in Argentina. *Environ Toxicol Chem* 36:3206-3216. <https://doi.org/10.1002/etc.3897>.
- Primost, J. E., D. Marino, C. C. Aparicio, J. L. Costa, and P. Carriquiriborde. 2017. Glyphosate and AMPA, "pseudo-persistent" pollutants under real world agricultural management practices in the Mesopotamic Pampas agroecosystem, Argentina. *Environ Poll* 229:771-779. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.06.006>.
- Puig, A., H. F. O. Salinas, and J. A. Borús. 2015. Relevance of the Paraná River hydrology on the fluvial water quality of the Delta Biosphere Reserve. *Environ Sci Pollut Res* 23:11430-11447. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5744-4>.
- Riba, I., M. Forja, A. Gómez-Parra, and T. DelValls. 2004. Sediment quality in littoral regions of the Gulf of Cadiz: a triad approach to address the influence of mining activities. *Environ Poll* 132:341-353. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.03.021>.
- Rimoldi, F., M. L. Peluso, G. Bulus Rossini, and P. M. Demetrio. 2018. Multidisciplinary approach to a study of water and bottom sediment quality of streams associated with mixed land uses: Case study Del Gato Stream, La Plata (Argentina). *Ecol Indic* 89:188-198. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2018.01.063>.
- Ronco, A. E., D. J. G. Marino, M. Abelando, P. Almada, and C. D. Apartin. 2016. Water quality of the main tributaries of the Paraná Basin: glyphosate and AMPA in surface water and bottom sediments. *Environ Monitor Assess* 188:458. <https://doi.org/10.1007/s10661-016-5467-0>.
- Rubio, B., M. A. Nombela, and F. Vilas. 2000. Geochemistry of major and trace elements in sediments of the Ria de Vigo (NW Spain) an assessment of metal pollution. *Mar Poll Bull* 40:968-980. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(00\)00039-4](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(00)00039-4).
- SAyDS-PNA-UNLP. 2007. Caracterización Sanitaria y Ambiental de las Aguas en Tramos Específicos de los Ríos Paraná, Paragua y Uruguay y sus Afluentes (Tres campañas). Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable; Organización Panamericana de la Salud; Prefectura Naval Argentina; Universidad Nacional de La Plata, Argentina.
- Shafie, N. A., A. Z. Aris, and H. Haris. 2014. Geoaccumulation and distribution of heavy metals in the urban river sediment. *Int J Sed Res* 29:368-377. [https://doi.org/10.1016/S1001-6279\(14\)60051-2](https://doi.org/10.1016/S1001-6279(14)60051-2).
- Sinex, S. A., and G. R. Helz. 1981. Regional geochemistry of trace elements in Chesapeake Bay sediments. *Environ Geol* 3:315-323. <https://doi.org/10.1007/BF02473521>.
- Tadeo, N. 2010. Los espacios rurales en la Argentina actual. Nuevos enfoques y perspectivas de análisis desde la Geografía Rural. *Mundo Agrari* 10:1-19.
- Taylor, K. G., and P. N. Owens. 2009. Sediments in urban river basins: a review of sediment-contaminant dynamics in an environmental system conditioned by human activities. *J Soils Sediments* 9:281-303. <https://doi.org/10.1007/s11368-009-0103-z>.
- Tran, C. P., R. W. Bode, A. J. Smith, and G. S. Kleppel. 2010. Land-use proximity as a basis for assessing stream water quality in New York State (USA). *Ecol Indic* 10:727-733. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2009.12.002>.
- USEPAa, United States Environmental Protection Agency. 1996. Method 9030 (Acid-soluble and acid-insoluble sulfides: distillation) 3050 (Acid digestion of sediments, sludge sand soils), Method 7471B Mercury in Solid or Semisolid Waste (Manual Cold-Vapor Technique). Test Methods for Evaluating Solid Waste, vol. 1B: Laboratory Manual, Physical/Chemical Methods (SW-846), 3<sup>rd</sup> ed. US Government Printing Office, Washington (Update3, Revision0).
- USEPAb, United States Environmental Protection Agency. 1996. Ecological Effects Test Guidelines (OPPTS 850.4200): Seed Germination/Root Elongation Toxicity Test.
- USEPA, United States Environmental Protection Agency. 1998. Great Lakes Dredged Material Testing and Evaluation Manual. U.S. Environmental Protection Agency Regions 2, 3, 5, and Great Lakes National Program Office and U.S. Army Corps of Engineers Great Lakes and Ohio River Division.
- USEPA, United States Environmental Protection Agency. 2000. Methods for Measuring the Toxicity and Bioaccumulation of Sediment-associated Contaminants with Freshwater Invertebrates. 2<sup>nd</sup>ed. Office of Science and Technology Office of Water. Report: EPA600/R-99/064.
- USEPA, United States Environmental Protection Agency. 2002. Methods for Measuring the Acute Toxicity of Effluents and Receiving Waters to Freshwater and Marine Organisms, 5th ed. USEPA, Washington (EPA-821-R-02-012). Test Method 2000.0.
- Volafova, L., and J. Langhammer. 2007. Specific pollution of surface water and sediments in the Klabava River Basin. *J Hydrol Hydromech* 55:122-134.
- Vorosmarty, C. J., P. B. McIntyre, M. O. Gessner, D. Dudgeon, A. Prusevich, P. Green, and P. M. Davies. 2010. Global threats to human water security and river biodiversity. *Nature* 467:555-561. <https://doi.org/10.1038/nature09440>.
- Westrich, B., and U. Förstner. 2005. Sediment dynamics and pollutant mobility in rivers (SEDYMO): assessing catchment-wide sediment dynamics and pollutant mobility in rivers (SEDYMO). *J Soils Sediments* 5:197-200. <https://doi.org/10.1065/js2005.11.002>.
- WHO World Health Organization. 2006. Guías para la calidad del agua potable. URL: [who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/gdwq3rev/es](http://who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3rev/es).
- Xu, F., Z. Liu, Y. Cao, L. Qiu, J. Feng, F. Xua, and X. Tiand. 2017. Assessment of heavy metal contamination in urban river sediments in the Jiaozhou Bay catchment, Qingdao, China. *Catena* 150:9-16. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2016.11.004>.
- Yorlano, M. F., P. M. Demetrio, and F. Rimoldi. 2022. Riparian strips as attenuation zones for the toxicity of pesticides in agricultural surface runoff: Relative influence of herbaceous vegetation and terrain slope on toxicity attenuation of 2,4-D. *Science of the Total Environment* 807:150655. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150655>.