



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

**Evaluación del riesgo asociado al uso de plaguicidas
usados en cultivos extensivos sobre la biota de los cuerpos
de agua de la región Pampeana**

Tesis presentada para optar al título de Doctora de la Universidad de Buenos
Aires en el área **CIENCIAS BIOLÓGICAS**

María Florencia D'Andrea

Directora de tesis: Dra. Julie C. Brodeur

Lugar de Trabajo: Instituto de recursos biológicos (IRB), Centro nacional de
investigación agropecuaria (CNIA) - Instituto nacional de tecnología
agropecuaria (INTA)

Fecha de defensa: 28 de marzo de 2019

Evaluación del riesgo asociado al uso de plaguicidas usados en cultivos extensivos sobre la biota de los cuerpos de agua de la región Pampeana

Resumen

La evaluación de riesgo ecotoxicológico (ERE) consta de tres pasos: (1) caracterizar la exposición o modelar la concentración ambiental predicha de plaguicida (CAP) en los cuerpos de agua superficiales luego de aplicaciones consideradas típicas, (2) caracterizar el efecto o definir las concentraciones de plaguicidas críticas para la biota acuática, obteniendo la concentración sin efecto predicha (CSEP) y, mediante la comparación de la CSEP con la CAP, (3) evaluar el riesgo ecotoxicológico para la biota acuática.

El modelo Pesticide in Water Calculator (PWC) se empleó para la estimación de las CAP. Primero se relevaron y caracterizaron 30 estaciones meteorológicas de la región pampeana con datos diarios a 30 años en el período 1984-2014 para 7 variables hidroclimáticas, permitiendo generar archivos de clima para realizar simulaciones con PWC. Un análisis de sensibilidad global de PWC en la región pampeana demostró que la vida media del plaguicida tanto en la columna de agua como en el suelo y el coeficiente de distribución son los parámetros más influyentes en la estimación de las CAP. A su vez, la sensibilidad de los parámetros de PWC estuvo relacionada con la vía principal de ingreso de plaguicida al cuerpo de agua, ya sea erosión hídrica o escurrimiento superficial. Luego se realizaron simulaciones de PWC para 48 plaguicidas en cada una de las 78 unidades cartográficas (UC) pampeanas de un mapa de Argentina asociado con datos de suelo. Las UC fueron agrupadas según las CAP resultantes de las simulaciones en 3 Escenarios Pampeanos homogéneos en cuanto a la movilidad de los plaguicidas y las concentraciones estimadas. El Escenario 2, conformado por UC principalmente parte de la zona núcleo agrícola de la región pampeana, presentó las mayores CAP.

La CSEP fue estimada para 20 plaguicidas, de los cuales 7 ingredientes activos presentaron información de toxicidad aguda indicando riesgo ecotoxicológico para uno o varios grupos de organismos acuáticos: acetoclor, lambda-cihalotrina, metribuzina, paraquat, clorpirifos, cipermetrina y glifosato. Estos resultados alertan sobre la posibilidad que plaguicidas ampliamente empleados en la región representen riesgo para la biota acuática. Este trabajo deja disponibles herramientas relevantes para aquellos que realicen gestión ambiental y estudien la ERE en la región pampeana.

Palabras clave: Contaminación difusa, concentraciones ambientales de plaguicida, modelado hidrológico, curvas de sensibilidad de especies, gestión ambiental, evaluación del riesgo ecotoxicológico, región pampeana.

Risk assessment of pesticide use in extensive crops to the biota in water bodies of the Pampa region

Abstract

Ecotoxicological risk assessment (ERA) consists of three steps: (a) characterizing the exposure or modeling the predicted environmental concentration of pesticide (PEC) in surface water bodies after typical applications, (b) characterizing the effect or define the critical pesticide concentrations for aquatic biota obtaining the concentration without predicted effect (PNEC) and, by comparing PNEC with PEC, (c) assess the risk to aquatic biota from pesticide applications.

The Pesticide in Water Calculator (PWC) model was used to estimate the PEC. First, 30 meteorological stations of the Pampa region were selected and characterized with daily data for 30 years in the period 1984-2014 for 7 hydroclimatic variables, allowing the generation of weather files needed for PWC simulations. A global sensitivity analysis of PWC in the Pampa region showed that the half-life of the pesticide both in the water column and in the soil and the distribution coefficient are the most influential parameters in the estimation of the CAP. In turn, the sensitivity of the PWC parameters was related to the main route of pesticide entry into the water body, either water erosion or surface runoff. Then, PWC simulations were run for 48 pesticides in each of the 78 cartographic units (CU) corresponding to the Pampa region in a map of Argentina associated with edaphic data. The CUs were grouped according to the CAPs resulting from the simulations in 3 homogeneous Scenarios in terms of the mobility of the pesticides and the estimated concentrations. Scenario 2, conformed mainly of CU from the agricultural core zone of the Pampa region, presented the highest CAP.

The PNEC was estimated for 20 pesticides, from which 7 active ingredients presented ecotoxicological risk for one or several groups of aquatic organisms: acetochlor, lambda-cyhalothrin, metribuzin, paraquat, chlorpyrifos, cypermethrin and glyphosate. These results warn about the possibility that widely used pesticides in the region represent a risk for aquatic biota. This work left available relevant tools for those who perform environmental management and want to apply the ERA framework in the Pampa region.

Keywords: *Diffuse pollution, pesticide environmental concentration, hydrological modeling, species sensitivity distributions, environmental management, ecotoxicological risk assessment, Pampa region.*

Índice General

Introducción	1
1.1 La agricultura extensiva en la región pampeana argentina.....	1
1.2 Los plaguicidas como contaminantes difusos de las aguas superficiales.....	1
1.2.1 Escorrentía superficial y el ciclo del agua	2
1.2.2 Erosión Hídrica	3
1.3 Características del suelo que influyen en la dinámica del agua.....	4
1.4 La calidad de agua en los recursos hídricos superficiales.....	5
1.5 Evaluación de Riesgo Ecotoxicológico	7
1.5.1 ¿Cuál es el riesgo del uso de sustancias?.....	7
1.5.2 Evaluación de Riesgo. Definición.....	9
1.5.3 Caracterización de Exposición: Estimación de la Concentración Ambiental Predicha (CAP).....	10
1.5.3.1 Modelo “Pesticide in Water Calculator” (PWC)	11
1.5.4 Caracterización del Efecto: Estimación de la Concentración Sin Efecto Predicha (CSEP)	11
1.6 Bibliografía	13
Objetivos e Hipótesis	19
Capítulo 1: Tendencias climáticas y de evapotranspiración de la región pampeana en el período 1984-2014	21
Introducción.....	21
Metodología.....	23
2.1 Área de estudio.....	23
2.2 Fuentes de datos	24
2.3 Análisis de tendencia y detección de punto de interrupción.....	24
2.4 Influencia relativa de las variables climáticas en los valores de ETo PM.....	26
2.5 Uso de los datos de RS para el cálculo de un segundo juego de datos de ETo (ETo PM- RS).....	26
Resultados.....	27
3.1. Tendencias temporales y puntos de quiebre a largo plazo.....	27
3.1.1. Temperatura	27
3.1.2. Humedad relativa y velocidad del viento	28
3.1.3. Evapotranspiración de referencia y precipitación	28
3.2 Influencia de las variables climáticas en ETo PM	29
3.3 Influencia del tipo de valores de radiación solar utilizados para calcular ETo PM40	
Discusión	40
Bibliografía	43
Capítulo 2: Análisis de sensibilidad del modelo “Pesticide in Water Calculator” para aplicaciones de plaguicidas en la región pampeana argentina	47
Introducción.....	47
Metodología.....	49
2.1. Área de estudio.....	49
2.2. Parametrización	50
2.2.1. Localidades.....	50

2.2.2 Morfología del cuerpo de agua	54
2.2.3. Selección de plaguicidas para el modelado	54
2.3. Aplicación de plaguicidas	55
2.4. Análisis de sensibilidad global.....	56
2.4.1. El método de Morris.....	60
2.4.2 El método de Sobol.....	60
Resultados.....	61
3.1 Análisis de sensibilidad según el método de Morris.....	61
3.2 Análisis de sensibilidad según el método de Sobol.....	66
Discusión	70
Bibliografía	71

Capítulo 3: Generación de escenarios para utilizar el programa “Pesticide in Water Calculator” en la región pampeana argentina **77**

Introducción.....	77
Metodología.....	80
2.1 Definición y parametrización de unidades cartográficas suelo-clima para el uso de PWC en la región Pampeana.....	80
2.1.1 Suelo.....	80
2.1.2 Bases de datos climáticas.....	82
2.1.3 Fenología.....	82
2.2 Agrupamiento de unidades suelo-clima para la generación de escenarios	83
2.2.1 Plaguicidas: bases de datos y selección de principios activos.....	83
2.2.2 Elección de las fechas de aplicación	84
2.3 Automatización de las simulaciones con SENSAN.....	84
2.4 Análisis de conglomerados o cluster	87
Resultados.....	87
3.1 Comportamiento de los plaguicidas en el ambiente.....	87
3.2 Agrupamiento de unidades cartográficas y generación de escenarios para PWC	88
Discusión	91
Bibliografía	93

Capítulo 4: Caracterización del riesgo para la biota acuática de las aplicaciones de plaguicidas usadas en los cultivos de soja de la región pampeana **98**

Introducción.....	98
Metodología.....	100
2.1. Selección de plaguicidas.....	100
2.2 Estimación de la Concentración Ambiental Predicha (CAP)	101
2.3 Análisis y comparación de los datos de toxicidad aguda disponibles en distintos grupos taxonómicos de organismos acuáticos.....	102
2.3.2 Curvas de distribución de sensibilidad de especies.....	103
Resultados.....	105
3.1. Caracterización de exposición: estimación de CAP	105
3.2 Análisis y comparación de los datos de toxicidad aguda disponibles en distintos grupos taxonómicos de organismos acuáticos.....	106
3.2.1. 2,4-D	106
3.2.2. Acetoclor.....	108
3.2.3. Azoxiestrobina.....	108

3.2.4. Carbendazina	109
3.2.5. Clorpirifos	110
3.2.6. Cipermetrina.....	113
3.2.7. Cletodim	114
3.2.8. Clorantraniliprole.....	115
3.2.9. Dicamba	115
3.2.10. Flumioxazina	117
3.2.11. Glifosato.....	117
3.2.12. Lambda-Cihalotrina	118
3.2.13. Metribuzina	118
3.2.14. Metsulfurón-Metil.....	121
3.2.15. Paraquat	121
3.2.16. Picoxiestrobina	121
3.2.17. Piraclostrobin.....	123
3.2.18. Tebuconazol.....	123
3.2.19. Tiametoxam	123
3.2.20. Trifloxiestrobina.....	125
Discusión	125
Bibliografía	127
Conclusión.....	129

Abreviaturas Frecuentes

CAP Concentración ambiental predicha

CP₅ Concentración de riesgo para 5% de las especies

CSEP Concentración sin efecto predicha

CSS Curva de sensibilidad de especies

EFSA Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria

ENOS El Niño Oscilación Sur

ET_o PM Evapotranspiración estimada por la ecuación de Penman-Monteith

ET_o PM-SR Evapotranspiración estimada por la ecuación de Penman-Monteith empleando datos de heliofanía efectiva

ERE Evaluación de riesgo ecotoxicológico

FAO Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación

GM Genéticamente modificado

HR Humedad Relativa

HS Horas de sol o heliofanía efectiva

RS Radiación solar

PWC Modelo "Pesticide in Water Calculator"

PP Precipitaciones

T_{max} Temperatura Máxima

T_{min} Temperatura mínima

T_{med} Temperatura media

VV Velocidad del viento

Agradecimientos

A mi directora, Julie Brodeur, quien me guió y aconsejó durante estos 5 años, siempre dando lo mejor a pesar de los obstáculos que puedan aparecer en el camino. Gracias por la confianza todo este tiempo y apoyar mi trabajo.

A Laura Ación, que de la mano de R-Ladies BAires inició un espacio que marca un antes y después para mí, tanto a nivel laboral como humano. Gracias por tus siempre presentes palabras de aliento. A Yanina Saibene Bellini, una gran persona de la cual aún tengo mucho que aprender, también siempre presente. A Daniela Vázquez, con quien nos fuimos becadas a la R-StudioConf en 2018 ¡y mi primera profe de GitHub!

Al Prof. Alain Rousseau, por recibirme en el INRS. Y a mí “familia canadiense”: Cecilia Dip, Felix Girard y Xu Tengfei (¡y a Chang!) por las inesperadas y fructíferas experiencias que viví allí.

A Juliana Benitez y Lucía Rodríguez Planes, dos excelentes investigadoras y personas. Sus palabras de aliento y acompañamiento en la recta final del doctorado fueron invaluable. Lo mejor que me dejó haber dado esa exposición en la facu: ¡conocerlas! Roxy Villafañe, otra genia que también estuvo ahí a la par. También a Priscilla Minotti, quien colaboró con estudios ligados a este proyecto ¡Gracias por tu buena onda! A todas las R-Ladies especialmente a las que compartimos momentos durante de LatinR 2018.

A Gonzalo Navarro, ¡la primera persona que me ayudó con un código de programación en la vida! Casi de principio a hasta el último segundo de esta Tesis (literalmente), hemos compartido “la vida del becario”, un coctel lleno de dramatismo y aventuras. Más tardíamente pero con mucha sabiduría, se unió Joaquín Cabrera. Ambos pilares espirituales de este trabajo.

A Marina Arias que es una GENIA TOTAL.

A Natalia Gattinoni, por su ayuda y buena onda en cada una de mis visitas al Instituto de Clima y Agua. A Vicky Feler por sus consejos que jamás olvidaré.

A Agostina Sassone, Agustín Alvarez Costa, Luciana Adduci, Juan Jose Berecochea y Gabi Bonelli a quienes por más que la vida nos lleva por caminos diferentes, seguimos compartiendo la amistad que nos unió en el CBC 2006. ¿Dónde estaremos dentro de otros 5 años? A Flavia Fernández, Denise Mesquiatti y Ana Colman que siempre están cerca para escuchar y acompañar.

A los estudiantes SETAC, que me motivan para seguir avanzando.

A todos los grupos de programadores y científicos que adhieren a la iniciativa de software libre, publican sus códigos y eligen compartir su conocimiento.

A mi familia, amigos y colegas que me han acompañado el desde un afecto sincero.

Introducción

1.1 La agricultura extensiva en la región pampeana argentina

En los últimos 40 años, el área sembrada en la República Argentina se duplicó de 14 a 31 millones de hectáreas y la producción de trigo, maíz, girasol, soja y sorgo aumentó sustancialmente de 21 a 96 millones de toneladas (MAGyP, 2015). El cambio en la actividad agrícola vivido por la Argentina no fue parejo para todos los cultivos, sino que se concentró en la soja, el primer cultivo genéticamente modificado (GM) tolerante al glifosato comercializado en Argentina (ArgenBio, 2017). La adopción de este paquete tecnológico compuesto por las semillas transgénicas más plaguicidas produjo un profundo cambio en el sistema agrícola argentino, no sólo en las prácticas sino también en los insumos y elementos necesarios para la producción (Cadenazzi, 2008). Uno de estos cambios fue el reemplazo de la labranza tradicional como preparación del suelo antes de sembrar por la adopción de la siembra directa sobre el barbecho químico post-aplicación de plaguicidas. Se incorpora entonces a la producción el glifosato, un herbicida de amplio espectro que elimina las malezas sin afectar el crecimiento de la soja transgénica. La aprobación de las semillas GM en 1996 disparó el área sembrada con soja de 6 a 20 millones de hectáreas, mientras que la superficie sembrada con maíz, girasol y trigo se mantuvo estable o disminuyó (MAGyP, 2015). En cuatro años el 90% de las siembras empleaban variedades RR y toda la soja de 2ª y casi el 40% de la soja de 1ª se realizan como siembra directa. En particular cuatro provincias argentinas: Buenos Aires, Santa Fe, Entre Ríos y Córdoba, representaban el 80% de la superficie total de adopción a esta nueva forma de producción (Alapin, 2009).

El uso intensivo de plaguicidas asociado a la siembra directa ha generado modificaciones que involucran cambios en las prácticas agrícolas. La presencia de malezas resistentes a glifosato ha significado un aumento en el número de aplicaciones, dosis y principios activos de plaguicidas usados para su control. Para el control químico de las mismas, se recomienda entre otras prácticas el uso de herbicidas con principios activos de modo de acción diferentes (Ponsa et al. 2014), volviendo visible la necesidad de estudiar un mayor espectro de compuestos a la hora de definir una aplicación “típica”. La aparición de malezas resistentes ha sido descrita como uno de los grandes problemas acaecidos con el uso de tecnología GM (Satorre, 2011) que ha además intensificado el espectro de plaguicidas empleados.

1.2 Los plaguicidas como contaminantes difusos de las aguas superficiales

En los sistemas agrícolas actuales es frecuente emplear plaguicidas con la finalidad de maximizar la producción. Los plaguicidas como contaminantes se pueden clasificar de acuerdo a si provienen de fuentes difusas o puntuales (Müller et al., 2002). Los plaguicidas pueden alcanzar un cuerpo de agua superficial relacionado a una descarga concreta, tal como puede ocurrir durante la

limpieza del equipamiento empleado para su aplicación, dónde el agua contaminada puede alcanzar un desagüe o canal y llegar a un cuerpo de agua. En el caso de la contaminación difusa o no puntual es mucho más difícil poder predecir el destino del plaguicida en el ambiente, debido a que luego de aplicarse este se dispersa. El escurrimiento superficial, el drenaje hacia las aguas subterráneas y la deriva durante la pulverización son las principales fuentes de contaminación difusa por las cuales los plaguicidas llegan a las aguas naturales (Okada et al., 2018; Zhang et al., 2018; Schäfer et al., 2011). El resultado del transporte y la distribución de los plaguicidas es la presencia de niveles detectables en las aguas superficiales que, al encontrarse disponibles, pueden interactuar con los componentes bióticos y abióticos del ecosistema.

1.2.1 Escorrentía superficial y el ciclo del agua

Luego de un evento de lluvia, la vegetación o los cultivos pueden retener el agua en sus hojas, volumen que se conoce como intercepción. Si la lluvia es lo suficientemente intensa tal que supera tanto la captura de agua por intercepción como la capacidad de infiltración y retención de agua por el suelo, una delgada lámina de agua comienza a correr a favor de la pendiente (Cisneros et al., 2012) arrastrando a su paso partículas de suelo, contaminantes e incluso nutrientes. Este flujo se conoce como escorrentía superficial y el transporte de partículas de suelo asociado se denomina erosión hídrica. Estas partículas de suelo que se arrastran pueden también transportar plaguicidas adsorbidos (Sabatier et al., 2014). La escorrentía superficial se encuentra en relación a las lluvias o irrigación que recibe un suelo. Especialmente el momento y la intensidad de la primera lluvia sustancial después de la aplicación del plaguicida es candidata a influir en las cantidades transportadas (Boithias et al., 2014), aunque dependiendo características del terreno y el plaguicida, también podría infiltrar y desplazar a los plaguicidas al agua subterránea (Arias-Estévez et al., 2008). Predecir tanto el volumen y trayectoria de los flujos de escorrentía es uno de los temas principales al momento de querer modelar y cuantificar el plaguicida que llegaría a un cuerpo de agua (Beven, 2012).

El agua remanente en superficie puede volver a la atmósfera a través de la evaporación, el pasaje de agua de estado líquido a gaseoso, el cual se encuentra modulado por variables como la temperatura, el viento, la humedad y la radiación solar. La vegetación también libera agua a la atmósfera que las raíces toman del suelo en un proceso llamado transpiración, siendo la evapotranspiración definida como la estimación del agua que pierde el suelo tanto por transpiración de la vegetación o un cultivo tanto como por evaporación desde el suelo desnudo y cuerpos de agua (Allen, 2006). A diferencia de lo que ocurre con la lluvia, la escorrentía y la infiltración, este flujo del ciclo hidrológico es más difícil de estimar. La evapotranspiración potencial para un cultivo de referencia (ETP)(Fig. 1) suele calcularse a través de ecuaciones que emplean algunas o todas las variables climáticas involucradas como la ecuación de Hargreaves o Penman-Monteith (Donohue et al., 2010; Allen et al., 1998). También, la evapotranspiración puede ser estimada a partir del agua que se evapora de un tanque de evaporación (Fig. 1), pudiendo estos valores interconvertirse con la ETP mediante un factor llamado el coeficiente de tanque

(Allen, 2006, 1998). La evapotranspiración nos permite estimar la cantidad de agua que pierde el suelo, lo cual afecta a su vez el volumen de precipitaciones umbral para producir los flujos de escorrentía superficial.

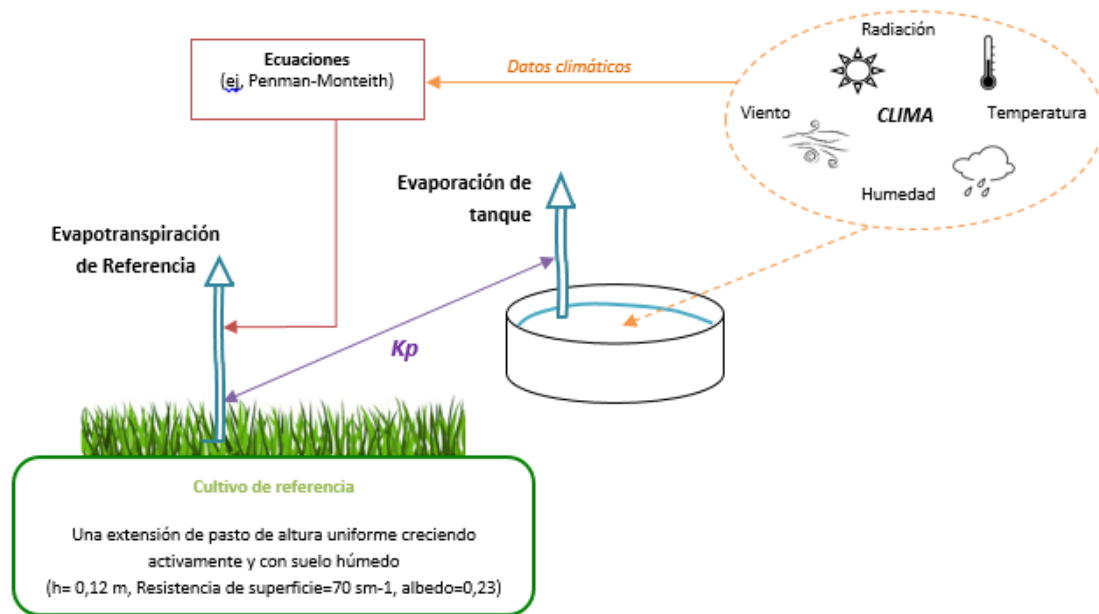


Figura 1. El coeficiente de evaporación de tanque permite la conversión entre la evaporación de un tanque de agua tipo "A" y la evapotranspiración de referencia estimada por la ecuación de Penman-Monteith. En ambos casos se obtiene una estimación de la evapotranspiración potencial, ya sea a partir de la medición de cantidad de agua evaporada o de una ecuación que emplea una serie de variables hidroclimáticas, respectivamente. Figura adaptada de Allen et al. 1998.

Todos estos flujos de agua están íntimamente ligados e influyen directa o indirectamente en el movimiento de los plaguicidas. Describir los patrones y las intensidades de las lluvias, la cantidad de agua que abandona el suelo por evapotranspiración, el aporte de la lluvia al flujo de la escorrentía superficial o infiltración brinda información relevante para comprender lo que ocurre con el agua en la superficie terrestre y también con los posibles movimientos de sustancias que estos generen (Wolfe, 2001; Ritter, 2001). Es interesante pensar que el transporte del plaguicida puede ocurrir asociado a otros procesos, por ejemplo, casos donde el ingreso a la atmósfera por volatilización o por partículas suspendidas por la erosión del viento con plaguicidas adsorbidos pueden volver detectables plaguicidas en la lluvia (Alonso et al., 2018; Dubus et al., 2000).

1.2.2 Erosión Hídrica

La erosión hídrica es un proceso complejo de separación del material que compone el suelo en partículas individuales de distinto tamaño (arcilla<limo<arena) y pequeños agregados ya sea por la acción directa del impacto de las gotas de lluvia sobre el suelo o arrastradas debido al movimiento de agua en la superficie del suelo. Las partículas separadas bajan a favor de la

pendiente transportadas por el escurrimiento superficial, lo cual produce, a su vez, el desprendimiento de nuevo material (Gaitán et al., 2017). El suelo lavado hacia zonas más bajas arrastra los nutrientes y la materia orgánica requerida para el crecimiento de las plantas (FAO, 2006), así como también se arrastran moléculas adheridas las partículas del suelo, tales como plaguicidas.

Los factores básicos que contribuyen a la erosión hídrica del suelo en agricultura de secano parecen ser similares alrededor del mundo: son grado de pendiente, largo dependiente, la erosividad de la lluvia, la erosividad inherente del suelo y un manejo inadecuado de la tierra durante las rotaciones agrícolas. La ecuación universal de pérdida del suelo, USLE, de sus siglas en inglés “Universal Soil Loss Equation”, permite estimar la pérdida de suelo debido a la erosión hídrica, asignándole un valor a una serie de variables relacionadas con los procesos de erosión (Wischmeier & Smith, 1978)(ecuación 1).

$$A=R*K*LS*C*P \quad (1)$$

A: Pérdida de suelo calculada por unidad de superficie ($t \cdot ha^{-1} \cdot año^{-1}$); **R:** Factor de erosividad de las lluvias; **K:** Factor de susceptibilidad del suelo frente a la erosión ($t \cdot MJ^{-1} \cdot mm^{-1}$); **LS:** Factor topográfico (adimensional). Está conformado por el factor de largo de la pendiente (**L**) y el factor de gradiente de la pendiente (**S**); **C:** Factor de cobertura y manejo (adimensional); **P:** Factor de prácticas de conservación (adimensional).

Existen diversas prácticas de manejo agronómico tendientes a evitar la pérdida de suelo por erosión hídrica, como por ejemplo el uso de cultivos de cobertura (Justes, 2017), el cultivo en terrazas (Cisneros et al., 2012) o modificaciones en las secuencias de cultivos (Sasal et al., 2010). Estas prácticas se encuentran incluidas dentro de la estimación de pérdida del suelo por la USLE en relación a los factores P y C.

1.3 Características del suelo que influyen en la dinámica del agua

De los 12 órdenes de suelo descriptos en la actualidad (USDA, 2014), en la región pampeana se encuentran predominantemente los órdenes de los Molisoles, Alfisoles, Entisoles y de forma subordinada los Aridisoles (Moscatelli, 1991), los cuales se encuentran limitados a distintas subregiones. Los suelos del orden de los Molisoles son predominantes y se considera tienen mayor aptitud para la agricultura. Los Alfisoles se encuentran ligados a los Molisoles, pero con un horizonte superficial muy delgado o con poca materia orgánica, ocupando áreas planas o cóncavas entre áreas más elevadas del paisaje. Los Vertisoles se utilizan principalmente para ganadería y en menor medida para cultivos como trigo, soja, girasol y lino, siendo suelos particularmente apropiados para el cultivo de arroz. En el este de Entre Ríos, debido a la baja permeabilidad del suelo y el paisaje ondulado estos suelos están ligados a una mayor propensión a la pérdida de suelo por erosión hídrica. Finalmente, los Entisoles son suelos ampliamente distribuidos en áreas áridas y semiáridas que suelen encontrarse en márgenes de ríos pudiendo ser empleados, con irrigación, para cultivos hortícolas (Moscatelli & Pazos, 2000; Moscatelli, 1991).

Los distintos tipos de suelo difieren en su capacidad para retener el agua, lo cual se encuentra en relación con sus características texturales. La textura del suelo indica el contenido relativo de partículas de varios tamaños, como arena, limo y arcilla lo cual puede influir en la cantidad de agua y aire que puede contener el suelo y la velocidad a la que el agua puede entrar y moverse (FAO, 2006). Junto con el porcentaje de materia orgánica, la textura de un suelo determinara los valores de capacidad de campo y punto de marchitez, dos parámetros de importancia agrícola (Saxton & Rawls, 2006). Cuando el suelo se encuentra en capacidad de campo, se dice que se encuentra en el mejor momento para el crecimiento del cultivo. El agua almacenada en el suelo es absorbida por las raíces de las plantas o evaporada desde la capa superior del suelo hacia la atmósfera. Por otra parte, cuando el suelo está seco se retiene el agua restante, dificultándose la extracción por parte de las raíces de la planta. La etapa en la cual el contenido de agua del suelo no es suficiente para satisfacer las necesidades de la planta, se llama punto de marchitez permanente (Brouwer et al., 1985). Otro parámetro que es influyente al momento de pesar en la humedad de suelo es la densidad aparente del suelo, o la masa de una unidad de volumen de suelo seco (FAO, 2006; USDA, 1998). Este volumen incluye tanto sólidos como poros y, por lo tanto, la densidad aparente refleja la porosidad total del suelo sirviendo como indicador de la compactación del suelo, la capacidad de infiltración, la profundidad de enraizamiento, cantidad de agua capaz de quedar disponible y la porosidad del suelo, entre otros.

Cuando la capacidad de retención de agua del suelo es rebalsada, pueden generarse flujos de agua superficiales. De allí que también se clasifique a los suelos según sus propiedades físicas y potencial de generar escorrentía superficial. Según esta clasificación los suelos se dividen en cuatro categorías o grupos hidrológicos: A, B, C y D (Cisneros et al., 2012; NRCS, 1986) (Tabla 1). El grupo hidrológico del suelo es utilizado para estimar el volumen medio de escurrimiento producido por un evento de lluvia de una cuenca, a través del método de la curva número (NRCS, 1986). Simple y ampliamente utilizado, el método de la curva número proviene de análisis empíricos de los datos de precipitación y escorrentía en pequeñas cuencas (Beven, 2012). Basado en la ecuación del balance hídrico estima la cantidad de agua que ingresa al sistema que, al no infiltrar ni quedar captada en el suelo o la vegetación, puede producir un flujo de escorrentía superficial. El valor de curva número establece así una relación entre la cantidad de lluvia y escurrimiento superficial que va a ser propia de un suelo en determinadas condiciones hidrológicas y un tipo de cobertura en particular (Young & Fry, 2014; Cisneros et al., 2012; Mishra & Singh, 2003; NRCS, 1986), lo que se denomina complejo hidrológico suelo-cobertura (Cisneros et al., 2012). Es así como, a partir de la lluvia acumulada y el valor de curva número estimado a partir tanto del uso del suelo, de las condiciones humedad y del grupo hidrológico del suelo, se calcula una cantidad de escorrentía superficial.

1.4 La calidad de agua en los recursos hídricos superficiales

Efectivamente, la irrigación, el drenaje, la eliminación extensiva de la vegetación ribereña, y la adición de plaguicidas han alterado profundamente los flujos y la calidad del agua. Esta

degradación de las características del paisaje y del agua es consecuencia de la importante expansión e intensificación ocurrida en las últimas décadas en la agricultura argentina (Satorre, 2011; Volante et al., 2015). Si bien la disponibilidad del agua no constituye, por lo general, un problema mayor en las zonas agrícolas de la región pampeana (IWMI, 2007), existe cada vez más preocupación respecto a la calidad del agua de superficie y de los acuíferos. Un número creciente de trabajos ha demostrado la presencia de residuos de plaguicidas en la región pampeana durante los últimos años (Alonso et al., 2018; Etchegoyen et al., 2017; Pérez et al., 2017; MacLoughlin et al., 2017; Primost et al., 2017; Hunt et al., 2016; Ronco et al., 2016; Lupi et al., 2015; De Gerónimo et al., 2014; Bonansea et al., 2013; Aparicio et al., 2013; Peruzzo et al., 2008)

Tabla 1. Clasificación de los suelos según sus propiedades físicas según NRCS, 1986

Grupo Hidrológico del suelo	Grados de Infiltración / transmisión	Características Generales del perfil de suelo
A	ALTO (potencial bajo de escurrimiento)	Suelos profundos, bien o excesivamente drenados; texturas arenosas, gravas, gravillas, etc.
B	MODERADO	Suelos moderadamente profundos, sin barreras físicas importantes, materiales más finos que arenas.
C	BAJO	Presencia de capas u horizontes que limitan la infiltración y transmisión del agua; texturas más finas.
D	MUY BAJO (potencial alto de escurrimiento)	Suelos someros o con capa densificada e impermeable cercana a la superficie; texturas arcillosas con predominio de arcillas expandibles

Recientemente se ha detectado glifosato y su metabolito AMPA en el agua y sedimentos de cuerpos de agua poco profundos característicos de la región pampeana (Castro Berman et al., 2018). Si bien el plaguicida más estudiado y detectado es el glifosato, se sabe que no es el único presente en los cuerpos de agua. Un monitoreo de dos cuencas agrícolas del sur de la provincia de Buenos Aires confirmó la presencia de 18 plaguicidas distintos en los cursos de agua, siendo los compuestos más ubicuos los herbicidas atrazina y metsulfurón-metil, los insecticidas imidacloprid, carbofuran y clorpirifos y los fungicidas tebuconazole, epoxiconazole y metconazole (De Gerónimo et al., 2014). Además se ha reportado la presencia de 17 plaguicidas en el cuerpo del pez *Jenynsia multidentata* analizando individuos del arroyo Pergamino (Brodeur et al., 2017) entre los que fueron más detectados los piretroides fenvalerato y bifentrina y también los más tóxicos diclorvos y pirimifos-metil.

Para un país como Argentina, donde la agricultura ocupa grandes extensiones, es primordial efectuar un riguroso análisis del riesgo ambiental asociado al uso de plaguicidas y determinar si las prácticas actuales de uso comprometen los ecosistemas acuáticos y la calidad de los recursos hídricos. A su vez, como conviene prevenir en vez de remediar cuando se trata de contaminación, resulta de suma importancia la elaboración de herramientas que permiten anticipar y evaluar el riesgo asociado a usos de plaguicidas futuros tomando en cuenta las condiciones locales.

1.5 Evaluación de Riesgo Ecotoxicológico

1.5.1 ¿Cuál es el riesgo del uso de sustancias?

Los trabajos que se encargan de evaluar el riesgo aparejado al uso de sustancias muchas veces resultan la excepción y no la regla al momento de relevar la literatura especializada. Es menester aclarar que no se considera riesgosa una sustancia en sí misma, ya que existe una diferencia entre la “peligrosidad” de una sustancia, y la concepción de riesgo. El peligro se define como una fuente de daño potencial o efectos adversos bajo ciertas condiciones ambientales. Cuando se quieren analizar a las sustancias por su peligrosidad, existen criterios basados en la capacidad de bioacumulación, persistencia o capacidad de generar efectos nocivos (Bu et al., 2013). Si queremos pensar en el daño, este solo puede ocurrir si los organismos están expuestos a ese peligro. Entonces, podemos definir el riesgo como la probabilidad que un organismo experimente efectos adversos si se expone a un peligro (Amiard-Triquet, 2015). Evaluar el riesgo se basa en comparar las dosis o concentraciones probables de exposición, con las dosis o concentraciones que se espera estén asociadas a un efecto nocivo (Fig. 2) (Allard et al., 2007).

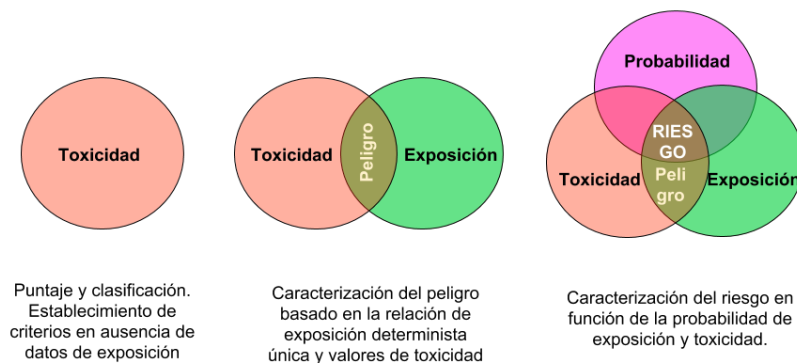


Figura 2. Distintas formas de evaluar el peligro o el riesgo por uso de sustancias ordenadas en complejidad creciente: desde una clasificación de la peligrosidad sin considerar datos de exposición al análisis de riesgo probabilístico donde se considera tanto la probabilidad de estar expuesto a determinada dosis como la de ocurrencia de determinado efecto. Adaptado de Solomon & Takacs, (2001).

En lo que respecta al estudio de riesgos ambientales, las investigaciones científicas presentan varias complejidades. Estimar las concentraciones o dosis de exposición a una sustancia con adecuada resolución espacial y temporal es difícil para un contaminante difuso debido al esfuerzo

de muestreo y cantidad de mediciones que habría que realizar (Stehle et al., 2013). Por otra parte, los bioensayos de laboratorio que determinan concentraciones de efecto para una sustancia y describen la sensibilidad de las especies pueden ser poco realistas desde el punto de vista de la exposición (Brock et al., 2010) y son minoría los que se realizan en puntos finales toxicológicos en efectos sub-letales o crónicos posiblemente más relevantes en la naturaleza (Shuman-Goodier & Propper, 2016; Hasenbein et al., 2015; Rubach et al., 2011). Además, varias especies e incluso grupos de especies se encuentran sub-representados en los bioensayos y se carece de información toxicológica sobre efectos a otras escalas como población, comunidad y ecosistema (Kattwinkel & Liess, 2014; Köhler & Triebkorn, 2013; Schäfer et al., 2007; Hanazato, 2001). Esta complejidad hace que sea difícil y requiera mucho esfuerzo caracterizar toxicológicamente una sustancia de forma exhaustiva.

Es por ello que los científicos buscan responder la pregunta sobre el riesgo producto del uso de sustancias a través de publicaciones contundentes, ya sea tratando de demostrar algún efecto toxicológico particularmente crítico a concentraciones/dosis similares a las ambientales o detectar contaminantes en ambientes naturales en concentraciones/dosis mayores a las descritas que producen efecto. Deben de esperarse varios años para poder tener un grupo de trabajos que caracterice de forma más completa la exposición y el efecto de una sustancia, si eso ocurre. Un problema en el sistema académico emerge cuando, por ejemplo, resultados de ensayos que no arrojan efectos a concentraciones/dosis bajas no se publican (Simon, 2014). Lo mismo ocurre cuando no se detectan concentraciones de una sustancia en determinada región y/o compartimento ambiental. Esta falta de datos en la literatura no puede ser fácilmente interpretada, produciendo que los científicos carezcan de información que les sería útil para decidir qué especies, efectos o locaciones sean más relevantes para sus investigaciones.

Por otra parte las agencias gubernamentales que se encargan de regular sustancias para su uso, deben de dar una respuesta a la pregunta sobre el riesgo de las sustancias muchas veces *a priori* de que las mismas comiencen a emplearse y exista investigación académica al respecto. Con el objetivo de tratar de estimar los posibles efectos tóxicos frente a la exposición a un contaminante, se ha delineado una metodología que se la llamó evaluación de riesgo (ER): una serie de pasos y estudios requeridos para tomar decisiones relativas a la regulación en el uso de distintas sustancias. Dentro de la estructura propuesta por la ER, existe una parte denominada “análisis del riesgo”, que suele ser realizada por un evaluador científico y se rige por este principio fundamental: el riesgo toxicológico es proporcional a la cantidad de sustancia que entra en contacto con el organismo (Suter II, 2006). La ER ecotoxicológica solicitada por estas agencias trata de definir un corpus de ensayos toxicológicos y una serie de estimaciones de valores de exposición que considera necesarias y representativas para acompañar la toma de una decisión, si bien la cantidad de información requerida no siempre es considerada suficiente, ni la incertidumbre aceptable (Kienzler et al., 2016; Brock, 2013; Knäbel et al., 2012; Allard et al., 2007). Por ejemplo, para los anfibios, que presentan una parte de su ciclo de vida en el agua, la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos considera suficientemente representativo considerar datos de

toxicidad en peces, como substitutos de los ensayos en renacuajos, y en aves, para los estadios terrestres de anfibios adultos, si bien se aclara que en caso de existir información toxicológica sobre anfibios es recomendable emplear la misma para la evaluación. Este enfoque ha sido criticado considerando la diferencia de sensibilidad de los anfibios a distintos tóxicos (Johnson et al., 2017). Es también señalado que no suelen solicitarse ensayos que evalúan especies endémicas, para las que suelen no existir suficientes estudios (Carriquiriborde et al., 2014).

Sumado a la falta de información, se ha reportado que existe cierta asimetría en los datos reportados, ya que los estudios toxicológicos solicitados por las agencias regulatorias son realizados por las empresas que pretenden el registro del plaguicida, siendo únicamente el rol las agencias el de chequear la consistencia de los análisis y los requerimientos (Pelaez et al., 2013). Las interacciones entre los tóxicos, otros factores de estrés y las especies cambian la forma en que los químicos se comportan en el ambiente y afectan a las comunidades. Se ha reconocido la necesidad que la comunidad científica se involucre más activamente en generar datos para completar los faltantes de información para las evaluaciones de riesgo (Graham et al., 2013).

1.5.2 Evaluación de Riesgo. Definición.

La evaluación de riesgo como metodología fue inicialmente implementada para evaluar riesgos de exposición a sustancias en humanos. Las evaluaciones de riesgo ecológicas comenzaron a realizarse a partir de la década de los 1970 aunque los primeros manuscritos que sirvieron de guía surgieron recién a principios de la década de 1990, cuando la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos publicó documentos orientativos que sirvieron de base para realizar ER: Norton et al., 1992 y USEPA, 1998 (Shea & Thorsen, 2012; Suter et al., 2003). Este marco básico persiste hasta hoy e incluye los tres componentes principales del proceso de evaluación de riesgos: la formulación de problemas, el análisis de riesgo y la caracterización del riesgo (Brock 2010). La evaluación de riesgo que tiene como objeto evaluar el efecto sobre el ecosistema puede denominarse ecológica o ambiental, dependiendo si se basa en la regulación estadounidense o europea respectivamente (Suter II, 2006), de aquí en más nos referiremos a la misma como evaluación de riesgo ecotoxicológico (ERE). Actualmente la ERE es la metodología que cuenta con el mayor aval internacional en evaluación de riesgos (Adriaanse et al., 2015; EFSA, 2013; FCSAP, 2012; Tiktak et al., 2012; Suter II, 2006; Norton et al., 1992).

La página web principal de la USEPA define la ERE como: “(...) el proceso para evaluar la probabilidad de que el medio ambiente pueda verse afectado como resultado de la exposición a uno o más factores de estrés ambiental, tales como los productos químicos, el cambio de la tierra, las enfermedades, las especies invasoras y el cambio climático”. Es en sí, un proceso científico riguroso que se utiliza para cuantificar la magnitud del riesgo de uso de distintos tipos de sustancias para finalmente gestionar los mismos. La gestión de riesgos es un proceso distinto y acoplado a la ERE mediante el cual se desarrollan estrategias para controlar, mitigar o administrar los riesgos (Graham et al., 2013).

La ERE puede dividirse en (Norton et al., 1992)(Fig. 3):

- 1- Formulación del Problema:** En esta primera etapa se debe definir claramente el problema a tratar. Los pasos iniciales en incluyen la identificación y caracterización preliminar de la substancia, el ecosistema potencialmente en riesgo y reconocer las vías de exposición. Se deben seleccionar los puntos finales de evaluación apropiados y se deben definir las relaciones entre las mediciones a realizar y los puntos finales toxicológicos (Brock et al., 2010; Graham et al., 2013).
- 2- Análisis de Riesgo:** Consta de dos partes complementarias, la caracterización de exposición y la caracterización de efecto. La caracterización de la exposición pone el énfasis en determinar o modelar las dosis o concentraciones ambientales del contaminante. Por otra parte la caracterización de efecto determina las dosis o concentraciones que producirían efectos relevantes desde el punto de vista toxicológico en la biota. Es de la comparación entre ambas partes que se realiza la estimación del riesgo.

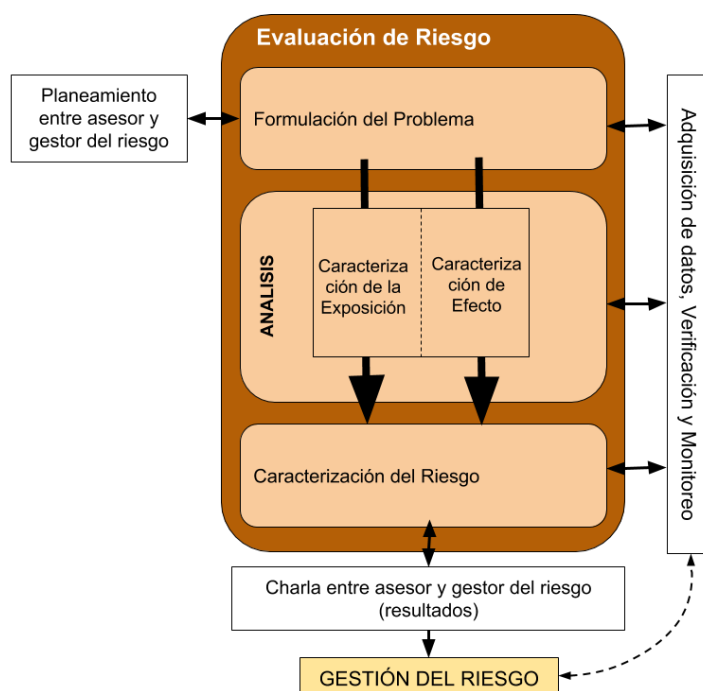


Figura 3. Proceso de la evaluación de riesgo ecológica. La comparación entre caracterización de exposición y de efecto se da en la parte de "análisis". La línea de puntos entre la caracterización de exposición y efecto ilustra que ambas partes se realizan mejor de manera interactiva. Esto asegurará que los efectos ecológicos caracterizados sean compatibles con la biota y las vías de exposición identificadas en la caracterización de la exposición. Adaptada de USEPA, (1998)

- 3- Caracterización del Riesgo:** Existen dos enfoques para la comparación de los valores de exposición y efecto (Graham et al., 2013), el más simple es el determinista, que implica estimar un cociente entre la CAP y CSEP. Cuando la CAP supera la CSEP, el cociente de

peligro es mayor que uno, y se concluye que existe la posibilidad de riesgo ecológico, avanzándose a niveles superiores de análisis. Como este enfoque no incluye la noción de probabilidad, suele no considerarse una verdadera estimación de riesgo (Allard et al., 2007)(Fig. 2). Por otro lado, los enfoques probabilísticos caracterizan el riesgo utilizando distribuciones estadísticas de las concentraciones de plaguicidas y las respuestas toxicológicas, de las cuales también se obtienen una CAP y una CSEP respectivamente. Para representar o predecir estas variables pueden usarse simulaciones por computadora o modelos estadísticos (Stehle et al., 2013; Solomon & Takacs, 2001).

Si la caracterización de riesgo produce resultados positivos, se avanza hacia mayores niveles de análisis, donde el proceso descrito en la Fig. 3 vuelve a repetirse, pero esta vez empleando ensayos más específicos u otras escalas en el análisis (EFSA, 2013). El pasaje de un nivel a otro implica definir que la sustancia representa un riesgo potencial lo suficientemente elevado como para continuar investigando hacia mayor nivel de detalle y complejidad (EFSA, 2013; Hendley et al., 1999). De esta forma la ERE se plantea como un proceso de iteración en niveles permitiendo regular el nivel la cantidad de ensayos a realizar o información a relevar en un análisis de riesgo (USEPA, 1998). Se comienza partiendo de un enfoque conservador hacia lograr estimaciones más realistas al ir avanzando de nivel.

1.5.3 Caracterización de Exposición: Estimación de la Concentración Ambiental Predicha (CAP)

La caracterización de exposición permite la estimación de la concentración ambiental predicha (CAP), es decir, la concentración que se prevé que alcance el contaminante en los distintos compartimentos ambientales (EFSA, 2013). Las estimaciones o mediciones pueden realizarse en relación al compartimento ambiental (agua o sedimento), hábitat específico donde habitan las especies (interfaz agua-aire, columna de agua, interfaz agua sedimento, sedimento) o la fracción biodisponible en el compartimento (ya sea libremente disuelta o asociada a partículas)(Brock, 2013; EFSA, 2013). En el caso de los ecosistemas acuáticos esta concentración se puede determinar directamente monitoreando aguas superficiales, o estimar a partir de ecuaciones y modelos. Los modelos matemáticos son herramientas que permiten hacer predicciones del destino de los plaguicidas en el ambiente bajo diferentes condiciones ambientales e hidrológicas, brindando una estimación de las concentraciones a lo largo del tiempo y el espacio.

En general en el nivel 1 de la caracterización de la exposición se usan modelos sencillos, los cuales predicen las concentraciones ambientales de plaguicida simplemente a partir de las propiedades fisicoquímicas del mismo, suponiendo que un porcentaje elevado de lo que se aplica llegará al cuerpo de agua. Un ejemplo de un modelo de este nivel es GENEEC 2.1. Ya en el nivel 2 de análisis, la caracterización de exposición incluye el uso de modelos de destino ambiental de plaguicida que incluyen parámetros propios del lugar donde se realiza la evaluación de riesgo. La USEPA emplea el modelo PWC (Young, 2015) para este análisis.

1.5.3.1. Modelo “Pesticide in Water Calculator” (PWC)

El modelo “Pesticide in Water Calculator” (PWC) v.1.52 es un programa de computación de descarga libre operado a través de una interfaz de usuario sencilla. Este permite simular a escala de lote las concentraciones de plaguicida que llegan a un cuerpo de agua superficial (Young, 2015). El modelo PWC utiliza los datos relativos a los parámetros fisicoquímicos inherentes a las sustancias químicas a evaluar (presión de vapor, solubilidad en agua, peso molecular) en conjunto con datos relativos al destino y el comportamiento de las sustancias en el medio ambiente (fotólisis, vida media del plaguicida en el suelo, degradación foliar, hidrólisis, vida media en la columna de agua, entre otros). PWC está compuesto por una interfaz de usuario y dos modelos “Pesticide Root Zone Model (PRZM-5)” versión 5.02 (Young & Fry, 2014) y “Variable Volume Water Body Model (VVWM)” versión 1.0 (Fry et al., 2014), ambos de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos, USEPA. PRZM 5 es un modelo compartimentado unidimensional y dinámico que se utiliza para simular el movimiento de las sustancias químicas en la zona donde se encuentran las raíces de las plantas y en la zona inmediatamente por debajo de esta en suelos sin saturar (Fry et al., 2014; Carousel et al., 2005). Por su parte, VVWM contiene un conjunto de módulos matemáticos que relacionan las propiedades químicas fundamentales a los parámetros limnológicos responsables de la cinética del transporte y del destino de las sustancias químicas en los ecosistemas acuáticos (Fry et al., 2014; Burns, 2004).

La ventaja que ofrece el programa PWC respecto a otros programas similares es que permite ingresar y tomar en cuenta en el modelado características locales de clima, suelo, hidrología y de manejo de los cultivos. Este conjunto de características locales se llama escenario y puede ingresarse en el modelo a la escala de un lote en particular o, en el caso que nos interesa, a nivel regional. Para los distintos estados de los Estados Unidos, existen escenarios pre-compilados para los distintos cultivos y en los cuales se encuentran incluidos valores promedio o representativos locales de clima, suelo, hidrología, paisajes y manejo de los cultivos (<http://www2.epa.gov/exposure-assessment-models/express>).

1.5.4 Caracterización del Efecto: Estimación de la Concentración Sin Efecto Predicha (CSEP)

Por otra parte el fin último de la caracterización de efecto es la obtención de la Concentración Sin Efecto Predicha (CSEP), definida como una concentración máxima tolerable por la biota antes de la aparición de efectos tóxicos. Esta suele ser determinada a partir de ensayos de laboratorio (Suter II, 2006; USEPA, 1998). Dependiendo la cantidad de datos de toxicidad disponibles, puede derivarse empleando directamente un factor sobre la CE_{50} o CL_{50} de la especie más sensible o, cuando los datos reportados son suficientes, emplearse métodos probabilísticos más robustos de extrapolación estadística como la curva de sensibilidad de especies (CSS) (Amiard-Triquet, 2015; Del Signore, 2015; Posthuma et al., 2002). La construcción de CSS se basa en la observación de que frente a un mismo contaminante las especies difieren en su sensibilidad y que las diferencias entre especies pueden ser grandes (Posthuma et al. 2002). La CSS describe la

toxicidad de una sustancia para un grupo de especies mediante el ajuste de concentraciones de efecto estimadas en bioensayos, tales como CL_{50} , CE_{50} y NOEC, a una distribución estadística. De esta forma a partir de ensayos dónde se evalúa la toxicidad de especies individuales, la CSS permite estimar por extrapolación a mayores niveles de organización biológica (Del Signore, 2015). La curva CSS permite calcular la concentración de riesgo 5% (CP_5)(Fig. 4), es decir, la concentración a la que se ven afectadas el 5% de las especies consideradas. La CP_5 es ampliamente utilizada como un criterio de calidad ambiental y una herramienta para la evaluación de riesgos ecotoxicológico ya que puede emplearse como la CSEP.

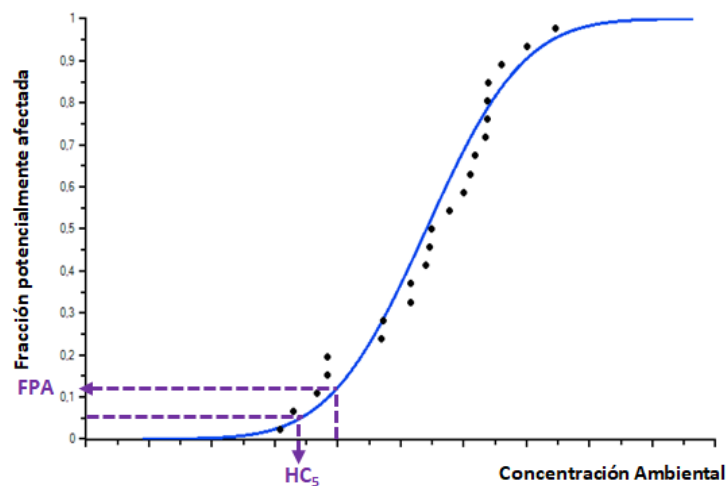


Figura 4. Las distribuciones de sensibilidad de especies (CSS) se pueden usar para derivar la concentración de peligro de 5% de especies (CP_5) y establecer criterios de calidad, o para evaluar la fracción potencialmente afectada de especies en un ecosistema debido a la exposición a una concentración dada de una sustancia en el ambiente.

1.6 Bibliografía

- Adriaanse, P.I., Horst, M.M.S. ter, Teklu, B.M., Deneer, J.W., Woldeamanuel, A., Boesten, J.J.T.I., 2015. Development of scenarios for drinking water produced from groundwater and surface water for use in the pesticide registration procedure of Ethiopia. Alterra-rapport - Wageningen Univ. Res. Cent. 310–pp.
- Alapin, H., 2009. La siembra directa en Argentina. Un nuevo paradigma en agricultura., in: XII Jornadas Interescuelas/Departamentos de Historia. Departamento de Historia, Facultad de Humanidades y Centro Regional Universitario Bariloche. Universidad Nacional Del Comahue, San Carlos de Bariloche. pp. 0–30.
- Allard, P., Fairbrother, A., Hope, B.K., Hull, R., Johnson, M.S., Kapustka, L., Mann, G., McDonald, B.G., Sample, B., 2007. Recommendations for the development and application of wildlife toxicity reference values. Integr. Environ. Assess. Manag. preprint, 1. https://doi.org/10.1897/IEAM_2009-010.1
- Allen, R. G., 2006. Evapotranspiración del cultivo: guías para la determinación de los requerimientos de agua de los cultivos (Vol. 56). Estudio FAO: Riego y Drenaje. Food and Agriculture Organization of the United Nations.
- Allen, R.G., Pereira, L.S., Raes, D., Smith, M., Ab, W., 1998. Crop evapotranspiration - Guidelines for computing crop water requirements. Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO) Irrig. Drain. Pap. 56 1–15.

- Alonso, L.L., Demetrio, P.M., Agustina Etchegoyen, M., Marino, D.J., 2018. Glyphosate and atrazine in rainfall and soils in agroproductive areas of the pampas region in Argentina. *Sci. Total Environ.* 645, 89–96. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.134>
- Amiard-Triquet, C., 2015. *Aquatic Ecotoxicology. Advancing Tools for Dealing with Emerging Risks.* Mica Haley, Oxford, UK.
- Aparicio, V.C., De Gerónimo, E., Marino, D., Primost, J., Carriquiriborde, P., Costa, J.L., 2013. Environmental fate of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in surface waters and soil of agricultural basins. *Chemosphere* 93, 1866–1873. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.06.041>
- ArgenBio, 2017. Consejo Argentino para la Información y Desarrollo de la Biotecnología . www.argenbio.org
- Arias-Estévez, M., López-Periago, E., Martínez-Carballo, E., Simal-Gándara, J., Mejuto, J.C., García-Río, L., 2008. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. *Agric. Ecosyst. Environ.* 123, 247–260. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2007.07.011>
- Beven, K.J., 2012. *Rainfall-Runoff Modelling, 2nd ed, The Primer.* John Wiley & Sons. <https://doi.org/10.1002/9781119951001>
- Boithias, L., Sauvage, S., Srinivasan, R., Leccia, O., Sánchez-Pérez, J.-M., 2014. Application date as a controlling factor of pesticide transfers to surface water during runoff events. *CATENA*. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2014.03.013>
- Bonansea, R.I., Amé, M.V., Wunderlin, D.A., 2013. Determination of priority pesticides in water samples combining SPE and SPME coupled to GC-MS. A case study: Suquia River basin (Argentina). *Chemosphere* 90, 1860–1869. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.10.007>
- Brock, T., Alix, A., Brown, C., Capri, E., Gottesburen, B., Heimbach, F., Lythgo, C., Schulz, R., Strelake, M., 2010. *Linking aquatic exposure and effects. Risk Assessment of pesticides.*, Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC). CRC Press, Boca Raton, Florida.
- Brock, T.C., 2013. Priorities to improve the ecological risk assessment and management for pesticides in surface water. *Integr. Environ. Assess. Manag.* 9, e64–e74. <https://doi.org/10.1002/ieam.1429>
- Brodeur, J.C., Sanchez, M., Castro, L., Rojas, D.E., Cristos, D., Damonte, M.J., Poliserpi, M.B., D'Andrea, M.F., Andriulo, A.E., 2017. Accumulation of current-use pesticides, cholinesterase inhibition and reduced body condition in juvenile one-sided livebearer fish (*Jenynsia multidentata*) from the agricultural Pampa region of Argentina. *Chemosphere* 185, 36–46. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.06.129>
- Brouwer, C., Goffeau, A., Heibloem, M., 1985. *Training Manual No. 1 - Introduction to Irrigation.* Irrig. Water Manag. 152.
- Bu, Q., Wang, D., Wang, Z., 2013. Review of screening systems for prioritizing chemical substances. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 43, 1011–1041. <https://doi.org/10.1080/10934529.2011.627030>
- Burns, L. a, 2004. *Exposure Analysis Modeling System (EXAMS): User Manual and System Documentation 1–197.* Unites States Environmental Protection Agency, Washington, D.C.
- Cadenazzi, G., 2008. Transformaciones en el agro argentino a partir de la “sojización,” in: *V Jornadas de Sociología de La UNLP.* Universidad Nacional de La Plata., La Plata, Argentina, pp. 1–3.
- Carousel, R., Imhoff, J., Hummel, P., Cheplick, J., Donigian, A., Suarez, L., 2005. *PRZM-3, a Model for Predicting Pesticide and Nitrogen Fate in the Crop Root and Unsaturated Soil Zones: Users Manual for Release 3.12.2.* US Environ. Prot. Agency (EPA). <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Carriquiriborde, P., Mirabella, P., Waichman, A., Solomon, K., Van den Brink, P.J., Maund, S., 2014. Aquatic risk assessment of pesticides in Latin America. *Integr. Environ. Assess. Manag.* 10, 539–542. <https://doi.org/10.1002/ieam.1561>

- Castro Berman, M., Marino, D.J.G., Quiroga, M.V., Zagarese, H., 2018. Occurrence and levels of glyphosate and AMPA in shallow lakes from the Pampean and Patagonian regions of Argentina. *Chemosphere* 200, 513–522. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.02.103>
- Cisneros, J., Cholaky, C., Cantero Gurtiérrez, A., González, J., Reynero, M., Diez, A., Bergesio, L., 2012. *Erosión Hídrica, Principios y técnicas de manejo*, 1st ed. UniRio Editora, Río Cuarto, Argentina.
- De Gerónimo, E., Aparicio, V.C., Bárbaro, S., Portocarrero, R., Jaime, S., Costa, J.L., 2014. Presence of pesticides in surface water from four sub-basins in Argentina. *Chemosphere*. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.01.039>
- Del Signore, A., 2015. *Developing and Analyzing Species Sensitivity Distributions in Ecological Risk Assessment*. Radboud University Nijmegen, the Netherlands.
- Donohue, R.J., McVicar, T.R., Roderick, M.L., 2010. Assessing the ability of potential evaporation formulations to capture the dynamics in evaporative demand within a changing climate. *J. Hydrol.* 386, 186–197. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2010.03.020>
- Dubus, I., Hollis, J., Brown, C., 2000. Pesticides in rainfall in Europe. *Environ. Pollut.* 110, 331–344. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(99\)00295-X](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00295-X)
- EFSA, 2013. Guidance on tiered risk assessment for plant protection products for aquatic organisms in edge-of-field surface waters 1. European Food Safety Authority, Parma, Italia. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2013.3290>. Available
- Etchegoyen, M., Ronco, A., Almada, P., Abelando, M., Marino, D., 2017. Occurrence and fate of pesticides in the Argentine stretch of the Paraguay-Paraná basin. *Environ. Monit. Assess.* 189. <https://doi.org/10.1007/s10661-017-5773-1>
- FAO, 2006. *Guidelines for Soil Description* 4rd edition. Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO) <https://doi.org/10.2165/00115677-199701040-00003>
- FCSAP, 2012. *Ecological Risk Assessment Guidance, Federal Contaminated Sites Action Plan*. Environment and Climate Change Canada. Québec, Canada.
- Fry, M., Milians, K., Young, D., Zhong, H., 2014. *Surface Water Concentration Calculator User Manual USEPA/OPP 734F14001 Installation and Launching* 1–21. United States Environmental Protection Agency, Washington, D.C.
- Gaitán, J., Navarro, M., Vuegen, L.T., Pizarro, M.J., 2017. *Estimación de la pérdida de suelo por erosión hídrica en la República Argentina*. Ediciones INTA, Buenos Aires.
- Graham, M., Renner, V., Blukacz-Richards, A., 2013. *Ecological Risk Assessment*, in: Féraud, J.-F., Blaise, C. (Eds.), *Encyclopedia of Aquatic Ecotoxicology*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 491–498. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-5704-2>
- Hanazato, T., 2001. Pesticide effects on freshwater zooplankton: An ecological perspective. *Environ. Pollut.* [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(00\)00110-X](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(00)00110-X)
- Hasenbein, S., Lawler, S.P., Geist, J., Connon, R.E., 2015. The use of growth and behavioral endpoints to assess the effects of pesticide mixtures upon aquatic organisms. *Ecotoxicology* 24, 746–759. <https://doi.org/10.1007/s10646-015-1420-1>
- Hendley, P., Giddings, J., 1999. *Aquatic Report. Ecological Committee on FIFRA (Federal Insecticide, Fungicide and Rodenticide Act) Risk Assessment Methods (ECOFRAM)*.
- Hunt, L., Bonetto, C., Resh, V.H., Buss, D.F., Fanelli, S., Marrochi, N., Lydy, M.J., 2016. Insecticide concentrations in stream sediments of soy production regions of South America. *Sci. Total Environ.* 547, 114–124. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.12.140>

- IWMI, 2007. Comprehensive Assessment of Water Management in Agriculture. Water for food, water for live, Water Management. <https://doi.org/10.1007/s10795-008-9044-8>
- Johnson, M.S., Aubee, C., Salice, C.J., Leigh, K.B., Liu, E., Pott, U., Pillard, D., 2017. A review of ecological risk assessment methods for amphibians: Comparative assessment of testing methodologies and available data. *Integr. Environ. Assess. Manag.* 13, 601–613. <https://doi.org/10.1002/ieam.1881>
- Justes, E., 2017. Cover crops for sustainable farming, *Cover Crops for Sustainable Farming*. <https://doi.org/10.1007/978-94-024-0986-4>
- Kattwinkel, M., Liess, M., 2014. Competition Matters: Species Interactions Prolong the Long-term Effects of Pulse Toxicant Stress on Populations. *Environ. Toxicol. Chem.* 2500, 1–24. <https://doi.org/10.1002/etc.2500>
- Kienzler, A., Bopp, S.K., van der Linden, S., Berggren, E., Worth, A., 2016. Regulatory assessment of chemical mixtures: Requirements, current approaches and future perspectives. *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 80, 321–334. <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2016.05.020>
- Knäbel, A., Stehle, S., Schäfer, R.B., Schulz, R., 2012. Regulatory FOCUS surface water models fail to predict insecticide concentrations in the field. *Environ. Sci. Technol.* 46, 8397–8404. <https://doi.org/10.1021/es301649w>
- Köhler, H., Triebkorn, R., 2013. Wildlife Ecotoxicology of Pesticides : Can We Track Effects to the population level and beyond. *Science* 341, 759–766.
- Lupi, Leonardo et al. 2015. “Occurrence of Glyphosate and AMPA in an Agricultural Watershed from the Southeastern Region of Argentina.” *Science of the Total Environment* 536: 687–94. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.07.090>.
- Mac Loughlin, T.M., Peluso, L., Marino, D.J.G., 2017. Pesticide impact study in the peri-urban horticultural area of Gran La Plata, Argentina. *Sci. Total Environ.* 598, 572–580. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.04.116
- MAGyP, 2015. Superficie sembrada de Soja Ministerio de Agricultura, Pesca y Ganadería. Argentina. <http://www.siiia.gov.ar>.
- Mishra, S. K., & Singh, V. P., 2013. Soil conservation service curve number (SCS-CN) methodology (Vol. 42). Springer Science & Business Media.
- Moscatelli, G., Pazos, M.S., 2000. Soils of Argentina - Nature and Use. *Proc. Int. Symp. Soil Sci. Accomplishments Chang. Paradig.* Pp. 81–92.
- Moscatelli, G.N., 1991. Los suelos de la region pampeana, in: Barsky, O., Bearzotti, S. (Eds.), *El Desarrollo Agropecuario Pampeano*. INDEC - INTA - IICA, pp. 11–76.
- Müller, K., Bach, M., Hartmann, H., Spittler, M., Frede, H.-G., 2002. Point- and Nonpoint-Source Pesticide Contamination in the Zwerster Ohm Catchment, Germany. *J. Environ. Qual.* 31, 309. <https://doi.org/10.2134/jeq2002.0309>
- Norton, S.B., Rodier, D.J., van der Schalie, W.H., Wood, W.P., Slimak, M.W., Gentile, J.H., 1992. A framework for ecological risk assessment at the EPA. *Environ. Toxicol. Chem.* 11, 1663–1672. <https://doi.org/10.1002/etc.5620111202>
- NRCS, 1986. *Urban Hydrology for Small Watersheds TR-55*. USDA Nat. Resour. Conserv. Serv. Conserv. Engineering Div. Tech. Release 55 164, Natural Resources Conservation Service, Wahington D.C. <https://doi.org/TechnicalRelease55>
- Okada, E., Pérez, D., De Gerónimo, E., Aparicio, V., Massone, H., Costa, J.L., 2018. Non-point source pollution of glyphosate and AMPA in a rural basin from the southeast Pampas, Argentina. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25, 15120–15132. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1734-7>

- Pelaez, V., da Silva, L.R., Araujo, E.B., 2013. Regulation of pesticides: A comparative analysis. *Sci. Public Policy* 40, 644–656. <https://doi.org/10.1093/scipol/sct020>
- Pérez, D.J., Okada, E., De Gerónimo, E., Menone, M.L., Aparicio, V.C., Costa, J.L., 2017. Spatial and temporal trends and flow dynamics of glyphosate and other pesticides within an agricultural watershed in Argentina. *Environ. Toxicol. Chem.* 36, 3206–3216. <https://doi.org/10.1002/etc.3897>
- Peruzzo, P.J., Porta, A. a, Ronco, A.E., 2008. Levels of glyphosate in surface waters, sediments and soils associated with direct sowing soybean cultivation in north pampasic region of Argentina. *Environ. Pollut.* 156, 61–6. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.01.015>
- Ponsa, J., Picapietra, G., 2014. Control de Malezas en Barbecho de Soja (*Glycine max* L. Merr.) con distintas mezclas de Herbicidas. Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria. Pergamino.
- Posthuma, L., Suter, W.G., Trass, P.T., 2002. Species sensitivity distributions in ecotoxicology. CRC Press, Boca Raton, Florida. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Primost, J.E., Marino, D.J.G., Aparicio, V.C., Costa, J.L., Carriquiriborde, P., 2017. Glyphosate and AMPA, “pseudo-persistent” pollutants under real-world agricultural management practices in the Mesopotamic Pampas agroecosystem, Argentina. *Environ. Pollut.* 229, 771–779. doi:10.1016/j.envpol.2017.06.006
- Ritter, W., 2001. Chapter 5: Pesticides and Water Quality Impacts, in: Ritter, W.F., Shirmohammadi, A. (Eds.), *Agricultural Nonpoint Source Pollution: Watershed Management and Hydrology*. CRC Press, Washington, D.C.
- Ronco, A.E., Marino, D.J.G., Abelando, M., Almada, P., Apartin, C.D., 2016. Water quality of the main tributaries of the Paraná Basin: glyphosate and AMPA in surface water and bottom sediments. *Environ. Monit. Assess.* 188. <https://doi.org/10.1007/s10661-016-5467-0>
- Rubach, M.N., Crum, S.J.H., Van Den Brink, P.J., 2011. Variability in the dynamics of mortality and immobility responses of freshwater arthropods exposed to chlorpyrifos. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 60, 708–721. <https://doi.org/10.1007/s00244-010-9582-6>
- Sabatier, P., Poulenard, J., Fanget, B., Reyss, J.-L., Develle, A.-L., Wilhelm, B., Ployon, E., Pignol, C., Naffrechoux, E., Dorioz, J.-M., Montuelle, B., Arnaud, F., 2014. Long-term relationships among pesticide applications, mobility, and soil erosion in a vineyard watershed. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 111, 15647–15652. <https://doi.org/10.1073/pnas.1411512111>
- Sasal, M.C., Castiglioni, M.G., Wilson, M.G., 2010. Effect of crop sequences on soil properties and runoff on natural-rainfall erosion plots under no tillage. *Soil Tillage Res.* 108, 24–29. <https://doi.org/10.1016/j.still.2010.03.010>
- Satorre, E.H., 2011. Recent changes in Pampean agriculture: possible new avenues to cope global change challenges, in: Slafer, J.L., Araus, J. (Eds.), *Crop Stress Management and Global Climate Change*. CAB International, pp. 47–57.
- Saxton, K.E., Rawls, W.J., 2006. Soil Water Characteristic Estimates by Texture and Organic Matter for Hydrologic Solutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* <https://doi.org/10.2136/sssaj2005.0117>
- Schäfer, R.B., Brink, P.J. Van Den, Liess, M., 2011. Chapter 6: Impacts of Pesticides on Freshwater Ecosystems. *Ecol. Impacts Toxic Chem.* 111–137. <https://doi.org/10.2174/978160805121211101010111>
- Schäfer, R.B., Caquet, T., Siimes, K., Mueller, R., Lagadic, L., Liess, M., 2007. Effects of pesticides on community structure and ecosystem functions in agricultural streams of three biogeographical regions in Europe. *Sci. Total Environ.* <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.04.040>
- Shea, D., & Thorsen, W., 2012. Chapter 12: Ecological risk assessment. In: *Progress in molecular biology and translational science* (Vol. 112, pp. 323-348). Academic Press.
- Shuman-Goodier, M.E., Propper, C.R., 2016. A meta-analysis synthesizing the effects of pesticides on swim speed and

- activity of aquatic vertebrates. *Sci. Total Environ.* 565, 758–766. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.04.205>
- Simon, T., 2014. *Environmental Risk Assessment. A Toxicological Approach*. CRC Press. London, UK.
- Solomon, K., Takacs, P., 2001. Probabilistic risk assessment using species sensitivity distributions, in: *Species Sensitivity Distributions in Ecotoxicology*. CRC Press, Boca Raton, Florida. pp. 309–338.
- Stehle, S., Knäbel, A., Schulz, R., 2013. Probabilistic risk assessment of insecticide concentrations in agricultural surface waters: A critical appraisal. *Environ. Monit. Assess.* 185, 6295–6310. <https://doi.org/10.1007/s10661-012-3026-x>
- Suter, G., Norton, S., Barnthouse, L., 2003. The Evolution of Frameworks for Ecological Risk Assessment from the Red Book Ancestor Article. *Hum. Ecol. Risk Assess.* 9, 1349–1360. <https://doi.org/10.1080/10807030390240891>
- Suter II, G., 2006. *Ecological Risk Assessment*, 2nd ed. CRC press, Boca Raton, Florida.
- Tiktak, A., Boesten, J.J.T.I., van Griethysen, C., ter Horst, M.M.S., Linders, J.B.H.J., van der Linden, A.M.A., van de Zande, J.C., 2012. Scenarios for exposure of aquatic organisms to plant protection products in the Netherlands. Part 1 : Field crops and downward spraying. RIVM Rep. 607407002 131.
- USDA, 1998. Bulk Density/Moisture/Aeration - Soil Quality Kit 1–9. United States Department of Agriculture, Natural Resources Conservation Service Number , Washington D.C.
- USDA, 2014. *Agriculture Handbook 436. Soil Taxonomy A Basic System of Soil Classification for Making and Interpreting Soil Surveys*. United States Department of Agriculture. Natural Resources Conservation Service Number , Washington D.C.
- USEPA, 1998. *Guidelines for Ecological Risk Assessment*. United States Environmental Protection Agency, Washington, D.C.
- USEPA, 1999. Data evaluation record 2,4-D. United States Environmental Protection Agency, Washington, D.C.
- Volante, J., Mosciaro, J., Morales Poclava, M., Vale, L., Castrillo, S., Sawchik, J., Tiscornia, G., Fuente, M., Maldonado, I., Vega, A., Trujillo, R., Cortez, L., Paruelo, J., 2015. Expansión agrícola en Argentina, Bolivia, Paraguay, Uruguay y Chile entre 2000-2010. Caracterización espacial mediante series temporales de índices de vegetación. *RIA* 41, 179–190.
- Wischmeier, W., Smith, D., 1978. Predicting rainfall erosion losses: a guide to conservation planning, *Agriculture Handbook No. 537*. Washington, D.C.
- Wolfe, M., 2001. Chapter1: Hydrology, in: Ritter, W.F., Shirmohammadi, A. (Eds.), *Agricultural Nonpoint Source Pollution : Watershed Management and Hydrology*. CRC Press, Washington, D.C.
- Young, D., 2015. *Pesticide in Water Calculator user manual (version 1.52)*. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C.
- Young, D.F., Fry, M.M., 2014. PRZM5 A Model for Predicting Pesticide in Runoff, Erosion, and Leachate: User Manual USEPA/OPP 734F14002. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C.
- Zhang, X., Luo, Y., Goh, K.S., 2018. Modeling spray drift and runoff-related inputs of pesticides to receiving water. *Environ. Pollut.* 234, 48–58. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.11.032>

Objetivos Generales

El objetivo general del presente trabajo consiste en la generación de herramientas, bases de datos, programas, procesos y escenarios que organizan y facilitan la realización de evaluaciones de riesgo ecotoxicológico orientadas a caracterizar el riesgo para la biota acuática de las aplicaciones de plaguicidas comúnmente realizadas en cultivos extensivos de la región pampeana.

Objetivos Específicos

1. Recopilación de información y armado de bases de datos que caracterizan, en los distintos sectores de región pampeana, los parámetros climáticos relacionados al ciclo hidrológico, así como también la fenología del cultivo de soja, las características de los suelos y de las propiedades físico-químicas de la mayor cantidad de plaguicidas empleados en los cultivos extensivos de la región pampeana.
2. Evaluar la presencia de tendencias y cambios abruptos en evapotranspiración, precipitaciones y otras variables climáticas asociadas (temperatura, velocidad del viento, humedad relativa, radiación solar) en los últimos treinta años (período 1984-2014) en la región pampeana de Argentina.
3. Realizar un análisis de sensibilidad del modelo “Pesticide in Water Calculator” para simulaciones de aplicaciones de plaguicidas en la región pampeana argentina.
4. Definir escenarios de exposición para el uso del modelo “Pesticide in Water Calculator” en la región pampeana argentina.
5. Reconocer, luego de simulaciones con el modelo “Pesticide in Water Calculator”, a aquellos plaguicidas utilizados en los cultivos de soja pampeano que posean mayores concentraciones ambientales predichas en los cuerpos de agua.
6. Definir las concentraciones sin efecto predichas de los plaguicidas utilizados en los cultivos de soja pampeano para los principales grupos taxonómicos de agua dulce, y caracterizar el riesgo asociado a las aplicaciones de estos plaguicidas para la biota acuática pampeana comparando las concentraciones ambientales predichas con las concentraciones sin efecto predichas.

Hipótesis

1. En la región pampeana argentina, el aumento de la temperatura durante el periodo 1984-2014 no afecta las variables climáticas de humedad relativa, velocidad del viento a 10 metros de la superficie, heliofanía efectiva, precipitaciones y evapotranspiración potencial de referencia, que no presentan tendencias anuales en dicho periodo.
2. Los parámetros del modelo “Pesticide in Water Calculator”, al variarse en los rangos propios para la región pampeana, producen efectos insignificantes en las estimaciones de concentraciones de plaguicida.
3. La región pampeana es homogénea en cuanto a las características de los suelos, del clima y de fenología que definen el movimiento de los plaguicidas en el ambiente y las concentraciones que estos pueden alcanzar en los cuerpos de agua superficiales.
4. Las concentraciones ambientales predichas por el modelo “Pesticide in Water Calculator” para los plaguicidas clorantraniliprol, piraclostrobina, tiametoxam, trifloxistrobina, azoxistrobina, picoxistrobina, tebuconazol, flumioxazina, cletodim, lambda-cihalotrina, metsulfurón-metil, cipermetrina, glifosato, acetoclor, metribuzina, carbendazina, paraquat, clorpirifos, dicamba y 2,4-D en un cuerpo de agua de la región pampeana argentina, nunca superan a las concentraciones de efecto toxicológico estimadas por los reportes de CL₅₀ y CE₅₀ a 96hs en especies de algas, plantas acuáticas, crustáceos, anfibios y peces.

Capítulo 1

Tendencias climáticas y de evapotranspiración de la región pampeana en el período 1984-2014

Introducción

La producción agrícola es muy sensible al clima y, por lo tanto, se encuentra directamente afectada por el calentamiento global (Nelson et al., 2014). Se estima que el cambio climático ha reducido el crecimiento en los rendimientos de los cultivos en un 1-2% por década en el último siglo (Wiebe et al., 2015); pero tales estimaciones son complejas ya que involucran interacciones entre numerosos factores biofísicos y regionales (Wiebe et al., 2015 Nelson et al., 2014). De hecho, el cambio climático no solo modifica la temperatura del aire, sino también un conjunto de variables climáticas que incluyen las precipitaciones, la humedad, la velocidad del viento, la llegada de la radiación solar y la evaporación; la magnitud y la dirección de estos cambios variando tanto a nivel local como regional (Zhang et al., 2016).

En Argentina, la región geográfica conocida como "la Pampa" es el núcleo de la producción agrícola. La región pampeana se caracteriza por un clima templado y suelos fértiles y profundos que han favorecido el establecimiento de una próspera economía agrícola (Barros et al., 2014). Aunque el calentamiento global y el cambio climático son temas apremiantes que actualmente reciben amplia atención a nivel mundial, las tendencias recientes en las variables climáticas siguen siendo poco estudiadas en la región pampeana de Argentina. De hecho, aunque varios estudios han examinado en el pasado las tendencias de las precipitaciones (Maenza et al., 2017; Saurral et al., 2017; Scian y Pierini, 2013; Re y Barros, 2009; Castañeda & Barros, 1994), no hay información disponible sobre cambios ocurridos en los últimos años. Por su parte, tendencias en parámetros como la evaporación, la temperatura, la velocidad del viento, la humedad relativa y la radiación solar siguen sin estudiarse o las interpretaciones se limitan a estudios que surgen a escala continental (Cardoso et al., 2016; Bichet et al., 2012; McVicar et al., 2012; Rusticucci, 2012; Grossi Gallegos & Spreafichi, 2009). Teniendo en cuenta la estrecha relación que existe entre el cambio climático, los regímenes hídricos y la producción agrícola, es claramente importante comprender mejor las tendencias regionales que prevalecen en la región pampeana en términos de evaporación, lluvia y otros parámetros climáticos.

La evapotranspiración potencial (ETP) representa la demanda evaporativa de la atmósfera bajo condiciones meteorológicas dadas (Katerji y Rana, 2011). Para estandarizar las estimaciones de la ETP, la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO) ha definido la evapotranspiración de referencia (ET_o) como "la evaporación de una superficie de hierba corta y bien regada con un albedo prescrito de 0.23 y resistencia superficial de 0.7 sm⁻¹

(Allen et al., 1998). Aunque existen muchas ecuaciones para estimar ETo (McMahon et al., 2013), la ecuación de Penman-Monteith (ETo PM) se considera la más completa, ya que representa todos los factores climáticos relevantes para el proceso de evaporación, a saber, la humedad relativa (HR), velocidad del viento (VV), temperatura del aire y radiación solar (RS) (McVicar et al., 2012).

En el pasado, los regímenes hídricos en la región pampeana han sido afectados por el desplazamiento hacia el sur de anticiclón del Atlántico sur a principios de la década de 1960 y por el calentamiento abrupto observado en la década de 1970 en América del Sur (Barros et al., 2014). Este cambio en el clima fue impulsado por un incremento en la temperatura de la superficie del mar en el Océano Pacífico tropical que condujo a un cambio de fase del índice de Oscilación del Pacífico Norte y separó una década de régimen tipo “La Niña” de uno tipo “El Niño” (Jacques-Coper & Garreaud, 2014). Este cambio en el clima se asoció con un aumento significativo de las precipitaciones (Maenza et al., 2017; Saurral et al., 2017) y se relacionó con un aumento en la frecuencia de inundaciones y eventos de precipitación extrema, especialmente durante los años de El Niño (Penalba & Rivera, 2016; Re et al., 2009). El aumento de las precipitaciones también fue responsable de la expansión de la frontera agrícola de la agricultura de secano a regiones previamente semiáridas (Pérez et al., 2015, 2011). Aunque muchos estudios han demostrado la existencia de tendencias positivas o cambios en las precipitaciones cuando se consideran periodos que incluyen la década del 1970 (Maenza et al., 2017; Saurral et al., 2017), ningún estudio ha examinado las tendencias modernas de las precipitaciones desde la década del 1980 hasta ahora.

Como se indicó anteriormente, las tendencias temporales en la evaporación han sido mucho menos estudiadas en la región pampeana que las tendencias en las precipitaciones. El único estudio que examinó previamente la variación temporal en ETo se centró en el sector central de Argentina y solo incluyó el límite occidental de la región pampeana (de la Casa and Ovando, 2016). Como se sabe que la capacidad del aire para contener vapor de agua aumenta con la temperatura, se esperaba que el calentamiento creciente del aire observado en todo el mundo desde el comienzo del siglo XX acelere el ciclo hidrológico resultando en tasas más altas de precipitación y evaporación (Huntington, 2006). Sin embargo, contrariamente a las predicciones, varios estudios (McMahon et al., 2013; McVicar et al., 2012; Hobbins and Ramirez, 2004; Roderick & Farquhar, 2002; Peterson et al., 1995) han detectados tendencias descendentes en la evaporación, cuestionando así el supuesto efecto de la temperatura sobre la evaporación; un debate que fue denominado "paradoja de la evaporación" (Roderick & Farquhar, 2002).

Algunos autores creen que las tendencias a la baja en la evaporación se explican por la “relación complementaria” enunciada por Bouchet en 1963, que establece que, cuando un ambiente terrestre es limitado en agua, la energía solar no involucrada en el cambio de estado de líquido a vapor se libera como calor sensible, el cual, a su vez, impulsa un aumento en la evaporación potencial (es decir, la demanda evaporativa de la atmósfera) (Brutsaert and Parlange, 1998). Según estos autores, en tales entornos con agua limitada, cualquier aumento en el

suministro de agua terrestre durante el período de cálculo de la tendencia revertiría la evaporación potencial impulsada por el flujo de calor y generaría tendencias a la baja en este parámetro (McMahon et al., 2013; Roderick et al., 2009; Roderick and Farquhar, 2002). Sin embargo, la existencia de tales tendencias de evaporación a la baja en regiones con suministro ilimitado de agua sugiere que también es probable que entren en juego otros factores. Por ejemplo, como la evaporación depende de distintas variables climáticas; la presencia de tendencias en cualquiera de esas variables puede generar una tendencia en la evaporación (McVicar et al., 2012; Roderick y Farquhar, 2002; Chattopadhyay et al., 1997). Alternativamente, la "paradoja de la evaporación" también se ha relacionado con oscilaciones climáticas originadas en teleconexiones como El Niño Oscilación Sur (ENOS) o la Oscilación del Pacífico Norte (Xing et al., 2016; Miralles et al., 2013).

El objetivo del presente estudio fue examinar la presencia de tendencias y cambios abruptos en ETo, precipitaciones y otras variables climáticas asociadas (temperatura, velocidad del viento, humedad relativa, radiación solar) en los últimos treinta años (período 1984-2014) en la región pampeana de Argentina. Esta información básica es esencial para el desarrollo a futuro de modelos y escenarios climáticos necesarios para comprender los cambios en la dinámica del agua en la superficie terrestre tanto a nivel regional.

Metodología

2.1 Área de estudio

La región conocida como "la Pampa" consiste en una vasta llanura herbácea de aproximadamente 500.000 km² que cubre la mayor parte del centro de Argentina y está ubicada entre los paralelos de latitud 31° y 39° sur y entre los meridianos de longitud oeste 57° y 65° (Figura 1). El límite oriental de la región está delimitado por el Río Uruguay, el Río de la Plata y el Océano Atlántico. La región pampeana de Argentina incluye la totalidad de las provincias de Buenos Aires y Entre Ríos, el centro y sur de la provincia de Santa Fe, el centro y sudeste de la provincia de Córdoba, y el noreste de la provincia de La Pampa (Moscatelli, 1991).

La Pampa es parte de una llanura continental conocida como Pampasia que separa los antiguos escudos de basamento de Guyana-Brasil del sistema andino e incluye las grandes regiones de Amazonas y Chaco. La presencia de las montañas de los Andes al oeste evita la entrada de humedad desde el Océano Pacífico, mientras que los sistemas de alta presión del Atlántico traen aire húmedo y algunas veces cálido del este y el norte (Barros et al., 2014). La precipitación anual media disminuye gradualmente de 1200 mm a 600 mm de este a oeste, mientras que las temperaturas medias anuales aumentan gradualmente de 14 a 19 °C de sur a norte (Rubi Blanchi & Cravero, 2012). A diferencia de otras partes de América del Sur donde ENOS está vinculado a la reducción de las precipitaciones, la fase cálida de ENOS produce precipitaciones superiores a la media en Argentina. La cantidad adicional de precipitación recibida durante los años de El Niño conduce a un aumento neto en la humedad del suelo y los niveles de agua subterránea,

especialmente durante los meses de primavera y verano (Penalba & Rivera, 2016; Barros et al., 2014; Labraga et al., 2002;).

2.2 Fuentes de datos

Se utilizaron conjuntos de datos de tres fuentes diferentes: (1) el Servicio Meteorológico Nacional de Argentina (SMN), (2) el Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA) y (3) de Dirección de Hidráulica de Entre Ríos (DHER). Las variables climáticas estudiadas fueron: temperatura máxima (T_{max} , °C), temperatura mínima (T_{min} , °C), velocidad del viento a 10 m (VV , $m\ s^{-1}$), humedad relativa (HR, %) y precipitación (PP, $mm\ d^{-1}$). La $ET_o\ PM$ ($mm\ d^{-1}$) se calculó de acuerdo con los procedimientos de FAO-56 utilizando la ecuación 1 de Penman-Monteith (Allen et al., 1998; Zotarelli et al., 2010).

$$ET_o = \frac{0.408 \Delta (R_n - G) + \gamma \frac{900}{T_a + 273} u_2 D}{\Delta + \gamma(1 + 0.34 u_2)} \quad (1)$$

donde Δ es la pendiente de la curva de vapor de saturación ($kPa\ ^\circ C^{-1}$), R_n es la radiación neta en la superficie ($MJ\ m^{-2}\ d^{-1}$), G es el flujo de calor del suelo ($MJ\ m^{-2}\ d^{-1}$), γ es la constante psicométrica ($kPa\ ^\circ C^{-1}$), T_a es la temperatura media diaria del aire calculada como $T_a = (T_{max} - T_{min}) / 2$ ($^\circ C$), u_2 es la velocidad media diaria del viento a 2 m sobre el nivel del suelo ($m\ s^{-1}$), D es el déficit de presión de vapor de saturación (kPa) definido como $D = e_s - e_a$; siendo e_s la presión de vapor de saturación (kPa) y e_a la presión de vapor real (kPa).

En pos de asegurar su calidad, los conjuntos de datos disponibles fueron inspeccionados minuciosamente en su regularidad y coherencia. Luego de una inspección visual detallada, se descartaron tres estaciones meteorológicas debido a cambios abruptos en la media de los datos de VV . Para garantizar aún más la calidad de la base de datos, se tomaron las siguientes consideraciones: (1) los datos de temperatura diaria se eliminaron de la base de datos cuando los valores de T_{min} fueron mayores que T_{max} , (2) valores mayores o menores a tres desviaciones estándar no fueron considerados (3) para evitar resultados desequilibrados, se eliminó todo el mes de la base de datos cuando faltaban más de 10 días y se eliminó todo el año cuando faltaban más de dos meses de datos. Finalmente, aquellas estaciones en las cuales faltaban más del 5% de los datos, o más de dos años de datos para una variable fueron eliminadas de la base de datos. En el caso de $ET_o\ PM$, el porcentaje de datos faltantes considerados para el control de calidad considero los valores faltantes de las variables a partir de las cuales $ET_o\ PM$ es estimada, es decir T_{max} , T_{min} , VV y HR . La lista final de las 30 estaciones meteorológicas consideradas en este estudio se presenta en la Tabla 1 y la Figura 1.

2.3 Análisis de tendencia y detección de punto de interrupción

La prueba no paramétrica de Mann-Kendall se utilizó para evaluar la significancia estadística de ajustar una tendencia monótonica a la serie temporal de promedios anuales de T_{max} , T_{min} , VV , HR , y valores acumulados de $ET_o\ PM$ y PP . La magnitud de la tendencia fue calculada

por el Estimador de pendiente de Sen, considerando los límites de confianza superior e inferior de 95%. La presencia de un punto de quiebre en las serie temporales de Tmax, Tmin, VV, HR, ETo PM y PP se examinó utilizando la prueba no paramétrica de Pettitt (Pettitt, 1979). La prueba de Pettitt permite la detección de cambios abruptos, ya sean artificiales o naturales, principalmente en a la mitad de las series temporales (Mallakpour & Villarini, 2015). Las pruebas y el estimador antes mencionados se calcularon utilizando el paquete estadístico “trends” versión 0.2.0 del software R (Pohlert, 2016). Los parámetros hidrológicos ETo PM y PP se expresaron en términos de acumulación anual.

Tabla 1: Estaciones meteorológicas de la región pampeana (Argentina) que datos fueron utilizados en el estudio actual.

Estación	Institución	Latitud (°N)	Longitud (°O)	Elevación (m s.n.m.)	Número OMM	
1	Anguil	INTA	-36,50	-63,98	165	87624
2	Bahía Blanca	SMN	-38,73	-62,17	83	87750
3	Buenos Aires	SMN	-34,57	-58,42	25	87585
4	Castelar	INTA	-34,67	-58,65	22	87575
5	Concepción	INTA	-32,48	-58,23	25	87493
6	Ezeiza	SMN	-34,82	-58,53	20	87576
7	General Pico	SMN	-35,70	-63,75	145	87532
8	Gauleguaychú	SMN	-33,02	-58,52	21	87497
9	Junín	SMN	-34,55	-60,92	81	87548
10	La Plata	SMN	-34,97	-57,90	23	87593
11	Laboulaye	SMN	-34,13	-63,37	137	87534
12	L. Gonzalez	DHER	-32,37	-59,52	77	No Id
13	Mar del Plata	SMN	-37,93	-57,58	21	87692
14	Marcos Juárez	SMN	-32,70	-62,15	114	87467
15	Nueve de Julio	SMN	-35,45	-60,88	76	87550
16	Oliveros	INTA	-32,55	-60,85	26	87472
17	Paraná	SMN	-31,78	-60,48	78	87374
18	Pehuajó	SMN	-35,87	-61,90	87	87544
19	Pergamino	INTA	-33,93	-60,55	65	87484
20	Pilar	SMN	-31,40	-63,53	338	87349
21	Punta Indio	SMN	-35,37	-57,28	22	87596
22	Río Cuarto	SMN	-33,12	-64,23	421	87453
23	Rosario	SMN	-32,92	-60,78	25	87480
24	San Miguel	SMN	-34,55	-58,73	26	87569
25	San Pedro	INTA	-33,68	-59,68	28	87494
26	Santa Rosa	SMN	-36,57	-64,27	191	87623
27	Sauce Viejo	SMN	-31,70	-60,82	18	87371
28	Suárez	SMN	-37,50	-61,95	233	87637
29	Tandil	SMN	-37,23	-59,25	175	87645
30	Tres Arroyos	SMN	-38,33	-60,25	115	87688

INTA = Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria, SMN = Servicio Meteorológico Nacional, DHER = Departamento de Hidráulica de la provincia de Entre Ríos, OMM = Organización Meteorológica Mundial

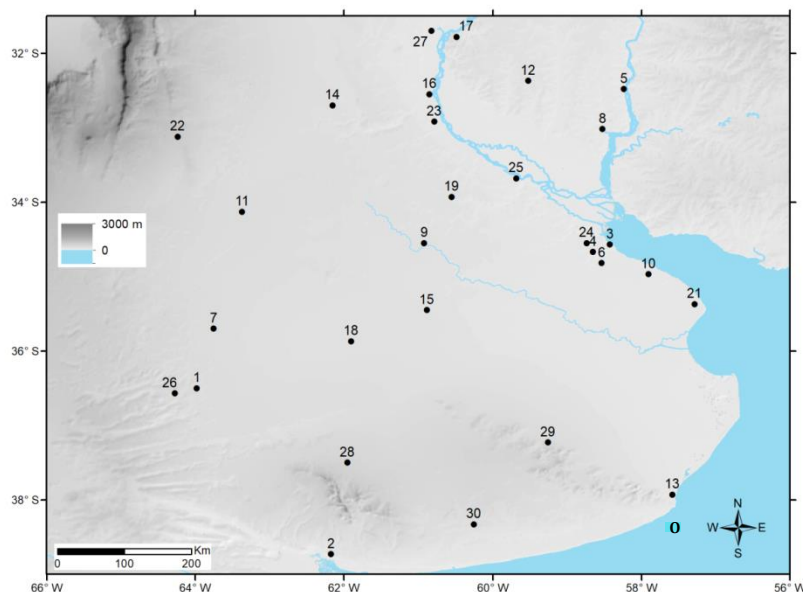


Figura 1. Ubicación geográfica de las estaciones meteorológicas estudiadas en la región pampeana (Argentina). Los números corresponden a la Tabla 1.

2.4 Influencia relativa de las variables climáticas en los valores de ETo PM.

Se ejecutó una regresión por pasos en cada una de las 30 estaciones meteorológicas para evaluar y comparar la influencia relativa de Tmax, Tmin, VV, HR y PP en los valores calculados de ETo PM en cada ubicación. Las regresiones por pasos se realizaron con el paquete de software SigmaPlot 12.5. Los valores de ETo PM se transformaron en logaritmos naturales antes del análisis para asegurar la normalidad e igual varianza de los datos. La falta de colinealidad de los datos se verificó mediante las tablas de estadísticas y significancia de Durbin-Watson (Durbin & Watson, 1951; Durbin & Watson, 1950).

2.5 Uso de los datos de RS para el cálculo de un segundo juego de datos de ETo (ETo PM-RS)

Los datos de horas de sol (HS) resultaron pocos e incompletos en la mayoría de las estaciones meteorológicas. Solo diez estaciones presentaron suficientes datos de HS, de acuerdo con los criterios de calidad descritos anteriormente, para permitir que la radiación solar (RS) se estimase a partir de HS usando la ecuación y los coeficientes de Angstrom, tal como lo propuso Penman (1948). En estas diez estaciones meteorológicas, se calculó un segundo conjunto de datos de ETo PM (de acuerdo con los procedimientos de FAO-56) utilizando estos valores de RS y denominados ETo PM-RS (en lugar de utilizar RS derivados de las diferencias de temperatura del aire como recomienda la FAO de realizar cuando no existen estos datos y se abordó en las

estimaciones anteriores de ETo PM). El análisis de tendencia y la detección de punto de quiebre se ejecutaron en los conjuntos de datos RS y ETo PM-RS como se describió anteriormente para examinar si el tipo de radiación solar empleada influyó en los valores calculados de ETo PM y el resultado del análisis de tendencia y punto de quiebre. La concordancia entre los conjuntos de datos ETo PM y ETo PM-RS se examinó mediante el cálculo del coeficiente de correlación no paramétrica de Spearman utilizando el paquete "stats" del software estadístico R.

Resultados

3.1. Tendencias temporales y puntos de quiebre a largo plazo

3.1.1. Temperatura

Las series temporales de Tmax mostraron una tendencia ascendente significativa para el período 1984-2014 en el 80% de las 30 estaciones meteorológicas examinadas. Las series temporales de las estaciones restantes no presentaron tendencias significativas (Tabla 2). Se detectó un cambio abrupto o punto de quiebre en el 63% de las series (19 estaciones de 30), siendo el año de interrupción detectado entre 2000 y 2003 en el 40% de estas series temporales (12 estaciones de 19). De las estaciones que presentaron una tendencia positiva significativa, el 75% también tuvo un punto de quiebre significativo (Tabla 2).

Notablemente, la mayoría de las estaciones meteorológicas con series Tmax estables se localizaron cerca de los principales cuerpos de agua: el Océano Atlántico (estaciones 13 y 21), el Río Paraná (estación 27) o el Río Uruguay (estaciones 5, 8) (Fig. 2a). Una excepción a esta regla fue el grupo de estaciones pertenecientes al área metropolitana de Buenos Aires (estaciones 3, 4, 6, 10 y 24) que presentaron tendencias al alza en Tmax a pesar de su proximidad al Río de la Plata (Fig. 2a). Estas estaciones, sin embargo, registraron los valores del estimador de pendiente de Sen más bajos detectados; indicando una tendencia de baja magnitud (Tabla 2). En general, se observó un aumento promedio en Tmax de 0,03 °C por año en la región pampeana para el período 1984-2014.

En contraste con la gran proporción de tendencias en alza que se observaron para Tmax, solo el 13% de las series de clima tuvieron una tendencia ascendente significativa en Tmin, mientras que otro 13% de las series presentaron una tendencia descendente significativa en este parámetro (Fig. 2b). Se identificó un punto de quiebre en Tmin en solo cuatro de las 30 series temporales y el año en que se produjo este punto de quiebre fue variable (Tabla 3).

3.1.2. Humedad relativa y velocidad del viento

Aproximadamente la mitad (57%) de las estaciones meteorológicas mostraron una tendencia a la baja significativa en la HR para el período 1984-2014. La ubicación de estas estaciones sobre el territorio no presentó un patrón geográfico distintivo (Fig. 2c). Solo una estación presentó una tendencia al alza significativa, mientras que el resto de las estaciones (40%) no mostraron una tendencia (Figura 2c y Tabla 4). Se detectaron puntos de quiebre significativos en el 60% de las estaciones, encontrándose el punto de quiebre entre los años 2000 y 2004 en el 72% de estos casos (13 estaciones de 18). De las 18 estaciones que presentan una tendencia significativa, el 89% también exhibió un punto de quiebre (Tabla 4).

Con respecto a VV, el 47% de las estaciones meteorológicas examinadas presentaron una tendencia descendente significativa durante el período de estudio. Otro 43% de las estaciones no mostraron tendencias significativas, mientras que solo el 10% mostró una tendencia al alza (Tabla 5). Curiosamente, tres de cada cuatro estaciones que presentan una tendencia ascendente se ubicaron al suroeste de la región (Fig. 2d). La mayoría de las estaciones meteorológicas (73%) tuvieron un punto de quiebre. El año del quiebre fue más variable para VV que para cualquier otro parámetro examinado. La ruptura ocurrió en el período 2000-2006 para el 30% de las estaciones (9 de 30 estaciones), en el período 1991-1994 para el 20% de ellas (6 de 30 estaciones) y entre 1995-1999 en otro 23% (7 de 30 estaciones) (Tabla 5).

3.1.3. Evapotranspiración de referencia y precipitación

Cuarenta y tres (43) por ciento de las estaciones meteorológicas examinadas dentro de la región de Pampa mostraron una tendencia ascendente significativa en ETo PM durante el período 1984-2014 (Tabla 6). Las estaciones restantes (57%) no presentaron tendencias significativas ni fueron detectadas tendencias en baja (Tabla 6). Las estaciones que muestran una tendencia ascendente significativa se dispersaron sobre la región y no se pudo detectar ningún patrón específico de distribución espacial (Fig. 3a). La mayoría de las estaciones que muestran una tendencia ascendente significativa también exhibieron un punto de quiebre importante (Tabla 6), en los años 2002 o 2003 en todos los casos. Con respecto a las precipitaciones acumuladas, no se detectaron tendencias o puntos de ruptura significativos durante el período 1984-2014 en ninguna de las estaciones (figura 3b y tabla 7).

3.2 Influencia de las variables climáticas en ETo PM

Para facilitar la interpretación de los datos, los resultados de las tendencias y los puntos de quiebre se resumen en la Tabla 8 por grupos de estaciones que exhiben una tendencia ascendente (grupo A) o que carecen de una tendencia significativa (grupo B) en ETo PM. Agrupar las estaciones de esta manera facilita la visualización de que la mayoría de las estaciones (85%) con una tendencia ascendente en ETo PM (grupo A) presentan una tendencia concomitante a la baja en HR. Por el contrario, las estaciones que carecen de una tendencia en ETo PM (grupo B) en su mayoría presentan una tendencia a la baja en VV (71%). La Tabla 8 también muestra que la mayoría de las estaciones meteorológicas muestran una tendencia al alza en Tmax, independientemente de si presentan o no una tendencia en ETo PM.

Se realizó una regresión por pasos en cada estación meteorológica para examinar y comparar la influencia de las diversas variables climáticas en ETo PM. La HR fue el parámetro más influyente, explicando más del 50% de la variabilidad en el 90% de las estaciones meteorológicas (Fig. 4). De acuerdo con los resultados descritos anteriormente, la HR estuvo inversamente relacionada con la ETo PM, siendo el coeficiente de regresión de HR negativo en todos los casos (datos no mostrados). En la mayoría de las estaciones, VV fue el segundo factor más influyente, generalmente explicando del 10 al 20% de la variabilidad; seguido por Tmax que normalmente explica en general entre 2-10% de la variabilidad (Fig. 4). Tmin fue significativo en la regresión de 11 de 30 estaciones, mientras que PP fue significativo en un solo caso (estación 18, Pehuajó). Cuando fue significativa, la relación entre ETo PM y VV, Tmax, Tmin o PP fue positiva en todos los casos (datos no mostrados); lo que significa que los valores de ETo PM aumentan cuando estos parámetros aumentan. Si bien el patrón de influencia descrito anteriormente en ETo PM fue el más comúnmente observado, algunas excepciones existieron. Por ejemplo, Tmax fue más influyente que HR en las estaciones 20 y 21), mientras que Tmax y VV no influyeron significativamente en ETo PM en las estaciones 28 y 29. Ningún patrón geográfico específico podría asociarse a estos casos excepcionales (Fig. 4).

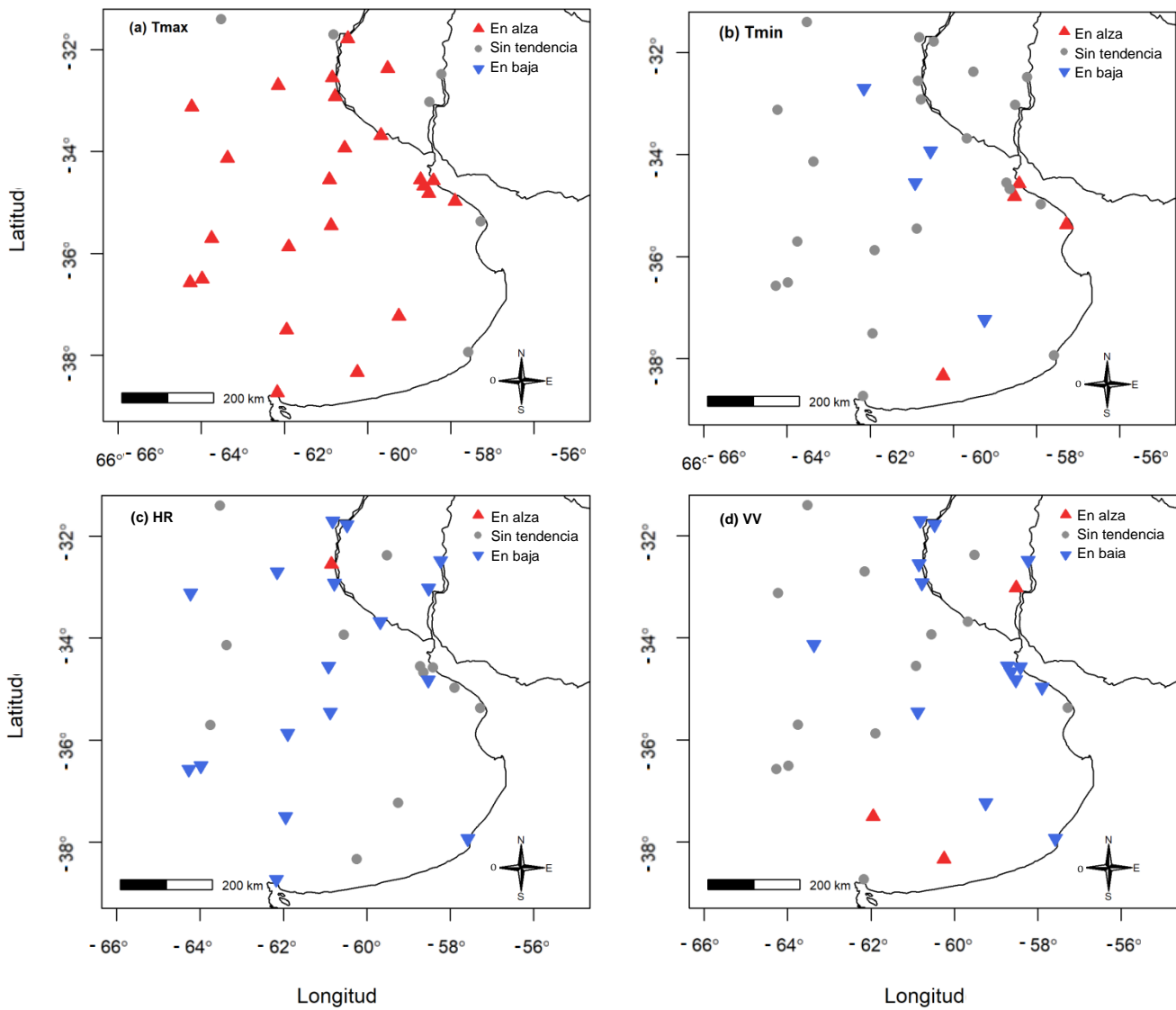


Figura 2 Tendencias en: (a) temperatura máxima (Tmax), (b) temperatura mínima (Tmin), (c) humedad relativa (HR) y (d) velocidad del viento (VV) en promedio anual para series temporales de estaciones meteorológicas de la región pampeana (Argentina) en el período 1984-2014. Un triángulo ascendente indica una tendencia ascendente significativa ($p < 0,05$), un triángulo descendente indica una tendencia descendente significativa ($p < 0,05$) y un círculo representa la ausencia de una tendencia significativa.

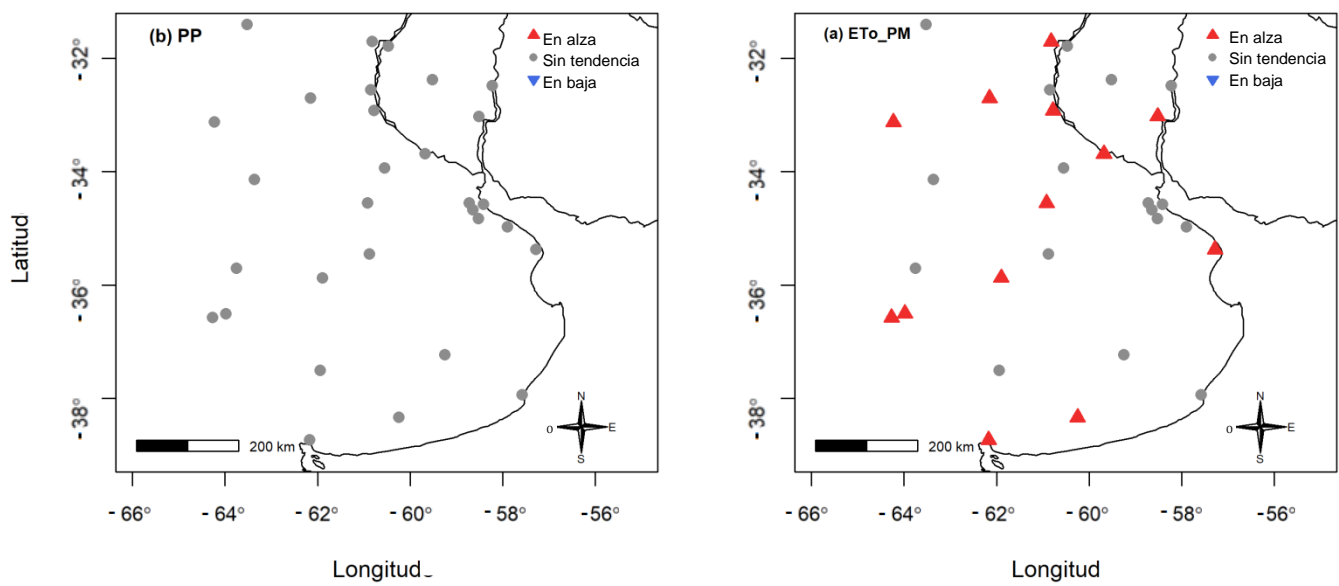


Figura 3. Tendencias en: (a) la evapotranspiración de referencia acumulada estimada por Penman-Monteith (ETo PM) y (b) la serie anual de precipitación acumulada (PP) de estaciones meteorológicas de la región pampeana (Argentina) en el período 1984-2014. Un triángulo ascendente indica una tendencia ascendente significativa ($p < 0,05$), un triángulo descendente indica una tendencia descendente significativa ($p < 0,05$), y un círculo representa la ausencia de una tendencia significativa.

Tabla 2: Resultados de análisis de tendencias y detecciones de puntos de quiebre para series de temporales de temperatura máxima en promedio anual (Tmax) de estaciones meteorológicas de la región pampeana (Argentina) en el período 1984-2014. * = estadísticamente significativo a $p < 0,05$. ** = estadísticamente significativo en $p < 0,01$

Estaciones	Test de Tendencia de Mann Kendall			Test de punto de quiebre de Pettitt		
	Intensidad de la Tendencia, Estimador de la pendiente de Sen (°C año ⁻¹)	P-Valor	Dirección de la Tendencia	Año de quiebre	P-Valor	
1	Anguil	0,04	0,007**	ALZA	2002	0,006**
2	Bahía Blanca	0,03	0,011*	ALZA	1992	0,026*
3	Buenos Aires	0,03	0,003**	ALZA	2003	0,035*
4	Castelar	0,02	0,013*	ALZA	-	0,051
5	Concepción	0,02	0,209	-	-	0,373
6	Ezeiza	0,02	0,028*	ALZA	2003	0,025*
7	General Pico	0,06	0,001**	ALZA	2002	0,003**
8	Galeguaychú	0	0,825	-	-	1,000
9	Junin	0,05	<0,0001**	ALZA	2002	0,002**
10	La Plata	0,02	0,003**	ALZA	2003	0,017*
11	La boulaye	0,05	0,014*	ALZA	2007	0,020*
12	L.Gonzalez	0,03	0,020*	ALZA	-	0,145
13	Mar del Plata	0,01	0,126	-	-	0,205
14	Marcos Juárez	0,03	0,045*	ALZA	-	0,153
15	Nueve de Julio	0,04	0,005**	ALZA	2003	0,011*
16	Oliveros	0,07	0,0002**	ALZA	2000	0,001**
17	Paraná	0,03	0,018*	ALZA	-	0,122
18	Pehuajó	0,05	0,001**	ALZA	2005	0,004**
19	Pergamino	0,02	0,040*	ALZA	1993	0,039*
20	Pilar	0,03	0,074	-	2007	0,030*
21	Punta Indio	0,01	0,221	-	-	0,214
22	Río Cuarto	0,05	0,021*	ALZA	-	0,062
23	Rosario	0,04	0,0007**	ALZA	1993	0,033*
24	San Miguel	0,03	0,005**	ALZA	2007	0,019*
25	San Pedro	0,02	0,038*	ALZA	-	0,145
26	Santa Rosa	0,06	0,002**	ALZA	2002	0,003**
27	Sauce Viejo	0,02	0,144	-	-	0,284
28	Suárez	0,04	0,012*	ALZA	2002	0,018*
29	Tandil	0,04	<0,0001**	ALZA	2003	0,003**
30	Tres Arroyos	0,04	<0,0001**	ALZA	2002	0,001**

Tabla 3: Resultados de análisis de tendencias y detecciones de puntos de quiebre para series de temporales de temperatura mínima en promedio anual (T_{min}) de estaciones meteorológicas de la región pampeana (Argentina) en el período 1984-2014. * = estadísticamente significativo a $p < 0,05$. ** = estadísticamente significativo en $p < 0,01$

Estaciones	Test de Tendencia de Mann Kendall			Test de punto de quiebre de Pettitt	
	Intensidad de la Tendencia, Estimador de la pendiente de Sen ($^{\circ}\text{C año}^{-1}$)	P-Valor	Dirección de la Tendencia	Año de quiebre	P-Valor
1 Anguil	0,02	0,208	-	-	0,189
2 Bahía Blanca	0,02	0,056	-	-	0,171
3 Buenos Aires	0,01	0,049*	ALZA	-	0,273
4 Castelar	0,01	0,341	-	-	0,472
5 Concepción	-0,01	0,276	-	-	0,437
6 Ezeiza	0,03	0,006**	ALZA	1995	0,046*
7 General Pico	0,01	0,174	-	-	0,095
8 Gualaguaychú	0,01	0,444	-	-	0,648
9 Junin	-0,03	0,041*	BAJA	-	0,054
10 La Plata	-0,004	0,807	-	-	1,000
11 Laboulaye	0,002	0,892	-	-	1,000
12 L.Gonzalez	0,01	0,454	-	-	0,592
13 Mar del Plata	0,005	0,671	-	-	0,968
14 Marcos Juárez	-0,03	0,025*	BAJA	-	0,069
15 Nueve de Julio	0,02	0,057	-	-	0,063
16 Oliveros	0,02	0,126	-	-	0,067
17 Paraná	0,01	0,143	-	-	0,195
18 Pehuajó	0,01	0,475	-	-	0,439
19 Pergamino	-0,04	0,003**	BAJA	2002	0,020*
20 Pilar	-0,01	0,414	-	-	1,000
21 Punta Indio	0,04	0,003**	ALZA	1999	0,006**
22 Río Cuarto	-0,01	0,350	-	-	0,539
23 Rosario	0,01	0,300	-	-	0,273
24 San Miguel	-0,001	0,915	-	-	1,000
25 San Pedro	-0,002	0,825	-	-	1,000
26 Santa Rosa	0,005	0,646	-	-	0,610
27 Sauce Viejo	-0,02	0,103	-	-	0,126
28 Suárez	-0,02	0,126	-	-	0,173
29 Tandil	-0,04	0,001**	BAJA	1993	0,006**
30 Tres Arroyos	0,02	0,016*	ALZA	-	0,052

Tabla 4: Resultados de análisis de tendencias y detecciones de puntos de quiebre para series temporales de humedad relativa en promedio anual (HR) de estaciones meteorológicas de la región pampeana (Argentina) en el período 1984-2014. * = estadísticamente significativo a $p < 0,05$. ** = estadísticamente significativo en $p < 0,01$.

Estaciones		Test de Tendencia de Mann Kendall			Test de punto de quiebre de Pettitt	
		Intensidad de la Tendencia, Estimador de la pendiente de Sen (% año ⁻¹)	P-Valor	Dirección de la Tendencia	Año de quiebre	P-Valor
1	Anguil	-0,343	0,0009**	BAJA	2002	0,006**
2	Bahía Blanca	-0,277	0,0005**	BAJA	2002	0,006**
3	Buenos Aires	-0,071	0,059	-	-	0,110
4	Castelar	0,024	0,734	-	-	0,648
5	Concepción	-0,160	0,036*	BAJA	-	0,077
6	Ezeiza	-0,096	0,023*	BAJA	1994	0,044*
7	GeneralPico	-0,033	0,683	-	-	0,610
8	Gualedguaychú	-0,187	0,007**	BAJA	2002	0,014*
9	Junin	-0,197	0,0009**	BAJA	2002	0,014*
10	La Plata	0,020	0,852	-	-	0,307
11	Laboulaye	-0,112	0,126	-	-	0,082
12	L.Gonzalez	0,014	0,865	-	-	0,945
13	Mar del Plata	-0,103	0,007**	BAJA	1994	0,008**
14	Marcos Juárez	-0,199	0,0004**	BAJA	2002	0,002**
15	Nueve de Julio	-0,177	0,007**	BAJA	2002	0,020*
16	Oliveros	0,272	0,001**	ALZA	2000	0,001**
17	Paraná	-0,121	0,030*	BAJA	-	0,110
18	Pehuajó	-0,290	0,0009**	BAJA	2002	0,001**
19	Pergamino	0,085	0,061	-	-	0,166
20	Pilar	-0,020	0,786	-	-	0,307
21	Punta Indio	0,019	0,852	-	-	0,063
22	Río Cuarto	-0,251	0,0003**	BAJA	2002	0,006**
23	Rosario	-0,206	0,0002**	BAJA	1994	0,003**
24	San Miguel	-0,158	0,101	-	2006	0,003**
25	San Pedro	-0,199	0,007**	BAJA	2003	0,005**
26	Santa Rosa	-0,263	0,005**	BAJA	2002	0,014*
27	Sauce Viejo	-0,377	<0,0001**	BAJA	2003	0,002**
28	Suárez	-0,208	0,007**	BAJA	2002	0,007**
29	Tandil	-0,026	0,646	-	-	0,344
30	Tres Arroyos	-0,114	0,106	-	2005	0,010*

Tabla 5: Resultados de análisis de tendencias y detecciones de puntos de quiebre para series temporales de velocidad del viento en promedio anual (VV) de estaciones meteorológicas de la región pampeana (Argentina) en el período 1984-2014. * = estadísticamente significativo a $p < 0,05$. ** = estadísticamente significativo en $p < 0,01$.

Estaciones		Test de Tendencia de Mann Kendall			Test de punto de quiebre de Pettitt	
		Intensidad de la Tendencia, Estimador de la pendiente de Sen ($ms^{-1}año^{-1}$)	P-Valor	Dirección de la Tendencia	Año de quiebre	P-Valor
1	Anguil	-0,003	0,789	-	-	0,408
2	Bahía Blanca	-0,03	0,055	-	2003	0,026*
3	Buenos Aires	-0,03	0,0003**	BAJA	2002	0,0005**
4	Castelar	-0,02	<0,0001**	BAJA	1997	0,0003**
5	Concepción	-0,02	0,0002**	BAJA	2000	0,0010**
6	Ezeiza	-0,02	<0,0001**	BAJA	1997	<0,0001**
7	General Pico	-0,01	0,261	-	1996	0,016*
8	Gualedguaychú	0,03	<0,0001**	ALZA	1992	0,005**
9	Junin	0,01	0,163	-	-	0,158
10	La Plata	-0,03	0,005**	BAJA	2002	0,004**
11	Laboulaye	-0,03	0,016*	BAJA	1992	0,002**
12	L. Gonzalez	0,01	0,125	-	2001	0,015*
13	Mar del Plata	-0,03	0,0006**	BAJA	1996	0,0002**
14	Marcos Juárez	-0,01	0,241	-	-	0,166
15	Nueve de Julio	-0,04	<0,0001**	BAJA	2001	0,0003**
16	Oliveros	-0,01	0,003**	BAJA	2000	0,022*
17	Paraná	-0,02	0,043*	BAJA	1995	0,0006**
18	Pehuajó	0,01	0,125	-	-	0,254
19	Pergamino	-0,002	0,681	-	-	0,337
20	Pilar	0,02	0,144	-	-	0,284
21	Punta Indio	0,02	0,086	-	-	0,057
22	Río Cuarto	-0,01	0,587	-	-	0,855
23	Rosario	-0,05	0,0001**	BAJA	1995	0,0001**
24	San Miguel	-0,02	0,0005**	BAJA	2000	0,0002**
25	San Pedro	0,004	0,424	-	1991	0,010*
26	Santa Rosa	0,02	0,055	-	2006	0,003**
27	Sauce Viejo	-0,02	0,011*	BAJA	1994	0,021*
28	Suárez	0,02	0,010*	ALZA	1997	0,011*
29	Tandil	-0,03	<0,0001**	BAJA	1991	0,003**
30	Tres Arroyos	0,02	0,0001**	ALZA	1994	0,0003**

Tabla 6: Resultados de análisis de tendencias y detecciones de puntos de quiebre para series temporales de evapotranspiración de referencia promedio anual (ET_o PM) de estaciones meteorológicas de la región pampeana (Argentina) en el período 1984-2014. * = estadísticamente significativo a $p < 0,05$. ** = estadísticamente significativo en $p < 0,01$.

Estaciones		Test de Tendencia de Mann Kendall			Test de punto de quiebre de Pettitt	
		Intensidad de la Tendencia, Estimador de la pendiente de Sen (mm año ⁻¹)	P-Valor	Dirección de la Tendencia	Año de quiebre	P-Valor
1	Anguil	4,81	0,0004**	ALZA	2002	0,004**
2	Bahía Blanca	5,52	0,026*	ALZA	-	0,113
3	Buenos Aires	0,21	0,708	-	-	0,074
4	Castelar	-1,08	0,163	-	-	0,132
5	Concepción	0,51	0,678	-	-	0,385
6	Ezeiza	1,34	0,077	-	-	0,263
7	General Pico	2,33	0,318	-	-	0,204
8	Gualedguaychú	4,45	0,0002**	ALZA	2003	0,005**
9	Junín	4,09	0,0003**	ALZA	2002	0,008**
10	La Plata	-0,54	0,750	-	-	0,506
11	Laboulaye	0,56	0,838	-	-	0,263
12	L. Gonzalez	0,93	0,248	-	-	0,263
13	Mar del Plata	0,90	0,163	-	-	0,331
14	Marcos Juárez	4,19	0,008**	ALZA	2002	0,009**
15	Nueve de Julio	0,02	1,000	-	-	0,539
16	Oliveros	-1,99	0,055	-	-	0,115
17	Paraná	1,67	0,187	-	-	0,364
18	Pehuajó	8,44	0,0002**	ALZA	2002	0,001**
19	Pergamino	-1,46	0,187	-	-	0,223
20	Pilar	1,44	0,455	-	-	0,441
21	Punta Indio	4,97	0,025*	ALZA	-	0,223
22	Río Cuarto	6,42	0,002**	ALZA	2002	0,005**
23	Rosario	2,19	0,020*	ALZA	-	0,111
24	San Miguel	0,37	0,721	-	-	0,128
25	San Pedro	3,15	0,002**	ALZA	2003	0,009**
26	Santa Rosa	7,68	0,0005**	ALZA	2002	0,003**
27	Sauce Viejo	6,10	<0,0001**	ALZA	2002	0,003**
28	Suárez	1,85	0,324	-	-	0,945
29	Tandil	0,16	0,760	-	-	0,284
30	Tres Arroyos	5,74	0,0007**	ALZA	2002	0,009**

Tabla 7: Resultados de análisis de tendencias y detecciones de puntos de quiebre para series de precipitación anual (PP) de estaciones meteorológicas de la región pampeana (Argentina) en el período 1984-2014. * = estadísticamente significativo a $p < 0,05$. ** = estadísticamente significativo en $p < 0,01$.

Estaciones		Test de Tendencia de Mann Kendall			Test de punto de quiebre de Pettitt	
		Intensidad de la Tendencia, Estimador de la pendiente de Sen (mm año ⁻¹)	P-Valor	Dirección de la Tendencia	Año de quiebre	P-Valor
1	Anguil	-3,03	0,52	-	-	0,47
2	Bahía Blanca	-2,37	0,40	-	-	0,26
3	Buenos Aires	2,97	0,48	-	-	0,41
4	Castelar	-0,89	0,95	-	-	1,00
5	Concepción	5,45	0,59	-	-	0,77
6	Ezeiza	-1,30	0,79	-	-	1,00
7	General Pico	-7,46	0,14	-	-	0,24
8	Gualedguaychú	12,91	0,07	-	-	0,10
9	Junin	3,88	0,52	-	-	0,73
10	La Plata	-3,25	0,54	-	-	0,90
11	Laboulaye	-2,02	0,76	-	-	0,65
12	L.Gonzalez	2,55	0,61	-	-	0,61
13	Mar del Plata	-1,19	0,71	-	-	0,69
14	Marcos Juárez	0,68	0,92	-	-	1,00
15	Nueve de Julio	-7,92	0,07	-	-	0,11
16	Oliveros	-3,76	0,52	-	-	0,90
17	Paraná	6,47	0,21	-	-	0,21
18	Pehuajó	-5,68	0,21	-	-	0,17
19	Pergamino	-2,53	0,66	-	-	0,99
20	Pilar	-5,56	0,10	-	-	0,14
21	Punta Indio	7,37	0,16	-	-	0,28
22	Río Cuarto	-1,93	0,66	-	-	1,00
23	Rosario	3,05	0,56	-	-	0,90
24	San Miguel	-7,76	0,18	-	-	0,07
25	San Pedro	-5,09	0,34	-	-	0,54
26	Santa Rosa	-4,83	0,23	-	-	0,14
27	Sauce Viejo	2,93	0,45	-	-	0,36
28	Suárez	-9,34	0,06	-	-	0,31
29	Tandil	-1,07	0,81	-	-	0,54
30	Tres Arroyos	-3,71	0,29	-	-	0,50

Tabla 8: Resumen de tendencias y puntos de quiebre detectados en las estaciones meteorológicas que presentan: (A) una tendencia ascendente en ETo PM y (B) ninguna tendencia en ETo PM. Las tendencias ascendentes significativas se informan como ALZA y las tendencias descendentes significativas como BAJA. Los números que se muestran debajo de cada variable climática representan los años en que se detecta un punto de quiebre significativo. El nivel de significancia fue $p < 0,05$ en todos los casos.

A	Estación	ETo PM	PP	TMax	TMin	HR	VV10
1	Anguil	ALZA 2002		ALZA 2002		BAJA 2002	
2	Bahía Blanca	ALZA		ALZA 1992		BAJA 2002	2003
8	Gualedguaychú	ALZA 2003				BAJA 2002	ALZA 1992
9	Junin	ALZA 2002		ALZA 2002	BAJA	BAJA 2002	
14	Marcos Juárez	ALZA 2002		ALZA	BAJA	BAJA 2002	
18	Pehuajó	ALZA 2002		ALZA 2005		BAJA 2002	
21	Punta Indio	ALZA			ALZA 1999		
22	Río Cuarto	ALZA 2002		ALZA		BAJA 2002	
23	Rosario	ALZA		ALZA 1993		BAJA 1994	BAJA 1995
25	San Pedro	ALZA 2003		ALZA		BAJA 2003	1991
26	Santa Rosa	ALZA 2002		ALZA 2002		BAJA 2002	2006
27	Sauce Viejo	ALZA 2002				BAJA 2003	BAJA 1994
30	Tres Arroyos	ALZA 2002		ALZA 2002	ALZA	2005	ALZA 1994
B	Estación	ETo PM	PP	TMax	TMin	HR	VV10
3	Buenos Aires			ALZA 2003	ALZA		BAJA 2002
4	Castelar			ALZA 2003			BAJA 1997
5	Concepción					BAJA	BAJA 2000
6	Ezeiza			ALZA 2003	ALZA 1995	BAJA 1994	BAJA 1997
7	General Pico			ALZA 2002			1996
10	La Plata			ALZA 2003			BAJA 2002
11	Laboulaye			ALZA 2007			BAJA 1992
12	L. Gonzalez			ALZA			2001
13	Mar del Plata					BAJA 1994	BAJA 1996
15	Nueve de Julio			ALZA 2003		BAJA 2002	BAJA 2001
16	Oliveros			ALZA 2000		ALZA 2000	BAJA 2000
17	Paraná			ALZA		BAJA	BAJA 1995
19	Pergamino			ALZA 1993	BAJA 2002		
20	Pilar			2007			
24	San Miguel			ALZA 2007		2006	BAJA 2000
28	Suárez			ALZA 2002		BAJA 2002	ALZA 1997
29	Tandil			ALZA 2003	BAJA 1993		BAJA 1991

ETo PM = evapotranspiración, PP = precipitación, Tmax = temperatura máxima, Tmin = temperatura mínima, HR = humedad relativa, y VV = velocidad del viento

Tabla 9: Resultados de análisis de tendencias y detecciones de puntos de quiebre para la radiación solar promedio anual (RS) de estaciones meteorológicas de la región pampeana (Argentina) en el período 1984-2014. * = estadísticamente significativo a $p < 0,05$. ** = estadísticamente significativo en $p < 0,01$.

Estaciones		Test de Tendencia de Mann Kendall			Test de punto de quiebre de Pettitt	
		Intensidad de la Tendencia, Estimador de la pendiente de Sen ($MJ\ m^{-2}\ año^{-1}$)	P-Valor	Dirección de la Tendencia	Año de quiebre	P-Valor
1	Anguil	0,03	0,004**	ALZA	2004	0,019*
4	Castelar	-0,02	0,135	-	-	0,067
9	Junin	0,05	0,004**	ALZA	2002	0,005**
11	Laboulaye	0,04	0,002**	ALZA	2002	0,011*
12	L.Gonzalez	0,02	0,099	-	-	0,166
16	Oliveros	0,04	0,0009**	ALZA	1994	0,006**
19	Pergamino	-0,02	0,185	-	-	0,331
20	Pilar	0,04	0,007**	ALZA	2002	0,023*
21	Punta Indio	0,05	0,002**	ALZA	2002	0,017*
25	San Pedro	0	0,773	-	-	0,991

Tabla 10. Resultados de análisis de tendencias y detecciones de puntos de quiebre para la evapotranspiración de referencia media anual calculada utilizando series temporales de datos de HS (ETo PM-RS) de las estaciones meteorológicas estudiadas de la región pampeana (Argentina) en el período 1984-2014. * = estadísticamente significativo a $p < 0,05$. ** = estadísticamente significativo en $p < 0,01$.

Estaciones		Test de Tendencia de Mann Kendall			Test de punto de quiebre de Pettitt		Coeficiente de correlación
		Intensidad de la Tendencia, Estimador de la pendiente de Sen ($mm\ año^{-1}$)	P-Valor	Dirección de la Tendencia	Año de quiebre	P-Valor	
1	Anguil	5,73	0,0005**	ALZA	2002	0,004**	0,98
4	Castelar	-1,61	0,174	-	-	0,158	0,97
9	Junin	5,03	0,0005**	ALZA	2002	0,002**	0,98
11	Laboulaye	1,68	0,335	-	-	0,095	0,96
12	L.Gonzalez	1,51	0,135	-	-	0,242	0,95
16	Oliveros	-0,51	0,587	-	-	0,855	0,94
19	Pergamino	-2,16	0,094	-	-	0,287	0,93
20	Pilar	2,66	0,164	-	-	0,439	0,96
21	Punta Indio	6,22	0,007**	ALZA	-	0,110	0,98
25	San Pedro	3,29	0,010*	ALZA	-	0,054	0,98

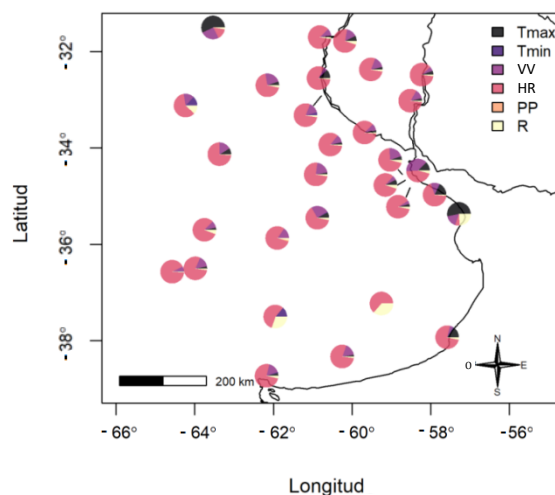


Figura 4. Porcentaje de variabilidad explicado por las diferentes variables climáticas en una regresión por pasos empleando la evapotranspiración de referencia de Penman-Monteith (ETo_{PM}). PP = precipitación, Tmax = temperatura máxima, Tmin = temperatura mínima, HR = humedad relativa, VV = velocidad del viento, y R = residuos de la regresión.

3.3 Influencia del tipo de valores de radiación solar utilizados para calcular ETo_{PM}

Se detectó una tendencia creciente significativa en RS en seis de diez estaciones (Tabla 9). Los análisis de tendencias realizados en ETo_{PM} RS produjeron exactamente los mismos resultados que los obtenidos con ETo_{PM} (Tabla 10). El alto nivel de coherencia entre ETo_{PM} y ETo_{PM-RS} fue confirmado por los coeficientes de correlación de Spearman significativos y siempre mayores que 0,9 calculados entre los dos conjuntos de datos. Prácticamente en todos los casos, los años de punto de quiebre coincidieron para ambas estimaciones de ETo (Tabla 10).

Discusión

La gran prevalencia de tendencias positivas en Tmax en todo el territorio pone de relieve la existencia de una tendencia de calentamiento global durante el período 1984-2014 en la región pampeana de Argentina. Además, la presencia en la mayoría de las estaciones presenta una relación positiva entre los valores de Tmax y ETo_{PM} , con lo cual este aumento de las temperaturas actuó como una fuerza motriz hacia un aumento de la ETo_{PM} en la región, según lo predicho por la relación Clausius-Clayperon. Sin embargo, a pesar de esta presión provocada por el clima hacia una mayor evaporación, solo el 43% de las estaciones meteorológicas presentaron tendencias en alza estadísticamente

significativas para ETo PM, debido a que las tendencias decrecientes en VV contrarrestan este efecto.

De hecho, se observaron tendencias descendentes significativas en VV en la mayoría de las estaciones meteorológicas en las que ETo PM no aumentó significativamente, destacando el efecto estabilizador de la disminución de VV sobre ETo PM en un subgrupo de las estaciones examinadas (Tabla 8). La influencia descendente en ETo PM de disminución de VV se ejemplifica por el coeficiente positivo existente entre las dos variables en regresiones por pasos. Tendencias a la baja para VV similares se han descrito recientemente sobre superficies terrestres en varias regiones del mundo, incluido el sur de Sudamérica (Cardoso et al., 2016; Bichet et al., 2012; McVicar et al., 2012). El fenómeno se conoce en inglés como "stilling" o aquietamiento y se cree que es el resultado de cambios en la circulación atmosférica a gran escala (Jiang et al., 2010; Rayner, 2007) o cambios en la rugosidad superficial causados por la urbanización o cambios en la cobertura agrícola (Bichet et al., 2012; McVicar et al., 2012; Vautard et al., 2010). Resulta de interés observar que las tendencias a la baja en VV fueron claramente notables en el grupo de estaciones pertenecientes al Área Metropolitana de Buenos Aires y La Plata, un área urbana que duplicó su extensión de 937,16 a 1835,47 km² en el período de estudio (Li, 2017).

Alternativamente, en lugares donde VV permaneció estable, el calentamiento global y la tendencia al alza asociada en ETo PM se vinculó a una tendencia a la baja en HR (Tabla 8). No se pudo distinguir ningún patrón geográfico específico con respecto a la distribución espacial de los dos grupos diferentes de estaciones: (A) aquellos con ETo PM ascendente y HR decreciente y (B) aquellos que presentan ETo PM estable y aquietamiento. En este primer grupo de estaciones, la relación opuesta existente entre HR y ETo PM es claramente perceptible por el coeficiente negativo existente entre las dos variables en las regresiones por pasos. Escenarios similares de calentamiento con tendencias a la baja de HR se han informado recientemente en varias regiones del mundo (Byrne et al., 2016; Xing et al., 2016; Willett et al., 2014; Simmons et al., 2010), incluida la Cuenca del Río de la Plata en la región pampeana de Argentina (Vicente-Serrano et al., 2017). Estas observaciones pueden ser algo contraintuitivas al principio porque, como se establece en la relación Clausius-Clayperon, la capacidad del aire para retener la humedad aumenta en función de la temperatura. Sin embargo, dicho aumento lineal en la humedad del aire solo puede tener lugar cuando la disponibilidad de agua es ilimitada como, por ejemplo, en áreas oceánicas. En ambientes terrestres con restricción de agua, a medida que la evapotranspiración de la tierra se vuelve cada vez más limitada, la HR se reduce y la

ETo PM se amplifica debido a esta retroalimentación negativa (Vicente-Serrano et al., 2017; Sherwood y Fu, 2014; Jung et al., 2010). Curiosamente, aunque las tendencias a la baja observadas en HR parecen indicar algún nivel de restricción en la disponibilidad de agua superficial para la evaporación, no se observaron tendencias decrecientes en la evaporación comparables con los casos de "paradoja por evaporación" previamente reportados en el presente estudio.

Por otro lado, los puntos de cambio abrupto en la evaporación observados en el estudio actual sugieren una asociación entre este parámetro y ENOS. En la región pampeana, los años de El Niño se caracterizan por episodios de lluvia abundantes e intensos que causan inundaciones. Durante el período considerado en el estudio actual (1984-2014), se produjeron importantes episodios de inundación dependientes de El Niño en tres ocasiones en: 1993, 2001 y 2002 (Houspanossian et al., 2016; Barros et al., 2014; Scarpati y Capriolo, 2011; Viggliozzo et al., 2009). Curiosamente, estas fechas corresponden a períodos durante los cuales se observaron con mayor frecuencia cambios abruptos en las series temporales Tmax, HR y ETo PM; a saber, entre 1992-1994 y 2000-2003. Además de vincular las variaciones de ETo PM con las teleconexiones, esta coincidencia proporciona evidencia adicional de que la disponibilidad de agua superficial influye en las variaciones impulsadas por la temperatura en ETo PM y HR. De hecho, una posible explicación de esta coincidencia es que, como una mayor cantidad de agua superficial está presente durante los eventos de inundación, las reducciones de HR son limitadas, y la potenciación posterior de ETo PM se anula o amortigua. Esta interpretación también se ve respaldada por el hecho de que los mayores valores de HR ocurrieron durante el período 1991-1993 y/o 2000-2001, que corresponde a un evento de El Niño, mientras que los valores más bajos de HR fueron concomitantes con el período La Niña de 2008-2009 (datos no mostrados).

A pesar lo descripto anteriormente entre los eventos de inundación y las variaciones de ETo PM y HR, no se observaron tendencias ni cambios abruptos en las series temporales de PP. Aunque esta observación puede resultar confusa dada la ocurrencia de eventos de inundación dentro del período de tiempo examinado, es importante tener en cuenta que los valores de PP se expresaron aquí en términos de acumulación anual. De hecho, más que la acumulación anual, la frecuencia e intensidad de las precipitaciones extremas, así como la presencia de tendencias estacionales, son los factores determinantes en la formación de eventos de inundación.

Finalmente, la existencia de informes previos de tendencias ascendentes y descendentes en HS en la región (Gallegos & Spreafichi, 2007) hizo que fuera importante

examinar de la mejor manera posible la influencia de este parámetro en ETo PM a pesar de la limitada disponibilidad de datos de HS entre estaciones estudiadas. Por esta razón, la RS y la ETo PM-RS se calcularon en un subconjunto de diez estaciones que presentaron suficientes datos de HS. Se detectó una tendencia creciente significativa en RS en seis de diez estaciones. Sin embargo, la alta coherencia y correlación existente entre los valores y tendencias de ETo PM y ETo PM-RS sugiere que las magnitudes de las tendencias en RS no fueron suficientes para influenciar de manera crítica a ETo PM.

Conclusión

Aunque se observó un aumento en el Tmax durante el período 1984-2014 en la mayoría de las estaciones meteorológicas de la región pampeana, este aumento implicó una tendencia ascendente significativa en el ETo PM en solo el 43% de las estaciones, las estaciones restantes no registraron una tendencia en este parámetro climático. En general, las estaciones meteorológicas de la región pampeana podrían dividirse en dos grandes categorías según la dirección de sus tendencias en ETo PM e influir en las variables climáticas: (A) estaciones que presentan un ETo PM invariante debido a una tendencia decreciente concomitante en VV, y (B) estaciones que muestran una tendencia ascendente en ETo PM con la presencia de una tendencia decreciente simultánea en HR. No se pudo distinguir ningún patrón geográfico específico con respecto a la distribución espacial general de las dos categorías de estaciones. En el segundo grupo de estaciones, la disminución en la HR que se observó al aumentar la ETo PM probablemente refleja una restricción en la cantidad de agua superficial disponible para la evaporación en el contexto del aumento de la temperatura del aire. La existencia de una coincidencia de eventos de inundación relacionados con ENOS y los cambios abruptos en Tmax, HR y ETo PM vinculan la variación en ETo PM con oscilaciones climáticas y proporciona evidencia adicional de la influencia de la disponibilidad de agua superficial en las variaciones de ETo basadas en la temperatura y HR. Los hallazgos descritos anteriormente sobre las tendencias modernas del clima y la demanda evaporativa son esenciales para el desarrollo de modelos climáticos y escenarios futuros necesarios para comprender los cambios en la dinámica del agua en la superficie terrestre a nivel regional.

Bibliografía

- Allen, R.G., Pereira, L.S., Raes, D., Smith, M., Ab, W., 1998. Crop evapotranspiration - Guidelines for computing crop water requirements. FAO Irrig. Drain. Pap. 56 1-15.
- Barros, V.R., Boninsegna, J.A., Camilloni, I.A., Chidiak, M., Magrín, G.O., Rusticucci, M., 2014. Climate change in Argentina: trends, projections, impacts and adaptation. Wiley Interdiscip. Rev. Clim. Chang. 6, 151-169. <https://doi.org/10.1002/wcc.316>

- Bichet, A., Wild, M., Folini, D., Schr, C., 2012. Causes for decadal variations of wind speed over land: Sensitivity studies with a global climate model. *Geophys. Res. Lett.* 39, 4–9. <https://doi.org/10.1029/2012GL051685>
- Brutsaert, W., Parlange, M.B., 1998. Hydrologic cycle explains the evaporation paradox. *Nature* 396, 1998–1998. <https://doi.org/10.1038/23845>
- Byrne, M.P., O’Gorman, P.A., Byrne, M.P., O’Gorman, P.A., 2016. Understanding decreases in land relative humidity with global warming: conceptual model and GCM simulations. *J. Clim.* JCLI-D-16-0351.1. <https://doi.org/10.1175/JCLI-D-16-0351.1>
- Cardoso, L.F.N., Silva, W.L., Justi, M.G.A., 2016. Long-Term Trends in Near-Surface Wind Speed over the Southern Hemisphere : A Preliminary Analysis. *Int. J. Geosci.* 2016, 938–943.
- Castañeda, M.E., Barros, V., 1994. Las tendencias de la precipitación en el Cono Sur de América al este de los Andes. *Meteorológica* 19, 23–32.
- Chattopadhyay, N., Hulme, M., 1997. Evaporation and potential evapotranspiration in India under conditions of recent and future climate change. *Agric. For. Meteorol.* 87, 55–73. [https://doi.org/10.1016/S0168-1923\(97\)00006-3](https://doi.org/10.1016/S0168-1923(97)00006-3)
- de la Casa, A.C., Ovando, G.G., 2016. Variation of reference evapotranspiration in the central region of Argentina between 1941 and 2010. *J. Hydrol. Reg. Stud.* 5, 66–79. <https://doi.org/10.1016/j.ejrh.2015.11.009>
- Durbin, J and Watson, G., 1950. Testing for Serial Correlation in Least Squares Regression. *Biometrika* 37, 409–427.
- Durbin, J., Watson, G.S., 1951. Testing for serial correlation in least squares regression. II. *Biometrika* 58, 159–177. <https://doi.org/10.2307/2334313>
- Gallegos, H.G., Spreafichi, M., 2007. Análisis de tendencias de heliofanía efectiva en Argentina. *Meteorológica* 1, 5–17.
- Grossi Gallegos, H., Spreafichi, M. isabel, 2009. Análisis de tendencias de heliofanía efectiva en Argentina. *Meteorologica* 32, 5–17.
- Hobbins, M.T., Ramirez, J., 2004. Trends in pan evaporation and actual evapotranspiration across the conterminous U.S.: Paradoxical or complementary? *Geophys. Res. Lett.* 31, 1–5.
- Houspanossian, J., Kuppel, S., Nosetto, M., Di Bella, C., Oricchio, P., Barrucand, M., Rusticucci, M., Jobbágy, E., 2016. Long-lasting floods buffer the thermal regime of the Pampas. *Theor. Appl. Climatol.* 1–10. <https://doi.org/10.1007/s00704-016-1959-7>
- Huntington, T.G., 2006. Evidence for intensification of the global water cycle: Review and synthesis. *J. Hydrol.* 319, 83–95. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2005.07.003>
- Jacques-Coper, M., Garreaud, R.D., 2014. Characterization of the 1970s climate shift in South America. *Int. J. Climatol.* 2179, 2164–2179. <https://doi.org/10.1002/joc.4120>
- Jiang, Y., Luo, Y., Zhao, Z., Tao, S., 2010. Changes in wind speed over China during 1956–2004. *Theor. Appl. Climatol.* 99, 421–430. <https://doi.org/10.1007/s00704-009-0152-7>
- Jung, M., Reichstein, M., Ciais, P., Seneviratne, S.I., Sheffield, J., Goulden, M.L., Bonan, G., Cescatti, A., Chen, J., de Jeu, R., Dolman, A.J., Eugster, W., Gerten, D., Gianelle, D., Gobron, N., Heinke, J., Kimball, J., Law, B.E., Montagnani, L., Mu, Q., Mueller, B., Oleson, K., Papale, D., Richardson, A.D., Rouspard, O., Running, S., Tomelleri, E., Viovy, N., Weber, U., Williams, C., Wood, E., Zaehle, S., Zhang, K., 2010. Recent decline in the global land evapotranspiration trend due to limited moisture supply. *Nature* 467, 951–954. <https://doi.org/10.1038/nature09396>
- Katerji, N., Rana, G., 2011. Crop Reference Evapotranspiration: A Discussion of the Concept, Analysis of the Process and Validation. *Water Resour. Manag.* 25, 1581–1600. <https://doi.org/10.1007/s11269-010-9762-1>
- Labraga, J.C., Scian, B., Frumento, O., 2002. Anomalies in the atmospheric circulation associated with the rainfall excess

- or deficit in the Pampa Region in Argentina. *J. Geophys. Res. Atmos.* 107, 1–15. <https://doi.org/10.1029/2002JD002113>
- Li, S., 2017. Change detection: how has urban expansion in Buenos Aires metropolitan region affected croplands. *Int. J. Digit. Earth* 0, 1–17. <https://doi.org/10.1080/17538947.2017.1311954>
- Maenza, R.A., Agosta, E.A., Bettolli, M.L., 2017. Climate change and precipitation variability over the western ‘Pampas’ in Argentina. *Int. J. Climatol.* 37, 445–463. <https://doi.org/10.1002/joc.5014>
- Mallakpour, I., Villarini, G., 2015. A simulation study to examine the sensitivity of the Pettitt test to detect abrupt changes in mean. *Hydrol. Sci. J.* 37–41. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.02.017>
- McMahon, T. a., Peel, M.C., Lowe, L., Srikanthan, R., McVicar, T.R., 2013. Estimating actual, potential, reference crop and pan evaporation using standard meteorological data: A pragmatic synthesis. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* <https://doi.org/10.5194/hess-17-1331-2013>
- McVicar, T.R., Roderick, M.L., Donohue, R.J., Li, L.T., Van Niel, T.G., Thomas, A., Grieser, J., Jhajharia, D., Himri, Y., Mahowald, N.M., Mescherskaya, A. V., Kruger, A.C., Rehman, S., Dinpashoh, Y., 2012. Global review and synthesis of trends in observed terrestrial near-surface wind speeds: Implications for evaporation. *J. Hydrol.* 416–417, 182–205. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2011.10.024>
- Miralles, D.G., van den Berg, M.J., Gash, J.H., Parinussa, R.M., de Jeu, R. a. M., Beck, H.E., Holmes, T.R.H., Jiménez, C., Verhoest, N.E.C., Dorigo, W. a., Teuling, A.J., Johannes Dolman, A., 2013. El Niño–La Niña cycle and recent trends in continental evaporation. *Nat. Clim. Chang.* 4, 1–5. <https://doi.org/10.1038/nclimate2068>
- Moscattelli, G.N., 1991. Los suelos de la region pampeana, in: Barsky, O., Bearzotti, S. (Eds.), *El Desarrollo Agropecuario Pampeano*. INDEC - INTA - IICA, pp. 11–76.
- Nelson, G.C., Valin, H., Sands, R.D., Havlík, P., Ahammad, H., Deryng, D., Elliott, J., Fujimori, S., Hasegawa, T., Heyhoe, E., Kyle, P., Von Lampe, M., Lotze-Campen, H., Mason d’Croz, D., van Meijl, H., van der Mensbrugge, D., Müller, C., Popp, A., Robertson, R., Robinson, S., Schmid, E., Schmitz, C., Tabeau, A., Willenbockel, D., 2014. Climate change effects on agriculture: Economic responses to biophysical shocks. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 111, 3274–3279. <https://doi.org/10.1073/pnas.1222465110>
- Penalba, O.C., Rivera, J.A., 2016. Precipitation response to El Niño/La Niña events in Southern South America - Emphasis in regional drought occurrences. *Adv. Geosci.* 42, 1–14. <https://doi.org/10.5194/adgeo-42-1-2016>
- Penman, H.L., 1948. Natural Evaporation from Open Water, Bare Soil and Grass. *Proc. R. Soc. Lond. A. Math. Phys. Sci.* 193, 120–145. doi:10.1017/CBO9781107415324.004
- Pérez, S., Sierra, E., López, E., Nizzero, G., Momo, F., Massobrio, M., 2011. Abrupt changes in rainfall in the Eastern area of La Pampa Province, Argentina. *Theor. Appl. Climatol.* 103, 159–165. <https://doi.org/10.1007/s00704-010-0290-y>
- Pérez, S., Sierra, E., Momo, F., Massobrio, M., 2015. Changes in Average Annual Precipitation in Argentina’s Pampa Region and Their Possible Causes. *Climate* 3, 150–167. <https://doi.org/10.3390/cli3010150>
- Peterson, T., Golubev, V., Groisman, P., 1995. Evaporation losing its strength. *Nature*. <https://doi.org/10.1038/377687b0>
- Pettitt, A.N., 1979. A Non-Parametric Approach to the Change-Point Problem. *Appl. Stat.* 28, 126. <https://doi.org/10.2307/2346729>
- Pohlert, T., 2016. Non-Parametric Trend Tests and Change-Point Detection. R package version 0.2.0. . URL <https://cran.r-project.org/package=trend>
- Rayner, D.P., 2007. Wind run changes: The dominant factor affecting pan evaporation trends in Australia. *J. Clim.* 20, 3379–3394. <https://doi.org/10.1175/JCLI4181.1>
- Re, M., Barros, V.R., 2009. Extreme rainfalls in SE South America. *Clim. Change* 96, 119–136.

<https://doi.org/10.1007/s10584-009-9619-x>

- Roderick, M.L., Farquhar, G.D., 2002. The cause of decreased pan evaporation over the past 50 years. *Science* 298, 1410–1411. <https://doi.org/10.1126/science.1075390>
- Roderick, M.L., Hobbins, M.T., Farquhar, G.D., 2009. Pan evaporation trends and the terrestrial water balance. II. Energy balance and interpretation. *Geogr. Compass* 3, 761–780. <https://doi.org/10.1111/j.1749-8198.2008.00214.x>
- Rubi Blanchi, A., Cravero, S.A.C., 2012. Atlas Climatico Digital de la Republica Argentina. Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria. .
- Rusticucci, M., 2012. Observed and simulated variability of extreme temperature events over South America. *Atmos. Res.* 106, 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2011.11.001>
- Saurral, R.I., Camilloni, I.A., Barros, V.R., 2017. Low-frequency variability and trends in centennial precipitation stations in southern South America. *Int. J. Climatol.* 37, 1774–1793. <https://doi.org/10.1002/joc.4810>
- Scarpati, O., Capriolo, A., 2011. Monitoring Extreme Hydrological Events to Maintain Agricultural Sustainability in Pampean Flatlands, Argentina, in: In Proceedings of the 1st World Sustain. Forum.
- Scian, B., Pierini, J., 2013. Variability and trends of extreme dry and wet seasonal precipitation in Argentina. A retrospective analysis. *Atmosfera* 26, 3–26. [https://doi.org/10.1016/S0187-6236\(13\)71059-2](https://doi.org/10.1016/S0187-6236(13)71059-2)
- Sherwood, S., Fu, Q., 2014. A Drier Future? *Science* 343, 737–739. <https://doi.org/10.1126/science.1247620>
- Simmons, A.J., Willett, K.M., Jones, P.D., Thorne, P.W., Dee, D.P., 2010. Low-frequency variations in surface atmospheric humidity, temperature, and precipitation: Inferences from reanalyses and monthly gridded observational data sets. *J. Geophys. Res. Atmos.* 115, 1–21. <https://doi.org/10.1029/2009JD012442>
- Vautard, R., Cattiaux, J., Yiou, P., Thépaut, J.-N., Ciais, P., 2010. Northern Hemisphere atmospheric stilling partly attributed to an increase in surface roughness. *Nat. Geosci.* 3, 756–761. <https://doi.org/10.1038/ngeo979>
- Vicente-Serrano, S.M., Nieto, R., Gimeno, L., Azorin-Molina, C., Drumond, A., El Kenawy, A., Dominguez-Castro, F., Tomas-Burguera, M., Peña-Gallardo, M., 2017. Recent changes of relative humidity: regional connection with land and ocean processes. *Earth Syst. Dyn. Discuss.* 1–44. <https://doi.org/10.5194/esd-2017-43>
- Viggliozzo, E., Jobágyi, E., Carreño, L., Frank, F., Aragon, R., De Oro, L., Salvador, V., 2009. The dynamics of cultivation and floods in arable lands of Central. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 13, 491–502.
- Wiebe, K., Lotze-Campen, H., Sands, R., Tabeau, A., van der Mensbrugge, D., Biewald, A., Bodirsky, B., Islam, S., Kavallari, A., Mason-D’Croz, D., Müller, C., Popp, A., Robertson, R., Robinson, S., van Meijl, H., Willenbockel, D., 2015. Climate change impacts on agriculture in 2050 under a range of plausible socioeconomic and emissions scenarios. *Environ. Res. Lett.* 10, 085010. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/10/8/085010>
- Willett, K.M., Dunn, R.J.H., Thorne, P.W., Bell, S., De Podesta, M., Parker, D.E., Jones, P.D., Williams, C.N., 2014. HadISDH land surface multi-variable humidity and temperature record for climate monitoring. *Clim. Past* 10, 1983–2006. <https://doi.org/10.5194/cp-10-1983-2014>
- Xing, W., Wang, W., Shao, Q., Yu, Z., Yang, T., Fu, J., 2016. Periodic fluctuation of reference evapotranspiration during the past five decades: Does Evaporation Paradox really exist in China? *Sci. Rep.* 6, 39503. <https://doi.org/10.1038/srep39503>
- Zhang, Y., Peña-Arancibia, J.L., McVicar, T.R., Chiew, F.H.S., Vaze, J., Liu, C., Lu, X., Zheng, H., Wang, Y., Liu, Y.Y., Miralles, D.G., Pan, M., 2016. Multi-decadal trends in global terrestrial evapotranspiration and its components. *Sci. Rep.* 6, 19124. <https://doi.org/10.1038/srep19124>
- Zotarelli, L., Dukes, M., 2010. Step by step calculation of the Penman-Monteith Evapotranspiration (FAO-56 Method), IInstitute of Food and Agricultural Sciences. University of Florida.

Capítulo 2

Análisis de sensibilidad del modelo “Pesticide in Water Calculator” para aplicaciones de plaguicidas en la región pampeana argentina

Introducción

La región pampeana se caracteriza por la presencia de sistemas agrícolas a gran escala, en los cuales los plaguicidas son ampliamente utilizados con el fin de maximizar la producción. Después de una aplicación, parte de los herbicidas, insecticidas y fungicidas que se rocían sobre los cultivos pueden llegar a los cuerpos de agua superficiales y/o al agua subterránea de diferentes maneras, afectando a los ecosistemas acuáticos y la calidad del agua para el consumo y la irrigación. La escorrentía superficial, el drenaje al agua subterránea y la deriva durante la fumigación son las rutas principales a través de las cuales los plaguicidas alcanzan las aguas naturales y se convierten en contaminación difusa (Schäfer et al., 2011). En la región pampeana, varios trabajos han demostrado la presencia de residuos de plaguicidas en peces, aguas superficiales, aguas subterráneas, sedimentos, suelos y aguas pluviales (Alonso et al., 2018; Castro Berman et al., 2018; Etchegoyen et al., 2017; Pérez et al., 2017; MacLoughlin et al., 2017; Primost et al., 2017; Brodeur et al., 2017; Hunt et al., 2016; Ronco et al., 2016; Lupi et al., 2015; De Gerónimo et al., 2014; Aparicio et al., 2013; Bonansea et al., 2013; Peruzzo et al., 2008).

Cada vez se usan más los modelos matemáticos para predecir el transporte y el destino de los plaguicidas en el ambiente (Williams et al., 2010). El monitoreo ambiental es costoso porque requiere mucho tiempo y trabajo y también puede ser inexacto ya que depende de la frecuencia de muestreo y de la variación espacial y temporal (Lorenz et al., 2017; Nsibande et al., 2015; Bundschuh et al., 2014). Por otra parte, el uso de modelos matemáticos para simular el destino de las aplicaciones de plaguicidas permite estimar el potencial de diferentes plaguicidas de alcanzar las aguas superficiales. Esta práctica se vuelve relevante: (i) para explorar el rango potencial de concentraciones acuáticas de varias moléculas de plaguicidas antes de su aplicación y (ii) para evaluar como el clima, el suelo y las condiciones de crecimiento del cultivo en distintas ubicaciones geográficas influyen la llegada de los plaguicidas a los cuerpos de agua (Blenkinsop et al., 2008; Nolan et al., 2008). En otras palabras, los modelos se han convertido en herramientas útiles para evaluar el riesgo ambiental de los plaguicidas (Gagnon et al., 2016; Rousseau et al., 2012).

La región pampeana de Argentina es un área dedicada a la agricultura extensiva donde los cultivos más comunes son la soja, el maíz y el trigo; y donde se utilizan normalmente varios plaguicidas dentro de una rotación clásica. El uso de modelos para predecir el destino de los contaminantes en el ambiente está actualmente subdesarrollado a nivel regional y su uso abriría la posibilidad de estimar la dinámica temporal de las concentraciones acuáticas de plaguicidas en los cuerpos de agua facilitando la evaluación de riesgo. Los modelos permiten el análisis probabilístico del riesgo ambiental asociado con los plaguicidas, lo cual es particularmente útil en el caso de nuevos plaguicidas para los cuales hay pocos datos sobre concentraciones ambientales de agua.

En las pautas de buenas prácticas para la implementación de modelos (USEPA, 2009a), se recomienda realizar un análisis de sensibilidad como una forma cuantitativa de evaluar la incertidumbre en los resultados del modelo. El análisis de sensibilidad se define así como "el estudio de cómo la incertidumbre en la salida de un modelo (numérico o de otro tipo) se puede rastrear a diferentes fuentes de incertidumbre en la entrada del modelo" (Saltelli, 2004). La identificación de los parámetros más influyentes / sensibles de un modelo matemático representa un primer paso hacia la reducción de la incertidumbre en los resultados. Además, detectar los parámetros no influyentes puede disminuir el tiempo de cálculo sin reducir el rendimiento del modelo (Gan et al., 2014).

Para realizar un análisis de sensibilidad, hay varios métodos disponibles (Pianosi *et al.*, 2016; USEPA, 2009b). La selección del método apropiado depende del tipo de información que se espera del análisis, el número de variables del modelo y la potencia de cálculo disponible (Saltelli et al. 2008). Un análisis de sensibilidad local implica mantener todos los parámetros en valores nominales mientras se varía un parámetro a la vez dentro de sus valores máximos y mínimos, y se observa el efecto en las variables de salida. Este proceso se repite secuencialmente para todos los parámetros. Por su parte, un análisis de sensibilidad global contempla la variación de varios parámetros a la vez, lo que permite explorar de forma exhaustiva el espacio multidimensional definido por los parámetros, considerando su variabilidad completa (Pianosi et al., 2016; Sarrazin et al., 2016). Debido al uso de métodos de muestreo como Monte-Carlo, la complejidad computacional del análisis de sensibilidad global es alta y su uso se vuelve difícil cuando los modelos tienen una gran cantidad de parámetros. Dentro de los métodos que implican un bajo costo computacional se encuentra el Método de Morris (Morris, 1991). Este método es particularmente adecuado para detectar parámetros no influyentes en el modelo que pueden ser descartados antes de realizar un análisis de sensibilidad global más demandante (Pianosi et al., 2016). Mientras el método de Morris es preferido como estudio preliminar, el método de Sobol (Sobol, 1993) implica un alto costo computacional. Además de la determinación de parámetros altamente influyentes o no influyentes, el método de Sobol apunta a cuantificar la cantidad de variación de la salida del modelo contribuido por cada parámetro (Song et al., 2015). Estas cantidades, ya sea generadas por un único parámetro o por la interacción de dos o más parámetros, se expresan como índices de sensibilidad.

Hasta la fecha, no se ha publicado ningún análisis de sensibilidad completo del modelo “Pesticide in Water Calculator” (PWC) versión 1.52 (Young, 2015), aunque dichos análisis se informaron para los dos sub-modelos que conforman PWC, los sub-modelos “Pesticide Root Zone Model versión 5” (PRZM 5) (Desmarteau, 2014, Luo et al., 2011) y “Variable Volume Water Model” (VVWM) (Burns, 2004; Fry et al., 2014). El presente trabajo tiene por objetivo realizar un análisis de sensibilidad del modelo PWC para simulaciones de aplicaciones del herbicida 2,4-D y glifosato en cinco (5) localidades de la gran región pampeana. El análisis de sensibilidad se llevó a cabo para los valores de concentración acuática promedio de 4 días y 60 días; las cuales son proporcionadas por PWC para ilustrar escenarios de toxicidad aguda y crónica, respectivamente (D. Young, 2016). El enfoque metodológico consistió en dos pasos: (i) detectar y eliminar del análisis las variables menos sensibles del modelo PWC con un análisis de sensibilidad local usando el método de Morris y luego (ii) comparar los índices de sensibilidad de los parámetros restantes con el análisis de sensibilidad global de Sobol.

Metodología

2.1. Área de estudio

La región pampeana es una vasta llanura de cubierta herbácea de unos 500.000 km² que cubre la mayor parte del centro de Argentina y está ubicada entre los paralelos 31 y 39 de latitud sur y entre los meridianos 57 y 65 de longitud oeste (Fig. 1). La Pampa se caracteriza por presentar un paisaje ligeramente ondulado cuya vegetación nativa está compuesta por pequeños arbustos y gramíneas. El clima templado y los suelos profundos y fértiles han favorecido el establecimiento de una economía agrícola próspera. Aunque la Pampa tiene una historia agrícola que remonta a más de un siglo, la región experimentó un proceso acelerado de intensificación agrícola durante los últimos 40 años, donde las actividades cambiaron de una combinación de ganadería y producción de granos a monocultivos (Paruelo et al., 2005; Pengue, 2000). Durante este período, la superficie de las tierras cultivadas se duplicó de 14 a 31 millones de hectáreas (MAGyP, 2015). Los cultivos extensivos de soja son ahora predominantes en la región luego de la adopción generalizada de la siembra directa y de variedades de cultivos modificados genéticamente (GM) por ser resistentes al herbicida glifosato (Volante et al., 2015; Satorre, 2011). Este uso continuo de glifosato en monocultivos de soja GM ha dado lugar a la aparición de malezas resistentes al glifosato (Leiva, 2012), que son tratadas con mezclas de este herbicida en combinación con uno o más ingredientes activos.

El clima de la pampa es templado húmedo, sin una estación seca y con un verano muy caluroso (Hall et al., 1992). La temperatura media anual aumenta gradualmente de 14 a 19 °C de sur a norte, mientras que la precipitación media anual disminuye gradualmente de 1200 mm a 600 mm de este a oeste (Rubi Blanchi & Cravero, 2012). El límite oeste de la región es delimitado por la isolínea de 700 mm de precipitaciones que constituye el límite natural de la agricultura de secano. La mayoría de los suelos cultivados pertenecen al orden de los Molisoles, que se

desarrollaron a partir de los sedimentos eólicos de la era de Plestoceno (Moscatelli et al. 1991). Los suelos predominantes de la región son los Molisoles. En la zona central pertenecen principalmente al gran grupo de los Argiudoles, (Panigatti, 2010), mientras que los Haplustoles son abundantes en el límite occidental. Los suelos del grupo de los Haplustoles son de granulometría arenosa, bajo contenido de materia orgánica del suelo superior (1–3%), y bajo contenido de arcilla (Satorre, 2011; Moscatelli, 1991)

2.2. Parametrización

Para realizar las simulaciones, el modelo PWC requiere la introducción de tres grandes categorías de datos: (i) datos de parámetros de clima, suelo, fenología del cultivo a escala locales o regionales, (ii) datos relacionados con las dimensiones y características fisicoquímicas del cuerpo de agua y (iii) datos relacionados con las características fisicoquímicas del plaguicida a modelar. Llevar a cabo un análisis de sensibilidad implica seleccionar un rango de valores posibles para cada parámetro del modelo. Los rangos ingresados en PWC durante el presente análisis de sensibilidad están indicados para cada parámetro (Tabla 1) en las Tablas 3-10.

2.2.1. Localidades

El análisis de sensibilidad del modelo de PWC se realizó para cinco localidades específicas de la pampa bajo cultivo de soja de primera. Las localidades de Anguíl, Paraná, Marcos Juárez, Pergamino y Tres Arroyos se utilizaron como localidades representativas de cada una de ellas. Estas ubicaciones se seleccionaron ya que se encuentran dispersas en el territorio pampeano (Fig. 1) y exhiben un rango de características de suelo y clima que cubren la mayor parte de la variabilidad que se espera dentro de la región pampeana (Tabla 1). Para cada una de ellas se relevaron combinaciones de propiedades del suelo, fenología de cultivos y datos climáticos que varían localmente y son altamente interdependientes entre sí (Tablas 2 y 3). En el estudio actual, estos datos se variaron simultáneamente para mantener escenarios realistas representativos de diferentes localidades de la región pampeana. Los datos de suelo incluidos en las simulaciones se obtuvieron de “La base de datos de Recursos de Argentina en un SIG”, elaborada por Godagnone y de la Fuente, (2008). Esta base de datos proporciona información sobre regiones climáticas y naturales, hipsometría, litología, taludes regionales, suelos, cobertura terrestre y vegetación de acuerdo con las bases de datos digitales globales y nacionales de suelos y terrenos (Shields & Coole, 1989). Desarrollada a escala de 1: 2.500.000, la base de datos identifica 388 unidades SOTER representadas espacialmente por 617 polígonos o unidades cartográficas. También incluye el grupo hidrológico de suelo y los datos físicos y químicos detallados por horizonte del suelo para cada unidad cartográfica del mapa. Las cinco localidades utilizadas en el estudio actual, correspondieron, en términos de características del suelo, a cinco unidades cartográficas diferentes en la base de datos (Tabla 2).

Tabla 1. Abreviaturas empleadas para los parámetros del modelo PWC y el proceso asociado que describen.

Abreviatura	Definición	Describe en PWC
<i>bbiomass</i>	Biomasa del bentos (g/cm ²).	Parámetros Físicos del Cuerpo de Agua
<i>bdhl</i>	Vida media del plaguicida en el bentos (day)	Plaguicida
<i>cheight</i>	Altura de la canopia (cm)	Descriptores de Crecimiento del Cultivo
<i>choldup</i>	Retención de agua por las hojas de la canopia (cm)	Descriptores de Crecimiento del Cultivo
<i>ccover</i>	Cobertura de la canopia (%):	Descriptores de Crecimiento del Cultivo
<i>cna</i>	Curva número (antes y después del cultivo)	Escorrentía Superficial/Erosión
<i>cnb</i>	Curva número (del cultivo)	Escorrentía Superficial/Erosión
<i>chlor</i>	Concentración de clorofila, actúa solo en efectos de atenuación de fotólisis.	Parámetros Físicos del Cuerpo de Agua
<i>cropfrac</i>	Fracción del Área Cultivada	Dimensiones del Cuerpo de Agua
<i>dfac</i>	DFAC: Parámetro de fotólisis definido en la documentación de VVWM	Parámetros Físicos del Cuerpo de Agua
<i>edepth</i>	E-Depth (cm): La menor profundidad en la cual la erosión interactúa con el suelo.	Distribución de Erosión de Suelos
<i>evapod</i>	Profundidad de evaporación (cm)	Factores hidrológicos
<i>foliarhl</i>	Vida media foliar (días)	Plaguicida
<i>hidrohl</i>	Vida Media del Plaguicida por Hidrólisis (días)	Plaguicida
<i>ireg</i>	Hietograma de la distribución de la lluvia en 24hs (NRCS,1986).	Escorrentía Superficial
<i>kd</i>	Coefficiente de distribución o adsorción al suelo (mL/g)	Plaguicida
<i>mna</i>	Coefficiente de Manning antes y después de cultivar	Escorrentía Superficial/Erosión
<i>mnb</i>	Coefficiente de Manning cuando hay cultivo	Escorrentía Superficial/Erosión
<i>mx</i>	Coefficiente de transferencia de masa entre intercambio entre en bentos y la columna de agua (m/s).	Parámetros Físicos del Cuerpo de Agua
<i>pfac</i>	Coefficiente de evaporación de tanque	Factores hidrológicos
<i>phohl</i>	Vida media fotólisis (días)	Plaguicida
<i>Q10</i>	Factor para el aumento de la tasa de degradación del plaguicida cuando la temperatura aumenta en 10 ° C	Plaguicida
<i>rdecli</i>	R-Divine (cm): La disminución exponencial de la interacción de escorrentía en función de la profundidad.	Distribución de Escorrentía Superficial
<i>rdepth</i>	R-Depth (cm): La menor profundidad a la cual la escorrentía superficial interacciona con el suelo	Distribución de Escorrentía Superficial
<i>rseff</i>	La cantidad de escorrentía superficial que interactúa con el suelo	Distribución de Escorrentía Superficial
<i>slope</i>	Pendiente del flujo hidráulico	Escorrentía Superficial
<i>soilhl</i>	Vida media plaguicida en el suelo (días)	Plaguicida
<i>solubility</i>	Solubilidad (mg/L)	Plaguicida
<i>usle c</i>	Ecuación Universal de Pérdidas del Suelo, factor de manejo de cobertura	Escorrentía Superficial/Erosión
<i>usle ls</i>	Ecuación Universal de Pérdidas del Suelo, factor topográfico	Escorrentía Superficial/Erosión
<i>usle p</i>	Ecuación Universal de Pérdidas del Suelo, factor de prácticas de conservación del suelo	Escorrentía Superficial/Erosión
<i>vappres</i>	Presión de vapor (torr)	Plaguicida
<i>wcbiomass</i>	Concentración de Biomasa en la columna de agua (mg/L).	Parámetros Físicos del Cuerpo de Agua
<i>wcdoc</i>	Contenido de Carbono Orgánico disuelto en la columna de agua	Parámetros Físicos del Cuerpo de Agua
<i>wcfoc</i>	Fracción de Carbono Orgánico suspendido en la columna de agua	Parámetros Físicos del Cuerpo de Agua
<i>wchl</i>	Vida media del plaguicida en la columna de agua (días)	Plaguicida
<i>wcss</i>	Concentración de sólidos suspendidos en la columna de agua	Parámetros Físicos del Cuerpo de Agua

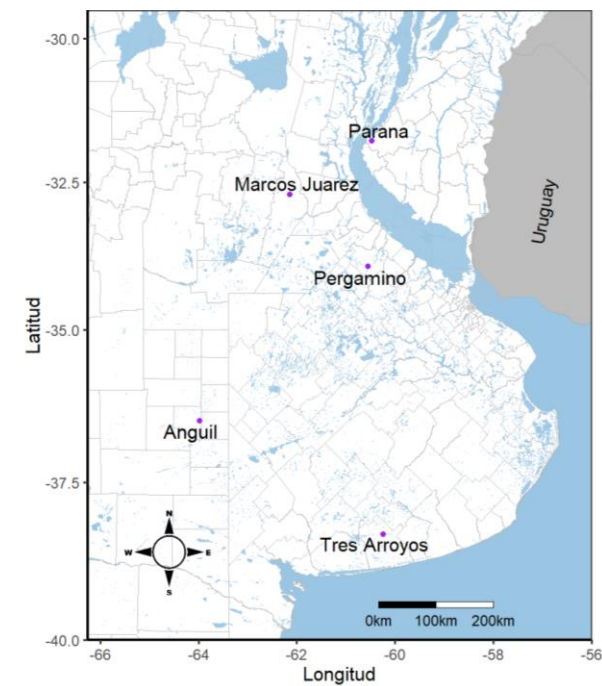


Figura 1. Ubicaciones geográficas dentro de la Pampa de las cinco localidades utilizadas en el presente estudio.

Tabla 2. Valores de fenología y fuente de los datos climáticos empleados en las cinco localidades incluidas en el análisis de sensibilidad de PWC.

Locación	Latitud (°E)	Longitud (°N)	Elevación (m.s.n.m)	Precipitación promedio (mm)	Temperatura media (°C)	Subregión climática*	Grupo Hidrológico del Suelo (GH)	Gran grupo del suelo
Anguil	-36,50	-63,98	165	721	7.9	A	B	Haplustol Éntico
Marcos Juárez	-32,70	-62,15	114	881	11.6	B	C	Argiudol Típico
Paraná	-31,78	-60,48	78	1080	13.5	B	D	Argiudol Vertico
Pergamino	-33,93	-60,55	65	1003	10.5	C	D	Argiudol Típico
Tres Arroyos	-38,33	-60,25	115	787	7.6	A	D	Argiudol Típico

* Clasificación por Díaz et al.(2002)

Tabla 3. Fuentes de valores de fenología y datos climáticos empleados en las 5 localidades.

Dato	Anguil	Paraná	Pergamino	Marcos Juárez	Tres Arroyos	Fuente
Datos climáticos	OMM estación 87624 (INTA)	OMM estación 87374 (SMN)	OMM estación 87484. (INTA)	OMM estación 87467 (SMN)	OMM estación 87688 (SMN)	Sistema de Información y Gestión Agrometeorológica. (INTA) / SMN
Fecha de emergencia de la soja de primera	22/11	10/11	12/11	12/11	20/11	
Fecha de madurez de la soja de primera	31/3	15/3	21/3	21/3	1/4	
Fecha de cosecha de la soja de primera	11/4	25/3	31/3	31/3	10/4	Oficina de Riesgo Agropecuario, 2018

OMM = Organización Meteorológica Mundial, INTA = Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria, SMN = Servicio Meteorológico Nacional.

Tabla 4. Parámetros del perfil del suelo correspondiente a cada localidad. H1-H6 = Horizontes del 1 al 6.

Parámetro	Unidades	Localidad					
		Anguil					
Número de Horizonte		H1	H2	H3	H4	H5	H6
Grosor de la capa	cm	20	23	37	30	X	X
Densidad aparente del suelo	g/cm ³	1,44	1,54	1,57	1,6	X	X
Capacidad de Campo		0,18	0,15	0,13	0,11	X	X
Punto de Marchitez		0,09	0,08	0,06	0,05	X	X
Carbono orgánico	%	1,68	0,84	0,44	0,14	X	X
		Paraná					
Número de Horizonte		H1	H2	H3	H4	H5	H6
Grosor de la capa	cm	12	8	9	21	35	25
Densidad aparente del suelo	g/cm ³	1,29	1,3	1,25	1,27	1,35	1,32
Capacidad de Campo		0,38	0,37	0,39	0,4	0,39	0,41
Punto de Marchitez		0,18	0,17	0,22	0,23	0,22	0,25
Carbono orgánico	%	1,42	1,37	1,46	1,1	0,38	0,31
		Pergamino					
Número de Horizonte		H1	H2	H3	H4	H5	H6
Grosor de la capa	cm	20	12	23	25	30	40
Densidad aparente del suelo	g/cm ³	1,42	1,44	1,48	1,41	1,51	1,58
Capacidad de Campo		0,27	0,3	0,34	0,4	0,32	0,25
Punto de Marchitez		0,14	0,16	0,21	0,28	0,19	0,13
Carbono orgánico	%	1,7	1,44	0,61	0,55	0,32	0,2
		Marcos Juárez					
Número de Horizonte		H1	H2	H3	H4	H5	H6
Grosor de la capa	cm	15	11	21	19	28	44
Densidad aparente del suelo	g/cm ³	1,25	1,35	1,36	1,4	1,5	1,54
Capacidad de Campo		0,37	0,35	0,38	0,37	0,34	0,32
Punto de Marchitez		0,17	0,17	0,21	0,2	0,16	0,12
Carbono orgánico	%	1,9	1,3	0,7	0,4	0,2	0,16
		Tres Arroyos					
Número de Horizonte		H1	H2	H3	H4	H5	H6
Grosor de la capa	cm	20	30	20	X	X	X
Densidad aparente del suelo	g/cm ³	1,3	1,43	1,58	X	X	X
Capacidad de Campo		0,35	0,38	0,26	X	X	X
Punto de Marchitez		0,21	0,26	0,16	X	X	X
Carbono orgánico	%	2,92	1,32	0	X	X	X

2.2.2 Morfología del cuerpo de agua

Para los parámetros relacionados a la morfología del cuerpo de agua, se usaron valores fijos descriptivos de un cuerpo de agua pequeño y poco profundo tales como los que se encuentran típicamente en la llanura pampeana (Diovisalvi et al., 2015). Los datos utilizados para las modelizaciones se encuentran en la Tabla 5. La sensibilidad de los modelos a estos valores de entrada no se examinó en más detalles, ya que es evidente que variaciones en el área y la profundidad de un cuerpo de agua impactarán directamente en las concentraciones de plaguicidas en agua. Mantener estos valores fijos facilitó el análisis de sensibilidad de los parámetros restantes del modelo de PWC.

Tabla 5. Valores asignados a los parámetros descriptivos del cuerpo de agua empleados en el análisis de sensibilidad de PWC.

Parámetro	Unidades	Valor
Superficie del campo	m ²	290000
Área del cuerpo de agua	m ²	8000
Profundidad inicial	m	1,5
Profundidad máxima	m	1,5
Fracción la superficie del campo cultivada		1

2.2.3. Selección de plaguicidas para el modelado

Con el fin de examinar la influencia de las propiedades fisicoquímicas de los plaguicidas, se realizó un análisis de sensibilidad para las aplicaciones a campo de 2,4-D y glifosato en los cinco escenarios. El glifosato y el 2,4-D son herbicidas no selectivos que se usan ampliamente en el barbecho. Estos plaguicidas fueron seleccionados porque presentan características contrastantes en términos de su solubilidad, degradación y coeficiente de distribución (*kd*). Los rangos de valores plausibles se definieron de acuerdo con la literatura existente para cada parámetro fisicoquímico solicitado por el modelo (Tabla 3). Se consultaron seis bases de datos principales: (1) Base de datos de propiedades de plaguicidas, “Pesticide Properties Database (PPDB)” (Lewis et al., 2016), (2) Toxnet – “Hazardous Substances Data Bank (HSDB)” (National Library of Medicine, 2018), (3) Unión Europea (European Commission, 2001, 2002), (4) Departamento de Regulación de Plaguicidas del Estado de California (Schuette, 1998; Walters, 1999), (5) Red de Toxicología de Extensión (Universidad de Cornell)(Hotchkiss et al., 1989), (6) Informes de la Organización para la Agricultura y la Alimentación (FAO/WHO, 1998) y (7) Registros de evaluación de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA, 1999) (Tabla 6).

Tabla 6. Rangos de valores empleados en el análisis de sensibilidad de PWC para las propiedades fisicoquímicas de los plaguicidas 2,4-D y el glifosato

Parámetro	Abreviatura	Unidades	Plaguicidas			
			2,4-D (CAS 94-75-7)		Glifosato (CAS 1071-83-6)	
Coefficiente de distribución	<i>kd</i>	L/kg	0,06-1,88	Lewis et al., 2016; National Library of Medicine, 2018	5-510	Farenhorst et al., 2008; Lewis et al., 2016; Rampoldi et al., 2014
Vida media en la columna de agua	<i>wchl</i>	días	7,7 - >50	Lewis et al., 2016; National Library of Medicine, 2018	1-35	European Commission, 2002; Schuette, 1998
Vida media en el bentos	<i>bdhl</i>	días	18- 312	Lewis et al., 2016; Walters, 1999	7- 74,5	Lewis et al., 2016; National Library of Medicine, 2018
Vida media por fotólisis acuosa	<i>phohl</i>	días	2- 38	Lewis et al., 2016; National Library of Medicine, 2018	21- 77	European Commission, 2002; National Library of Medicine, 2018
Vida media por hidrólisis	<i>hidrohl</i>	días	Estable (39-365)	European Commission, 2001b; Walters, 1999	Estable (35-365)	Hotchkiss et al., 1989; Lewis et al., 2016; National Library of Medicine, 2018
Vida media en el suelo	<i>soihl</i>	días	4-66	European Commission, 2001b; Hotchkiss et al., 1989	1,85- 180	European Commission, 2002; National Library of Medicine, 2018
Vida media foliar del plaguicida	<i>foliarhl</i>	días	2-21	Lewis et al., 2016	3- 127	Lewis et al., 2016
Peso molecular	<i>mwt</i>	g/mol	221,04	Lewis et al., 2016	169,1	Lewis et al., 2016
Presión de Vapor	<i>vappress</i>	torr	0,000000067-0,00000014	Lewis et al., 2016	0,000000075-0,0000000958	Hotchkiss et al., 1989; Lewis et al., 2016
Solubilidad	<i>solubility</i>	mg/L	667- 44584	European Commission, 2001a; National Library of Medicine, 2018	10500-11600 (900000)	Hotchkiss et al., 1989; Lewis et al., 2016
Factor (aumento de la tasa de degradación cada 10 °C)	<i>Q10</i>	-	2 – 2,8	EFSA, 2007	2 – 2,8	EFSA, 2007

2.3. Aplicación de plaguicidas

Cada simulación incluyó una aplicación de plaguicida (glifosato o 2,4-D) que fue simulada una vez al año durante treinta años seguidos (1984-2014). Las fechas de aplicación para cada escenario fueron seleccionadas durante el período de 15 a 7 días antes de la emergencia de la soja (Tabla 2). Este período varía para en cada localidad según la fecha de emergencia de la soja y en

función de la latitud. La cantidad de plaguicida aplicada anualmente se mantuvo constante para el mismo plaguicida en todas las localidades (Tabla 7).

Tabla 7. Rangos de valores empleados en el análisis de sensibilidad de PWC para parámetros relacionados con la aplicación del plaguicida

Aplicación Plaguicida				
Parámetro	Unidades	2,4-D	Glifosato	Fuente
Dosis de plaguicida aplicado	kg/ha	1,037	2.16	Dosis de aplicación máximas para soja extraídas de CASAFE, 2011
Tipo de Aplicación	-	Sobre el suelo (tipo 3)		
Días antes de la Emergencia	días	7-15		En base a recomendación del marbete
Número de aplicaciones	-	1 por año		-
Eficiencia de la aplicación	-	0,99		Young, 2016
Porcentaje que va a Deriva		0,01		Young, 2016

PWC simula el balance hídrico. Cada parámetro que gobierna cada uno de los flujos de agua (precipitación, evaporación, escorrentía superficial, lixiviación) es candidato a afectar las concentraciones finales de plaguicida en el cuerpo de agua. Las fechas de aplicación para las simulaciones se seleccionaron dentro de los periodos posibles de aplicación en relación a la fecha de siembra. Se utilizó como fecha de siembra, el peor de los casos posibles (en términos de posible contaminación del agua superficial) definido como una fecha anterior a que ocurra una lluvia mayor a 3 mm dentro del rango de fechas de aplicación consideradas para cada localidad y año simulado. Si no llovió más de 3 mm durante el rango considerado de posibles fechas de aplicación, la fecha se estableció como la fecha de emergencia para la localidad y el año correspondientes. PWC estima la concentración de plaguicidas en el cuerpo de agua en un rango de tiempo que incluye el pico y los valores promedio anuales de la simulación desde 1 día a 365 días luego de la aplicación, considerando siempre el percentil 90 de la distribución de concentraciones durante los 30 años. Los datos de salida utilizados en este estudio para el análisis de sensibilidad de PWC fueron los valores de percentil 90 de clasificación de 4 días (4 d) y 60 días (60 d) de las concentraciones ambientales pronosticadas simuladas de una serie de 30 años (EFSA, 2013).

2.4. Análisis de sensibilidad global

Debido a la gran cantidad de parámetros involucrados en las ejecuciones de PWC, la sensibilidad global del modelo se ejecutó en dos pasos consecutivos: 1) Se empleó primero el método Morris, más simple, en todos los parámetros posibles para seleccionar un primer subgrupo

de parámetros sensibles, y luego, 2) se empleó el método de Sobol que, siendo más complejo, se usó en el subgrupo de parámetros preseleccionados para determinar los parámetros más sensibles en cada combinación de plaguicida / localidad.

Tabla 8. Rangos de valores empleados en el análisis de sensibilidad de PWC para parámetros que describen el cultivo y la hidrología.

Hidrología y Cultivo								
Parámetro	Abreviatura	Unidades	Anguil	Paraná	Pergamino	Marcos Juárez	Tres Arroyos	Fuente
Número de horizontes del suelo		-	4	6	6	6	3	Espíndola et al., 2014; Godagnone & de la Fuente, 2008
Curva número barbecho (Suelo desnudo)*	<i>cna</i>	-	83-86	90-94	90-94	88-91	90-94	NRCS, 1986
Curva número (cultivos en hilera)*	<i>cnb</i>	-	81-70	80-91	80-91	77-88	80-91	NRCS, 1986
Pendiente	<i>slope</i>	%	2-5	2-5	0-2	2-5	0-2	Godagnone & de la Fuente, 2008
Largo hidráulico	<i>hl</i>	m	400	500	500	600	600	Godagnone & de la Fuente, 2008
Retención de agua por las hojas de la canopia	<i>choldup</i>	cm			0.014-0.08 ^a			Giorda & Baigirri, 1997
Profundidad de la raíz	<i>rootd</i>	cm	20-100	20-220 (max 105.4 cm)	20-150	20-150 (max 137.4 cm)	20-150 (max 69.4 cm)	Espíndola et al., 2014; Godagnone y de la Fuente, 2008
Cobertura de la canopia	<i>ccover</i>	%			70-99 ^a			Giorda & Baigirri, 1997
Altura de la canopia	<i>cheight</i>	cm			60-100 ^a			Giorda & Baigirri, 1997
Evaporation Depth	<i>evapod</i>	cm			10-35 ^a			
Coefficiente de evaporación de tanque	<i>kp</i>	adimensional			0.6-0.8 (0.7) ^{a*}			Análisis propios con datos del INTA

* Cuando se supone una distribución triangular, el número correspondiente al pico del triángulo se escribe entre paréntesis / ^a Cuando se expresa un rango único, es representativo para todos los escenarios.

Tabla 9. Rangos de valores empleados en el análisis de sensibilidad de PWC para parámetros de erosión y escorrentía superficial.

Escorrentía superficial y erosión hídrica								
Parámetro	Abreviatura	Unidades	Anguil	Paraná	Pergamino	Marcos Juárez	Tres Arroyos	Fuente
La disminución exponencial de la interacción de escorrentía en función de la profundidad.	<i>rdecli</i>	1/cm			1,4-1,55 a			Yang et al., 2015; Young & Fry, 2017, 2014
Menor profundidad a la cual la escorrentía superficial interacciona con el suelo.	<i>rdepth</i>	cm			1,5-8 a			Sharpley, 1985; Young & Fry, 2014; Young et al. 2017
Cantidad de escorrentía superficial que interactúa con el suelo	<i>rseff</i>				0,19-0,26 a			Ahuja et al., 1981; Young et al. 2017
La menor profundidad en la cual la erosión interactúa con el suelo.	<i>edepth</i>	cm			0,01-0,05 (0,033) a			Gaitán et al., 2017
Erosión Hídrica								
Parámetro	Abreviatura	Unidades	Anguil	Paraná	Pergamino	Marcos Juárez	Tres Arroyos	Fuente
USLE. Factor de erodabilidad del suelo	<i>usle k</i>		0,361-0,7 (0,597)	0,361-0,7 (0,376)	0,361-0,7 (0,554)	0,361-0,7 (0,459)	0,361-0,7 (0,344)	
USLE Factor topográfico	<i>use ls</i>		0,5-1,83	0,53-2	0,03-0,53	0,55-2,15	0,03-0,5	Gaitán et al., 2017; Gvozdenovich et al., 2015; Orúe et al., 2007
USLE. Factor de práctica de Conservación.	<i>usle p</i>				0,4-1 (0,9) a*			
Hietograma (lluvia en 24 hs)	<i>ireg</i>			1,2,3 (distribución uniforme)				Young y Fry, 2014
Escorrentía Superficial								
Parámetro	Abreviatura	Unidades	Anguil	Paraná	Pergamino	Marcos Juárez	Tres Arroyos	Fuente
Coeficiente de Manning (Barbecho)	<i>mna</i>				0,006-0,16 a			Morgan & Rickson, 1995; Young & Fry, 2014
Coeficiente de Manning (Cultivo)	<i>mnb</i>				0,03-0,47 a			
USLE. Factor de manejo de cobertura	<i>usle c</i>	-			0,0393-0,13 a			Gaitán et al., 2017; Gvozdenovich et al., 2015; Marelli, 2012

* Cuando se supone una distribución triangular, el número correspondiente al pico del triángulo se escribe entre paréntesis. / a Cuando se expresa un rango único, es representativo para todos los escenarios.

Tabla 10. Rangos de valores empleados en el análisis de sensibilidad de PWC para parámetros de la columna de agua y el bentos.

Columna de agua								
Parámetro	Abreviatura	Unidades	Anguil	Paraná	Pergamino	Marcos Juárez	Tres Arroyos	Fuente
Parámetro fotólisis (D _{fac})	<i>dfac</i>	-			1-2 (1,19) ^α			Sabbagh et al., 2010
Concentración de sólidos suspendidos en la columna de agua	<i>wcss</i>	mg/L			3,86 – 628 ^α			Pérez et al., 2010
Clorofila	<i>chlor</i>	mg/L			1,6-981 ^α			
Fracción de carbono orgánico en la columna de agua	<i>wcfo</i>				0,001-0,14 ^α			ITRC, 2015; Logue et al., 2004; Peruzzo et al., 2008
Concentración de carbono orgánico disuelto en la columna de agua	<i>wcdoc</i>	mg/L			1,3-1010 ^α			Pérez et al., 2010
Concentración de biomasa en la columna de agua	<i>wcbiomass</i>	mg/L			0,15 – 3,5 ^α			Echaniz et al., 2012; Rennella & Quirós, 2006
Bentos								
Parámetro	Abreviatura	Unidades	Anguil	Paraná	Pergamino	Marcos Juárez	Tres Arroyos	Fuente
Profundidad del bentos	<i>bdepth</i>	m			0,05 ^α			
Porosidad del bentos	<i>bpor</i>				0,5 ^α			Valores del modelo Young, 2016
Densidad aparente del bentos	<i>bden</i>	g/cm ³			1,35 ^α			
Fracción de carbono orgánico del bentos	<i>bfo</i>				0,001-0,14 ^α			Fry et al., 2014
Concentración de biomasa en el bentos	<i>bbiomass</i>	g/m ²			0,006-16,5 ^α			
Coefficiente de transferencia de masa para intercambios entre bentos y la columna de agua	<i>mx</i>	m/s			1x10 ⁻⁹ a 1x10 ⁻⁸ ^α			Burns, 2004; Fry et al., 2014; Schnoor et al., 1987

* Cuando se supone una distribución triangular, el número correspondiente al pico del triángulo se escribe entre paréntesis / ^α Cuando se expresa un rango único, es representativo para todos los escenarios.

2.4.1. El método de Morris

El método de Morris (Morris, 1991) es una técnica de análisis de sensibilidad global, que permite identificar los parámetros más sensibles dentro de un modelo matemático cuando estos superan un valor umbral de sensibilidad (Sarrazin et al., 2016). Su requerimiento computacional es más bajo que el de la mayoría de los otros métodos globales y se considera una de las técnicas de análisis de sensibilidad global más simple porque discretiza el espacio definido por los parámetros permitiendo que un diseño de "variar un parámetro a la vez" se aplique un cierto número de veces (Iooss et al., 2014). Cada repetición se llama "una trayectoria", y el número óptimo de trayectorias para un análisis se considera normalmente entre 4 y 10 (Saltelli, 2004, 2008). El mayor nivel de detalle de muestreo propuesto por este método en comparación con las técnicas de variación de un único parámetro clásicas permite delimitar un espacio de parámetros más representativo y es interpretado como un análisis de sensibilidad global (Pianosi et al., 2016)

Cuando un modelo presenta un gran número de valores de entrada, el método de Morris se utiliza como una técnica que permite realizar un análisis preliminar y fijar aquellos parámetros poco sensibles (Morris, 1991). El método se basa en un muestreo sistemático del espacio multidimensional definido por los posibles valores de los parámetros para generar un conjunto aleatorio de experimentos de un "variar un parámetro a la vez". Se calculan dos medidas de sensibilidad: μ , que caracteriza la influencia de un parámetro dado sobre la salida, y σ que se utiliza para detectar factores involucrados en la interacción con otros factores o cuyo efecto no es lineal (Saltelli, 2004). En el estudio actual, se estableció un umbral de sensibilidad y una variación en la salida se consideró significativa cuando μ excedió de 1 $\mu\text{g/L}$ para un parámetro dado. El software SENSAN se utilizó para automatizar el análisis de sensibilidad (Doherty, 1994). Las trayectorias de muestreo y los cálculos de los estimadores μ y σ se realizaron utilizando el software SimLab 2.2 (Tarantola, 2005).

2.4.2 El método de Sobol

Como se mencionó anteriormente, el subconjunto de parámetros para los cuales se excedió el umbral de sensibilidad en el método de Morris fue utilizado para realizar un análisis de sensibilidad con el método de Sobol. El método Sobol se basa en el análisis de la varianza de los valores de salida del modelo en relación con las de entradas o combinaciones posibles entre las variables de entrada. El uso del análisis de Monte Carlo como método de muestreo para este análisis implica un alto nivel de complejidad computacional. El método de Sobol devuelve dos tipos de índices de variabilidad: 1) un índice de primer orden o índice de efectos principales que mide la contribución directa de un factor de entrada individual a la varianza de la salida del modelo, y 2) un índice de orden total o índice de efectos totales que mide la contribución general de un factor de entrada, considerando su efecto directo y sus interacciones con todos los demás factores, que podrían amplificar los efectos individuales (Pianosi et al. 2016).

Para el muestreo de la mayoría de los parámetros se asumió una distribución uniforme con excepción de los parámetros *usle p*, *usle k*, *dfac* y *edepth* (Tabla 2) para los cuales se asumió una distribución triangular debido a la presencia de valores más probables para la región pampeana dentro del rango de datos asignado. El parámetro *ireg* (Tabla 2) fue muestreado entre tres valores posibles con igual probabilidad. Los rangos de datos empleados para el análisis de sensibilidad de los diferentes parámetros utilizados para el modelado de PWC se describen en las Tablas 3 a 10. En caso de no encontrarse en la literatura valores para región pampeana de algún un parámetro factible de presentar variaciones en el territorio se emplearon los rangos más amplios posibles reportados en la literatura. El tamaño de muestra seleccionado para asegurar la convergencia de los índices se estableció en 11776 para cada combinación de plaguicida / localidad con el fin de obtener índices estables de efectos principales y de efectos totales (Pianosi et al. 2016). La generación de muestras y los cálculos de los índices de efectos principales y de efectos totales se realizaron utilizando el software libre SimLab 2.2. (Tarantola, 2005). El software SENSAN se utilizó para automatizar el análisis de sensibilidad global (Doherty, 1994).

Resultados

3.1 Análisis de sensibilidad según el método de Morris

La primera parte del análisis de sensibilidad, que se realizó con el método de Morris, identificó 14 parámetros de menor importancia para el modelo de aquellos 38 parámetros que fueron evaluados (Fig. 2-5). De los 24 parámetros resaltados como sensibles ($\mu > 1 \mu\text{g/L}$), 17 lo fueron a la vez en simulaciones con glifosato y 2,4-D. Los parámetros identificados como sensibles para ambos plaguicidas incluyen (Fig. 6): 1) el valor de curva número (*cna*), 2) la cantidad de escorrentía que interactúa con el suelo (*rseff*), 3) la ecuación universal de pérdida de suelo (USLE) en particular el factor topográfico (*usle ls*), 4) factor de práctica de conservación del suelo USLE (*usle p*), 5) factor de manejo de cobertura USLE (*usle c*), 6) hidrólisis (*hidrohl*) del plaguicida, 7) vida media del plaguicida en la columna de agua, (*wchl*), 8) coeficiente de adsorción al suelo (*kd*), 9) vida media del plaguicida en el bentos, (*bdhl*), 10) el coeficiente de transferencia de masa para intercambios entre bentos y la columna de agua (*mx*), 11) fracción orgánica de sólidos en suspensión en la columna de agua (*wcfoc*), 12) la profundidad de extracción de agua para evaporación en el suelo (*evapod*), 13) retención de agua por las hojas de la canopia del cultivo (*choldup*), 14) vida media del plaguicida en el suelo (*soilhl*), 15) la disminución exponencial de la interacción de escorrentía en función de la profundidad en el suelo (*rdecli*), 16) concentración de sólidos suspendidos en la columna de agua (*wcss*) y 17) factor de aumento de la tasa de degradación del plaguicida cuando la temperatura aumenta de 10 ° C (*Q10*).

Dos parámetros fueron sensibles solo cuando se simuló con 2,4-D: 18) la mayor profundidad a la que la escorrentía interactúa con el suelo (*rdepth*) y 19) el coeficiente de evaporación de tanque (*pfac*). Por otro lado, cuatro parámetros fueron sensibles solo cuando se utilizó glifosato en el modelo: 20) la concentración de carbono orgánico contenido en la columna

de agua (wcdoc), 21) la profundidad de la raíz del cultivo (rootd), 23) la pendiente hidráulica del terreno (slope), 24) el coeficiente de Manning antes del cultivo (mna). Estos 24 parámetros para los cuales el modelo PWC demostró ser sensible en una o más oportunidades son los parámetros que fueron analizados en mayores detalles con el método de Sobol.

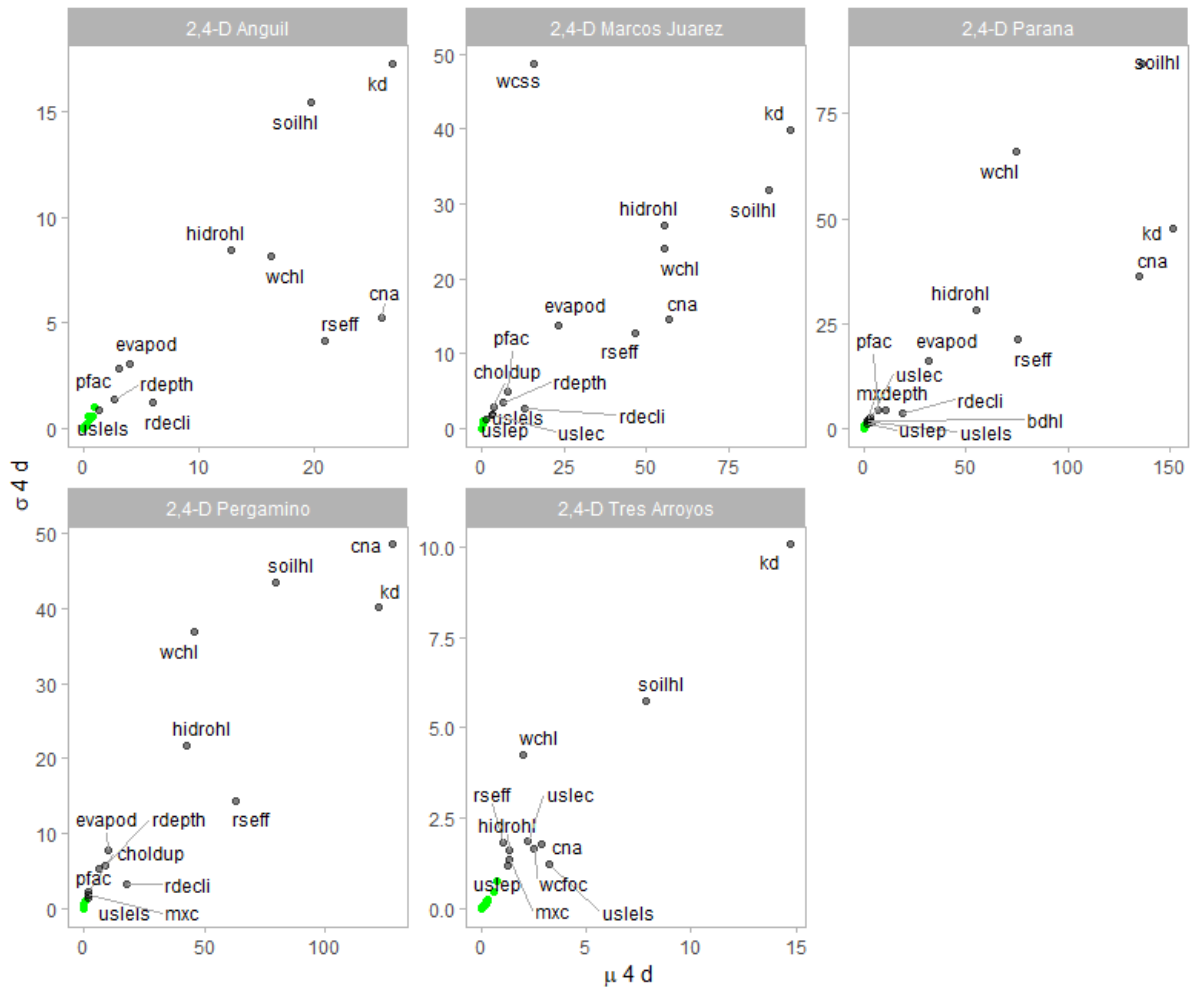


Figura 2. Resultados del análisis de sensibilidad del modelo PWC con el Método Morris en cada uno de los cinco escenarios pampeanos. El plaguicida de prueba fue 2,4-D y la salida utilizada fue el percentil 90 superior anual clasificado 4d promedio de las concentraciones de agua.



Figura 3. Resultados del análisis de sensibilidad del modelo PWC con el Método Morris en cada uno de los cinco escenarios pampeanos. El plaguicida de prueba fue 2,4-D y la salida utilizada fue el percentil 90 superior anual considerando datos de concentración de plaguicida en agua promedio a 60 días.

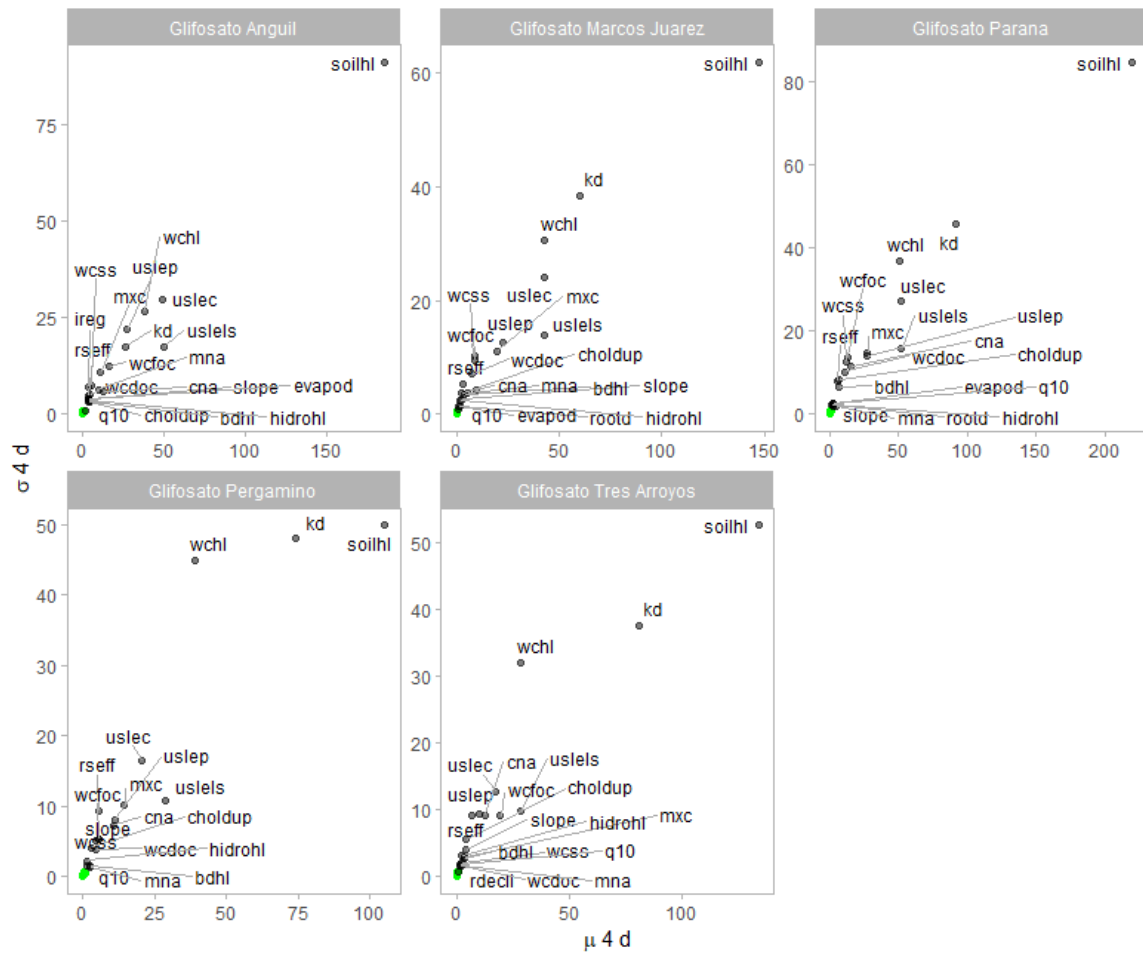


Figura 4. Resultados del análisis de sensibilidad del modelo PWC con el Método Morris en cada uno de los cinco escenarios pampeanos. El plaguicida de prueba fue 2,4-D y la salida utilizada fue el percentil 90 superior anual considerando datos de concentración de plaguicida en agua promedio a 4 días.

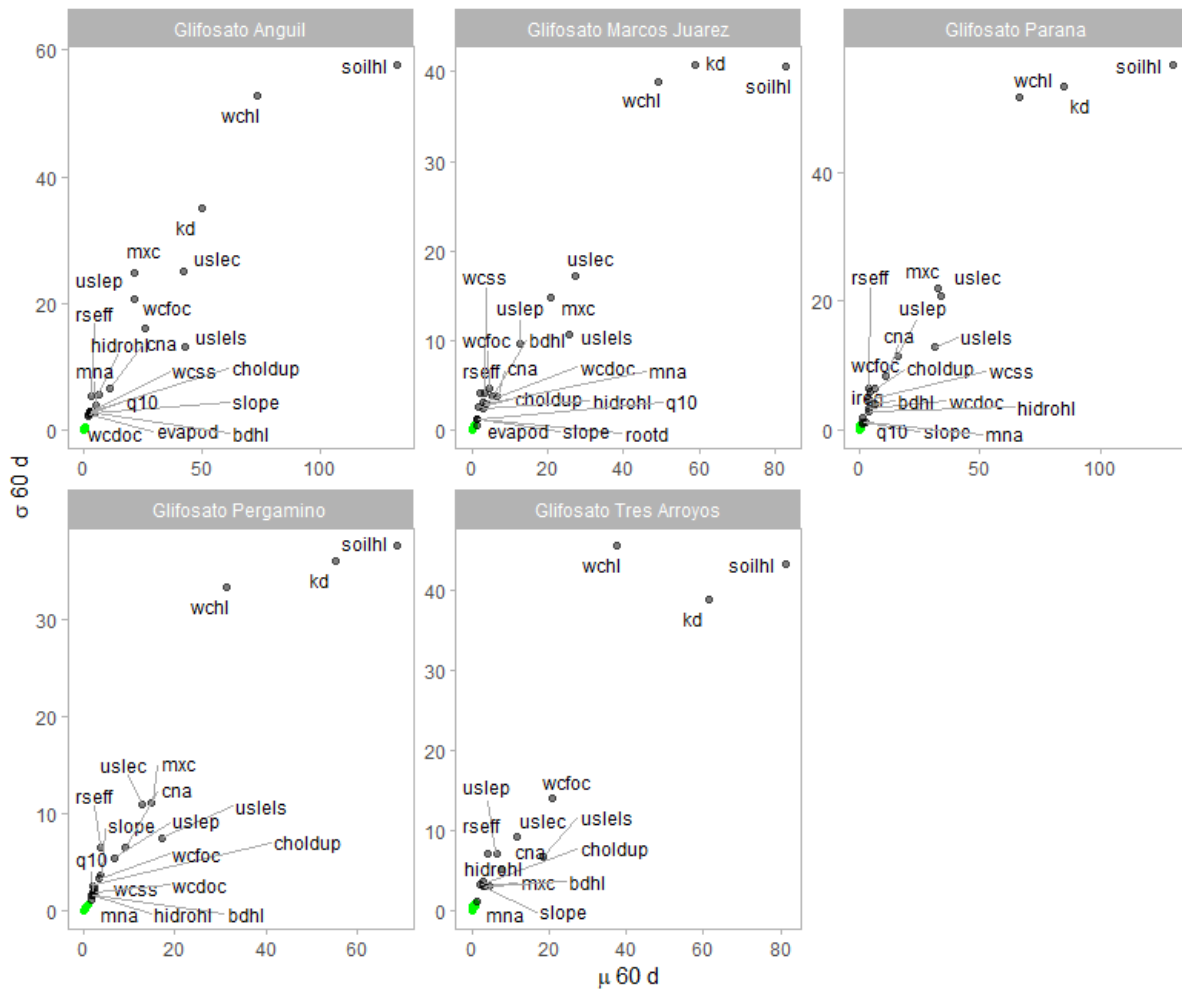


Figura 5. Resultados del análisis de sensibilidad del modelo PWC con el Método Morris en cada uno de los cinco escenarios pampeanos. El plaguicida de prueba fue glifosato y la salida utilizada fue el percentil 90 superior anual considerando datos de concentración de plaguicida en agua promedio a 60 días.

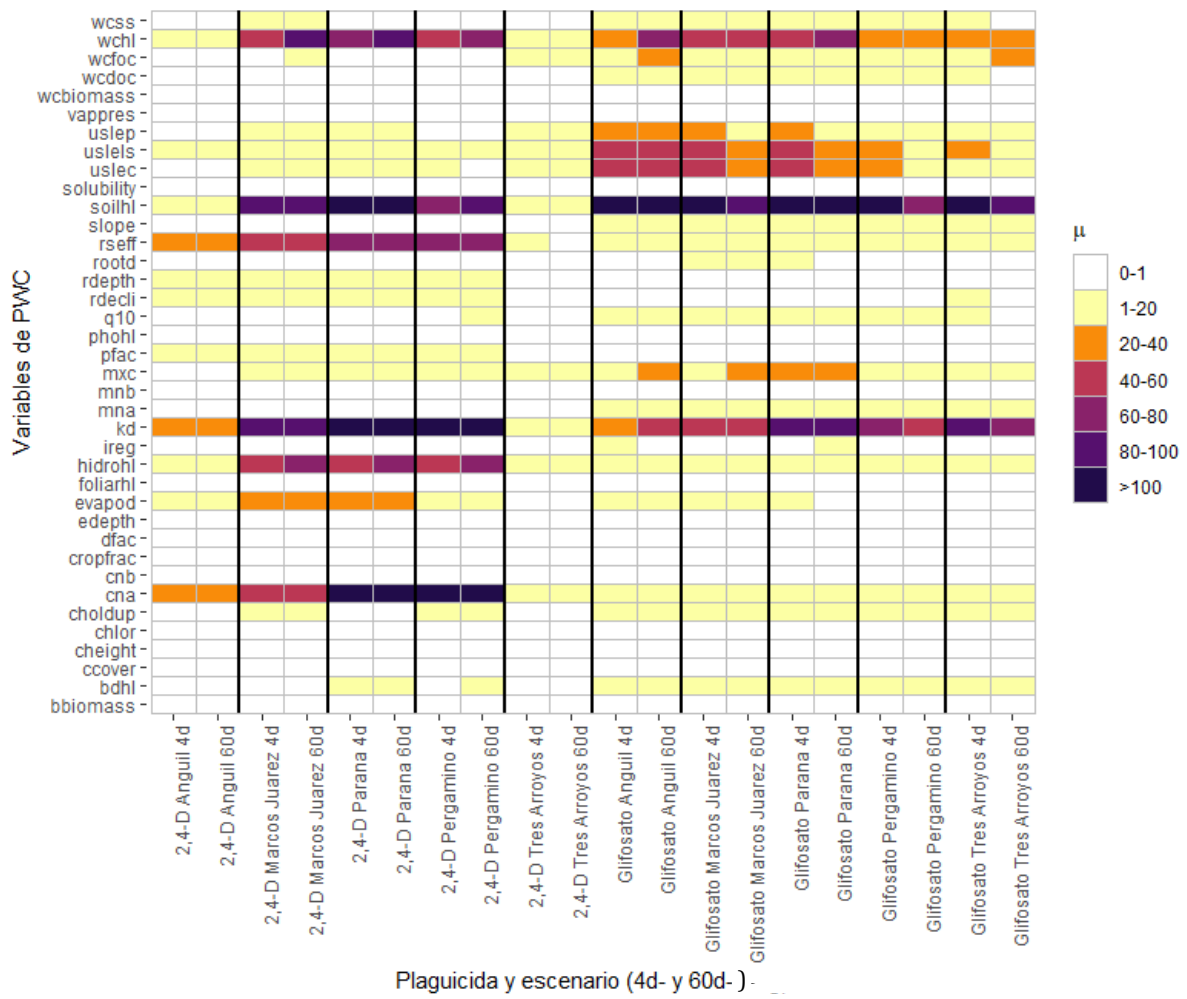


Figura 6. Representación general del estimador de sensibilidad (μ) para concentraciones promedio a 4 y 60 d obtenidos utilizando el Método Morris al modelar el destino de 2,4-D o glifosato en cada uno de las cinco localidades de la región pampeana.

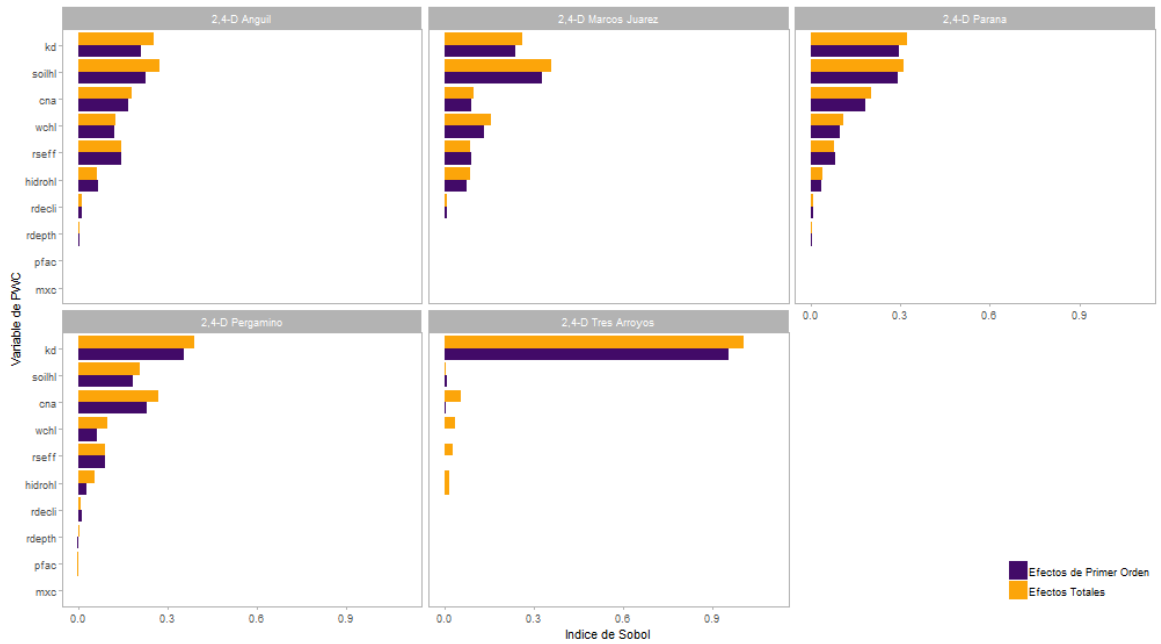
3.2 Análisis de sensibilidad según el método Sobol

El análisis de sensibilidad realizado con el método de Sobol demostró que el plaguicida seleccionado para el modelado influencia más los resultados del análisis de sensibilidad en comparación a la localidad y el tipo de concentración (4 o 60d) que tienen menor importancia (Fig. 7 y 8). Para ambos plaguicidas modelados, el análisis de sensibilidad de Sobol identificó el modelo PWC como muy sensible a los parámetros que describen 1) la vida media del plaguicida en el suelo (soilhl), 2) coeficiente de distribución o adsorción al suelo (kd), 3) la vida media del plaguicida en la columna de agua, (wchl), y 4) el valor de curva número (cna), (Fig. 7 y 8). En el caso particular de 2,4-D a estos cuatro parámetros se sumaron como de importancia, tanto para concentraciones promedio de 4 o 60d, los parámetros que describen 5) la cantidad de escorrentía que interactúa con el suelo (rseff), y 6) la hidrólisis (hidrohl) del plaguicida (Fig. 7). PWC fue sensible a estos parámetros al momento de modelar 2,4-D en Paraná, Pergamino, Anguil y Marcos Juárez, mientras que la localidad de Tres Arroyos representó una excepción, ya que el kd explicó por sí solo la casi totalidad de la variabilidad (Fig. 7).

En contraste, en el caso particular del plaguicida glifosato (Fig. 8), además de los cuatro primeros parámetros, se sumaron como de importancia, tanto para concentraciones promedio de 4 o 60d, los parámetros que describen la ecuación universal de pérdida de suelo (USLE) en particular 7) el factor topográfico (usle ls), 8) factor de práctica de conservación del suelo (usle p), y 9) el factor de manejo de cobertura USLE (usle c), además de 10) la fracción de sólidos en suspensión en la columna de agua (wcfoc) y 11) el coeficiente de Manning antes del cultivo (mna) (Fig. 8). Estos últimos parámetros tuvieron importancia especialmente para las localidades de Anguil, Marcos Juárez y Paraná, siendo menos influyentes en las localidades de Tres Arroyos y Pergamino.

Al comparar las concentraciones promedio para 4d y 60d no se observaron grandes diferencias, salvo para el parámetro de vida media del plaguicida en la columna de agua (wchl) el cual presentó una mayor sensibilidad con respecto a los valores de concentraciones promedio a 60d en ambos plaguicidas (Fig. 7-8). Esto puede indicar que los valores de degradación de plaguicida en agua son más sensibles si considero como salida del modelo concentraciones a largo plazo.

a)



b)

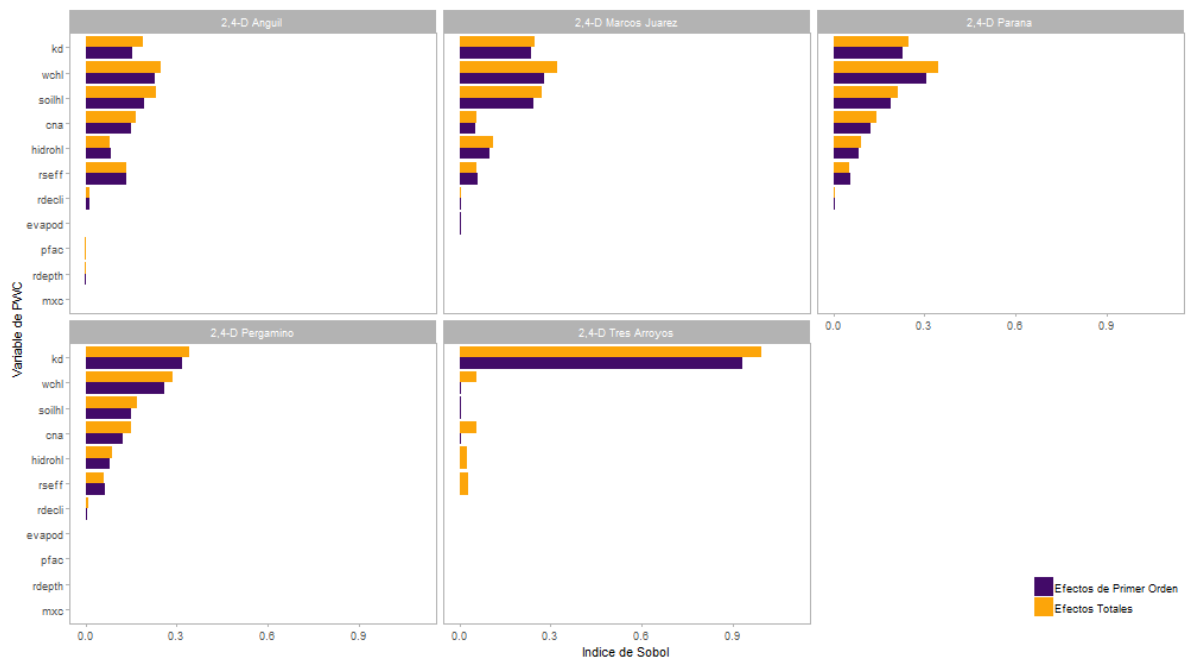


Figura 7. Resultados del análisis de sensibilidad del modelo PWC con el método Sobol en cada uno de los cinco escenarios de Pampa. El plaguicida de prueba fue 2,4-D para las concentraciones en agua promedio 1-en-10 años a (a) 4 días y a (b) 60 días.

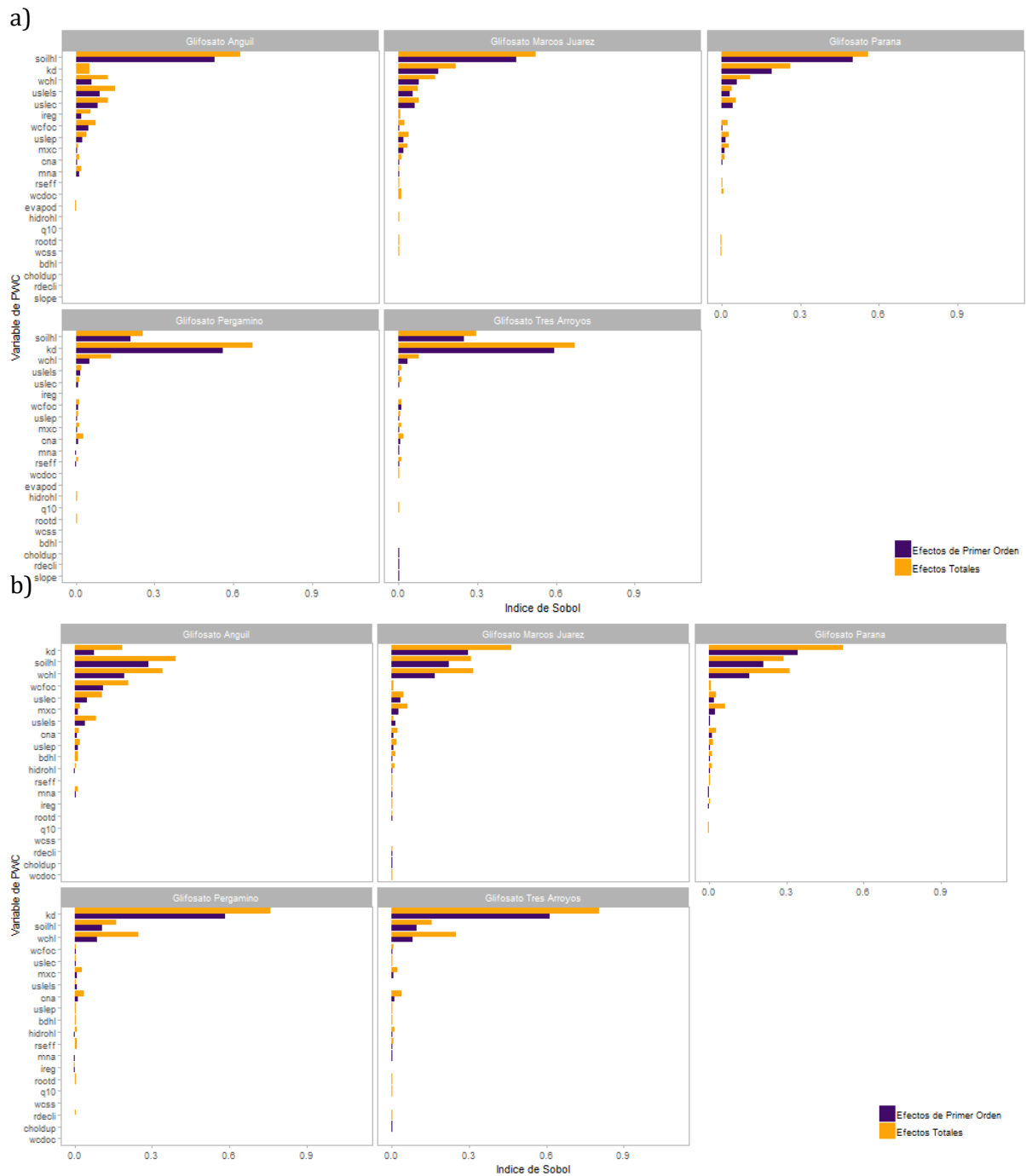


Figura 8. Resultados del análisis de sensibilidad del modelo PWC con el método Sobol en cada uno de los cinco escenarios de Pampa. El plaguicida de prueba fue glifosato para las concentraciones de agua promedio 1-en-10 años a (a) 4 días y a (b) 60 días.

Discusión

El modelo PWC presentó sensibilidad en menos de la mitad de los parámetros evaluados. Si bien los parámetros a los cuales el modelo PWC es más sensible varían según las combinaciones plaguicida/localidad modeladas, el modelo PWC demostró una sensibilidad mayor a los 11 siguientes parámetros: 1) la vida media del plaguicida en el suelo (soilhl), 2) coeficiente de distribución al suelo (kd), 3) la vida media del plaguicida en la columna de agua, (wchl), 4) el valor de curva número (cna), 5) la cantidad de escorrentía que interactúa con el suelo (rseff), 6) la hidrólisis (hidrohl) del plaguicida, 7) el factor topográfico de la ecuación de USLE (usle ls), 8) el factor de práctica de conservación del suelo de la ecuación de USLE (usle p), 9) el factor de manejo de cobertura de la ecuación de USLE (usle c), 10) la fracción de sólidos en suspensión en la columna de agua (wcfoc) y 11) el coeficiente de Manning antes del cultivo (mna) (Fig. 7a-8a). Estos resultados, indican que los parámetros arriba mencionados deberían ser parametrizados de la mejor manera posible al momento de realizar modelizaciones con PWC, ya que, según el caso considerado, la variabilidad en el valor ingresado para estos parámetros puede traducirse directamente en variabilidad de los resultados del modelo.

Los parámetros que se identificaron como sensibles en las distintas simulaciones realizadas con PWC dependieron más fuertemente del plaguicida modelado que de la locación geográfica o del hecho de calcular concentraciones promedias de 4 o 60d. Podemos asociar que los parámetros que surgieron como más sensibles tanto para glifosato como para 2,4-D se relacionaron, en cada caso, a la vía de ingreso principal del plaguicida al cuerpo de agua: los parámetros que describen la erosión hídrica presentando mayor sensibilidad para el glifosato, mientras que los parámetros relacionados a la escorrentía superficial eran más sensibles para 2,4-D.

Tres de los parámetros arriba mencionados fueron identificados como muy sensibles en todas las simulaciones realizadas: la vida media del plaguicida en la columna de agua (wchl), el coeficiente de distribución o adsorción al suelo (kd), y la vida media del plaguicida en el suelo (soilhl). Esta observación resalta la necesidad de obtener información sólida sobre estos parámetros al momento de elegir sus valores para simular el destino de un plaguicida con PWC y también indica que sería de gran utilidad generar mayor cantidad de datos experimentales en relación a los valores observados para estos parámetros en las distintas condiciones que existen en la región pampeana.

No hubo mayores diferencias en cuanto a la sensibilidad de los parámetros al comparar entre concentraciones promedio a 4d y 60d, a excepción de la vida media del plaguicida en el cuerpo de agua (wchl) que presentó mayor sensibilidad en el largo plazo (concentración promedio a 60d). El parámetro wchl actúa en las rutinas de PWC simulando la degradación a partir que el plaguicida alcanza el cuerpo de agua. Debido a ello, la influencia de este parámetro sería más

importante cuanto mayor es el plazo en el que se estima la concentración de plaguicida en el cuerpo de agua.

Este análisis de sensibilidad representa un paso hacia la generación de los escenarios de exposición en la región pampeana para PWC. Entender que los valores de salida del modelo van a encontrarse más afectados por los parámetros relevados en este análisis es importante para poder interpretar adecuadamente las concentraciones de plaguicida estimadas en los cuerpos de agua y volcar mayores esfuerzos al momento de seleccionar sus valores para las simulaciones.

Bibliografía

- Ahuja, L.R., Sharpley, A.N., Yamamoto, M., Menzel, R.G., 1981. The depth of rainfall-runoff-soil interaction as determined by 32P. *Water Resour. Res.* 17, 969–974. <https://doi.org/10.1029/WR017i004p00969>
- Alonso, L.L., Demetrio, P.M., Agustina Etchegoyen, M., Marino, D.J., 2018. Glyphosate and atrazine in rainfall and soils in agrop productive areas of the pampas region in Argentina. *Sci. Total Environ.* 645, 89–96. [doi:10.1016/j.scitotenv.2018.07.134](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.134)
- Aparicio, V.C., De Gerónimo, E., Marino, D., Primost, J., Carriquiriborde, P., Costa, J.L., 2013. Environmental fate of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in surface waters and soil of agricultural basins. *Chemosphere* 93, 1866–1873. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.06.041>
- Blenkinsop, S., Fowler, H.J., Dubus, I.G., Nolan, B.T., Hollis, J.M., 2008. Developing climatic scenarios for pesticide fate modelling in Europe. *Environ. Pollut.* 154, 219–231. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.10.021>
- Bonansea, R.I., Amé, M.V., Wunderlin, D.A., 2013. Determination of priority pesticides in water samples combining SPE and SPME coupled to GC-MS. A case study: Suquia River basin (Argentina). *Chemosphere* 90, 1860–1869. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.10.007>
- Brodeur, J.C., Vera Candiotti, J., 2017. Impacts of Agriculture and Pesticides on Amphibian Terrestrial Life Stages: Potential Biomonitor/ Bioindicator Species for the Pampa Region of Argentina, in: Chemistry, R.S. of (Ed.), *Ecotoxicology and Genotoxicology, Non-Traditional Terrestrial Models*. RSC Publishing, pp. 163–194.
- Bundschuh, M., Goedkoop, W., Kreuger, J., 2014. Evaluation of pesticide monitoring strategies in agricultural streams based on the toxic-unit concept - Experiences from long-term measurements. *Sci. Total Environ.* 484, 84–91. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.03.015>
- Burns, L. a, 2004. *Exposure Analysis Modeling System (EXAMS): User Manual and System Documentation 1–197*. United States Environmental Protection Agency, Washington, D.C.
- CASAFE, 2011. *Guía de productos fitosanitarios para la República Argentina*. Cámara de Sanidad Agropecuaria y Fertilizantes.
- Castro Berman, M., Marino, D.J.G., Quiroga, M.V., Zagarese, H., 2018. Occurrence and levels of glyphosate and AMPA in shallow lakes from the Pampean and Patagonian regions of Argentina. *Chemosphere* 200, 513–522. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.02.103>
- Chen, H., Zhang, X., Demars, C., Zhang, M., 2017. Numerical simulation of agricultural sediment and pesticide runoff: RZWQM and PRZM comparison. *Hydrol. Process.* <https://doi.org/10.1002/hyp.11207>
- De Gerónimo, E., Aparicio, V.C., Bárbaro, S., Portocarrero, R., Jaime, S., Costa, J.L., 2014. Presence of pesticides in surface water from four sub-basins in Argentina. *Chemosphere.* <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.01.039>
- Desmarteau, 2014. *Sensitivity Analysis of Individual Parameters for Synthetic Pyrethroid Exposure Assessments to*

Runoff , Erosion , and Drift Entry Routes for the PRZM and AGRO-2014 Models.

- Diaz, R.A., Mormeneo, I., 2002. Zonificación del clima de la región pampeana mediante análisis de conglomerados por consenso. *Rev. Argentina Agrometeorol.* 2, 125–131.
- Diovisalvi, N., Bohn, V.Y., Piccolo, M.C., Perillo, G.M.E., Baigún, C., Zagarese, H.E., 2015. Shallow lakes from the Central Plains of Argentina: an overview and worldwide comparative analysis of their basic limnological features. *Hydrobiologia* 752, 5–20. <https://doi.org/10.1007/s10750-014-1946-x>
- Doherty, J., 1994. PEST: a unique computer program for model-independent parameter optimisation. *Water Down Under 94 Groundwater/Surface Hydrol. Common Interes. Pap. Prepr. Pap.* 551.
- Echaniz, S.A., Vignatti, A.M., Cabrera, G.C., de Paggi, S.B.J., 2012. Zooplankton richness, abundance and biomass of two hypertrophic shallow lakes with different salinity in central Argentina. *Bioto Neotrop.* 12, 41–48.
- EFSA, 2007. Opinion on a request from EFSA related to the default Q 10 value used to describe the temperature effect on transformation rates of pesticides in soil. *EFSA J.* 622, 1–32. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2008.622>
- EFSA, 2013. Guidance on tiered risk assessment for plant protection products for aquatic organisms in edge-of-field surface waters 1. European Food Safety Authority , Parma, Italia. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2013.3290>. Available
- Espíndola, A., Godagnone, R., Havrylenko, S., de la Fuente, J.C., Mercuri, P., 2014. Generación de bases de datos de suelos para modelos hidrológicos a escalas regionales. *XXIV Congr. Argentino la Cienc. del Suelo.* 10.
- Etchegoyen, M., Ronco, A., Almada, P., Abelando, M., Marino, D., 2017. Occurrence and fate of pesticides in the Argentine stretch of the Paraguay-Paraná basin. *Environ. Monit. Assess.* 189. <https://doi.org/10.1007/s10661-017-5773-1>
- European Commission, 2001. Review report for the active substance 2,4-D, Report 7599/VI/97-final. <https://doi.org/10.1163/1571809042388581>
- European Commission, 2002. Review Report for the Active Substance Glyphosate, Report 6511/VI/99-final Health & Consumer protection Directorate-General.
- FAO/WHO, 1998. Pesticide residues in food : 1998 / report of the Joint Meeting of the FAO Panel of Experts on Pesticides Residues in Food and the Environment and the WHO Core Assessment Group on Pesticide Residues.
- Farenhorst, A., Papiernik, S.K., Saiyed, I., Messing, P., Stephens, K.D., Schumacher, J.A., Lobb, D.A., Li, S., Lindstrom, M.J., Schumacher, T.E., 2008. Herbicide sorption coefficients in relation to soil properties and terrain attributes on a cultivated prairie. *J. Environ. Qual.* 37, 1201. <https://doi.org/10.2134/jeq2007.0109>
- Fry, M., Milians, K., Young, D., Zhong, H., 2014. Surface Water Concentration Calculator User Manual USEPA/OPP 734F14001 Installation and Launching 1–21.
- Gagnon, P., Sheedy, C., Rousseau, A. N., Bourgeois, G., & Chouinard, G. 2016. Integrated assessment of climate change impact on surface runoff contamination by pesticides. *Integrated environmental assessment and management*, 12(3), 559-571.
- Gaitán, J., Navarro, M., Vuegen, L.T., Pizarro, M.J., 2017. Estimación de la pérdida de suelo por erosión hídrica en la República Argentina. Ediciones INTA, Buenos Aires
- Gan, Y., Duan, Q., Gong, W., Tong, C., Sun, Y., Chu, W., Ye, A., Miao, C., Di, Z., 2014. A comprehensive evaluation of various sensitivity analysis methods: A case study with a hydrological model. *Environ. Model. Softw.* 51, 269–285. <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2013.09.031>
- Giorda, L., Baigirri, H., 1997. El cultivo de Soja en la Argentina. INTA-Centro Regional Córdoba, San Juan, 1997.
- Godagnone, R.E., de la Fuente, J.C., 2014. Los recursos naturales de Argentina en un SIG., in: Congreso Argentino de La

- Ciencia Del Suelo. 24. Reunión Nacional Materia Orgánica y Sustancias Húmicas. Bahía Blanca, Buenos Aires. Argentina.
- Gvozdenovich, J., Barbagelata, P., & López, G., 2015. Erosión Hídrica-USLE/RUSLE Argentina-INTA EEA Paraná. Software, Versión, 2.
- Hall, A. J., Rebella, C. M., Ghera, C. M., & Culot, J. P., 1992. Field-crop systems of the Pampas. Ecosystems of the World (Netherlands).
- Hotchkiss, B., Gillett, J., Kamrin, M., Witt, J., Craigmill, A., 1989. EXTTOXNET, Extension Toxicology Network. A Pesticide Information Project of Cooperative Extension Offices of Cornell University, The University of California, Michigan State University and Oregon State University, Cornell University, Ithaca, NY.
- Hunt, L., Bonetto, C., Resh, V.H., Buss, D.F., Fanelli, S., Marrochi, N., Lydy, M.J., 2016. Insecticide concentrations in stream sediments of soy production regions of South America. *Sci. Total Environ.* 547, 114–124. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.12.140>
- INTA, 2016. Sistema de Información y Gestión Agrometeorológico (SIGA). Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria, Argentina. <http://siga2.inta.gov.ar/>
- Iooss, B., Lemaître, P., 2014. A review on global sensitivity analysis methods, en: Uncertainty management in simulation-optimization of complex systems. Boston, MA.: Springer, pp. 101–122.
- ITRC, 2015. Integrated DNAPL Site Characterization and Tools Selection. Interstate Technol. Regul. Counc. United States Environmental Protection Agency, Washington, D.C.
- Lewis, K.A., Tzilivakis, J., Warner, D.J., Green, A., 2016. An international database for pesticide risk assessments and management. *Hum. Ecol. Risk Assess.* 22, 1050–1064. <https://doi.org/10.1080/10807039.2015.1133242>
- Logue, J.B., Robinson, C.T., Meier, C., Van Der Meer, J.R., 2004. Relationship between sediment organic matter, bacteria composition, and the ecosystem metabolism of alpine streams. *Limnol. Oceanogr.* 49, 2001–2010. <https://doi.org/10.4319/lo.2004.49.6.2001>
- Lorenz, S., Rasmussen, J.J., Süß, A., Kalettka, T., Golla, B., Horney, P., Stähler, M., Hommel, B., Schäfer, R.B., 2017. Specifics and challenges of assessing exposure and effects of pesticides in small water bodies. *Hydrobiologia* 793, 213–224. <https://doi.org/10.1007/s10750-016-2973-6>
- Luo, Y., Spurlock, F., Deng, X., Gill, S., Goh, K., 2011. Use-exposure relationships of pesticides for aquatic risk assessment. *PLoS One*. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0018234>
- Lupi, L., Miglioranza, K.S.B., Aparicio, V.C., Marino, D., Bedmar, F., Wunderlin, D.A., 2015. Occurrence of glyphosate and AMPA in an agricultural watershed from the southeastern region of Argentina. *Sci. Total Environ.* 536, 687–694. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.07.090
- MAGyP, 2015. Ministerio de Agricultura, Pesca y Ganadería. Superficie sembrada de Soja URL <http://www.sii.gov.ar>.
- Marelli, H. 2012. Estimación del potencial erosivo en la provincia de Córdoba a través de la Ecuación Universal de Pérdida de Suelos (USLE). Publicación INTA Marcos Juárez.
- Morgan, R., Rickson, R., 1995. Slope Stabilization and Erosion Control- A Bioengineering Approach. E & FN SPON. Inglaterra.
- Morris, M., 1991. Factorial Sampling Plans for Preliminary Computational Experiments. *Technometrics* 33, 161–174.
- Moscattelli, G.N., 1991. Los suelos de la region pampeana, in: Barsky, O., Bearzotti, S. (Eds.), El Desarrollo Agropecuario Pampeano. INDEC - INTA - IICA, pp. 11–76.
- National Library of Medicine, 2018. Hazardous Substances Data Bank (HSDB) - TOXNET Bethesda Natl. Libr. Med. URL toxnet.nlm.nih.gov

- Nolan, B.T., Dubus, I.G., Surdyk, N., Fowler, H.J., Burton, A., Hollis, J.M., Reichenberger, S., Jarvis, N.J., 2008. Identification of key climatic factors regulating the transport of pesticides in leaching and to tile drains. *Pest Manag. Sci.* <https://doi.org/10.1002/ps.1587>
- NRCS, 1986. Urban Hydrology for Small Watersheds TR-55. USDA Nat. Resour. Conserv. Serv. Conserv. Engineering Div. Tech. Release 55 164. [https://doi.org/Technical Release 55](https://doi.org/Technical%20Release%2055)
- Nsibandé, S.A., Dabrowski, J.M., van der Walt, E., Venter, A., Forbes, P.B.C., 2015. Validation of the AGDISP model for predicting airborne atrazine spray drift: A South African ground application case study. *Chemosphere* 138, 454–461. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.06.092>
- Oficina de Riesgo Agropecuario, 2018. Riesgo Climático. Fenología de los cultivos monitoreados. URL http://www.ora.gob.ar/riesgo_fenologia.php.
- Orúe, M.E., Littera, P., Cabria, F., 2007. Expansión de la frontera agrícola en Argentina y erosión hídrica: mapas de riesgo utilizando el Modelo Usle con apoyo de SIG. *Congr. la Asoc. Española teledetección* 185–192.
- Panigatti, J. L., 2010. Argentina: 200 años, 200 suelos (No. P32 INTA 18474 y CD 67). Ministerio de Agricultura, Ganadería y Pesca, Buenos Aires (Argentina).
- Paruelo, J. M., Guerschman, J. P., & Verón, S. R., 2005. Expansión agrícola y cambios en el uso del suelo. *Ciencia hoy*, 15(87), 14–23. UNESCO. Oficina Regional de Ciencia y Tecnología para América Latina y el Caribe. Montevideo.
- Pengue, W. A., & Morello, J., 2000. Cultivos transgénicos: hacia dónde vamos?: algunos efectos sobre el ambiente, la sociedad y la economía de la nueva "recombinación" tecnológica.
- Pérez, D.J., Okada, E., De Gerónimo, E., Menone, M.L., Aparicio, V.C., Costa, J.L., 2017. Spatial and temporal trends and flow dynamics of glyphosate and other pesticides within an agricultural watershed in Argentina. *Environ. Toxicol. Chem.* 36, 3206–3216. <https://doi.org/10.1002/etc.3897>
- Pérez, G.L., Torremorell, A., Bustingorry, J., Escaray, R., Pérez, P., Diéguez, M., Zagarese, H., 2010. Optical characteristics of shallow lakes from the Pampa and Patagonia regions of Argentina. *Limnologia* 40, 30–39. <https://doi.org/10.1016/j.limno.2008.08.003>
- Peruzzo, P.J., Porta, A. a, Ronco, A.E., 2008. Levels of glyphosate in surface waters, sediments and soils associated with direct sowing soybean cultivation in north pampasic region of Argentina. *Environ. Pollut.* 156, 61–6. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.01.015>
- Pianosi, F., Beven, K., Freer, J., Hall, J.W., Rougier, J., Stephenson, D.B., Wagener, T., 2016. Sensitivity analysis of environmental models: A systematic review with practical workflow. *Environ. Model. Softw.* 79, 214–232. <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2016.02.008>
- Primost, J.E., Marino, D.J.G., Aparicio, V.C., Costa, J.L., Carriquiriborde, P., 2017. Glyphosate and AMPA, “pseudo-persistent” pollutants under real-world agricultural management practices in the Mesopotamic Pampas agroecosystem, Argentina. *Environ. Pollut.* 229, 771–779. doi:10.1016/j.envpol.2017.06.006
- Rampoldi, E.A., Hang, S., Barriuso, E., 2014. Carbon-14-Glyphosate Behavior in Relationship to Pedoclimatic Conditions and Crop Sequence. *J. Environ. Qual.* 43, 558. <https://doi.org/10.2134/jeq2013.09.0362>
- Rennella, A.M., Quirós, R., 2006. The effects of hydrology on plankton biomass in shallow lakes of the Pampa Plain. *Hydrobiologia* 556, 181–191. <https://doi.org/10.1007/s10750-005-0318-y>
- Ronco, A.E., Marino, D.J.G., Abelando, M., Almada, P., Apartin, C.D., 2016. Water quality of the main tributaries of the Paraná Basin: glyphosate and AMPA in surface water and bottom sediments. *Environ. Monit. Assess.* 188. <https://doi.org/10.1007/s10661-016-5467-0>
- Rousseau, A.N., Lafrance, P., Lavigne, M.-P., Savary, S., Konan, B., Quilbé, R., Jiapizian, P., Amrani, M., 2012. A Hydrological Modeling Framework for Defining Achievable Performance Standards for Pesticides. *J. Environ.*

Qual. 41, 52. doi:10.2134/jeq2010.0281

- Rubi Bianchi, A., Cravero, S.A.C., 2012. Atlas Climatico Digital de la Republica Argentina. Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria. URL <http://visor.geointa.inta.gob.ar/>
- Sabbagh, G.J., Fox, G.A., Muñoz-Carpena, R., Lenz, M.F., 2010. Revised framework for pesticide aquatic environmental exposure assessment that accounts for vegetative filter strips. *Environ. Sci. Technol.* 44, 3839–3845. <https://doi.org/10.1021/es100506s>
- Saltelli, A., 2004. 'Global Sensitivity Analysis An introduction', en Proc. 4th International Conference on Sensitivity Analysis of Model Output (SAMO'04), pp. 27–43.
- Saltelli, A., Ratto, M., Andres, T., Campolongo, F., Cariboni, J., Gatelli, D. & Tarantola, S. 2008. Global sensitivity analysis: the primer. John Wiley & Sons.
- Sarrazin, F., Pianosi, F., Wagener, T., 2016. Global Sensitivity Analysis of environmental models: Convergence and validation. *Environ. Model. Softw.* 79, 135–152. <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2016.02.005>
- Satorre, E. H.. 2005. Cambios tecnológicos en la agricultura argentina actual. *Ciencia hoy*, 15(87), 24-31.
- Satorre, E.H., 2011. Recent changes in Pampean agriculture: possible new avenues to cope global change challenges, in: Slafer, J.L., Araus, J. (Eds.), *Crop Stress Management and Global Climate Change*. CAB International, pp. 47–57.
- Schäfer, R.B., Brink, P.J. Van Den, Liess, M., 2011. Chapter 6: Impacts of Pesticides on Freshwater Ecosystems. *Ecol. Impacts Toxic Chem.* 111–137. <https://doi.org/10.2174/978160805121211101010111>
- Schnoor, J., Sato, C., McKechnie, D., Sahoo, D., 1987. Processes, coefficients, and models for simulating toxic organics and heavy metals in surface waters. *Dep. Civ. Environ. Eng. Univ. Iowa; EPA/600/3-87/015* 319.
- Schuette, J., 1998. Environmental Fate of Glyphosate. Department of pesticide regulations. Sacramento, California.
- Sharpley, a. N., 1985. Depth of Surface Soil-runoff Interaction as Affected by Rainfall, Soil Slope, and Management. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 49, 1010. <https://doi.org/10.2136/sssaj1985.03615995004900040044x>
- Shields, J., Coole, D., 1989. SOTER. Procedures manual for small-scale map and database compilation and procedures for interpretation fo soil degradation status and risk.
- Sobol, I. M., 1993. Sensitivity estimates for nonlinear mathematical models. *Mathematical modelling and computational experiments*, 1(4), 407-414.
- Song, X., Zhang, J., Zhan, C., Xuan, Y., Ye, M., Xu, C., 2015. Global sensitivity analysis in hydrological modeling: Review of concepts, methods, theoretical framework, and applications. *J. Hydrol.* 523, 739–757. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2015.02.013>
- Tarantola, S., 2005. Simlab 2.2 reference manual. Institute for Systems, Informatics and Safety, European Commission, Joint Research Center, Ispra, Italy.
- USEPA, 2009a. Guidance on the development, evaluation, and application of environmental models. USEPA Publ. EPA/100/K-, 90.
- USEPA, 2009b. Statistical Analysis of Groundwater Data at RCRA Facilities—Unified Guidance. *Ground Water Monit. Remediat.* 1–884. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6592.2009.01272.x>
- USEPA, 1999. Data evaluation record 2,4-D. United States Environmental Protection Agency, Washington, D.C.
- Volante, J., Mosciaro, J., Morales Poclava, M., Vale, L., Castrillo, S., Sawchik, J., Tiscornia, G., Fuente, M., Maldonado, I., Vega, A., Trujillo, R., Cortez, L., Paruelo, J., 2015. Expansión agrícola en Argentina, Bolivia, Paraguay, Uruguay y Chile entre 2000-2010. Caracterización espacial mediante series temporales de índices de vegetación. *RIA* 41, 179–190.

- Walters, J., 1999. Environmental Fate of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid. Department of pesticide regulations. Sacramento, California.
- Williams, P.R.D., Hubbell, B.J., Weber, E., Fehrenbacher, C., Hrdy, D., Zartarian, V., 2010. An Overview of Exposure Assessment Models Used by the US Environmental Protection Agency. *Model. Pollut. Complex Environ. Syst.* II, 62–120.
- Yang, T., Wang, Q., Xu, D., Lv, J., 2015. A method for estimating the interaction depth of surface soil with simulated rain. *Catena* 124, 109–118. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2014.09.009>
- Young, D.F., Fry, M.M., 2014. PRZM5 A Model for Predicting Pesticide in Runoff, Erosion, and Leachate: User Manual USEPA/OPP 734F14002. United States Environmental Protection Agency, Washington, D.C.
- Young, D., 2015. Pesticide in Water Calculator user manual (version 1.52). United States Environmental Protection Agency, Washington, D.C.
- Young, D.F., Fry, M.M., 2017. Field-scale evaluation of pesticide uptake into runoff using a mixing cell and a non-uniform uptake model. *Environ. Model. Softw.* 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2017.09.007>

Capítulo 3

Generación de escenarios para utilizar el programa “Pesticide in Water Calculator” en la región pampeana argentina

Introducción

La detección y cuantificación de los contaminantes presentes en los ambientes acuáticos es el objetivo central de la caracterización de exposición, una parte fundamental de la evaluación de riesgo ecotoxicológico (ERE) (Amiard & Amiard-Triquet, 2015; Suter II, 2006). Las concentraciones de contaminantes que llegan a los cuerpos de agua definen la magnitud de los efectos que pueden observarse en distintos organismos que conforman los ecosistemas acuáticos de agua dulce. Es así que conocer las sustancias de origen antrópico presentes en los cuerpos de agua nos permite determinar la calidad de los recursos hídricos y asegurar la conservación de la biodiversidad. En la actualidad existe un elevado número de sustancias que contaminan los ambientes acuáticos naturales, siendo los plaguicidas la principal fuente de contaminación difusa proveniente de sistemas productivos agrícolas extensivos (Mateo-Sagasta et al., 2017).

Los plaguicidas se comercializan como diferentes formulaciones (CASAFE, 2011), y son ampliamente empleados en la agricultura extensiva de la región pampeana. Si bien una parte de los plaguicidas aplicados a los lotes de cultivo se degrada paulatinamente dependiendo de un grupo de factores bióticos y abióticos y características intrínsecas de la molécula, una fracción puede ser transportada y alcanzar los cuerpos de agua superficiales (Aparicio et al., 2015; Ritter, 2001). Uno de los flujos de agua que gobierna el movimiento del plaguicida en superficie es la escorrentía superficial (Okada et al., 2018; Zhang et al., 2018; Ritter, 2001), la cual puede transportar el plaguicida remanente en el suelo hacia un cuerpo de agua. La erosión hídrica se asocia a la escorrentía superficial ya que el flujo de agua puede remover partículas del suelo y/o transportar aquellas previamente desprendidas por las gotas de lluvia (Gaitán et al., 2017). En ambos casos estas partículas de suelo pueden movilizarse junto a plaguicidas que luego de su aplicación hayan quedado adsorbidos en su matriz. Otra posibilidad es que el plaguicida llegue al agua subterránea luego de ser incorporado y arrastrado por el flujo del agua que infiltra en la tierra y puede potencialmente llegar al acuífero (Wolfe, 2001).

La estimación de las posibles concentraciones ambientales de plaguicidas se torna un desafío en los ambientes naturales. Su movilidad depende no sólo de propiedades del plaguicida tales como su solubilidad o tasa de degradación, sino también de variables que pueden modificarse a lo largo del territorio como las características edáficas e hidrológicas (Gaitán et al., 2017; Volante

et al., 2015; Espíndola et al., 2014; Godagnone & de la Fuente, 2014; Rubi Bianchi & Cravero, 2012; Moscatelli, 1991) o que varían conjuntamente en espacio y tiempo, como la fenología de los cultivos (Oficina de Riesgo Agropecuario, 2018), el manejo agronómico del lote (Sasal et al., 2010) y las variables climáticas tales como temperatura, precipitación, evaporación, viento y radiación solar (Barros et al., 2014; Rubi Bianchi & Cravero, 2012).

Para conocer las concentraciones ambientales de un plaguicida en los cuerpos de agua superficiales existen dos métodos, que consisten en: (1) realizar mediciones analíticas y (2) emplear modelos matemáticos que permiten simular el destino del plaguicida en el ambiente (European Commission, 2003). Las mediciones analíticas, si bien son la forma más fidedigna de detectar y cuantificar la presencia de moléculas en agua, son costosas y producen mediciones puntuales en tiempo y espacio. Por lo general se monitorea un número reducido de plaguicidas sujetos al presupuesto y la capacidad del laboratorio a cargo de las mediciones química. A su vez, siendo que los plaguicidas llegan a los cuerpos de agua en pulsos, generalmente asociados a las lluvias (Ulrich et al., 2018; Lefrancq et al., 2017), el momento de toma de la muestra puede generar importantes diferencias en las concentraciones detectadas (Stehle et al., 2013). Un monitoreo realizado a intervalos fijos suele entonces proporcionar una "instantánea" parcial y estática de un sistema dinámico. A su vez, la baja representatividad espacial de las mediciones analíticas debido a los altos costos que representa incluir nuevos sitios de muestreo aumenta las probabilidad de subestimar la exposición y disminuye la de detectar locaciones de alta exposición (USEPA, 2014; European Commission, 2003). El objetivo del uso de modelos es establecer una imagen más completa y cuantitativa del comportamiento temporal del contaminante en el sistema (Suter II, 2006), si bien a fin de optimizar las estrategias de muestreo, suele recomendarse un uso complementario de técnicas de monitoreo y simulaciones (Holvoet et al., 2007).

El modelo Pesticide in Water Calculator v1.52 (PWC) (Young, 2015) usado en este trabajo es un modelo a escala de lote que permite realizar simulaciones eligiendo valores para distintos parámetros relativos al uso del plaguicida, y el suelo, clima, hidrología y la fenología, de un campo a elección del usuario. Si se cuenta con valores representativos para estos parámetros en mayores superficies, consideradas uniformes en el territorio, es posible extraer de las simulaciones con PWC patrones de pulsos y concentraciones de plaguicidas en agua para lotes agrícolas "tipo" de cada una de estas sub-regiones o áreas. Esta aproximación se vuelve un ejercicio útil al momento de tener que comprender que parámetros son influyentes a escalas menores y cuales varían dentro de grandes extensiones y pueden estar produciendo la diferencia al momento de pensar el recorrido del plaguicida luego de su aplicación en un campo. Realizar este análisis se encuentra supeditado a la presencia de estudios previos que expliquen sistemáticamente como cambian las distintas variables de relevancia para PWC en una región. A diferencia de este enfoque, cuando se trabaja con valores para un lote puntual, es más complejo interpretar a posteriori el alcance o representatividad de estos resultados. Para poder abarcar la variabilidad espacial y temporal en el uso de modelos como PWC, se emplea el concepto de "*escenarios de exposición*".

Los escenarios de exposición son una forma de sintetizar la variabilidad climática, edáfica, fenológica, hidrogeológica y producto del manejo agronómico en una determinada región, que consiste en agrupar o reconocer zonas homogéneas en lo que respecta a las variables de entrada del modelo en el área de estudio (Adriaanse et al., 2015; FOCUS, 1996). Una evaluación de la exposición debería permitir identificar el rango completo de condiciones climáticas en el área de interés. Estas condiciones deberían poder ser clasificadas inicialmente en un número manejable de combinaciones suelo-clima (Bach et al., 2017). Los escenarios de exposición consisten en conjuntos de datos tales que caracterizan diferentes condiciones agroambientales (Ter Horst et al., 2014; Brown et al., 2012; Blenkinsop et al., 2008; Centofanti et al., 2008; FOCUS, 2001; Boesten et al., 2000). Si los escenarios se emplean junto a datos físicoquímicos y relativos a la aplicación de los plaguicidas en combinación con uno o varios modelos que simulan el destino del plaguicida en el ambiente, resultará la estimación de una concentración de plaguicida en agua propia de ese escenario, la cual se conoce como la Concentración Ambiental Predicha (CAP). La determinación de CAP en uno o varios escenarios constituye la parte principal de la etapa de la ERE conocida como “caracterización de la exposición”, siendo el objetivo último la estimación del riesgo, es decir, la comparación de las CAP con las concentraciones probables de producir efectos toxicológicos para los organismos considerados, concentración que se denomina concentración sin efecto predicha (CSEP) (Amiard y Amiard-Triquet, 2015; EFSA, 2013; USEPA, 1998; Suter II, 2006)

Las simulaciones con modelos de destino ambiental del plaguicida suelen presentar alta resolución temporal, de al menos un valor diario. Esto permite evaluar el efecto de factores que influyen en la degradación y movilidad de la molécula a lo largo de los años. Cuando estos modelos se usan para estimar la CAP, se suelen simular 30 años de datos para estimar una única concentración de plaguicida en el cuerpo de agua de un lote agrícola. El valor de CAP se informa como el percentil 90 de una distribución estadística de probabilidad acumulada construida con cada una de las concentraciones diarias simuladas de plaguicida en agua en el periodo estudiado, es decir, existe un 90% de probabilidad de que un valor simulado para un año de plaguicida sea menor que la concentración de plaguicida reportada en la CAP. Se prefieren realizar 30 años de simulaciones ya que, si se midiese/simulase un único año demasiado seco o muy húmedo, se corre el riesgo de considerar valores bajos y poco conservadores para la estimación del riesgo. Estimar los valores de concentración de plaguicida a partir de una distribución es propio de la caracterización de exposición probabilística ya que estima la CAP teniendo en cuenta la variabilidad de las concentraciones en un cuerpo de agua (Solomon et al., 2000).

El objetivo de este capítulo consiste en generar escenarios de exposición para el uso del modelo PWC en la región pampeana de Argentina. Los objetivos específicos fueron: (a) Dividir y parametrizar la región pampeana en unidades cartográficas suelo-clima funcionales para permitir modelar el destino de los plaguicidas con el programa PWC, (b) definir escenarios de exposición para la región pampeana comparando y agrupando las unidades cartográficas suelo-clima en las

cuales el destino de los plaguicidas en el agua superficial es similar en base a las concentraciones de plaguicidas estimadas por PWC para las concentraciones promedio de 4 y 60 días.

Metodología

2.1 Definición y parametrización de unidades cartográficas suelo-clima para el uso de PWC en la región Pampeana

2.1.1. Suelo

Para el presente estudio se empleó un mapa 1:2.500.000 obtenido del Centro de Investigación en recursos Naturales (CIRN) del Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA)(Espíndola et al., 2014). Este mapa muestra las principales geoformas del país, dividiendo el territorio nacional en polígonos o unidades cartográficas dentro de las cuales el componente principal del suelo es homogéneo. Cada unidad cartográfica presenta información asociada a los tipos de suelo característicos en dicha área, con valores detallados para cada uno de los horizontes que componen los perfiles de suelo, así como del largo hidráulico de la pendiente y de la pendiente del suelo. De este mapa (Fig. 1), se obtuvieron los datos del perfil de suelo para 78 unidades cartográficas pampeanas así como los valores hidrológicos necesarios para las simulaciones con PWC: cantidad de horizontes del perfil de suelo y profundidad hasta la que se los encuentra, grupo hidrológico del suelo (Fig. 2a), factor de erosividad de la lluvia de la ecuación universal de pérdidas del suelo (usle k), porcentaje de carbono orgánico, densidad aparente del suelo y porcentaje de arcilla, arena (Fig. 2b) y limo por horizonte. A esta base de datos se le adicionaron los valores de largo hidráulico de la pendiente y pendiente del suelo provenientes de la base de datos de Godagnone & de la Fuente (2008).

Para completar los parámetros necesarios para emplear PWC por unidad cartográfica, se estimó el porcentaje de materia orgánica del suelo, el cual fue obtenido multiplicando los datos de porcentaje de carbono orgánico de cada horizonte del suelo por el factor de la ecuación de van Bemmelen (1.724) (Eyherabide et al., 2014). Con la cantidad de materia orgánica y los componentes texturales del suelo, se calcularon a su vez los valores de punto de marchitez y capacidad de campo por horizonte de suelo empleando el programa “Soil Water Characteristics” (Saxton & Rawls, 2006). Los valores de la ecuación universal de pérdida del suelo, factor topográfico (usle ls), factor de manejo de cobertura (usle c) y factor de práctica de conservación del suelo (usle p) fueron calculados con el software USLE-RUSLE (Gvozdenovich et al., 2015).

Los valores de curva número fueron estimados a partir del grupo hidrológico del suelo del mapa principal en base a datos de tablas (NRCS, 1986). Como se procedió a simular un único cultivo, se empleó un valor de curva número (CN) antes del cultivo, para barbecho, y otro durante, para cultivo en hileras. El coeficiente de Manning fue obtenido a partir de valores de tabla del manual de PRZM-5 (Young & Fry, 2014). Los mapas ilustrativos de las características de suelo fueron graficados con el software R empleando los paquetes “ggplot2” (Wickham, 2016), “rgdal”

1.3-2 (Bivand et al., 2018) y “sf” 0.6.3 (Pebesma, 2018) a partir de los archivos con datos geográficos del trabajo de Espíndola *et al.*, 2014 y capas SIG pertenecientes al Instituto Geográfico Nacional de la República Argentina.

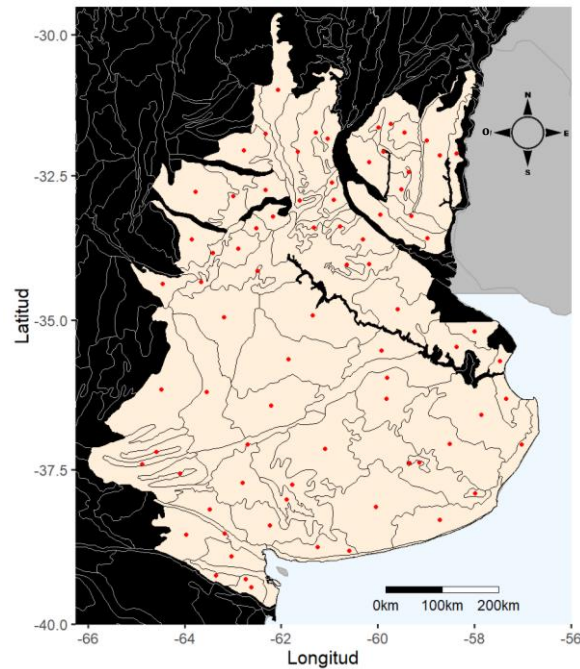


Figura 1. Ubicación de las 78 unidades cartográficas de la región pampeana empleadas en este estudio. Los puntos rojos representan los centroides sobre los cuales se realizó la interpolación espacial.

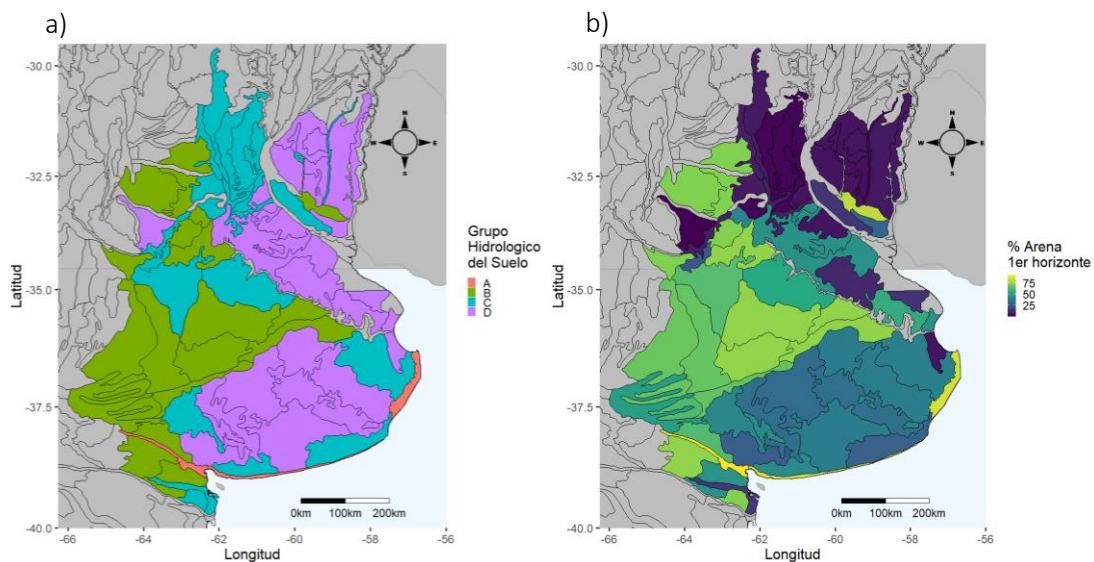


Figura 2. Mapa de las 78 unidades cartográficas de la región pampeana, mostrando en escala de color valores correspondientes al (a) porcentaje de arena del primer horizonte del perfil de suelo y (b) el grupo hidrológico del suelo. Se observa que los suelos con mayor porcentaje de arena fueron los del grupo A y B.

2.1.2 Bases de datos climáticas

La base de datos climáticos fue construida a partir de la información obtenida de todas las estaciones meteorológicas pampeanas con 30 años de datos diarios disponibles para temperatura máxima y mínima, velocidad del viento a 10 metros, precipitaciones y heliofanía efectiva. Luego de estudiar la calidad de los datos, se seleccionaron las 30 estaciones que presentaron la menor cantidad de datos faltantes. A su vez, con estos datos se generaron por métodos de interpolación espacial nuevas bases de datos de clima una en cada uno de los centroides de las unidades cartográficas de la región pampeana (Fig. 1). Los detalles del armado de la base de datos de clima han sido publicados y descriptos en mayor detalle en el Capítulo 1 de esta tesis que a la fecha se encuentra publicado.

Los centroides de cada una de las 78 unidades cartográficas que conforman la región pampeana en el mapa de Argentina se estimaron empleando el paquete “sf” versión 0.6.3 (Pebesma, 2018) del software estadístico R. Para cada uno de estos centroides (Fig. 1) se realizó una interpolación espacial empleando el método de kriging ordinario para los valores diarios de cada uno de los 30 años comprendidos en el período 1984-2014 para las variables climáticas precipitación, evapotranspiración potencial, temperatura máxima (Fig. 3a), temperatura mínima, heliofanía efectiva, precipitaciones (Fig. 3b) y velocidad del viento a 10m. Mediante un semivariograma, una herramienta geoestadística empleada para determinar la dependencia espacial, se estimaron nuevos valores en las posiciones particulares de cada centroide a partir del ajuste automatizado de los datos diarios de las estaciones meteorológicas. Este estudio se realizó con el software MATLAB, específicamente empleando las rutinas “variogram” y “variogramfit” (Schwamghart, 2010) (Fig. 3 a y b). En total fueron 56615 interpolaciones, una por cada variable y día interpolado. A partir de los valores de heliofanía efectiva interpolados se estimaron las series de datos de radiación global empleando la ecuación de Amstrong (Penman, 1948).

2.1.3 Fenología

Las aplicaciones de plaguicidas fueron simuladas en primavera, entre 40 y 10 días antes de la fecha de siembra para cada zona, momento donde no hay cultivo. Se seleccionaron los valores para intercepción de la canopia de 0.05cm, largo de raíz de 100 cm y altura de la planta de 80 cm. Las fechas de siembra, emergencia y cosecha se usan para elegir los valores de curva número y en este caso fueron seleccionadas en base a la variación en el tiempo del cultivo de soja de primera en esas fechas dependiendo la latitud, como forma de considerar variaciones por región en el ciclo de cultivo. Estos datos fueron obtenidos de la Oficina de Riesgo Agropecuario (Oficina de Riesgo Agropecuario, 2018).

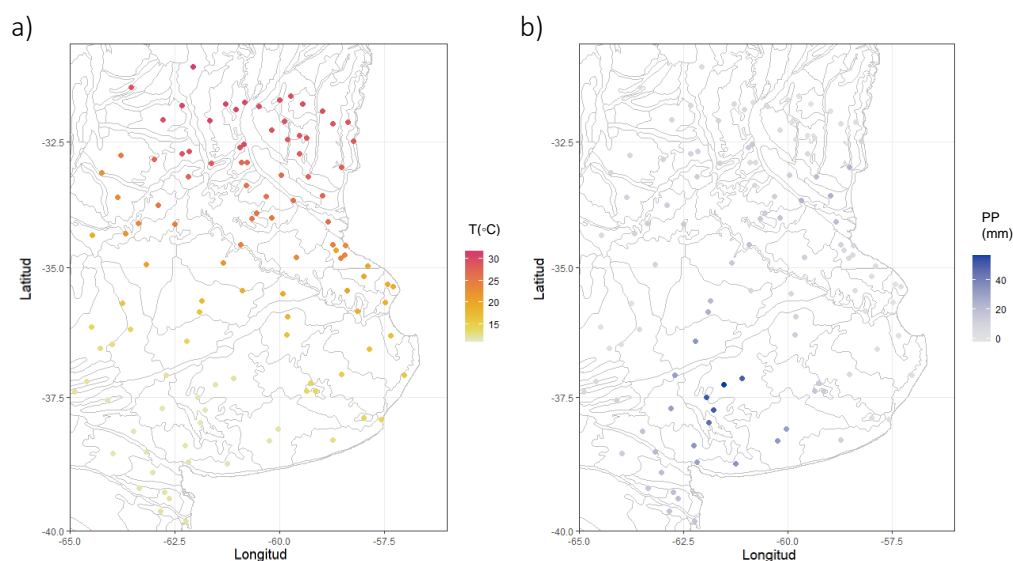


Figura 3. Ejemplo de valores obtenidos para una interpolación espacial realizada en cada uno de los centroides de las unidades cartográficas para la variable climática (a) temperatura máxima y (b) precipitaciones, ambos para el día 21 de septiembre de 1989. La escala de color representa los rangos de variación de los valores de temperatura máxima y precipitación.

2.2 Agrupamiento de unidades suelo-clima para la generación de escenarios

Con la finalidad de agrupar las unidades cartográficas en función del comportamiento de los plaguicidas en cada una de ellas, se procedió a seleccionar plaguicidas usados en cultivos extensivos cuyos valores fisicoquímicos cubriesen un amplio rango y estuviesen debidamente reportados. Se seleccionaron en total 48 ingredientes activos. Con estos plaguicidas se realizó un conjunto de simulaciones de manera repetida en todas las unidades cartográficas. Las concentraciones de plaguicidas estimadas como resultado de estas simulaciones fueron utilizadas para caracterizar el destino de los plaguicidas en agua superficial por unidad cartográfica y definir así escenarios de exposición para la región pampeana, agrupando las unidades cartográficas en las cuales el destino de los plaguicidas en el agua superficial es similar.

2.2.1 Plaguicidas: bases de datos y selección de principios activos

Los plaguicidas fueron seleccionados partir de los actualmente aprobados para su uso en cultivos de granos: soja, trigo, cebada, sorgo, maíz en la Argentina. Se partió de 165 principios activos a partir de un relevamiento de la guía CASAFE (CASAFE, 2011). La información fisicoquímica de los plaguicidas se extrajo de la base de datos “Pesticide Properties Data Base (PPDB)” (Lewis et al., 2016)(Tabla 1).

A partir del análisis de sensibilidad de PWC realizado previamente en el capítulo 2 se sabe que la hidrólisis (hidrohl), el coeficiente de distribución (kd), la vida media del plaguicida en el suelo (soihl) y la vida media en la columna de agua (wchl) son los parámetros fisicoquímicos de los

plaguicidas que más influyen la estimación de las concentraciones por PWC en la región pampeana. Aquellos plaguicidas para los cuales no se encontraron valores de dichos parámetros, fueron eliminados dejando una lista final de 48 plaguicidas. Cuando los valores de hidrólisis fueron reportados como “estables” se seleccionó para la simulación el valor de 365 días de vida media. Los valores de vapor de presión estuvieron completos para todos los plaguicidas. Toda la información relativa a los 48 plaguicidas esta presentada en la Tabla 1.

Como la finalidad de este análisis es comparar el comportamiento de los plaguicidas en las distintas unidades cartográficas, las corridas fueron simuladas suponiendo una dosis de aplicación de 1 kg/ha indistinta para todos los plaguicidas evaluados. PWC permite ingresar un porcentaje fijo que representa, del total aplicado, el aporte de plaguicida por deriva al cuerpo de agua. En este caso fue de 1% para todas las simulaciones realizadas.

2.2.2 Elección de las fechas de aplicación

Las fechas de aplicación anual para cada simulación realizadas correspondieron al día anterior al de mayor lluvia entre el período comprendido entre 40 y 10 días antes de la siembra de soja. La finalidad fue establecer un periodo de aplicación similar para todos los plaguicidas. Se consideró “día de lluvia” aquel en el cual estuviese reportado un valor acumulado de precipitación diaria mayor a 3 mm. Para ello se elaboró un código usando el lenguaje de programación R que recorrió los valores de precipitaciones de los archivos climáticos asociados a cada unidad cartográfica. En este caso se eligió aplicar plaguicida en una única fecha por año simulado. La selección de fechas de aplicación se repitió para cada año de los 30 años considerados en cada simulación de PWC.

2.3 Automatización de las simulaciones con SENSAN

Se realizaron para cada una de las 78 unidades cartográficas de la región pampeana simulaciones para los 48 plaguicidas enumerados en la Tabla 1. Para cada unidad cartográfica se generaron los archivos necesarios para utilizar PWC con los valores de suelo y clima correspondientes. A los mismos se asociaron las fechas de aplicación estimadas para cada unidad cartográfica, y el resto de los parámetros fueron leídos desde las bases de datos fisicoquímicos presentadas anteriormente (Tabla 1) y adecuados a los formatos de lectura de archivos requeridos por PWC. Las simulaciones para cada uno de los 48 plaguicidas en cada unidad cartográfica se realizaron de forma automática usando una batería de archivos que permiten correr el programa SENSAN de PEST (Model-Independent Parameter Estimator & Uncertainty Analysis) (Doherty, 1994). A través de SENSAN se pudo obtener por cada unidad cartográfica 48 resultados completos de los valores de concentración promedio a 4 días y promedio a 60 días para cada uno de los distintos plaguicidas evaluados. También se obtuvo de cada corrida el valor $\mu\text{g/L}$ de plaguicida ingresado al cuerpo de agua por erosión hídrica o escorrentía superficial por cada corrida.

Tabla 1. Características fisicoquímicas de los plaguicidas modelados. Los valores de hidrólisis reportados como estables fueron asignados el valor de 365 días. Los datos provienen de la base de datos Pesticide Properties Database (Lewis et al 2016).

Plaguicida	CAS	Peso Molecular	Presión de Vapor (torr)	Solubilidad (mg/L)	V. M. en Suelo (días)	V.M. Hidrólisis (días)	V.M. Columna de Agua (días)	V.M. en Bentos (días)	V.M. Fotólisis Acuática (días)	Coefficiente de Distribución (kd)	Otras Fuentes Consultadas
1 - 2,4-D	94-75-7	221,04	6,75E-08	24300	4,4	365	7,7	18,2	38	0,97	National Library of Medicine, 2018
2 - dicamba	1918-00-9	221,04	1,25E-05	250000	4	365	40	41	50,3	0,5	Hang et al., 2011; Ochsner et al., 2006
3 - metsulfurón-metil	74223-64-6	381,36	1,05E-13	2790	10	365	115	224,3	365	0,07	Azcarate et al., 2015
4 - cletodim	99129-21-2	359,92	1,56E-08	5450	0,55	365	7	16,7	5,45	0,14	Hotchkiss et al., 1989
5 - imazapir	81334-34-1	261,28	9,75E-08	9740	11	30	4	0	2,1	0,55	Montoya et al., 2016
6 - acetoclor	34256-82-1	269,77	1,65E-07	282	14	365	40,5	19,7	365	3,21	
7 - metolacoloro	51218-45-2	283,8	1,28E-05	530	90	365	88	365	365	0,67	
8 - flumioxazina	103361-09-7	354,33	2,40E-06	0,786	21,9	1	2	0,4	1	10	
9 - paraquat	4685-14-7	186,25	7,50E-08	620000	3000	365	10	365	365	200490	Banasiak et al., 2004
10 - cipermetrina	52315-07-8	416,3	5,09E-08	0,009	22,1	365	3	17	7,8	5435	
11- lambda-cihalotrína	91465-08-6	449,85	1,50E-09	0,005	175	365	0,24	15,1	40	3709	
12 - clorpirifos	2921-88-2	350,58	1,07E-05	1,05	386	53,5	5	36,5	29,6	126,6	
13 - clorantraniliprol	500008-45-7	483,15	4,73E-14	0,88	597	365	23,5	170	0,31	3,18	
14 - tiamefotaxam	153719-23-4	291,71	4,95E-11	4100	50	365	30,6	40	2,7	1,71	
15 - azoxiestrobina	131860-33-8	403,4	8,25E-13	6,7	78	365	6,1	205	8,7	8,93	
16 - picoxistrobina	117428-22-5	367,32	4,13E-08	3,1	24,4	24	7,5	56	21	14,7	
17 - piraclostrobina	175013-18-0	387,8	1,95E-10	1,9	32	365	2	28	1,7	160	
18 - trifloxiestrobina	141517-21-7	408,37	2,55E-08	0,61	0,34	40	1,1	2,4	2,7	10,28	Banerjee et al., 2006
19 - tebuconazol	107534-96-3	307,82	9,75E-09	36	63	365	42,6	365	365	12,04	USEPA, 2000
20 - carbendazina	10605-21-7	191,21	6,75E-07	8	40	350	7,9	33,7	365	67,55	Berglöf et al., 2002
21 - metribuzina	21087-64-9	214,29	9,08E-07	1165	11,5	365	41	50	0,2	2,3	Daniel et al., 2002; Hotchkiss et al., 1989
22 - glifosato	1071-83-6	169,1	9,83E-08	10500	91	365	9,9	74,5	49	209,4	Farenhorst et al., 2008; Rampoldi et al., 2014
23 - clopiralid	1702-17-6	192	1,02E-14	7850	23,2	365	148	0	271	0,071	

24 - bentazona	25057-89-0	240,3	1,28E-06	7112	20	365	80	716	4	0,72
25 - linuron	330-55-2	249,09	3,83E-07	63,8	57,6	1460	13	24,1	365	15,7
26 - propizamida	23950-58-5	256,13	4,35E-07	9	50,5	365	21	94	41	5,5
27 - fenoxaprop-P-etil	71283-80-2	361,78	4,88E-08	0,43	0,36	22,2	0,1	0,1	105	278,5
28 - beta-ciflutrina	1820573-27-0	434,29	4,20E-10	0,0012	13	215	1	3	1	1360
29 - bifentrina	82657-04-3	422,88	1,34E-07	0,001	26	365	8	161	12	3567
30 - isoxaflutol	141112-29-0	359,32	2,42E-10	6,2	0,9	0,8	0,36	0,36	1,7	2,8
31 - pyroxsulam	422556-08-9	434,35	7,50E-10	3200	3,3	365	206	0	3,2	0,604
32 - pendimetalina	40487-42-1	281,31	2,51E-05	0,33	182,3	365	4	16	21	228
33 - alfa-cipermetrina	67375-30-8	416,3	2,85E-09	0,004	23	70	1,3	21	6,3	3308
34 - gamma-cihaltrina	76703-62-3	449,85	2,59E-09	0,0021	26,8	136	6,4	34,5	0	622
35 - esfenvalerato	66230-04-4	419,91	8,78E-15	0,001	66,6	428	30	56	2	4075
36 - teflutrin	79538-32-2	418,73	6,30E-05	0,016	37	365	7	72	11,2	1088
37 - mesotriona	104206-82-8	339,32	4,28E-08	1500	19,6	365	5,3	5,2	89	1,62
38 - diuron	330-54-1	233,09	8,63E-09	35,6	146,6	365	8,8	48	43	12,8
39 - fluazifop-P-butil	79241-46-6	383,36	9,00E-07	0,93	1	78	0,1	0,1	6	41,4
40 - carboxina	5234-68-4	235,3	1,50E-07	134	0,5	365	13,6	17,3	0,1	1,3
41 - halosulfuron-metil	100784-20-1	434,81	2,63E-07	10,2	26,7	14,4	8,1	10,4	365	1,67
42 - tiabendazol	148-79-8	201,25	3,98E-09	30	500	203	1,6	4	1,2	56
43 - penthiopyrad	183675-82-3	359,4	4,82E-09	1,375	121,5	365	9,9	269	0	13,2
44 - teflubenzuron	83121-18-0	381,11	6,87E-09	0,01	92	365	7,3	16,4	10	534
45 - novaluron	116714-46-6	492,7	1,20E-07	0,003	72	365	0,95	17,5	365	165
46 - propiconazol	60207-90-1	342,22	4,20E-07	150	71,8	53,5	6	561	365	33,7
47 - mancozeb	22345-6-2	271,3	9,75E-08	6,2	0,05	1,3	0,2	76	365	9,7
48 - atrazina	1912-24-9	215,68	2,93E-07	35	75	86	365	80	2,6	7,1

2.4 Análisis de conglomerados o cluster

Para comparar y agrupar unidades cartográficas en las cuales el destino de los plaguicidas en el agua superficial es similar en base a las concentraciones de plaguicida estimadas, se utilizó un análisis de conglomerado o también llamado de cluster empleando los resultados de PWC correspondientes a los valores de concentración de plaguicida estimados a 4d y 60d promedio para los 48 principios activos simulados. El análisis así como las visualizaciones fueron realizados mediante el software R empleando los paquetes “stats”, de R base (R Core Team, 2018), y “dendextend” version 1.8.0. (Galili, 2015) Para la construcción de la matriz de distancia se empleó la distancia euclidiana y el método de ligamiento se seleccionó calculando la correlación entre la matriz de distancias entre muestras y la matriz de distancia cofenética obtenida con distintos algoritmos de ligamentos. Se eligió el método de ligamiento “average” o promedio, ya que presentó una mayor correlación cofenética.

Resultados

3.1 Comportamiento de los plaguicidas en el ambiente

La vía principal de entrada del plaguicida al cuerpo de agua fue influenciada por el k_d del plaguicida, un parámetro para el cual PWC presentó sensibilidad en el Capítulo 2. Aquellos plaguicidas con mayores k_d , fueron principalmente arrastrados vía erosión hídrica por sobre escorrentía superficial (Fig. 4 a). Siendo el porcentaje de deriva un valor fijo y constante (1% de lo aplicado) en todas las simulaciones, y la dosis de aplicación fijada en 1 kg/ha para todos los plaguicidas, los casos donde el porcentaje de deriva es mayor implican que la cantidad de masa de plaguicida que llegó al cuerpo de agua fue considerablemente menor. Los plaguicidas paraquat, cipermetrina y esfenvelarato son tres plaguicidas que ingresaron principalmente por erosión hídrica se simularon empleando k_d de 200490, 5435 y 4075 respectivamente, mientras que los herbicidas metsulfurón-metil, clopiralida y cletodim con valores de k_d seleccionados de 0,07; 0,071 y 0,14, casi exclusivamente presentaron de vía de ingreso al cuerpo de agua la escorrentía superficial (Fig. 4a). Por otra parte, se observó un patrón diferente en cuanto a la degradación en suelo. Recordemos que vida media del plaguicida en el suelo fue detectado como otro de los parámetros sensibles de PWC en el Capítulo 2. Los plaguicidas que presentaron un mayor porcentaje que ingreso por deriva, que se mantuvo como un valor fijo e igual para todo los plaguicidas, coincidieron en ser los con menores valores de vida media en suelo (Fig. 4b). Esto ilustra el hecho de que, si un plaguicida tarda más en degradarse, un mayor porcentaje de la cantidad de plaguicida aplicado alcanza el cuerpo de agua. Algunos de los plaguicidas que más rápidamente se degradaron fueron mancozeb (0,05 días), trifloxiestrobina (0,34 días), carboxina (0,5 días), cletodim (0,055 días), isoxaflutol (0,9 días) y fluaxafop-P-etil (0,36 días) (Fig. 4b).

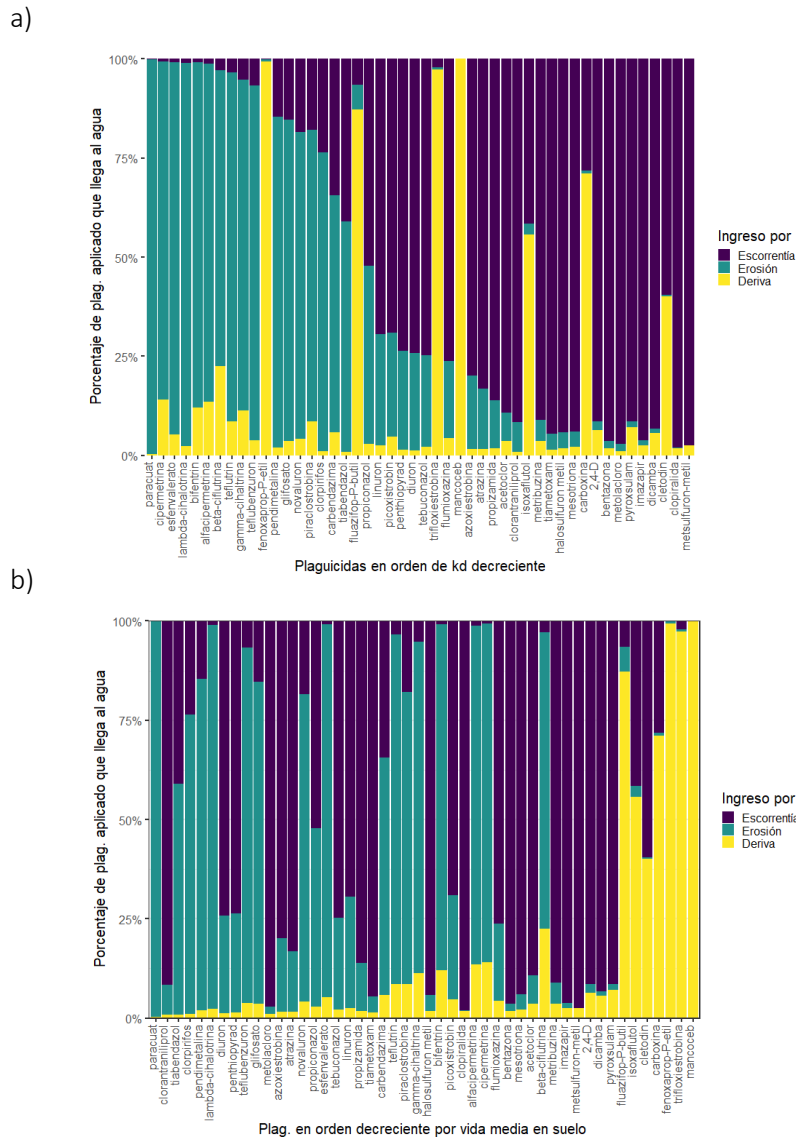


Figura 4. Porcentaje promedio de plaguicida que llega al cuerpo de agua por escorrentía superficial, erosión hídrica, y deriva. Los plaguicidas están ordenados a) por kd decreciente y b) por de vida media en el suelo decreciente, de izquierda a derecha, para resaltar tendencias y asociaciones.

3.2 Agrupamiento de unidades cartográficas y generación de escenarios para PWC

Para comparar y agrupar unidades cartográficas en las cuales el destino de los plaguicidas en el agua superficial es similar en base a las concentraciones de plaguicida estimadas, se utilizó un análisis de conglomerado empleando los resultados de PWC correspondientes a los valores de concentración de plaguicida estimados a 4d y 60d promedio para los 48 principios activos simulados. Se obtuvo como resultado del análisis de conglomerado el dendrograma ilustrado en la Fig. 5.

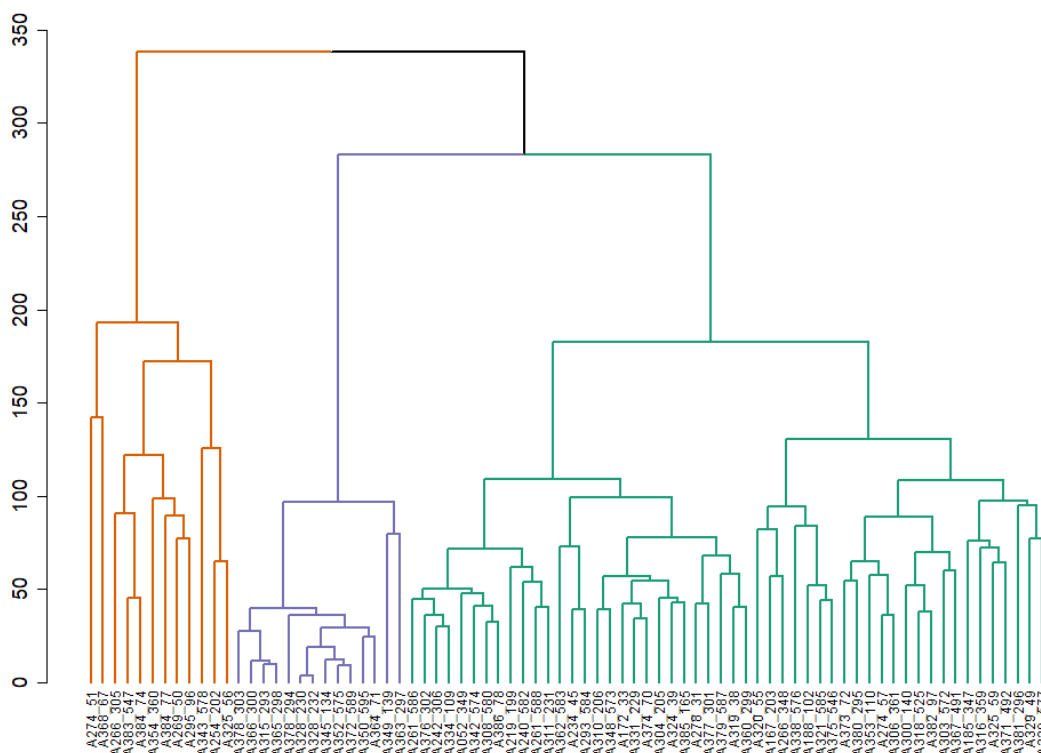


Figura 5. Dendrograma ilustrando el nivel de similitud de las concentraciones de plaguicidas en aguas superficiales estimadas en cada unidad cartográfica luego de simular la aplicación de 48 plaguicidas. El nombre de las unidades cartográficas aparece al final de cada rama. Las unidades cartográficas con el mismo color son las que fueron agrupadas en un mismo Escenario. En naranja aparecen las unidades cartográficas pertenecientes al Escenario 2 en azul las unidades cartográficas que pertenecen al Escenario 3, y en verde las unidades cartográficas del Escenario 1.

Se utilizó el segundo nivel del dendrograma, el cual cuenta de 3 divisiones, como punto de separación de los escenarios pampeanos. Es así que las unidades cartográficas que aparecen con el mismo color en la Figura 6 fueron agrupadas y consideradas parte de un mismo escenario. Se optó por este agrupamiento porque genera un claro patrón de concentraciones promedio de plaguicidas tanto para 4d como para 60 d: el Escenario 3 presenta concentraciones de plaguicidas mucho menores para todas las moléculas evaluadas, el Escenario 1 concentraciones intermedias y el Escenario 2 concentraciones superiores. El Escenario 2 y las unidades cartográficas que lo componen representan entonces el “peor caso” en términos de contaminación del agua superficial para la región pampeana, ya que ahí se encontrarían las mayores concentraciones en agua superficiales de la región según el análisis aquí realizado. Considerando que las dosis de las aplicaciones de plaguicida de la simulación fueron iguales para todas las unidades cartográficas y entre plaguicidas, las diferencias observadas en las concentraciones reportadas en la Fig. 7 se corresponden a contrastes en la llegada de los plaguicidas a los cuerpos de agua por sus características fisicoquímicas. Además, si se comparan las Figs. 4 y 7, se reconoce que los plaguicidas que llegaron en mayores concentraciones al cuerpo de agua son en general los que ingresaron por escorrentía superficial: metalocloro, clopiralida, metsulfurón-metil y bentazona.

Cada uno de los tres escenarios está compuesto por determinadas unidades cartográficas: el Escenario 1 contiene 52 unidades, el Escenario 2 incluye 12 unidades, y el Escenario 3 está constituido de 14 unidades. La Fig. 6 ilustra la ubicación geográfica de las unidades cartográficas incluidas en cada escenario. Se observa que una gran mayoría del territorio pampeano pertenece al Escenario 1 y que varias de las unidades que pertenecen al Escenario 2, el que fue asociado a mayores concentraciones de plaguicidas, están ubicadas al noroeste de la provincia de Buenos Aires y el sur de Santa Fe, donde la actividad agrícola es de la más intensa en la región pampeana. A su vez, unidades del sudeste de la provincia de Buenos Aires formaron parte de este escenario.

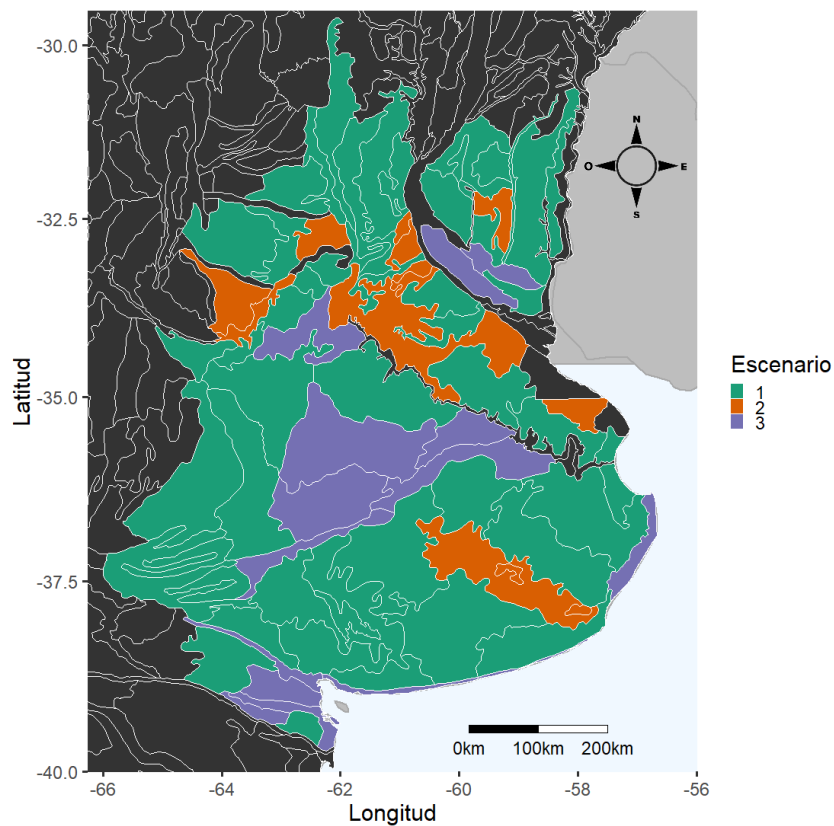


Figura 6. Escenarios homogéneos PWC en la región pampeana. Se colorearon las unidades cartográficas de acuerdo a la división en tres escenarios definida en base al Análisis de conglomerado.

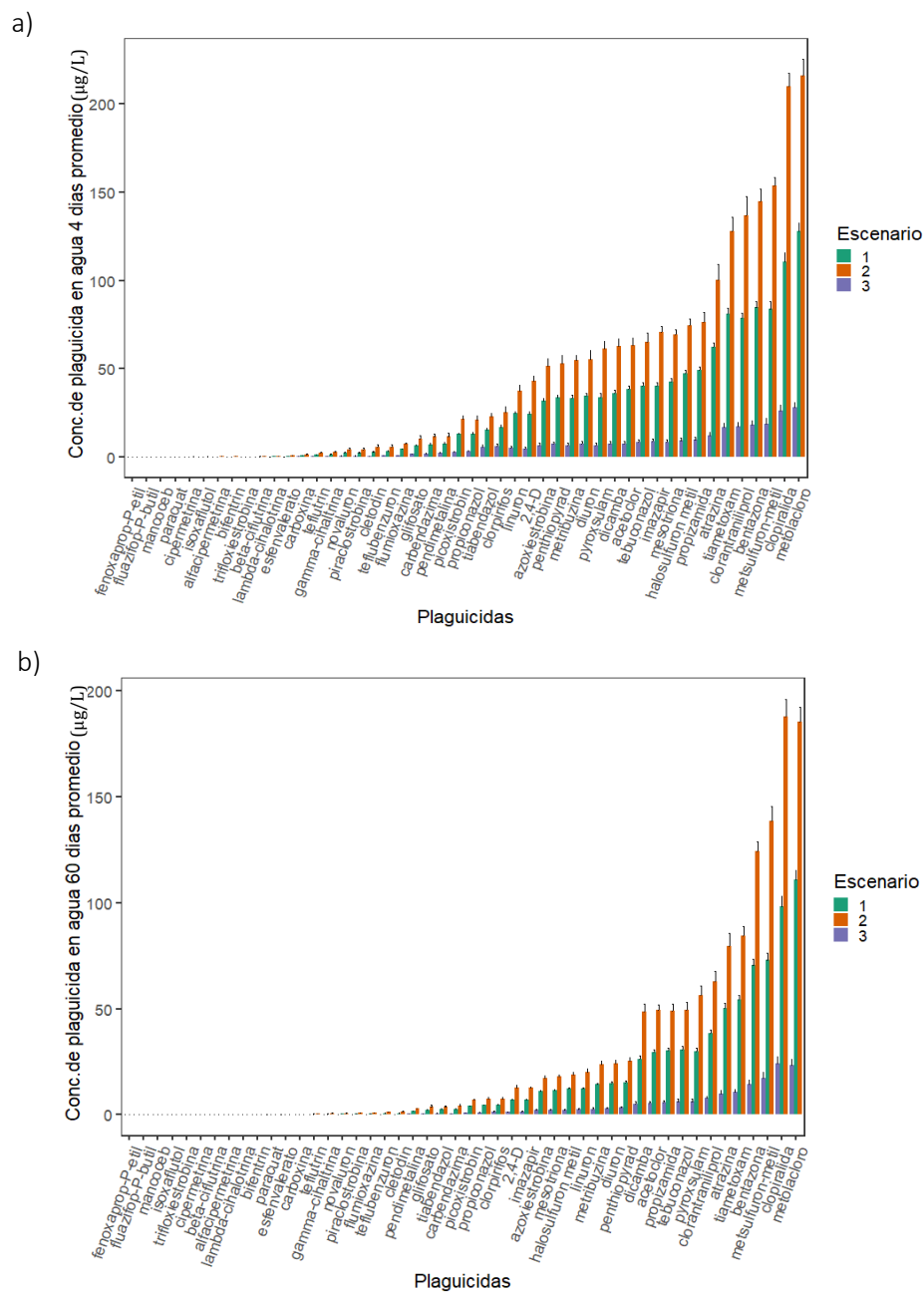


Figura 7. Concentración promedio para cada uno de los plaguicidas simulados en todas las unidades suelo-clima de la región pampeana para los valores de (a) 4 d y (b) 60 d. Para todos los plaguicidas se simuló una aplicación de 1kg/ha. Las barras representan +/- el error estándar de la media.

Discusión

Las unidades cartográficas que representan la región pampeana argentina fueron agrupadas en tres Escenarios de acuerdo al comportamiento de los plaguicidas en el ambiente y las concentraciones estimadas en cuerpo de agua superficiales. El Escenario 3 presenta concentraciones de plaguicidas mucho menores para todas las moléculas evaluadas, el Escenario 1 concentraciones intermedias, mientras que el Escenario 2 presenta

concentraciones superiores. Las unidades cartográficas que componen el Escenario 2 representan entonces el “peor caso” de la región pampeana en términos de contaminación de los recursos hídricos superficiales por plaguicidas. Esta información es de suma importancia ya que la mayoría de las unidades cartográficas que pertenecen al Escenario 2 se encuentran en la denominada “zona núcleo” de producción agrícola que se encuentra en el norte de la provincia de Buenos Aires y el sur de Santa Fe. Nos encontraríamos, entonces, en una situación donde la agricultura la más intensiva del país se está realizando en las zonas más sensibles a la contaminación del agua superficial de toda la región pampeana.

Dentro de las unidades cartográficas que pertenecen al Escenario 2, la mayoría presenta suelos del grupo hidrológico D (Fig. 2a), lo cual determina mayores valores asociados de curva número y por ende una mayor proporción de cantidad del agua de la lluvia que terminará aportando al flujo de escurrimiento superficial. Algunas unidades cartográficas del Escenario 2, como la única unidad cartográfica de Entre Ríos, presentan las mayores pendientes de la región, otro elemento que favorece el escurrimiento superficial. Debido a que la intensidad de lluvia decrece hacia el sudeste, la menor injerencia de las lluvias sobre las unidades cartográficas más al sur podría influir en que dicha área carezca de unidades cartográficas clasificadas como Escenario 2, si bien varias unidades del sur de provincia de Buenos Aires también son del grupo hidrológico D (Fig. 2a).

Por su parte, el Escenario 3 está conformado principalmente por dos unidades cartográficas del sur de la provincia de Entre Ríos, cinco unidades cartográficas que son parte de la cuenca del Río Salado, dos unidades cartográficas costeras y cuatro del sur de la provincia de Buenos Aires. Estas unidades cartográficas presentan, en su mayoría, suelos con más de 50% de arena en su composición textural (Fig. 2b), siendo de grupo hidrológico A o B, lo que implican alta infiltración y transporte del agua superficial hacia la napa. Es importante resaltar que las menores concentraciones de plaguicida detectadas en el Escenario 3 no implican una mayor degradación del plaguicida, ya que los parámetros de degradación para cada plaguicida se mantuvieron constantes entre escenarios, siendo las diferencias observadas solo posibles de relacionar con propiedades de los suelos, clima o fechas en relación al cultivo. Las menores concentraciones de plaguicidas simuladas en el Escenario 3 estarían, entonces, indicando que en estas unidades cartográficas el plaguicida no se desplaza tanto transportado por la erosión hídrica o escorrentía superficial porque las características del suelo favorecen la infiltración, aumentando la probabilidad de llegada del plaguicida al agua subterránea. Esta posibilidad debería ser evaluada de manera más detallada ya que, aunque el tema de la contaminación del agua subterránea no haya sido tratado en el presente trabajo, este representa otra forma de contaminación ambiental.

El k_d es un parámetro que define cuan adsorbido a las partículas del suelo se encuentra el plaguicida, y es clave en la determinación de la vía de ingreso al agua, ya sea por escorrentía superficial o en relación a la erosión hídrica. Las concentraciones de CAP reportadas fueron mayores cuando los plaguicidas ingresaron al cuerpo de agua mediante escorrentía superficial, pudiendo estar relacionado con el hecho que se han analizado los

valores de CAP promedio a 4d en el cuerpo de agua y no, por ejemplo, en el bentos donde serían tal vez mayores las concentraciones de plaguicidas cuyas características fisicoquímicas favorecerían el ingreso al cuerpo de agua por erosión. Por otro lado, la vida media del plaguicida en el suelo (K_d) fue otro parámetro influyente si se considera la proporción de plaguicida de lo aplicado que llegó al agua superficial. Es lógico pensar que si el plaguicida se degrada más rápidamente, menor será la cantidad disponible que alcanzará finalmente los cuerpos de agua. Ambos resultados son esperados debido a la alta sensibilidad de estos parámetros reportada en el análisis de sensibilidad para PWC realizado en el Capítulo 2. Considerando que K_d es un parámetro que informa en relación a un suelo, es importante al momento de determinar el destino del plaguicida en el ambiente (Vryzas, 2018) y para el modelado con PWC, contar con estudios donde se reporten valores de K_d considerando la variedad de plaguicidas que se aplican y la diversidad de los suelos pampeanos (Azcarate et al., 2015; De Gerónimo et al., 2018; Rampoldi et al., 2014). Esto permitiría realizar simulaciones para esta región reduciendo la incertidumbre en los resultados.

Los tres escenarios aquí descriptos clasifican por primera vez la región pampeana acorde al destino de los plaguicidas en los cuerpos de agua superficiales. Los resultados obtenidos son de suma importancia ya que indican que sectores son los más sensibles a la contaminación del agua superficial por escurrimiento superficial o erosión (Escenario 2), o a la contaminación del agua subterránea por infiltración (Escenario 3). Además, los resultados obtenidos indican que el Escenario 2 representa el escenario de predilección a utilizar al momento de realizar una evaluación de riesgo ecotoxicológico en la región pampeana, ya que ilustra el peor de los casos en términos de contaminación del agua superficial. Los escenarios de exposición aquí descriptos representan, un aporte significativo hacia un mayor uso de la evaluación de riesgo ecotoxicológico en la región pampeana como herramienta para clasificar y obtener mayor información sobre el riesgo ambiental asociado a las distintas formas de uso de los plaguicidas.

Bibliografía

- Adriaanse, P.I., Horst, M.M.S. ter, Teklu, B.M., Deneer, J.W., Woldeamanuel, A., Boesten, J.J.T.I., 2015. Development of scenarios for drinking water produced from groundwater and surface water for use in the pesticide registration procedure of Ethiopia. *Alterra-rapport - Wageningen Univ. Res. Cent.* 310–pp.
- Amiard, J.-C., Amiard-Triquet, C., 2015. Conventional Risk Assessment of Environmental Contaminants, en: *Aquatic Ecotoxicology*. Elsevier, pp. 25–49. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800949-9.00002-4>
- Aparicio, V., De Gerónimo, E., Guijarro, K. H., Perez, D., Portocarrero, R., & Vidal, C., 2015. Los plaguicidas agregados al suelo y su destino en el ambiente. INTA Ediciones, Argentina, 1-74.
- Azcarate, M.P., Montoya, J.C., Koskinen, W.C., 2015. Sorption, desorption and leaching potential of sulfonylurea herbicides in Argentinean soils. *J. Environ. Sci. Heal. - Part B Pestic. Food Contam. Agric. Wastes* 50, 229–237. <https://doi.org/10.1080/03601234.2015.999583>
- Bach, M., Diesner, M., Grossmann, D., Guerniche, D., Hommen, U., Klein, M., Kubiak, R., Müller, A., Preuss, T.G., Priegnitz, J., Reichenberger, S., Thomas, K., Trapp, M., 2017. Pesticide exposure assessment for surface waters in the EU. Part 2: Determination of statistically based run-off and drainage scenarios for Germany. *Pest Manag. Sci.* 73, 852–861. <https://doi.org/10.1002/ps.4519>

- Banasiak, U., Dutra Caldas, E., Funk, S., J. Hamilton, D., Lunn, D., MacLachlan, D., C. Ossendorp, B., Yamada, Y., R. Boobis, A., 2004. Pesticide residues in food - 2004. World Health Organization (WHO) & Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), Roma, Italia.
- Banerjee, K., Ligon, A.P., Spitteller, M., 2006. Environmental fate of trifloxystrobin in soils of different geographical origins and photolytic degradation in water. *J. Agric. Food Chem.* 54, 9479–9487. <https://doi.org/10.1021/jf0620214>
- Barros, V.R., Boninsegna, J.A., Camilloni, I.A., Chidiak, M., Magrín, G.O., Rusticucci, M., 2014. Climate change in Argentina: trends, projections, impacts and adaptation. *Wiley Interdiscip. Rev. Clim. Chang.* 6, 151–169. <https://doi.org/10.1002/wcc.316>
- Berglöf, T., Van Dung, T., Kylin, H., Nilsson, I., 2002. Carbendazim sorption-desorption in Vietnamese soils. *Chemosphere* 48, 267–273. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00096-6](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00096-6)
- Bivand, R., Keitt, T., Rowlingson, B., 2018. rgdal: Bindings for the “Geospatial” Data Abstraction Library. R package version 1.3-2.
- Blenkinsop, S., Fowler, H.J., Dubus, I.G., Nolan, B.T., Hollis, J.M., 2008. Developing climatic scenarios for pesticide fate modelling in Europe. *Environ. Pollut.* 154, 219–231. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.10.021>
- Boesten, J., Businelli, M., Delmas, A., Gottesbüren, B., Hanze, K., Jarvis, T., Jones, R., Klein, M., van der Linden, T., Rekolainen, S., Ressler, H., Roquero, C., Maier, W.-M., Styczen, M., Thorsen, M., Travis, K., Vanclooster, M., 2000. FOCUS groundwater scenarios in the EU review of active substances 122.
- Brown, C., Balderacchi, M., Beinum, W. V., Capri, E., & Trevisan, M., 2012. Definition of vegetative filter strip scenarios for Europe. Final Rep Univ York Heslington York UK.
- CASAFE, 2011. Guía de productos fitosanitarios para la República Argentina. Cámara de Sanidad Agropecuaria y Fertilizantes.
- Centofanti, T., Hollis, J.M., Blenkinsop, S., Fowler, H.J., Truckell, I., Dubus, I.G., Reichenberger, S., 2008. Development of agro-environmental scenarios to support pesticide risk assessment in Europe. *Sci. Total Environ.* 407, 574–588. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.08.017>
- Daniel, P.E., Bedmar, F., Costa, J.L., Aparicio, V.C., 2002. Atrazine and metribuzin sorption in soils of the Argentinean humid pampas. *Environ. Toxicol. Chem.* 21, 2567–2572. <https://doi.org/10.1002/etc.5620211207>
- De Gerónimo, E., Aparicio, V.C., Costa, J.L., 2018. Glyphosate sorption to soils of Argentina. Estimation of affinity coefficient by pedotransfer function. *Geoderma* 322, 140–148. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.02.037>
- Doherty, J., 1994. PEST: a unique computer program for model-independent parameter optimisation. *Water Down Under 94 Groundwater/Surface Hydrol. Common Interes. Pap. Prepr. Pap.* 551.
- EFSA, 2013. Guidance on tiered risk assessment for plant protection products for aquatic organisms in edge-of-field surface waters 1. Parma, Italia. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2013.3290>. Available
- Espíndola, A., Godagnone, R., Havrylenko, S., de la Fuente, J.C., Mercuri, P., 2014. Generación de bases de datos de suelos para modelos hidrológicos a escalas regionales. XXIV Congr. Argentino la Cienc. del Suelo. 10.
- European Commission, 2003. Technical Guidance Document on Risk Assessment, EUR 20418 EN/2. <https://doi.org/10.1002/mp.12308>
- Eyherabide, M., Saínz Rozas, H., Barbieri, P., Echeverría, H., 2014. Comparación de métodos para determinar carbono orgánico en suelo. *Cienc. del Suelo* 32, 13–19. https://doi.org/10.1007/978-3-319-45348-4_15
- Farenhorst, A., Papiernik, S.K., Saiyed, I., Messing, P., Stephens, K.D., Schumacher, J.A., Lobb, D.A., Li, S., Lindstrom, M.J., Schumacher, T.E., 2008. Herbicide sorption coefficients in relation to soil properties and

- terrain attributes on a cultivated prairie. *J. Environ. Qual.* 37, 1201. <https://doi.org/10.2134/jeq2007.0109>
- FOCUS, 2001. FOCUS surface water scenarios in the EU evaluation process under 91/414/EEC. Report of the FOCUS Working Group on Surface Water Scenarios. EC Document Reference SANCO/4802/2001-rev. 2, 245 pp., as updated by Generic guidance for FOCUS surface water scenarios, v. 1.1, Marzo 2012.
- FOCUS, 1996. Surface water models and EU registration of plant protection products. Final report of the work of the Regulatory Modelling Workingh Group on Surface Water Models of FOCUS (Forum for the Co-ordination of pesticide fate models and their Use).
- Gaitán, J., Navarro, M., Vuegen, L.T., Pizarro, M.J., 2017. Estimación de la pérdida de suelo por erosión hídrica en la República Argentina. Ediciones INTA, Buenos Aires
- Galili, T., 2015. dendextend: an R package for visualizing, adjusting and comparing trees of hierarchical clustering. *Bioinformatics* 31, 3718–3720. <https://doi.org/10.1093/bioinformatics/btv428>
- Godagnone, R.E., de la Fuente, J.C., 2014. Los recursos naturales de Argentina en un SIG., en: Congreso Argentino de La Ciencia Del Suelo. 24. Reunión Nacional Materia Orgánica y Sustancias Húmicas. Bahía Blanca, Buenos Aires. Argentina.
- Gvozdenovich, J., Barbagelata, P., & López, G., 2015. Erosión Hídrica–USLE/RUSLE Argentina–INTA EEA Paraná. Software, Versión, 2.
- Hang, S., Rampoldi, E.A., Negro, G.J., 2011. Herbicide Behavior in Non Tillage Systems, en: Piotrowski, K. (Ed.), *Herbicides: Properties, Crop Protection and Environmental Hazards*. N.Y., USA, pp. 121–159.
- Holvoet, K.M. a, Seuntjens, P., Vanrolleghem, P. a., 2007. Monitoring and modeling pesticide fate in surface waters at the catchment scale. *Ecol. Modell.* 209, 53–64. <https://doi.org/10.1016/j.ecolmodel.2007.07.030>
- Hotchkiss, B., Gillett, J., Kamrin, M., Witt, J., Craigmill, A., 1989. EXTOUNET, Extension Toxicology Network. A Pesticide Information Project of Cooperative Extension Offices of Cornell University, The University of California, Michigan State University and Oregon State University, Cornell University, Ithaca, NY.
- Lefrancq, M., Jadas-Hécart, A., La Jeunesse, I., Landry, D., Payraudeau, S., 2017. High frequency monitoring of pesticides in runoff water to improve understanding of their transport and environmental impacts. *Sci. Total Environ.* 587–588, 75–86. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.02.022>
- Lewis, K.A., Tzilivakis, J., Warner, D.J., Green, A., 2016. An international database for pesticide risk assessments and management. *Hum. Ecol. Risk Assess.* 22, 1050–1064. <https://doi.org/10.1080/10807039.2015.1133242>
- Mateo-Sagasta, J., Zadeh, S. M., Turrall, H., & Burke, J., 2017. Water pollution from agriculture: a global review. Food and Agriculture Organization of the United Nations and the International Water Management Institute, Rome.
- Montoya, J., 2016. Los plaguicidas agregados al suelo y su destino ambiental, en: XXIV Congreso AAPRESID. pp. 1–7.
- Moscatelli, G.N., 1991. Los suelos de la region pampeana, en: Barsky, O., Bearzotti, S. (Eds.), *El Desarrollo Agropecuario Pampeano*. INDEC - INTA - IICA, pp. 11–76.
- National Library of Medicine, 2018. Hazardous Substances Data Bank (HSDB) - TOXNET . Bethesda Natl. Libr. Med. URL toxnet.nlm.nih.gov
- NRCS, 1986. Urban Hydrology for Small Watersheds TR-55. USDA Nat. Resour. Conserv. Serv. Conserv. Engeneering Div. Tech. Release 55 164. <https://doi.org/Technical Release 55>
- Ochsner, T.E., Stephens, B.M., Koskinen, W.C., Kookana, R.S., 2006. Sorption of a Hydrophilic Pesticide: Effects of Soil Water Content. *Soil Sci Soc Am J* 70, 1991–1997. <https://doi.org/10.2136/sssaj2006.0091>
- Oficina de Riesgo Agropecuario, 2018. Riesgo Climático. Fenología de los cultivos monitoreados. . URL http://www.ora.gob.ar/riesgo_fenologia.php (accessed 8.20.11).

- Okada, E., Pérez, D., De Gerónimo, E., Aparicio, V., Massone, H., Costa, J.L., 2018. Non-point source pollution of glyphosate and AMPA in a rural basin from the southeast Pampas, Argentina. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25, 15120–15132. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1734-7>
- Pebesma, E., 2018. sf: Simple Features for R. R package version 0.6-3.
- Penman, H.L., 1948. Natural Evaporation from Open Water, Bare Soil and Grass. *Proc. R. Soc. Lond. A. Math. Phys. Sci.* 193, 120–145. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- R Core Team, 2018. R: A language and environment for statistical computing. Vienna, Austria; 2014. URL <http://www.R-project.org>. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-74686-7>
- Rampoldi, E.A., Hang, S.B., Barriuso, E., 2014. Retención y degradación de glifosato en mezclas de rastrojo de maíz y soja con suelo. *Cienc. del Suelo* 32, 271–282.
- Ritter, W., 2001. Chapter 5: Pesticides and Water Quality Impacts, en: Ritter, W.F., Shirmohammadi, A. (Eds.), *Agricultural Nonpoint Source Pollution: Watershed Management and Hydrology*. CRC Press, Washington, D.C.
- Rubi Bianchi, A., Cravero, S.A.C., 2012. Atlas Climático Digital de la República Argentina. Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria. URL <http://visor.geointa.inta.gob.ar/>
- Sasal, M.C., Castiglioni, M.G., Wilson, M.G., 2010. Effect of crop sequences on soil properties and runoff on natural-rainfall erosion plots under no tillage. *Soil Tillage Res.* 108, 24–29. <https://doi.org/10.1016/j.still.2010.03.010>
- Saxton, K.E., Rawls, W.J., 2006. Soil Water Characteristic Estimates by Texture and Organic Matter for Hydrologic Solutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* <https://doi.org/10.2136/sssaj2005.0117>
- Schwanghart, W., 2010. Ordinary Kriging. URL www.Mathworks.com
- Solomon, K., Giesy, J., Jones, P., 2000. Probabilistic risk assessment of agrochemicals in the environment. *Crop Prot.* 19, 649–655. [https://doi.org/10.1016/S0261-2194\(00\)00086-7](https://doi.org/10.1016/S0261-2194(00)00086-7)
- Stehle, S., Knäbel, A., Schulz, R., 2013. Probabilistic risk assessment of insecticide concentrations in agricultural surface waters: A critical appraisal. *Environ. Monit. Assess.* 185, 6295–6310. <https://doi.org/10.1007/s10661-012-3026-x>
- Suter II, G.W., 2006. *Ecological Risk Assessment*, 2nd ed. CRC press, Boca Raton, Florida.
- Ter Horst, M.M.S., Wipfler, E.L., Adriaanse, P.I., Boesten, J.J.T.I., Fait, G., Wenjuan, L., Chuanjiang, T., 2014. Chinese scenarios for groundwater leaching and aquatic exposure. Wageningen.
- Ulrich, U., Hörmann, G., Unger, M., Pfannerstill, M., Steinmann, F., Fohrer, N., 2018. Lentic small water bodies: Variability of pesticide transport and transformation patterns. *Sci. Total Environ.* 618, 26–38. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.032>
- USEPA, 2014. Evaluation and Use of Water Monitoring Data in Pesticide Aquatic Exposure Assessments. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C.
- USEPA, 2000. Ecological Risk Assessment for Section 3 Registration of Tebuconazole on Wheat, Cucurbits, Bananas, Turnips, Tree nuts, Hops, and Sunflowers. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C.
- USEPA, 1998. Guidelines for Ecological Risk Assessment. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C.
- Volante, J., Mosciaro, J., Morales Poclava, M., Vale, L., Castrillo, S., Sawchik, J., Tiscornia, G., Fuente, M., Maldonado, I., Vega, A., Trujillo, R., Cortez, L., Paruelo, J., 2015. Expansión agrícola en Argentina, Bolivia, Paraguay, Uruguay y Chile entre 2000-2010. Caracterización espacial mediante series temporales de índices de vegetación. *RIA* 41, 179–190.

- Vryzas, Z., 2018. Pesticide fate in soil-sediment-water environment in relation to contamination preventing actions. *Curr. Opin. Environ. Sci. Heal.* <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2018.03.001>
- Wickham, H., 2016. *ggplot2: Elegant Graphics for Data Analysis*. Springer-Verlag New York.
- Wolfe, M., 2001. Chapter1: Hydrology, en: Ritter, W.F., Shirmohammadi, A. (Eds.), *Agricultural Nonpoint Source Pollution : Watershed Management and Hydrology*. CRC Press, Washington, D.C.
- Young, D., 2015. *Pesticide in Water Calculator user manual (version 1.52)*.
- Young, D.F., Fry, M.M., 2014. *PRZM5 A Model for Predicting Pesticide in Runoff, Erosion, and Leachate: User Manual USEPA/OPP 734F14002*.
- Zhang, X., Luo, Y., Goh, K.S., 2018. Modeling spray drift and runoff-related inputs of pesticides to receiving water. *Environ. Pollut.* 234, 48–58. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.11.032>

Capítulo 4

Caracterización del riesgo para la biota acuática de las aplicaciones de plaguicidas usadas en los cultivos de soja de la región pampeana

Introducción

A pesar de su entorno rural, la agricultura es una actividad muy poco natural que perturba sustancialmente el ambiente (Hester & Harrison, 2012). La adopción generalizada del paquete tecnológico basado en cultivos GM y siembra directa ha causado un incremento de 15 a 20 veces en la cantidad de plaguicidas utilizados a nivel mundial (Oerke, 2006). El uso de plaguicidas no creció solamente en términos de volumen aplicado, sino también en términos de la diversidad de productos e ingredientes activos disponibles. Un número importante de formulaciones nuevas han integrado el mercado en las últimas décadas y existen muchas familias de plaguicidas, las cuales son categorizadas en base a su composición química y el tipo de plaga que controlan. En la actualidad, se relevan 22 familias de insecticidas, 36 de herbicidas y 12 de fungicidas; cada familia conteniendo varios plaguicidas individuales (Kegley et al., 2018). Debido a la cantidad y variedad de plaguicidas que se aplican en cultivos extensivos, resulta importante investigar las concentraciones que podrían producir efectos en los organismos acuáticos que habitan los cuerpos de agua superficiales. ¿Qué plaguicidas plantean actualmente el mayor riesgo para los ecosistemas acuáticos de agua dulce? Evaluar la toxicidad para todas especies acuáticas expuestas a uno o varios plaguicidas tanto como monitorear extensivamente los cursos y cuerpos de agua es dificultoso debido al tiempo y los recursos que serían necesarios para tal fin. A su vez, tratar de comprender el riesgo de la aplicación de un plaguicida con la información toxicológica y monitoreo de concentraciones disponibles en la actualidad implica en distinto grado realizar suposiciones y manejar incertidumbres.

Como forma de evaluar los posibles riesgos, la “Evaluación del Riesgo Ecotoxicológico” (ERE) es la metodología con mayor aval internacional utilizada en la toma de decisiones en gestión ambiental y regulación sobre una sustancia o acción derivada de su uso (Suter II, 2006). La ERE permite evaluar y organizar datos, información, suposiciones, e incertidumbres sistemáticamente de manera de dar a comprender y predecir la relación entre una actividad humana y sus impactos ambientales y así brindar apoyo científico a la toma de decisión a nivel regulatorio (USEPA, 1998). El foco del análisis en la ERE retrospectiva se encuentra sobre sustancias que ya han sido liberadas al ambiente. El objetivo es reconocer si determinados contaminantes ambientales pueden estar provocando efectos en la biota. Estos estudios permiten priorizar moléculas para los programas de monitoreo, reconocer contaminantes emergentes, generar planes de gestión y llamar la atención de los

investigadores sobre determinadas sustancias (Bu et al., 2013; Johnson et al., 2017; Schulze et al., 2018). El procedimiento de análisis de riesgo, dentro de la terminología empleada por la ERE, consta de dos partes fundamentales: (1) la caracterización de la exposición, donde se calculan concentraciones dependientes del tiempo en diferentes compartimentos del medio ambiente y (2) la caracterización del efecto, donde se analizan las concentraciones ambientales dependientes del tiempo con respecto a los posibles efectos en las poblaciones y los ecosistemas (EFSA, 2013).

La caracterización de exposición permite la estimación de la concentración ambiental predicha (CAP), es decir, la concentración que se prevé que alcance el contaminante en los distintos compartimentos ambientales (Suter II, 2006). En el caso de los ecosistemas acuáticos esta concentración se puede determinar directamente monitoreando aguas superficiales, o estimar a partir de ecuaciones y modelos. Algunos investigadores emplean como concentración ambiental datos de monitoreo que dependen del momento de toma de la muestra y frecuencia de muestreo (Schulze et al., 2018), o, como en el caso de plaguicidas, usan modelos simples, que solo emplean las propiedades fisicoquímicas de la molécula (Whiteside et al., 2008). Los modelos de exposición más refinados que producen resultados más realistas, suponen mayores esfuerzos en la elección de los valores al momento de elegir los parámetros. Un ejemplo de modelo avanzando que ha ganado en popularidad en los últimos años es el modelo “Pesticide in Water Calculator”, el cual está utilizado en la actualidad en los Estados Unidos para el proceso regulatorio asociado a la aprobación de los plaguicidas.

Por otra parte, la Concentración Sin Efecto Predicha (CSEP) es definida como una concentración máxima tolerable por la biota antes de la aparición de efectos tóxicos (Suter II, 2006). Esta suele ser determinada a partir de ensayos de laboratorio. Dependiendo la cantidad de datos de toxicidad disponibles, puede derivarse empleando directamente un factor sobre la CE_{50} o CL_{50} de la especie más sensible o, cuando los datos reportados son suficientes, emplearse métodos más robustos de extrapolación estadística como la curva de sensibilidad de especies (CSS) (Amiard & Amiard-Triquet, 2015; EFSA, 2013; Posthuma et al., 2002). La construcción de la CSS se basa en la observación de que frente a un mismo factor de estrés químico las especies difieren en su sensibilidad y que las diferencias entre especies pueden ser grandes (Posthuma et al. 2002). La CSS describe la toxicidad de una sustancia para un grupo de especies mediante el ajuste a una distribución estadística de concentraciones de efecto estimadas en bioensayos, tales como CL_{50} , CE_{50} y NOEC (Posthuma et al., 2002). De esta forma, a partir de ensayos donde se evalúa la toxicidad en especies individuales, la CSS permite realizar extrapolaciones considerando un mayor número de especies y aproximándose a mayores niveles de organización biológica (Del Signore, 2015). La curva CSS permite calcular la concentración de riesgo 5% (CP_5), es decir, la concentración a la que se ven afectadas el 5% de las especies consideradas. La CP_5 es ampliamente utilizada como un criterio de calidad ambiental y una herramienta para la evaluación de riesgos ecotoxicológicos ya que puede emplearse como la CSEP.

Los objetivos del presente capítulo fueron, para los 20 plaguicidas empleados normalmente en una rotación de soja, (1) reconocer aquellos plaguicidas que posean mayores CAP y se estima se encuentren en mayores concentraciones en los cuerpos de agua, y aquellos que (2) poseen mayor toxicidad de forma aguda, o presenten menores CSEP, considerando los grupos taxonómicos principales de especies acuáticas de agua dulce. Finalmente, se pretende (3) comparar las CSEP del grupo más sensible con las CAP obtenidas por escenario y plaguicida de la región pampeana, para estimar el riesgo de que ocurren efectos toxicológicos agudos en la biota acuática durante el uso normal de plaguicidas en los cultivos de soja. Nuestro trabajo emplea por primera vez el modelo matemático PWC para la caracterización de la exposición y el cálculo de las CAP en los cuerpos de agua superficiales de la región pampeana.

Metodología

2.1. Selección de plaguicidas

Fueron seleccionados 20 plaguicidas en base a aquellos más usados en soja (Bolsa de Cereales, 2017). Los kg de principio activo aplicados fueron calculados a partir de la máxima dosis de aplicación posible entre las aprobadas y recomendadas para los cultivos de soja, (Tabla 1).

Tabla 1. Plaguicidas seleccionados para el análisis. IA = Ingrediente Activo.

Plaguicida	Clase	IA en formulado	Tasa de aplicación	Kg/ha de IA aplicado
2,4-D	Herbicida	79,8 g/100ml	1.3 L/ha	1,037
acetoclor	Herbicida	90 g/100cm ³	3 L/ha	2,7
azoxistrobina	Fungicida	25 g/100cm ³	200 cm ³ /ha	0,05
carbendazina	Fungicida	25 g/100cm ³	1000 cm ³ /ha	0,25
clorantraniliprole	Insecticida	20 g/100ml	50 cm ³ /ha	0,01
clorpirifos	Insecticida	48 g/100cm ³	2 L/ha	0,96
cletodim	Herbicida	24 g/100cm ³	1400 cm ³ /ha	0,336
cipermetrina	Insecticida	25 g/100cm ³	200 cm ³ /ha	0,05
dicamba	Herbicida	70,8 g/100cm ³	500 cm ³ /ha	0,354
flumioxazin	Herbicida	51 g/100g	100 g/ha	0,051
glifosato	Herbicida	35,6 g/100ml	6 L/ha	2,13
lambda-cihalotrina	Insecticida	10,6 g/100cm ³	200 cm ³ /ha	0,021
metribuzina	Herbicida	27 g/100g	1400 g/ha	0,378
metsulfurón-metil	Herbicida	60 g/100g	7 g/ha	0,004
paraquat	Herbicida	20 g/100cm ³	2 L/ha	0,4
picoxystrobina	Fungicida	25 g/100ml	200 cm ³ /ha	0,05
piraclostrobina	Fungicida	13,3 g/100cm ³	0.5 L/ha	0,066
tebuconazol	Fungicida	12,5 g/100cm ³	1000 cm ³ /ha	0,125
thiametoxam	Insecticida	14,1 g/100cm ³	200 cm ³ /ha	0,028
trifloxistrobina	Fungicida	37,5 g/100cm ³	150 mL/ha	0,056

2.2 Estimación de la Concentración Ambiental Predicha (CAP)

No todos los plaguicidas se aplican al mismo tiempo en relación al ciclo del cultivo. Además, la soja presenta variaciones en su fenología, principalmente con la latitud en relación a su grupo de maduración (García et al., 2009; Giorda & Baigirri, 1997). Para este estudio se utilizó el mismo mapa de la Argentina 1:2.500.000 que se empleó en el Capítulo 3. En todas las unidades cartográficas correspondientes a la región Pampeana, se determinó un rango de fechas de aplicación posibles dependiendo del tipo de plaguicida considerado: herbicida usado en barbecho, herbicida usado en pre-emergencia, herbicida insecticida o fungicida usados en post-emergencia (Tabla 2). El rango de fechas de aplicación de cada plaguicida se definió en base a las fechas de siembra, emergencia y cosecha características de cada subregión pampeana según lo informado por la Oficina de Riesgo Agropecuario (Oficina de Riesgo Agropecuario, 2018). Luego, se seleccionó una fecha de aplicación para cada uno de los 30 años de aplicaciones que implican las simulaciones en PWC, a partir de la lectura de los datos de precipitación de los archivos de datos de clima asociados a cada una de las unidades cartográficas. Esta tarea se realizó por medio de un código de programación en R con el cual se seleccionó el día anterior a la mayor lluvia dentro del rango de fechas de aplicaciones posibles definidos para cada combinación plaguicida/unidad cartográfica, considerando “día de lluvia” cuando las precipitaciones fuesen mayores a 3mm. Se definió dicho día como día de aplicación para ese año, seleccionando un día para cada uno de los 30 años incluidos en la simulación de PWC.

Tabla 2. Categorías de plaguicida y periodo probable de aplicación en una rotación típica para un cultivo de soja de la región pampeana Argentina.

Tipo de plaguicida	Periodo en relación a fenología de la soja de primera	Plaguicidas
Herbicida (barbecho)	De 40 a 20 días antes de la siembra	2,4-D, dicamba, glifosato, metsulfurón-metil, paraquat
Herbicida (preemergencia)	De la siembra a la emergencia	cletodim
Herbicida (postemergencia)	De la emergencia al estadio reproductivo 1 (R1)	acetoclor, flumioxazina, metribuzina
Insecticida - Fungicida	De estadio reproductivo 3 a 5 (R3-R5)	azoxiesterobina, carbendazina, clorantraniliprole, clorpirifos, cipermetrina, lambda-cihalotrina, picoxiesterobina, piraclostrobina, tebuconazol, tiametoxam, trifloxiesterobina

El programa SENSAN de Pest (Doherty, 1994) permitió la automatización de las corridas de PWC, generando, para cada uno de los 20 plaguicidas y en cada una de las 78 unidades cartográficas pampeanas valores diarios de concentraciones acuáticas. Las concentraciones obtenidas por las distintas unidades cartográficas (78) fueron agrupadas y

promediadas en cada uno de los 3 escenarios definidos en el Capítulo 3. Los intervalos de confianza 95% (IC₉₅) fueron estimados por bootstrap empleando el paquete “boot” v1.3-20 (Canty et al., 2017) en el software R.

2.3 Análisis y comparación de los datos de toxicidad aguda disponibles en distintos grupos taxonómicos de organismos acuáticos

Para el análisis y comparación de la toxicidad aguda de los 20 plaguicidas se usaron datos provenientes de la base de datos ECOTOX de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA, 2018). La base de datos ECOTOX. recopila de forma exhaustiva los resultados de bioensayos de toxicidad publicados en la literatura científica. De la base de datos acuática ECOTOX se descargaron para los 20 plaguicidas los valores de toxicidad disponibles para las categorías “Algae”, “Flowers, Ferns and Threes”, “Crustaceans”, “Insects and Spiders”, “Fish” y “Amphibians”, considerando los puntos finales concentración efectiva 50 (CE₅₀) y concentración letal 50 (CL₅₀). Luego, se redujo la base de datos considerando solamente los valores para organismos de agua dulce, y por clase de ensayo, seleccionándose los ensayos a 96hs en agua de tipo estático, con renovación o de flujo continuo. Las concentraciones de CE₅₀ o CL₅₀ reportadas como “mayores” o “mayores o iguales” a determinado valor fueron empleados en su valor nominal, sin emplear el signo (Whiteside et al., 2008). Para peces y anfibios se usó como punto final la CL₅₀, mientras que, para crustáceos, e insectos se usaron tanto la CL₅₀ que CE₅₀ de inmovilidad. Finalmente, para algas y plantas acuáticas se usó la CE₅₀ de la tasa de crecimiento poblacional. La base de datos final utilizada contaba con 496 entradas. La cantidad de ensayos relevados correspondientes a cada uno de estos puntos finales toxicológicos esta resumida en la Tabla 3.

Tabla 3. Puntos finales toxicológicos relevados para cada grupo de organismos acuáticos y cantidad de ensayos reportados en cada caso.

Grupo de Especies	Punto Final Toxicológico	Nro de Ensayos
Algas-Plantas	CE ₅₀ Tasa de Crecimiento Poblacional 96hs	43
Anfibios	CL ₅₀ Mortalidad 96hs	54
Crustáceos	CE ₅₀ Inmovilidad 96hs	10
Crustáceos	CL ₅₀ Mortalidad 96hs	58
Peces	CL ₅₀ Mortalidad 96hs	266
Insectos	CE ₅₀ Inmovilidad 96hs	6
Insectos	CL ₅₀ Mortalidad 96hs	37

Teniendo completa la base de datos se construyeron gráficos de caja por plaguicida y grupo de especies. Esto permitió evidenciar asimetrías en las distribuciones, así como faltantes de datos. Se empleó el paquete “ggplot2” v3.0 (Wickham, 2016) del software R.

2.3.2 Curvas de distribución de sensibilidad de especies.

Empleando el lenguaje R y programación funcional a través del paquete Shiny (Chang et al., 2018), se desarrolló un software, “ShinySSD v1.0”, que permite la estimación de la CSS a partir de bases de datos ingresadas por el usuario. La aplicación ShinySSD se encuentra disponible como software libre en el repositorio de GitHub (<https://github.com/flor14/shinySSD>) y permite modelar simultáneamente la curva CSS de un conjunto de datos de toxicidad definidos por el usuario en cuatro modelos diferentes de distribución estadística. ShinySSD calcula directamente tres estimadores la concentración de peligro 1% (CP_1), 5% (CP_5) y 10% (CP_{10}) asociados a los cuatro modelos de distribución junto con sus intervalos de confianza, lo que permite al usuario seleccionar la distribución estadística y los valores de CP asociados que mejor ajustan el conjunto de datos. El nivel de confianza de los resultados obtenidos de una curva CSS dependerá de la cantidad de especies utilizadas para producir el CSS. En este sentido, la primera pestaña de la interfaz de usuario se utiliza para visualizar el número de especies para las que hay datos toxicológicos disponibles para cada combinación de tóxico, grupo de especies y punto final en el conjunto de datos cargado (Fig. 1).

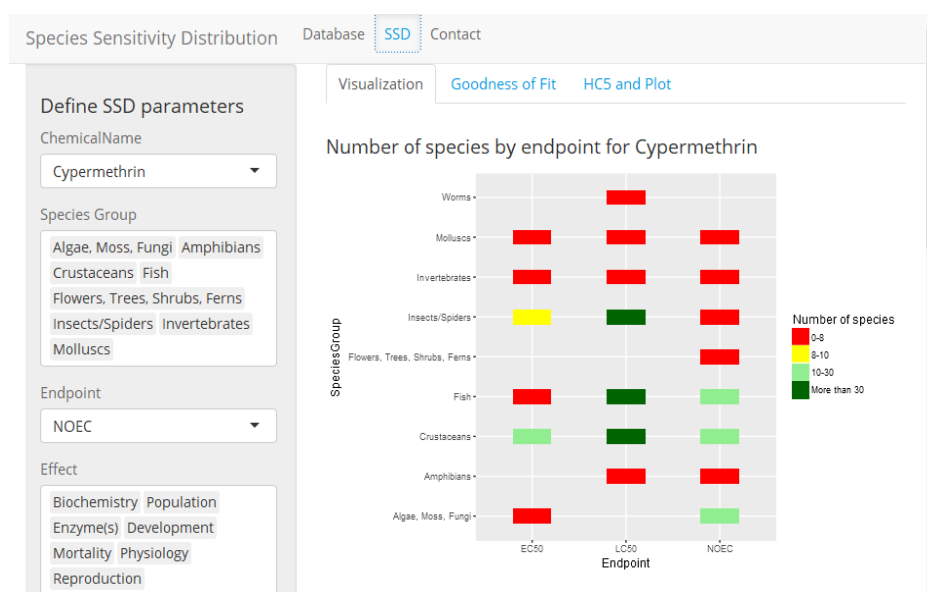


Figura 1. Pantalla del programa ShinySSD. En la misma se puede visualizar la cantidad de especies por punto final toxicológico, permitiendo evaluar en cuales es posible estimar la CSS.

Después de seleccionar la sustancia y los grupos de especies, el usuario puede filtrar y seleccionar subconjuntos de datos de toda la base ingresada mediante la aplicación de diferentes criterios de calidad (por ejemplo, si los estudios informaron una confirmación química de las concentraciones del tóxico probado). Los valores ingresados en cada columna de la base de datos sirven como categorías para filtrar la base de datos en relación con las características de los bioensayos y poder visualizar la base de datos.

La metodología de la estimación de la CSEP para toxicidad aguda ($CSEP_{agudo}$) por plaguicida y grupo taxonómico depende del número de especies para las cuales haya valores

de toxicidad reportados. Cuando existe un número suficiente de especies, se puede proceder a construir una curva de sensibilidad de especies. Algunos autores han reportado que este número de especies debería ser de 10 (Zhao & Chen, 2016; Wheeler et al., 2002), 20 (Posthuma et al., 2002) o entre 15 y 55 especies (Newman et al., 2000). Por su parte, el sistema regulatorio de la Unión Europea considera suficiente tener resultados en cinco especies de peces y ocho de crustáceos (EFSA, 2013). De existir varios resultados para una misma especie, se emplea el promedio geométrico entre los valores reportados, ya que la CSS considera en su construcción un único valor por especie. En el presente análisis se consideró diez especies como el número mínimo requerido para realizar una curva CSS (Zhao & Chen, 2016; Wheeler et al., 2002). En total, de las 100 combinaciones posibles de plaguicidas y grupos de organismos (20 plaguicidas x 5 grupos) se contó con datos de toxicidad aguda para 10 especies o más en solamente siete casos (Tabla 4). Se pudo, entonces, construir curvas CSS solamente para los ocho casos enumerados en la Tabla 4. La curva CSS final se ajustó a cuatro distribuciones estadísticas: log-normal, gamma, pareto, weibull y lgumbel y fue seleccionada aquella que ajusta mejor la AIC (Delignette-Muller & Dutang, 2015).

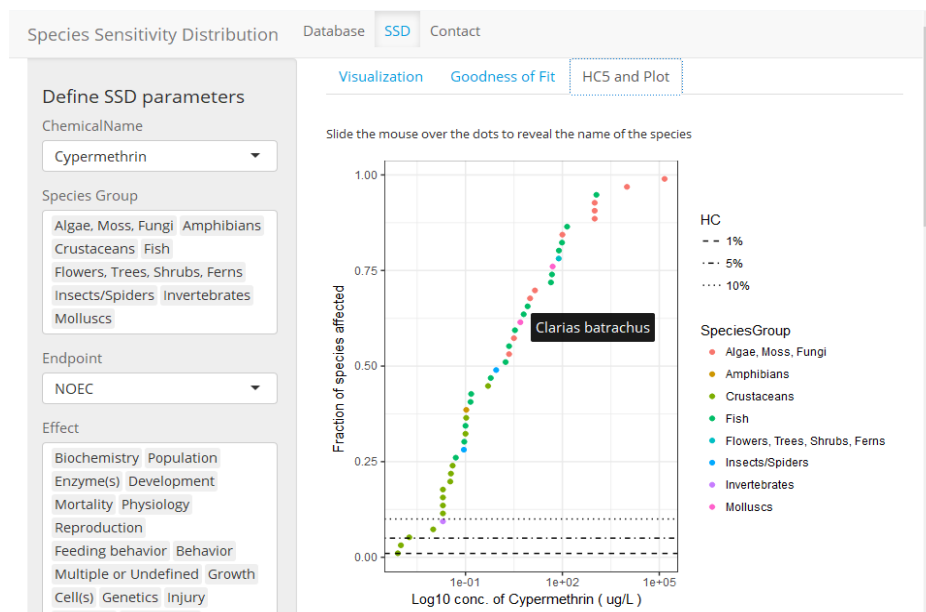


Figura 2. Pantalla del programa ShinySSD. A partir de una base de datos ingresada por el usuario se puede estimar la CSS y obtener las concentraciones de valor regulatorio CP_1 , CP_5 y CP_{10} .

Tabla 4. Plaguicidas y grupos de organismos acuáticos para los cuales existen datos de EC_{50} y LC_{50} 96hs para más de 10 especies en la base ECOTOX.

Plaguicida	Grupo de especies	Nro de Especies
2,4-D	Peces	17
Clorpirifos	Crustáceos	16
Clorpirifos	Peces	24
Clorpirifos	Insectos	18
Cipermetrina	Peces	15
Glifosato	Anfibios	17
Glifosato	Peces	18

Resultados

3.1. Caracterización de exposición: estimación de CAP

Tal como se observó en el capítulo 3, los valores de concentraciones de plaguicidas en agua fueron superiores en el Escenario 2 a comparación de los Escenarios 1 y 3 (Tabla 5). Los plaguicidas para los cuales la dosis de aplicación es mayor, en base a las recomendaciones de uso, son: acetoclor (2,7 kg/ha), glifosato (2,13 kg/ha), 2,4-D (1,03 kg/ha), clorpirifos (0,96 kg/ha) y paraquat (0,4 kg/ha). Estos plaguicidas se encontraron en la mayoría de los casos entre los que alcanzaron mayores concentraciones en el cuerpo de agua, sus rangos de CAP estimados siendo, en orden decreciente: (1) acetoclor, 152,55 - 216,53 $\mu\text{g/L}$, (2) clorpirifos, 36,28 - 56,37 $\mu\text{g/L}$, (3) 2,4-D, 39,29 - 50,47 $\mu\text{g/L}$, (4) glifosato, 16,72 - 31,71 $\mu\text{g/L}$ y (5) metribuzina 22,75 (18,90 - 26,26) $\mu\text{g/L}$ (Tablas 1 y 5).

Los plaguicidas para los cuales una menor cantidad de principio activo fue simulado en la aplicación, porque así se recomienda su uso, fueron metsulfurón-metil (0,004 kg/ha), clorantniliprole (0,01 kg/ha), lambda-cihalotrina (0,02 kg/ha), tiametoxam (0,028 kg/ha), y picoxiestrobina, cipermetrina y azoxiestrobina con una dosis de aplicación de 0,05 kg/ha. Sin embargo, a diferencia de lo ocurrido con los aplicados en mayores dosis, los plaguicidas aplicados en menor cantidad no siempre coincidieron con los que se detectaron en menores concentraciones en el cuerpo de agua. Estos fueron, (1) trifloxiestrobina 0,014 - 0,028 $\mu\text{g/L}$, (2) lambda-cihalotina 0,02 - 0,037 $\mu\text{g/L}$, (3) paraquat 0,11 - 0,19 $\mu\text{g/L}$, (4) flumioxazina 0,341 - 0,47 $\mu\text{g/L}$ y (5) piraclorobina 0,302 - 0,52 $\mu\text{g/L}$.

Tabla 5. Concentración ambiental predicha (CAP) de 4 d promedio en los tres Escenarios la región pampeana para plaguicidas usados en soja. Las concentraciones están expresadas en µg/L. IC=intervalo de confianza.

Plaguicida	Escenario 1	Escenario 2	Escenario 3
	Promedio (IC 95%)	Promedio (IC 95%)	Promedio (IC 95%)
2,4-D	25,70 (23,01 - 28,19)	44,93 (39,29 - 50,47)	5,07 (3,23 - 7,01)
acetoclor	106,24 (91,31 - 12,61)	184,87 (152,55 - 216,53)	18,45 (11,17 - 25,11)
azoxystrobina	1,21 (1,01 - 1,37)	1,66 (1,17 - 2,19)	0,27 (0,17 - 0,38)
carbendazina	2,71 (2,27 - 3,15)	3,97 (3,16 - 4,79)	0,82 (0,41 - 1,20)
clorpirifos	30,052 (24,98 - 35,48)	46,23 (36,28 - 56,37)	11,68 (6,225 - 17,147)
cipermetrina	1,20 (1,02 - 1,37)	1,72 (1,17 - 2,20)	0,28 (0,17 - 0,38)
cletodim	1,33 (0,89 - 1,75)	3,60 (1,20 - 5,86)	0,258 (0,226 - 0,29)
clorantraniliprole	1,307 (1,21 - 1,42)	2,05 (1,86 - 2,23)	0,32 (0,23 - 0,41)
dicamba	12,87 (11,53 - 14,12)	22,2 (19,34 - 25,12)	2,68 (1,71 - 3,61)
flumioxazina	0,24 (0,21 - 0,27)	0,401 (0,34 - 0,47)	0,044 (0,028 - 0,061)
glifosato	15,15 (11,52 - 18,32)	24,24 (16,72 - 31,70)	4,47 (2,61 - 6,15)
lambda-cihalotrina	0,018 (0,013 - 0,023)	0,029 (0,02 - 0,037)	0,008 (0,003 - 0,013)
metribuzina	14,004 (11,815 - 16,018)	22,75 (18,90 - 26,26)	2,37 (1,40 - 3,40)
metsulfurón-metil	0,34 (0,30 - 0,37)	0,61 (0,58 - 0,65)	0,077 (0,053 - 0,1)
paraquat	0,093 (0,072 - 0,11)	0,15 (0,11 - 0,19)	0,038 (0,018 - 0,058)
picoxistrobina	1,179 (1,012 - 1,37)	1,67 (1,17 - 2,20)	0,27 (0,17 - 0,38)
piraclostrobina	0,28 (0,21 - 0,34)	0,41 (0,30 - 0,52)	0,092 (0,043 - 0,142)
tebuconazol	7,66 (6,952 - 8,382)	11,547 (10,49 - 12,69)	1,6 (1,08 - 2,10)
tiametoxam	3,58 (3,29 - 3,89)	4,99 (4,48 - 5,4)	0,73 (0,56 - 0,91)
trifloxistrobina	0,016 (0,015 - 0,017)	0,021 (0,014 - 0,028)	0,016 (0,016 - 0,017)

3.2 Análisis y comparación de los datos de toxicidad aguda disponibles en distintos grupos taxonómicos de organismos acuáticos

3.2.1. 2,4-D

La Figura 4 ilustra los datos de toxicidad aguda a 96hs relevados para 2,4-D en los distintos grupos de organismos acuáticos. Se observa una mayor cantidad de datos para peces que para el resto de los organismos acuáticos, los cuales prácticamente no presentan resultados. Los valores de CAP simulados para 2,4-D en la región pampeana nunca superan los valores de los datos de toxicidad aguda disponibles para estos grupos de organismos.

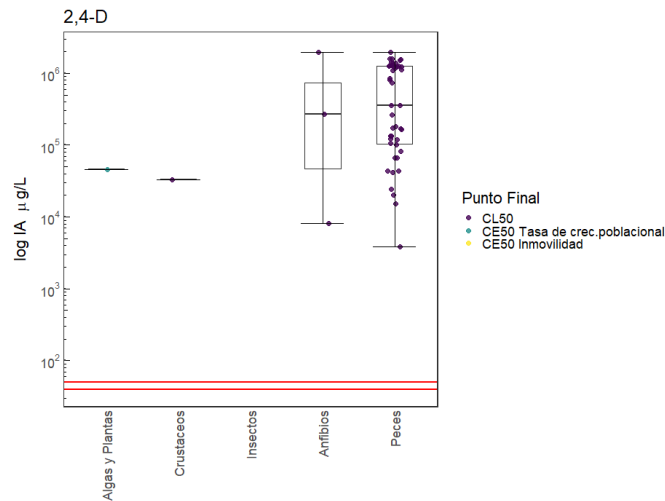


Figura 4. Valores de toxicidad aguda a 96hs reportados en distintos grupos de organismos acuáticos para el herbicida 2,4-D. La línea horizontal central representa la mediana de la distribución de puntos. Los límites superiores e inferiores de las cajas representen el primer y tercer cuartil. Las barras verticales representan el rango de la distribución de datos. Los valores atípicos son aquellos que superan las barras verticales. Las líneas rojas punteadas representan el intervalo de confianza 95% de la CAP estimada para el Escenario 2. IA = ingrediente activo.

La mayor cantidad de datos de toxicidad disponibles en peces permitió completar el análisis con la realización de una curva CSS y el cálculo de la CP₅, la cual presentó un valor de 17844,27 µg/L (Tabla 6, Fig. 5). Estos resultados indican que las aplicaciones de 2,4-D comúnmente realizadas en los cultivos de soja de la región pampeana no serían riesgosas para los peces en forma aguda ya que la CP₅ se encuentra muy por arriba del rango estimado para la CAP que es de 39,29 a 50,47 µg/L.

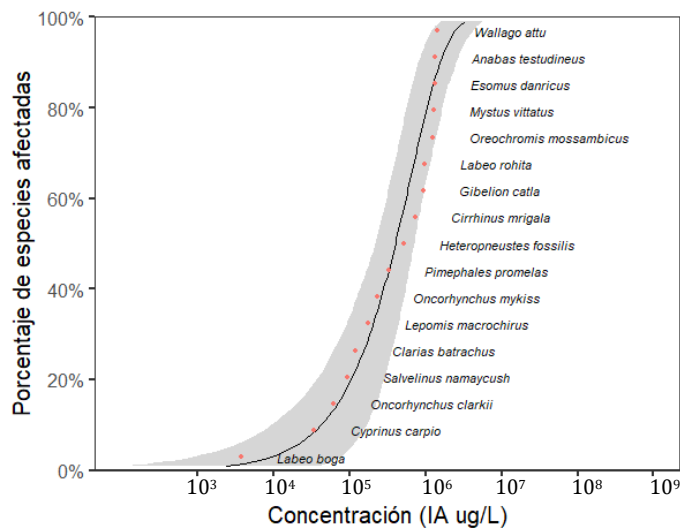


Figura 5. Curva de sensibilidad de especies estimada para 2,4-D en peces, Se seleccionó una distribución de gamma para el ajuste, La CP₅ calculada fue de 17844,27 (2378,8 - 101874,45) µg/L. AI = ingrediente activo

Tabla 6. Valores de CP_5 con sus intervalos de confianza 95% para 2,4-D en peces. CP_5 = Concentración de Riesgo para el 5% de las especies. IC = intervalo de confianza. CAP = Concentración Ambiental Predicha.

Plaguicida	Grupo	Nro de Especies	Distribución de Ajuste	CP_5 (ug/L)	IC95% (ug/L)	CAP (ug/L)	CAP > CP_5
2,4-D	Peces	17	gamma	17844,27	(2378,82 - 101874,45)	44,93 (39,29 - 50,47)	NO

3.2.2. Acetoclor

La Figura 6 ilustra los datos de toxicidad aguda a 96hs relevados para acetoclor en los distintos grupos de organismos acuáticos. Este plaguicida presentó muy pocos datos de toxicidad reportados, presentando valores solamente para peces, y algas y plantas acuáticas. Si bien se cuentan con pocos datos, existen valores de toxicidad reportados para algas y plantas que son inferiores a la CAP, indicando un potencial riesgo para este grupo de organismos.

3.2.3. Azoxiestrobina

La Figura 7 ilustra los datos de toxicidad aguda a 96hs relevados para azoxiestrobina en los distintos grupos de organismos acuáticos. Este plaguicida prácticamente no presentó valores reportados, y de haberlos, estos nunca fueron inferiores a la CAP estimada para región pampeana.

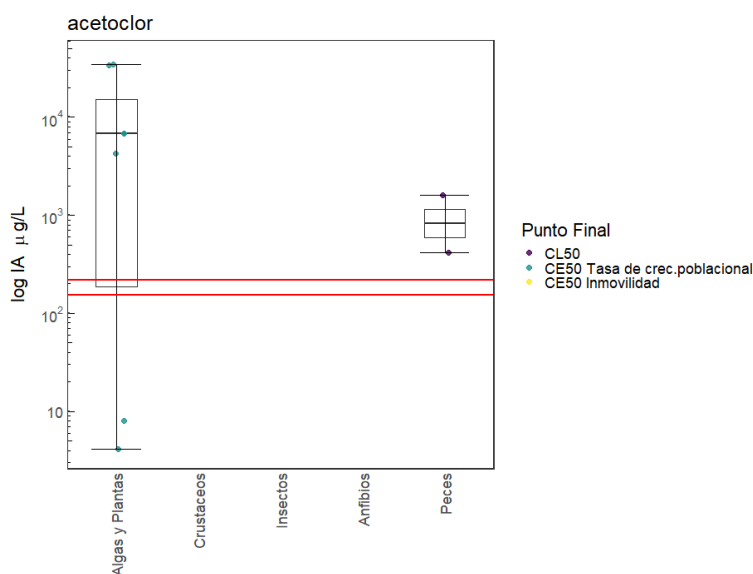


Figura 6. Valores de toxicidad aguda a 96hs reportados en distintos grupos de organismos acuáticos para el herbicida acetoclor. La línea horizontal central representa la mediana de la distribución de puntos. Los límites superiores e inferiores de las cajas representan el primer y tercer cuartil. Las barras verticales representan el rango de la distribución de datos. Los valores atípicos son aquellos que superan las barras verticales. Las líneas rojas punteadas representan el intervalo de confianza 95% de la CAP estimada para el Escenario 2. IA = ingrediente activo.

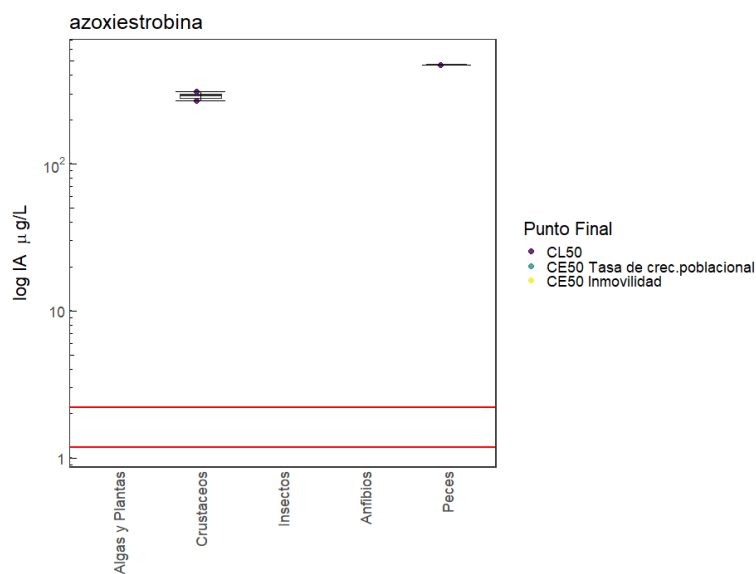


Figura 7. Valores de toxicidad aguda a 96hs reportados en distintos grupos de organismos acuáticos para el fungicida azoxiestrobina. La línea horizontal central representa la mediana de la distribución de puntos. Los límites superiores e inferiores de las cajas representan el primer y tercer cuartil. Las barras verticales representan el rango de la distribución de datos. Los valores atípicos son aquellos que superan las barras verticales. Las líneas rojas punteadas representan el intervalo de confianza 95% de la CAP estimada para el Escenario 2. IA = ingrediente activo.

3.2.4. Carbendazina

La Figura 8 ilustra los datos de toxicidad aguda a 96hs relevados para carbendazina en los distintos grupos de organismos acuáticos. Este plaguicida presentó más datos en peces que en el resto de grupos. En ningún caso los valores de toxicidad fueron inferiores a la CAP estimada para la región pampeana, aunque se le acerca considerablemente en el caso de los peces.

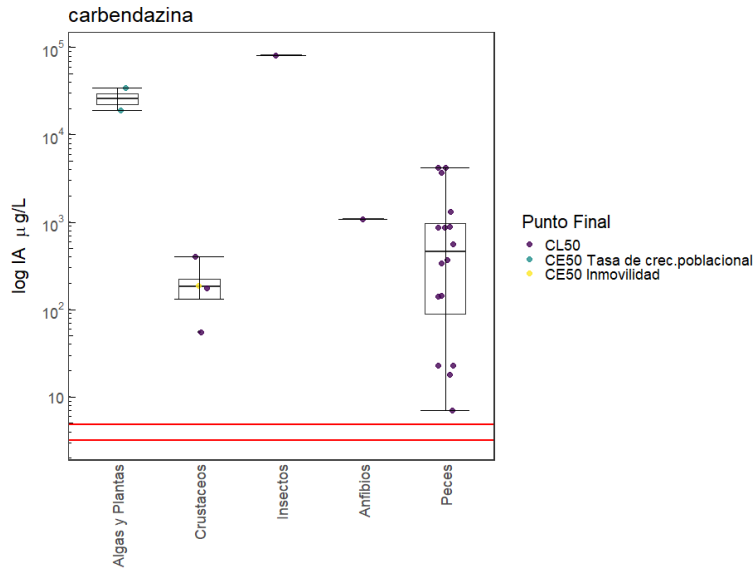


Figura 8. Valores de toxicidad aguda a 96hs reportados en distintos grupos de organismos acuáticos para el fungicida carbendazina. La línea horizontal central representa la mediana de la distribución de puntos. Los límites superiores e inferiores de las cajas representan el primer y tercer cuartil. Las barras verticales representan el rango de la distribución de datos. Los valores atípicos son aquellos que superan las barras verticales. Las líneas rojas punteadas representan el intervalo de confianza 95% de la CAP estimada para el Escenario 2. IA = ingrediente activo.

3.2.5. Clorpirifos

La Figura 9 ilustra los datos de toxicidad aguda a 96hs relevados para clorpirifos en los distintos grupos de organismos acuáticos. Este plaguicida contó con una gran cantidad de datos reportados para Crustáceos, Insectos y Peces. Se observó que en estos tres grupos, los valores reportados en los ensayos toxicológicos fueron inferiores a la CAP en varias oportunidades. Por su parte, aunque menos numerosos, los datos de toxicidad relevados para algas y plantas y anfibios nunca se acercan a la CAP.

La gran cantidad de datos disponibles para crustáceos (Fig. 10), insectos (Fig. 11) y peces (Fig. 12) permitió completar el análisis con la realización de curvas CSS y el cálculo de las CP₅, las cuales variaron entre 0,068 (0,063-0,076), 0,26 (0,25-0,27) y 9,89 (9,37-10,57) µg/L para crustáceos, insectos y peces, respectivamente (Tabla 7). Estos resultados demuestran que las aplicaciones de clorpirifos realizadas en la región pampeana representan un riesgo toxicológico agudo para estos grupos de animales acuáticos, ya que el rango de la CAP estimado para clorpirifos es mayor al rango de la CP₅ de este grupo.

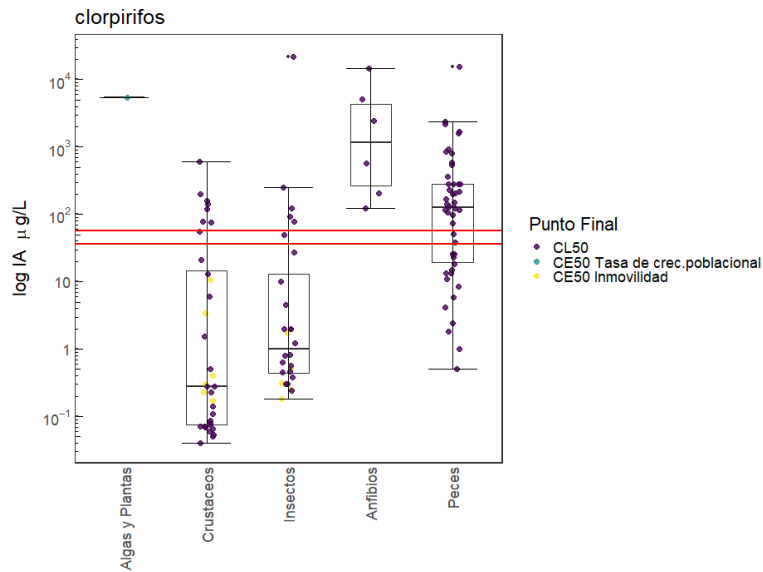


Figura 9. Valores de toxicidad aguda a 96hs reportados en distintos grupos de organismos acuáticos para el insecticida clorpirifos. La línea horizontal central representa la mediana de la distribución de puntos. Los límites superiores e inferiores de las cajas representan el primer y tercer cuartil. Las barras verticales representan el rango de la distribución de datos. Los valores atípicos son aquellos que superan las barras verticales. Las líneas rojas punteadas representan el intervalo de confianza 95% de la CAP estimada para el Escenario 2. IA = ingrediente activo.

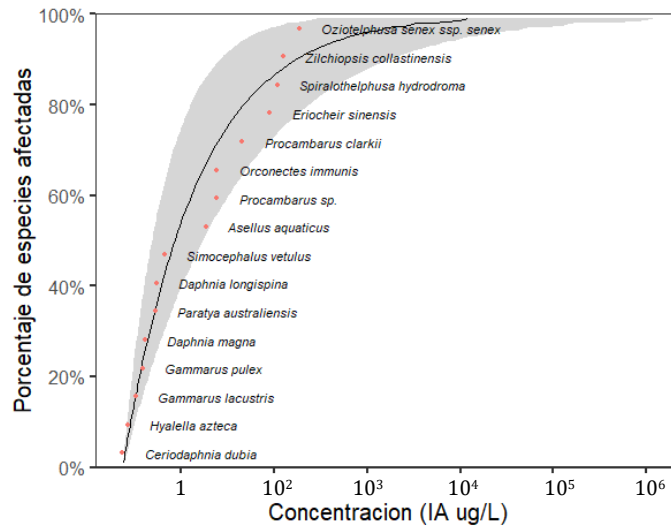


Figura 10. Curva de sensibilidad de especies estimada para clorpirifos en crustáceos. Se seleccionó una distribución de pareto para el ajuste. La CP_5 calculada fue de 0.068 (0.063-0.076) $\mu\text{g/L}$. IA = ingrediente activo.

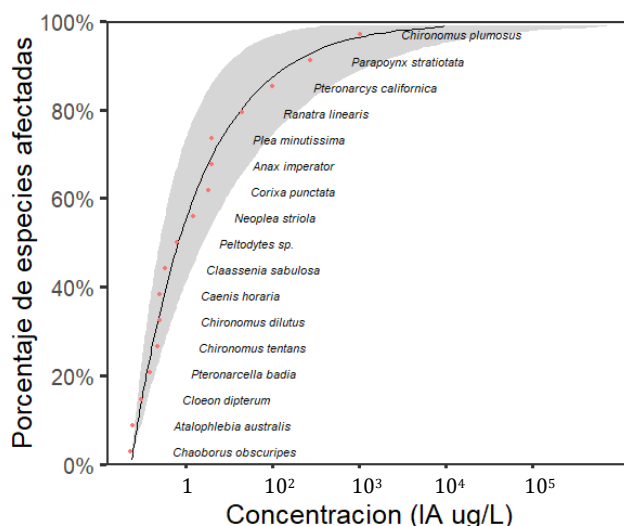


Figura 11. Curva de sensibilidad de especies estimada para clorpirifos en insectos. Se seleccionó una distribución de Pareto para el ajuste. La CP_5 calculada fue de 0,26(0,25-0,27) $\mu\text{g/L}$. AI = ingrediente activo.

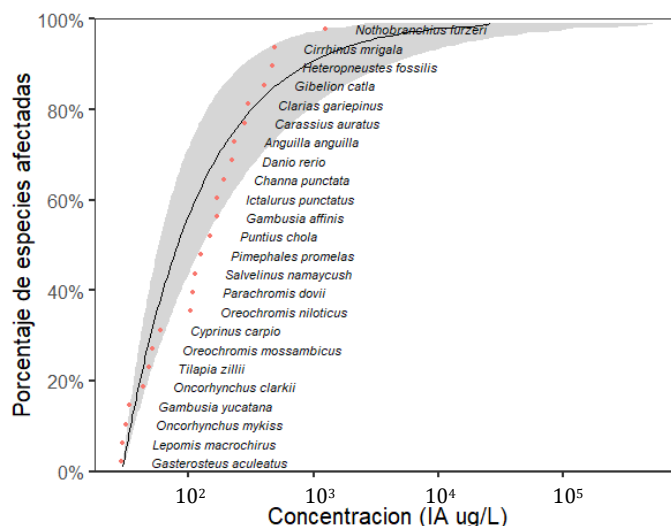


Figura 12. Curva de sensibilidad de especies estimada para clorpirifos en peces. Se seleccionó una distribución de Pareto para el ajuste. La CP_5 calculada fue de 9,891 (9,370-10,574) $\mu\text{g/L}$. AI = ingrediente activo.

Tabla 7. Valores de CP_5 con sus intervalos de confianza 95% para clorpirifos en crustáceos, insectos y peces. CP_5 = Concentración de Riesgo para el 5% de las especies. IC = intervalo de confianza. CAP = Concentración Ambiental Predicha.

Plaguicida	Grupo	Nro de Especies	Distribución de Ajuste	CP_5 (ug/L)	IC95% (ug/L)	CAP (ug/L)	CAP > CP_5
clorpirifos	Crustáceos	16	pareto	0,068	(0,063-0,076)	46,24 (36,28 - 56,37)	SI
clorpirifos	Peces	24	pareto	9,891	(9,37-10,57)	46,24 (36,28 - 56,37)	SI
clorpirifos	Insectos	17	pareto	0,255	(0,25-0,27)	46,24 (36,28 - 56,37)	SI

3.2.6. Cipermetrina

La Figura 13 ilustra los datos de toxicidad aguda a 96hs relevados para cipermetrina en los distintos grupos de organismos acuáticos. Este plaguicida contó con un mayor número de datos reportados para peces que para otros grupos. Se observó que los valores reportados para crustáceos, insectos y peces presentaron valores inferiores a la CAP estimada para la región pampeana, indicando la posibilidad que exista riesgo de toxicidad aguda en estos grupos de animales.

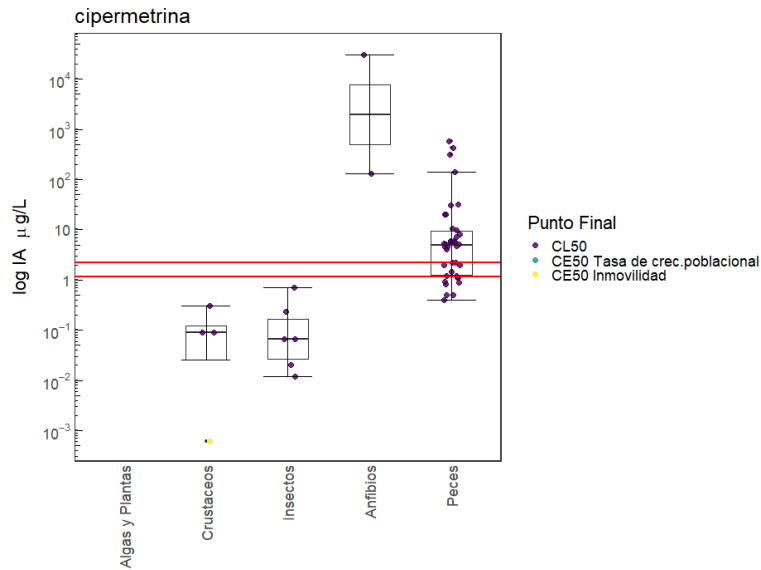


Figura 13. Valores de toxicidad aguda a 96hs reportados en distintos grupos de organismos acuáticos para el insecticida cipermetrina. La línea horizontal central representa la mediana de la distribución de puntos. Los límites superiores e inferiores de las cajas representan el primer y tercer cuartil. Las barras verticales representan el rango de la distribución de datos. Los valores atípicos son aquellos que superan las barras verticales. Las líneas rojas punteadas representan el intervalo de confianza 95% de la CAP estimada para el Escenario 2. IA = ingrediente activo.

El mayor número de datos disponibles para peces permitió completar el análisis con la realización de curvas CSS y el cálculo de la CP_5 que fue de 1,33 (1,27-1,40) $\mu\text{g/L}$ (Fig. 14, Tabla 8). Estos resultados demuestran que una aplicación de cipermetrina en la región pampeana presenta un riesgo de toxicidad aguda en peces ya que el rango de la CAP estimado para cipermetrina es mayor al rango de la CP_5 de este grupo.

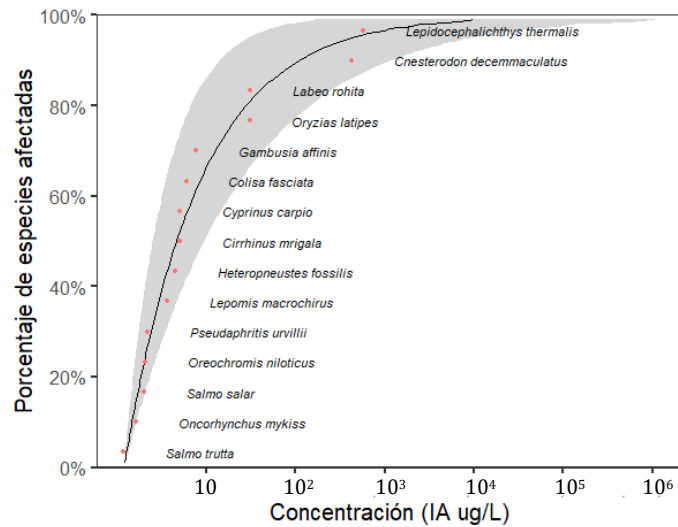


Figura 14. Curva de sensibilidad de especies estimada para cipermetrina en peces. Se seleccionó una distribución de Pareto para el ajuste. La CP_5 calculada fue de 1,33(1,27-1,40) µg/L. IA = ingrediente activo.

Tabla 8. Valores de CP_5 con sus intervalos de confianza 95% para cipermetrina en peces. CP_5 = Concentración de Riesgo para el 5% de las especies. IC = intervalo de confianza. CAP = Concentración Ambiental Predicha.

Plaguicida	Grupo	Nro de Especies	Distribución de Ajuste	CP_5 (µg/L)	IC95% (µg/L)	CAP (µg/L)	CAP > CP_5
Cipermetrina	Peces	15	pareto	1,33	(1,27-1,40)	1,716 (1,17 - 2,20)	SI

3.2.7. Cletodim

La Figura 15 ilustra los datos de toxicidad aguda a 96hs relevados para el herbicida cletodim en los distintos grupos de organismos acuáticos. Este plaguicida contó con registros de toxicidad solamente para algas y plantas y peces, y en ambos casos, fueron muy pocos los datos relevados. La CAP estimada para región pampeana nunca superó los valores de toxicidad aguda reportados.

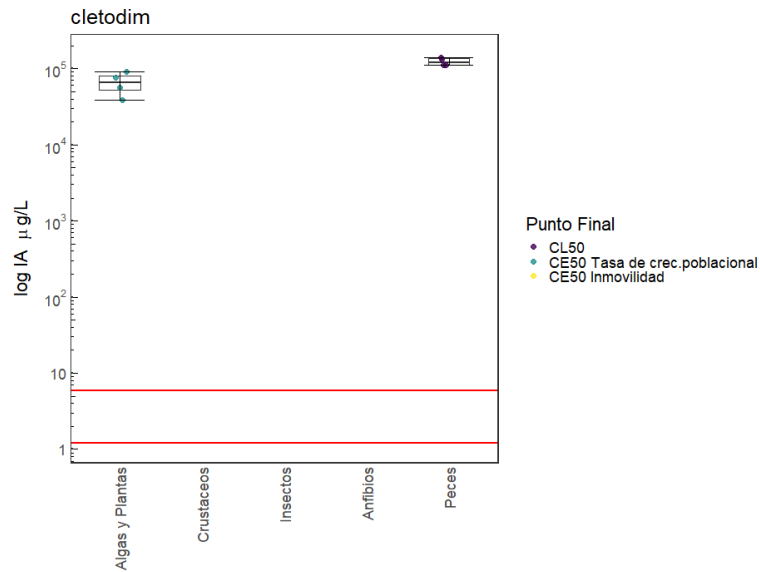


Figura 15. Valores de toxicidad aguda a 96hs reportados en distintos grupos de organismos acuáticos para el herbicida cletodim. La línea horizontal central representa la mediana de la distribución de puntos. Los límites superiores e inferiores de las cajas representan el primer y tercer cuartil. Las barras verticales representan el rango de la distribución de datos. Los valores atípicos son aquellos que superan las barras verticales. Las líneas rojas punteadas representan el intervalo de confianza 95% de la CAP estimada para el Escenario 2. IA = ingrediente activo.

3.2.8. Clorantraniliprole

La Figura 16 ilustra los datos de toxicidad aguda a 96hs relevados para el insecticida clorantraniliprole en los distintos grupos de organismos acuáticos. Para este plaguicida solo existen datos reportados para peces. La CAP no superó los valores reportados en estos pocos ensayos toxicológicos.

3.2.9. Dicamba

La Figura 17 ilustra los datos de toxicidad aguda a 96 hs relevados para el herbicida dicamba en los distintos grupos de organismos acuáticos. Este plaguicida presentó muy pocos valores reportados, los cuales se encontraron varios órdenes por encima de la CAP estimada para región pampeana.

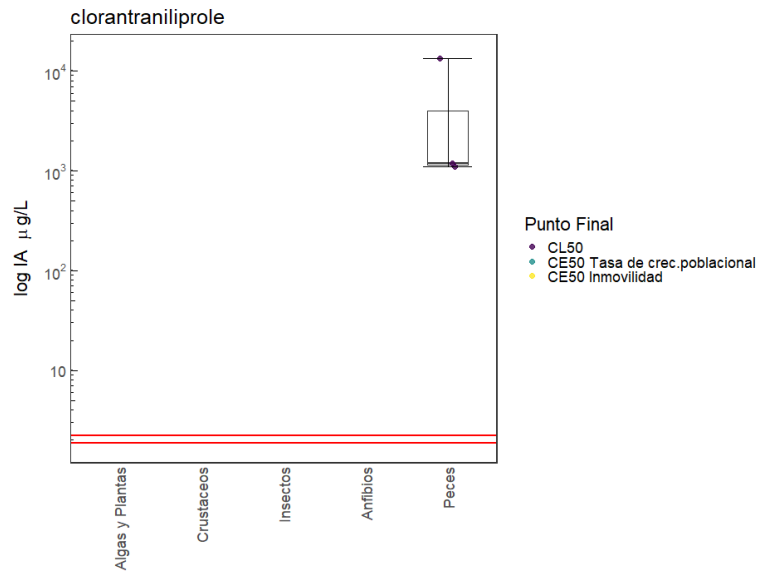


Figura 16. Valores de toxicidad aguda a 96hs reportados en distintos grupos de organismos acuáticos para el insecticida clorantraniliprole. La línea horizontal central representa la mediana de la distribución de puntos. Los límites superiores e inferiores de las cajas representan el primer y tercer cuartil. Las barras verticales representan el rango de la distribución de datos. Los valores atípicos son aquellos que superan las barras verticales. Las líneas rojas punteadas representan el intervalo de confianza 95% de la CAP estimada para el Escenario 2. IA = ingrediente activo.

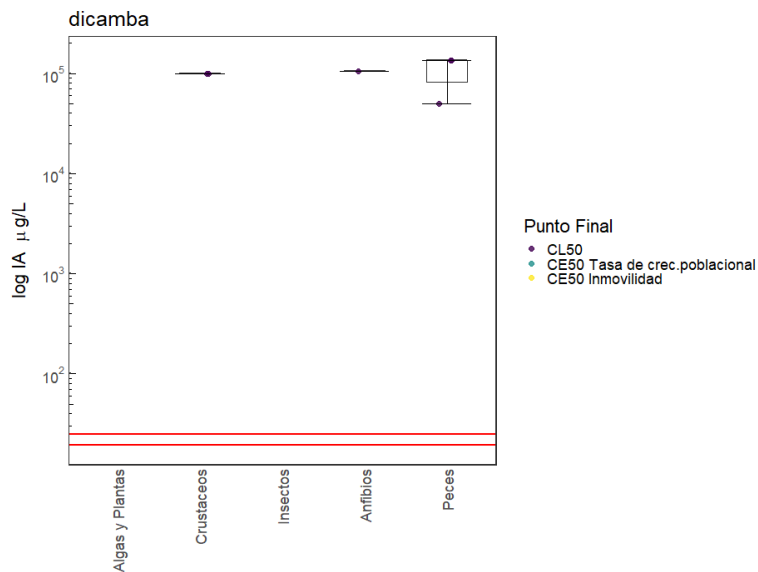


Figura 17. Valores de toxicidad aguda a 96hs reportados en distintos grupos de organismos acuáticos para el herbicida dicamba. La línea horizontal central representa la mediana de la distribución de puntos. Los límites superiores e inferiores de las cajas representan el primer y tercer cuartil. Las barras verticales representan el rango de la distribución de datos. Los valores atípicos son aquellos que superan las barras verticales. Las líneas rojas punteadas representan el intervalo de confianza 95% de la CAP estimada para el Escenario 2. IA = ingrediente activo.

3.2.10. Flumioxazina

La Figura 18 ilustra los datos de toxicidad aguda a 96hs relevados para flumioxazina en los distintos grupos de organismos acuáticos. Este plaguicida carece de datos toxicológicos estimados de forma aguda, excepto para peces. Los valores reportados nunca superaron la CAP estimada para este plaguicida en región pampeana.

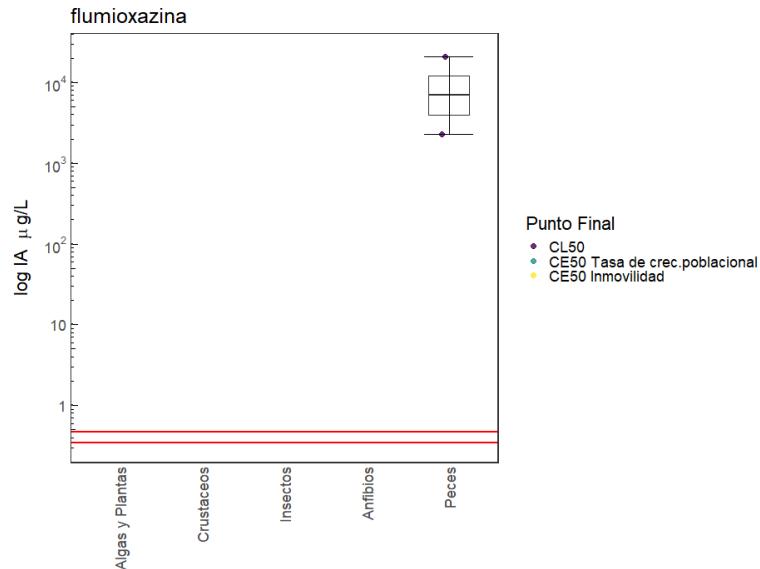


Figura 18. Valores de toxicidad aguda a 96hs reportados en distintos grupos de organismos acuáticos para el herbicida flumioxazina. La línea horizontal central representa la mediana de la distribución de puntos. Los límites superiores e inferiores de las cajas representan el primer y tercer cuartil. Las barras verticales representan el rango de la distribución de datos. Los valores atípicos son aquellos que superan las barras verticales. Las líneas rojas punteadas representan el intervalo de confianza 95% de la CAP estimada para el Escenario 2. IA = ingrediente activo

3.2.11. Glifosato

La Figura 19 ilustra los datos de toxicidad aguda a 96hs relevados para glifosato en los distintos grupos de organismos acuáticos. Es notable en esta figura la existencia de una gran cantidad de datos de ensayos para anfibios y peces. A primera vista, los insectos, anfibios y peces serían los grupos con más posibilidades de ser afectados por las concentraciones acuáticas de glifosato potencialmente encontradas en la región pampeana, ya que las distribuciones de datos de toxicidad de estos grupos se aproximan o se cruzan con la CAP.

La gran cantidad de datos disponibles para peces y anfibios permitió completar el análisis con la realización de curvas CSS y el cálculo de las CP₅, las cuales variaron entre 4,25 (0,14-138,88) y 75,241 (5,97-1112,76) µg/L respectivamente para anfibios y peces (Fig. 20 y 21, Tabla 9). Estos resultados confirman que una aplicación de glifosato típica para la región pampeana presenta un riesgo toxicológico agudo para los anfibios y los peces, ya que el rango de la CAP estimado para glifosato (16,72 - 31,70 µg/L) es mayor o se superpone con el

rango de la CPs. Sin embargo, cabe mencionar que el intervalo de confianza de las CP₅ en ambos casos es muy amplio, lo que denota una gran variabilidad en los datos.

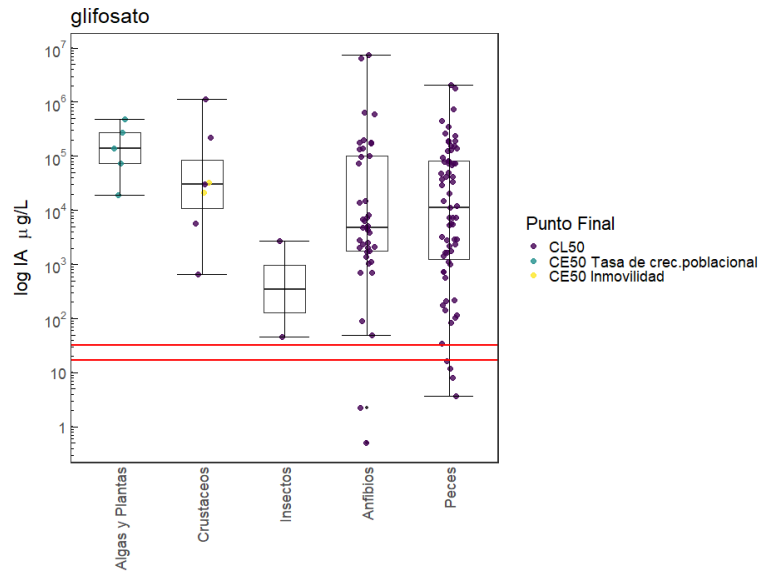


Figura 19. Valores de toxicidad aguda a 96hs reportados en distintos grupos de organismos acuáticos para el herbicida glifosato. La línea horizontal central representa la mediana de la distribución de puntos. Los límites superiores e inferiores de las cajas representan el primer y tercer cuartil. Las barras verticales representan el rango de la distribución de datos. Los valores atípicos son aquellos que superan las barras verticales. Las líneas rojas punteadas representan el intervalo de confianza 95% de la CAP estimada para el Escenario 2. IA = ingrediente activo.

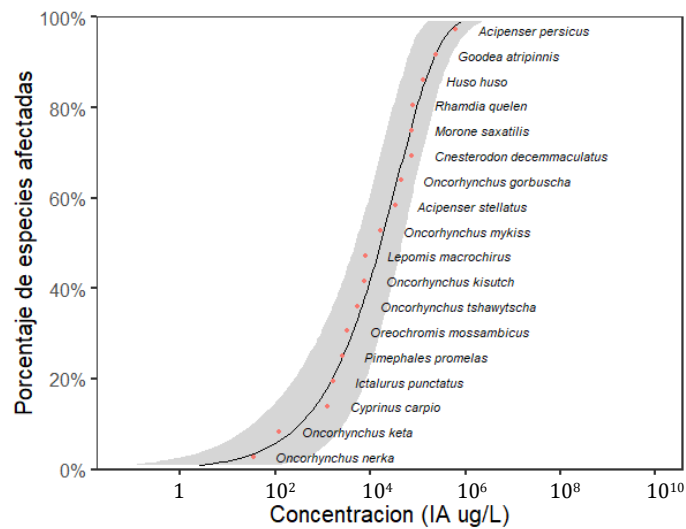


Figura 20. Curva de sensibilidad de especies estimada para el plaguicida glifosato en peces. Se seleccionó una distribución de weibull para el ajuste. La CP₅ calculada fue de 75,24 (5,97-1112,76) µg/L. AI = ingrediente activo

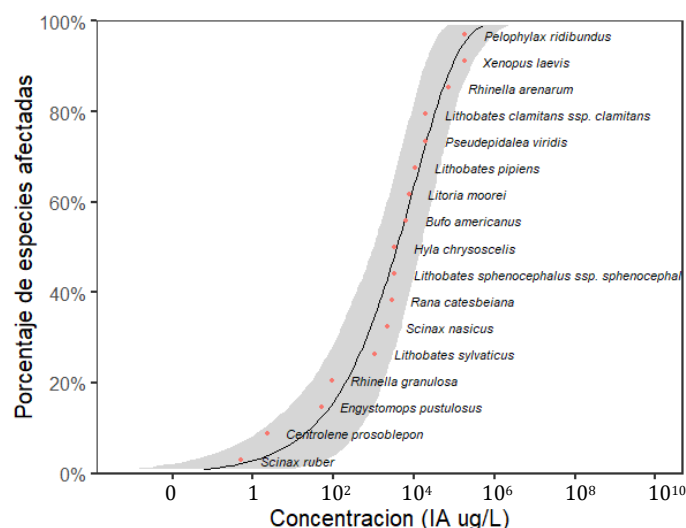


Figura 21. Curva de sensibilidad de especies estimada para el plaguicida glifosato en anfibios. Se seleccionó una distribución de weibull para el ajuste. La CP_5 calculada fue de 4.25 (0.14-138.88) $\mu\text{g/L}$. AI = ingrediente activo

Tabla 9. Valores de CP_5 con sus intervalos de confianza 95% para glifosato en peces y anfibios. CP_5 = Concentración de Riesgo para el 5% de las especies. IC = intervalo de confianza. CAP = Concentración Ambiental Predicha.

Plaguicida	Grupo	Nro de Especies	Distribución de Ajuste	CP_5 (ug/L)	IC95% (ug/L)	CAP (ug/L)	CAP > C P_5
Glifosato	Anfibios	17	weibull	4,249	(0,14 - 138,88)	24,24 (16,72 - 31,70)	SI
Glifosato	Peces	18	weibull	75,241	(5,97 - 1112,76)	24,24 (16,72 - 31,70)	SI

3.2.12. Lambda-Cihalotrina

La Figura 22 ilustra los datos de toxicidad aguda a 96hs relevados para lambda-cihalotrina en los distintos grupos de organismos acuáticos. Si bien sólo hay datos para crustáceos, insectos y peces, en los dos primeros grupos hay reportes de toxicidad con valores inferiores a la CAP simulada para la región pampeana, indicando la posibilidad de riesgo para estos grupos.

3.2.13. Metribuzina

La Figura 23 ilustra los datos de toxicidad aguda a 96hs relevados para metribuzina en los distintos grupos de organismos acuáticos. Si bien poca información toxicológica es disponible para este compuesto, los datos reportados en algas y plantas son menores a la CAP estimada para para la región pampeana.

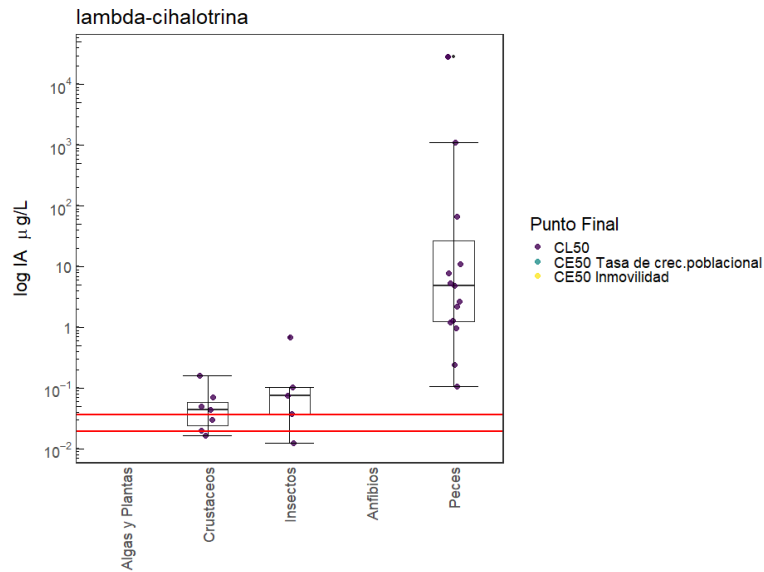


Figura 22. Valores de toxicidad aguda a 96hs reportados en distintos grupos de organismos acuáticos para el insecticida lambda-cihalotrina. La línea horizontal central representa la mediana de la distribución de puntos. Los límites superiores e inferiores de las cajas representan el primer y tercer cuartil. Las barras verticales representan el rango de la distribución de datos. Los valores atípicos son aquellos que superan las barras verticales. Las líneas rojas punteadas representan el intervalo de confianza 95% de la CAP estimada para el Escenario 2. IA = ingrediente activo.

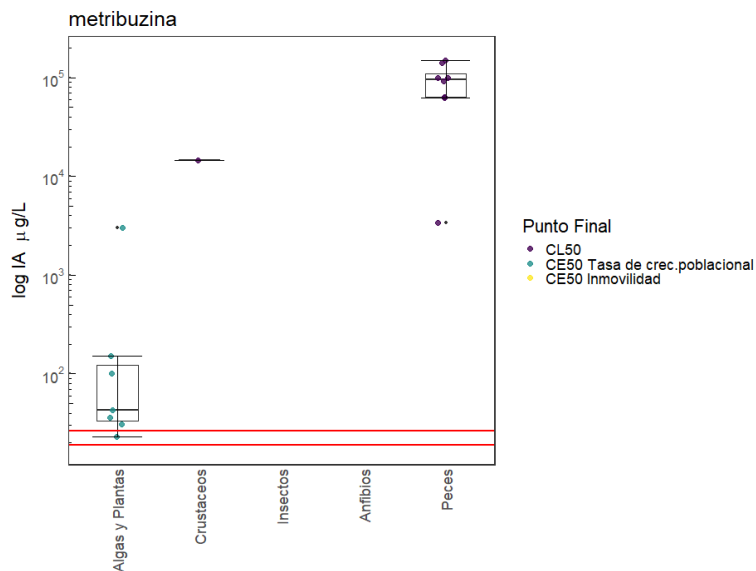


Figura 23. Valores de toxicidad aguda a 96hs reportados en distintos grupos de organismos acuáticos para el herbicida metribuzina. La línea horizontal central representa la mediana de la distribución de puntos. Los límites superiores e inferiores de las cajas representan el primer y tercer cuartil. Las barras verticales representan el rango de la distribución de datos. Los valores atípicos son aquellos que superan las barras verticales. Las líneas rojas punteadas representan el intervalo de confianza 95% de la CAP estimada para el Escenario 2. IA = ingrediente activo.

3.2.14. Metsulfurón-Metil

La Figura 24 ilustra los datos de toxicidad aguda a 96hs relevados para metsulfurón-metil en los distintos grupos de organismos acuáticos. Para este plaguicida se reportaron valores a 96hs en peces y algas y plantas solamente. En ninguno de los casos relevados los valores de toxicidad fueron inferiores a las CAP para metsulfurón-metil en los cuerpos de agua de la región pampeana.

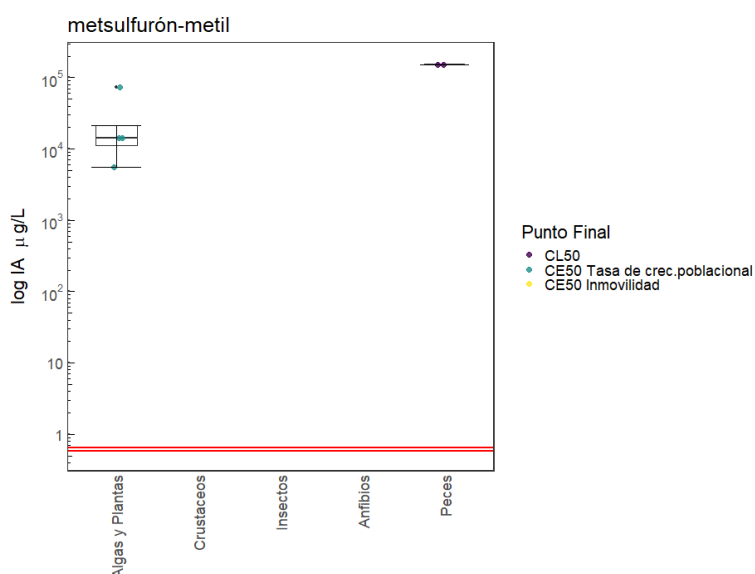


Figura 24. Valores de toxicidad aguda a 96hs reportados en distintos grupos de organismos acuáticos para el herbicida metsulfurón-metil. La línea horizontal central representa la mediana de la distribución de puntos. Los límites superiores e inferiores de las cajas representan el primer y tercer cuartil. Las barras verticales representan el rango de la distribución de datos. Los valores atípicos son aquellos que superan las barras verticales. Las líneas rojas punteadas representan el intervalo de confianza 95% de la CAP estimada para el Escenario 2. IA = ingrediente activo.

3.2.15. Paraquat

La Figura 25 ilustra los datos de toxicidad aguda a 96hs relevados para paraquat en los distintos grupos de organismos acuáticos. Para algas y plantas se observa que aunque no hay muchos datos toxicológicos disponibles, varios presentan valores inferiores a la CAP estimada para región pampeana, indicando la posibilidad de riesgo toxicológico.

3.2.16. Picoxiestrobina

La Figura 26 ilustra que datos de toxicidad aguda a 96hs fueron relevados para solamente para algas y plantas en el caso de la picoxiestrobina. Los muy pocos datos reportados no superan la CAP estimada para este fungicida en los cuerpos de agua de la región pampeana.

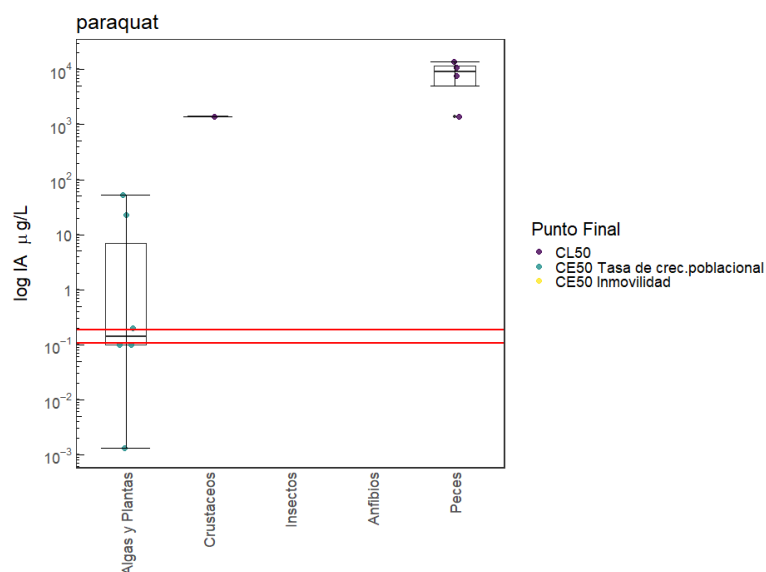


Figura 25. Valores de toxicidad aguda a 96hs reportados en distintos grupos de organismos acuáticos para el herbicida paraquat. La línea horizontal central representa la mediana de la distribución de puntos. Los límites superiores e inferiores de las cajas representan el primer y tercer cuartil. Las barras verticales representan el rango de la distribución de datos. Los valores atípicos son aquellos que superan las barras verticales. Las líneas rojas punteadas representan el intervalo de confianza 95% de la CAP estimada para el Escenario 2. IA = ingrediente activo.

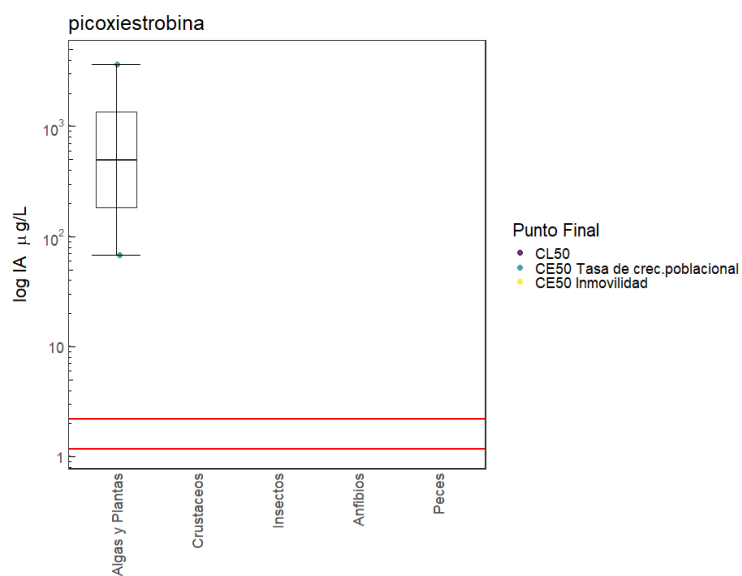


Figura 26. Valores de toxicidad aguda a 96hs reportados en distintos grupos de organismos acuáticos para el fungicida picoxiestrobina. La línea horizontal central representa la mediana de la distribución de puntos. Los límites superiores e inferiores de las cajas representan el primer y tercer cuartil. Las barras verticales representan el rango de la distribución de datos. Los valores atípicos son aquellos que superan las barras verticales. Las líneas rojas punteadas representan el intervalo de confianza 95% de la CAP estimada para el Escenario 2. IA = ingrediente activo.

3.2.17. Piraclostrobina

La Figura 27 ilustra los datos de toxicidad aguda a 96hs relevados para piraclostrobina en peces, crustáceos y algas y plantas. Ninguno de los grupos con datos de toxicidad disponibles presentaron valores inferiores a la CAP calculada para la región pampeana.

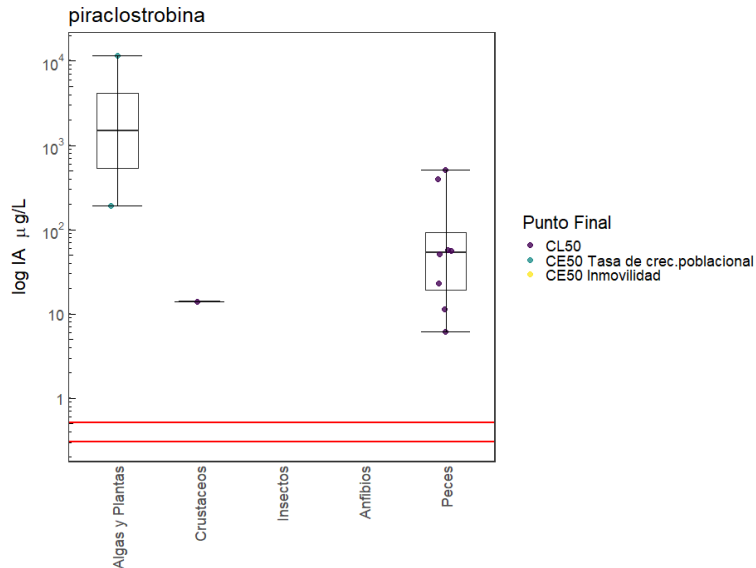


Figura 27. Valores de toxicidad aguda a 96hs reportados en distintos grupos de organismos acuáticos para el fungicida piraclostrobina. La línea horizontal central representa la mediana de la distribución de puntos. Los límites superiores e inferiores de las cajas representan el primer y tercer cuartil. Las barras verticales representan el rango de la distribución de datos. Los valores atípicos son aquellos que superan las barras verticales. Las líneas rojas punteadas representan el intervalo de confianza 95% de la CAP estimada para el Escenario 2. IA = ingrediente activo.

3.2.18. Tebuconazol

La Figura 28 ilustra los datos de toxicidad aguda a 96hs relevados para tebuconazol. Prácticamente no hay datos para este fungicida, excepto un reporte para peces. La CAP de este fungicida en los cuerpos de agua de región pampeana es menor al valor reportado en este ensayo.

3.2.19. Tiametoxam

La Figura 29 ilustra los muy pocos datos de toxicidad aguda a 96hs relevados para el insecticida tiametoxam. El único reporte de CE₅₀ inmovilidad en insectos es el más cercano a la CAP de este plaguicida, si bien no es inferior. En total existieron reportes para peces, crustáceos e insectos.

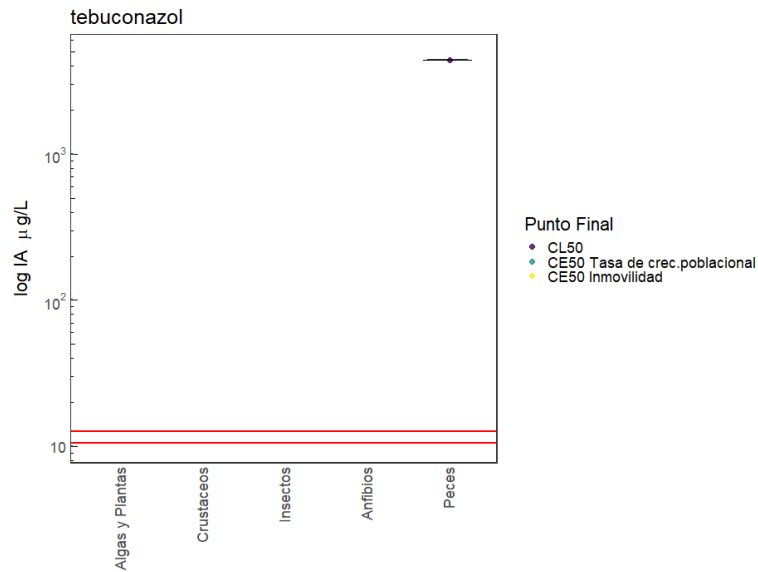


Figura 28. Valores de toxicidad aguda a 96hs reportados en distintos grupos de organismos acuáticos para el fungicida tebuconazol. La línea horizontal central representa la mediana de la distribución de puntos. Los límites superiores e inferiores de las cajas representan el primer y tercer cuartil. Las barras verticales representan el rango de la distribución de datos. Los valores atípicos son aquellos que superan las barras verticales. Las líneas rojas punteadas representan el intervalo de confianza 95% de la CAP estimada para el Escenario 2. IA = ingrediente activo.

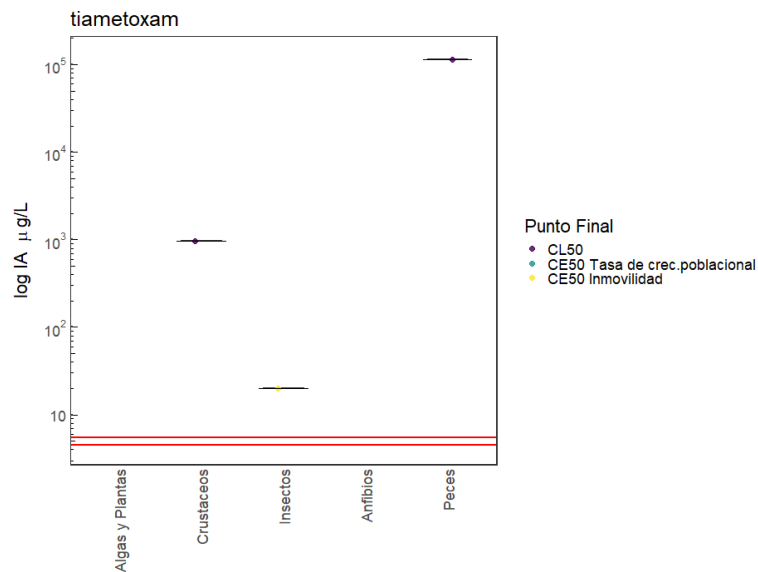


Figura 29. Valores de toxicidad aguda a 96hs reportados en distintos grupos de organismos acuáticos para el fungicida tiametoxam. La línea horizontal central representa la mediana de la distribución de puntos. Los límites superiores e inferiores de las cajas representan el primer y tercer cuartil. Las barras verticales representan el rango de la distribución de datos. Los valores atípicos son aquellos que superan las barras verticales. Las líneas rojas punteadas representan el intervalo de confianza 95% de la CAP estimada para el Escenario 2. IA = ingrediente activo.

3.2.20. Trifloxiestrobina

La Figura 30 ilustra los datos de toxicidad aguda a 96hs relevados para el fungicida trifloxiestrobina para algas y plantas, crustáceos y peces. Si bien muy pocos datos fueron relevados, en ninguno de los casos existieron valores de ensayos que fueran menores a la CAP de este fungicida para región pampeana.

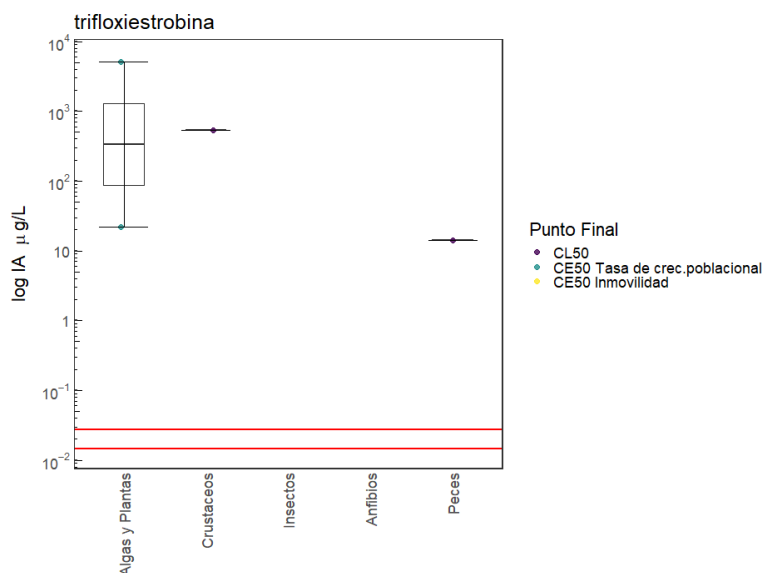


Figura 30. Valores de toxicidad aguda a 96hs reportados en distintos grupos de organismos acuáticos para el fungicida trifloxiestrobina. La línea horizontal central representa la mediana de la distribución de puntos. Los límites superiores e inferiores de las cajas representan el primer y tercer cuartil. Las barras verticales representan el rango de la distribución de datos. Los valores atípicos son aquellos que superan las barras verticales. Las líneas rojas punteadas representan el intervalo de confianza 95% de la CAP estimada para el Escenario 2. IA = ingrediente activo.

Discusión

Las CAPs estimadas para la región pampeana con el modelo PWC para 20 plaguicidas utilizados en cultivos de soja indican que los plaguicidas que se aplican a mayor dosis; acetoclor, clorpirifos, 2,4-D, glifosato y metribuzina son los que generan las mayores concentraciones en los cuerpos de agua. Por su parte, los plaguicidas trifloxiestrobina, lambda-cihalotrina, paraquat, flumioxazina y piraclostrobina son los plaguicidas que generan las menores concentraciones en agua, si bien estos productos no son necesariamente los que se aplican en menor dosis.

De manera general, el relevamiento de información sobre la toxicidad aguda en organismos acuáticos de los plaguicidas utilizados en los lotes de soja de la región pampeana demostró que los datos disponibles son insuficientes, en la mayoría de los casos, para la realización de una evaluación de riesgo ecotoxicológico completa con cálculo de CP₅ y CSS. Efectivamente, para la mitad de los plaguicidas evaluados, la disponibilidad de datos de toxicidad resultó considerablemente limitada. Los plaguicidas en esta situación incluyen:

flumioxazina, azoxiestrobina, cletodim, clorantraniliprole, dicamba, metsulfurón-metil, picoxiestrobina, piraclostrobina, tiametoxam, tebuconazol, trifloxiestrobina. Si bien en estos casos no se observaron datos de toxicidad inferiores a las CAP, la gran restricción de datos disponible hace que esta conclusión sea considerada como preliminar hasta que mayor información sea disponible. Se debería promover la generación de información toxicológica tanto aguda que crónica sobre el efecto de estos plaguicidas en organismos acuáticos.

De los 20 plaguicidas estudiados en este trabajo, siete ingredientes activos presentaron información de toxicidad aguda que representa un riesgo ecotoxicológico para uno o varios grupos de organismos acuáticos: acetoclor, lambda-cihalotrina, metribuzina, paraquat, clorpirifos, cipermetrina, glifosato. En el caso de los herbicidas acetoclor, metribuzina y paraquat y el insecticida lambda-cihalotrina, la cantidad de especies testeadas en los distintos grupos de organismos fue insuficiente como para permitir la realización de CSS y concluir de manera estadística sobre la posibilidad de un riesgo ecotoxicológico. Sin embargo, la existencia, para estos plaguicidas, de efectos toxicológicos inducidos por concentraciones inferiores a las CAP estimadas para la región pampeana, alerta sobre la posibilidad de riesgo para la biota acuática e invocan la urgencia de generar y conseguir mayor información y de revisar las aprobaciones de uso vigentes. Es interesante observar que tres de estos plaguicidas, lambda-cihalotrina y paraquat presentan CAP entre las menores estimadas, lo cual no impidió que la exposición a estas concentraciones representara peligrosidad para los organismos acuáticos. De hecho, actualmente paraquat y acetoclor no se encuentran habilitados para su uso en la Unión Europea (European Commission, 2018).

En el caso de clorpirifos en peces, insectos y crustáceos, glifosato en anfibios y peces y cipermetrina en peces la existencia de riesgo toxicológico pudo ser comprobada estadísticamente comparando el intervalo de confianza de la CP₅ con el de la CAP. Si bien, hay que tener en cuenta que los valores de CAP aquí estimados por PWC corresponden a un “peor caso” que representa el percentil 90 de valores que pueden ocurrir en 30 años de aplicaciones anuales y en un ambiente lagunar. Las evidencias matemáticas aquí presentadas para clorpirifos, cipermetrina y glifosato comparando las CP₅ y las CAP son, sin embargo, muy contundentes y llaman a la realización de evaluaciones de riesgos ecotoxicológicos de mayor nivel de análisis así como a la revisión de regulación vigente.

Además, es necesario tener en cuenta que los valores de CAP provienen corridas del modelo PWC en las cuales se programó una única aplicación de plaguicida por año simulado, lo cual no es realista para, por ejemplo, la molécula de glifosato que suele aplicarse al menos tres veces por año (Bolsa de Cereales, 2017). Los riesgos que se muestran para el herbicida glifosato en este trabajo tanto en anfibios y peces pueden ser aún mayores de considerarse mayor frecuencia de aplicaciones en la estimación de las CAP.

Los resultados de este trabajo caracterizan en base a la literatura las concentraciones en las cuales se han reportado efectos toxicológicos agudos para especies acuáticas de agua dulce. Aunque los efectos agudos o a corto plazo son frecuentemente reportados en la literatura científica, no siempre reflejan la exposición real que reciben los organismos acuáticos que habitan los ambientes naturales. En la naturaleza, los organismos son

expuestos a pulsos de distintas mezclas de plaguicidas intercalados por periodos de exposición a baja concentraciones de distintas duraciones (Amiard-Triquet, 2015). Además la vía de exposición se limita normalmente a la vía acuática sin considerar el ingreso de contaminantes a través de la alimentación (Wang, 2011). Para evaluar el riesgo que representa para la biota acuática la contaminación por plaguicidas en los ambientes naturales, es entonces necesario apuntar a realizar ensayos que reflejen mejor el patrón de exposición a los plaguicidas (Brock et al., 2010).

A pesar de la falta de datos para la mayoría de los plaguicidas y organismos acuáticos considerados, se detectaron casos en los cuales las concentraciones acuáticas de plaguicidas simuladas luego de la aplicación a cultivos de soja presentan un riesgo para la biota acuática de la región pampeana. Estos resultados invocan la urgencia de generar y conseguir mayor información, realizar evaluaciones de riesgo más avanzadas y específicas y revisar las aprobaciones de uso vigentes.

Bibliografía

- Amiard-Triquet, C., 2015. How to Improve Toxicity Assessment? From Single-Species Tests to Mesocosms and Field Studies, en: *Aquatic Ecotoxicology*. Elsevier, pp. 127–151. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800949-9.00006-1>
- Amiard, J.-C., Amiard-Triquet, C., 2015. Conventional Risk Assessment of Environmental Contaminants, en: *Aquatic Ecotoxicology*. Elsevier, pp. 25–49. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800949-9.00002-4>
- Bolsa de Cereales, 2017. Relevamiento de Tecnología Agrícola Aplicada (REETA) . URL <http://www.bolsadecereales.org/retaa-informes-anales>
- Brock, T., Alix, A., Brown, C., Capri, E., Gottesburen, B., Heimbach, F., Lythgo, C., Schulz, R., Streloke, M., 2010. Linking aquatic exposure and effects. Risk Assessment of pesticides., Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC). CRC Press, Boca Raton, Florida.
- Bu, Q., Wang, D., Wang, Z., 2013. Review of screening systems for prioritizing chemical substances. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 43, 1011–1041. <https://doi.org/10.1080/10934529.2011.627030>
- Canty, A., Ripley, B., 2017. boot: Bootstrap R (S-Plus) Functions. R package version 1.3-20.
- Chang, W., J., Allaire, J., Xie, Y., McPherson, J., 2018. Package “shiny”. Web Application Framework for R. CRAN R Proj.
- Del Signore, A., 2015. Developing and Analyzing Species Sensitivity Distributions in Ecological Risk Assessment. Radboud University Nijmegen, the Netherlands.
- Delignette-Muller, M.L., Dutang, C., 2015. fitdistrplus: An R Package for Fitting Distributions. *Journal of Statistical Software*, 64(4), 1-34. VV.
- Doherty, J., 1994. PEST: a unique computer program for model-independent parameter optimisation. *Water Down Under 94 Groundwater/Surface Hydrol. Common Interes. Pap. Prepr. Pap.* 551.
- EFSA, 2013. Guidance on tiered risk assessment for plant protection products for aquatic organisms in edge-of-field surface waters 1. Parma, Italia. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2013.3290>. Available
- European Commission, 2018. EU Pesticides database. <http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/>

- García, F. O., Ciampitti, I. A., & Baigorri, H. E., 2009. Manual del cultivo de soja. Buenos Aires. International Plant Nutrition Institute, 180.
- Giorda, L., Baigirri, H., 1997. El cultivo de Soja en la Argentina. INTA-Centro Regional Córdoba, San Juan, 1997.
- Hester, R., Harrison, R. (Eds.), 2012. Environmental Impacts of Modern Agriculture, Issues in. ed. Royal Society of Chemistry, Cambridge, United Kingdom. <https://doi.org/10.1039/9781849734974>
- Johnson, A.C., Donnachie, R.L., Sumpter, J.P., Jürgens, M.D., Moeckel, C., Pereira, M.G., 2017. An alternative approach to risk rank chemicals on the threat they pose to the aquatic environment. *Sci. Total Environ.* 599–600, 1372–1381. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.05.039>
- Kegley, S., Hill, B., Orme, S., Choi, A., 2018. PAN Pesticide Database, Pesticide Action Network . www.pesticideinfo.org
- Newman, M.C., Ownby, D.R., Mézin, L.C.A., Powell, D.C., Christensen, T.R.L., Lerberg, S.B., Anderson, B.-A., 2000. Applying species-sensitivity distributions in ecological risk assessment: Assumptions of distribution type and sufficient numbers of species. *Environ. Toxicol. Chem.* 19, 508–515. <https://doi.org/10.1002/etc.5620190233>
- Oerke, E., 2006. Crop losses to pests. *J. Agric. Sci.* 144, 31. <https://doi.org/10.1017/S0021859605005708>
- Oficina de Riesgo Agropecuario, 2018. Riesgo Climático. Fenología de los cultivos monitoreados. . http://www.ora.gob.ar/riesgo_fenologia.php (accessed 8.20.11).
- Posthuma, L., Suter, W.G., Trass, P.T., 2002. Species sensitivity distributions in ecotoxicology, *Ecotoxicology*. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Schulze, S., Sättler, D., Neumann, M., Arp, H.P.H., Reemtsma, T., Berger, U., 2018. Using REACH registration data to rank the environmental emission potential of persistent and mobile organic chemicals. *Sci. Total Environ.* 625, 1122–1128. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.305>
- Suter II, G.W., 2006. Ecological Risk Assessment, 2nd ed. CRC press, Boca Raton, Florida.
- USEPA, 2018. ECOTOX Database. United States Environmental Protection Agency, Washington, D.C. URL <https://cfpub.epa.gov/ecotox/>
- USEPA, 1998. Guidelines for Ecological Risk Assessment. United States Environmental Protection Agency, Washington, D.C.
- Wang, W.-X., 2011. Incorporating exposure into aquatic toxicological studies: An imperative. *Aquat. Toxicol.* 105, 9–15. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2011.05.016>
- Wheeler, J.R., Grist, E.P.M., Leung, K.M.Y., Morritt, D., Crane, M., 2002. Species sensitivity distributions: data and model choice. *Mar. Pollut. Bull.* [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(01\)00327-7](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(01)00327-7)
- Whiteside, M., Mineau, P., Morrison, C., Knopper, L.D., 2008. Comparison of a score-based approach with risk-based ranking of in-use agricultural pesticides in Canada to aquatic receptors. *Integr. Environ. Assess. Manag.* https://doi.org/10.1897/IEAM_2007-056
- Wickham, H., 2016. ggplot2: Elegant Graphics for Data Analysis. . Springer-Verlag New York.
- Zhao, J., Chen, B., 2016. Species sensitivity distribution for chlorpyrifos to aquatic organisms: Model choice and sample size. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 125, 161–169. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.11.039>

Conclusiones

El presente trabajo generó información y herramientas concretas que organizan y facilitan la realización de evaluaciones de riesgos ecotoxicológicos en la región pampeana argentina, como ser (i) un conjunto de bases de datos acordes a los parámetros requeridos por un modelo como el de las características de PWC, (ii) un análisis de sensibilidad del modelo matemático PWC que permite agilizar la parametrización del modelo al momento de simular las concentraciones de plaguicidas en un cuerpo de agua superficial (iii) la delimitación de subregiones homogéneas en cuanto al movimiento de los plaguicidas nominadas “escenarios pampeanos” que facilitan y simplifican el uso del modelo PWC en la gran región pampeana y (iv) un software que permite estimar curvas de distribución de sensibilidad de especies a partir de datos ingresados por el usuario para distintos plaguicidas y grupos de especies. Este conjunto de herramientas nuevas permitió la compleción de una primera evaluación de los posibles riesgos ecotoxicológicos agudos para la biota acuática asociados a las aplicaciones de plaguicidas comúnmente realizadas en los lotes de soja de la región pampeana.

El Capítulo 1 fue dedicado a un estudio pormenorizado de las tendencias en promedio anual de variables hidroclimáticas de 30 estaciones de la región Pampeana durante el periodo 1984-2014, observándose para la mayor parte de las estaciones tendencias en alza de temperatura máxima y a la baja de velocidad del viento y humedad relativa. Los datos relevados permitieron calcular la evapotranspiración de referencia por la ecuación de Penman-Monteith, un parámetro hidrológico empleado en el cálculo de la evapotranspiración de referencia por PWC, a través del uso del coeficiente de tanque. Las lluvias anuales acumuladas no presentaron tendencias anuales en este periodo, pero se puede descartar que hayan ocurrido variaciones en las intensidades de los eventos de precipitación. Los datos climatológicos relevados en la realización de este capítulo sirvieron para generar los archivos climáticos utilizados en el modelo PWC en los capítulos posteriores.

En el capítulo 2, se realizó un análisis de sensibilidad global del modelo PWC para la región pampeana argentina. Se recomienda estudiar la sensibilidad de un modelo como práctica inicial, ya que permite entender cuáles son los parámetros que con ligeras diferencias en su valor generan las mayores alteraciones en los valores de salida. Por ende, los parámetros reconocidos como más sensibles para un modelo deberían elegirse más cuidadosamente para evitar trasladar mayor incertidumbre a las estimaciones realizadas. Primero, se generaron rangos de valores para todos los parámetros de PWC para la región pampeana. Luego, se realizó un análisis en dos partes donde primero se usó el método de Morris para descartar las variables menos sensibles y proseguir empleando el método de Sobol que es más demandante computacionalmente. Los resultados obtenidos indicaron que los parámetros vida media del plaguicida en el suelo (soilhl), vida media del plaguicida en la columna de agua (wchl) y coeficiente de distribución (kd) fueron los más sensibles para los dos plaguicidas evaluados, 2,4-D y glifosato, en 5 puntos disímiles de la región pampeana. Comparando entre plaguicidas, se observó para glifosato, un plaguicida con mayor kd, que

los factores relacionados a la ecuación universal de pérdida del suelo, que describen la erosión hídrica, fueron más sensibles del modelo. Por otro lado, para 2,4-D, un plaguicida con menor k_d , los parámetros lo más sensibles eran parámetros relacionados a la escorrentía superficial. Esto demuestra que la sensibilidad de los parámetros de PWC está relacionada a la vía principal de ingreso de plaguicida al cuerpo de agua.

En el Capítulo 3 se generaron los escenarios necesarios para facilitar la utilización de PWC en la región pampeana. Por interpolación espacial se generó, a partir de las variables climáticas recompiladas en el Capítulo 1, un archivo con datos diarios a 31 años de temperatura media, velocidad del viento, radiación global, evaporación y precipitación para cada uno de los centroides de las 78 unidades cartográficas de suelo de la región Pampeana. Se realizaron simulaciones para 48 plaguicidas tipo, habiendo previamente relevado su uso en Argentina para cultivos extensivos. Luego de la simulación de una aplicación anual al barbecho de cada uno de los plaguicidas, se realizó un análisis de conglomerados con los resultados de concentraciones promedio a 4 y 60 días que permitió agrupar en tres escenarios las 78 unidades cartográficas de la región. El Escenario 3 fue el en que menores concentraciones de plaguicidas fueron simuladas. Este escenario estuvo por lo general conformado de suelos arenosos del grupo hidrológico B, que presentan alta infiltración y transporte del agua superficial hacia la napa. El Escenario 2 fue considerado el peor caso en términos de contaminación del agua superficial, ya que presentó las mayores concentraciones de plaguicidas. Dentro de las unidades cartográficas agrupadas en el Escenario 2, la mayor parte presenta suelos del grupo hidrológico D, el cual favorece el escurrimiento superficial y la erosión hídrica. La mayoría de las unidades del Escenario 2 se encontraron ubicadas en la zona núcleo agrícola en el norte de la región pampeana. Los escenarios de exposición aquí definidos permitirán sin dudas facilitar, agilizar y ordenar el uso de la evaluación de riesgo ecotoxicológico en la región pampeana.

Finalmente, en el Capítulo 4 se realizó una primera evaluación de riesgo para plaguicidas usados en el cultivo de soja con el fin de detectar los que presentan indicios de un posible riesgo de toxicidad aguda para la biota acuática. Se estimó para el Escenario 2, que es el más sensible a la contaminación del agua superficial, las concentraciones ambientales predichas para 20 plaguicidas empleados en soja, tanto herbicidas, insecticidas como fungicidas. El relevamiento de información sobre la toxicidad aguda en organismos acuáticos de los plaguicidas utilizados en los lotes de soja de la región pampeana demostró que los datos disponibles son insuficientes, en la mayoría de los casos, para la realización de una evaluación de riesgo ecotoxicológico completa con cálculo de CP₅ y CSS. De los 20 plaguicidas estudiados en este trabajo, siete ingredientes activos presentaron información de toxicidad aguda que deja entrever la posibilidad de un riesgo ecotoxicológico para uno o varios grupos de organismos acuáticos: acetoclor, lambda-cihalotrina, metribuzina, paraquat, clorpirifos, cipermetrina, glifosato. En el caso de los herbicidas acetoclor, metribuzina y paraquat y el insecticida lambda-cihalotrina, la cantidad de especies testeadas en los distintos grupos de organismos fue insuficiente como para permitir la realización de CSS y concluir de

manera estadística sobre la posibilidad de un riesgo ecotoxicológico. En el caso de clorpirifos en peces, insectos y crustáceos, glifosato en anfibios y peces y cipermetrina en peces la existencia de riesgo toxicológico pudo ser comprobada estadísticamente comparando el intervalo de confianza de la CP₅ con el de la CAP. Estos resultados alertan sobre la posibilidad que aplicaciones de plaguicidas comúnmente realizadas los cultivos extensivos de la región pampeana presenten un riesgo para la biota acuática e invocan la urgencia de generar mayor información toxicológica y de revisar las aprobaciones de uso vigentes.

Lic. María Florencia D'Andrea

Dra. Julie C. Brodeur