

“Riesgo ambiental para el ganado vacuno por el consumo de agua superficial y subterránea contaminada en la cuenca del arroyo del Azul”



Autor: Lic. Sabrina A. Dubny

Director: Dr. Fabio Peluso

2017

Maestría en Ingeniería Ambiental
FACULTAD REGIONAL LA PLATA
UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA NACIONAL

“Riesgo ambiental para el
ganado vacuno por el
consumo de agua superficial
y subterránea contaminada
en la cuenca del arroyo del
Azul”

Autor: Lic. Sabrina A. Dubny

Director: Dr. Fabio Peluso

2017

A Luca y Sol,
las luces de mi vida.

Agradecimientos

Quisiera dedicar este trabajo a mi director de tesis, Dr. Fabio Peluso, que confió y confía en mí constantemente, por su supervisión e inestimable y valiosa dirección.

Agradezco a la Comisión de Investigaciones Científicas (CIC) de la Provincia de Buenos Aires por las becas otorgadas para la realización de la maestría y al Instituto de Hidrología de Llanuras “Dr. Eduardo J. Usunoff” (IHLLA) por facilitarme las instalaciones para que pueda desarrollar mis becas y mi Tesis de Maestría. También agradezco al personal de apoyo del Laboratorio de Aguas del IHLLA, Lic. Fátima Altoaguirre, Téc. Natalia de Líbano e Ing. Daniel Arias por los aportes de datos químicos de los censos realizados.

Estoy especialmente agradecida a mis compañeros y amigos del Instituto de Hidrología de Llanuras porque han contribuido directa o indirectamente en este estudio, incluso con la compañía del mate por medio, dando el aliento cuando más se necesita.

Agradecer también a mis compañeros de la Maestría en Ingeniería Ambiental, que me mantenían firme para seguir realizando los viajes semanales para las cursadas y por sus historias de vida que también complementan y potencian el trabajo de uno. También a muchos profesores de la carrera que mostraban su entusiasmo en cada una de las materias y que despertaban el interés en general y consolidan la base intelectual/científica.

Desde lo personal, también quisiera agradecer a mis papás Liliana y Kico, y mis hermanas Dana, Vale y Ailén por apoyarme e incentivarme siempre a seguir con los estudios y seguir el camino que más me gusta, y por estar siempre cuando aflojaba por sentir que no podía rendir más de lo que daba.

También por su incondicional estímulo y apoyo, agradezco a mi compañero de vida, Máximo, que me conoce demasiado y me incentiva a seguir cuando sabe que preciso el empujón.

Agradezco a todos los que han estado en este proceso... ¡familia y amigos!

Finalmente, también se lo dedico especialmente a mis hijos Luca, que nació y está creciendo (mucho) a la par de la Tesis, y Sol, que desde la panza vive mi esfuerzo por la defensa de la tesis.

ÍNDICE

Agradecimientos	4
ÍNDICE	6
INTRODUCCIÓN.....	9
Estructura general de la Tesis.....	11
RESUMEN	13
Lista de tablas.....	15
Lista de figuras.....	17
Lista de abreviaciones.....	18
Capítulo 1. MARCO TEÓRICO, DESCRIPCIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO, PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN Y OBJETIVOS.....	20
1.1. Marco conceptual: el riesgo ambiental.....	21
Evaluación de riesgo ambiental.....	21
Antecedentes sobre análisis de riesgo probabilístico en animales.....	25
Caracterización de los escenarios de exposición del ganado vacuno a los contaminantes en el agua de bebida.....	26
Intoxicación crónica	27
Extrapolación interespecífica	29
1.2. Descripción General del Área de Estudio	31
Partido de Azul	31
Ciudad de Azul.....	31
Cuenca del arroyo del Azul	31
Agua subterránea de la zona.....	34
Hidroquímica y relación entre aguas superficiales y subterráneas	34
Clima.....	36
Caracterización de la actividad agrícola-ganadera del partido de Azul.....	36
Actividad ganadera.....	37
Actividad agrícola.....	38
1.3. Contaminación de los recursos hídricos en el área de estudio y calidad del agua para el ganado	40
Fuentes potenciales de contaminación de los recursos hídricos.....	43
Fuentes de origen antrópico	43
Pesticidas organoclorados y piretroides.....	43
Sustancias inorgánicas y metales pesados	43

Calidad de agua para el ganado vacuno.....	44
Niveles guía de calidad de agua según la FAO.....	46
Niveles guía de calidad de agua en Canadá.....	46
Niveles guía de calidad de agua para consumo animal en Argentina.....	47
Niveles guía propuestos por autores que estudian la calidad del agua de bebida animal en Argentina.....	48
1.4. Problema de investigación y motivación.....	48
1.5. Objetivos.....	49
Objetivo General.....	49
Objetivos Específicos.....	49
Capítulo 2. DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA.....	51
2.1. Introducción.....	51
2.2. Relevamiento del uso de agroquímicos en la cuenca del arroyo del Azul.....	51
2.3. Relevamiento de los contaminantes en el agua de bebida del ganado.....	51
2.4. Determinación de la calidad del agua confrontando con valores recomendados (Basado en Pérez Carrera <i>et al.</i> , 2007).....	53
2.5. Estimación del riesgo al ganado vacuno.....	54
Descripción de los parámetros.....	55
Concentración de las sustancias en agua.....	55
Tasa de ingesta.....	56
Peso del ganado vacuno.....	58
Riesgo crónico (RC).....	58
Riesgo crónico aplicando Monte Carlo.....	59
Extrapolación interespecífica.....	60
Capítulo 3. RESULTADOS.....	63
3.1. Introducción.....	63
3.2. Relevamiento del uso de agroquímicos en la cuenca del arroyo del Azul.....	63
3.3. Sustancias tóxicas para el ganado en agua superficial.....	65
Comparación con valores límite.....	65
Riesgo crónico probabilístico por consumo de agua superficial según tasa de ingesta anualizada.....	69
3.4. Sustancias tóxicas para el ganado en agua subterránea (de pozos someros y profundos).....	74
Comparación con valores límite.....	74
Riesgo crónico probabilístico por consumo de agua subterránea según tasa de ingesta anualizada.....	76

3.5. Riesgo crónico probabilístico en una zona de la cuenca baja del arroyo del Azul.....	84
Capítulo 4. ANÁLISIS DE LOS DATOS Y DISCUSIÓN	90
4.1. Introducción	90
4.2. Análisis de los resultados	91
4.3. Ventajas y desventajas de la herramienta de evaluación de la calidad del agua basada en el riesgo.....	93
4.4. Ventajas y desventajas de la extrapolación interespecífica	96
Capítulo 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	99
5.1. Conclusiones generales	99
5.2. Recomendaciones para investigaciones futuras.....	100
BIBLIOGRAFÍA	103
ANEXO I	123
Metodología para el establecimiento de niveles guía de calidad de agua ambiente para bebida de especies de producción animal	123
ANEXO II.....	130
Pesticidas en cuerpos de agua.....	130
ANEXO III	132
Riesgo por la presencia de flúor en el agua de bebida animal.....	132
Riesgo por la presencia de arsénico en el agua de bebida animal	132
Riesgo por la presencia de nitrato en el agua de bebida.....	134
Exceso en la concentración de flúor, sodio, nitrato y sulfato en el agua de bebida del ganado bovino y valores no aptos de pH	135
ANEXO IV.....	137
Estimación del riesgo al ganado vacuno en Argentina	137
Bibliografía Anexos	139

INTRODUCCIÓN

La provincia de Buenos Aires, pertenece a la región pampeana argentina, y por sus características climáticas y de suelos, la transforman en una zona agrícola y ganadera por excelencia. Esta región produce las principales cosechas de grano (soja, trigo, maíz y girasol, también sorgo, cebada, y lino (FAO, 2004). También se desarrollan en la región la actividad ganadera (bovino y ovino). La provincia cuenta con el 34 % de las cabezas de ganado vacuno. Debido a ello, se utilizan ampliamente productos fitosanitarios para combatir plagas que afectan a los cultivos y al ganado pudiendo los mismos afectar la salud humana y animal por exposición directa o indirecta (Penedo, 2008).

Inmersa en esta gran superficie se encuentra la cuenca del arroyo del Azul, ubicada en la zona central de la provincia de Buenos Aires. Abarca una superficie de 6.237 km², cubriendo la casi totalidad del partido de Azul. La zona Norte (N) del partido de Azul forma parte del sector más llano de la cuenca del arroyo del Azul, en los cuales se desarrolla principalmente la cría ganadera extensiva (de Dominicis, 2010).

Muestreos de calidad del agua en la cuenca del Azul han permitido detectar la presencia de pesticidas en aguas superficiales y distintos tipos de sustancias químicas en las aguas subterráneas (Proyecto ANPCyT PID 452, 2005; CIC resolución 1396/2013; IHLLA código 03/I036 y 03/I028). Se encontraron pesticidas organoclorados y piretroides, y sustancias inorgánicas, entre ellas, arsénico y flúor.

Las fuentes de agua para el ganado son los arroyos, lagos, ríos, charcos, lagunas, manantiales, pozos, siendo la de mayor importancia el agua subterránea (Pérez Carrera *et al.*, 2005). La calidad del agua es fundamental para todas las producciones animales, ya que la misma garantiza el cumplimiento de los requerimientos nutricionales de las especies y su adecuada calidad para el consumo humano. La contaminación del agua tiene incidencia en la eficiencia de los sistemas de producción y en la salud de la población residente (Herrero y Maldonado May, 2000).

Los criterios que habitualmente se tienen en cuenta para la determinación de la calidad del agua de bebida para el ganado vacuno son sus

características fisicoquímicas y organolépticas, la presencia de compuestos tóxicos, el exceso de minerales y la presencia de bacterias patógenas (NRC, 2001). Si bien es común la realización de estudios para determinar la calidad del agua que será destinada al ganado con el fin de decidir su uso, los mismos se basan en la comparación de las concentraciones de las sustancias peligrosas del agua con valores límite establecidos en normativas (niveles máximos permitidos y/o niveles guía). En Argentina los niveles máximos para calificar la calidad del agua para uso animal respecto a la presencia de pesticidas o inorgánicos no están establecidos a nivel nacional. Hasta el momento no tiene una normativa específica. Existen, sin embargo, niveles guía sobre calidad de agua de bebida para el ganado en el Decreto 831/93 Reglamentación de la Ley Nacional N° 24.051. Estos listados de valores límite no son exhaustivos, por lo que ciertas sustancias tóxicas que pueden encontrarse en los cursos de agua no cuentan con valores desprotegiendo a los animales de su consumo. Muchos pesticidas y algunos inorgánicos están dentro de estos grupos de sustancias. Además, no consideran la duración y magnitud de la exposición, ni la tasa de ingesta, ni la edad de los organismos expuestos, entre otros parámetros.

Dada la carencia de herramientas eficientes para caracterizar el agua con fines de consumo animal con presencia de sustancias tóxicas, se propone desarrollar una metodología para evaluar el riesgo para el ganado como mecanismo alternativo de evaluación. En base a la peligrosidad de los pesticidas presentes en las aguas superficiales y otras sustancias inorgánicas en las aguas subterráneas y la definición de los escenarios de exposición por el consumo de agua del animal, el análisis se aplicará en la cuenca del arroyo del Azul. Este tipo de metodología, que se basa en los análisis de riesgo de USEPA probabilísticos, se ha empleado para el riesgo a la salud humana, tanto en el partido de Azul (Peluso *et al.*, 2008; 2010; 2012b) como en el partido de Tres Arroyos (Peluso *et al.*, 2011; Othax *et al.*, 2013; 2014), por contacto directo e ingesta accidental de agua en un baño recreativo, y por consumo de agua de bebida. Sin embargo, no se ha avanzado en su adecuación para hacerla útil con relación a la producción animal.

El desarrollo de una herramienta de evaluación de la calidad del agua con fines productivos en base a análisis de riesgo es novedosa y útil ya que no

solo permitiría caracterizar el agua con fines productivos sino que también podría ser utilizada para estimar los valores límite faltantes en las normativas provinciales y nacionales.

Estructura general de la Tesis

La presente Tesis de Maestría ha sido organizada presentando el marco teórico, que parte de una recopilación de antecedentes en la temática (análisis de riesgo en animales, toxicidad y extrapolación), culminando con la presentación del objetivo general y los objetivos específicos. Dentro del marco teórico se realiza la descripción general de la cuenca del arroyo del Azul, la caracterización de la actividad agrícola-ganadera, la presencia de sustancias tóxicas en los recursos hídricos, las fuentes potenciales de contaminación de los cuerpos de agua, la calidad del agua para bebida del ganado vacuno y los niveles guía para consumo de agua internacional y nacional. Todo esto elaborado a partir de la recopilación bibliográfica y antecedentes disponibles.

El capítulo de metodología comienza con una introducción sobre el análisis de riesgo, abarcando también aspectos tales como fuentes, vías y escenarios de exposición a contaminantes, se detalla el uso de agroquímicos y la presencia de sustancias inorgánicas que provienen tanto de fuente natural como antrópica. Algunas de las sustancias inorgánicas halladas en las aguas subterráneas (proveniente de pozos someros y profundos) de la cuenca del arroyo del Azul presentan concentraciones máximas permisibles (nivel guía) para consumo de agua animal, por lo tanto, fueron confrontadas con las concentraciones halladas. Lo mismo se realizó para el arsénico medido en agua superficial. Luego se presenta la metodología para estimar el riesgo al ganado vacuno (adulto y ternero) por consumo de agua superficial y subterráneo somero y profundo en base al modelo USEPA probabilístico basado en la cuantificación de una dosis de exposición a partir de las concentraciones de las sustancias en el agua, el consumo de ésta por parte del animal, y su peso. En este apartado se explica cómo se introducen técnicas de extrapolación interespecíficas de valores umbrales toxicológicos en la metodología. Posteriormente se realiza la descripción de los parámetros dentro de la cual se analiza la concentración de las sustancias en agua, la tasa de ingesta y el peso

del ganado vacuno diferenciando distintas condiciones de cálculo según tipo de individuos expuestos (terneros y adultos), condiciones de exposición (diferentes tasas de ingesta en función de condiciones climáticas), y diferentes alcances de la metodología respecto de las sustancias tóxicas presentes en el agua, análisis de riesgo por sustancia individual y por el conjunto de sustancias simultáneamente (análisis de riesgo acumulativo).

En los resultados se exponen los alcances logrados empleando la metodología implementada.

En el capítulo de análisis de los datos y discusión se analizan y contrastan los resultados obtenidos, abarcando aspectos tales como las ventajas y desventajas de utilizar las herramientas de riesgo y de las técnicas de extrapolación. Este capítulo fue elaborado teniendo en cuenta todos los aspectos estudiados en la Tesis.

Por último, se presenta el capítulo de conclusiones y recomendaciones, secundado por el correspondiente de la bibliografía citada en la Tesis, y los anexos.

RESUMEN

En las aguas naturales (superficiales y subterráneas) de Argentina es común la presencia de sustancias tóxicas (por ejemplo, pesticidas y metales pesados). Es frecuente la utilización de estas aguas para bebida animal. A pesar que existen niveles guía de calidad para el consumo de agua del ganado en la Tabla 6 del Anexo II del Decreto Reglamentario 831/93 (Ley Nacional 24.051), la mayoría de las sustancias carecen de estos valores límite. Por lo tanto, las regulaciones todavía no protegen a los bovinos de todas las sustancias posibles de encontrar en los cuerpos de agua y a las que pueden estar expuestas.

De las sustancias encontradas en los cuerpos de agua de la cuenca en estudio (arroyo del Azul) se han confrontado con aquellas que sí presentan niveles guía. Pero esta metodología sólo da un pantallazo de la calidad del agua en cuanto si excede o no la concentración permisible. Este método no considera el tipo de exposición, ni la magnitud o duración de la misma y tampoco tiene en cuenta la edad del organismo expuesto. Sumado a lo explicado anteriormente, no considera otras sustancias potencialmente peligrosas para el ganado bovino. Por lo tanto, se requiere de la aplicación de alguna herramienta de evaluación de la calidad del agua para bebida del ganado que permita superar esta situación de indefensión de los animales y la producción. La herramienta que se eligió en este trabajo fue la metodología de USEPA adaptado a los bovinos de modo que permita inferir el riesgo potencial a la que se encuentran los animales (terneros y vacas adultas) por exposición de estos tóxicos en el agua de bebida.

La metodología de USEPA adaptada se aplicó de manera probabilística para estimar el riesgo crónico para el ganado bovino por la exposición de sustancias tóxicas debido al consumo de agua superficial y subterránea contaminada en la cuenca del arroyo del Azul, Provincia de Buenos Aires, Argentina. Las sustancias presentes en esos cuerpos de agua fueron: α , β , γ , δ -hexaclorociclohexano (HCH); hexaclorobenceno (BHC); aldrin; carbendazim; clorpirifos; endosulfan I y II, endosulfan sulfato; γ -clordano; acetoclor; heptaclor; 2,4-D; 2,4-DB; glifosato; cipermetrina; arsénico (As); cadmio (Cd); fluoruro (F⁻) y nitrato (NO₃⁻).

La adaptación del modelo de análisis de riesgo USEPA se basó en la selección y aplicación de métodos de extrapolación interespecífica basada en valores umbrales de toxicidad.

El riesgo utilizando el método adaptado se aplicó a terneros y vacas adultas bajo diferentes condiciones de ingesta de agua (una tasa de ingesta promedio anual, y dos específicas, una para periodo invernal y otra para el periodo estival). También se analizó el riesgo considerando las sustancias encontradas en los distintos muestreos como representativo de un único punto en la cuenca del arroyo del Azul. Asimismo, considerando un punto del agua superficial como el más peligroso, y analizando el riesgo por consumo de agua superficial y subterránea (somera y profunda) en esa zona de interés, donde existe, además, actividad ganadera.

La evaluación de riesgo al ganado vacuno mostró que no existe riesgo relevante ni en aguas superficiales ni subterráneas. Las aguas muestran una calidad aceptable para bebida animal, ya que ninguna sustancia hallada en los cuerpos de agua está presente en concentraciones que podrían afectar la salud del ganado. De esta manera pudo conocerse cuál es el nivel de calidad del agua a pesar de no contarse con valores límites. Sin embargo, al considerar el consumo de agua de pozos someros con la presencia de todas las sustancias detectadas (riesgo crónico acumulativo) en periodo estival se observa, en terneros, un cierto riesgo potencial, debido, principalmente, al fluoruro.

Este estudio presenta un método útil para analizar la calidad del agua para el ganado vacuno de producción cárnica, y provee una herramienta alternativa para el manejo de la calidad del agua cuando los límites regulatorios de determinadas sustancias están ausentes. Además, permite la evaluación considerando los efectos tóxicos por la presencia simultánea de las sustancias, o también diferenciando entre estaciones del año en función de las variaciones de las tasas de ingesta según la temperatura, aspectos que no permite la aplicación de los valores límite por normativa.

Lista de tablas

Tabla 1. Niveles guía de calidad de agua para bebida de ganado (Dec. 831/93 - Ley Nacional 24.051).....	47
Tabla 2. Valores recomendados para bebida de ganado vacuno.....	54
Tabla 3. Estadísticos del peso del ganado vacuno, utilizado para Bw.....	58
Tabla 4. Valores de NOAEL de los constituyentes peligrosos encontrados en los cuerpos de agua de la cuenca del arroyo del Azul.....	61
Tabla 5. Peso corporal de los animales de laboratorio con valor de NOAEL obtenido de bibliografía.....	61
Tabla 6. Uso de agroquímicos en la cuenca del arroyo del Azul.....	64
Tabla 7. Distribución de probabilidad de concentración de las sustancias presentes en agua superficial con sus parámetros estadísticos y el valor de UCL.....	67
Tabla 8. Estadísticos del riesgo crónico a las vacas adultas por consumo de agua superficial anualizado.....	69
Tabla 9. Estadísticos del riesgo crónico a los terneros por consumo de agua superficial anualizado.....	70
Tabla 10. Estadísticos del riesgo crónico a las vacas adultas por consumo de agua superficial en verano y en invierno.....	72
Tabla 11. Estadísticos del riesgo crónico a los terneros por consumo de agua superficial en verano y en invierno.....	73
Tabla 12. Estadísticos descriptivos de concentraciones de sustancias tóxicas en agua subterránea somera y profunda.....	76
Tabla 13. Distribución de probabilidad de concentración de las sustancias presentes en agua subterránea (somero y profundo) con sus parámetros estadísticos y el valor de UCL utilizados para los análisis de riesgo.....	78
Tabla 14. Estadísticos del riesgo crónico a las vacas adultas por consumo de agua (anualizado) subterráneo somero y profundo.....	79
Tabla 15. Estadísticos del riesgo crónico a los terneros por consumo de agua (anualizado) subterráneo somero y profundo.....	79
Tabla 16. Estadísticos del riesgo crónico a las vacas adultas por consumo de agua subterráneo somero y profundo en verano y en invierno.....	81
Tabla 17. Estadísticos del riesgo crónico a los terneros por consumo de agua subterránea somera y profunda en verano y en invierno.....	82
Tabla 18. Distribución de probabilidad de concentración de las sustancias presentes en agua superficial de la cuenca baja del Arroyo del Azul (Arroyo Gualicho) con sus parámetros estadísticos y el valor de UCL.....	85
Tabla 19. Distribución de probabilidad de concentración de las sustancias presentes en agua subterránea (someras y profundas) de la cuenca baja del	

Arroyo del Azul (Arroyo Gualicho) con sus parámetros estadísticos y el valor de UCL.....	85
Tabla 20. Estadísticos del riesgo crónico a las vacas adultas por consumo de agua (anualizado) superficial en la cuenca baja del Arroyo del Azul (Arroyo Gualicho).	86
Tabla 21. Estadísticos del riesgo crónico a los terneros por consumo de agua (anualizado) superficial en la cuenca baja del Arroyo del Azul (Arroyo Gualicho).	87
Tabla 22. Estadísticos del riesgo crónico a las vacas adultas por consumo de agua (anualizado) subterránea somera y profunda en la cuenca baja del Arroyo del Azul (Arroyo Gualicho).....	88
Tabla 23. Estadísticos del riesgo crónico a los terneros por consumo de agua (anualizado) subterránea somera y profunda en la cuenca baja del Arroyo del Azul (Arroyo Gualicho).....	88

Lista de figuras

Figura 1. Ubicación de la cuenca del arroyo del Azul en Argentina.32

Figura 2. Cuenca del arroyo del Azul, y los puntos de muestreo de agua superficial.33

Figura 3. Producción ganadera en la cuenca baja.39

Figura 4. Producción agrícola (soja) en la cuenca alta, en inmediaciones del Arroyo del Azul.40

Figura 5. Cultivos en cercanía a los cursos de agua.41

Figura 6. Concentración mínima y máxima de los pesticidas prohibidos que se han encontrado en el área de estudio.65

Lista de abreviaciones

ADD: Dosis de exposición diaria promedio.
 ADDI: Dosis diaria promedio por ingesta.
 As: Arsénico.
 AT: Factor de corrección.
 BHC: Hexaclorobenceno.
 Bw: Peso corporal del individuo expuesto.
 C: Concentración de la sustancia peligrosa en el agua.
 Ca: Calcio.
 CCME: Consejo Canadiense del Ministerio de Medio Ambiente (Canadian Council of Ministers of the Environment, en inglés).
 Cd: Cadmio.
 CIC: Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires.
 Cl: Cloruro.
 Dec. Reg.: Decreto Reglamentario.
 DRO: Dosis de referencia oral.
 ED: Duración de la exposición.
 EF: Frecuencia de la exposición.
 F⁻: Fluoruro.
 FAO: Organización de las Naciones Unidas para la alimentación y la agricultura.
 HCH: Hexaclorociclohexano.
 HCO₃⁻: Bicarbonato.
 IHLLA: Instituto de Hidrología de Llanuras "Dr. Eduardo J. Usunoff"
 INTA: Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria.
 Ir: Tasa de ingesta diaria del agua.
 LC50: Concentración letal a la que se muere el 50 % de la población expuesta en el ensayo toxicológico.
 MC: Monte Carlo.
 Mg: Magnesio.
 N: Norte.
 Na: Sodio.
 NE: Noreste.
 NO: Noroeste.
 NOAEL: Dosis máxima en la que no se observan efectos adversos (Non-observable adverse effect, en inglés).
 NO₃⁻: Nitrato.
 PDF: Función de distribución de probabilidad.
 P⁵: Percentilo 5.
 P⁹⁵: Percentilo 95.
 RC: Riesgo crónico.
 RR.PP.: Residuos peligrosos.
 S: Azufre.
 SE: Sureste.
 SENASA: Servicio nacional de sanidad y calidad agroalimentaria.
 SMN: Servicio meteorológico nacional.
 SO: Suroeste.

SO₄⁻²: Sulfato.

UNCPBA: Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires.

USEPA: Agencia de protección ambiental de Estados Unidos (United States Environmental Protection Agency, en inglés).

WQGs: Canadian water quality guidelines (Guía de calidad de agua canadiense).

Unidades

ha: Hectárea.

kg: Kilogramo.

km: Kilómetros.

km²: Kilómetros cuadrados.

L: Litro.

m: Metro.

mg: Miligramo.

mm: Milímetros.

msnm: Metros sobre el nivel del mar.

m³ s⁻¹: Metros cúbicos por segundo.

µg: Microgramo.

Capítulo 1. MARCO TEÓRICO, DESCRIPCIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO, PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN Y OBJETIVOS

En el presente capítulo se describen los conceptos de riesgo ambiental y los antecedentes de estudios de este tipo realizados en animales, y las consecuencias de las intoxicaciones crónicas en éstos. Luego de presentar el modelo de análisis de riesgo que sirve de base para el que se utilizará en este trabajo, se caracteriza el escenario de exposición de los contaminantes por parte de los bovinos. Dado que la base metodológica de un análisis de riesgo es la confrontación de la dosis de exposición de la sustancia con un valor umbral por debajo de la cual no existen efectos toxicológicos sobre el individuo expuesto (referencial toxicológico), que en el caso de los bovinos está ausente, se requirió tratar el tema de la extrapolación interespecífica para obtener valores umbrales de toxicidad y poder así, evaluar el riesgo debido a la ausencia de información de toxicidad crónica en el ganado vacuno.

Dado que, como se expresó en la introducción, el análisis que se realiza en el trabajo se basa en los contaminantes presentes en los recursos hídricos y como podría afectar al ganado, se hace una caracterización de la zona de estudio en general, y sobre los medios hídricos en particular, describiéndose las aguas subterráneas y superficiales de la cuenca del arroyo del Azul. Asimismo, se hace una referencia de la actividad agrícola-ganadera del partido de Azul.

Posteriormente se analizan las herramientas más comúnmente utilizadas para evaluar la calidad del agua, los niveles guía, haciendo una descripción de los niveles disponibles para analizar la calidad de agua para bebida de los animales de producción en Argentina, en Canadá y en Estados Unidos.

Por último, y en base a lo anterior, se plantea el problema de investigación que intenta resolver la presente Tesis presentándose, a continuación, los objetivos del trabajo.

1.1. Marco conceptual: el riesgo ambiental

Evaluación de riesgo ambiental

En términos generales, riesgo es la probabilidad de que ocurra algo con consecuencias indeseables (USEPA, 2001).

Existe una distinción entre peligro y riesgo: este último término, utilizado en el contexto del estudio que se emprende, refiere a la probabilidad de que ocurran daños debido a la exposición a sustancias peligrosas (van Leeuwen y Hermens, 1995). Es decir, una sustancia tóxica siempre es peligrosa, pero para que además sea riesgosa debe existir la posibilidad de tomar contacto con ella. Entonces, la peligrosidad está dada por la toxicidad y/o alguna otra característica intrínseca de la sustancia mientras que el riesgo dependerá de la toxicidad de la sustancia y de que ocurra exposición a ella.

En la evaluación de riesgo se integra la exposición y los efectos tóxicos de las sustancias, y se puede determinar, además, la probabilidad y la magnitud de los efectos potenciales sobre los organismos en el medio ambiente (USEPA, 1998; ECOFRAM, 1999).

Por lo tanto, en el marco metodológico general de la evaluación de riesgo ambiental se distinguen cuatro elementos principales (NRC, 1983; 1994):

- Identificación de la fuente del peligro, que trata de determinar si un compuesto químico particular está causalmente ligado a un efecto a la salud en particular.
- Evaluación de la exposición, que es la cuantificación del contacto entre la fuente peligrosa mencionada en el punto anterior y el blanco, o individuo que potencialmente puede ser afectado según el tipo y magnitud del contacto.
- Evaluación dosis-respuesta, que intenta determinar la relación entre el grado de exposición y la probabilidad de ocurrencia y gravedad de efectos a la salud del organismo expuesto.
- Caracterización del riesgo, que es la descripción de la naturaleza y magnitud del riesgo, actividad surgida de la información que proveyeron los puntos anteriores.

Este marco fue diseñado originalmente para la evaluación del riesgo en la salud humana (NRC, 1983) y más adelante se adoptó para la evaluación de riesgo ambiental (Hernández Hernández, 2012).

El análisis de riesgo es una herramienta que permite caracterizar la naturaleza y magnitud de los riesgos para la salud frente a la exposición de uno o más factores estresantes, que pueden estar presentes en el medio ambiente (USEPA, 2016a).

Los análisis de riesgo se aplican como herramientas comunes de evaluación de la calidad del agua ya que tienden a un enfoque integral que utiliza toda la información disponible (Howd y Fan, 2008) y permiten estimar si un contacto de determinadas características con una sustancia es peligroso para el individuo expuesto (NRC, 1983).

La base metodológica de los análisis de riesgo consiste en confrontar la dosis de exposición -ver más adelante- con un referencial toxicológico según la vía de contacto con el organismo. Este referencial es el valor umbral por debajo de la cual no existen efectos toxicológicos sobre el individuo expuesto para el periodo de exposición considerado (NRC, 1983; USEPA, 1989; 1992a).

La evaluación de riesgo se utiliza para determinar su valor cuantitativo o cualitativo frente a una situación de contaminación concreta que constituye una amenaza ambiental (Qin, 2012). El modelo se basa en una agregación de variables que tienen que ver con la exposición a los tóxicos. La exposición puede ser definida como la coincidencia en espacio y tiempo de un receptor ambiental (el organismo) y un factor de estrés (el contaminante), de tal manera que el receptor y el factor de estrés entran en contacto e interactúan. Por lo tanto, sin suficiente exposición del receptor a los contaminantes, no hay riesgo (USEPA, 1992a; Sample *et al.*, 1997).

La exposición se cuantifica teniendo en consideración la “vía de exposición” (la ruta de contacto entre la sustancia tóxica y el organismo), el tipo y cantidad de sustancia tóxica presente en esa ruta de contacto, y el “escenario de exposición” que cuantifica la tasa de contacto organismo/sustancia tóxica referida a un tiempo de exposición. Posteriormente, esa cantidad de sustancia que toma contacto con el organismo se referencia al peso del organismo

expuesto, con lo cual se estima una “dosis de exposición” en las mismas unidades que los referenciales toxicológicos con los cuales se va a comparar.

El término “dosis de exposición” se refiere a la cantidad cuantificable de material introducido o absorbido por un organismo. Se expresa como la cantidad de sustancias por peso corporal del individuo por unidad de tiempo, es decir $\text{mg kg}^{-1} \text{ día}^{-1}$ (ECOFRAM, 1999). En este trabajo, como se detallará en la metodología, la dosis de exposición a las sustancias peligrosas para el ganado se va a estimar por el consumo de agua de bebida (“vía de exposición”) contaminada con sustancias tóxicas usando un modelo basado en la metodología desarrollada por USEPA para humanos para efectos crónicos, según ciertas condiciones de contacto, en especial, la tasa de ingesta (“escenario de exposición”).

El modelo básico de USEPA para ingesta humana se presenta en la ecuación 1:

$$\text{ADDI} = \frac{[\text{C} * \text{Ir} * \text{EF} * \text{ED}]}{[\text{Bw} * \text{AT}]} \quad \text{Ecuación 1}$$

Siendo,

ADDI = Dosis diaria promedio por ingesta (en $\text{mg kg}^{-1} \text{ día}^{-1}$);

C = Concentración de la sustancia peligrosa en el agua (en mg L^{-1});

Ir = Tasa de ingesta diaria del agua (en L día^{-1});

EF = Frecuencia de la exposición (en día año^{-1});

ED = Duración de la exposición (en años);

Bw = Peso corporal de la persona expuesta (en kg);

AT = Factores de corrección por tiempo promedio (Duración estadística de la vida humana en años (70) * 365 días).

La evaluación de riesgo se puede cuantificar de manera determinística o de manera probabilística. Esta última es preferible debido a que permite la estimación cuantitativa de los riesgos y de las incertidumbres asociados (Lester *et al.*, 2007), ya que incorpora la variabilidad en los conjuntos de datos, y/o la incertidumbre en la información tal como datos o modelos. Este enfoque cuantitativo es más robusto y puede distinguir los riesgos con mayor precisión en comparación con un enfoque cualitativo (Cox *et al.*, 2005; Labite y Cummins, 2012). Variabilidad se refiere a las diferencias reales en el tiempo, espacio, o las diferencias presentes en los individuos de una población y las propiedades del

sistema en estudio. La variabilidad puede surgir de procesos inherentemente aleatorios. La incertidumbre, por otro lado, es la falta de conocimiento del verdadero valor de una magnitud/cantidad, o las relaciones entre las magnitudes/cantidades (Cullen y Frey, 1999). Por lo tanto, los enfoques probabilísticos pueden cubrir tanto la incertidumbre en la estimación como la verdadera variabilidad observada para la mayoría de las variables ambientales (Aldenburg y Jaworska, 2000; Chapman y Reed, 2004; Zolezzi *et al.*, 2005).

Este tipo de evaluación de riesgo es una técnica que utiliza todo el rango de datos de entrada para desarrollar una distribución de probabilidad de exposición o riesgo, en lugar de un único valor en puntos (Qin, 2012).

Monte Carlo (MC) es el método más utilizado para la evaluación de riesgo probabilística. Así como explica Qin (2012), la simulación MC es ampliamente utilizada para manejar las incertidumbres mediante la generación de una gran cantidad de realizaciones aleatorias de los datos de entrada. Como resultado, pueden examinarse las salidas distribuidas en funciones de distribución de probabilidad (Fishman, 1995; Rubinstein y Kroese, 2007). Por lo tanto, se obtiene una función de distribución de probabilidad (PDF) del riesgo que contiene la incertidumbre de las variables insumos del modelo. Luego, para comunicar los resultados, puede seleccionarse un valor único representativo de esa distribución de P (media, mediana, el 95 percentilo, etc.), o por la distribución misma (Peluso, 2005).

El procedimiento simple de MC denominado "Simple random sampling" genera un número elevado de "muestras" según niveles de probabilidad aleatorios para una variable de la que se tienen un conjunto restringido de datos "medidos" asumiendo que los mismos responden a una distribución teórica de P (normal, lognormal, beta, t-student, logistic, etc.) (Hammond *et al.*, 1994). De cada una de estas muestras se calcula un valor de la variable "estimada" que conforma una nueva distribución de valores más numerosa (dependiendo del número de iteraciones, desde 5.000 a 10.000) y se asume que "representa" la distribución original en cuanto a variabilidad e incertidumbre (USEPA, 1994; Peluso, 2005). Tras repetir "n" veces el experimento, se dispondrá de "n" observaciones de cada variable lo que generará, a su vez, "n" observaciones del modelo.

Varios autores han aplicado MC en las evaluaciones de riesgo (por ejemplo, Thompson *et al.*, 1992; Dubus y Janssen, 2003; Sadiq *et al.*, 2003; Chow *et al.*, 2005; Nieuwenhuijsen *et al.*, 2006; Wang *et al.*, 2007; Mondal y Polya, 2008; Qu *et al.*, 2012; entre otros). Othax *et al.* (2014) y Peluso *et al.* (2014a, b) lo han aplicado en humanos en el área de estudio por ingesta de agua residencial y por ingesta accidental durante el baño recreativo en aguas con sustancias peligrosas.

Antecedentes sobre análisis de riesgo probabilístico en animales

Existen metodologías de análisis de riesgo aplicables a organismos “no humanos”. Existen análisis de riesgo ecológico (USEPA, 1992b) que no son recientes (Solomon *et al.*, 1996; Giesy *et al.*, 1999; George *et al.*, 2003; Hela *et al.*, 2005; Liu *et al.*, 2009; Jin *et al.*, 2012, entre otros), pero su modelo difiere del aplicado en humanos. También existen estudios de riesgo en aves (Shore *et al.*, 2005; Conder *et al.*, 2009; Liu *et al.*, 2015), y en pequeños mamíferos (Chow *et al.*, 2005; Fritsch *et al.*, 2010; Wang y Grimm, 2010).

A su vez, Schleier III *et al.* (2008) estudiaron el riesgo probabilístico y determinístico a la salud de los caballos por la presencia de insecticidas en el agua de bebida, en el alimento y en el suelo. Moreno Jiménez *et al.* (2011) estimaron el riesgo agudo y crónico al ganado ovino por consumir agua con la presencia de arsénico, cadmio, zinc y cobre. Sin embargo, en ambos trabajos se calculó el riesgo con modelos semejantes a los de USEPA pero se usaron como referenciales toxicológicos valores umbrales de toxicidad como el LC50 (dosis letal 50) y NOAEL (valor máximo de exposición de efecto tóxico aún no observado) correspondientes a animales de laboratorio (conejo, mono, rata, hámster, según la sustancia) directamente. Es decir, sin considerar el arrastre de incertidumbre que implica desconocer las diferencias morfofisiológicas entre las especies, lo que se intenta paliar en este trabajo utilizando el método alométrico.

La revisión bibliográfica realizada en este trabajo no ha encontrado estudios de riesgo probabilísticos ni determinísticos en ganado vacuno.

Caracterización de los escenarios de exposición del ganado vacuno a los contaminantes en el agua de bebida

Respecto a los dos primeros puntos de la evaluación de riesgo que se detallaron previamente (identificación de la fuente de peligro y evaluación de la exposición), a continuación se presentan consideraciones respecto del escenario y las vías de exposición de posibles contaminantes al ganado vacuno.

Los ríos, arroyos, lagunas y pozos de agua subterránea son fuentes de agua para el ganado, por lo que pueden estar expuestos a sustancias tóxicas, principalmente, a través de la ingesta de agua de bebida.

Blanco Penedo *et al.* (2008) ratifica que el ganado se encuentra expuesto a una amplia variedad de contaminantes, y las posibles rutas de exposición son la ingesta, la inhalación y la absorción dérmica.

Mientras que la concentración ambiental en fuentes de alimento de la fauna se ha utilizado para estimar la exposición a animales, no abordan directamente la cantidad de químicos ingeridos por el individuo. A diferencia de las concentraciones de exposición, las estimaciones de dosis tienen en cuenta los factores biológicos que afectan a la exposición tales como las tasas de ingesta, los patrones de alimentación o bebida y el porcentaje de la dieta representado por diferentes tipos de alimentos (ECOFRAM, 1999).

Por ejemplo, a pesar que la mayoría de los pesticidas organoclorados no se han utilizado desde hace varios años, todavía se encuentran sus residuos, como así también se encuentran en el alimento como resultado de la contaminación ambiental. Los residuos de pesticidas en agua, plantas y hierbas pueden ser ingeridos por herbívoros y eventualmente, encontrarse luego en la carne y leche que posteriormente es consumida por humanos (WHO, 1990). Los siguientes trabajos demuestran la presencia de agroquímicos en productos lácteos y cárnicos como son Lenardón *et al.* (1994), Maitre *et al.* (1994), Lorenzatti *et al.* (2003), Nag y Raikwar (2008), Ruíz *et al.* (2008), Muhammad *et al.* (2012; 2013), Villaamil Lepori *et al.* (2013), Deti *et al.* (2014) y Kaushik *et al.* (2014).

Los rumiantes, al igual que otras especies terrestres, pueden estar expuestos a contaminantes a través de la ingesta de alimentos y agua, a través de la inhalación y por absorción a través de la piel, como ya se explicó

previamente. Está ampliamente aceptado que la principal vía de exposición en estas especies es a través de la dieta (Fries, 1995; Norstrom, 2002).

Intoxicación crónica

En cuanto a lo detallado en los apartados anteriores, es necesario explicar la toxicidad que pueden generar las sustancias que se hallan presentes en los medios a los que se exponen los animales de interés para el estudio. Esto está referido al consumo de agua con tóxicos por parte del ganado vacuno ya que algunas de estas sustancias pueden ser directamente dañinas para el animal, o causar, por ejemplo, que el agua de bebida no sea palatable, o acumularse en el organismo, haciendo que luego, no sea apto para el consumo humano (FAO, 1994). Una de las principales consecuencias de la presencia de sustancias tóxicas en el agua de bebida es la merma en la producción ganadera, afectando directamente a los productores.

La toxicidad es la capacidad de una sustancia para ejercer un efecto nocivo sobre un organismo (Ronco *et al.*, 2004). La toxicidad crónica se refiere a los efectos tóxicos a largo plazo relacionado con cambios en el metabolismo, crecimiento o capacidad de supervivencia.

Según Dalkvist *et al.* (2009) en los últimos años se han detectado un número creciente de compuestos con efectos crónicos en el medio ambiente, muchos de los cuales provienen de los pesticidas utilizados en la agricultura.

Existen numerosos estudios sobre los posibles efectos a largo plazo de diversos plaguicidas sobre la vida silvestre. La exposición prolongada a estos agentes puede dar como resultado la alteración de varios procesos biológicos. Los efectos más comúnmente investigados incluyen la carcinogénesis (muy pocas veces en mamíferos y aves), inmunotoxicidad, alteraciones endocrinas, falla reproductiva y alteración en el comportamiento (Berny, 2007). La intoxicación crónica a otras especies muy rara vez se describe y generalmente se limita a los organoclorados, debido a su estabilidad ambiental y su persistencia (Clark, 2001; Kenntner *et al.*, 2003; Berny, 2007).

La exposición prolongada al arsénico inorgánico, principalmente a través del consumo de agua contaminada o alimentos preparados con esa agua, y cultivos alimentarios regados con agua rica en arsénico puede causar

intoxicación crónica. Los efectos más característicos son la aparición de lesiones cutáneas y cáncer de piel, cáncer de vejiga y de pulmón (WHO, 2016).

La toxicidad por nitratos en el ganado vacuno se produce cuando éstos se reducen en el rumen a nitritos y se absorben en elevada concentración, produciendo una alteración en el transporte de oxígeno (Bavera *et al.*, 2001; Robson, 2007; Fernández Cirelli *et al.*, 2010). En los animales adultos además puede producirse una disminución en la producción láctea (Gadberry y Jennings, 2005).

El cadmio es un tóxico acumulativo y existe escasa información sobre los niveles tóxicos para el ganado, a pesar que se encuentra ampliamente documentado para los seres humanos (Godfrain *et al.*, 1977). La toxicidad del cadmio en animales se ha investigado mediante dosis relativamente altas administradas durante corto tiempo (Neathery y Miller, 1975). En exposiciones crónicas de cadmio se observó en vacas la disminución del apetito, fallo renal e hipertensión, anemia, retraso del crecimiento, desarrollo de tumores, alteraciones reproductivas con abortos y lesiones teratógenas (Elika, 2008).

El flúor es necesario para mantener la dureza de dientes y huesos, sin embargo, las concentraciones excesivas producen alteraciones en la salud del ganado. La intoxicación crónica provoca lesiones en los dientes y en los huesos; y con el tiempo provoca retraso en el crecimiento (Fernández Cirelli *et al.*, 2010). También pueden ocurrir alteraciones degenerativas en la médula ósea, riñón, hígado, glándulas adrenales, miocardio y sistema nervioso central (Bavera, 2006).

Con relación a lo explicado previamente, queda claro que muchas de las sustancias que suelen encontrarse en el medio ambiente carecen de valores umbrales de toxicidad para el ganado (así como para muchas otras especies). Esta circunstancia no sólo afecta la sanción de niveles de concentración máxima permitida según su uso (calidad del agua para bebida del ganado, en este caso), sino también para ser utilizadas luego en la evaluación de riesgo. Debido a esta ausencia de información es que fue necesario recurrir a la aplicación de fórmulas de extrapolación de valores umbrales de toxicidad basados en especies que sí presentan estos valores. En el siguiente apartado se hará hincapié en la extrapolación interespecífica.

Extrapolación interespecífica

Dado que un paso importante para realizar el análisis de riesgo es confrontar la dosis de exposición de los individuos en estudio a las sustancias tóxicas con un referencial toxicológico y que esta información está ausente para muchas sustancias, se estudió extrapolar la información toxicológica de animales de laboratorio a los bovinos. A continuación, se puntualiza sobre este tema.

La extrapolación es el uso de la información existente para la predicción o pronóstico de eventos en otra situación que es biológicamente, temporal o espacialmente, diferente de donde se obtuvo tal información, siendo muy importante para la realización de las evaluaciones de riesgos ambientales (Solomon *et al.*, 2008).

Según Travis *et al.* (1990) la extrapolación interespecífica de los efectos tóxicos intenta encontrar una medida de la dosis administrada que produce la misma medida del efecto en todas las especies. Cuando hay ausencia de información detallada sobre las diferencias interespecíficas, es frecuente asumir que los resultados experimentales puedan ser extrapolados entre especies cuando las dosis administradas se han estandarizado en mg kg^{-1} peso corporal día^{-1} , denominándose “Escala de peso corporal” (Body weight scaling, en inglés) (Travis *et al.*, 1990).

Este enfoque asume que una dosis expresada por kg de peso corporal es igualmente potente en especies animales de diferente peso corporal (Schneider *et al.*, 2004).

Entre los modelos para realizar la extrapolación interespecífica de datos de toxicidad se encuentra el alométrico. Davidson *et al.* (1986) definen a la ecuación alométrica para la extrapolación de los datos biológicos entre las especies como una función de potencia del peso corporal. Es decir, se basa en la premisa de que muchos parámetros morfofisiológicos son una función del tamaño (peso corporal) de la especie animal (Ritschel *et al.*, 1992), por lo que se ha aplicado para relacionar varias características fisiológicas, morfológicas y toxicológicas al peso corporal para la extrapolación de los datos de toxicidad entre las especies (Pastorok, 2002). Para ajustar las diferencias significativas en los pesos corporales de las especies (por ejemplo,

ratón/rata/perro/oveja/humano y ganado vacuno), se requiere un factor de escala para ajustarlo alométricamente (Sample *et al.*, 1996; Sample y Arenal, 1999; Pattanayek y DeShields, 2004). Estos modelos están basados en la asunción que todos los miembros de un taxón (en este caso, Clase Mammalia) presentan el mismo tipo de respuesta toxicológica al químico, pero a diferente escala según difieren en el peso, y en los procesos relacionados al peso (Suter II, 2007).

Dentro del modelo alométrico, el uso de una potencia fraccional del peso corporal es una práctica aceptada y apoyada por la bibliografía para derivar dosis toxicológicamente equivalentes entre especies (Sample y Arenal, 1999; Ricci, 2006; Sharma y McNeill, 2009; Wang y Prueksaritanont, 2010; USEPA, 2011; Moyer *et al.*, 2014; entre otros).

Travis y White (1988) sugieren que la escala de peso corporal $(Bw)^{3/4}$ brinda la mejor correlación entre especies. USEPA (2011) también considera que el uso de la escala $Bw^{3/4}$ es un procedimiento alternativo disponible cuando la información química específica de las sustancias no lo está.

La principal aplicación del enfoque alométrico se basa en la escala de las estimaciones de la exposición de animales de laboratorio a los seres humanos. Sobre la base de esto, se ha adoptado el mismo enfoque para el ganado, es decir teniendo en cuenta la relación del peso corporal con la escala $Bw^{3/4}$ como principio para la extrapolación de valores de toxicidad como el NOAEL, que expresa la dosis máxima a la que un organismo blanco puede exponerse sin que se manifiesten efectos adversos (Non-Observable Adverse Effect, en inglés) de ratas, ratones, perros y ovejas a las vacas. Este enfoque se tiene en cuenta ya que, al ser mamíferos, los puntos finales de toxicidad son intercambiables de una especie a otra. En consecuencia, se considera que el enfoque alométrico es un método apropiado para compensar los datos de toxicidad que faltan y que es útil en la evaluación del riesgo para la salud del ganado, tal como se realiza en este trabajo.

1.2. Descripción General del Área de Estudio

Partido de Azul

El partido de Azul se encuentra en el centro geográfico de la provincia de Buenos Aires, en la Pampa Húmeda Argentina, a una latitud de 36° 48' sur, una longitud de 59° 51' oeste y una altitud de 136 msnm. Cuenta con un territorio de 6.615 km², lindando con los partidos de Las Flores, Rauch, Tandil, Benito Juárez, Olavarría y Tapalqué. La mayor parte de la superficie del partido de Azul se encuentra dentro de la cuenca del arroyo del Azul. La planta urbana se encuentra a la salida de la cuenca superior, tiene una extensión de 1.135 km² con una cabecera serrana que aguas abajo se transforma en una llanura de transición.

Se pueden distinguir dos áreas agroecológicas, una zona netamente ganadera hacia el norte que forma parte de la cuenca del Salado y otra, hacia el sur, con aptitud para la agricultura de alto rendimiento (Bilello y González, 2005).

El partido es predominantemente un área rural, donde se realizan actividades ganaderas y agricultura, con escasa presencia de industrias.

Ciudad de Azul

La localidad de Azul, es la ciudad cabecera del partido homónimo. Posee 58.097 habitantes (INDEC, 2010) distribuidos en aproximadamente 100 km², en terrenos situados a alturas que van desde los 125 a los 148 msnm.

Cuenca del arroyo del Azul

La cuenca del arroyo del Azul se encuentra ubicada en la zona central de la provincia de Buenos Aires, entre los 58° 51' y 60° 10' de longitud oeste y 36° 09' y 37° 19' de latitud sur (Figura 1). Abarca una superficie de 6.237 km², cubriendo casi la totalidad del partido de Azul, junto con algunos sectores de los partidos de Las Flores, Rauch, Tapalqué, Olavarría y Benito Juárez.

El principal curso de agua permanente de la cuenca es el arroyo del Azul, que nace en las cercanías de la localidad de Chillar y atraviesa en dirección sur-norte el partido homónimo (Figura 2). Sus afluentes más importantes son los

arroyos Videla y Santa Catalina, cuyas subcuencas abarcan una superficie de 135 km² y 138 km², respectivamente. Luego el arroyo del Azul atraviesa la ciudad homónima, donde aguas arriba del casco urbano existe un balneario, y continúa con dirección noreste hasta perderse antes de alcanzar el río Salado, denominándose en su tramo inferior arroyo Gualicho. El curso desagua en el Canal 11, unos pocos kilómetros al sudoeste de la ciudad de Las Flores. A su paso por la ciudad de Azul, el arroyo tiene un caudal medio de 1,2 m³ s⁻¹, de los que aproximadamente la mitad corresponde al caudal básico (Usunoff *et al.*, 2000).

Otros cursos presentes son los arroyos La Corina y Cortaderas, los cuales tienen sus nacientes en la zona serrana, y cuyos tramos inferiores son temporarios y se pierden antes de llegar al Canal 11. Los mismos escurren paralelo al arroyo del Azul.

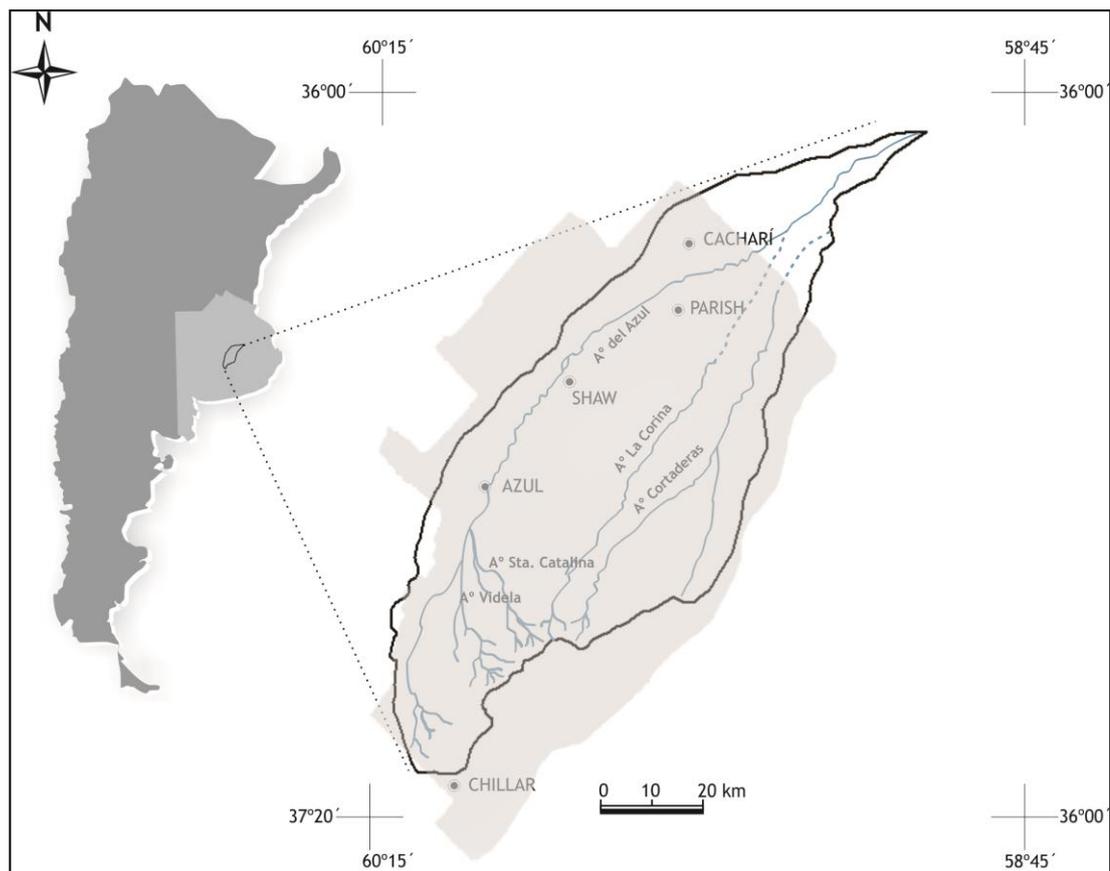


Figura 1. Ubicación de la cuenca del arroyo del Azul en Argentina.

Referencia: en gris claro se observa el partido de Azul.

Como se ha mencionado, en la cuenca se reconocen un sub-ambiente serrano hacia el sur de la cuenca con altitudes por sobre los 200 msnm (10 % del total del área), donde se ubican las cabeceras del arroyo del Azul; y un sub-ambiente de llanura hacia el norte, por debajo de los 130 msnm, con una zona de transición entre ambos, caracterizada por suaves ondulaciones.

Topográficamente la cuenca del arroyo del Azul puede dividirse en tres secciones: cuenca alta, media y baja. La pendiente media del terreno es del 5 % en la cuenca alta y 0,2 % para la cuenca baja, mientras para la cuenca media la pendiente varía entre 0,5 % a 0,8 %. En su conjunto, la región se comporta globalmente como un ambiente de llanura (Sala *et al.*, 1987; Varni y Usunoff, 1999).

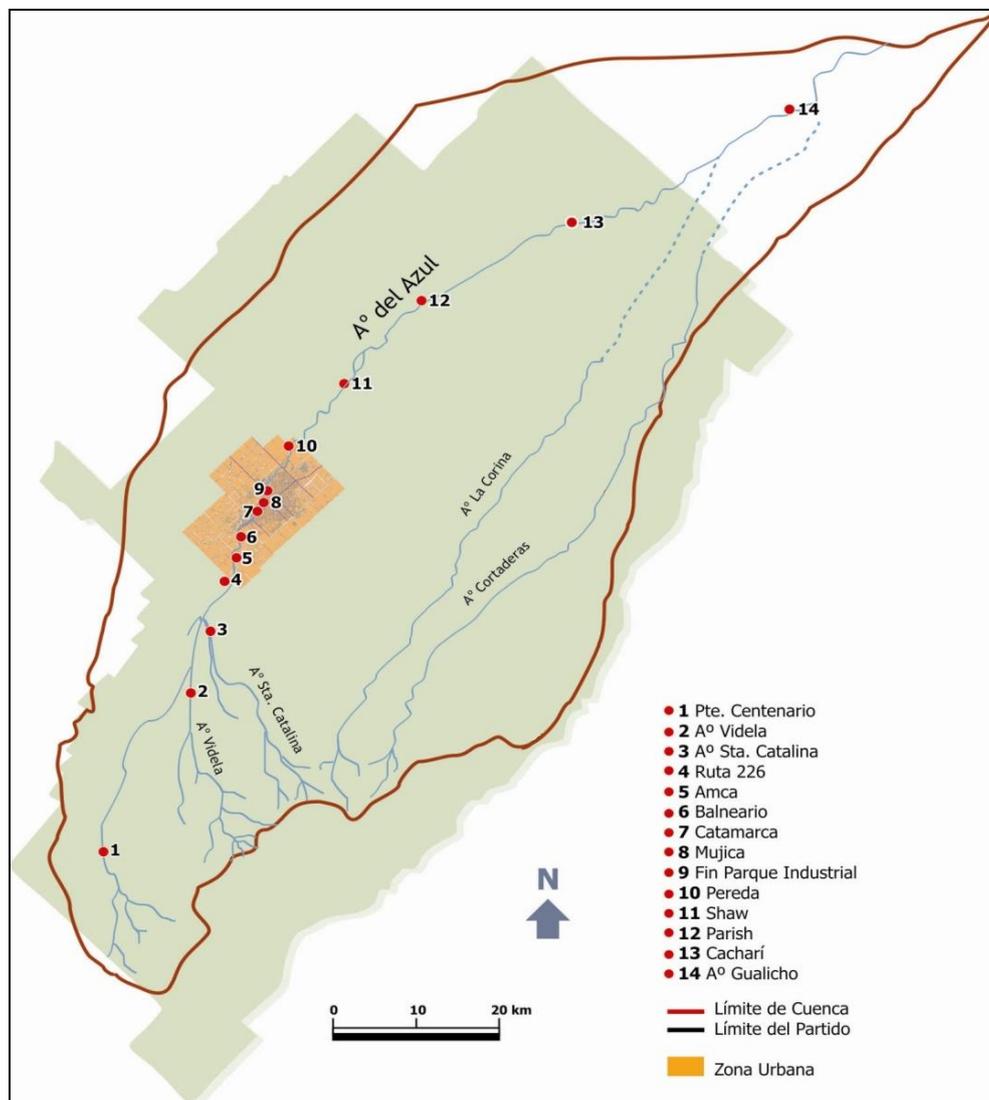


Figura 2. Cuenca del arroyo del Azul, y los puntos de muestreo de agua superficial.

Agua subterránea de la zona

El perfil geológico del área de estudio está compuesto por los sedimentos de las formaciones Pampeano y Post-Pampeano, que constituyen el principal almacén de agua subterránea para sus diversos usos. El máximo espesor del Pampeano es de unos 90 metros en el límite norte de la cuenca (Weinzettel, 2005) y el acuífero que se desarrolla en su seno, se compone de arenas limosas y limos arenosos con una fracción de arcilla relativamente escasa. El Post-Pampeano aflora a manera de manto continuo en casi toda la cuenca y también está constituido por sedimentos eólicos, principalmente arenas limosas y limos arenosos (Gentile *et al.*, 1987).

El sentido general del escurrimiento del flujo subterráneo es de SO a NE para la mayor parte de la cuenca, con flujo convergente en cercanías del arroyo del Azul especialmente. Los niveles freáticos se encuentran cerca de la superficie del terreno. La profundidad del agua oscila entre 2 y 5 metros en prácticamente toda la cuenca (Weinzettel, 2005).

La piezometría muestra un gradiente hidráulico de 0,13 % para la parte intermedia de la cuenca y se hace menor al 0,01 % en la cuenca baja (Weinzettel, 2005).

En el ambiente interserrano los gradientes son superiores a 2 m km^{-1} y la morfología freática es cóncava, con flujo convergente hacia los arroyos. En cambio, en el ambiente llano, al norte de la ciudad de Azul, la tendencia general es plana, con gradientes del orden de 1 m km^{-1} (Sala *et al.*, 1987).

La recarga de agua subterránea ocurre principalmente en las estaciones de otoño y primavera. Según Zabala *et al.* (2015), la recarga media anual para el periodo 1992-2013 fue de 202 mm año^{-1} .

Hidroquímica y relación entre aguas superficiales y subterráneas

Las investigaciones de las aguas subterráneas realizadas por Sala *et al.* (1987), y restringidas al ámbito de la cuenca dentro los límites distritales del partido de Azul, concluyeron que la evolución química es la denominada normal (Custodio y Llamas, 1976). Las aguas se caracterizan químicamente como bicarbonatadas sódicas, magnésicas y cálcicas en la zona de la cuenca alta, en la cuenca media como bicarbonatadas sódicas, y las de la cuenca baja

como bicarbonatadas cloruradas sódicas, con mayor concentración de sales (IHLLA, 2000; 2003).

A partir de la caracterización hidroquímica, las aguas del arroyo del Azul se clasifican como bicarbonatadas cálcicas-magnésicas en la cuenca alta a sódicas en la cuenca baja, con un aumento de la concentración de cloruros en este último tramo (Rodríguez *et al.*, 2010a, b; Zabala *et al.*, 2010). Esto confirma la estrecha relación existente entre las aguas superficiales y subterráneas (IHLLA, 2000). Pese a esta clara diferenciación natural entre los sectores de cuenca alta y baja, la principal variabilidad espacial es debida a los efectos provocados por el uso del recurso como receptor de efluentes de la planta de tratamientos de líquidos cloacales de la ciudad de Azul, los cuales causan efectos que se reflejan en un aumento de las concentraciones de nutrientes (fósforo y nitrógeno) y de bacterias. La segunda causa de variabilidad espacial se identifica con la química inorgánica de la cuenca baja (últimos 60 km), en particular con el aumento de la conductividad eléctrica y las concentraciones de cloruros y sodio (Rodríguez *et al.*, 2010a).

Como se explicó anteriormente, en la interacción agua superficial-agua subterránea se destaca el carácter efluente del arroyo (Sala *et al.*, 1987; Kruse, 1992; Usunoff y Varni, 1995; IHLLA, 2000; Varni, 2005) a partir de la piezometría (Zabala *et al.*, 2010). Por lo tanto, los arroyos Azul, La Corina y Cortaderas son efluentes. Los cursos y cuerpos de agua superficiales rara vez alimentan al acuífero; por el contrario, en su gran mayoría lo drenan a expensas de los elevados niveles freáticos (Weinzettel, 2005).

Además, la similitud de la composición química entre el agua del arroyo y el agua subterránea en los meses de invierno se explicaría por la predominancia del caudal básico durante ese periodo, aportado por el acuífero. La semejanza es máxima debido a que las precipitaciones y la evaporación son de poca relevancia en tal periodo (Zabala *et al.*, 2010).

El comportamiento de la cuenca alta es activo ya que este sector actúa como generador, mientras que la cuenca media actúa fundamentalmente como conducción de los excesos de la cuenca superior, aunque también existe adición de caudales locales subterráneos. Por otro lado, la cuenca baja del arroyo del Azul tiene un comportamiento pasivo, con una red de drenaje que no está

integrada. Debido al escaso escurrimiento superficial, el arroyo simplemente conduce los caudales alóctonos que recibe. Esto se debe también al efecto de las lluvias, la cual es diferente en función de la pendiente en las distintas zonas de la cuenca. Las precipitaciones que caen en la zona sur generan escurrimientos superficiales que se concentran rápidamente en los cauces de los arroyos, mientras que en la zona norte el agua se acumula en forma de charcos o lagunas sobre la superficie. Así, el agua antes de infiltrarse se traslada en forma de manto o levemente canalizada, movilizadora por la suave pendiente local (Fuschini Mejía, 1994).

Desde el punto de vista hidrológico, lo más notable del comportamiento del agua en cuencas tan deprimidas como la del Azul es la acumulación del agua sobre la superficie, y la interacción que se establece entre las aguas superficiales y las subterráneas, conformando un “Sistema hidrológico no típico” (Fertonani y Prendes, 1983).

Clima

De acuerdo a la clasificación climática de Thornthwaite y Mather (1955), el clima de la región se clasifica como subhúmedo-húmedo, mesotermal, con poca o nula deficiencia de agua.

Según los registros de la estación Azul Aero del Servicio Meteorológico Nacional (SMN), la precipitación media anual para el período 1901-2012 es de 914 mm. La precipitación media mensual máxima se produce en marzo (118 mm), y la mínima en julio (45 mm) (Zabala *et al.*, 2015).

La temperatura media anual para el periodo 1966-2011 es de 14,4 °C, con la máxima media mensual en enero con 21,5 °C y la mínima media mensual en julio con 7,5 °C.

Caracterización de la actividad agrícola-ganadera del partido de Azul

La provincia de Buenos Aires, pertenece a la región pampeana, y por sus características climáticas y de suelos la transforman en una zona agrícola y ganadera por excelencia en la Argentina.

Según Entraigas y Vercelli (2013) los usos del suelo en la cuenca alta del arroyo del Azul están destinados a la agricultura extensiva con cultivos de cosecha implementados, en su mayoría, bajo un sistema de siembra directa. Esto se debe a sus suelos más desarrollados y con propiedades favorables para el crecimiento vegetal, excepto en las áreas con afloramientos rocosos en las que se observan pastizales naturales. En cambio, en la cuenca baja, sumamente llana, sus suelos son nátricos y el drenaje es deficiente, por lo que se desarrolla principalmente la cría ganadera extensiva, con una carga animal promedio de 0,48 vacas por hectárea (ha), de las cuales el 85 % pertenece a razas británicas o sus cruza, de biotipo moderado (de Dominicis, 2010).

La distribución de la superficie de uso agrícola en el partido de Azul fue de 216.149 ha., según los resultados de la cosecha fina 2015/16 del Ministerio de Agroindustria de la Nación Argentina (2016). En cambio, 341.380 ha. corresponden al uso ganadero, donde de tales hectáreas, 261.397 ha. son de campo natural y 71.220 ha. están ocupadas por pastura permanente.

En los siguientes apartados se expondrá más detalle de ambas actividades que son comunes en la zona de estudio.

Actividad ganadera

La región pampeana es el área ganadera por excelencia conteniendo aproximadamente el 60 % de la población vacuna nacional y donde se produce el 80 % de la carne del país (Rearte, 2007), y es también la zona más importante para la producción de cereales y oleaginosas (Arelovich *et al.*, 2011).

La producción de carne bovina es una actividad importante para la economía argentina representando entre el 35 % y 40 % del producto bruto agropecuario nacional.

En la región pampeana las principales razas son las británicas y sus cruza, con una predominancia de Aberdeen Angus (Iriarte, 2008), seguida por Hereford y en menor escala Shorton. Existe una menor proporción de razas continentales como Limusin, Fleckvieh y Charolais pero que no superan el 5 % del stock nacional.

Esta región, además concentra la actividad de cría en las áreas con mayores limitaciones de suelo y la actividad de recría y engorde, en los suelos de mayor aptitud agrícola en rotaciones con la agricultura (Rearte, 2007).

En la provincia de Buenos Aires, la existencia bovina en marzo de 2015 según el Ministerio de Agroindustria de la Presidencia de la Nación (Subsecretaría de Ganadería) fue de 7.565.673 vacas y 2.635.688 terneros. En el partido de Azul se contaron 229.293 cabezas de vacas y 80.424 cabezas de terneros (INTA, 2016).

Específicamente, en la cuenca baja del arroyo del Azul, la matriz del paisaje está conformada por los pastizales naturales, ocupando la mayor superficie del área (78 % de los casi 4.000 km²). Esto coincide con la descripción general de la pampa deprimida, dado que la principal actividad económica es la cría de ganado a base de pastizales naturales, debido a las restricciones ambientales para la actividad agrícola (Sala *et al.*, 1981). En otras palabras, la zona norte del partido de Azul forma parte del sector más llano de la cuenca del arroyo del Azul, en los cuales se desarrolla principalmente la cría ganadera extensiva (de Dominicis, 2010). Se utilizan para ello pasturas naturales. En la figura 3 se observa producción bovina en la cuenca baja del arroyo del Azul.

En cuanto al destete, los terneros son tradicionalmente destetados a los 6-8 meses de edad durante el otoño, sin embargo, el destete precoz a los 4 meses de edad es una práctica que se ha incrementado en los últimos años (Rearte, 2007).

Actividad agrícola

El uso del suelo al sur de la ciudad de Azul es primordialmente agrícola debido a su alta productividad, aunque también se presentan pasturas para el engorde de ganado.

Según la información surgida a partir del censo nacional agropecuario llevado a cabo en el año 2002, en el partido de Azul había 284.834 ha. bajo cultivo (Requesens, 2011), cuyo 27 % de la superficie está dedicada a las pasturas perennes y el 73 % a los cultivos anuales. Dentro de estos últimos, se encuentran las oleaginosas como la soja (*Glycine max*), el girasol (*Helianthus*

annuus), la colza (*Brassica napus*) y el lino (*Linum usitatissimum*); cereales como el trigo pan (*Triticum aestivum*), el trigo candeal (*T. durum*), el maíz (*Zea mays*), el alpiste (*Phalaris canariensis*) y la cebada (*Hordeum vulgare*); y forrajeras como la avena (*Avena sativa*), el raigrás (*Lolium multiflorum*), el sorgo forrajero (*Sorghum vulgare*) y la moha (*Setaria italica*). Hace algunos años, el trigo, la soja, el maíz y el girasol, eran las cuatro especies más importantes, ocupando juntas el 89 % de la superficie dedicada a los cultivos anuales en el partido. Sin embargo, actualmente, la superficie dedicada a la cebada es mayor que la del trigo, ya que ésta permite realizar una soja “de segunda” más temprana y de mayor potencial.

Figura 3. Producción ganadera en la cuenca baja.



Mestelán y Ramaglio (2011) destacan la intensificación de la agricultura desde mediados de los '80 en el partido de Azul. En un estudio realizado por Argarañaz y Entraigas (2010) se identificaron en mapas con distintos tipos de cubiertas de suelo, cultivos invernales y estivales concentrados principalmente en los sectores NO y SE de la cuenca baja, que ocupaban el 12 % del área.

En las figuras 4 y 5 se observan cultivos en cercanías al curso de agua superficial, en la cuenca alta.



Figura 4. Producción agrícola (soja) en la cuenca alta, en inmediaciones del Arroyo del Azul.

1.3. Contaminación de los recursos hídricos en el área de estudio y calidad del agua para el ganado

En la actualidad, la agricultura es una actividad importante y fuente de ingresos económicos en varios países de todo el mundo, pero, al mismo tiempo, es en gran parte responsable del aumento del consumo de plaguicidas (Corsini *et al.*, 2005). Según la organización de las Naciones Unidas para la alimentación y la agricultura (FAO, 1986; 2005), un plaguicida es cualquier sustancia o mezcla de sustancias destinadas a prevenir, destruir o controlar cualquier plaga, incluyendo los vectores de enfermedades humanas o de los animales, las especies no deseadas de plantas o animales que causan perjuicio o que interfieren de cualquier otra forma en la producción, elaboración, almacenamiento, transporte o comercialización de alimentos, productos

agrícolas, madera o alimentos para animales, o que pueden administrarse a los animales para combatir insectos, arácnidos u otras plagas sobre sus cuerpos.



Figura 5. Cultivos en cercanía a los cursos de agua.

De hecho, los pesticidas utilizados en la agricultura son muy importantes para reducir las pérdidas de rendimiento, mantener una alta calidad de los productos y algunas veces mejorar el valor nutricional de los alimentos y su seguridad (Baligar y Kaliwal *et al.*, 2001). Incluso durante el barbecho, se aplican agroquímicos. Éste se refiere al periodo de transición en el que el suelo permanece improductivo, entre un cultivo y el siguiente y sirve para acumular agua en el perfil y para incrementar la disponibilidad de nitratos en el suelo. Por lo tanto, el resultado será mayor cuanto más libre de malezas permanezca el suelo en esta etapa.

La contaminación de los ecosistemas acuáticos por agroquímicos puede provocar la reducción de la calidad del agua, como recurso utilizable, y la contaminación de los acuíferos, o de otros compartimentos ambientales, como el suelo (Barberá, 1989).

Las propiedades fisicoquímicas de los pesticidas organoclorados muestran que al ser persistentes y poseer una vida media larga, pueden ser transportados a largas distancias (Vassilev y Kambourova, 2006) y tienden a bioacumularse en humanos y otros animales (Sasaki *et al.*, 1991; Borgå *et al.*, 2001). Sallam y Mohammed Ali Morshedy (2008) detectaron aldrin, dieldrin, endrin, los isómeros de HCHs, BHC, y clordano en los músculos, riñones e hígado del ganado vacuno, ganado ovino y camellos. Estudios realizados en Argentina, demuestran la presencia de estas sustancias en productos provenientes de la ganadería (Lenardón *et al.*, 1994; Maitre *et al.*, 1994; Lorenzatti *et al.*, 2003; Ruíz *et al.*, 2008; Villaamil Lepori *et al.*, 2013; entre otros).

En cuanto a la contaminación por origen natural, la llanura Chaco-Pampeana en Argentina, es considerada la región más extensa del mundo afectada por la presencia de arsénico en aguas subterráneas (Smedley y Kinniburgh, 2002). En esta región, la población rural depende del agua subterránea para consumo y para el desarrollo de las actividades agropecuarias (Bejarano Sifuentes y Nordberg, 2003).

Por lo tanto, la salud humana y animal pueden verse perjudicadas por exposición directa o indirecta (Penedo, 2008). Además, los agroquímicos y otras sustancias inorgánicas pueden afectar la calidad del agua de bebida del ganado vacuno. Y en muchos casos la contaminación ambiental afecta más a los receptores no humanos, debido a una mayor exposición o debido a que estos individuos resultan ser los más sensibles a los efectos negativos (Aylward *et al.*, 1996, Hernández Hernández, 2012).

En los suelos de la cuenca del arroyo del Azul, como ya se detalló previamente, se realizan actividades agrícola-ganaderas. A su vez, se encuentran sustancias inorgánicas de origen natural como el As en las aguas subterráneas. También se ha detectado cadmio, flúor y nitrato.

Se presentan en los siguientes apartados las fuentes potenciales de contaminación en la zona de estudio, tanto de origen antrópico como natural, y cuáles son las sustancias que comúnmente se encuentran en los cuerpos de agua superficial y subterráneo.

Fuentes potenciales de contaminación de los recursos hídricos

La meteorización química de las rocas es una de las principales fuentes de origen natural de descarga de metales pesados en el agua. Sin embargo, los metales también pueden acumularse en los cuerpos de agua como resultado del vertimiento de aguas residuales industriales. Otra fuente importante de metales incluye a la escorrentía agrícola, por el uso de agroquímicos (Ritter *et al.*, 2002; ATSDR, 2007). La corrosión de sistemas de plomería del hogar es también una fuente importante de metales como el plomo, el cobre y el arsénico (Calderón, 2000; Tamasi y Cini, 2003; ATSDR, 2007).

También existen sustancias como el As y el F⁻ que se presentan en la cuenca del arroyo del Azul de forma natural.

Fuentes de origen antrópico

Como ya se explicó en apartados anteriores, el uso de agroquímicos en la cuenca del arroyo del Azul es una fuente de origen antrópico.

En la ciudad de Azul, existen otras fuentes potenciales de ingreso de contaminantes al sistema acuífero asociadas a las actividades antrópicas. Los sitios más comprometidos donde en principio podría existir un riesgo potencial de ingreso de sustancias contaminantes son el cementerio municipal y privado, un frigorífico, el parque industrial, los vertederos de basura y minería.

Pesticidas organoclorados y piretroides

En la cuenca del arroyo del Azul se han detectado pesticidas en las aguas superficiales en muestreos realizados en agosto y octubre de 2005, marzo y diciembre de 2006, y marzo de 2007 (Peluso *et al.*, 2012a). Allí se han relevado α , β , γ y δ -HCH; aldrin; BHC; endosulfan I y II; endosulfan sulfato; γ -clordano; heptachlor; 2,4-D; 2,4-DB; glifosato; acetoclor; clorpirifos; cipermetrina y carbendazim. En el capítulo 2 se expondrá cómo han sido muestreados.

Sustancias inorgánicas y metales pesados

En la zona en estudio se han detectado en agua superficial plomo, cromo total, arsénico, sulfuros, hierro. En agua subterránea se detectan los iones mayoritarios naturales como calcio, magnesio, sodio, bicarbonato, cloruro,

sulfato y fluoruro (Zabala *et al.*, 2015). En el agua subterránea somera se han encontrado, además, nitrato, cromo, arsénico, cadmio y plomo. En cambio, en agua subterránea profunda se han relevado arsénico y nitrato. Se detallará con mayor importancia en el capítulo 2.

Calidad de agua para el ganado vacuno

Debido a que el ganado vacuno consume agua subterránea y superficial, es importante evaluar la calidad del agua, para asegurar la salud animal y la productividad (NRC, 1996). Por tal motivo, varios autores como Bavera *et al.* (2001), Iramain *et al.* (2001), Fernández Cirelli *et al.* (2010), entre otros, han estudiado los requerimientos de calidad del agua de bebida animal para producción en Argentina.

Generalmente, el agua no es considerada como fuente de minerales y para el caso de los bovinos aporta hasta el 20 % de calcio (Ca), el 11 % de magnesio (Mg), el 35 % de sodio (Na) y el 28 % de azufre (S) requeridos en la dieta (NAS, 1974; Pérez Carrera *et al.*, 2007). Por lo tanto, el aporte de minerales del agua debería tenerse en cuenta (Bavera *et al.*, 2001; Pérez Carrera *et al.*, 2007).

A su vez, a pesar que el agua es considerada uno de los nutrientes más importantes en la dieta del ganado vacuno (Adams y Sharpe, 1995), existe escasa información acerca de la variabilidad de la calidad del agua y sus efectos en el funcionamiento o comportamiento del animal. Estudios recientes indican que la calidad del agua varía sustancialmente y que puede tener un impacto en la performance del animal (Socha *et al.*, 2002). La calidad del agua de bebida para el ganado juega un rol importante tanto en la nutrición, como para mantener un buen estado de salud de los animales.

La calidad del agua para bebida animal puede ser definida por un número de factores, como son la presencia o ausencia de ciertas sustancias, el gusto, olor, turbidez y conductividad eléctrica. En algunos casos, niveles excesivos pueden no tener efectos en la producción directos, pero reduce la palatabilidad del agua, lo que produce en consecuencia, la reducción en el consumo de agua, disminuyendo el rendimiento, pero no provocando problemas tóxicos en el animal (Schlink *et al.*, 2010).

Existen varias sustancias o iones que pueden causar toxicidad en los animales. Esto a veces puede ocurrir naturalmente en los cuerpos de agua, pero frecuentemente se deben a los resultados de las actividades humanas, como ya se detalló en los puntos anteriores. Las sustancias peligrosas más comunes incluyen algunos elementos inorgánicos, residuos orgánicos, organismos patógenos, los herbicidas y pesticidas, y sus residuos. Estos pueden acumularse en el organismo, algunos pueden ser directamente dañinos o pueden causar que el agua de bebida no sea palatable, provocando que su producto comestible no sea seguro o apto para el consumo (FAO, 1994).

Los criterios que habitualmente se tienen en cuenta para la determinación de la calidad del agua de bebida son sus características fisicoquímicas y organolépticas, la presencia de compuestos tóxicos, el exceso de minerales y la presencia de bacterias patógenas (NRC, 2001). Para caracterizar la calidad del agua de bebida animal también se ha tenido en cuenta la clasificación que considera principalmente el contenido de sales disueltas, iones mayoritarios y la presencia de ciertas sustancias tóxicas.

En Argentina se han realizado estudios para determinar la calidad del agua para la producción de especies animales tradicionales considerando lo expuesto anteriormente, entre ellos la composición mineral (Pérez Carrera *et al.*, 2005, 2007; Fernández Cirelli *et al.*, 2010).

Para la mayoría de las sustancias, los niveles superiores deseados para el ganado son los considerados por USEPA (basados en estándares humanos). Sin embargo, estos valores pueden variar según distintas directrices (Socha *et al.*, 2002). Por tal motivo, algunas agencias ambientales han desarrollado valores umbral para la protección del ganado, como, por ejemplo, el Consejo canadiense del Ministerio de medio ambiente (CCME, Canadian Council of Ministers of the Environment) y Medio Ambiente de Alberta; estos valores son específicos de la región o cubren limitadas sustancias (Pattanayek y DeShields, 2004). La FAO tiene niveles guía y considera la salinidad del agua de bebida para los bovinos y las sustancias tóxicas que pueden estar presentes (FAO, 2016).

La utilización de estos niveles es común en los sistemas de gestión, donde se confrontan las concentraciones con los valores referenciales

establecidos por normativa. Constituyen los valores máximos permisibles a los que se puede encontrar una determinada sustancia para proteger al ambiente o a la salud, según sean los usos del agua.

En los siguientes apartados se detallarán los niveles guía propuestos por diferentes entidades (FAO, Canadá y Argentina).

Niveles guía de calidad de agua según la FAO

Frecuentemente, las fuentes de agua potable para el ganado incluyen suministros de mala calidad. Incluso, el agua altamente salina o el agua que contiene elementos tóxicos pueden ser peligrosas para la salud animal e incluso puede hacer que la leche o la carne no sean aptas para el consumo humano. En tales casos, se requiere la provisión de una fuente alternativa de buena calidad para minimizar el problema (FAO, 1994).

Por tal motivo, la FAO presenta tablas con valores de conductividad eléctrica (salinidad) clasificando y diferenciando las aguas aptas según los valores encontrados, lo mismo sucede con las concentraciones de Mg y sustancias tóxicas en el agua de bebida del ganado.

Niveles guía de calidad de agua en Canadá

La regulación canadiense cuenta con el mayor número de sustancias químicas legisladas para el uso del agua de bebida del ganado (Valente Campos *et al.*, 2014).

En Canadá, las guía de calidad de agua canadiense (en inglés, Canadian water quality guidelines, WQGs) proporcionan una base consistente para evaluar las condiciones de calidad del agua. Estos WQGs se derivan para la protección de los cuatro principales usos del agua (CCREM, 1987; CCME, 1999), entre ellos incluye los usos agrícolas del agua (riego y agua para el ganado).

Los protocolos para derivar las guías de calidad de agua para la agricultura se publicaron en 1993, en el Apéndice XV, y desde entonces han proporcionado un enfoque científicamente defendible para derivar directrices para riego y agua para el ganado para proteger los cultivos y el ganado de los contaminantes. Estos valores son recomendados como límites de concentración

de contaminantes en el agua de riego y la ganadería. Por encima de estos límites, se pueden generar posibles daños a los cultivos y al ganado.

El objetivo de las mismas es asegurar que las concentraciones de los contaminantes sean menores que los niveles guía, y evitar de ese modo efectos negativos en la salud o en la producción (CCREM, 1987).

Niveles guía de calidad de agua para consumo animal en Argentina

A nivel nacional existe un marco regulatorio vigente para los residuos peligrosos (RR.PP.) desde 1991, sancionada por la Ley 24.051 de RR.PP. y su Decreto Reglamentario 831/93. Este Decreto posee una serie de anexos, conteniendo en el Anexo II los niveles guía para diferentes medios y usos, uno de ellos son los niveles guía de calidad de agua para bebida de ganado (Tabla 1). Los mismos están basados en las guía de calidad de agua canadiense (CCREM, 1987), y corresponden a la concentración máxima aceptable.

Tabla 1. Niveles guía de calidad de agua para bebida de ganado (Dec. 831/93 - Ley Nacional 24.051).

Constituyente Peligroso	# CAS	Nivel Guía ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Aluminio (Al)	7429-90-5	5.000
Arsénico Total (As)	7440-38-2	500
Berilio (Be)	7440-41-7	100
Boro (B)	7440-42-8	5.000
Cadmio (Cd)	7440-43-9	20
Cobalto (Co)	7440-48-4	1.000
Cobre Total (Cu)	7440-50-8	1.000
Cromo Total (Cr)	7440-47-3	1.000
Flúor (F)	7782-41-4	1.000
Mercurio (Hg)	7439-97-6	3
Molibdeno (Mo)	7439-98-7	500
Niquel (Ni)	7440-02-0	1.000
Plomo (Pb)	7439-92-1	100
Selenio (Se)	7782-49-2	50
Uranio (U)	7440-61-1	200
Vanadio (V)	7440-62-2	100
Zinc (Zn)	7440-66-6	50

Además, en Argentina se ha desarrollado una metodología para el establecimiento de niveles guía de calidad de agua ambiente para bebida de especies de producción animal (PNUMA, 2016). Esta metodología deriva de los protocolos propuestos por Canadá (CCME, 2016) y Liu *et al.* (2015) aplica este

método en su trabajo. En el Anexo I de la presente Tesis se presenta el documento con más detalle.

Niveles guía propuestos por autores que estudian la calidad del agua de bebida animal en Argentina

Bavera *et al.* (1979; 2001; 2011) propusieron la clasificación del agua de bebida para los bovinos. Suelen caracterizar los tipos de agua en función de características cualitativas: muy buena, buena, aceptable, deficiente, mala o condicionante según las concentraciones de ciertos parámetros (sulfato, nitrato, cloruro de sodio, sólidos totales y arsénico) presentes en el agua. Fernández Cirelli *et al.* (2010) también utilizan estas clasificaciones para determinar la calidad del agua para la producción de especies animales tradicionales (ganadería cárnica y lechera) y no tradicionales (acuicultura) en Argentina.

Como se puede observar en la metodología de la presente Tesis, se hizo hincapié en los valores límite propuestos en el trabajo de Pérez Carrera *et al.* (2007) para determinar la calidad del agua en función de las concentraciones de las sustancias presentes en los cuerpos de agua superficiales y subterráneos. Se tuvieron en cuenta los valores límite establecidos por este autor ya que incorpora otras sustancias inorgánicas que no estaban establecidas por normativa, como son sodio, magnesio, potasio, calcio, bicarbonato, cloruro, sulfato y nitrato. También se consideró el valor límite propuesto para arsénico y flúor, a pesar que estas sustancias si presentan valores guía por normativa. Para el caso del As el valor es el mismo. Para el F⁻, en cambio, el autor propone distintas concentraciones aceptables en función de los problemas que puede generar su presencia en el agua de bebida. En la tabla 2 (ver más adelante en Descripción de la metodología) se pueden observar las concentraciones consideradas para la confrontación con los niveles límite.

1.4. Problema de investigación y motivación

En base a lo expuesto en los apartados anteriores, se visualiza que los valores límite para las sustancias presentes en el agua de bebida para el ganado vacuno y considerando especialmente a Argentina, no cubre todo el espectro de

sustancias que se han encontrado en los cuerpos de agua de la cuenca del arroyo del Azul, como por ejemplo los agroquímicos hallados en agua superficial. Además, la utilización de estos niveles para ser confrontados con las concentraciones de las sustancias encontradas en los cuerpos de agua no permite distinguir la magnitud y duración de la exposición, y tampoco considera la edad, el sexo o el peso de los animales en estudio. Por tal motivo, es necesaria la aplicación de una herramienta que sea útil para estimar el riesgo al que podrían estar expuestos los bovinos por consumo de agua con sustancias peligrosas en la misma, además de considerar la ausencia de una herramienta de evaluación más precisa para la ganadería.

1.5. Objetivos

Objetivo General

Desarrollar una metodología que permita evaluar el riesgo a la salud del ganado vacuno (adulto y ternero), teniendo en consideración las concentraciones de las sustancias tóxicas presentes en los cuerpos de agua a los fines que pueda utilizarse como herramienta de evaluación de su calidad.

Objetivos Específicos

- Relevar información acerca del uso de agroquímicos en el Partido de Azul (tipos de cultivos, tipos de agroquímicos utilizados, cantidades empleadas, periodicidad de aplicación, etc.), y revisión bibliográfica.
- Relevar información acerca de la presencia de sustancias inorgánicas en los cuerpos de agua que conforman la cuenca del arroyo del Azul.
- Relevar información para estimar una dosis de ingesta de agua por el animal, diferenciando las estaciones estivales y de invierno, como así también de la vaca adulta y del ternero.
- Realizar comparaciones de concentraciones de sustancias inorgánicas encontradas en los medios subterráneos y de arsénico en agua superficial de la cuenca del arroyo del Azul con niveles guía, establecidos por normativa.
- Evaluar el riesgo a la salud crónico del ganado vacuno (adultos y terneros), por sustancia y acumulativo, debido a la ingesta de agua superficial

con agroquímicos y arsénico, y subterránea con sustancias inorgánicas considerando un escenario anual y uno estival y otro invernal.

Capítulo 2. DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA

2.1. Introducción

En este apartado se explica la metodología empleada para cumplir con los objetivos propuestos. Se explica cómo se determinó el uso de agroquímicos en la cuenca del arroyo del Azul y la presencia de pesticidas en las aguas superficiales y sustancias inorgánicas en las aguas subterráneas (de pozos someros y profundos) de la cuenca. También se detalla cómo se calculó el riesgo crónico probabilístico al ganado vacuno utilizando la metodología desarrollada por USEPA.

2.2. Relevamiento del uso de agroquímicos en la cuenca del arroyo del Azul

Se realizaron entrevistas y visitas a profesionales de la Facultad de Agronomía de la Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires (UNCPBA) y del Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA) de la ciudad de Azul, con el fin de obtener información sobre el uso de agroquímicos en el área de estudio, las cantidades empleadas y la periodicidad de aplicación sobre los distintos cultivos. El relevamiento del uso de agroquímicos en la cuenca del arroyo del Azul permitió conocer qué es lo que sucede en la zona de estudio relacionado con el uso del suelo y entender por qué se han encontrado estas sustancias en los cuerpos de agua superficiales.

2.3. Relevamiento de los contaminantes en el agua de bebida del ganado

Para el caso de agua superficial, se tomó información de 5 muestreos previos (entre agosto de 2005 y marzo 2007) y se procedió a muestrear en dos eventos (febrero de 2016) en 10 estaciones (16 de Julio, Santa Catalina, puente centenario, AMCA, balneario, obras sanitarias, Mujica, fin de parque industrial, Pereda, Gualicho, ver en figura 2 en apartado 1.2). Las muestras fueron colectadas según metodología estándar (colecta subsuperficial en botella de vidrio o plástico con tapón interno de teflón y refrigeración hasta análisis en

laboratorio). Más adelante se mencionan las técnicas analíticas que se aplicaron para su determinación.

En cuanto al estudio de sustancias tóxicas en el agua subterránea, el IHLLA cuenta con una red de monitoreo para estudiar los procesos hidrogeoquímicos del Acuífero Pampeano desde 1996 (Usunoff y Varni, 1995; IHLLA, 1996; 2005; 2008; Usunoff *et al.*, 2003; Zabala, 2009). Para caracterizar la calidad del agua subterránea se tomó información de muestreos de 34 pozos someros cuya profundidad media es de 6 metros (ver ubicación en figura 6) y de 19 pozos profundos (30 metros de profundidad media) pertenecientes a la red de pozos del IHLLA. Estos muestreos fueron realizados entre diciembre de 2005 y enero de 2015. Las muestras también fueron colectadas según metodología estándar (colecta desde bomba en botella plástica con tapón interno de teflón y refrigeración hasta análisis en laboratorio). Más adelante se mencionan las técnicas analíticas que se aplicaron para su determinación.

Las muestras de agua tanto superficial como subterránea fueron determinadas analíticamente de acuerdo a técnicas estándar. Las determinaciones de pesticidas se realizaron bajo los métodos USEPA SW 846 M 8081 A-CG-ECD, USEPA 3510, HPLC-UV, USEPA 8321 A, SM M 6640, HPLC-FL, USEPA 547 y Handbook of Food Analysis (Cap. 35).

La determinación de Cd, se realizó de acuerdo a USEPA SW 846 M 3010 A, M 7130 EAA. La determinación de As se efectuó bajo el método SM M 3500 As-C-Espectrofotometría-UV visible y USEPA SW 846 M 3010 A-M 7061 EAA, vapor frío. En el caso del NO_3^- de acuerdo a SM 4500-NO3 B. Y, por último, el método 300.1 de USEPA permitió la determinación de fluoruro.

Los análisis de pesticidas se realizaron en un laboratorio de terceros habilitado por el OPDS (Organismo Provincial para el Desarrollo Sostenible de la provincia de Buenos Aires) según Reg. N° 017, Res. 640/02. El resto de los análisis se llevaron a cabo en el laboratorio de aguas del IHLLA.

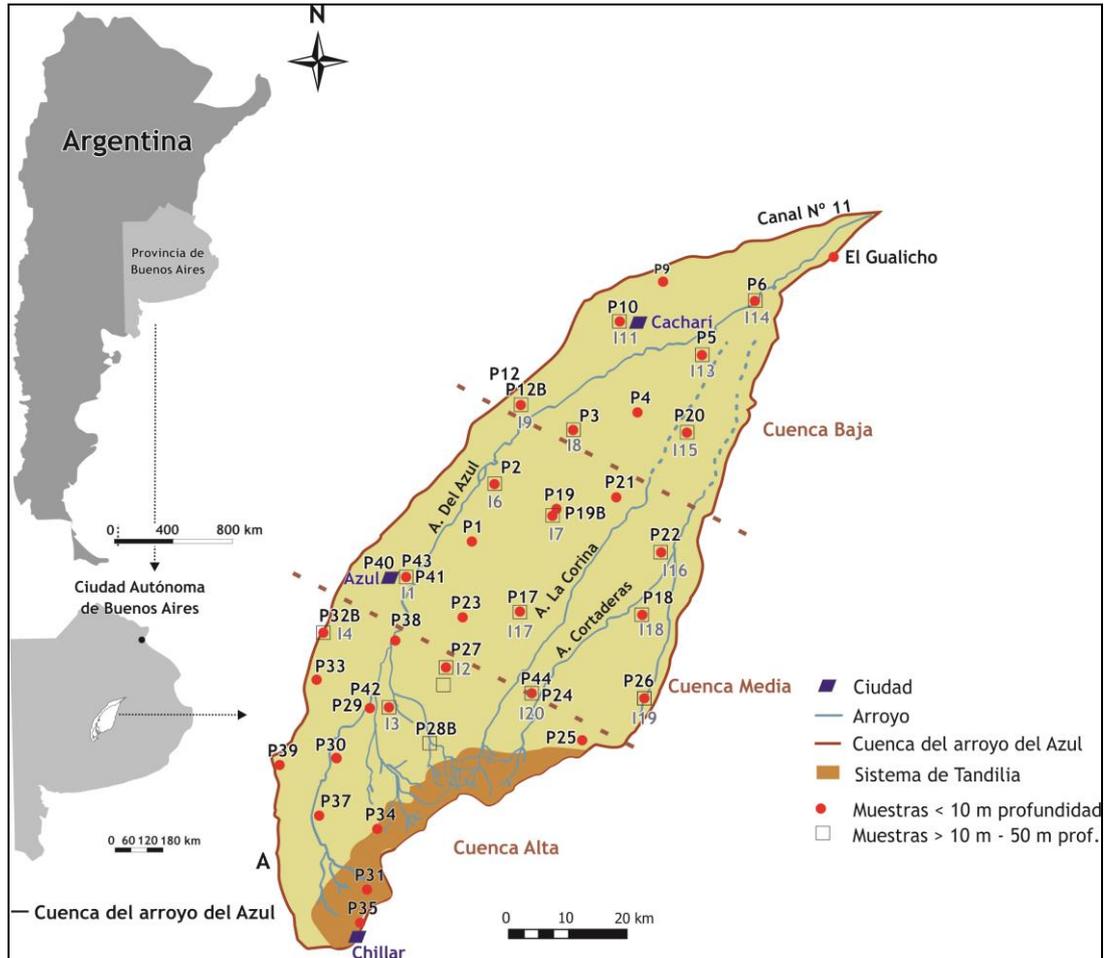


Figura 6. Pozos someros y profundos de la red de pozos de monitoreo del IHLA.

2.4. Determinación de la calidad del agua confrontando con valores recomendados (Basado en Pérez Carrera *et al.*, 2007)

Se evaluó la calidad del agua de bebida animal comparándola con los valores establecidos por el anexo II del Dec. 831/93 de la Ley Nacional 24.051 y los propuestos por Pérez Carrera *et al.* (2007) en su trabajo, los cuales fueron basados de Bavera *et al.* (2001). Esto permitiría obtener una rápida caracterización de la calidad del agua para consumo animal. Sin embargo, para el medio superficial, se consideró únicamente el arsénico, ya que el resto de las sustancias halladas en ese tipo de agua de la cuenca del arroyo del Azul no presentan estos valores límite (ver tabla 1 en apartado 1.3). En cambio, sí se pudo realizar esta comparación de la concentración medida de cada sustancia con las concentraciones máximas permisibles en el agua subterránea somera y profunda.

En la tabla 2 se presentan los niveles límite para el pH, Ca⁺², Mg⁺², Na⁺, bicarbonato (HCO₃⁻), cloruro (Cl⁻), sulfato (SO₄⁻²), NO₃⁻, As y F⁻, que fueron las sustancias presentes en agua subterránea de pozos someros y profundos y que fueron confrontadas con los niveles máximos permisibles.

Tabla 2. Valores recomendados para bebida de ganado vacuno.

Sustancia	Nivel límite
pH	entre 6,1 y 7,5
Ca ⁺²	500
Mg ⁺²	250
Na ⁺	1.500
HCO ₃ ⁻	3.000
Cl ⁻	2.000
SO ₄ ⁻²	1.000
NO ₃ ⁻	200
As	0,50
F	entre 0,8 y 1,5
Cd	200

Unidades: mg L⁻¹ (excepto pH).

2.5. Estimación del riesgo al ganado vacuno

La metodología para determinar el riesgo al ganado vacuno por consumo de agua con sustancias tóxicas, se basa en el cálculo de una dosis de exposición según un modelo cuantitativo que deriva de la metodología desarrollada por USEPA para calcular el riesgo a humanos por efectos crónicos (1989; 1992a; 1993; 1998). El modelo utilizado, que es el que se aplica para la exposición por la vía de la ingesta, se presenta en la ecuación 2. El mismo expresa que la dosis de exposición se cuantifica a partir de las concentraciones de las sustancias en el agua, el consumo de ésta por parte del animal referida a un periodo temporal y su peso.

$$ADD = \frac{(C \times IR)}{Bw} \quad \text{Ecuación 2}$$

Siendo,

ADD: Dosis de exposición diaria promedio de ingesta de agua (en mg kg⁻¹ día⁻¹);

C: Concentración de la sustancia peligrosa en agua (en mg L⁻¹);

IR: Tasa de ingesta diaria de agua (en L día⁻¹);

Bw: Peso corporal del ganado vacuno expuesto (en kg).

El riesgo probabilístico crónico se calculó para dos diferentes grupos de edad del ganado vacuno pertenecientes a la raza Aberdeen Angus: terneros destetados y vacas adultas maduras, mayores a 3 años de edad. El riesgo se calculó por la presencia de sustancias peligrosas en el agua de bebida del ganado proveniente de agua superficial y subterránea (somera y profunda) de la cuenca del Arroyo del Azul, tal como se mencionó en el apartado anterior.

El riesgo se estimó considerando un escenario de exposición local, es decir, específico para el área de estudio, considerando la ingesta de agua anual y diferenciando las estaciones estivales y de invierno para adultos y terneros.

Para ambos medios estudiados, se calculó el riesgo crónico por sustancia individual y de modo acumulativo, es decir, considerando la exposición a todas las sustancias simultáneamente.

Descripción de los parámetros

Aquí se detallan los parámetros de entrada para el modelo de cálculo de la dosis de exposición para el ganado (ecuación 2) utilizado en el presente trabajo.

Concentración de las sustancias en agua

La concentración de la sustancia peligrosa en agua, simbolizada por C en la ecuación 2, se basa en muestras de agua que se han obtenido tanto en agua superficial como en agua subterránea (somero y profundo) en las distintas estaciones de monitoreo de la cuenca del arroyo del Azul, tal como se ha explicado en el apartado 2.3.

Se consideraron para evaluar el riesgo crónico aquellas sustancias que en al menos en algunos de los puntos de muestreo se encontraron por encima del límite de detección en al menos un muestreo. A su vez, de las sustancias seleccionadas que presentaban medidas de concentración por debajo del límite de detección en algunos de los puntos muestreados, fueron reemplazados por el valor correspondiente al límite superior de confianza del 95 % de la media aritmética del grupo de concentraciones detectadas para cada sustancia, denominado UCL 95 %. La estimación de UCL se desarrolló a través del software ProUCL v. 4.1 (USEPA, 2010b).

Para determinar la distribución probabilística de las concentraciones de cada sustancia se consideraron todas las medidas obtenidas de todos los puntos de muestreo para esta variable del modelo de exposición. Por lo que, en principio, y a modo exploratorio, el riesgo fue calculado para *un único punto hipotético* representativo de toda la zona de estudio. En este caso, para cada sustancia se seleccionó la curva de mejor ajuste que describe la distribución de probabilidad de todos los valores de concentración para la sustancia, truncando sus extremos izquierdo y derecho utilizando el valor mínimo y máximo, respectivamente, obtenido por muestreo. Este procedimiento se realizó aplicando Crystal Ball software v. 7.1 (Decisioneering, 2007). La curva de distribución de probabilidad con sus descriptores estadísticos y los valores de UCL de cada sustancia se presenta en las tablas 7 y 13 (ver en Resultados) para agua superficial y subterránea, respectivamente.

Posteriormente, se hizo un análisis de riesgo sobre el conjunto de aguas subterránea + superficial de peor calidad del área de estudio, por lo que, en este caso, sí se aplicó la metodología *sobre una zona real*. Como “peor calidad” se definió aquella agua correspondiente a un sitio de muestreo en los que las sustancias de mayor potencia tóxica tienen mayor concentración de todos los puntos muestreados. En este caso, para cada sustancia también se seleccionó la curva de mejor ajuste que describe la distribución de probabilidad de todos los valores de concentración para la sustancia para ese único punto, truncando sus extremos izquierdo y derecho utilizando el valor mínimo y máximo, respectivamente, obtenidos por muestreo. Este procedimiento también se realizó aplicando Crystal Ball software v. 7.1 (Decisioneering, 2007). La distribución de probabilidad para el agua superficial de peor calidad y la subterránea correspondiente al área se presenta en las tablas 18 y 19 (ver en Resultados), respectivamente.

Tasa de ingesta

Los requerimientos de agua para el ganado vacuno han sido ampliamente estudiados (Arias y Mader, 2011), y varios autores han establecido relaciones entre el consumo de ingesta diaria y la temperatura (Winchester y Morris, 1956; Hoffman y Self, 1972; Hicks *et al.*, 1988; Arias y

Mader, 2011; entre otros). Según NRC, la cantidad de agua ingerida varía de acuerdo a la edad, al estado fisiológico (crecimiento, engorde, preñez y lactancia), a la composición de la dieta, a la raza, al tamaño, y para todos los animales, la temperatura (NRC, 1988; 2001). Por lo que, en este estudio, se consideró, además de la raza y el tamaño, la ingesta de agua diaria total (parámetro IR de la ecuación 2) según tres escenarios dependientes de la temperatura, uno anualizado, uno para invierno y otro para verano. El consumo de agua diario considerado para los bovinos en la presente Tesis se basó en NRC (1996).

Exposición según consumo de agua anualizado

En este caso, este parámetro fue tratado también probabilísticamente, asumiendo una distribución triangular. Para calcular el IR de las vacas adultas se consideró una mínima de 35,6 L d⁻¹ (que corresponde a la ingesta de agua diaria para el invierno, con una temperatura ambiente media de 7,5 °C). La ingesta máxima de 47,7 L d⁻¹ (que ocurre en verano, con una temperatura ambiente media de 21,5 °C). La moda es de 40,9 L d⁻¹, que corresponde a la temperatura media anual de la zona de estudio (14,4 °C).

En terneros se consideró una ingesta de agua diaria de 16,3 L d⁻¹ como mínimo y 22 L d⁻¹ como máximo para la distribución triangular de IR, y una moda de 18,9 L d⁻¹. Estos valores están basados en el mismo criterio tomado para los adultos.

Exposición según consumo de agua en periodo estival e invernal

Tomando en cuenta que uno de los factores que afectan al consumo de agua en los bovinos es la temperatura, se calcula el riesgo por consumo de agua en verano y en invierno en las vacas adultas y en los terneros.

Respecto del riesgo por consumo de agua *en periodo estival* se consideraron los siguientes valores para el parámetro IR, también asumiendo una distribución probabilística triangular: 47,7 L d⁻¹ (21,1 °C) como mínimo; 78 L d⁻¹ (32,2 °C) como máximo y 54,9 L d⁻¹ (26,6 °C) como moda, para las vacas adultas. En el caso de los terneros, los valores mínimos, máximos y moda son: 22 L d⁻¹ (21,1 °C); 36 L d⁻¹ (32,2 °C) y 25,4 L d⁻¹ (26,6 °C), respectivamente.

Para el riesgo por consumo de agua *en invierno* se consideraron como mínimo, máximo y moda (distribución IR triangular) para vaca adulta los siguientes valores: 32,9 L d⁻¹ (4,4 °C); 40,9 L d⁻¹ (14,4 °C) y 35,6 L d⁻¹ (10 °C), respectivamente. Para terneros los valores del parámetro IR son: 15,1 L d⁻¹ (4,4 °C) como mínimo; 18,9 L d⁻¹ (14,4 °C) como máximo y 16,3 L d⁻¹ (10 °C) como moda.

Peso del ganado vacuno

El peso de los animales estudiados (Bw, que forma parte de la ecuación 2, y Bw_{GV}, para la ecuación 4) fueron considerados asumiendo una distribución normal. Se define una media aritmética y un desvío estándar diferentes, obviamente, para los terneros y las vacas adultas, basados en valores calculados por Revidatti *et al.* (2000) y Lardner *et al.* (2005), respectivamente. La distribución de probabilidad se trunca en ambos grupos, en los percentilos 5 y 95 (P⁵ y P⁹⁵), como límites mínimo y máximo, respectivamente. Los valores adoptados de Bw (en kg) se aprecian en la tabla 3.

Tabla 3. Estadísticos del peso del ganado vacuno, utilizado para Bw.

Animal	Media^a	DS^b	P^{5c}	P^{95d}
Vaca Adulta	545,00	12,00	540,93	548,91
Ternero	152,19	25,07	111,22	192,56

Referencias: ^aMedia aritmética; ^bDesvío Standard; ^cPercentilo 5; ^dPercentilo 95.
Unidades: kg.

Riesgo crónico (RC)

Para estimar el riesgo crónico, se confronta la dosis de exposición diaria promedio (ADD) de cada sustancia con una concentración umbral en calidad de dosis de referencia oral (DRO), el cual está basado en el NOAEL. El valor de NOAEL expresa la dosis máxima a la que un organismo blanco puede exponerse sin que se manifiesten efectos adversos (non-observable adverse effect, en inglés) (USEPA, 2010a), como se presenta en la ecuación 3. Por consiguiente, por debajo de aquella concentración umbral no existen efectos toxicológicos sobre el individuo expuesto. Si el valor de este cociente de riesgo iguala o excede la unidad se considera que el nivel de riesgo es significativo.

$$RC = \frac{ADD}{DRO} \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde,

RC: Riesgo crónico para la vaca adulta y el ternero (adimensional);

ADD: Dosis de exposición diaria promedio de ingesta de agua (en $\text{mg kg}^{-1} \text{ día}^{-1}$);

DRO: dosis de referencia oral (en $\text{mg}^{-1} \text{ kg día}$).

Riesgo crónico aplicando Monte Carlo

El riesgo crónico se estimó probabilísticamente aplicando Monte Carlo para 5.000 iteraciones en base a las distribuciones probabilísticas de cada variable de la ecuación 2 (C, IR, Bw) utilizando el software Crystal Ball v. 7.1 (Decisioneering, 2007).

El método consiste en la selección aleatoria simultánea de un valor para cada variable de las distribuciones probabilísticas generando un valor de riesgo durante cada iteración. Este procedimiento genera una nueva distribución probabilística como salida del modelo de Monte Carlo. Esta nueva distribución de probabilidad integra la variabilidad y la incertidumbre de las variables de entrada.

Como ya se explicó anteriormente, se calculan dos tipos de riesgo, uno considerando los efectos de cada sustancia individual y otro considerando la combinación de los efectos de todas las sustancias. Para este último caso se emplea el índice de riesgo acumulativo, el cual calcula el riesgo causado por la exposición simultánea de más de una sustancia peligrosa. Para estimar el riesgo acumulativo se utilizó el modelo aditivo, el cual está dado por la adición, iteración por iteración durante la aplicación de Monte Carlo, de los valores de riesgo para cada sustancia, resultando en una nueva distribución de probabilidad que representa este riesgo acumulativo.

Para cada salida de la distribución de probabilidad obtenida, sea del riesgo por sustancia o acumulativo, se consideraron los siguientes parámetros estadísticos como descriptores de las distribuciones resultantes: mínimo, máximo, media aritmética, desvío standard y el percentilo 95. Sin embargo, el análisis de los resultados de riesgo está basado principalmente en el P⁹⁵ de la distribución como indicador de riesgo (enfoque semiconservativo). Como se dijo previamente, el valor límite para considerar riesgo crónico individual y

acumulativo es 1, valor en que la dosis de exposición alcanza el umbral toxicológico para la sustancia.

Extrapolación interespecífica

Debido a la escasez en ganado bovino de valores umbrales de toxicidad, expresada en la ecuación 3 como dosis de referencia oral, para muchas de las sustancias estudiadas se aplicó una metodología de extrapolación interespecífica para obtener los valores de NOAEL de los animales de interés. Por lo tanto, se consideraron los valores de NOAEL obtenidos a partir de test de laboratorio como sustitutos del NOAEL de los bovinos, considerando las relaciones de peso corporales entre ambas especies. Las especies consideradas como sustitutas fueron la rata y el perro, salvo en un caso en que se usó la oveja. Para reducir la incertidumbre de tal extrapolación se aplicó la ecuación 4, que se basa en un método alométrico derivado del DRO aplicado por USEPA (2011; 2014), la cual utiliza una relación matemática entre los pesos corporales de los animales en cuestión como la base para la escala de los datos toxicológicos.

$$DRO_{GV} = \frac{(NOAEL_{AL} \times BW_{AL}) \times \left(\frac{BW_{GV}}{BW_{AL}} \right)^{0,75}}{BW_{GV}} \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde,

DRO_{GV} : Dosis de referencia oral para el ganado vacuno (vaca adulta o ternero) como animal de interés (en $mg\ kg^{-1}\ día^{-1}$);

$NOAEL_{AL}$: Dosis máxima de la sustancia donde aún no se observaron efectos adversos en el animal de laboratorio expuesto (en $mg\ kg^{-1}\ día^{-1}$);

BW_{AL} : Peso corporal del animal de laboratorio testeado (rata, perro u oveja) (en kg);

BW_{GV} : Peso corporal del animal evaluado (vaca adulta y ternero) (en kg).

Los valores de NOAEL de las sustancias tóxicas (ver tabla 4) se obtuvieron de la base de datos IRIS (Integrated risk inventory system) (USEPA, 2016b, c), WHO (2011a), Motarjemi *et al.* (2014) y de la agencia de sustancias tóxicas y registro de enfermedades (US Agency for toxic substances and disease registry, en inglés) (ATSDR, 2016; 2017). Debido a la ausencia de valores de toxicidad para la sustancia carbendazim en las fuentes bibliográficas citadas, se

consideró la información obtenida por Lu (1995). Los valores de toxicidad del Cd se obtuvieron de CCME (1999).

Tabla 4. Valores de NOAEL de los constituyentes peligrosos encontrados en los cuerpos de agua de la cuenca del arroyo del Azul.

Sustancia	NOAEL		Referencia
Arsénico	1,10E+01	Rata	ATSDR (2016)
Cadmio	9,20E-01	Oveja	CCME (1999)
Nitrato	370E+00	Rata	Motarjemi <i>et al.</i> (2014)
Fluoruro	2,50 E+00	Rata	ATSDR (2017)
α-HCH	3,30E-01	Rata	IRIS – USEPA (2016b)
β-HCH	3,30E-01	Rata	IRIS – USEPA (2016b)
γ-HCH	3,30E-01	Rata	IRIS – USEPA (2016b)
δ-HCH	3,30E-01	Rata	IRIS – USEPA (2016b)
BHC	8,00E-02	Rata	IRIS – USEPA (2016b)
Aldrin	2,50E-02	Rata	WHO (2011a)
Carbendazim	2,50E+00	Perro	Lu (1995)
Clorpirifos	1,00E+00	Rata	WHO (2011a)
Endosulfan I	6,00E-01	Rata	IRIS – USEPA (2016b)
Endosulfan II	6,00E-01	Rata	IRIS – USEPA (2016b)
Endosulfan Sulfato	6,00E-01	Rata	IRIS – USEPA (2016b)
γ-Clordano	5,00E-02	Rata	WHO (2011a)
Acetoclor	2,00E+00	Perro	IRIS – USEPA (2016b)
Heptaclor	2,50E-02	Perro	WHO (2011a)
2,4-D	1,00E+00	Rata	IRIS – USEPA (2016b)
2,4-DB	3,00E+00	Rata	WHO (2011a)
Glifosato	3,20E+01	Rata	WHO (2011a)
Cipermetrina	7,50E+00	Rata	USEPA (2016c)

En la tabla 5 se presentan los valores de Bw_{AL} , correspondiente a la ecuación 4 para las especies consideradas como “animal de laboratorio testeado”.

Tabla 5. Peso corporal de los animales de laboratorio con valor de NOAEL obtenido de bibliografía.

Especie	Bw_{AL}^a
Rata	0,250
Perro	12
Oveja	50

Referencias: ^aPeso corporal de los animales testeados.

Unidades: kg.

USEPA utiliza muy a menudo la metodología de escala en evaluaciones carcinogénicas para el ajuste de los datos en animales a una dosis equivalente en humanos (Sample y Arenal, 1999; USEPA, 1992c; 2011).

Un valor de referencia tóxico (en inglés TRV, toxicity reference value) y denominado en el presente trabajo DRO, es la dosis diaria de una sustancia

química expresada en miligramos del químico por kilogramo de peso corporal del ganado vacuno receptor por día ($\text{mg kg}^{-1} \text{ bw día}^{-1}$). DRO representa la concentración asociada con un nivel de efecto o valor límite. Generalmente, es la dosis por debajo de la cual no existen efectos adversos (algunos de estos efectos adversos pueden ser mortalidad, o problemas en el desarrollo y/o reproducción) a las especies indicadoras, incluso si la exposición se produce durante una duración prolongada (Pattanayek y DeShields, 2004). Como se ha mencionado, el DRO utilizado para cuantificar el riesgo crónico en este estudio, es el NOAEL.

Capítulo 3. RESULTADOS

3.1. Introducción

En el presente capítulo se exponen los resultados de la evaluación de riesgo crónico probabilístico a partir de la metodología de USEPA en ganado vacuno (vacas adultas y terneros) por consumo de agua superficial y subterránea con presencia de sustancias contaminantes. Previamente se presenta la información relevada sobre el uso de pesticidas en la cuenca del arroyo del Azul, obtenida a partir de entrevistas con ingenieros agrónomos de la ciudad de Azul. También se expone un análisis de las sustancias halladas en las aguas superficiales (pesticidas y arsénico) y de aquellas sustancias inorgánicas presentes en aguas subterráneas (somero y profundo) de la cuenca comparando sus concentraciones con los niveles límite recomendados según normativas.

3.2. Relevamiento del uso de agroquímicos en la cuenca del arroyo del Azul

En la tabla 6 se presentan los agroquímicos utilizados en los distintos cultivos de la cuenca del arroyo del Azul. De esta manera puede entenderse cuáles son los usos del suelo de la cuenca y qué sustancias son aplicadas, para verificar si las mismas se han hallado en las aguas superficiales y/o subterráneas.

Como se observa en la tabla 6, varias de las sustancias que se aplican normalmente en los distintos cultivos se han encontrado en los muestreos realizados en aguas superficiales de la cuenca del Azul. Estas son: cipermetrina; glifosato; 2,4-D; carbendazim; acetochlor y clorpirifos. Sin embargo, los pesticidas aldrin, clordano, BHC, los isómeros HCH y heptaclor presentan prohibición total de uso en Argentina, pero sin embargo, se encontraron en las aguas superficiales. En la figura 6 se observan las concentraciones (mínimas y máximas) de estos pesticidas nombrados en las aguas superficiales de la cuenca del arroyo del Azul.

Tabla 6. Uso de agroquímicos en la cuenca del arroyo del Azul.

Cultivo	Agroquímico	Vol Aplic ^a	Frec Aplic ^b	Concent ^c	Modo Aplic ^d
Soja 1	Cipermetrina	0,15	1	25	Barbecho
	Glifosato	3-4	2	48	Barbecho
	Glifosato	2,5-3,5	de 1 a 2	48	Post-emergencia
	2,4-D	0,50	2	100	Barbecho
Soja 2	Cipermetrina	0,15	2	25	Barbecho
	Glifosato	2-3	2	56	Barbecho
	Glifosato	2-3	de 1 a 2	48	Post-emergencia
Maíz	Acetochlor	2,00	1	90	Pre-emergencia
	Cipermetrina	0,15	1	25	Pre-emergencia
	Glifosato	2-3	2	48	Barbecho
	Glifosato	2-4	1	48	Post-emergencia
	Atrazina	3,00	1	50	Post-emergencia
	2,4-D	0,50	2	100	Barbecho
Girasol	Acetochlor	1,50	1	90	Pre-emergencia
	Clorpirifos	0,40	1	48	Post-emergencia
	Cipermetrina	0,15	1	25	Barbecho
	Cipermetrina	0,15	1	25	Pre-emergencia
	Cipermetrina	0,15	1	25	Post-emergencia
	Glifosato	2 - 3	2	48	Barbecho
	2,4-D	0,50	2	100	Barbecho
	Flurocloridona	1,50	1	50	Pre-emergencia
Trigo - Cebada	Metsulfuron	2- 4 ^e	1	60	Barbecho
	Metsulfuron	6,70 ^e	1	60	Post-emergencia
	2,4-D	0,4 - 0,6	1	100	Barbecho
	2,4-D	0,35	1	100	Post-emergencia
	Triazol	1	1	50	Post-emergencia

Referencia: ^aVolumen de aplicación (L ha⁻¹); ^bFrecuencia de aplicación (veces por cultivo); ^cConcentración del activo dentro del formulado (%); ^dModo de aplicación; ^eUnidad: gr ha⁻¹.

Con relación al agua subterránea, tal como se verá, ningún pesticida fue hallado en las mismas.

3.3. Sustancias tóxicas para el ganado en agua superficial

Las muestras tomadas de los puntos de muestreo de agua superficial evidenciaron la presencia de herbicidas (2,4-D y 2,4-DB, y glifosato); fungicidas (carbendazim); insecticidas organoclorados (hexaclorociclohexano -con los isómeros α , β , γ , δ -HCH-, hexaclorobenceno, aldrin, γ -clordano, heptacoloro, acetocloro, endosulfán I, II y endosulfán sulfato); insecticidas piretroides (cipermetrina); insecticidas organofosforados (clorpirifos); y sustancias inorgánicas como el arsénico.

En la tabla 7 se presentan las concentraciones de los pesticidas y el As mostrando las distribuciones probabilísticas obtenidas por sustancia (PDF), el número de muestras, el valor del límite de detección (LD) del laboratorio, los valores mínimos, máximos, medios y sus desvíos. A su vez, se muestran los valores de UCL calculados para cada sustancia.

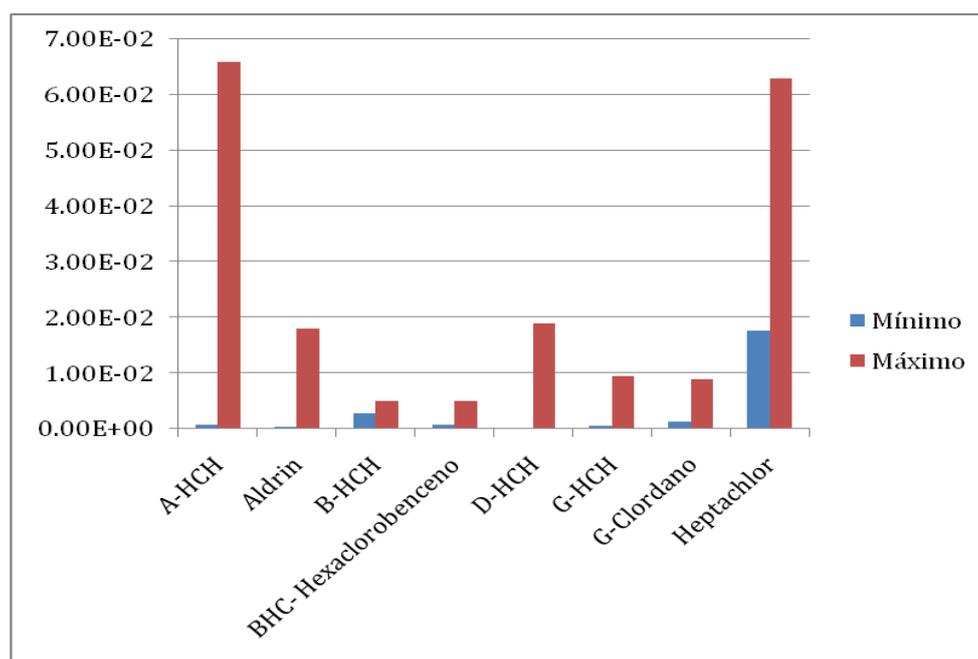


Figura 6. Concentración mínima y máxima de los pesticidas prohibidos que se han encontrado en el área de estudio.

Comparación con valores límite

Considerando las sustancias que se hallaron en las aguas superficiales de la cuenca del arroyo del Azul, sólo el arsénico es el único químico cuyo valor de concentración medido puede ser confrontado con los valores límite según

normativas y bibliografía (Bavera *et al.*, 2001 basado en Pérez Carrera *et al.*, 2007), ya que los pesticidas no presentan estos valores guía.

Como se observa en la tabla 2 (ver en Metodología), el valor máximo del As ($0,06 \text{ mg L}^{-1}$) está muy por debajo del nivel límite establecido para el ganado vacuno ($0,5 \text{ mg L}^{-1}$). Por lo tanto, se considera de buena calidad el agua para consumo animal.

Como se ha mencionado previamente, el resto de las sustancias tóxicas que aparecen en las aguas de bebida del ganado carecen de la posibilidad de ser evaluadas mediante este método.

Tabla 7. Distribución de probabilidad de concentración de las sustancias presentes en agua superficial con sus parámetros estadísticos y el valor de UCL.

Sustancia	Distribución ^a	Estadísticos						UCL	
		n	LD ^b	Mínimo	Máximo	Media ^c	DS ^d		
Arsénico	Lognormal	46	2,00E-02	1,10E-02	6,00E-02	3,15E-02	1,05E-02	3.30E-02	95% Student's-t
α-HCH	Beta	44	6,00E-07	8,13E-07	6,60E-05	3,54E-05	2,01E-05	3.22E-05	95% (Mean, Sd)Chebyshev
β-HCH	Ext Mín ^e	44	2,60E-06	1,77E-06	5,00E-06	2,80E-06	6,51E-07	2.88E-06	95% Student's-t
γ-HCH	Logística	44	5,00E-07	7,47E-07	9,50E-06	3,96E-06	8,53E-07	2,41E-06	95% (Mean, Sd)Chebyshev
δ-HCH	T-Student	44	4,00E-08	6,64E-08	1,90E-05	5,04E-06	2,44E-06	1,00E-06	95% (Mean, Sd)Chebyshev
BHC	Logística	44	5,00E-07	8,00E-07	5,10E-06	1,07E-06	2,29E-07	8,00E-07	95% Student's-t
Aldrin	T-Student	44	2,00E-07	4,04E-07	1,80E-05	6,04E-06	2,15E-06	3,56E-06	95% (Mean, Sd)Chebyshev
Carbendazim	Lognormal	34	1,00E-04	5,00E-03	1,01E-01	3,06E-02	1,33E-02	2,97E-02	97.5% (Mean, Sd) Chebyshev
Clorpirifos	Gamma	34	1,00E-04	2,00E-04	3,10E-02	4,53E-03	2,95E-03	4,97E-03	95% (Mean, Sd) Chebyshev
Endosulfán I	Ext Mín	44	1,00E-07	1,00E-06	7,50E-06	2,65E-06	1,07E-06	1,00E-06	95% (Mean, Sd)Chebyshev
Endosulfán II	Weibull	44	9,00E-07	2,00E-06	5,80E-06	3,04E-06	8,08E-07	2,69E-06	95% (Mean, Sd)Chebyshev
Endosulfán Sulfato	T-Student	44	2,50E-06	9,16E-06	3,70E-05	2,17E-05	4,01E-06	1,26E-05	95% (Mean, Sd) Chebyshev
γ-Clordano	Logística	44	4,00E-07	1,53E-06	8,90E-06	2,03E-06	4,05E-07	1,62E-06	95% (Mean, Sd)Chebyshev
Acetoclor	Ext Mín	34	2,00E-04	5,82E-05	7,10E-02	2,23E-02	1,30E-02	1,13E-02	95% (Mean, Sd)Chebyshev

Tabla 7. Distribución de probabilidad de concentración de las sustancias presentes en agua superficial con sus parámetros estadísticos y el valor de UCL (continuación).

Sustancia	Distribución ^a	Estadísticos						UCL	
		n	LD ^b	Mínimo	Máximo	Media ^c	DS ^d		
Heptaclor	Logística	44	4,50E-06	1,55E-05	6,30E-05	2,12E-05	4,28E-06	1,76E-05	95% (Mean, Sd)Chebyshev
2,4-D	T-Student	44	1,00E-04	2,35E-03	2,98E-01	6,03E-02	3,31E-02	5,17E-02	97.5% (Mean, Sd)Chebyshev
2,4-DB	Ext Mín	44	1,00E-04	4,75E-03	1,80E-02	7,97E-03	2,13E-03	4,75E-03	95% (Mean, Sd)Chebyshev
Glifosato	Logística	44	1,00E-02	5,01E-03	1,11E+00	3,20E-01	1,04E-01	3,09E-01	95% (Mean, Sd)Chebyshev
Cipermetrina	Lognormal	34	2,00E-04	4,00E-04	1,93E+00	4,94E-01	3,51E-01	3,92E-01	95% Hall's Bootstrap

Referencias: ^aDistribución probabilística; ^bLímite de detección (mg L⁻¹); ^cMedia aritmética; ^dDesvío Standard; ^eExtremo mínimo.

Riesgo crónico probabilístico por consumo de agua superficial según tasa de ingesta anualizada

Los resultados de riesgo probabilístico obtenidos para las vacas adultas y terneros debido a la ingesta de agua superficial con valores de tasas de ingesta anualizada, se presentan en las tablas 8 y 9, respectivamente.

Tabla 8. Estadísticos del riesgo crónico a las vacas adultas por consumo de agua superficial anualizado.

Sustancia	Estadísticos				
	Mínimo	Máximo	Media ^a	DS ^b	P ^{95c}
Arsénico	4,76E-04	2,87E-03	1,46E-03	4,87E-04	2,32E-03
α-HCH	1,65E-06	1,10E-04	4,63E-05	2,66E-05	9,39E-05
β-HCH	2,67E-06	8,37E-06	4,91E-06	1,08E-06	6,70E-06
γ-HCH	1,23E-06	9,00E-06	4,03E-06	1,28E-06	6,31E-06
δ-HCH	1,14E-07	3,08E-05	5,25E-06	3,03E-06	1,04E-05
BHC	4,51E-06	1,60E-05	6,84E-06	1,46E-06	9,56E-06
Aldrin	8,63E-06	2,75E-04	8,71E-05	4,39E-05	1,67E-04
Carbendazim	3,84E-04	6,96E-03	2,48E-03	1,09E-03	4,49E-03
Clorpirifos	1,13E-04	9,32E-03	2,81E-03	1,61E-03	5,71E-03
Endosulfan I	7,96E-07	5,66E-06	2,22E-06	8,99E-07	3,88E-06
Endosulfan II	1,56E-06	5,43E-06	2,61E-06	7,03E-07	4,02E-06
Endosulf	7,28E-06	3,08E-05	1,40E-05	3,85E-06	2,10E-05
γ-Clordano	1,44E-05	4,37E-05	2,13E-05	4,49E-06	2,99E-05
Acetoclor	9,96E-06	6,64E-03	2,12E-03	1,29E-03	4,38E-03
Heptaclor	1,12E-04	3,71E-04	1,68E-04	3,67E-05	2,34E-04
2,4-D	1,29E-03	1,04E-01	3,01E-02	1,70E-02	5,94E-02
2,4-DB	7,57E-04	2,88E-03	1,40E-03	3,82E-04	2,07E-03
Glifosato	2,19E-04	1,30E-02	5,24E-03	1,69E-03	8,07E-03
Cipermetrina	1,16E-04	1,32E-01	3,41E-02	2,40E-02	8,32E-02
Riesgo acumulativo	3,52E-03	2,79E-01	8,01E-02	9,10E-02	1,70E-01

Referencias: ^aMedia aritmética; ^bDesvío Standard; ^cPercentilo 95.

El análisis del riesgo por sustancia individual arrojó que ninguna sustancia genera riesgo relevante, es decir, todas las sustancias son no significativas. De las tablas presentadas se desprende que la sustancia que presenta mayor valor es la cipermetrina. Pero la misma presenta valores de P⁹⁵ que rondan entre uno y dos órdenes de magnitud por debajo del valor límite (P⁹⁵ = 1,07E-01 y P⁹⁵ = 8,32E-02), para terneros y vacas adultas, respectivamente. La diferencia porcentual en los valores de riesgo entre terneros y vacas adultas para la cipermetrina es de un 30 % mayor en los primeros.

Tabla 9. Estadísticos del riesgo crónico a los terneros por consumo de agua superficial anualizado.

Sustancia	Estadísticos				
	Mínimo	Máximo	Media ^a	DS ^b	P ^{95c}
Arsénico	6,54E-04	3,75E-03	1,90E-03	6,20E-04	3,00E-03
α-HCH	1,77E-06	1,43E-04	6,06E-05	3,49E-05	1,23E-04
β-HCH	3,25E-06	1,07E-05	6,42E-06	1,44E-06	8,86E-06
γ-HCH	1,48E-06	1,33E-05	5,26E-06	1,69E-06	8,11E-06
δ-HCH	1,54E-07	4,43E-05	6,85E-06	3,95E-06	1,33E-05
BHC	5,89E-06	1,83E-05	8,93E-06	1,81E-06	1,26E-05
Aldrin	9,88E-06	3,46E-04	1,14E-04	5,73E-05	2,16E-04
Carbendazim	5,02E-04	8,44E-03	3,23E-03	1,43E-03	5,86E-03
Clorpirifos	1,46E-04	1,50E-02	3,67E-03	2,12E-03	7,63E-03
Endosulfan I	1,05E-06	7,09E-06	2,90E-06	1,17E-06	5,00E-06
Endosulfan II	1,97E-06	7,12E-06	3,41E-06	9,11E-07	5,34E-06
Endosulf	9,53E-06	3,75E-05	1,83E-05	5,05E-06	2,78E-05
γ-Clordano	1,82E-05	6,17E-05	2,78E-05	5,82E-06	3,87E-05
Acetoclor	1,17E-05	7,99E-03	2,76E-03	1,66E-03	5,62E-03
Heptaclor	1,40E-04	4,61E-04	2,19E-04	4,80E-05	3,09E-04
2,4-D	1,94E-03	1,38E-01	3,94E-02	2,22E-02	8,01E-02
2,4-DB	1,00E-03	4,03E-03	1,82E-03	5,02E-04	2,74E-03
Glifosato	2,37E-04	1,65E-02	6,84E-03	2,19E-03	1,05E-02
Cipermetrina	1,59E-04	1,68E-01	4,44E-02	3,10E-02	1,07E-01
Riesgo Acumulativo	9,65E-03	3,63E-01	1,04E-01	6,19E-02	2,23E-01

Referencias: ^aMedia aritmética; ^bDesvío Standard; ^cPercentilo 95.

En el estudio de los terneros, le siguen en orden de prioridad el glifosato y el 2,4-D, que presentan valores de riesgo que rondan los dos órdenes de magnitud por debajo del umbral siendo sus P⁹⁵ 1,05E-02 y 8,01E-02, respectivamente. El resto de las sustancias consideradas presentan valores de riesgo mucho menores, donde el P⁹⁵ se encuentra entre tres y seis órdenes de magnitud por debajo del valor límite.

Los resultados del riesgo acumulativo indican que el valor de P⁹⁵ en adultos es de 1,70E-01, y en terneros es de 2,23E-01, es decir, tampoco es significativo. El mayor contribuyente al riesgo acumulativo, como se dijo previamente, es la cipermetrina que contribuye con el 48,94 % del riesgo, respecto al total de las sustancias consideradas en vacas adultas, y con el 47,98 % en terneros.

Considerando el orden de peligrosidad, el 2,4-D, presenta una contribución en el riesgo acumulativo de 34,94 % y 35,91 % en adultos y terneros, respectivamente.

Por lo tanto, aunque se considere un potencial efecto tóxico por la exposición simultánea a todas las sustancias en el agua superficial utilizada para consumo animal tampoco se observa riesgo, ya que está por debajo del valor límite.

Riesgo por consumo de agua superficial en verano

Las tablas 10 y 11 presentan los resultados de riesgo por consumo de agua superficial en verano e invierno en vacas adultas y terneros, respectivamente.

En el consumo de agua superficial durante el verano, si bien ninguna sustancia estudiada supera la unidad, cipermetrina es la que más se acerca, siendo su P^{95} en vacas $1,22E^{-01}$ y $1,58E^{-01}$ en terneros. La contribución del riesgo por la presencia de cipermetrina en cada caso es de 48,99 % y 47,88 % al riesgo acumulativo en vacas ($P^{95} = 2,49E^{-01}$) y terneros ($P^{95} = 3,30E^{-01}$), respectivamente. El 2,4-D en terneros contribuye el 36,06 % al riesgo acumulativo.

Los valores de P^{95} del riesgo por consumo de agua superficial en periodo estival son mayores que los valores observados en las tablas 8 y 9: el riesgo por consumo de agua en verano aumenta un 47 % y un 50 % en vacas y terneros, respectivamente, respecto del consumo de agua anualizado. Esto se encuentra asociado al cambio en el escenario de exposición dado en el mayor consumo de agua por parte del ganado bovino en el verano.

Tabla 10. Estadísticos del riesgo crónico a las vacas adultas por consumo de agua superficial en verano y en invierno.

	Sustancia	Estadísticos				
		Mínimo	Máximo	Media ^a	DS ^b	P ^{95c}
Verano	Arsénico	6,38E-04	4,54E-03	2,12E-03	7,22E-04	3,42E-03
	α -HCH ^d	2,30E-06	1,79E-04	6,74E-05	3,92E-05	1,37E-04
	β -HCH ^d	3,70E-06	1,34E-05	7,13E-06	1,66E-06	1,00E-05
	γ -HCH ^d	1,56E-06	1,54E-05	5,86E-06	1,95E-06	9,23E-06
	δ -HCH ^d	1,41E-07	4,67E-05	7,65E-06	4,48E-06	1,53E-05
	BHC ^e	6,33E-06	2,17E-05	9,95E-06	2,19E-06	1,43E-05
	Aldrin	1,24E-05	3,83E-04	1,27E-04	6,57E-05	2,45E-04
	Carbendazim	5,93E-04	9,47E-03	3,60E-03	1,62E-03	6,71E-03
	Clorpirifos	1,53E-04	1,63E-02	4,08E-03	2,40E-03	8,53E-03
	Endosulfan I	1,08E-06	7,56E-06	3,24E-06	1,37E-06	5,85E-06
	Endosulfan II	2,12E-06	7,98E-06	3,79E-06	1,07E-06	5,89E-06
	Endosulf	9,47E-06	4,53E-05	2,04E-05	6,00E-06	3,12E-05
	γ -Clordano	1,97E-05	7,22E-05	3,10E-05	7,27E-06	4,40E-05
	Acetoclor	1,23E-05	9,28E-03	3,08E-03	1,88E-03	6,44E-03
	Heptaclor	1,44E-04	5,48E-04	2,45E-04	5,92E-05	3,57E-04
	2,4-D	2,02E-03	1,72E-01	4,38E-02	2,52E-02	8,97E-02
	2,4-DB	1,05E-03	4,20E-03	2,03E-03	5,95E-04	3,16E-03
	Glifosato	2,66E-04	1,80E-02	7,62E-03	2,52E-03	1,18E-02
	Cipermetrina	1,82E-04	2,07E-01	4,94E-02	3,49E-02	1,22E-01
	Riesgo Acumulativo	4,47E-03	4,37E-01	1,14E-01	6,93E-02	2,49E-01
Invierno	Arsénico	4,37E-04	2,61E-03	1,29E-03	4,25E-04	2,04E-03
	α -HCH ^d	1,41E-06	9,61E-05	4,09E-05	2,35E-05	8,27E-05
	β -HCH ^d	2,28E-06	7,10E-06	4,33E-06	9,40E-07	5,90E-06
	γ -HCH ^d	1,06E-06	8,33E-06	3,55E-06	1,11E-06	5,44E-06
	δ -HCH ^d	1,05E-07	2,47E-05	4,63E-06	2,62E-06	9,10E-06
	BHC ^e	4,21E-06	1,22E-05	6,03E-06	1,22E-06	8,32E-06
	Aldrin	7,90E-06	2,32E-04	7,69E-05	3,85E-05	1,46E-04
	Carbendazim	3,32E-04	5,72E-03	2,19E-03	9,61E-04	3,99E-03
	Clorpirifos	9,78E-05	8,66E-03	2,47E-03	1,41E-03	5,10E-03
	Endosulfan I	7,22E-07	5,39E-06	1,96E-06	7,92E-07	3,46E-06
	Endosulfan II	1,40E-06	4,83E-06	2,30E-06	6,13E-07	3,48E-06
	Endosulf	6,59E-06	2,80E-05	1,23E-05	3,32E-06	1,82E-05
	γ -Clordano	1,30E-05	3,99E-05	1,88E-05	3,92E-06	2,61E-05
	Acetoclor	7,48E-06	5,65E-03	1,87E-03	1,13E-03	3,88E-03
	Heptaclor	9,86E-05	3,15E-04	1,48E-04	3,13E-05	2,08E-04
	2,4-D	1,26E-03	8,81E-02	2,66E-02	1,50E-02	5,39E-02
	2,4-DB	7,01E-04	2,46E-03	1,23E-03	3,35E-04	1,85E-03
	Glifosato	1,86E-04	1,05E-02	4,62E-03	1,45E-03	7,07E-03
	Cipermetrina	1,16E-04	1,18E-01	3,00E-02	2,11E-02	7,10E-02
	Riesgo Acumulativo	3,27E-03	2,42E-01	7,06E-02	4,19E-02	1,49E-01

Referencias: ^aMedia aritmética; ^bDesvío Standard; ^cPercentilo 95.

Tabla 11. Estadísticos del riesgo crónico a los terneros por consumo de agua superficial en verano y en invierno.

	Sustancia	Estadísticos				
		Mínimo	Máximo	Media ^a	DS ^b	P ^{95c}
Verano	Arsénico	8,68E-04	6,28E-03	2,77E-03	9,64E-04	4,51E-03
	α-HCH	2,99E-06	2,34E-04	8,83E-05	5,16E-05	1,82E-04
	β-HCH	4,89E-06	1,62E-05	9,35E-06	2,23E-06	1,34E-05
	γ-HCH	2,10E-06	1,89E-05	7,66E-06	2,50E-06	1,19E-05
	δ-HCH	2,04E-07	6,36E-05	9,99E-06	5,84E-06	1,99E-05
	BHC	8,17E-06	2,58E-05	1,30E-05	2,95E-06	1,85E-05
	Aldrin	1,34E-05	5,31E-04	1,66E-04	8,50E-05	3,16E-04
	Carbendazim	6,66E-04	1,37E-02	4,72E-03	2,14E-03	8,57E-03
	Clorpirifos	2,15E-04	2,61E-02	5,35E-03	3,13E-03	1,09E-02
	Endosulfan I	1,42E-06	1,04E-05	4,23E-06	1,74E-06	7,46E-06
	Endosulfan II	2,87E-06	1,12E-05	4,97E-06	1,42E-06	7,84E-06
	Endosulf	1,30E-05	6,29E-05	2,67E-05	7,97E-06	4,16E-05
	γ-Clordano	2,50E-05	8,77E-05	4,05E-05	9,18E-06	5,82E-05
	Acetoclor	1,56E-05	1,31E-02	4,03E-03	2,46E-03	8,23E-03
	Heptaclor	1,97E-04	7,56E-04	3,20E-04	7,81E-05	4,63E-04
	2,4-D	2,53E-03	2,02E-01	5,76E-02	3,32E-02	1,19E-01
	2,4--DB	1,31E-03	5,33E-03	2,66E-03	7,62E-04	4,10E-03
	Glifosato	3,60E-04	2,51E-02	9,99E-03	3,35E-03	1,54E-02
	Cipermetrina	2,36E-04	2,63E-01	6,47E-02	4,62E-02	1,58E-01
		Riesgo Acumulativo	6,48E-03	5,56E-01	1,53E-01	9,25E-02
Invierno	Arsénico	5,74E-04	3,44E-03	1,67E-03	5,54E-04	2,66E-03
	α-HCH	1,80E-06	1,25E-04	5,33E-05	3,06E-05	1,07E-04
	β-HCH	3,07E-06	9,17E-06	5,65E-06	1,23E-06	7,71E-06
	γ-HCH	1,41E-06	1,10E-05	4,62E-06	1,43E-06	7,09E-06
	δ-HCH	1,32E-07	3,37E-05	6,03E-06	3,42E-06	1,17E-05
	BHC	5,56E-06	1,65E-05	7,86E-06	1,60E-06	1,08E-05
	Aldrin	9,40E-06	3,12E-04	1,00E-04	5,07E-05	1,90E-04
	Carbendazim	4,48E-04	7,62E-03	2,85E-03	1,24E-03	5,11E-03
	Clorpirifos	1,32E-04	1,26E-02	3,23E-03	1,86E-03	6,70E-03
	Endosulfan I	9,62E-07	6,11E-06	2,55E-06	1,02E-06	4,44E-06
	Endosulfan II	1,84E-06	5,86E-06	3,00E-06	7,89E-07	4,63E-06
	Endosulf	8,54E-06	3,66E-05	1,61E-05	4,40E-06	2,40E-05
	γ-Clordano	1,68E-05	5,03E-05	2,44E-05	5,06E-06	3,39E-05
	Acetoclor	9,84E-06	6,79E-03	2,44E-03	1,48E-03	5,05E-03
	Heptaclor	1,29E-04	3,99E-04	1,93E-04	4,13E-05	2,69E-04
	2,4-D	1,75E-03	1,13E-01	3,47E-02	1,96E-02	7,04E-02
	2,4-DB	8,66E-04	3,53E-03	1,61E-03	4,40E-04	2,43E-03
	Glifosato	2,39E-04	1,34E-02	6,01E-03	1,89E-03	9,13E-03
	Cipermetrina	1,50E-04	1,61E-01	3,90E-02	2,72E-02	9,38E-02
		Riesgo Acumulativo	4,35E-03	3,22E-01	9,19E-02	5,44E-02

Referencias: ^aMedia aritmética; ^bDesvío Standard; ^cPercentilo 95.

Riesgo por consumo de agua superficial en invierno

A partir de las tablas 10 y 11 se desprende que no existe riesgo relevante, ya que los valores de P^{95} del riesgo de cada sustancia varían entre los dos y seis órdenes de magnitud respecto del valor límite. Cipermetrina ($P^{95} = 7,10E^{-02}$ en vacas adultas y $9,38E^{-02}$ en terneros) y 2,4-D ($P^{95} = 5,39E^{-02}$ en adultos y $7,04E^{-02}$ en terneros) son los pesticidas con los mayores valores de riesgo que se acercan a la unidad. La cipermetrina contribuye al riesgo acumulativo en vacas adultas ($P^{95} = 1,49E^{-01}$) en un 47,63 % y en terneros ($P^{95} = 1,96E^{-01}$) en un 47,86 %. En cambio, el 2,4-D contribuye en un 36,17 % en el primer grupo de animales nombrado y en un 35,92 % en el segundo grupo.

Aquí, los valores de riesgo por consumo de agua superficial en invierno son menores que los anualizados (un 12 % y un 9 % menos de riesgo por consumo de agua en invierno en vacas y terneros, respectivamente), producto de la reducción del consumo de agua durante este periodo. Por otro lado, si se hace la comparación entre el riesgo en verano versus el riesgo en invierno los resultados indican que la diferencia es de un 65 % mayor en verano que en invierno en ambos grupos de animales.

3.4. Sustancias tóxicas para el ganado en agua subterránea (de pozos someros y profundos)

En el medio subterráneo somero se detectaron cadmio (Cd), nitrato (NO_3^-), fluoruro (F^-) y arsénico (As). En pozos profundos sólo se relevó la presencia de As, F^- y NO_3^- .

Comparación con valores límite

Los muestreos de agua subterránea relevaron los iones mayoritarios (calcio, magnesio, sodio, bicarbonato, cloruro, sulfato), también se midieron valores de pH. Tal como se explicó en el apartado 2.4. (Determinación de la calidad del agua confrontando con valores recomendados) estos parámetros poseen niveles máximos permitidos (por ejemplo, los referidos por Pérez Carrera *et al.*, 2007, ver Tabla 2).

En la Tabla 12 se presentan los valores máximos de los muestreos de aguas subterráneas, tanto para la somera como para la profunda. Se eligieron

los valores máximos porque representan la peor condición posible. De la tabla se desprende que las aguas son más alcalinas que las propuestas como recomendadas para bebida de ganado vacuno. Con relación a las aguas someras, los iones mayoritarios se presentan en menores concentraciones que los valores guía, como así también para los iones HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} y As que presentan las concentraciones máximas medidas por debajo del valor límite. Esto no ocurre con el NO_3^- y el F^- , cuyos valores máximos sí son mayores a los valores límite.

En cuanto a las concentraciones de las sustancias inorgánicas medidas en el agua subterránea profunda, y considerando el máximo valor, se desprende que tanto el pH como Na^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- y F^- exceden los valores permitidos para consumo de agua por el ganado.

Resumiendo, se entiende que el agua de bebida tanto de pozos someros como de profundos presenta problemas de calidad para los bovinos lo cual permite indicar que, como herramienta de evaluación, funciona bien. El problema surgiría si hubieran aparecido pesticidas, tal como ocurre con las aguas superficiales.

Dado que el uso de aguas superficiales puede ser complementada con el uso de agua subterránea en determinadas épocas (por ejemplo en verano, época en que los caudales son mínimos) y a pesar que los problemas de calidad pueden ser puestos en evidencia con la herramienta de comparar con los niveles máximos permitidos, se realizaron análisis de riesgo a las sustancias presentes en aguas subterráneas de mayor toxicidad: arsénico, cadmio, nitrato y fluoruro.

Tabla 12. Estadísticos descriptivos de concentraciones de sustancias tóxicas en agua subterránea somera y profunda.

Sustancia	Concentración	
	Agua somera	Agua profunda
	Máx	Máx
pH	8,72E+00	1,08E+01
Ca ⁺²	2,42E+02	3,27E+02
Mg ⁺²	1,50E+02	1,54E+02
Na ⁺	9,47E+02	1,62E+03
HCO ₃ ⁻	1,48E+03	1,39E+03
Cl ⁻	1,59E+03	1,40E+03
SO ₄ ⁻²	8,89E+02	1,85E+03
NO ₃ ⁻	2,46E+02	2,05E+02
As	1,20E-01	1,40E-01
F	4,99E+00	3,75E+00
Cd	2,50E-03	-

Referencias: concentraciones en mg L⁻¹

Riesgo crónico probabilístico por consumo de agua subterránea según tasa de ingesta anualizada

En la tabla 13 se presentan las concentraciones de las sustancias inorgánicas (arsénico, cadmio, nitrato y fluoruro) encontradas en los distintos muestreos realizados en aguas subterránea somero y profundo y sobre las cuales se realizó el análisis de riesgo.

En la tabla se muestran las distribuciones probabilísticas obtenidas por sustancia (PDF), el número de muestras, el valor del límite de detección (LD) del laboratorio, los valores mínimos, máximos, la media aritmética y sus desvíos. A su vez, se muestran los valores de UCL calculados para cada sustancia que presentara valores por debajo del límite de detección de la técnica analítica.

Los resultados de riesgo probabilístico obtenidos para las vacas adultas y terneros debido a la ingesta de agua anualizada de subterránea somero, se presentan en las tablas 14 y 15, respectivamente. De la misma se desprende que ninguna de las cuatro sustancias puede causar riesgo significativo por consumo de agua, ya que no superan la unidad.

La sustancia más riesgosa es el fluoruro, que presenta un valor de P⁹⁵ del riesgo crónico de 5,17E⁻⁰¹ y 6,74E⁻⁰¹ en vacas adultas y terneros, respectivamente. Luego en orden de prioridad le sigue el nitrato, cuyo valor de

P^{95} del riesgo crónico es de $9,31E^{-02}$ y $1,21E^{-01}$ en vacas y terneros, respectivamente.

Luego, le siguen el arsénico y el cadmio, con valores de P^{95} que rondan entre los tres y cuatro órdenes de magnitud respectivamente, para ambos grupos de animales considerados en el estudio.

Tabla 13. Distribución de probabilidad de concentración de las sustancias presentes en agua subterránea (somero y profundo) con sus parámetros estadísticos y el valor de UCL utilizados para los análisis de riesgo.

Sustancia	Medio	Distrib ^a	Estadísticos						UCL	
			n	LD ^b	Mínimo	Máximo	Media ^c	DS ^d		
Arsénico	Somero	Gamma	137	2,00E-02	7,54E-03	1,21E-01	3,14E-02	1,66E-02	3,43E-02	95% (Mean, Sd) Chebyshev
Cadmio		Logística	42	6,00E-04	1,00E-03	2,50E-03	1,28E-03	1,18E-04	1,21E-03	95% Student's-t
Nitrato		Gamma	1085	1,60E-01	2,70E-02	2,45E+02	2,06E+01	2,39E+01	2,23E+01	95% (Mean, Sd) Chebyshev
Fluoruro		Lognormal	1161	1,10E-01	7,00E-02	4,69E+00	1,19E+00	6,80E-01	-	-
Arsénico	Profundo	Ext Máx ^e	47	2,00E-04	2,16E-02	1,42E-01	5,52E-02	2,10E-02	6,36E-02	95% (Mean, Sd) Chebyshev
Nitrato		Lognormal	385	1,60E-01	6,50E-02	6,91E+01	7,47E+00	6,64E+00	1,10E+01	95% (Mean, Sd) Chebyshev
Fluoruro		Lognormal	494	1,10E-01	2,00E-01	3,23E+00	1,43E+00	4,80E-01	-	-

Referencias: ^aDistribución probablística; ^bLímite de detección (mg L⁻¹); ^cMedia aritmética; ^dDesvío Standard; ^eExtremo máximo.

Tabla 14. Estadísticos del riesgo crónico a las vacas adultas por consumo de agua (anualizado) subterráneo somero y profundo.

Medio	Sustancia	Estadísticos				
		Mínimo	Máximo	Media ^a	DS ^b	P ^{95c}
Sómero	Arsénico	3,34E-04	5,90E-03	1,51E-03	8,19E-04	3,06E-03
	Cadmio	1,40E-04	2,78E-04	1,94E-04	2,10E-05	2,30E-04
	Nitrato	4,16E-05	2,90E-01	2,81E-02	3,35E-02	9,31E-02
	Fluoruro	3,02E-02	1,03E+00	2,51E-01	1,39E-01	5,17E-01
	Riesgo Acumulativo	8,11E-02	1,07E+00	3,14E-01	1,42E-01	5,84E-01
Profundo	Arsénico	9,60E-04	6,53E-03	2,64E-03	1,02E-03	4,51E-03
	Nitrato	5,79E-04	8,82E-02	1,10E-02	9,93E-03	3,21E-02
	Fluoruro	7,82E-02	7,36E-01	2,95E-01	9,89E-02	4,71E-01
	Riesgo Acumulativo	8,75E-02	7,52E-01	3,09E-01	9,95E-02	4,86E-01

Referencias: ^aMedia aritmética; ^bDesvío Standard; ^cPercentilo 95.

Tabla 15 Estadísticos del riesgo crónico a los terneros por consumo de agua (anualizado) subterráneo somero y profundo.

Medio	Sustancia	Estadísticos				
		Mínimo	Máximo	Media ^a	DS ^b	P ^{95c}
Somero	Arsénico	4,33E-04	6,91E-03	1,96E-03	1,06E-03	4,01E-03
	Cadmio	1,71E-04	3,90E-04	2,51E-04	2,77E-05	2,98E-04
	Nitrato	5,83E-05	3,80E-01	3,65E-02	4,33E-02	1,21E-01
	Fluoruro	3,59E-02	1,33E+00	3,27E-01	1,81E-01	6,74E-01
	Riesgo Acumulativo	1,07E-01	1,39E+00	4,08E-01	1,85E-01	7,56E-01
Profundo	Arsénico	1,23E-03	9,46E-03	3,43E-03	1,35E-03	5,98E-03
	Nitrato	7,50E-04	1,06E-01	1,43E-02	1,29E-02	4,22E-02
	Fluoruro	1,01E-01	1,00E+00	3,84E-01	1,29E-01	6,14E-01
	Riesgo Acumulativo	1,14E-01	1,01E+00	4,02E-01	1,29E-01	6,36E-01

Referencias: ^aMedia aritmética; ^bDesvío Standard; ^cPercentilo 95.

En las tablas 14 y 15 también se exponen los resultados del riesgo acumulativo para vacas adultas y terneros por consumo de agua subterráneo somero, respectivamente. El valor de P⁹⁵ en vacas es de 5,84E-01, y en terneros es de 7,56E-01. El mayor contribuyente al riesgo acumulativo, en este caso, es el fluoruro que contribuye el 88,53 % en vacas adultas y 89,15 % en terneros.

El nitrato, que es la segunda sustancia que le sigue en prioridad, presenta una contribución en el riesgo acumulativo de 15,94 % y 16 % en adultos y terneros, respectivamente. En cuanto al arsénico, éste contribuye al riesgo acumulativo sólo en un 0,53 % en ambos grupos.

En el agua subterránea profunda se estudió en este caso riesgo por consumo de agua con As, NO₃⁻ y F⁻ (ver tablas 14 y 15). De los resultados de riesgo probabilístico obtenidos para las vacas adultas y terneros debido a la ingesta de agua subterránea profunda, se desprende que ninguna de las tres sustancias puede causar riesgo significativo por consumo de agua. Sin embargo, el fluoruro presenta mayor valor de P⁹⁵ a pesar de no superar la unidad (en vacas adultas es de 4,71E⁻⁰¹ y 6,14E⁻⁰¹ para los terneros).

La otra sustancia que continua en orden de prioridad es el nitrato, cuyos valores de P⁹⁵ del riesgo crónico ronda los dos órdenes de magnitud por debajo del nivel límite, para ambas edades. La otra sustancia estudiada, el arsénico presenta valores de P⁹⁵ que ronda los tres órdenes de magnitud por debajo del valor límite, por lo que tampoco representa riesgo significativo.

Los valores de P⁹⁵ de riesgo acumulativo por consumo de agua subterránea profundo también son no significativos. Como se observan en las tablas 14 y 15 son 4,86E⁻⁰¹ y 6,36E⁻⁰¹ para vaca adulta y ternero, respectivamente. El fluoruro contribuye en un 96,91 % en el valor de riesgo acumulativo en vacas y 96,54 % en terneros. El nitrato, en cambio, contribuye en un 6,60 % en ambos animales al riesgo acumulativo.

Riesgo por consumo de agua subterráneo en verano

En las tablas 16 y 17 se presentan los resultados del riesgo al ganado vacuno (vacas adultas y terneros, respectivamente) por consumo de agua subterránea somero y profundo con sustancias tóxicas en verano y en invierno.

En el caso del riesgo por consumo de agua subterránea somera se observa que no existe riesgo relevante en verano por sustancia individual, pero sí existe riesgo al considerar todas las sustancias juntas en el agua de bebida. El valor del P⁹⁵ del riesgo acumulativo en vacas es de 8,65E⁻⁰¹ (por debajo de uno, pero muy cercano a él) y en terneros es de 1,11E⁺⁰⁰, es decir, por encima de uno. Las sustancias que más se acercan a la unidad son el fluoruro y el nitrato, cuyos valores respectivos de P⁹⁵ son 7,66E⁻⁰¹ (vacas) y 9,99E⁻⁰¹ (terneros) para la primera sustancia y 1,33E⁻⁰¹ (vacas) y 1,77E⁻⁰¹ (terneros) para el nitrato.

Tabla 16. Estadísticos del riesgo crónico a las vacas adultas por consumo de agua subterráneo somero y profundo en verano y en invierno.

Medio	Periodo	Sustancia	Estadísticos				
			Mínimo	Máximo	Media ^a	DS ^b	P ^{95c}
Somero	Verano	Arsénico	4,43E-04	7,72E-03	2,19E-03	1,19E-03	4,48E-03
		Cadmio	1,91E-04	4,32E-04	2,79E-04	3,83E-05	3,48E-04
		Nitrato	6,14E-05	4,35E-01	4,07E-02	4,89E-02	1,33E-01
		Fluoruro	4,19E-02	1,50E+0 0	3,64E-01	2,04E-01	7,66E-01
		Riesgo Acumulativo	1,06E-01	1,57E+0 0	4,54E-01	2,10E-01	8,65E-01
Profundo	Verano	Arsénico	1,36E-03	1,01E-02	3,82E-03	1,47E-03	6,69E-03
		Nitrato	4,71E-04	1,49E-01	1,68E-02	1,57E-02	4,74E-02
		Fluoruro	9,48E-02	9,64E-01	4,29E-01	1,48E-01	6,85E-01
		Riesgo Acumulativo	1,06E-01	9,89E-01	4,49E-01	1,49E-01	7,11E-01
Somero	Invierno	Arsénico	3,04E-04	4,64E-03	1,33E-03	7,20E-04	2,70E-03
		Cadmio	1,25E-04	2,30E-04	1,69E-04	1,59E-05	1,96E-04
		Nitrato	3,96E-05	2,49E-01	2,46E-02	2,92E-02	8,45E-02
		Fluoruro	2,75E-02	8,56E-01	2,22E-01	1,21E-01	4,47E-01
		Riesgo Acumulativo	7,39E-02	8,94E-01	2,76E-01	1,24E-01	5,06E-01
Profundo	Invierno	Arsénico	8,70E-04	6,21E-03	2,31E-03	8,67E-04	4,08E-03
		Nitrato	2,82E-04	7,76E-02	1,02E-02	9,61E-03	2,96E-02
		Fluoruro	6,54E-02	6,24E-01	2,60E-01	8,66E-02	4,14E-01
		Riesgo Acumulativo	7,33E-02	6,35E-01	2,72E-01	8,70E-02	4,26E-01

Referencias: ^aMedia aritmética; ^bDesvío Standard; ^cPercentilo 95.

El fluoruro contribuye al riesgo acumulativo en un 88,55 % en adultos, y en terneros contribuye en un 90 %. El nitrato, en cambio, contribuye en 15,37 % en vacas y 15,94 % en terneros al riesgo acumulativo. El arsénico que es la sustancia que le sigue en orden de prioridad solo aporta en un 0,52 % en ambos grupos al riesgo acumulativo.

Comparando con las tablas 14 y 15, se observa un mayor valor de riesgo por consumo de agua subterránea somero en periodo estival que respecto de una tasa de ingesta anualizada (aumenta un 48 y 47 % en vacas y terneros, respectivamente). Durante el verano, los bovinos consumen mayor cantidad de agua.

Tabla 17. Estadísticos del riesgo crónico a los terneros por consumo de agua subterránea somera y profunda en verano y en invierno.

Medio	Periodo	Sustancia	Estadísticos				
			Mínimo	Máximo	Media ^a	DS ^b	P ^{95c}
Somero	Verano	Arsénico	6,70E-04	1,07E-02	2,86E-03	1,57E-03	5,71E-03
		Cadmio	2,49E-04	5,27E-04	3,66E-04	4,98E-05	4,54E-04
		Nitrato	7,67E-05	6,28E-01	5,27E-02	6,25E-02	1,77E-01
		Fluoruro	5,90E-02	1,88E+0 0	4,77E-01	2,69E-01	9,99E-01
		Riesgo Acumulativo	1,41E-01	1,96E+0 0	5,95E-01	2,77E-01	1,11E+00
Profundo	Verano	Arsénico	1,68E-03	1,35E-02	5,01E-03	1,93E-03	8,94E-03
		Nitrato	6,23E-04	1,82E-01	2,21E-02	2,07E-02	6,48E-02
		Fluoruro	1,46E-01	1,34E+0 0	5,61E-01	1,93E-01	9,15E-01
		Riesgo Acumulativo	1,55E-01	1,34E+0 0	5,87E-01	1,95E-01	9,56E-01
Somero	Invierno	Arsénico	3,94E-04	5,80E-03	1,73E-03	9,26E-04	3,53E-03
		Cadmio	1,69E-04	3,15E-04	2,21E-04	2,16E-05	2,58E-04
		Nitrato	4,93E-05	3,28E-01	3,21E-02	3,81E-02	1,11E-01
		Fluoruro	3,31E-02	1,14E+0 0	2,88E-01	1,57E-01	5,97E-01
		Riesgo Acumulativo	1,00E-01	1,22E+0 0	3,59E-01	1,60E-01	6,67E-01
Profundo	Invierno	Arsénico	1,10E-03	7,34E-03	3,02E-03	1,13E-03	5,33E-03
		Nitrato	3,68E-04	1,04E-01	1,32E-02	1,23E-02	3,81E-02
		Fluoruro	8,04E-02	8,67E-01	3,38E-01	1,13E-01	5,38E-01
		Riesgo Acumulativo	9,01E-02	8,71E-01	3,54E-01	1,13E-01	5,56E-01

Referencias: ^aMedia aritmética; ^bDesvío Standard; ^cPercentilo 95.

Los resultados del riesgo a las vacas adultas y terneros por consumo de agua subterránea profunda en verano y en invierno se presentan también en las tablas 16 y 17, respectivamente. Tanto en terneros como en vacas adultas, los valores de P⁹⁵ del riesgo por sustancia individual y del riesgo acumulativo por consumo de agua subterránea profunda en verano se encuentran por debajo del orden de magnitud en el caso del fluoruro, y de los dos y tres órdenes de magnitud para el nitrato y arsénico, respectivamente.

El fluoruro con un valor de P⁹⁵ de 6,85E-01 y 9,15E-01 para adultos y terneros, contribuyen en un 96,34 % y 95,71 % al riesgo acumulativo (P⁹⁵ en vacas adultas de 7,11E-01 y P⁹⁵ en terneros de 9,56E-01), respectivamente. Comparando con las tablas 14 y 15, se observa mayor valor de riesgo por consumo de agua en periodo estival, aumenta un 46 y 50 % en vacas y terneros, respectivamente comparado con el riesgo por consumo de agua anualizado.

El nitrato contribuye en un 6,65 % en adultos y 6,57 % en terneros al riesgo acumulativo.

Riesgo por consumo de agua subterránea en invierno

En las tablas 16 y 17 también se presentan los resultados del riesgo a las vacas adultas y terneros por consumo de agua subterránea somero y profundo en invierno. Para el caso de la ingesta de agua subterránea somera, de las tablas se desprende que los valores de P^{95} del riesgo no superan la unidad, por lo tanto, no existe riesgo relevante. Aquí también la sustancia más significativa es el fluoruro, y sus valores de P^{95} en vacas y terneros son $4,47E^{-01}$ y $5,97E^{-01}$, respectivamente. La contribución al riesgo acumulativo en vacas es de 88,34 %, dando un P^{95} de riesgo acumulativo de $5,06E^{-01}$. En el caso de los terneros, el fluoruro contribuye en el 89,50 % al riesgo acumulativo ($P^{95} = 6,67E^{-01}$). El nitrato, que es la segunda sustancia que le sigue en orden de prioridad aporta a este riesgo en un 16 % en ambos grupos de animales.

Los riesgos estimados por sustancia y el riesgo acumulativo son menores que el riesgo calculado por consumo de agua anual (información contemplada en tablas 14 y 15). Comparando el riesgo por consumo de agua subterránea somera en invierno en vacas y terneros, respectivamente, respecto de la ingesta anualizada, el riesgo invernal disminuye en un 13 y 12 %.

Respecto a los resultados por consumo de agua subterránea profundo en invierno, los valores de P^{95} del riesgo no superan la unidad (un orden de magnitud en el caso del fluoruro, y dos y tres órdenes de magnitud por debajo del límite para el nitrato y arsénico, respectivamente). Por lo tanto, no existe riesgo relevante. Aquí también, el fluoruro es la sustancia prioritaria, con valores de P^{95} en vacas y terneros de $4,14E^{-01}$ y $5,38E^{-01}$, respectivamente. La contribución al riesgo acumulativo en vacas es de 97,18 %, dando un P^{95} de riesgo acumulativo de $4,26E^{-01}$. En el caso de los terneros, el fluoruro contribuye en el 96,76 % al riesgo acumulativo ($P^{95} = 5,56E^{-01}$). El nitrato, que es la sustancia que le sigue en orden de prioridad, contribuye a este riesgo en un 6,60 % en vacas y 6,71 % en terneros.

Si se compara con los resultados presentados en tablas 14 y 15, se observa que los riesgos estimados por sustancia y el riesgo acumulativo son

menores que el riesgo calculado por consumo de agua anual. El riesgo disminuye en un 12 % en ambos animales respecto al consumo de agua subterránea profunda anualizado. La razón se debe al menor consumo de agua durante ese periodo.

Diferencias en el riesgo acumulativo entre verano e invierno

El riesgo acumulativo por consumo de agua subterránea somera en verano aumenta un 71 % en vacas y 66 % en terneros respecto al riesgo por consumo de agua en periodo invernal. Respecto al consumo de agua subterránea profunda la relación nombrada anteriormente se invierte, ya que en el caso de los terneros la diferencia en el riesgo entre el periodo estival e invernal es mayor. Por lo tanto, en el verano es un 72 % más riesgoso que el invierno, y en las vacas solo es el 67 %.

3.5. Riesgo crónico probabilístico en una zona de la cuenca baja del arroyo del Azul

El punto de muestreo de agua superficial de la cuenca del arroyo del Azul donde se observan los mayores valores de concentración de las sustancias relevadas es el Gualicho (ver figura 2 en el apartado 1.2). Esta zona, perteneciente a la cuenca baja es donde se concentra la mayor cantidad del ganado vacuno para producción cárnica, y teniendo en cuenta, además, las concentraciones de las sustancias relevadas en agua subterránea (de pozos someros y profundos), donde es posible el consumo de agua con contaminantes por parte de los animales, se analizó su riesgo crónico probabilístico por consumo de agua anualizado en esta zona que resulta de interés. En las tablas 18 y 19 se presentan las concentraciones de las sustancias encontradas en los cuerpos de agua superficiales y subterráneos (somero y profundo) y sobre las cuales se realizó el análisis de riesgo. En la tabla 18 se presentan las sustancias halladas en agua superficial, éstas fueron analizadas considerando una distribución triangular, por lo que también se muestran los valores mínimos, máximos y la media aritmética de la concentración de cada químico que se utilizó para cortar las colas de distribución. También se presentan los valores de UCL calculados.

En la tabla 19 se muestran las distribuciones probabilísticas obtenidas por sustancia (PDF), los valores mínimos, máximos y la media aritmética de las sustancias inorgánicas presentes en las aguas subterráneas (someras y profundas). En este caso no se muestran los valores de UCL porque no existieron valores de concentración por debajo del límite de detección.

Tabla 18. Distribución de probabilidad de concentración de las sustancias presentes en agua superficial de la cuenca baja del Arroyo del Azul (Arroyo Gualicho) con sus parámetros estadísticos y el valor de UCL.

Sustancia	Distribución ^a	Estadísticos				UCL
		Mínimo	Máximo	Media ^c		
Arsénico	Triangular	2,00E-02	6,00E-02	4,30E-02	-	-
α-HCH	Triangular	4,60E-06	3,34E-04	1,51E-04	3,34E-04	95 % Adjusted Gamma
β-HCH	Triangular	4,00E-06	4,75E-06	4,60E-06	4,75E-06	95 % Student's-t
γ-HCH	Triangular	7,00E-07	3,18E-06	2,65E-06	3,18E-06	95 % (Mean, Sd) Chebyshev
δ-HCH	Triangular	1,00E-06	1,07E-06	1,05E-06	1,07E-06	95 % (Mean, Sd) Chebyshev
Aldrin	Triangular	1,20E-06	1,30E-05	9,66E-06	1,30E-05	95 % Approximante Gamma
Endosulfán II	Triangular	5,70E-06	6,04E-06	5,97E-06	6,04E-06	95 % (Mean, Sd) Chebyshev
Endosulfán Sulfato	Triangular	1,00E-05	1,05E-05	1,04E-05	1,05E-05	95 % (Mean, Sd) Chebyshev
γ-Clordano	Triangular	4,00E-07	3,40E-06	2,76E-06	3,40E-06	95 % (Mean, Sd) Chebyshev
Heptaclor	Triangular	2,30E-05	2,43E-05	2,41E-05	2,45E-05	95 % (Mean, Sd) Chebyshev
2,4-D	Triangular	1,25E-02	1,80E-02	1,36E-02	1,25E-02	95 % Student's-t
Glifosato	Triangular	5,00E-01	6,92E-01	6,54E-01	6,92E-01	95 % Approximate Gamma
Cipermetrina	Triangular	1,00E-04	1,71E-01	4,28E-02	1,00E-04	95% (Mean, Sd) Chebyshev

Tabla 19. Distribución de probabilidad de concentración de las sustancias presentes en agua subterránea (someras y profundas) de la cuenca baja del Arroyo del Azul (Arroyo Gualicho) con sus parámetros estadísticos y el valor de UCL.

Sustancia	Medio	Distrib ^a	Estadísticos		
			Mínimo	Máximo	Media ^b
Arsénico	Sómero	Triangular	5,04E-02	1,00E-01	7,24E-02

Nitrato		Lognormal	1,80E-01	7,49E+01	6,21E+00
Fluoruro		Lognormal	2,10E-01	4,48E+00	1,60E+00
Arsénico		Triangular	4,20E-02	1,46E-01	1,00E-01
Nitrato	Profundo	Logistic	1,50E-01	4,84E+00	2,76E+00
Fluoruro		Extremo Max ^c	5,30E-01	2,48E+00	1,22E+00

Referencias: ^aDistribución probabilística; ^bMedia aritmética; ^cExtremo máximo.

Los valores de P⁹⁵ del riesgo crónico probabilístico por consumo de agua superficial (anualizado) en vacas y terneros están por debajo del límite en todas las sustancias analizadas (ver tablas 20 y 21, respectivamente).

Tabla 20. Estadísticos del riesgo crónico a las vacas adultas por consumo de agua (anualizado) superficial en la cuenca baja del Arroyo del Azul (Arroyo Gualicho).

Sustancia	Estadísticos				
	Mínimo	Máximo	Media	DS	P ⁹⁵
Arsénico	1,80E-06	5,80E-06	3,53E-06	7,43E-07	4,73E-06
α-HCH	5,34E-08	9,98E-07	4,78E-07	1,90E-07	8,17E-07
β-HCH	1,03E-08	1,56E-08	1,28E-08	9,12E-10	1,43E-08
γ-HCH	1,91E-09	9,93E-09	6,24E-09	1,63E-09	8,58E-09
δ-HCH	2,54E-09	3,48E-09	3,00E-09	1,86E-10	3,34E-09
Aldrin	4,77E-08	5,24E-07	3,00E-07	9,69E-08	4,48E-07
Endosulfan II	8,01E-09	1,10E-08	9,36E-09	5,79E-10	1,04E-08
Endosulf	1,41E-08	1,91E-08	1,63E-08	9,94E-10	1,81E-08
γ-Clordano	1,02E-08	6,86E-08	4,15E-08	1,24E-08	5,92E-08
Heptaclor	2,90E-07	4,02E-07	3,44E-07	2,10E-08	3,80E-07
2,4-D	1,07E-05	1,91E-05	1,40E-05	1,40E-06	1,65E-05
Glifosato	1,32E-05	2,37E-05	1,83E-05	1,66E-06	2,11E-05
Cipermetrina	6,06E-07	2,29E-05	8,71E-06	4,59E-06	1,72E-05
Riesgo acumulativo	3,30E-05	6,73E-05	4,57E-05	5,59E-06	5,57E-05

Tabla 21. Estadísticos del riesgo crónico a los terneros por consumo de agua (anualizado) superficial en la cuenca baja del Arroyo del Azul (Arroyo Gualicho).

Sustancia	Estadísticos				
	Mínimo	Máximo	Media	DS	P ⁹⁵
Arsénico	5,39E-06	3,46E-05	1,57E-05	5,03E-06	2,52E-05
α-HCH	1,69E-07	6,23E-06	2,13E-06	1,01E-06	3,97E-06
β-HCH	3,24E-08	1,08E-07	5,72E-08	1,43E-08	8,53E-08
γ-HCH	7,44E-09	6,47E-08	2,78E-08	1,00E-08	4,65E-08
δ-HCH	7,67E-09	2,46E-08	1,34E-08	3,30E-09	1,98E-08
Aldrin	2,01E-07	3,21E-06	1,34E-06	5,40E-07	2,29E-06
Endosulfan II	2,43E-08	7,70E-08	4,17E-08	1,03E-08	6,16E-08
Endosulf	4,25E-08	1,34E-07	7,29E-08	1,79E-08	1,08E-07
γ-Clordano	3,87E-08	4,21E-07	1,85E-07	7,07E-08	3,18E-07
Heptaclor	8,98E-07	2,82E-06	1,53E-06	3,77E-07	2,27E-06
2,4-D	3,40E-05	1,24E-04	6,22E-05	1,60E-05	9,31E-05
Glifosato	4,31E-05	1,54E-04	8,15E-05	2,08E-05	1,20E-04
Cipermetrina	2,25E-06	1,22E-04	3,89E-05	2,30E-05	8,36E-05
Riesgo acumulativo	9,91E-05	4,03E-04	2,04E-04	5,45E-05	3,10E-04

Como orden de prioridad sería glifosato, cipermetrina y 2,4-D en el caso de las vacas adultas, con valores de P⁹⁵ de riesgo crónico con 5 órdenes de magnitud por debajo del límite en las sustancias nombradas. Glifosato, 2,4-D, cipermetrina y arsénico son las sustancias prioritarias que se detectaron en el caso de los terneros y cuyos P⁹⁵ del riesgo crónico presentan órdenes de magnitud que rondan entre los 4 y 5 por debajo del nivel límite. El riesgo acumulativo ronda entre los 4 y 5 órdenes de magnitud por debajo del valor límite en terneros y adultos, respectivamente (P⁹⁵ = 3,10E-04 y P⁹⁵ = 5,57E-05).

En las tablas 22 y 23 se presentan los resultados del riesgo crónico por consumo de agua subterránea somera anualizado en la zona de la cuenca baja del arroyo del Azul (Arroyo Gualicho), para vacas adultas y terneros, respectivamente. Se observa que no existe riesgo relevante por ninguna de las sustancias analizadas y tampoco existe riesgo acumulativo. El orden de prioridad de los contaminantes es fluoruro, nitrato y arsénico para ambos grupos de animales. Los valores de P⁹⁵ del riesgo acumulativo rondan los 3 órdenes de magnitud por debajo del valor límite, en terneros es de 6,28E-03 y en vacas adultas es de 1,35E-03.

Tabla 22. Estadísticos del riesgo crónico a las vacas adultas por consumo de agua (anualizado) subterránea somera y profunda en la cuenca baja del Arroyo del Azul (Arroyo Gualicho).

Medio	Sustancia	Estadísticos				
		Mínimo	Máximo	Media	DS	P ⁹⁵
Somero	Arsénico	4,03E-06	9,14E-06	6,38E-06	9,73E-07	7,97E-06
	Nitrato	4,25E-07	2,16E-04	1,60E-05	2,21E-05	5,53E-05
	Fluoruro	7,16E-05	1,83E-03	6,10E-04	3,53E-04	1,33E-03
	Riesgo Acumulativo	9,05E-05	1,88E-03	6,32E-04	3,53E-04	1,35E-03
Profundo	Arsénico	3,71E-06	1,35E-05	8,28E-06	1,93E-06	1,13E-05
	Nitrato	4,04E-07	1,40E-05	7,08E-06	2,46E-06	1,10E-05
	Fluoruro	1,95E-06	1,35E-05	8,28E-06	1,93E-06	1,13E-05
	Riesgo Acumulativo	2,10E-04	1,06E-03	4,79E-04	1,48E-04	7,59E-04

Tabla 23. Estadísticos del riesgo crónico a los terneros por consumo de agua (anualizado) subterránea somera y profunda en la cuenca baja del Arroyo del Azul (Arroyo Gualicho).

Medio	Sustancia	Estadísticos				
		Mínimo	Máximo	Media ^a	DS ^b	P ^{95c}
Somero	Arsénico	1,28E-05	6,23E-05	2,85E-05	8,21E-06	4,44E-05
	Nitrato	1,46E-06	1,05E-03	7,09E-05	1,00E-04	2,50E-04
	Fluoruro	3,18E-04	1,23E-02	2,72E-03	1,75E-03	6,10E-03
	Riesgo Acumulativo	4,10E-04	1,24E-02	2,82E-03	1,76E-03	6,28E-03
Profundo	Arsénico	1,22E-05	9,43E-05	3,70E-05	1,26E-05	6,08E-05
	Nitrato	1,24E-06	8,58E-05	3,16E-05	1,32E-05	5,63E-05
	Fluoruro	6,28E-04	6,04E-03	2,06E-03	8,16E-04	3,78E-03
	Riesgo Acumulativo	6,76E-04	6,11E-03	2,13E-03	8,25E-04	3,87E-03

Los resultados del riesgo crónico del agua subterránea profunda (consumo anualizado) que se observan en las tablas 22 y 23 para adultos y terneros, respectivamente, muestran que no existe riesgo relevante ni por la presencia de flúor, ni de arsénico, ni de nitrato. Los valores de P⁹⁵ del riesgo crónico son menores que los observados si se considera todo el conjunto de puntos pertenecientes a la cuenca. La sustancia prioritaria en este medio considerado es el flúor, con valores que rondan los 3 y 4 órdenes por debajo del límite, en terneros y vacas, respectivamente. Y los valores de P⁹⁵ del riesgo crónico acumulativo (P⁹⁵ = 3,87E-03 en terneros y P⁹⁵ = 7,59E-04 en vacas) también están muy por debajo del orden de magnitud. Estos valores son menores a los encontrados si se calcula el riesgo en la totalidad de la cuenca.

Los resultados obtenidos del cálculo de riesgo por consumo de agua anualizada en esa área de interés demuestra que son menores que si se consideran todos los puntos de muestreo pertenecientes a la cuenca del arroyo del Azul, a pesar de haberse considerado como la “peor” zona muestreada en agua superficial.

Capítulo 4. ANÁLISIS DE LOS DATOS Y DISCUSIÓN

4.1. Introducción

Como ya se ha indicado previamente, el agua es el nutriente de mayor importancia para la salud y la alimentación del ganado. Por ejemplo, la intoxicación por pesticidas en animales silvestres está reportada por todo el mundo (Berny, 2007). Como argumenta Fernández Cirelli *et al.* (2010), el ganado bovino es capaz de adaptarse al consumo de diferentes tipos de agua, sin embargo, las alteraciones en la calidad producidas por una excesiva concentración de sales o elementos químicos tóxicos, producen disminución en la producción e impacto en la salud del ganado, con las consecuentes pérdidas económicas para el productor (Grant, 1996).

Por lo tanto, es necesario realizar un control de la calidad de la bebida que ingiere el ganado, dado que un aporte de agua de mala calidad puede dar origen a una gran variedad de problemas (Hernández Moreno *et al.*, 2005). Aquellos más relevantes son los problemas de producción asociados a una disminución del consumo de agua a causa de cambios de olor o gusto. Por ejemplo, los sulfuros cambian el olor del agua. Otro problema que ejerce una influencia negativa sobre la tasa de consumo es la alta concentración de hierro en el agua. Bruning Fann y Kaneene (1993) indicaron que existe un incremento en la tasa de abortos en rumiantes asociado a la toxicidad por nitratos. A su vez, el consumo de agua con niveles no adecuados de pH puede provocar problemas de reproducción, asociados a carencia de calcio en vacas. Por otro lado, el consumo de alimentos de origen animal contaminados puede implicar diversos riesgos para la salud humana. Los contaminantes presentes en los alimentos son generalmente de naturaleza química, por contaminación ambiental o de naturaleza biológica (Pérez Carrera *et al.*, 2010). La creciente incidencia de residuos de plaguicidas en la carne y la leche es una gran preocupación para garantizar la inocuidad de los alimentos y la salud humana (Kumar *et al.*, 2013).

Dicho lo anterior, está claro que el análisis de la calidad del agua es un tema muy importante para la producción ganadera. Por ello, plantear un mecanismo más eficaz para la evaluación de esa calidad, tal como se realizó en

este trabajo, se cree podría redundar en un aporte del sistema científico al productivo.

4.2. Análisis de los resultados

Al considerar los resultados de las comparaciones entre las concentraciones medidas de las sustancias que presentan valores máximos permisibles para la bebida animal, las siguientes sustancias exceden este valor: nitrato y flúor para ambos medios de agua subterránea, y sodio y sulfato para los pozos profundos. Además, en ambos medios subterráneos, las aguas son más alcalinas que las recomendadas para consumo animal. Esta herramienta es útil si se considera como primer pantallazo, pero no discrimina demasiado entre condiciones diferentes de exposición, ni entre individuos expuestos tal como permiten hacer los análisis de riesgo al considerar tasas de ingesta distintas, o las diferencias de peso dadas por la disparidad de edades de los animales considerados. Por ejemplo, según el anexo II del Decreto Reglamentario 831/93 de la Ley Nacional 24.051, los niveles guía de calidad de agua para bebida de ganado ni siquiera especifican la especie productiva. Además, como se dijo previamente, muchas sustancias tóxicas que están presentes en los cuerpos de agua que son utilizados como fuentes de agua de bebida para el ganado no presentan niveles guía (como por ejemplo, los pesticidas), con lo que disminuye la utilidad de la herramienta.

Por tanto, se consideró interesante aplicar análisis de riesgo como herramientas alternativas para la gestión de la calidad del agua de consumo del ganado dado que es más específico a diferentes casos permitiendo estimar distintas dosis de exposición e incluir mayor variedad de sustancias. Estas guías de evaluación de riesgos basadas en metodologías USEPA, tal como fueron utilizadas en la presente Tesis son adoptadas también por muchas agencias estatales de protección ambiental en los Estados Unidos y en otros países (Lester *et al.*, 2007). Este método, entonces, representa una aplicación novedosa de un análisis de riesgo de exposición a plaguicidas y sustancias inorgánicas en ausencia de políticas que regulen la calidad del agua para el ganado, lo que podría contribuir a la protección de la salud animal.

Para testear la herramienta se discriminó entre tipos de individuos expuestos (terneros y adultos) diferenciando las tasas de ingesta de agua, sus pesos corporales, verificando la diferencia existente entre los distintos casos.

El riesgo se estimó utilizando un enfoque probabilístico y las variables nombradas anteriormente (Bw e IR) se consideraron como PDFs específicas para cada etapa del ciclo de vida (ternero y vaca adulta).

La diferencia existente en cuanto a la ingesta máxima de agua anualizada entre terneros y adultos es de un 54 % mayor en las vacas adultas. Respecto al peso corporal, las vacas adultas son aproximadamente un 72 % más pesadas que los terneros. Pero los adultos consumen 0,09 L d⁻¹ por kilogramo de peso, y los terneros consumen 0,14 L d⁻¹ por kilogramo de peso corporal. Este mayor consumo de agua por parte de los terneros (de un 55 % más que los adultos considerando el peso corporal de cada grupo de edad) es lo que genera el aumento en el riesgo potencial en estos animales. Esto remarca la importancia de considerar distintos grupos de edades para el cálculo del riesgo, ya que varía la tasa de ingesta en función del peso del individuo expuesto.

Comparando los resultados del riesgo por consumo de agua anualizada, se observa una diferencia en el valor de P⁹⁵ del riesgo de un 30 % aproximadamente mayor en los terneros que en las vacas adultas, tanto en agua superficial como subterránea (de pozos someros y profundos).

Si se considera la caracterización de la calidad del agua en función de la comparación de las concentraciones medidas en ese medio y los niveles máximos permitidos -que, se recuerda, solo están disponibles para las sustancias inorgánicas consideradas en este trabajo- el agua es riesgosa para las vacas sin distinción de grupo de edad. Como se vio en tabla 2 (apartado 2.4), el agua subterránea excede los valores máximos permitidos de fluoruro, nitrato, sulfato y sodio, por lo que podría asumirse que “cualquier vaca que bebe de este agua está en riesgo”. El riesgo estimado formalmente, por el contrario, permite la discriminación del valor del mismo entre el las vacas adultas y el de los terneros, tal como se presentó en los resultados: la ingesta de agua (anualizado, en periodo estival o invernal) superficial y subterránea de la zona de estudio. Según la aplicación del modelo no se producirían efectos crónicos a la salud del ganado vacuno (ni vacas adultas, ni terneros) si el

ganado bebe agua con las concentraciones promedio, ya que los valores de riesgo crónico por sustancia no exceden la unidad ($RC \leq 1$), incluso al considerar riesgo acumulativo en agua superficial y/o subterránea por consumo de agua durante el período estival, que es cuando mayores tasas de ingesta ocurren. Se observó riesgo (aunque muy bajo) si se consideran los percentilos 95 de las concentraciones medidas y sólo para terneros que beben agua de pozos someros. Esta es una condición bastante conservadora porque asumiría una concentración muy elevada de los contaminantes durante el tiempo considerado que dura la exposición crónica. Resumiendo, el modelo permitió diferenciar apreciablemente los valores de riesgo entre vacas adultas y terneros sujetos a diferentes aguas y diferentes condiciones de exposición.

Una cuestión importante a resaltar y que sirve como un mecanismo de validación indirecta del modelo implementado es que los resultados obtenidos acerca de un riesgo bajo si se produce la ingesta de agua superficial y subterránea por parte del ganado es consistente con la ausencia de casuística toxicológica en el ganado del área asociada a la exposición a pesticidas o arsénico.

4.3. Ventajas y desventajas de la herramienta de evaluación de la calidad del agua basada en el riesgo

Según Othax *et al.* (2013), la calidad del agua en Argentina es evaluada a partir de un análisis comparativo entre los valores de concentración de diversas especies químicas y/o parámetros físico-químicos con los límites fijados en la normativa vigente (Ley 24.051 de la Nación Argentina). Sin embargo, esta metodología de evaluación por comparación no permite discriminar entre diferentes escenarios, rutas y tiempos de exposición a sustancias peligrosas para la salud animal; tampoco diferenciar entre tipos de individuos expuestos a las mismas (en esta Tesis, terneros y vacas adultas por ejemplo). Sumado a esto, el análisis de riesgo calcula la exposición en función del peso corporal y depende del consumo de agua por parte del individuo y la cantidad de producto químico en el agua. En ese sentido, el modelo de USEPA utilizado en la presente Tesis no sólo representa un método apropiado para mostrar la cuantificación del riesgo a la salud del ganado vacuno por la

exposición a contaminantes en el agua de bebida, sino que permite flexibilidad para amoldarse a analizar diferentes situaciones.

Hayes y Kruger (2014) sostienen que se puede determinar el riesgo de especies de vida silvestre utilizando métodos similares a los utilizados para estimar el riesgo al ser humano. Los niveles de seguridad son normalmente referenciados como valores de referencia de toxicidad, en inglés comúnmente denominados TRV “toxicity reference value” y pueden ser derivados utilizando distintos métodos, entre ellos la extrapolación interespecífica (Sample *et al.*, 1996; Allard *et al.*, 2010). Basándonos en esa premisa, en este trabajo se adaptó una metodología de estimación originalmente pensada para ser aplicada del humano al ganado bovino, adecuando las variables insumo del modelo.

Como se indicó en Peluso *et al.* (2011; 2012b) los análisis de riesgo tienen numerosas ventajas operativas como herramientas de evaluación de la calidad de un medio con respecto a la práctica basada en la comparación con valores límites presentes en normativas. Una primera cuestión obvia es que la exposición a contaminantes en el agua se produce sobre el conjunto de sustancias simultáneamente. Analizar el agua sustancia por sustancia podría subestimar el riesgo si no se consideran la exposición simultánea de un organismo a múltiples rutas de exposición y a múltiples sustancias químicas (Moschandreas y Karuchit, 2002; Peluso *et al.*, 2011; Othax *et al.*, 2013). Y una manera de minimizar esta limitación es realizar el análisis de riesgo de manera acumulativa, tal como se hizo en el presente trabajo.

Otra cuestión muy importante es que la metodología de comparación de concentraciones medidas con valores límite no permite predecir los efectos potenciales de la exposición a las sustancias peligrosas. En cambio, según Solomon *et al.* (2000), la evaluación de riesgo utilizando la metodología USEPA proporciona una mayor certeza en la predicción de los efectos, sobre todo cuando la principal medida de exposición es la concentración en el medio ambiente.

Por motivos mencionados anteriormente, también se consideró en este estudio realizar el análisis de riesgo teniendo en cuenta la diferencia en el peso corporal de los individuos, ya que esto trae aparejado una diferencia en la ingesta de agua. Olkowski (2009) indica que, al evaluar el impacto de los

contaminantes del agua es importante considerar la ingesta de agua. Al aumentar la ingesta de agua, la incorporación de cualquier contaminante presente en el agua al organismo se incrementa en la misma proporción. Por otro lado, es importante recordar que la ingesta diaria de agua varía ampliamente dependiendo de la clase de ganado, actividad animal y temperatura ambiental, y está muy influenciada por variables fisiológicas que incluyen: parámetros de producción, etapa de desarrollo, edad, estado fisiológico y estado nutricional. Por tal motivo, en la presente Tesis, se trabajó con diferencias en las tasas de consumo de agua en terneros y en el ganado adulto; y también remarcando las diferencias en la ingesta de agua en periodo estival e invernal, y se observa que, en el verano al consumir más agua, el riesgo aumenta.

Otra cuestión importante a reflejar es que el análisis que se realizó en la presente Tesis se asumió un escenario de exposición crónica, siendo ésta una condición más conservativa respecto a un escenario agudo. Esto también es una muestra de la flexibilidad que posee este tipo de estudios.

Otra de las ventajas es que, tal como se pudo apreciar en este trabajo, la base de sustancias sobre las cuales se puede evaluar la calidad del agua según la práctica de comparar concentraciones medidas con concentraciones límites es mucho menor que una basada en referenciales toxicológicos (NOEL, RfD, etc.). Como se presentó en este trabajo, la práctica comparativa no permitió evaluar la calidad del agua superficial dado el gran número de sustancias encontradas que carecen de concentraciones limitantes según el uso analizado en esta Tesis (ingesta de bebida por el ganado).

Por otro lado, el tratamiento probabilístico de las variables permite cuantificar la incertidumbre en la que incurre el método a través de la aplicación de MC. Los métodos determinísticos suelen sobrevalorar si se adoptan posiciones muy conservadoras, por ejemplo, el valor máximo que puede adoptar una variable. O subvalorar si se adoptan valores medios. Por eso, utilizar un valor como el percentilo 95 de una distribución probabilística es bastante conservador sin caer en extremos poco realistas.

La principal desventaja de la aplicación de los análisis de riesgo es que requieren mayor dedicación en tiempo, son más costosos, y se requiere del

empleo de herramientas estadísticas para la determinación del riesgo (por ejemplo, software para la estimación de MC). Esto implica que los órganos de gestión deban capacitar personal para llevar adelante estas tareas, contar con mecanismos de recolección de muestras y envío para determinaciones analíticas en laboratorios de terceros, contar con equipamiento informático y el software, etc. Por otro lado, la interpretación de los resultados también puede resultar menos sencilla. Entonces tal vez deban asociarse al sistema de Ciencia y Técnica (universidades, instituto de investigación CIC o CONICET, etc.) para que les transfiera esa capacidad.

4.4. Ventajas y desventajas de la extrapolación interespecífica

Como se realizó en este trabajo, fue necesario adecuar la metodología adoptando referenciales toxicológicos basados en mecanismos de extrapolación. Según Travis *et al.* (1990) cualquier procedimiento de extrapolación es aproximadamente correcto, pero deben utilizarse sólo cuando los datos específicos de la especie no están disponibles. En este caso, la ausencia de referenciales toxicológicos para el ganado vacuno exigió realizar tal procedimiento.

Es común el uso de los datos de efectos de toxicidad de laboratorio a partir de organismos sustitutos para postular los efectos de toxicidad en los organismos presentes en el medio ambiente que no puede ser fácilmente probada. Estas extrapolaciones se hacen entre especies dentro de un mismo género o de una misma familia, así como entre especies que presentan una amplia gama de distancias taxonómicas y funcionales. De este modo, los ratones, ratas, conejos y monos actúan como sustitutos para evaluar los efectos de toxicidad en los seres humanos; y las especies de ensayo de laboratorio que pertenecen a los insectos, crustáceos, peces y otros vertebrados, además de las plantas y algas actúan como sustitutos de organismos no probados en el ecosistema (Solomon *et al.*, 2008). Varios autores han empleado técnicas de extrapolación para determinar la toxicidad en distintas especies. Entre ellos, Sample *et al.* (1996), Clewell *et al.* (2002), Rhomberg y Lewandowski (2004), Gad (2007), Wallace Hayes (2007), Nielsen *et al.* (2008), Solomon *et al.* (2008), Allard *et al.* (2010), Cao *et al.* (2014).

El método general utilizado en esta Tesis es el basado en la metodología de USEPA (1992c) para derivar los valores de toxicidad de humanos a partir de animales de laboratorio. Así como también lo expresa Hayes y Kruger (2014), en este trabajo también se utilizaron valores de NOAEL derivados experimentalmente para estimar el NOAEL para las vacas adultas y terneros mediante el ajuste de la dosis, de acuerdo a las diferencias en el tamaño corporal, cuya diferencia se basó en la obtención de datos de toxicidad tomados de bibliografía. Aunque autores como Schleier III *et al.* (2008) en una evaluación de riesgo en caballos por la exposición a insecticidas consideraron el NOAEL de la rata directamente y utilizaron el valor de LD50 como NOAEL, aquí se prefirió corregir el referencial.

El proceso de selección del referencial toxicológico implementado en este trabajo se basa en el uso de referenciales de otras especies corregidas por las diferencias en el tamaño corporal. Los estudios han demostrado que numerosas funciones fisiológicas, así como las respuestas a las sustancias químicas tóxicas, son una función del tamaño del cuerpo (Sample *et al.*, 1996). El uso del peso elevado a un valor fraccionario para derivar dosis toxicológicamente equivalente entre distintas especies es una práctica aceptada tal como puede verse en la literatura (por ejemplo, Sample y Arenal, 1999; Ricci, 2006; Sharma y McNeill, 2009; Wang y Prueksaritanont, 2010; USEPA, 2011; Moyer *et al.*, 2014; entre muchos otros).

La escala de corrección propuesta de dosis diarias administradas por vía oral de productos químicos por $Bw^{3/4}$ pretende ser una proyección no sesgada. Es decir, debe considerarse como una "mejor" estimación para asegurar que cualquier error está en el lado de ser demasiado protector. Se propone el uso de la escala a $Bw^{3/4}$ porque representa un consenso de los datos empíricos y porque puede estar relacionado con una justificación explícita basada en la variación alométrica de la anatomía subyacente y la fisiología (Rhomberg y Lewandowski, 2004).

Una limitación de la herramienta del análisis de riesgo en general es que no existen metodologías de análisis de riesgo específica para el ganado vacuno por exposición a contaminantes en el agua de bebida, lo cual indica la vacancia temática para justificar la implementación de este tipo de estudios, tal como se

realizó en este trabajo. Sin embargo, ello implicó adaptar una metodología desarrollada para humanos lo cual genera cierta incertidumbre sobre los resultados. Uno de los principales factores de incertidumbre es precisamente la aplicación de técnicas de extrapolación alométricas para obtener valores de toxicidad, ya que en la bibliografía no existe esta información para los bovinos. Si bien como se planteó previamente esta técnica tiene su justificación técnica, no puede dejar de reconocerse que su uso implica generar cierta dosis de incertidumbre en el resultado.

Capítulo 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. Conclusiones generales

El método desarrollado en el presente trabajo es una aplicación novedosa basada en un análisis de riesgo por exposición a agroquímicos y sustancias inorgánicas tóxicas en ausencia de herramientas más idóneas que regulen la calidad del agua para el ganado, contribuyendo, de este modo, con la protección de la salud animal.

Los estudios probabilísticos de riesgo son metodologías que pueden constituirse en herramientas eficientes para establecer una identificación de niveles de calidad del recurso hídrico en función del uso consuntivo, en este trabajo referido al consumo de agua superficial y subterránea (de pozos someros y profundos) por parte del ganado vacuno (terneros y vacas adultas). El modelo matemático básico de USEPA para el cálculo del riesgo brinda un soporte analítico relativamente simple y adecuado para cuantificarlo ya que permite controlar el proceso de exposición eligiendo los escenarios (tal como se hizo en el trabajo al decidir sobre la tasa de ingesta, por ejemplo), seleccionar los organismos expuestos (en el trabajo, diferenciando entre terneros y adultos) y contando con una base más amplia de datos toxicológicos una vez que sean extrapolados. Por lo tanto, la metodología utilizada en la presente Tesis constituye una herramienta práctica y flexible para evaluar el riesgo crónico a la salud del ganado vacuno basado en este método sencillo. Se debe reconocer, sin embargo, que se requiere cierto conocimiento sobre el empleo de herramientas informáticas y análisis estadísticos.

Si bien su aplicación al caso de la cuenca del arroyo del Azul mostró niveles de riesgo por debajo de la unidad, permitió evidenciar que la metodología tiene aplicabilidad directa como herramienta preventiva debido a su estructura modular (permite analizar cualquier sustancia para la cual exista un valor de referencia toxicológico, en este caso, el NOAEL; evaluar múltiples escenarios de exposición -consumo de agua anualizado y en periodo estival e invernal-, y distintas edades de los individuos expuestos, etc.). Todos estos elementos amplían indudablemente los horizontes de las metodologías de

riesgo tradicionales. Además, este trabajo considera los datos obtenidos de concentración de especies químicas en agua superficial y subterránea de la cuenca del arroyo del Azul.

También permitió detectar que puede existir riesgo potencial para los terneros por consumo de agua subterránea somera en periodo estival. Esto debido al aumento de la ingesta de agua al aumentar la temperatura.

Las metodologías de riesgo ambiental pueden generar opciones que queden, finalmente, plasmadas en normativas. Por lo que, este estudio puede ser un aporte interesante para la gestión ambiental, sobre todo a nivel de productores ganaderos. Esta información podría ser útil para la toma de decisiones, tanto preventivas como reparadoras. Además, implementar el análisis de riesgo amplía la base informativa para la toma de decisiones en general.

Si bien este trabajo se centró en el desarrollo de un estudio sobre el riesgo ocasionado por especies químicas accesibles al ganado vacuno a partir de la exposición mediante la ingesta de agua, se ha aclarado que con relativamente pocas adecuaciones puede ampliarse el estudio a otras especies, y por otras rutas (por ejemplo, por ingesta alimentaria o por contacto dérmico) o escenarios de exposición (escenario laboral o recreativo, por ejemplo).

El desarrollo de niveles máximos permisibles de tipo toxicológico como el DRO a partir de valores como NOAEL, los que se encuentran disponibles en Internet, incrementan el espectro de sustancias a las cuales puede aplicarse este método. Esta situación remarca una de las diferencias más potentes con la confrontación de los niveles máximos permisibles, que según normativas hay sustancias que carecen de estos valores.

5.2. Recomendaciones para investigaciones futuras

La realización del presente trabajo de Tesis de Maestría ha abierto la puerta hacia nuevos interrogantes de investigación. Se considera de interés la integración del riesgo ecológico al riesgo humano tal como se ha realizado en Ross y Birnbaum (2003), Suter *et al.* (2003; 2005), Pereira *et al.* (2004) y Hansen *et al.* (2010). Las exposiciones de los organismos humanos y no humanos a sustancias químicas en el medio ambiente pueden provenir de las

mismas fuentes y los procesos de exposición pueden ser idénticos para los seres humanos y algunos organismos no humanos, ya que vertebrados terrestres, beben de los mismos cuerpos de agua, y con frecuencia comen los mismos o similares alimentos (Suter *et al.*, 2005). Por lo tanto, se considera necesario complementar el riesgo al ganado vacuno junto con el riesgo a la salud humana, como un sistema integrado de evaluación de la calidad del agua, ya que ambos, humanos y bovinos están expuestos a un conjunto común de contaminantes químicos por la ingesta de agua. En ese sentido, esta integración es parte de la reformulación del modelo *Delazulpestrisk*, modelo que originalmente estuvo formulado para estimar el impacto ambiental potencial por pesticidas en ambientes acuáticos superficiales aplicando metodologías de análisis de riesgo humano y riesgo ecológico, y considerando, además, otros factores propios de las sustancias que pudieran agravar la situación de contaminación de los recursos hídricos como la persistencia y la bioacumulación (Dubny *et al.*, 2013 y Peluso *et al.*, 2014a). Esta reformulación no sólo permitirá considerar la presencia de tóxicos en las aguas subterráneas además de las superficiales, sino también considerar los efectos potenciales a la biota en general permitirá hacer hincapié en impactos potenciales sobre organismos de importancia productiva. Si bien en este trabajo se contemplan únicamente los bovinos, esta metodología puede ser aplicada a cualquier organismo sujeto a producción, sea animal o vegetal, modificando muy levemente el modelo. Además, para ampliar el cálculo del modelo *DelAzulPestRisk*, se requiere obtener información toxicológica de la biota presente en la zona de estudio para ser utilizado en los análisis de riesgo.

Se enuncian a continuación algunas posibles líneas de acción que podrían ser consideradas en investigaciones futuras:

- El análisis de los métodos de extrapolación a partir de animales de laboratorio para ser utilizados en evaluaciones de riesgo a la salud humana, además de otros animales de importancia productiva.
- Evaluar otros escenarios a los que se encuentran expuestos a contaminantes el ganado (por ejemplo, alimentación de pasturas afectadas por el agua de riego que puede estar potencialmente contaminada).

- Readecuar el modelo *DelAzulPestRisk* (desarrollado por Peluso *et al.* 2012a; 2014a) para el medio hídrico superficial y subterráneo incorporando otros usos (uso residencial y laboral, para bebida de ganado y riego), y ampliar el espectro de organismos a la biota local para caracterizar el riesgo ecológico.
- Realizar ensayos de biotoxicidad de especies acuáticas presentes en las zonas de estudio para obtener datos propios como valor umbral, en lugar de tomar datos de bibliografía.

BIBLIOGRAFÍA

- Adams R.S. & Sharpe W.E. 1995. Water intake and quality for dairy cattle. Penn State extension publication, DAS 95-8, University Park, PA.
- Aldenburg T. & Jaworska J.S. 2000. Uncertainty of the hazardous concentration and fraction affected for normal species sensitivity distributions. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 46: 1-18.
- Allard P., Fairbrother A., Hope B.K., Hull R.N., Johnson M.S., Kapustka L., Mann G., McDonald B., Sample B.E. 2010. Recommendations for the development and application of wildlife toxicity reference values. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 6 (1): 28-37.
- Arelovich H.M., Bravo R.D., Martínez M. F. 2011. Development, characteristics, and trends for beef cattle production in Argentina. *Animal Frontiers*, 1 (2): 37-45.
- Argarañaz J. & Entraigas I. 2010. Análisis de los tipos de cubierta del suelo en la cuenca baja del arroyo del Azul (Buenos Aires, Argentina) a partir de imágenes Landsat 5 TM. En: M. Varni, I. Entraigas y L. Vives (eds.) *Hacia la gestión integral de los recursos hídricos en zonas de llanura*. Vol. II: 623-630. Editorial Martín. Mar del Plata.
- Arias R.A. & Mader T.L. 2011. Environmental factors affecting daily water intake on cattle finished in feedlots. *Journal of Animal Science*, 89: 245-251.
- ATSDR (Agency for toxic substances and disease registry). 2007. Public health statement: Arsenic. Division of toxicology and environmental medicine, USA.
- ATSDR (Agency for toxic substances and disease registry). 2016. Appendix B: Background information for Arsenic. Disponible en URL: <http://www.atsdr.cdc.gov/interactionprofiles/ip-metals1/ip04-a.pdf>. Fecha de acceso: Marzo 2017.
- ATSDR (Agency for toxic substances and disease registry). 2017. Fluoride, Hydrogen Fluoride and Fluorine. Disponible en URL: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp11-c3.pdf>. Fecha de acceso: Marzo 2017.
- Aylward L.L., Hays S.M., Karch N.J., Paustenbach D.J. 1996. Relative susceptibility of animals and humans to the cancer hazard posed by 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin using internal measures of dose. *Environmental Science & Technology*, 30 (12): 3534-3543.

- Baligar P.N. & Kaliwal B.B. 2001. Induction of gonadal toxicity to female rats after chronic exposure to mancozeb. *Industrial Health*, 39: 235-243.
- Barberá C. 1989. *Pesticidas agrícolas*, 4^o ed. Ed. Omega S.A., Barcelona. 603 p.
- Bavera G., Rodríguez E., Beguet H., Bocco O., Sánchez J. 1979. *Aguas y aguadas*. Ed. Hemisferio Sur, Buenos Aires.
- Bavera G., Rodríguez E., Beguet H., Bocco O., Sánchez J. 2001. *Manual de aguas y aguadas para el ganado*. Ed. Hemisferio Sur, Buenos Aires.
- Bavera G. 2006. Flúor y dentición. Disponible en URL: http://www.produccionbovina.com/informacion_tecnica/denticion_y_protesis/29-fluor.pdf. Fecha de acceso: Marzo 2017.
- Bavera G. 2011. *Aguas y aguadas para el ganado*. 4^o edición. Río Cuarto: Imberti-Bavera. 500 pp.
- Bejarano Sifuentes G. & Nordberg E. 2003. Mobilisation of arsenic in the Rio Dulce alluvial cone, Santiago del Estero Province, Argentina. Department of land and water resources engineering. Kungliga Tekniska Högskolan, Stockholm, Sweden. Tesis de Maestría: 03-06. ISSN: 1651-064X.
- Berny P. 2007. Pesticides and the intoxication of wild animals. *Journal of Veterinary Pharmacology and Therapeutics*, 30: 93-100.
- Bilello G. & González MdelC. 2005. Contexto y estructura agraria de una zona mixta ganadera. El partido de Azul, en MdelC. González Coordinadora. *Productos familiares pampeanos: Hacia la comprensión de sus similitudes y diferenciaciones zonales*. Parte 2. Capítulo 3. Astralib Cooperativa Editora. Bs. As. 2004. ISBN 987-1214-01-4.
- Blanco Penedo I., López Alonso M., Miranda M., Benedito J.L., Shore R.F. 2008. Organochlorine pesticide and polychlorinated biphenyl in calves from North-West Spain. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 81: 583-587.
- Borgå K., Gabrielsen G.W., Skaare J.U. 2001. Biomagnification of organochlorines along a Barents sea food chain. *Environmental Pollution*, 113: 187-198.
- Bruning Fann C.S. & Kaneene J.B. 1993. The effects of nitrate, nitrite, and N-nitroso compounds on animal health. *Veterinary and Human Toxicology*, 35 (3): 237-249.
- Calderón R.L. 2000. The epidemiology of chemical contaminants of drinking water. *Food and Chemical Toxicology*, 38 (1 Suppl): S13-20.

- Cao Q., Yu J., Connell D. 2014. New allometric scaling relationships and applications for dose and toxicity extrapolation. *International Journal of Toxicology*, 1-8.
- CCME (Canadian Council of Ministers of the environment). 1999. Cadmium. Canadian water quality guidelines for the protection of agricultural water uses. Disponible en URL: <http://ceqg-rcqe.ccme.ca/download/en/106/>. Fecha de acceso: Marzo 2017.
- CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). 2016. Protocols for deriving water quality guidelines for the protection of agricultural water uses (Irrigation and livestock water). Disponible en URL: <http://ceqg-rcqe.ccme.ca/download/en/131>. Fecha de acceso: Marzo 2017.
- CCREM (Canadian Council of Resource and Environment Ministers). 1987. Canadian water quality guidelines. Task force on water quality guidelines. Ottawa, Canadá.
- Chapman P. & Reed M. 2004. Revised preliminary paper on methods of uncertainty analysis. EUFRAM Work Package 4. Disponible en URL: http://www.eufram.com/documents/EUFRAMWP4paper2003_001.pdf. Fecha de acceso: Marzo 2017.
- Chow T.E., Gaines K.F., Hodgson M.E., Wilson M.D. 2005. Habitat and exposure modelling for ecological risk assessment: A case study for the raccoon on the Savannah River site. *Ecological Modelling*, 189: 151-167.
- Clark D.R. 2001. DDT and the decline of free-tailed bats (*Tadarida brasiliensis*) at Carlsbad Cavern, Mexico. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 40: 537-543.
- Clewell H.J., Andersen M.E., Barton H.A. 2002. A consistent approach for the application of pharmacokinetic modeling in cancer and noncancer risk assessment. *Environmental Health Perspectives*, 110 (1): 85-93.
- Conder J.M., Sorensen M.T., Leitman P., Martello L.B., Wenning R.J. 2009. Avian ecological risk potential in an urbanized estuary: Lower Hackensack River, New Jersey, U.S.A. *Science of the Total Environment*, 407: 1035-1047.
- Corsini E., Birindelli S., Fustinoni S., De Paschale G., Mammone T., Visentin S., Galli C.L., Marinovich M., Colosio C. 2005. Immunomodulatory effects of the fungicide mancozeb in agricultural workers. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 208: 178-185.
- Cox L.A., Babayev D., Huber W. 2005. Some limitations of qualitative risk rating systems. *Risk Analysis*, 25 (3): 651-662.

- Cullen A.C. & Frey H.C. 1999. Probabilistic exposure assessment: A handbook for dealing with variability and uncertainty in models and inputs. Plenum Press, New York.
- Custodio E. & Llamas M. 1976. Hidrología subterránea. Tomo I. Ediciones Omega, Barcelona, 2359 p.
- Dalkvist T., Topping C.J., Forbes V.E. 2009. Population-level impacts of pesticide-induced chronic effects on individuals depend more on ecology than toxicology. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 72: 1663-1672.
- Davidson I.W., Parker J.C., Beliles R.P. 1986. Biological basis for extrapolation across mammalian species. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 6 (3): 211-237.
- de Dominicis H. 2010. Parámetros productivos y resultados económicos en establecimientos de cría del norte del Partido de Azul. Estudio de caso. Tesis de Especialista en Gestión de la Cadena de Valor de la Carne Bovina. Universidad de Buenos Aires - Universidad de Lomas de Zamora. Buenos Aires.
- Decisioneering. 2007. Crystal Ball. Version 11.1 software.
- Deti H., Hymete A., Bekhit A.A., Mohamed A.M.I., Bekhit A. E-D.A. 2014. Persistent organochlorine pesticides residues in cow and goat milks collected from different regions of Ethiopia. *Chemosphere*, 106: 70-74.
- Dubny S., Peluso F., Othax N. 2013. Peligrosidad ambiental comparada de los pesticidas organoclorados presentes en aguas de Azul y Tres Arroyos usando el modelo Delazulpestrisk. VIII Congreso Argentino de Hidrogeología, Actas Agua Subterránea Recurso Estratégico, Tomo II. La Plata, Argentina. 291-298.
- Dubus I.G. & Janssen P.H.M. 2003. Issues of replicability in Monte Carlo modeling: A case study with a pesticide leaching model. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 22 (12): 3081-3087.
- ECOFRAM (Ecological Committee on FIFRA Risk Assessment Methods). 1999. ECOFRAM Terrestrial draft report. Disponible en URL: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-08/documents/terreport.pdf>. Fecha de acceso: Marzo 2017.
- Elika (Fundación Vasca para la Seguridad Agroalimentaria). 2008. Fichas sustancias indeseables, Alimentación animal: Cadmio. Disponible en URL: http://www.elika.net/datos/pdfs_agrupados/Documento21/CADMIO%20web.pdf. Fecha de acceso: Marzo 2017.
- Entraigas I. & Vercelli N. 2013. Los paisajes de la cuenca del arroyo del Azul. Editorial Martín, Mar del Plata.

- FAO (Food Agriculture Organization). 1986. Código internacional de conducta para la distribución y utilización de plaguicidas. Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación. Roma.
- FAO (Food Agriculture Organization). 1994. Water quality for agriculture. 3^o ed. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Roma.
- FAO (Food Agriculture Organization) 2004. Uso de fertilizantes por cultivo en Argentina. Roma.
- FAO (Food Agriculture Organization). 2005. International code of conduct on the distribution and use of pesticides, Roma.
- FAO (Food Agriculture Organization). 2016. Water quality for livestock and poultry. Disponible en URL: <http://www.fao.org/docrep/003/T0234E/T0234E07.htm>. Fecha de acceso: Marzo 2017.
- Fernández Cirelli A., Schenone N., Pérez Carrera P., Volpedo A. 2010. Calidad de agua para la producción de especies animales tradicionales y no tradicionales en Argentina. Asociación de Universidades Grupo Montevideo (AUGMDOMUS), 1: 45-66.
- Fertonani M.E. & Prendes H. 1983. Hidrología en área de llanura. Aspectos conceptuales, teóricos y metodológicos. En: M.C. Fuschini Mejía (Ed.) Hidrología de las Grandes Llanuras. Coloquio de Olavarría. UNESCO. Secretaría Nacional de Recursos Hídricos. Vol. 3: 787-864.
- Fishman G.S. 1995. Monte Carlo: concepts algorithms, and applications. Springer, New York. 698 p.
- Fries G.F. 1995. A review of the significance of animal food products as potential pathways of human exposures to dioxins. *Journal of Animal Science*, 73: 1639-1650.
- Fritsch C., Cosson R.P.; Cœurassier M., Raoul F., Giraudoux P., Crini N., de Vaufleury A., Scheifler R. 2010. Responses of wild small mammals to a pollution gradient: Host factors influence metal and metallothionein levels. *Environmental Pollution*, 158: 827-840.
- Fuschini Mejía M.C. 1994. El agua en las llanuras. UNESCO/ORCYT, Montevideo.
- Gad S.C. 2007. Animal models in toxicology. 2^o edición. Boca Raton, CRC Press.
- Gadberry S. & Jennings J. 2005. Nitrate poisoning in cattle. Agricultural and natural resources, University of Arkansas, FSA 3024.

- Gentile R., Correa H., Fidalgo F. 1987. Estratigrafía del Cenozoico Superior en la cuenca del arroyo del Azul, provincia de Buenos Aires, República Argentina. X Congreso Geológico Argentino, Tomo III: 283-287.
- George T.K., Liber K., Solomon K.R. and Sibley P.K. 2003. Assessment of the probabilistic ecological risk assessment-toxic equivalent combination approach for evaluating pesticide mixture toxicity to zooplankton in outdoor microcosms. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 45: 453-461.
- Giesy J.P., Solomon K.R., Coates J.R., Dixon K.R., Giddings J.M., Kenaga E.E. 1999. Chlorpyrifos: Ecological risk assessment in North American aquatic environments. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 160: 1-129.
- Godfrain J.C., Burgat Sacaze V., Rico A.G. 1977. Aspects actuels de la pollution par le cadmium. *Revue de Médecine Vétérinaire*, 128: 441.
- Grant R. 1996. Water quality and requirements for dairy cattle. Institute of Agriculture and Natural Resources, University of Nebraska. Disponible en URL: <http://digitalcommons.unl.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1442&context=extensionhist>. Fecha de acceso: Marzo 2017.
- Hammond J.S., Hoffman F.O., Bartell S.M. 1994. An introductory guide to uncertainty analysis in environmental and health risk assessment. Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy. ES/ER/TM-35/R1
- Hansen L., Hedtke S., Munns W.R. 2010. Integrated human and ecological risk assessment: A case study of ultraviolet radiation effects on amphibians, coral, humans, and oceanic primary productivity. *Human and Ecological Risk Assessment*, 9 (1): 359-377.
- Hayes A.W. & Kruger C.L. 2014. Hayes' principles and methods of toxicology, 6^o edición. Ed. CRC Press. 2184 p.
- Hela D.G., Lambropoulou D.A., Konstantinou I.K., Albanis T.A. 2005. Environmental monitoring and ecological risk assessment for pesticide contamination and effects in Lake Pamvotis, Northwestern Greece. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24 (6): 1548-1556.
- Hernández Hernández L. 2012. Evaluación del riesgo para la salud en una población de la zona rural de Bogotá D.C. por la presencia de metales en aguas de consumo. Tesis de Magister en Ingeniería Recursos Hidráulicos. Facultad de Ingeniería Civil y Agrícola. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá.

- Hernández Moreno D., Soler Rodríguez F., Kammerer M., Pérez López M. 2005. Calidad físico-química del agua de bebida destinada a los rumiantes. *Producción animal*, 214: 19-29.
- Herrero M.A. & Maldonado May V. 2000. Calidad de aguas subterráneas. *Industria y química, Revista de la Asociación Química Argentina*, 339: 18-23.
- Hicks R.B., Owens F.N., Gill D.R., Martin J.J., Strasia C.A. 1988. Water intake by feedlot steers. *Animal Science Research Report*, Agricultural Experiment Station, Oklahoma State University: 208-212.
- Hoffman M.P. & Self H.L. 1972. Factors affecting water consumption by feedlot cattle. *Journal of Animal Science*, 35: 871-876.
- Howd R. & Fan A. 2008. Risk assessment for chemicals in drinking water. Wiley Interscience. John Wiley and Sons Inc.
- IHLLA (Instituto de Hidrología de Llanuras). 1996. Red de monitoreo de las aguas subterráneas en la cuenca del arroyo del Azul. Informe Final, Instituto de Hidrología de Llanuras, Azul (Buenos Aires), 73 p.
- IHLLA (Instituto de Hidrología de Llanuras). 2000. Avance metodológico en el tratamiento de los recursos hídricos de una cuenca de llanura. Informe Final, Instituto de Hidrología de Llanuras, 265 p.
- IHLLA (Instituto de Hidrología de Llanuras). 2003. Sistema de soporte para la gestión eficiente de los recursos hídricos en la llanura bonaerense. Proyecto CIC-UNCPBA, Informe Final. Instituto de Hidrología de Llanuras, Azul (Buenos Aires), 267 p.
- IHLLA (Instituto de Hidrología de Llanuras). 2005. Hidrogeología de los sectores alto y medio de la cuenca del arroyo Azul. Informe final. Informe Final, Instituto de Hidrología de Llanuras, Azul (Buenos Aires), 306 p.
- IHLLA (Instituto de Hidrología de Llanuras). 2008. Herramientas para la gestión sustentable de los recursos hídricos en una cuenca de llanura. Informe Final, Instituto de Hidrología de Llanuras, Azul (Buenos Aires), 220 p.
- INDEC (Instituto Nacional de Estadísticas y Censos). 2010. Censo de población, viviendas y hogares por radios censales para la ciudad de Azul, Buenos Aires. Instituto Nacional de Estadísticas y Censos de la República Argentina.

- INTA (Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria). 2016. Caracterización de la producción bovina: Buenos Aires, Corrientes, Chaco, Formosa, La Pampa, Misiones. Sistema de monitoreo del sector de la carne bovina. Disponible en URL:
http://inta.gob.ar/sites/default/files/inta_caracterizacion_de_la_produccion_bovina.pdf. Fecha de acceso: Marzo 2017.
- Iramain M.S., Herrero M.A., Maldonado May V., Buffoni H., Flores M., Pool M., Carbó L., Korol S., Fortunato M.S., Gallego A. 2001. Calidad de agua y factores de contaminación en sistemas de producción lecheros. *Revista Argentina de Producción Animal*, 21 (1): 262-264.
- Iriarte I. 2008. Comercialización de ganados y carnes. Cámara Argentina de consignatarios de ganado (CACG). Buenos Aires. 207 p.
- Jin X., Gao J., Zha J., Xu Y., Wang Z., Giesy J.P., Richardson K.L. 2012. A tiered ecological risk assessment of three chlorophenols in Chinese surface waters. *Environmental Science and Pollution Research*, 19: 1544-1554.
- Kaushik C.P., Kaushik A., Sharma H.R. 2014. Seasonal trends in organochlorine pesticide residues in raw bovine milk from rural areas of Haryana, India. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 92: 15-22.
- Kenntner N., Krone O., Altenkamp R., Tataruch F. 2003. Environmental contaminants in liver and kidney of free-ranging northern goshawks (*Accipiter gentiles*) from three regions of Germany. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 45: 128-135.
- Kruse E. 1992. Estimación de escurrimientos subterráneos en la cuenca del arroyo del Azul (Buenos Aires). Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires. Año 2 (15): 3-12.
- Kumar S., Sharma A.K., Rawat S.S., Jain D.K., Ghosh S. 2013. Use of pesticides in agriculture and livestock animals and its impact on environment of India. *Asian Journal of Environmental Science*, 8 (1): 51-57.
- Labite H. & Cummins E. 2012. A quantitative approach for ranking human health risks from pesticides in Irish groundwater. *Human and Ecological Risk Assessment*, 18: 1156-1185.
- Lardner H.A., Kirychuk B.D., Braul L., Willms W.D., Yarotski J. 2005. The effect of water quality on cattle performance on pasture. *Australian Journal of Agricultural Research*, 56: 97-401.
- Lenardón A., Maitre M.I., Enrique S. 1994. Organochlorine pesticides in Argentinian butter. *Science of the Total Environment*, 144 (1-3): 273-277.

- Lester R.R, Green L.C., Linkov I. 2007. Site-specific applications of probabilistic health risk assessment: Review of the literature since 2000. *Risk Analysis*, 27 (3): 635-658.
- Liu A.X., Lang I.H., Xue L.D., Liao S.L., Zhou H. 2009. Probabilistic ecological risk assessment and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments from Yellow Sea. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 83: 681-687.
- Liu J., Liang J., Yuan X., Zeng G., Yuan Y., Wu H., Huang X., Liu J., Hua S., Li F., Li X. 2015. An integrated model for assessing heavy metal exposure risk to migratory birds in wetland ecosystem: A case study in Dongting Lake Wetland, China. *Chemosphere*, 135: 14-19.
- Lorenzatti E.A., Maitre M.I., Lenardón A. 2003. Evaluación de la contaminación con plaguicidas en productos lácteos. *Revista FAVE - Ciencias Veterinarias*, 2 (1): 49-56.
- Lu F.C. 1995. A review of the acceptable daily intakes of pesticides assessed by WHO. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 21: 352-364.
- Maitre M.I., de la Sierra P., Lenardón A., Enrique S., Marino F. 1994. Pesticide residue levels in Argentinian pasteurised milk. *The Science of the total Environment*, 155 (2): 105-108.
- Mestelán S. & Ramaglio J.C. 2011. Características, distribución y usos de los suelos del partido de Azul. En: Requesens (Coord.) Bases agroambientales para un desarrollo sustentable del partido de Azul, Cap. III: 61-75. Facultad de Agronomía, UNCPBA. Azul.
- Ministerio de Agroindustria. Presidencia de la Nación. 2016. Secretaría de Agricultura, Ganadería y Pesca. Disponible en URL: <http://www.agroindustria.gob.ar/sitio/areas/estimaciones/distribucion/cf2015-16/buenosaires/tandil.php>. Fecha de acceso: Marzo 2017.
- Mondal D. & Polya D.A. 2008. Rice is a major exposure route for arsenic in Chakdaha block, Nadia district, West Bengal, India: A probabilistic risk assessment. *Applied Geochemistry*, 23: 2987-2998.
- Moreno Jiménez E., García Gómez C., Oropesa A.L., Esteban E., Haro A., Carpena Ruiz R., Tarazona J.V., Peñalosa J.M., Fernández M.D. 2011. Screening risk assessment tools for assessing the environmental impact in an abandoned pyritic mine in Spain. *Science of the Total Environment*, 409: 692-703.
- Moschandreas D.J. & Karuchit S. 2002. Scenario-model-parameter: A new method of cumulative risk uncertainty analysis. *Environment International*, 28: 247-61.

- Motarjemi Y., Moy G., Todd E. 2014. Encyclopedia of food safety. Volume 1. 1^o ed. Elsevier, USA.
- Moyer B.R., Cheruvu N.P.S., Hu T.C.C. 2014. Pharmaco-Imaging in drug and biologics development. Fundamentals and applications. AAPS Advances in the pharmaceutical sciences series 8. Springer, New York.
- Muhammad F., Javed I., Akhtar M., Rahman Z.U., Awais M.M., Saleemi M.K., Anwar M.I. 2012. Quantitative structure activity relationship and risk analysis of some pesticides in the cattle milk. Pakistan Veterinary Journal, 32 (4): 589-592.
- Muhammad F., Awais M.M., Akhtar M., Anwar M.I. 2013. Quantitative structure activity relationship and risk analysis of some pesticides in the goat milk. Iranian Journal of Environmental Health Sciences & Engineering, 10: 4.
- Nag S.K. & Raikwar M.K. 2008. Organochlorine pesticide residues in bovine milk. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 80: 5-9.
- NAS (National Academy of Sciences). 1974. More water for arid lands. NAS, Washington D.C., USA. 73-80.
- Neathery N.W. & Miller W.J. 1975. Metabolism and toxicity of cadmium, mercury and lead in animals: A review. J. Dairy Sci., 58 (12): 1767-1781.
- Nielsen E., Ostergaard G., Larsen J.C. 2008. Toxicological Risk Assessment of Chemicals: A Practical Guide. Boca Raton, CRC Press, 448 p.
- Nieuwenhuijsen M., Paustenbach D., Duarte-Davidson R. 2006. New developments in exposure assessment: The impact on the practice of health risk assessment and epidemiological studies. Environment International, 32: 996-1009.
- Norstrom R.J. 2002. Understanding bioaccumulation of POPs in food webs: chemical, biological, ecological and environmental considerations. Environmental Science and Pollution Research, 9: 300-303.
- NRC (National Research Council). 1983. Risk assessment in the Federal Government: Managing the process. Washington D.C., USA.
- NRC (National Research Council). 1988. Nutrient requirements of dairy cattle, 6th revised edition. National Academy Press, Washington, D.C., USA.
- NRC (National Research Council). 1994. Science and judgement in risk assessment. National Academic Press, Washington DC, USA. 672 p.

- NRC (National Research Council). 1996. Nutrient requirements of beef cattle (7th Ed.). Update 2000. National Academy Press, Washington, D.C. 232 p.
- NRC (National Research Council). 2001. Nutrient requirements of dairy cattle. 7th revised edition. Natl. Acad. Press, Washington D.C., USA. 408 p.
- Olkowski A.A. 2009. Livestock water quality: A field guide for cattle, horses, poultry, and swine. Disponible en URL: https://www.ag.ndsu.edu/waterquality/livestock/Livestock_Water_QualityFINALweb.pdf. Fecha de acceso: Marzo 2017.
- Othax N., Peluso F., González Castelain J., Rodríguez L., Dubny S. 2013. Riesgo sanitario integrado por sustancias presentes en recursos hídricos de Tres Arroyos, Argentina. *Acta Bioquímica Clínica Latinoamericana*, 47 (4): 681-692.
- Othax N., Peluso F., González Castelain J. 2014. Riesgo a la salud integrado por fluoruros, nitratos y arsénico en agua subterránea: Caso del Partido de Tres Arroyos, Argentina. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 30 (1): 27-41.
- Pastorok R.A., Bartell S.M., Ferson S., Ginzburg L.R. 2002. Ecological modelling in risk assessment: Chemical effects on populations, ecosystems and landscapes. New York: CRC Lewis.
- Pattanayek M. & DeShields B. 2004. Risk-based screening levels for the protection of livestock exposed to petroleum hydrocarbons. Regulatory Analysis and Scientific Affairs, Publication number 4733. American Petroleum Institute.
- Peluso F. 2005. Metodología de análisis areal de riesgo sanitario por contaminantes en el agua de bebida para la ciudad de Azul, Argentina. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias Exactas, Ingeniería y Agrimensura. Universidad Nacional de Rosario. Argentina.
- Peluso F., González Castelain J., Varela C., Usunoff E. 2008. Evaluación preliminar del riesgo sanitario por agroquímicos en aguas del Arroyo Azul, provincia de Buenos Aires. *Biología Acuática*, 24: 123-130.
- Peluso F., González Castelain J., Rodríguez L., Jaime S. 2010. Balneabilidad comparada de dos sitios del Arroyo del Azul (Partido de Azul, provincia de Buenos Aires) por análisis de riesgo sanitario. *Revista de gestión del agua en América Latina (REGA)*, 7(1): 45-59.
- Peluso F., González Castelain J., Othax N., Rodríguez L. 2011. Riesgo sanitario por sustancias tóxicas en aguas superficiales de Tres Arroyos, Argentina. *Acta Bioquímica Clínica Latinoamericana*, 45 (2): 311-321.

- Peluso F., Grosman F., González Castelain J., Othax N., Rodríguez L. 2012a. Pesticide risk index of Del Azul water creek (Argentina): tool for predicting their overall environmental hazard, CH 12: 240-263. En: Jokanovic M. Ed. *The impact of pesticides*. Academy publish, Publishing services LLC, USA.
- Peluso F., González Castelain J., Rodríguez L., Othax N. 2012b. Assessment of the chemical quality of recreational bathing water in Argentina by health risk analysis. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 18 (6): 1186-1215.
- Peluso F., Dubny S., Othax N., González Castelain J. 2014a. Environmental risk of pesticides: Applying the DelAzulPestRisk model to freshwaters of an agricultural area of Argentina. *Human and Ecological Risk Assessment*, 20: 1177-1199.
- Peluso F., Othax N., González Castelain J., Dubny S. 2014b. Applying health risk analysis to assess the chemical quality of water for recreational bathing: The case of Tres Arroyos Creek, Buenos Aires, Argentina. *Human and Ecological Risk Assessment*, 20: 45-68.
- Penedo M.I.B. 2008. Situación actual de las granjas ecológicas de ganado vacuno de Galicia. Comparación con los sistemas de explotación tradicional e intensivo. Tesis de grado. Universidad Santiago de Compostela. España.
- Pereira R., Ribeiro R., Goncalves F. 2004. Plan for an integrated human and environmental risk assessment in the S. Domingo's mine area (Portugal). *Human and Ecological Risk Assessment*, 10: 543-578.
- Pérez Carrera A., Moscuza C., Fernández Cirelli A. 2005. Contenido de macrominerales en el agua de bebida de tambos de la provincia de Córdoba (Argentina) y su relación con los requerimientos de bovinos de leche. *Revista Argentina de Producción Animal*, 25: 115-121.
- Pérez Carrera A., Moscuza C., Grassi D., Fernández Cirelli A. 2007. Composición mineral del agua de bebida en sistemas de producción lechera en Córdoba, Argentina. *Veterinaria México*, 38 (2): 153-164.
- Pérez Carrera A., Pérez Gardner M.L., Fernández Cirelli A. 2010. Presencia de arsénico en tejidos de origen bovino en el sudeste de la provincia de Córdoba, Argentina. *InVet*, 12: 59-68.
- PNUMA (Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente). 2016. Metodología para el establecimiento de niveles guía de calidad de agua ambiente para bebida de especies de producción animal. República Argentina.

- Qin X.S. 2012. Assessing environmental risks through fuzzy parameterized probabilistic analysis. *Stochastic Environmental Research and Risk Assessment*, 26: 43-58.
- Qu C., Sun K., Wang S., Huang L., Bi J. 2012. Monte Carlo simulation-based health risk assessment of heavy metal soil pollution: A case study in the Qixia mining area, China. *Human and Ecological Risk Assessment*, 18: 733-750.
- Rearte D. 2007. La producción de carne de Argentina, INTA, Bs. As.
- Requesens E.C. 2011. Bases agroambientales para un desarrollo sustentable del partido de Azul. 1º ed. Tandil: Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires. Facultad de Agronomía, 136 p.
- Revidatti M.A., Crudeli G., Minoli C.J. 2000. Peso al nacimiento y evolución hasta el destete de terneros cruza Senepol vs. cruza Aberdeen Angus en Corrientes. *Comunicaciones científicas y tecnológicas 2000*. Universidad Nacional del Nordeste.
- Rhomberg L.R. & Lewandowski T.A. 2004. Methods for identifying a default cross-species scaling factor. Washington: U.S. Environmental Protection Agency.
- Ricci P.F. 2006. Environmental and health risk assessment and management. Principles and practices, Springer, The Netherlands.
- Ritschel W.A, Vachharajani N.N., Johnson R.D., Hussain A.S. 1992. The allometric approach for interspecies scaling of pharmacokinetic parameters. *Comparative Biochemistry and Physiology: Parte C*, 103: 249-253.
- Ritter L., Solomon K., Sibley P., Hall K., Keen P., Mattu G., Linton B. 2002. Sources, pathways, and relative risks of contaminants in surface water and groundwater: a perspective prepared for the Walkerton inquiry. *Journal of Toxicology and Environmental Health: Part A*, 65 (1): 1-142.
- Robson S. 2007. Nitrate and nitrite poisoning in livestock. *Profitable and Sustainable Primary Industries*, 415: 1-4.
- Rodríguez L., González Castelain J., Peluso F., Othax N. 2010a. Descripción general de la calidad de las aguas del Arroyo del Azul (Provincia de Buenos Aires). *Actas en digital, I Congreso Internacional de Hidrología de Llanuras*, p. 697-704.

- Rodríguez L., González Castelain J., Peluso F., Othax N. 2010b. Uso de técnicas estadísticas multivariadas para la evaluación de la calidad de las aguas del Arroyo del Azul, Buenos Aires, Argentina. En: Varni M., Entraigas I., Vives L. (Eds.). Hacia la gestión integral de los recursos hídricos en zonas de llanura, Tomo II. I Congreso Internacional de Hidrología de Llanuras. Azul, Buenos Aires, p. 423-430.
- Ronco A., Díaz Báez M.C., Pica Granados Y. 2004. Conceptos generales. En: Castillo Morales G. (ed.). Ensayos toxicológicos y métodos de evaluación de calidad de aguas. Estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones. México. 189 p.
- Ross P. & Birnbaum L. 2003. Integrated human and ecological risk assessment: A case study of persistent organic pollutants (POPs) in human and wildlife. *Human and Ecological Risk Assessment*, 9 (1): 303-324.
- Rubinstein R.Y. & Kroese D.P. 2007. *Simulation and the Monte Carlo method*, 2nd ed. John Wiley & Sons, New York. 372 p.
- Ruíz A.E., Wierna N., Bovi Mitre G. 2008. Plaguicidas organoclorados en leche cruda comercializada en Jujuy (Argentina). *Revista de Toxicología*, 25 (1-3): 61-66.
- Sadiq R., Husain T., Bose N., Veitch B. 2003. Distribution of heavy metals in sediment pore water due to offshore discharges: An ecological risk assessment. *Environmental Modelling & Software*, 18: 451-461.
- Sala O., Soriano A. y Perelman S. 1981. Relaciones hídricas de algunos componentes de un pastizal de la Depresión del Salado. *Revista de la Facultad de Agronomía* 2 (1): 1-10.
- Sala J.M., Kruse E., Aguglino R. 1987. Investigación hidrológica de la cuenca del arroyo Azul, Provincia de Buenos Aires. Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires, Informe 37, 235 p.
- Sallam K.I. & Mohammed Ali Morshedy A.E. 2008. Organochlorine pesticide residues in camel, cattle and sheep carcasses slaughtered in Sharkia Province, Egypt. *Food Chemistry*, 108: 154-164.
- Sample B.E., Opresko D.M., Suter G.W. 1996. Toxicological benchmarks for wildlife: 1996 Revision. Oak Ridge National Laboratory (ORNL). ES/ER/TM-86/R3. Disponible en URL: <http://rais.ornl.gov/documents/tm86r3.pdf>. Fecha de acceso: Marzo 2017.

- Sample B.E., Aplin M.S., Efroymson R.A., Suter II G.W., Welsh C.J.E. 1997. Methods and tools for estimation of the exposure of terrestrial wildlife to contaminants. Environmental sciences division publication No. 4650. U.S. Department of energy office of environmental policy and assistance air, water, and radiation division.
- Sample B.E. & Arenal C.A. 1999. Allometric models for interspecies extrapolation of wildlife toxicity data. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 62: 653-663.
- Sasaki K., Ishizaka T., Suzuki T., Takeda M., Uchiyama M. 1991. Accumulation levels of organochlorine pesticides in human adipose tissue and blood. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 46: 662-669.
- Schleier III J.J., Davis R.S., Shama L.M., Macedo P.A., Peterson R.K.D. 2008. Equine risk assessment for insecticides used in adult mosquito management. *Human and Ecological Risk Assessment*, 14: 392-407.
- Schlink A.C., Nguyen M.L., Viljoen G.J. 2010. Water requirements for livestock production: A global perspective. *Revue Scientifique et Technique (International Office of Epizootics)*, 29 (3): 603-619.
- Schneider K., Oltmanns J., Hassauer M. 2004. Allometric principles for interspecies extrapolation in toxicological risk assessment-empirical investigations. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 39: 334-347.
- Sharma, V., McNeill, J.H., 2009. To scale or not to scale: the principles of dose extrapolation. *British Journal of Pharmacology*, 157 (6): 907-921.
- Shore R.F., Crocker D.R., Akcakaya H.R., Bennett R.S., Chapman P.F., Clook M., Crane M., Dewhurst I.C., Edwards P.J., Fairbrother A., Ferson S., Fischer D., Hart A.D., Holmes M., Hooper M.J., Lavine M., Leopold A., Luttk R., Mineau P., Moore D.R., Mortenson S.R., Noble D.G., O'connor R.J., Roelofs W., Sibly R.M., Smith G.C., Spendiff M., Springer T.A., Thompson H.M., Topping C. 2005. Case study. Part 1: How to calculate appropriate deterministic long-term toxicity to exposure ratios (TERs) for birds and mammals. *Ecotoxicology*, 14: 877-893.
- Smedley P. & Kinniburgh D. 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17: 517-568.
- Socha M.T., Ensley S.M., Tomlinson D.J., Johnson A.B. 2002. Variability of water composition and potential impact on animal performance. In: Dairy cattle nutrition workshop, Grantville, Pennsylvania. Springer Verlag. Amsterdam, 109-132.

- Solomon K.R., Baker D.B., Richards P., Dixon K.R., Klaine S.J., La Point T.W., Kendall R.J., Giddings J.M., Giesy J.P., Hall L.W.J., Weisskopf C., Williams M. 1996. Ecological risk assessment of atrazine in North American surface waters. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15 (1): 31-76.
- Solomon K.R., Giesy J., Jones P. 2000. Probabilistic risk assessment of agrochemicals in the environment. *Crop Protection*, 19: 649-655.
- Solomon K.R., Brock T.C., de Zwart D., Dyer S.D., Posthuma L., Richards S.M., Sanderson H., Sibley P.K., van den Brink P.J. 2008. Extrapolation practice for ecotoxicological effect characterization of chemicals. 408 pp. Boca Raton: CRC Press.
- Suter G.W., Vermeire T., Munns Jr W.R., Sekizawa, J. 2003. Framework for the integration of health and ecological risk assessment. *Human and Ecological Risk Assessment*, 9 (1): 281-301.
- Suter G.W., Vermeire T., Munns Jr. W.R., Sekizawa J. 2005. An integrated framework for health and ecological risk assessment. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 207: S611-616.
- Suter II G.W. 2007. Ecological risk assessment. 2ª edición. 680 p. CRC Press.
- Tamasi G. & Cini R. 2003. Metales pesados en aguas potables de Monte Amiata (Toscana, Italia). Los posibles riesgos del arsénico para la salud pública en la provincia de Siena. En: Departamento de ciencias químicas, biosistemas y tecnologías de la Universidad de Siena, Italy. 327: 41-51.
- Thompson K.M., Burmaster D.E., Crouch E.A.C. 1992. Monte Carlo techniques for quantitative uncertainty analysis in public health risk assessments. *Risk Analysis*, 12 (1): 53-63.
- Thorntwaite C.W. & Mather J.R. 1955. The water balance. *Publications in Climatology VIII (1)*, Laboratory of Climatology. Centerton NJ.
- Travis C.C. & White R.K. 1988. Interspecies scaling of toxicity data. *Risk Analysis*, 8: 119-125.
- Travis C.C., White R.K., Ward R.C. 1990. Interspecies extrapolation of pharmacokinetics. *Journal of Theoretical Biology*, 142: 285-304.
- USEPA (US Environmental Protection Agency). 1989. Risk assessment guidance for superfund. Volume 1: Human health evaluation manual. EPA/540/1-89/002. Washington D.C., USA.

- USEPA (US Environmental Protection Agency). 1992a. Guidelines for exposure assessment. Fed. Reg. 57(104): 22888-22938. Washington, D.C., USA.
- USEPA (US Environmental Protection Agency). 1992b. Framework for ecological risk assessment. EPA/630/R-92/001. Washington D.C., USA.
- USEPA (US Environmental Protection Agency). 1992c. Draft Report: A cross-species scaling factor for carcinogen risk assessment based on equivalence of mg/kg^{3/4}/day. Federal Register 57 (109): 24152-24173. Washington, D.C., USA.
- USEPA (US Environmental Protection Agency). 1993. Wildlife exposure factors handbook, Washington, D.C., USA. EPA/600/R-93/187.
- USEPA (US Environmental Protection Agency). 1994. Risk assessment: Technical guidance manual. Use of Monte Carlo simulation in risk assessments. Hazardous waste Management Division, Office of Superfund Programs. Philadelphia. EPA 903-F-94-001.
- USEPA (US Environmental Protection Agency). 1998. Guidelines for ecological risk assessment. Risk Assessment Forum, U.S. Environmental Protection Agency. Washington, D.C., USA.
- USEPA (US Environmental Protection Agency). 2001. An overview of risk assessment and RCRA. EPA530-F-00-032: Washington D.C.
- USEPA (US Environmental Protection Agency). 2010a. Pesticides: Science and policy. Disponible en URL: <https://www.epa.gov/pesticide-registration/pesticide-registration-policy-and-guidance>. Fecha de acceso: Marzo 2017.
- USEPA (US Environmental Protection Agency). 2010b. ProUCL v. 4.1. Office of Research and Development, Washington D.C., USA.
- USEPA (US Environmental Protection Agency). 2011. Recommended use of body weight^{3/4} as the default method in derivation of the oral reference dose. EPA/100/R11/0001. Office of the Science Advisor Risk Assessment Forum, Washington D.C., USA.
- USEPA (US Environmental Protection Agency). 2014. Guidance for applying quantitative data to develop data-derived extrapolation factors for interspecies and intraspecies extrapolation. EPA/100/R-14/002F. Office of the Science Advisor Risk Assessment Forum, Washington D.C., USA.
- USEPA (US Environmental Protection Agency). 2016a. Ecological risk assessment. Disponible en URL: <https://www.epa.gov/risk/ecological-risk-assessment>. Fecha de acceso: Marzo 2017.

- USEPA (US Environmental Protection Agency). 2016b. IRIS (Integrated Risk Information System). Disponible en URL: <http://www.epa.gov/iris>. Fecha de acceso: Marzo 2017.
- USEPA (US Environmental Protection Agency). 2016c. EDSP: Weight of evidence analysis of potential interaction with the estrogen, androgen or thyroid pathways. Chemical: Cypermethrin. Office of Pesticide Programs. Office of Science Coordination and Policy. Washington D.C., USA. Disponible en URL: http://www.epa.gov/sites/production/files/2015-06/documents/cypermethrin-109702_2015-06-29_txr0057164.pdf. Fecha de acceso: Octubre 2016.
- Usunoff E.J. & Varni M. 1995. Hidrología de los sectores alto y medio de la cuenca del arroyo del Azul. Informe Final, Instituto de Hidrología de Llanuras, 315 p.
- Usunoff E.J., Varni M., Rivas R., Weinzettel P. 2000. Aspectos hidrogeológicos de relevancia de la llanura pampeana en el centro de la Provincia de Buenos Aires, Argentina. 1° Joint world congress on groundwater, 18p.
- Usunoff E.J., González Castelain J., Arias D. 2003. Variación de la calidad del acuífero del Azul (Provincia de Buenos Aires, Argentina) por efectos locales. I Seminario Hispano-Latinoamericano sobre temas actuales de la hidrología subterránea, Rosario, II: 423-431.
- Valente Campos S., de Souza Nascimento E., Aragão Umbuzeiro G. 2014. Water quality criteria for livestock watering: A comparison among different regulations. *Acta Scientiarum. Animal Sciences*, 36 (1): 1-10.
- van Leeuwen C.J. & Hermens J.L.M. 1995. Risk assessment of chemicals: An introduction. Kluwer Academic Publishers. Dordrecht, The Netherlands.
- Varni M. y Usunoff, E. 1999. Simulation of regional-scale groundwater flow in the Azul River Basin, Buenos Aires Province, Argentina. *Hydrogeology Journal*, 7 (2): 180-187.
- Varni M. 2005. Evaluación de la recarga al acuífero del Azul: valores medios y variaciones temporal y espacial. Tesis doctoral. Facultad de Ciencias Exactas, Ingeniería y Agrimensura. Universidad Nacional de Rosario.
- Vassilev K. & Kambourova V. 2006. Pesticides as global environmental pollutants, in: L. Simeonov, E. Chirila (Eds.) *Chemicals as intentional and accidental global environmental threats*, Springer Netherlands, 173-191.
- Villaamil Lepori E.C., Bovi Mitre G., Nassetta M. 2013. Situación actual de la contaminación por plaguicidas en Argentina. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 29 (Número especial sobre plaguicidas): 25-43.

- Wallace Hayes A. 2007. Principles and methods of toxicology. 5ª edición. Boca Raton, CRC Press. 2296 p.
- Wang G.S., Deng Y.C., Lin T.F. 2007. Cancer risk assessment from trihalomethanes in drinking water. *Science of the Total Environment*, 387: 86-95.
- Wang M. & Grimm V. 2010. Population models in pesticide risk assessment: Lessons for assessing population-level effects, recovery, and alternative exposure scenarios from modeling a small mammal. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 29 (6): 1292-1300.
- Wang W. & Prueksaritanont T. 2010. Prediction of human clearance of therapeutic proteins: Simple allometric scaling method revisited. *Biopharmaceutics & Drug Disposition*, 31 (4): 253-263.
- Weinzettel P. 2005. Hidrodinámica de la zona no saturada en suelos argiudoles de la cuenca del arroyo del Azul. Tesis doctoral. Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca.
- WHO (World Health Organization). 1990. Public health impact of pesticides used in agriculture. WHO in collaboration with the UNEP. Geneva.
- WHO (World Health Organization). 2011a. Guidelines for drinking water quality, 4ª ed. Disponible en URL: http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/44584/1/9789241548151_eng.pdf. Fecha de acceso: Marzo 2017.
- WHO (World Health Organization). 2011b. Nitrate and nitrite in drinking-water. Background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality. Disponible en URL: http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/nitrate.pdf. Fecha de acceso: Marzo 2017.
- WHO (World Health Organization). 2016. Arsénico. Nota descriptiva N° 372. Diciembre de 2012. Disponible en URL: <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs372/es/>. Fecha de acceso: Marzo 2017.
- Winchester C.F. & Morris M.J. 1956. Water intake rates of cattle. *Journal of Animal Science*. 15: 722-740.
- Zabala M.E. 2009. Actualización del modelo conceptual y zonificación hidroquímica del acuífero de la cuenca del arroyo del Azul. Tesis de Maestría. Universidad Nacional de La Pampa, 158 p.

- Zabala M.E., González Castelain J., Rodríguez M.L. 2010. Comparación de la hidroquímica de las aguas subterráneas y superficiales de la cuenca del arroyo del Azul, Buenos Aires, Argentina. Actas en digital, I Congreso Internacional de Hidrología de Llanuras, 21-24 septiembre 2010, p. 354-361.
- Zabala M.E., Manzano M., Vives L. 2015. The origin of groundwater composition in the Pampeano Aquifer underlying the Del Azul Creek basin, Argentina. *Science of the Total Environment*, 518-519: 168-188.
- Zolezzi M., Cattaneo C., Tarazona J.V. 2005. Probabilistic ecological risk assessment of 1,2,4-trichlorobenzene at a former industrial contaminated site. *Environmental Science & Technology*, 39: 2920-2926.

ANEXO I

Metodología para el establecimiento de niveles guía de calidad de agua ambiente para bebida de especies de producción animal

Desarrollado por la Subsecretaría de Recursos Hídricos de la Nación, República Argentina. En este documento se detallan los procedimientos para establecer los niveles guía para parámetros prioritarios de agua de bebida de varias especies, entre ellas, especies mamíferas y aviarias, y considerando la coexistencia de ambos grupos de animales. En el presente Anexo de la Tesis, sólo se considera a las especies mamíferas. Existe también un protocolo desarrollado por CCME (Canadá) donde se derivan guías de calidad de agua para la protección de los usos del agua para la agricultura (irrigación y agua de bebida para ganado) (CCME, 2016). Y existe un trabajo desarrollado por Liu *et al.* (2015) que estima el riesgo a aves por exposición a metales pesados aplicando esta metodología.

1. Introducción

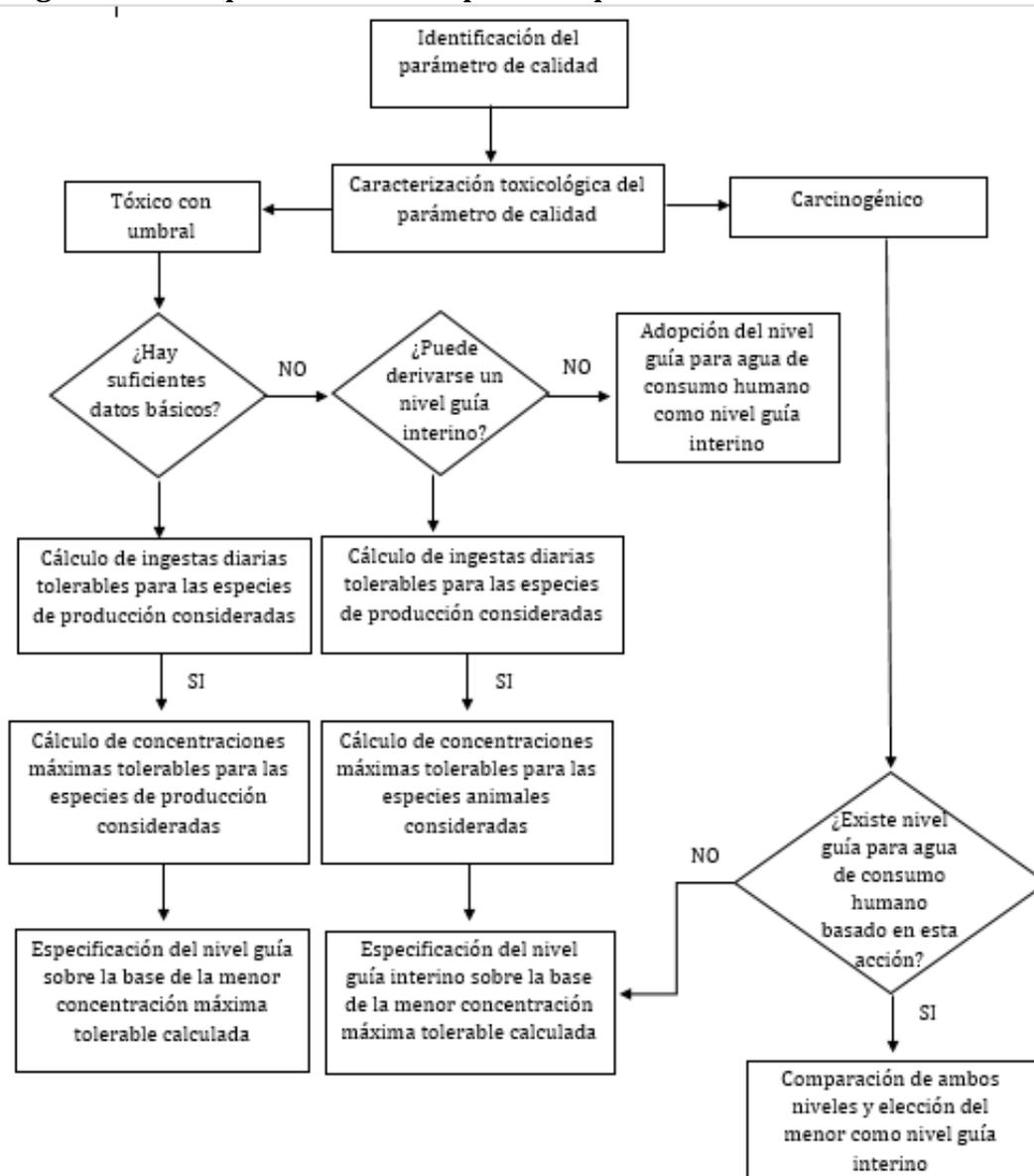
Se adopta como lineamiento central de esta metodología el reconocimiento de las especies preponderantes en la producción animal de la República Argentina. La diversidad de especies animales y la existencia de variantes de modo productivo determinan la consideración de los siguientes escenarios para la producción animal terrestre:

- Producción animal conformada por especies mamíferas
- Producción animal conformada por especies aviarias
- Producción animal con coexistencia de especies mamíferas y aviarias

En función de lo antedicho, para los parámetros de calidad prioritarios se establecen niveles guía para el agua ambiente tendientes a evitar efectos adversos atribuibles al agua de bebida sobre las especies que conforman la producción animal terrestre de cada uno de los escenarios planteados.

El procedimiento para el establecimiento de tales niveles guía comprende una serie de operaciones cuya secuencia se ilustra en la figura 1 y se detalla a continuación.

Figura 1 - Secuencia operativa para el establecimiento de Niveles guía de calidad de agua ambiente para bebida de Especies de producción animal



2. Identificación de parámetros prioritarios de calidad de agua

La selección de parámetros prioritarios de calidad de agua se hace sobre la base de la evaluación de su ocurrencia real o potencial en el territorio nacional y de su significación perjudicial sobre la producción animal terrestre.

3. Caracterización toxicológica de los parámetros prioritarios de calidad de agua

La derivación del nivel guía para un parámetro prioritario de calidad de agua conlleva el análisis de la información toxicológica disponible relativa a su

potencial deletéreo sobre las especies que integran la producción animal de cada escenario. Ello involucra la consideración de efectos tóxicos, agudos y crónicos, y de naturaleza carcinogénica, mutagénica y teratogénica, a los efectos de la caracterización del parámetro como tóxico con umbral o carcinogénico.

4. Derivación de niveles guía para parámetros prioritarios de calidad de agua de bebida para producción animal conformada por especies mamíferas

La derivación del nivel guía para un parámetro prioritario de calidad procede según la disponibilidad y la consistencia de la información toxicológica, planteándose líneas de elaboración diferentes según se expone a continuación.

4.1. Derivación del nivel guía para un parámetro tóxico con umbral

Para esta derivación se estima como mínimo contar con tres estudios de toxicidad que aporten información sobre al menos tres especies mamíferas de producción animal, debiendo por lo menos dos de ellas tener desarrollo en la Argentina y una de estas últimas ser rumiantes.

Con respecto a los datos toxicológicos, se requiere disponer de, al menos, dos estudios de toxicidad de largo término para mamíferos. Este requerimiento podría ser considerado no indispensable en el caso en que puedan ser estimados los niveles de toxicidad crónica en base a relaciones toxicidad aguda/crónica consistentes o en el caso en que se demostrara que la toxicidad no se incrementa significativamente con la exposición.

Evaluada la información toxicológica, se calcula para cada especie de producción animal para la que se dispone de datos consistentes la ingesta diaria tolerable del parámetro tóxico considerado, la cual se define como una cantidad del mismo, para la cual no se registran efectos adversos asociados a una exposición crónica. La ingesta diaria tolerable para cada especie se calcula según la expresión siguiente:

$$IDT_i = (LOAEL_i * NOAEL_i)^{1/2} / FI$$

donde, IDT_i: ingesta diaria tolerable para la especie i [mg/(kg masa corporal * d)]; LOAEL_i: sigla de la expresión en inglés que indica el menor nivel de exposición al parámetro de calidad al cual un efecto adverso es observado para la especie i [mg/(kg masa corporal * d)]; NOAEL_i: sigla de la expresión en inglés

que indica el mayor nivel de exposición al parámetro de calidad sin efecto adverso observado para la especie i [$\text{mg}/(\text{kg masa corporal} * \text{d})$]; FI: factor de incertidumbre.

LOAEL $_i$ y NOAEL $_i$ deben provenir de un estudio de toxicidad consistente sobre un efecto sensitivo. Cuando NOAEL $_i$ no se conoce, puede ser estimado según la siguiente expresión:

$$\text{NOAEL}_i = \text{LOAEL}_i / 5,6$$

La expresión estimadora surge de evaluaciones estadísticas realizadas por Environment Canada de relaciones LOAEL/NOAEL para diferentes animales expuestos a un grupo de pesticidas. 5,6 resulta el límite superior de un intervalo de confianza del 95 % (CCME, 1999).

El factor de incertidumbre es un coeficiente que toma en consideración la confiabilidad de la ingesta diaria tolerable estimada. Dicho factor contempla diferencias de sensibilidad asociadas a causas tales como variaciones dentro de la especie, efecto estudiado, sexo, estadio de vida y duración de la exposición. Se considera que un factor de incertidumbre igual a 10 cubre razonablemente estas diferencias potenciales de sensibilidad, pudiendo ser aceptable en determinados casos incrementar tal factor hasta 100 (CCME, 1999).

Cuando no se conoce LOAEL $_i$ y se dispone de NOAEL $_i$ el cálculo de IDT se efectúa según la expresión siguiente:

$$\text{IDT}_i = \text{NOAEL}_i / \text{FI}$$

empleándose en general para FI un valor igual a 5.

En situaciones en que se dispone solamente de datos de toxicidad aguda, puede considerarse la estimación de NOAEL $_i$ mediante el uso de la relación toxicidad aguda/crónica y, finalmente, calcularse la ingesta diaria tolerable de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\text{IDT}_i = (\text{DL}_{50} / \text{ACR}_i) / \text{FI}$$

donde, IDT $_i$: ingesta diaria tolerable para la especie i [$\text{mg}/(\text{kg masa corporal} * \text{d})$]; DL $_{50}$: dosis letal para el 50 % de la población para la especie i [mg/kg]; ACR $_i$: relación de toxicidad aguda/crónica para la especie i ; FI: factor de incertidumbre.

Para ACRI puede aplicarse el valor 70, que resulta del ajuste de la mediana de las relaciones toxicidad aguda/crónica para 17 sustancias evaluadas en ratas (CCME, 1999). Para FI se aplica un valor igual a 10, pudiendo incrementarse en determinados casos dicho valor hasta 100.

Para cada especie de producción animal considerada, se calcula la concentración máxima tolerable para el parámetro tóxico según la siguiente expresión:

$$c_i = IDT_i * MC_i * F_i / C_i$$

donde, c_i : concentración máxima tolerable en el agua de bebida para la especie i [mg/l]; IDT_i : ingesta diaria tolerable para la especie i [mg/(kg masa corporal *d)]; MC_i : masa corporal de la especie i [kg], F_i : factor de asignación de la ingesta diaria tolerable al agua de bebida para la especie i ; C_i : ingesta diaria de agua por individuo de la especie i [l/d].

En la tabla 1 se presentan rangos genéricos de masas corporales e ingestas diarias de agua individuales correspondientes a especies de producción animal (CCME, 1999) a los efectos de su utilización en el cálculo de las concentraciones máximas tolerables en el agua de bebida (c_i).

Para el factor de asignación de la ingesta diaria tolerable agua de bebida (F_i), salvo en el caso de poseer una información más apropiada, se emplea el valor 0,2. Este criterio es concordante con el asumido por Canadá para la derivación de niveles guía de calidad para agua de bebida para producción animal (CCME, 1999).

Tabla 1 - Rangos de masas corporales e ingestas diarias de agua para especies de producción animal

Animal	Masa corporal (MC) (kg)	Ingesta diaria de agua (C) (L día ⁻¹)	Relación MC/C
Bovino lechero en lactancia	540 - 862	38 - 137	6,3 - 14,2
Bovino para producción cárnica	730	80	9,1 - 12

El nivel guía para el parámetro tóxico con umbral en agua de bebida para producción animal (NGABPA) se establece como una concentración igual o menor a la menor de las concentraciones máximas tolerables calculadas para las especies de producción animal consideradas ($c_{\text{especie de producción animal más sensible}}$), referida a la muestra de agua sin filtrar:

NGABPA \times C_{especie} de producción animal más sensible**4.2. Derivación del nivel guía para un parámetro tóxico con umbral como interino cuando no se cuenta con la información mínima especificada en 4.1**

Cuando no se dispone de la información toxicológica indicada en 4.1, se puede considerar la derivación del nivel guía como interino. Esta alternativa, que admite la posibilidad de incluir el uso de información sobre especies no comprendidas en la producción animal, requiere contar, como mínimo, con dos estudios sobre, al menos, dos especies que se desarrollan en la Argentina, debiendo ser una de ellas una especie de producción animal. La derivación sigue la secuencia de cálculo de ingestas diarias tolerables y concentraciones máximas tolerables para las especies animales consideradas de manera análoga a lo explicado en 4.1.

El nivel guía interino para el parámetro tóxico con umbral en agua de bebida para producción animal (NGABPA_{int.}) se establece como una concentración igual o menor a la menor de las concentraciones máximas tolerables calculadas para las especies animales consideradas ($C_{\text{especie animal más sensible}}$), referida a la muestra de agua sin filtrar:

$$\text{NGABPA}_{\text{int.}} \times C_{\text{especie animal más sensible}}$$

4.3. Derivación del nivel guía para un parámetro tóxico con umbral cuando no existe la información mínima especificada en 4.2

Cuando no se dispone de la información toxicológica mínima especificada en 1.4.2, se establece como nivel guía interino para el parámetro tóxico con umbral el correspondiente a agua para consumo humano (NGAB), referido a la muestra de agua sin filtrar:

$$\text{NGABPA}_{\text{int.}}: \text{NGAB}$$

4.4. Derivación del nivel guía para un parámetro carcinogénico

Para el caso de parámetros caracterizados como carcinogénicos para los cuales existe cuantificación de tal acción, es decir, cuando existen datos del factor de potencia carcinogénica (q_1^*) y estimaciones basadas en ellos de

niveles guía para protección de la salud humana, se evalúa la aplicación a producción animal de niveles guía de calidad de agua para consumo humano.

En este sentido, el nivel guía de calidad de agua para consumo humano correspondiente a un parámetro carcinogénico, que procura una protección razonable durante el tiempo promedio de vida del ser humano, puede resultar demasiado conservador para la producción animal.

En función de lo expuesto, cuando existe suficiente información toxicológica para derivar el nivel guía de agua de bebida para producción animal según lo especificado en 4.1, no se consideran las elaboraciones basadas en el factor de potencia carcinogénica para protección de salud humana. Cuando la información toxicológica solamente permite derivar el nivel guía como interino, según lo especificado en 4.2, se compara el nivel guía resultante con el que aporta el calculado para salud humana basado en el factor de potencia carcinogénica y se adopta el menor de ambos valores como nivel guía interino de calidad de agua de bebida para producción animal para el parámetro carcinogénico.

ANEXO II

Pesticidas en cuerpos de agua

Los pesticidas analizados en el estudio indican su presencia en las aguas superficiales de la cuenca del arroyo del Azul, incluso los organoclorados que fueron prohibidos hace años atrás. Esto indica que la contaminación difusa de los cursos de agua de la cuenca se debe a fuentes agrícolas.

Los pesticidas aldrin, clordano, BHC, los isómeros HCH y heptaclor presentan prohibición total de uso en Argentina, a través del Dec. 2121/90, Res. SAGPAyA 513/98 para los dos primeros. La resolución 750/2000 de la Secretaría de agricultura, ganadería, pesca y alimentación del Ministerio de agroindustria de la Nación prohíbe el uso y la comercialización de BHC. Para el caso de HCH la prohibición es a través de la Ley 22.289, y Res. 513/98 para el isómero γ -HCH. A partir de la Res. IASCAV 1030/92 se prohíbe el uso de heptaclor.

Incluso, muchos de ellos se encuentran aún en aguas superficiales, como por ejemplo el insecticida aldrin y así se reportan en varios trabajos, entre ellos (Neal *et al.*, 2000; Lopez Flores *et al.*, 2003; Gonçalves y Alpendurada 2005; Peris *et al.*, 2005; Abrantes *et al.*, 2010).

Cipermetrina y 2,4-D en el agua de bebida

La cipermetrina es un insecticida de la familia de los piretroides, y su función es combatir plagas asociadas a la producción de cereales. Sus residuos pueden movilizarse hacia los suelos, las aguas superficiales y sedimentos, y hacia el aire.

En vertebrados e invertebrados, la cipermetrina actúa principalmente sobre el sistema nervioso (Jones, 2016).

La cipermetrina es el agroquímico con mayor concentración encontrada en agua superficial en los muestreos ($1,93 \text{ mg L}^{-1}$) considerados en la presente Tesis.

En el trabajo realizado por Peluso *et al.* (2012a) se determinó que la sustancia que causa mayor riesgo a la biota acuática es la cipermetrina, con un valor de P^{95} de riesgo ecológico de $1,36E^{+01}$. En este caso, la biota está

representada por una especie de pez, *Cyprinus carpio* y un microcrustáceo, *Daphnia magna*.

El valor de NOAEL para esta sustancia es de 7,5 mg kg⁻¹ día⁻¹ (ratas), siendo el más alto entre todas las sustancias estudiadas, y es consistente con los valores de P⁹⁵ del riesgo crónico, ya que es la sustancia que presenta mayor valor de riesgo entre todas las evaluadas.

Respecto al herbicida 2,4-D es utilizado para el control de malezas. Los residuos de 2,4-D pueden entrar a los cuerpos de agua por aplicación directa, deriva accidental, escorrentía de los suelos o por lixiviación a través de la columna del suelo (Norris, 1981; Walters, 2016).

El 2,4-D penetra en los mamíferos por inhalación, ingestión o a través de la piel. No se metaboliza en los mamíferos, sino que se elimina rápidamente a través de los riñones y se excreta con la orina.

Los síntomas de la exposición a este herbicida incluyen trastornos gastrointestinales, pérdida de peso, debilidad muscular y pérdida de coordinación. Además, algunas formulaciones causan irritación ocular, cutánea y respiratoria.

El valor de toxicidad para 2,4-D es de 1 mg kg⁻¹ día⁻¹ (ratas), y el valor de P⁹⁵ si bien está por debajo del límite de detección (dos órdenes de magnitud por debajo del límite de detección), es la segunda que le sigue en prioridad, luego de la cipermetrina. El valor máximo de concentración (2,98E⁻⁰¹ mg L⁻¹) obtenido de los muestreos se encuentran entre las tres sustancias con mayor valor máximo, siendo el orden cipermetrina, glifosato y luego 2,4-D.

Debido a la naturaleza lipofílica de estos plaguicidas, al ingresar al organismo (en este caso a los bovinos), puede acumularse en la leche o en otras zonas grasas (John *et al.*, 2001). Por lo tanto, los productos derivados de animales constituyen una fuente indirecta de acumulación de estas sustancias, y luego están expuestos al hombre (Kumar *et al.*, 2013).

ANEXO III

Riesgo por la presencia de flúor en el agua de bebida animal

El flúor se encuentra en las aguas de forma natural. Los terneros presentan mayor riesgo potencial por la presencia de flúor en el agua de bebida, no sólo por lo que indican los resultados del análisis de riesgo en periodo estival (por consumo de agua subterránea de pozos profundos) sino también por lo que se encuentra en bibliografía. A esa edad, son más susceptibles de sufrir alteraciones en los dientes y huesos, sobre todo antes de la erupción de los dientes permanentes (WHO, 1994). Los problemas se agravan luego del destete, debido a que aumenta considerablemente la ingesta de agua (Bavera *et al.*, 1979; Pérez Carrera y Fernández Cirelli, 2004).

Riesgo por la presencia de arsénico en el agua de bebida animal

El arsénico forma sales muy solubles en agua y frecuentemente su presencia se debe a la contaminación con pesticidas o desechos industriales. A su vez, puede estar presente en aguas subterráneas por contaminación natural. Según Pérez Carrera y Fernández Cirelli (2004) el arsénico en agua subterránea, proviene de la meteorización de minerales de origen volcánico y su presencia está normalmente asociada a la de flúor. A partir de la información brindada, es posible inferir que la presencia de arsénico en nuestros recursos o productos no deviene de contaminaciones provocadas por el hombre, sino que se trata de un componente natural (INTA, 2014).

Asimismo, Pérez Carrera y Fernández Cirelli (2004) han realizado estudios acerca de la incidencia de la elevada concentración de arsénico en agua de bebida con respecto a la salud de los animales, su biotransferencia a leche y otros productos alimenticios de origen ganadero. La elevada toxicidad del arsénico y sus compuestos exige un riguroso control del agua y el alimento, pues aún en pequeñas dosis, puede acumularse en el organismo y provocar intoxicaciones crónicas.

Según el Decreto Reglamentario 831/93 de la Ley Nacional 24.051 de Residuos Peligrosos, en el Anexo II (ver tabla 1) el nivel guía de calidad de agua para bebida de ganado para el arsénico es de 0,5 mg L⁻¹. Sin embargo, según

Sager (2000), el contenido límite tolerable por el ganado al arsénico es menor a $0,2 \text{ mg L}^{-1}$.

Según distintas fuentes bibliográficas y como también lo destaca INTA (2014) los niveles de tolerancia para el arsénico son de $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ para consumo humano y $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ para consumo animal.

Como ya se expuso en el párrafo precedente, la concentración máxima recomendada para agua bebida de bovinos es de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ según la Ley Nacional N° 24.051. No obstante, si se considera el valor recomendado por la Subsecretaría de recursos hídricos de la Nación (2001) es de $0,166 \text{ mg L}^{-1}$, y el riesgo de ocurrencia de intoxicación crónica en los animales según Bavera *et al.* (2001) es de $0,150 \text{ mg L}^{-1}$. El límite de concentración superior establecido como nivel guía de calidad de agua para bebida del ganado canadiense para el arsénico es de $0,025 \text{ mg L}^{-1}$ (CCME, 2016).

Como ya se detalló en el capítulo de resultados, los valores de concentración de arsénico en los tres medios estudiados (agua superficial, subterráneo somero y profundo) no exceden los valores recomendados para agua de bebida animal (ganado vacuno). Pero siendo los valores de concentración máximo de arsénico medidos en agua subterránea somera y profunda, $0,121$ y $0,142 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente, sí excedería el nivel guía de calidad de agua para bebida del ganado canadiense. Pero tampoco hay riesgo crónico relevante si se consideran los valores toxicológicos para la extrapolación interespecífica la obtenida de ratas como animal de laboratorio (nivel de NOAEL considerado: $11 \text{ mg kg}^{-1} \text{ día}^{-1}$).

El arsénico genera diferentes problemas en la salud animal y humana. Según las dosis de arsénico que se ingieran se pueden experimentar irritación en el estómago e intestinos, náuseas, vómitos y diarrea, disminución de la producción de glóbulos rojos y blancos, lo que puede causar fatiga, provocar un ritmo cardíaco anormal y deterioro de la función nerviosa, incluso la muerte. El efecto más característico de la exposición oral a largo plazo al arsénico es un patrón de cambios en la piel, asociados con cambios en los vasos sanguíneos. También puede desarrollarse cáncer de piel. Además, existe un alto riesgo de contraer cáncer de hígado, vejiga y pulmones (ATSDR, 2007; Guha Mazumder, 2008). Esta intoxicación ha sido una de las más frecuentes en los animales,

especialmente en vacuno (Hullinger *et al.*, 1998; McGuirk y Semrad, 2005; Garland, 2007; Soler Rodríguez *et al.*, 2012).

Riesgo por la presencia de nitrato en el agua de bebida

El nitrato no es un constituyente peligroso para la Ley Nacional N° 24.051 de residuos peligrosos, ya que no presenta nivel guía de calidad de agua para bebida de ganado en su Decreto Reglamentario N° 831/93 dentro del anexo II (Tabla 1).

No obstante, las concentraciones de NO_3^- menores que 400 mg L^{-1} en el agua de bebida puede no ser peligroso para la salud animal. Pero concentraciones de NO_3^- mayores de 1500 mg L^{-1} puede ser tóxico (ANZECC, 2000). Según Pérez Carrera *et al.* (2007) en Argentina el valor máximo recomendado es de 200 mg L^{-1} (Sager, 2000; Bavera *et al.*, 2001).

El nitrato puede interferir en la fisiología animal, y en particular, con la reproductiva. También altera el funcionamiento de la glándula tiroidea y la interrupción de la esteroidogénesis gonadal (Guillette y Edwards, 2005; Edwards *et al.*, 2006). Por lo tanto, como establece Rhind *et al.* (2010) su presencia en el agua potable es de preocupación para la salud de los animales y su productividad.

El nitrógeno en la forma de nitrato no es específicamente tóxico, pero sí lo es cuando se reduce en el rumen a nitrito y es absorbido en sangre. El nitrito reduce la capacidad de la hemoglobina para transportar oxígeno. Si bien los rumiantes presentan la capacidad de convertir nitrato en productos utilizables, los microbios presentes en el rumen pueden fácilmente reducir el nitrato a la forma tóxica nitrito (Pfof y Fulhage, 2001).

Los rumiantes son más sensibles a los efectos del nitrato como resultado de una alta reducción de nitratos en el rumen (WHO, 2011b).

Las concentraciones media y desvío estándar de nitrato en agua subterránea somera son de 20,60 y 23,90 mg, respectivamente; y en profunda 7,47 y 6,64 mg, respectivamente. Los altos valores de nitrato encontrados en el agua subterránea somera explican el mayor riesgo que se presenta en este medio, respecto al profundo, a pesar que en ninguna situación supera la unidad.

Exceso en la concentración de flúor, sodio, nitrato y sulfato en el agua de bebida del ganado bovino y valores no aptos de pH

El nitrato, sodio, y sulfato no son constituyentes peligrosos para la Ley Nacional N° 24.051 de residuos peligrosos, ya que no presentan nivel guía de calidad de agua para bebida de ganado en su Decreto Reglamentario N° 831/93 dentro del anexo II (Tabla 1). Tampoco se presentan los valores de pH en el Decreto nombrado. El flúor, en cambio, sí presenta un nivel guía, cuyo valor es de 1 mg L⁻¹.

En Pérez Carrera *et al.* (2007) se presentan valores óptimos de sustancias presentes en agua de bebida para el consumo por el ganado vacuno. Los valores de concentración máxima recomendados para el agua de bebida para el flúor, sodio, nitrato, sulfato y pH son 2 mg L⁻¹; 1.500 mg L⁻¹; 200 mg L⁻¹; 1.000 mg L⁻¹; respectivamente, y valores de pH entre 6,1 y 7,5.

Respecto a las concentraciones encontradas en agua subterránea de pozos someros, sólo el flúor excede los valores recomendados y en cuanto al pH, son aguas más que nada alcalinas. En cambio, en el medio profundo, los constituyentes que exceden lo recomendado son sodio, nitrato y sulfato, aparte de flúor, y también son aguas alcalinas.

El riesgo que puede causar el sulfato en el agua de bebida animal, es que esta sustancia en el organismo provoca un desbalance sobre el equilibrio ácido-base que afecta la fertilidad de los animales. También es conocido el efecto laxante del sulfato, por lo que altera el proceso digestivo y el aprovechamiento de nutrientes (Pérez Carrera *et al.*, 2007). El sulfato puede producir diarrea temporaria. Por encima de los 2.500 mg L⁻¹ es probable que se produzca un rechazo natural de esa agua. Los estudios de Weeth y Hunter (1971) y Grout *et al.* (2006) demuestran la disminución de la ingesta de agua en el ganado debido a los altos niveles de sulfato en el agua. Si el animal se ve obligado a consumirla, posiblemente se afecte su estado corporal, como consecuencia de una reducción en el consumo de alimentos y en la tasa de ganancia de peso. Además de estos problemas de salinidad, los SO₄⁻² del agua, cuando están en exceso, a nivel ruminal, reducen la disponibilidad del cobre, originando una hipocuprosis secundaria o condicionada (Coria y Cseh, 2016).

El riesgo del nitrato en agua ya se explicó anteriormente, además de que también puede provocar abortos estériles.

El flúor puede provocar lesiones en los dientes y huesos. La toxicidad está relacionada con la edad del animal, la cantidad y la continuidad del consumo de agua con flúor, la composición de la dieta y las características químicas del flúor en agua y alimento (Pérez Carrera *et al.*, 2007).

ANEXO IV

Estimación del riesgo al ganado vacuno en Argentina

Debido a que el desarrollo de la ganadería está íntimamente ligado a la disponibilidad y calidad del agua utilizada para el abastecimiento de los animales, Fernández Cirelli *et al.* (2010) estudiaron la calidad del agua para la producción de especies animales tradicionales en Argentina. Los principales problemas son la salinidad y la presencia de elementos tóxicos que pueden ser de origen antrópico, como el nitrato, o de origen natural, como el arsénico y el flúor. Pero sin embargo, existe escasa información sobre evaluaciones de riesgo realizadas al ganado bovino en el país por consumo de agua con sustancias que podrían ser tóxicas.

Fernández Cirelli *et al.* (2010) confrontan las concentraciones de sustancias inorgánicas encontradas en los acuíferos someros y profundos de la región de la llanura chaco-pampeana de la provincia de Córdoba con los valores límite de las normativas nacionales e internacionales para consumo de agua de bebida animal. De tal estudio, se concluye que algunos iones mayoritarios se encuentran dentro de los límites recomendados. El acuífero somero es el que presenta mayor cantidad de muestras categorizadas como de mala calidad, como por ejemplo por la presencia de cloruro de sodio, sulfato, nitrato, arsénico y flúor.

Comparando con la presente Tesis, se puede explicar que el acuífero profundo sería el de mala calidad, respecto al somero. Los constituyentes que excedían los valores recomendados eran nitrato, sodio, flúor y sulfato.

Además, como aseguran Fernández Cirelli *et al.* (2010) si bien los valores de arsénico encontrados en los acuíferos someros que son utilizados como agua de bebida animal no producen manifestaciones en los animales, deben considerarse igualmente, las patologías subclínicas. Esto es debido a que el arsénico o sus metabolitos pueden acumularse en los tejidos, lo que implica un riesgo para el consumidor humano. En la zona de estudio de la Tesis, tampoco existen problemas con el arsénico en relación a las concentraciones encontradas en las aguas subterráneas, tanto profundas como someras.

Otro estudio realizado por Meijer *et al.* (2016) en Argentina evaluaron el riesgo de deterioro en la producción y la fertilidad del ganado lechero debido a que sus aguas superficiales potables estuvieron en contacto directo con un desbordamiento de alcantarillado.

Bibliografía Anexos

- Abrantes N., Pereira R., Gonçalves F. 2010. Occurrence of pesticides in water, sediments, and fish tissues in a lake surrounded by agricultural lands: Concerning risks to humans and ecological receptors. *Water Air Soil Pollution*, 212: 77-88.
- ANZECC Australian and New Zealand Environment and Conservation Council. 2000. Australian and New Zealand guidelines for fresh and marine water quality. Volume 1. The guidelines. National water quality management strategy, Paper N° 4.
- ATSDR (Agency for toxic substances and disease registry). 2007. Public health statement: Arsenic. Division of toxicology and environmental medicine, USA.
- Bavera G., Rodríguez E., Beguet H., Bocco O., Sánchez J. 1979. *Aguas y aguadas*. Ed. Hemisferio Sur, Buenos Aires.
- Bavera G., Rodríguez E., Beguet H., Bocco O., Sánchez J. 2001. *Manual de aguas y aguadas para el ganado*. Ed. Hemisferio Sur, Buenos Aires.
- CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). 1999. Cadmium. Canadian water quality guidelines for the protection of agricultural water uses. Disponible en URL: <http://ceqg-rcqe.ccme.ca/download/en/106/>. Fecha de acceso: Marzo 2017.
- CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). 2016a. Protocols for deriving water quality guidelines for the protection of agricultural water uses (Irrigation and livestock water). Disponible en URL: <http://ceqg-rcqe.ccme.ca/download/en/131>. Fecha de acceso: Marzo 2017.
- CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). 2016b. Disponible en URL: st-ts.ccme.ca/en/index.html?chems=all&chapters=2. Fecha de acceso: Marzo 2017.
- Coria M. & Cseh S. 2016. Importancia de la calidad del agua de bebida. Sitio argentino de producción animal. Disponible en URL: http://www.produccion-animal.com.ar/agua_bebida/182-desafio21-36.pdf. Fecha de acceso: Marzo 2017.
- Edwards T.M., Miller H.D., Guillette L.J. 2006. Water quality influences reproduction in female mosquitofish (*Gambusia holbrooki*) from eight Florida springs. *Environmental Health Perspectives*, 114 (suppl.): 69-75.

- Fernández Cirelli A., Schenone N., Pérez Carrera P., Volpedo A. 2010. Calidad de agua para la producción de especies animales tradicionales y no tradicionales en Argentina. Asociación de Universidades Grupo Montevideo (AUGMDOMUS), 1: 45-66.
- Garland T. 2007. Arsenic. En: Gupta R.C. (ed.) Veterinary toxicology. Basic and clinical principles. Elsevier Inc, St Louis. 418-421.
- Gonçalves C. & Alpendurada M.F. 2005. Assessment of pesticide contamination in soil samples from an intensive horticulture area, using ultrasonic extraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Talanta*, 65: 1179-1189.
- Grout A.S., Veira D.M., Weary D.M., von Keyserlingk M.A.G., Fraser D. 2006. Differential effects of sodium and magnesium sulfate on water consumption by beef cattle. *Journal of Animal Science*, 84: 1252-1258.
- Guha Mazumder D.N. 2008. Chronic arsenic toxicity and human health. *Indian Journal of Medical Research*, 128 (4): 436-447.
- Guillette L.J. & Edwards T. 2005. Is nitrate an ecologically relevant endocrine disruptor in vertebrates? *Integrative and Comparative Biology*, 45: 19-27.
- Hullinger G., Sangster L., Colvin B., Frazier K. 1998. Bovine arsenic toxicosis from ingestion of ashed copper-chrome-arsenate treated timber. *Veterinary and Human Toxicology*, 40: 147-148.
- INTA (Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria). 2014. Presencia de arsénico en aguas freáticas en el Departamento de Pichi Mahuida. Recursos Naturales. EEA Alto Valle, n° 74.
- John P.J., Bakore N., Bhandnagar P. 2001. Assessment of organochlorine pesticides residue levels in dairy milk and buffalo milk from Jaipur city, Rajasthan, India. *Environment International*, 26: 231-236.
- Jones D.A. 2016. Environmental fate of cypermethrin. Disponible en URL: <http://www.cdpr.ca.gov/docs/emon/pubs/fatememo/cyperm.pdf>. Fecha de acceso: Marzo 2017.
- Kumar, S., Sharma A.K., Rawat S.S., Jain D.K., Ghosh S. 2013. Use of pesticide in agriculture and livestock animals and its impacts on environment of India. *Asian Journal of Environmental Science*, 8 (1): 51-57.
- Liu J., Liang J., Yuan X, Zeng G., Yuan Y., Wu H., Huang X., Liu J., Hua S., Li F., Li X. 2015. An integrated model for assessing heavy metal exposure risk to migratory birds in wetland ecosystem: A case study in Dongting Lake Wetland, China. *Chemosphere*, 135: 14-19.

- Lopez Flores R., Quintana X.D., Salvado V., Hidalgo M., Sala L., Moreno-Amich R. 2003. Comparison of nutrient and contaminant fluxes in two areas with different hydrological regimes (Emporda Wetlands, NE Spain). *Water Research*, 37: 3034-3046.
- McGuirk S.M. & Semrad S.D. 2005. Toxicologic emergencies in cattle. *Veterinary Clinics: Food Animal Practice*, 21: 729-749.
- Meijer G.A.L., de Bree J., Wagenaar J.A., Spoelstra S.F. 2016. Health risks for dairy cows drinking surface water contaminated by sewerage overflows. Disponible en URL: https://www.academia.edu/4578736/Health_risks_for_dairy_cows_drinking_surface_water_contaminated_by_sewerage_overflows. Fecha de acceso: Marzo 2017.
- Neal C., Jarvie H.P., Whitton B.A., Gemmill J. 2000. The water quality of the River Wear, North-East England. *Science of the Total Environment*, 251: 153-172.
- Norris L.A. 1981. The movement, persistence, and fate of the phenoxy herbicides and TCDD in the forest. *Residue Reviews*, 80: 65-135.
- Peluso F., Grosman F., González Castelain J., Othax N., Rodríguez L. 2012. Pesticide risk index of Del Azul water creek (Argentina): tool for predicting their overall environmental hazard, CH 12: 240-263. En: Jokanovic M. Ed. *The impact of pesticides*. Academy publish, Publishing services LLC, USA.
- Pérez Carrera A. & Fernández Cirelli A. 2004. Niveles de arsénico y flúor en agua de bebida animal en establecimientos de producción lechera (Pcia. de Córdoba, Argentina). *InVet*, 6 (1): 51-59.
- Pérez Carrera A., Moscuizza C., Grassi D., Fernández Cirelli A. 2007. Composición mineral del agua de bebida en sistemas de producción lechera en Córdoba, Argentina. *Veterinaria México*, 38 (2): 153-164.
- Peris E., Requena S., de la Guardia M., Pastor A., Carrasco J.M. 2005. Organochlorinated pesticides in sediments from the Lake Albufera of Valencia (Spain). *Chemosphere*, 60: 1542-1549.
- Pfost D.L. & Fulhage C.D. 2001. Water quality for livestock drinking. University of Missouri Extension. Disponible en URL: <http://extension.missouri.edu/explorepdf/envqual/eq0381.pdf>. Fecha de acceso: Marzo 2017.

- Rhind S.M., Evans N.P., Bellingham M., Sharpe R.M., Cotinot C., Mandon-Pepin B., Loup B., Sinclair K.D., Lea R.G., Pocar P., Fischer B., van der Zalm E., Hart K., Schmidt J.S., Amezaga M.R., Fowler P.A. 2010. Effects of environmental pollutants on the reproduction and welfare of ruminants. *Animal*, 4 (7): 1227-1239.
- Sager R.L. 2000. Agua para bebida de bovinos. Reedición de la Serie Técnica N° 126. San Luis: Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA), Estación experimental San Luis.
- Soler Rodríguez F., Hernández Moreno D., Oropesa Jiménez A.L., Pérez López M. 2012. Riesgos de los residuos de minería: Intoxicación intencional en vacuno por arsénico inorgánico. *Revista de Toxicología*, 29: 36-39.
- Subsecretaría de Recursos Hídricos de la Nación. República Argentina. 2001. Desarrollo de niveles guía nacionales de calidad de agua ambiente correspondientes a arsénico.
- Walters J. 2016. Environmental fate of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid. Disponible en URL: <http://www.cdpr.ca.gov/docs/emon/pubs/fatememo/24-d.pdf>. Fecha de acceso: Marzo 2017.
- Weeth H.J. & Hunter L.H. 1971. Drinking of sulfate water by cattle. *Journal of Animal Science*, 32: 277-281.
- WHO (World Health Organization). 1994. Water quality for agriculture. Disponible en URL: <http://www.fao.org/docrep/003/T0234E/T0234E00.htm#TOC>. Fecha de acceso: Marzo 2017.