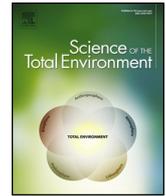




Contents lists available at ScienceDirect

Science of the Total Environment

journal homepage: www.elsevier.com/locate/scitotenv

ARTÍCULO DE INVESTIGACIÓN

Contaminación con plomo por caza de aves acuáticas en humedales y campos de arroz en Argentina



Marcelo Romano^{a,*}, Hebe Ferreyra^b, Gisele Ferreyroa^{c,d}, Fernando V. Molina^c, Andrea Caselli^{b,e}, Ignacio Barberis^f, Pablo Beldoménico^g, Marcela Uhart^h

^a Centro de Investigaciones en Biodiversidad y Ambiente (ECOSUR), Sunchales 329, 2000 Rosario, Santa Fe, Argentina.

^b Global Health Program, Wildlife Conservation Society, Amenabar 1595, 1426 Ciudad de Buenos Aires, Argentina.

^c Instituto de Química, Física de Materiales, Ambiente y Energía, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UBA, C. Universitaria, Pabellon 2, C1428EHA, Buenos Aires, Argentina.

^d Facultad de Agronomía, UBA, Av. San Martín 4453, C1417DSE, Buenos Aires, Argentina.

^e Facultad de Ciencias Veterinarias, Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires, General Pinto 399, 7000 Tandil, Buenos Aires, Argentina.

^f Instituto de Investigaciones en Ciencias Agrarias, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Facultad de Ciencias Agrarias, Universidad Nacional de Rosario, Campo Experimental Villarino, C.C. 14, S2125ZAA Zavalla, Santa Fe, Argentina.

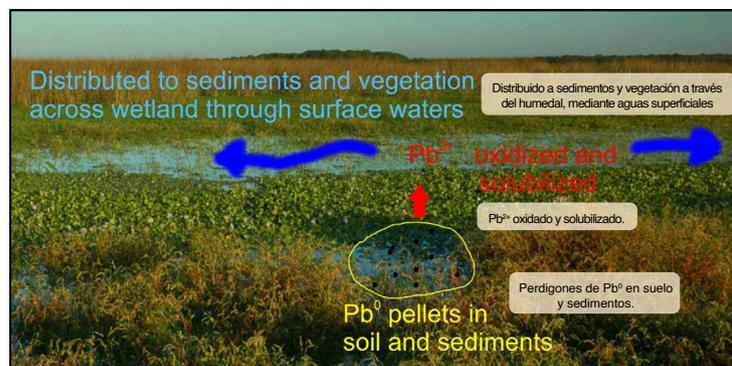
^g Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas y Laboratorio de Ecología de Enfermedades, Instituto de Ciencias Veterinarias del Litoral, Universidad Nacional del Litoral (UNL—CONICET), R.P. Kreder 2805, 3080 Esperanza, Santa Fe, Argentina.

^h One Health Institute, School of Veterinary Medicine, University of California, Davis, 1089 Veterinary Medicine Drive, VM3B, Ground Floor, Davis, CA 95616, United States.

ASPECTOS DESTACADOS

- La densidad de perdigones en el suelo muestra una alta variabilidad entre sitios de muestreo.
- Las concentraciones de Pb(II) en el suelo y el agua no se correlacionan con la densidad de perdigones en el suelo.
- La concentración de Pb(II) en la vegetación no se correlaciona con el contenido de Pb(II) en el suelo.
- Los perdigones de Pb se oxidan, solubilizan y distribuyen a través de las aguas superficiales.

RESUMEN GRÁFICO



RESUMEN

Se investigó la contaminación de los humedales por plomo derivado de la caza de aves acuáticas con perdigones de plomo. Determinamos la densidad de perdigones en el suelo y la concentración de Pb en el suelo, el agua y la vegetación en humedales naturales y arrozales en la provincia centro-oriental de Santa Fe, Argentina. La densidad de perdigones varió ampliamente entre los sitios de caza (entre 5,5 y 141 perdigones/m²) y hubo perdigones presentes en algunos sitios control. La concentración de Pb en el suelo en la mayoría de los sitios de caza (aproximadamente 10-20 mg kg⁻¹) no fue mucho mayor que en los sitios control (~ 5-10 mg kg⁻¹), con la excepción del sitio con mayor densidad de perdigones, que también tuvo una alta concentración de Pb en el suelo. La concentración de Pb en el agua fue similar en todos los sitios (~ 4-7 µg L⁻¹), tanto de control como de caza, siendo superior a los valores de referencia para los medios acuáticos. El plomo también estuvo presente en la vegetación, incluidos pastos y cultivos de arroz, en casi todos los casos. La mayoría de los sitios de recolección de suelo fueron ligeramente ácidos y estaban inundados con frecuencia. Estos resultados sugieren que el Pb metálico del perdigón se oxida y se disuelve debido a las condiciones de los humedales. Por lo tanto, el contaminante se moviliza y distribuye fácilmente en todas las áreas de humedales, homogeneizando efectivamente su concentración en lugares con y sin actividades de caza. La sustitución de las municiones de plomo por materiales no tóxicos parece ser la única forma eficaz de prevenir la contaminación por Pb en humedales.

INFORMACIÓN DEL ARTÍCULO

Historia del artículo

Recibido 4 de agosto de 2015

Recibido en forma revisada

26 de noviembre de 2015

Aceptado 16 de diciembre de 2015

Disponible en línea xxxx

Editor: D. Barcelo

Palabras clave: plomo, humedales, caza, polución ambiental, metales traza.

Autor correspondiente:

mbopi34@gmail.com

(Marcelo Romano)

0048-9697/© 2015 Elsevier B.V.

Todos los derechos reservados.

1. Introducción

El envenenamiento de aves acuáticas por plomo debido a la ingestión de perdigones se ha informado ampliamente en todo el mundo (Pain, 1992; Guitart et al., 1994; Friend, 1999; Fisher et al., 2006; Pokras y Kneeland, 2008). Antes de la sustitución del plomo por alternativas no tóxicas, se producía la muerte de entre 1,5 y 3 millones de aves acuáticas por año en los Estados Unidos (Servicio de Pesca y Vida Silvestre de Estados Unidos, 1990) y alrededor de un millón por año en Europa (Mateo, 2009). Los sitios de alto riesgo son aquellos donde se produce una caza intensa y se introducen cantidades incontables de perdigones de plomo en el ambiente durante muchos años (Kendall y Driver, 1982; Pain, 1990, 1991; Guitart et al., 1994; De Francisco et al., 2003; Mateo et al., 2007). Estos perdigones pueden permanecer entre 15 y 300 años en el suelo, dependiendo de las condiciones fisicoquímicas (Jorgensen y Willems, 1987). En Dinamarca, la tasa de descomposición de los perdigones es de aproximadamente 1% por año (Jorgensen y Willems, 1987), pero bajo condiciones ambientales comunes en las regiones tropicales y subtropicales, como alta temperatura, humedad y lluvia, así como con la labranza mecánica del suelo en campos de cultivo, la tasa de descomposición aumenta (Cao et al., 2003).

En contacto con el suelo, el plomo de los perdigones se oxida desde Pb metálico a Pb(II) por procesos de abrasión y meteorización. En el suelo, el Pb(II) está presente bajo la forma de diferentes especies químicas de estabilidad creciente hasta alcanzar formas minerales altamente estables (Lin et al., 1995; Cao et al., 2003; Vantelon et al., 2005; Jensen et al., 2006; Torri y Lavado, 2008; Ferreyra et al., 2014). Las formas minerales más comúnmente encontradas son masicotita o litargirio (PbO), cerusita (PbCO₃) e hidrocerusita (Pb₃(CO₃)₂(OH)₂) (Cao et al., 2003; Vantelon et al., 2005; Hashimoto et al., 2011; Hashimoto, 2013). Estos procesos de transformación resultan en un aumento importante de este contaminante en el suelo, el agua y la vegetación (Cao et al., 2003), haciéndolo a menudo total o parcialmente biodisponible para su incorporación a las cadenas alimentarias (Guitart y Thomas, 2005; Dickerson et al., 2007). En general, se asume que la parte biodisponible del Pb es la fracción soluble e intercambiable (Magrisso et al., 2009; Osakwe, 2013), pero otras especies químicas de Pb también pueden estar biodisponibles, dependiendo de la especie biológica considerada.

Tanto los perdigones como el Pb(II) lixiviado pueden incorporarse a los organismos vivos a través de varias vías (Čelechovská et al., 2008). La ingestión de perdigones es, sin embargo, la forma más común de exposición en aves acuáticas (Behan et al., 1979; Eisler, 1988; Beyer et al., 1994, 1997; Scheuhammer y Norris, 1995; Farag et al., 1998; Mateo, 2009; Burco et

al., 2012). No obstante, la estimación de las concentraciones de plomo en compartimentos ambientales como el suelo, los sedimentos de humedales y el agua superficial, así como el absorbido por la vegetación, permite evaluar el riesgo adicional de exposición indirecta para la vida silvestre, los animales domésticos y las personas asociadas con estos ambientes (Braun et al., 1997; Rooney et al., 1999; Guitart y Thomas, 2005; Romero et al., 2007; Pain et al., 2010; Pareja-Carrera et al., 2014).

La provincia centro-oriental de Santa Fe es uno de los sitios de caza más importantes de patos silvestres en Argentina, atrayendo a cazadores de todo el mundo (Ferreyra et al., 2014). La caza se ha realizado durante más de 20 años en un amplio mosaico de humedales naturales y artificiales, como por ejemplo, arrozales (Zaccagnini, 2002). Los cartuchos que se utilizan normalmente en Argentina para la caza de aves acuáticas son del calibre 12 con una masa de 30 g (rango 24 a 36 g). El número de perdigones por cartucho varía según el tamaño del perdigón (160 perdigones N° 3 de 3,3 mm, 199 perdigones N° 5 de 2,9 mm o 339 perdigones N° 7 de 2,5 mm) (Tagliafico, 2014). Estos están compuestos por 97% de plomo metálico (Pb), 2% de antimonio (Sb), 0,5% de arsénico (As) y 0,5% de níquel (Ni) (Industrias Deriplom, 2014). Si bien existe una restricción al uso de perdigones de plomo en los humedales de Santa Fe desde 2011 (Gobierno de Santa Fe, 2011), hasta ahora este tipo de munición sigue siendo la única opción disponible a nivel local.

A pesar de estudios recientes que muestran altos niveles de exposición al plomo de perdigones en aves acuáticas en las provincias de Santa Fe y Corrientes (Ferreyra et al., 2009, 2014, 2015), aún no existe información sobre la presencia, concentración y distribución de Pb en otros elementos de estos ecosistemas. El objetivo de este estudio es estimar la densidad de perdigones de plomo en el suelo y evaluar la presencia de plomo en diferentes componentes bióticos y abióticos (suelo, agua y vegetación) de humedales naturales y arrozales donde se practica la caza de aves acuáticas.

2. Materiales y métodos

2.1. Área de estudio

El área de estudio comprende humedales naturales (W) y arrozales (RF) ubicados en los departamentos de San Javier y Garay, centro-oriente de la provincia de Santa Fe, donde se practica habitualmente la caza de aves acuáticas. Estos sitios se ubican en una antigua llanura aluvial moldeada por el río Paraná, así como por diferentes fuerzas geomorfológicas durante el período Cuaternario (Ramonell et al., 2013). El setenta por ciento de la llanura está ocupada por humedales (Pilatti et al., 2002), donde crecen varias

comunidades vegetales dominadas por especies higrófilas como *Luziola peruviana*, *Ludwigia peploides*, *Schoenoplectus californicus*, *Typha domingensis*, *Eichhornia* sp., *Polygonum* spp., así como especies flotantes como *Azolla* sp., *Limnobium* sp., *Nymphaea* sp., *Pistia* sp., *Salvinia* sp., entre otras (Hilgert et al., 2003). Los humedales se utilizan principalmente para el pastoreo de ganado (Ramónell et al., 2013), aunque actualmente muchos se están drenando y convirtiendo en campos de cultivo. Los cultivos de arroz alternan períodos de inundación y sequía (verano e invierno respectivamente), generando, junto con humedales naturales, un paisaje que favorece el establecimiento de varias especies de aves acuáticas, particularmente grandes poblaciones de patos silvestres (Blanco et al., 2006). Estas aves se consideran plagas para los cultivos de arroz debido al pisoteo y consumo de brotes y granos (Bucher, 1983; Zaccagnini, 2002). Ésta es una de las razones por las que se permite la caza deportiva en estos hábitats, aunque aún no se ha cuantificado el daño causado por las aves. El clima de esta zona es húmedo o subhúmedo, con temperaturas medias anuales de 19-20°C, con precipitaciones medias anuales de 900 a 1100 mm concentradas en el verano (Hilgert et al., 2003).

2.2. Muestreo y análisis

Se eligieron seis sitios dentro de humedales naturales para este estudio: cuatro con caza deportiva (W-H1, W-H2, W-H3 y W-H4) y dos sin caza, como sitios control (W-C1 y W-C2). De manera similar, se eligieron tres arrozales, dos donde se practica caza (RF-H1 y RF-H2) y uno donde no se practica (RF-C) (Fig. 1).

Según datos del INTA (<http://geointa.inta.gov.ar/visor/>), el suelo de los sitios W-C1 y W-H1 es un típico Haplaquolls (Taxonomía de Suelos del Departamento de Agricultura de los Estados Unidos); el de los sitios W-C2, RF-C y RF-H1 es taptóárgico Udipsamments, W-H2 es un típico Natraqualf, W-H3 es un típico Natraquoll, mientras que los sitios W-H4 y RF-H2 se consideran complejos indiferenciados sin clasificación, ya que se trata de zonas de escorrentía de agua. La Tabla A1 (Apéndice A, Material Suplementario) resume las principales características de los horizontes superiores (0-20 cm) de este tipo de suelos.

2.2.1. Perdigones de plomo en el suelo

Las muestras se tomaron con un muestreador de núcleo de suelo de 16 cm de diámetro y 15 cm de profundidad. Las muestras de suelo se secaron al aire a temperatura ambiente y luego se analizaron por radioscopia para detectar la presencia y ubicación de imágenes compatibles con perdigones de plomo, que fueron posteriormente confirmados por recuperación manual. La radioscopia se realizó en un Siemens Vertix U (500 mA–500 kV) con una dosis de exposición de 90 kV, 64 mA/s × 320 ms y una placa de enfoque a distancia de 1 m. Las imágenes se procesaron con un equipo Fuji Film FCZ con una cápsula digital, utilizando el software K-Pacs de Image Information Systems Ltd. La Fig. B1 (Apéndice B, Material Suplementario), muestra algunos ejemplos de imágenes radioscópicas de perdigones de plomo dentro

de núcleos de suelo.

2.2.2. Determinación de plomo en suelo

De los mismos puntos de muestreo de núcleos de suelo en las transectas, se tomó una segunda muestra de 2,2 cm de diámetro × 5 cm de profundidad, de acuerdo con el Procedimiento Estándar de la EPA SOP 2012 (18/02/2000) para la determinación de plomo (es decir, 20 muestras de suelo por sitio). Cada muestra se dividió en dos alícuotas, una de las cuales se envió para su análisis y la otra se conservó como respaldo. Las muestras de humedales naturales se secaron en horno a 40°C durante 48 h hasta peso constante; todas las composiciones de suelo informadas se expresan en peso seco. Las muestras secas se pasaron a través de un tamiz de acero inoxidable de 2 mm y luego se procesaron mediante un sistema de digestión por microondas MARS-5, CEM Corporation, EE.UU., utilizando ácido nítrico Pro Analysis Merck®, de acuerdo con el método US EPA SW 846-3051 (potencia 400 W; presión (máx.) 800 psi; temperatura (máx.) 200°C; tiempo 30 min). Los análisis de plomo se realizaron mediante espectrofotometría de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) (Shimadzu 9000, Shimadzu Corporation, Kyoto, Japón), siguiendo los estándares 200.7 de la EPA (Agencia de Protección Ambiental de EE.UU.). Los materiales de referencia estándar se utilizaron en 2011 y 2012 para validar los resultados del suelo (RTC-Trace Elements on Fresh Water Sediment, CNS 392-050, valor certificado de plomo: 121 mg/kg, DL: 0,5 mg/kg). Las muestras de los arrozales se procesaron en un horno de grafito en condiciones STPGFAA de acuerdo con los estándares EPA600/R-94/111,200.9, con un espectrómetro de absorción atómica Perkin Elmer AAnalyst 800 (límite de detección (DL): 0,4 mg/kg).

2.2.3. Determinación de plomo en agua

Las muestras de agua se recolectaron únicamente de humedales naturales, siguiendo el método estándar 3010B (Clesceri et al., 1999). En cada punto de muestreo donde se encontró agua superficial, se recolectaron 200 cm³ de agua en viales de plástico previamente lavados con agua destilada y HCl 0.5 M. Las muestras individuales se mantuvieron a pH 2 con HCl de alta pureza (SUPRAPUR; MerckLabs). En un estudio preliminar, diez muestras de agua sin filtrar seleccionadas al azar fueron digeridas por microondas de acuerdo con la norma US EPA SW-3052. Luego, se cuantificó el plomo en alícuotas de las muestras digeridas y no digeridas, se filtró a través de membranas de 2,0 µm y se contrastaron los resultados. No se encontraron diferencias significativas; por lo tanto, no se llevaron a cabo posteriores digestiones de muestras. Los análisis de plomo se realizaron en muestras filtradas como se mencionó anteriormente, con los mismos métodos utilizados para muestras de suelo de humedales naturales, tal como se describe en 2.2.2, con un DL: 2µg/L. Se utilizaron materiales de referencia estándar (RTC-Trace Metals de AA-2, valor constante QCI-049, valor certificado de plomo: 51,2 µg/L ± 1,49 µg/L/valor obtenido 49,9 ± 2,2 µg/L).

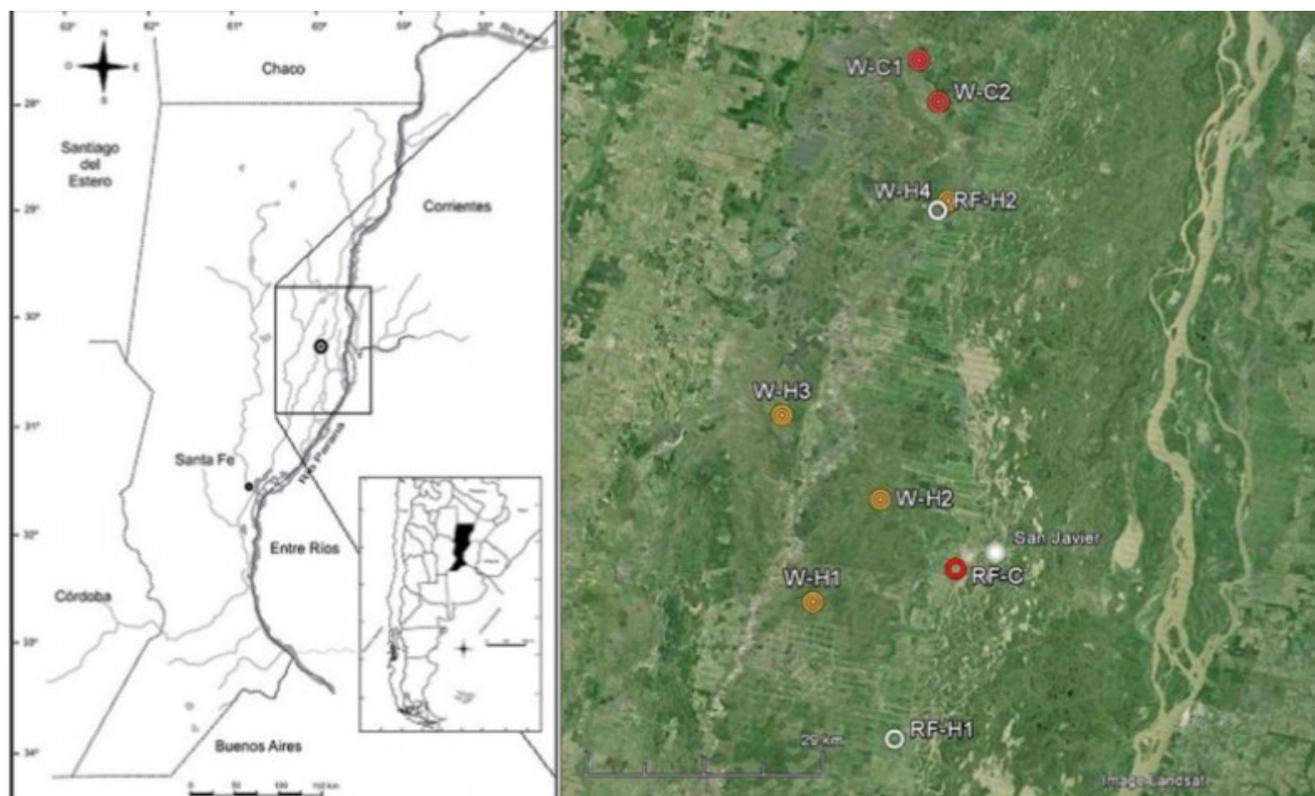


Fig. 1: área de estudio y sitios de muestreo. W-C1, W-C2: sitios control en humedales; W-H1, W-H2, W-H3, W-H4: sitios de caza en humedales; RF-H1, RF-H2: sitios de caza en campos de arroz; RF-C: sitio control en campos de arroz.

2.2.4. Determinación de plomo en la vegetación

En cada punto de muestreo de suelo en humedales naturales se recogió la biomasa de vegetación aérea presente en un área de 0.5 x 0.5 m. Las muestras se enjuagaron repetidamente con agua del sitio de recolección y finalmente con agua destilada. Luego, las plantas se identificaron a nivel de familia, género o especie. Cuando la biomasa seca recolectada no fue suficiente para realizar determinaciones de Pb, se combinaron plantas de la misma especie, género o familia de dos o más puntos de muestreo de cada sitio. Las muestras de plantas se secaron en horno a 60°C durante una semana. Luego, fueron digeridas y analizadas tal como se indica en 2.2.2, junto con un Material de Referencia Certificado. En todos los casos, las determinaciones se realizaron con calibración externa utilizando estándares certificados Chem-Lab, Zedelgem B-8210, Bélgica (planta acuática (*Lagarosiphon major*), Material de Referencia Certificado BCR-060, valor de plomo certificado 64,0 mg/kg. Institute for Reference Materials and Measurements, Joint Research Centre, European Commission (8 de febrero de 2011), Retieseweg 111, 2440 Geel, Bélgica) (DL: 0,25 mg/kg).

Las plantas de arroz ($n = 18$) solo se recolectaron en los arrozales sometidos a caza deportiva (RF-1 y RF-2). Las muestras se secaron en horno a 60°C durante una semana. Luego, fueron digeridas con microondas Milestone START D. Las determinaciones de Pb se realizaron mediante atomización electrotérmica bajo condiciones STPF. Se empleó una curva de calibración externa con estándares acuosos certificados. Se utilizó un espectrómetro de absorción atómica

Perkin Elmer AAnalyst 800 (DL: 0,2 mg/kg).

2.3. Análisis estadístico

Los análisis estadísticos se realizaron con el software Infostat (disponible en <http://www.infostat.com.ar>). Se utilizó la prueba de Kruskal-Wallis para analizar las diferencias en la densidad de perdigones, en el Pb en suelo, el Pb en agua y el Pb en vegetación entre los sitios de muestreo. Para cada fecha de muestreo, cuando se detectaron diferencias significativas, se llevó a cabo un análisis de comparación de pares post hoc.

3. Resultados

3.1. Análisis a escala del sitio

3.1.1. Densidad de perdigones en suelo

Se analizó un total de 441 núcleos de suelo, distribuidos en 126 sitios control y 315 sitios de caza. Las muestras de los sitios control fueron 123 en W y 3 en RF, mientras que las de los sitios de caza fueron 252 en W y 63 en RF. Se encontraron perdigones en 98 muestras, 4 de los sitios control W y 94 de los sitios de caza (73 en W y 21 en RF). El número promedio de perdigones por núcleo de suelo fue de 1,63 (rango 1-5). Los perdigones recuperados mostraron diferentes condiciones según el sitio de recolección. La mayoría presentaba una superficie limpia, mientras que otros parecían erosionados y cubiertos con una capa de color blanco. Encontramos perdigones en el suelo de todos los humedales naturales muestreados; sin embargo, hubo

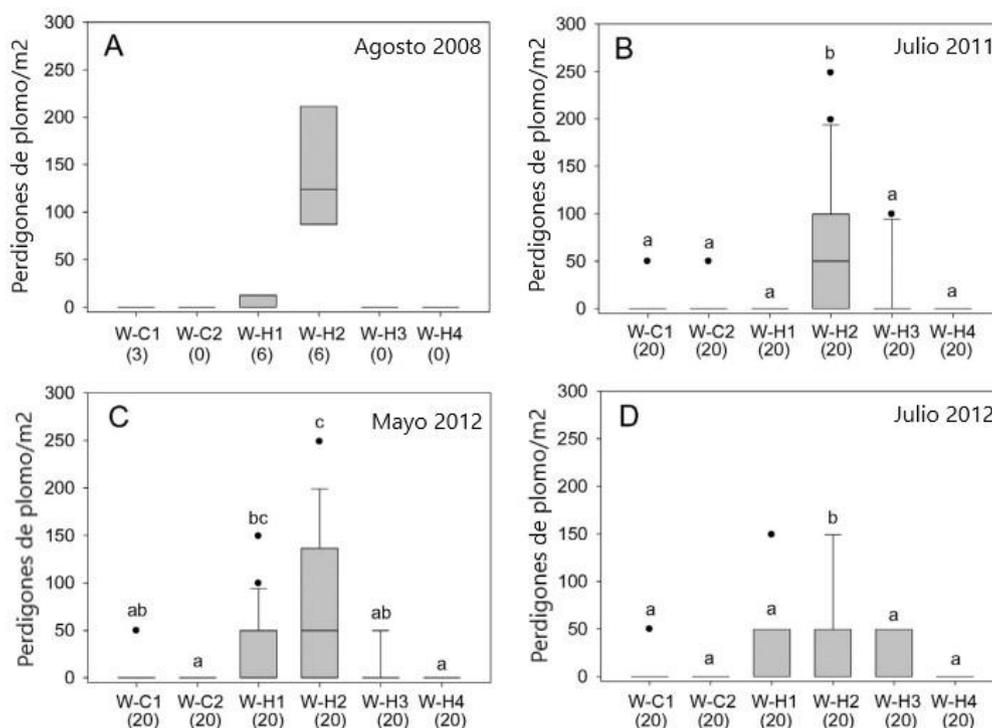


Fig. 2: Densidad de perdigones (número de perdigones/m²) en humedales naturales, tanto de sitios control (W-C) como de sitios de caza (W-H), en diferentes fechas de muestreo. Para cada caso, letras diferentes indican diferencias significativas ($p < 0.05$). Los diagramas de caja abarcan los percentiles 25 y 75, la mediana está marcada. Los bigotes marcan los percentiles 10 y 90. Los números entre paréntesis muestran el tamaño de la muestra para cada sitio.

diferencias significativas entre los sitios y las fechas de muestreo (Fig. 2). El sitio W-H2 registró las densidades más altas en todas las fechas.

También se encontraron perdigones en los núcleos de suelo del sitio de caza RF en todas las fechas de muestreo, siendo más altos para RF-H1 que para RF-H2 (Fig. C1, Apéndice C, Material Suplementario).

3.1.2. Plomo en suelo

Se recolectó un total de 390 muestras de suelo, 123 de sitios control (todas en W) y 267 de sitios de caza (240 en W y 27 en RF). Se observaron diferencias significativas en el contenido de Pb entre sitios, en todas las fechas de muestreo (Fig. 3). El sitio control W-C1 mostró valores de Pb significativamente más bajos que todos los sitios de caza, excepto en mayo de 2012 cuando sus valores de Pb resultaron similares a los de los sitios de caza W-H3 y W-H4. Por otro lado, el sitio W-C2 presentó contenidos de Pb superiores a W-C1, y no difirió significativamente de los sitios de caza (Fig. 3). Por lo tanto, el sitio W-C2 se consideró un sitio control inadecuado. Entre los sitios de caza, W-H2 presentó el mayor contenido de plomo, que fue aproximadamente 450% más alto que en W-C1.

En los sitios de caza RF, los contenidos de Pb fueron similares a los valores encontrados en los humedales naturales con caza (Fig. C2, Apéndice C, Material Suplementario comparado con la Fig. 3). En febrero de 2010, el sitio RF-H1 presentó mayor contenido de plomo que el sitio RF-H2.

3.1.3. Plomo en aguas superficiales

Las muestras de agua se recolectaron principalmente en julio de 2011 debido a una sequía prolongada registrada en 2012. Así, se obtuvo un total de 109 muestras de agua de humedales naturales, distribuidas en 59 muestras en julio de 2011, 36 muestras en mayo de 2012 y 14 muestras en julio de 2012. En la Tabla D1 (Apéndice D, Material Suplementario), se presentan los parámetros físico-químicos del agua registrados en los sitios de muestreo entre 2009 y 2012. Los valores de pH en la mayoría de los casos oscilaron entre 5,5 y 7,6, con algunas excepciones en 2011 y 2012 cuando se encontraron valores más altos, hasta 10,4 en algunos sitios. El contenido de oxígeno fue muy bajo en la mayoría de los casos, excepto cuando se registraron valores de pH altos, en esas situaciones las concentraciones de O₂ fueron más altas (hasta 19,3 mg/L). Debido a la sequía antes mencionada que dificultó la recolección de muestras representativas de agua en 2012, solo se presentan las concentraciones de Pb en agua para julio de 2011 (Fig. 4). En la mayoría de los casos se encontró una alta dispersión de valores, con los sitios W-H2 y W-H4 mostrando las concentraciones más altas de Pb.

3.1.4. Plomo en la vegetación

Cincuenta y tres por ciento (173 de 360) de las muestras de vegetación recolectadas en humedales naturales (formados por una o más especies por muestra) tenían gramíneas (Poaceae). Las especies de gramíneas más representativas fueron *L. peruviana*, *Cynodon dactylon*, *Echinochloa* sp., mientras que las especies distintas de gramíneas más

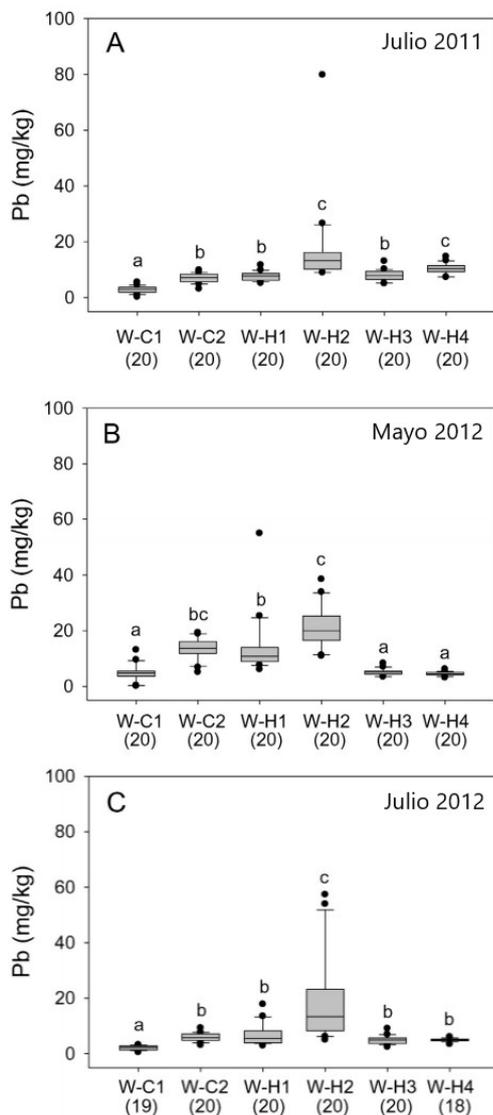


Fig. 3: Concentraciones de Pb en suelo de humedales naturales, tanto de sitios control (W-C) como de sitios de caza (W-H), en diferentes fechas de muestreo. Para cada caso, letras diferentes indican diferencias significativas ($p < 0.05$). Los diagramas de caja abarcan los percentiles 25 y 75, la mediana está marcada. Los bigotes marcan los percentiles 10 y 90. Los números entre paréntesis muestran el tamaño de la muestra para cada sitio.

comunes fueron *L. peploides*, *Polygonum spp.*, *S. californicus*, *Azolla sp.*, *Salvinia sp.*, *Nymphaea sp.*, entre otras. La Tabla E1 del Apéndice E (Material Suplementario) muestra varias especies de plantas, que comúnmente son consumidas por aves acuáticas y ganado, en las que se detectó Pb. Para el análisis de la relación entre el contenido de Pb del suelo y de la planta, solo se consideraron muestras de gramíneas. En los humedales naturales, se detectó Pb en todas las muestras de gramíneas (Fig. 5). En julio de 2011 y mayo de 2012, la concentración de Pb en gramíneas del sitio W-H2 fue mayor que en todos los demás sitios (Fig. 5A y B). En julio de 2012, las muestras de gramíneas de los sitios W-H2 y W-H3 tenían mayores contenidos de plomo que todos los demás sitios (Fig. 5C).

En los sitios de caza RF, el contenido de Pb en los tallos de

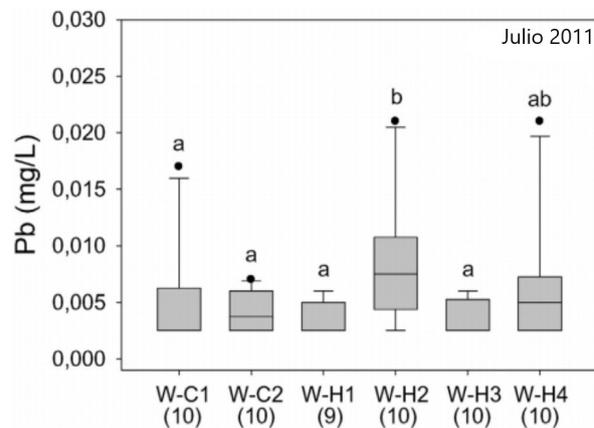


Fig. 4: Concentraciones de Pb en agua de humedales naturales, tanto de sitios control (W-C) como de sitios de caza (W-H), en julio de 2011. Para cada caso, letras diferentes indican diferencias significativas ($p < 0.05$). Los diagramas de caja abarcan los percentiles 25 y 75, la mediana está marcada. Los bigotes marcan los percentiles 10 y 90. Los números entre paréntesis muestran el tamaño de la muestra para cada sitio.

las plantas de arroz (Fig. E1, Apéndice E, Material Suplementario) fue similar al de las gramíneas de los sitios de caza W (en comparación con la Fig. 5). El sitio RF-H1 presentó mayor contenido de Pb que el sitio RF-H2.

3.1.5. Relación entre densidad de perdigones y contenido de Pb en todos los compartimentos ambientales

La Figura 6 muestra la relación entre la concentración de plomo en muestras de suelo, agua y gramíneas (*Poaceae*) y la densidad de perdigones. A pesar de una aparente tendencia creciente, no se observó una correlación general entre la densidad de perdigones y el Pb del suelo (Figura 6A). Por ejemplo, en el sitio control W-C1 no se encontraron perdigones, sin embargo, la concentración promedio de Pb fue la misma que en el sitio W-H1, que tenía una densidad de perdigones importante. Por otro lado, en los sitios RF, la densidad de perdigones en RF-H1 fue notablemente más alta que en RF-H2, mientras que el contenido de Pb fue sólo ligeramente mayor. En el sitio W-H2 tanto la densidad de perdigones como la concentración de Pb fueron las más altas de todos los sitios estudiados, siendo el único caso donde se observó una aparente correlación; además, este sitio también presentó las concentraciones más altas de Pb en agua (Fig. 6B) y plantas (Fig. 6C). El sitio RF-H1 tuvo una densidad de perdigones considerablemente más alta que RF-H2, mientras que el contenido de Pb no siguió la proporción observada en los perdigones. Finalmente, en ambos sitios control de humedales, W-C1 y W-C2, se encontró Pb en el suelo en diferentes concentraciones, aunque la densidad de perdigones fue similar en todos los casos.

Asimismo, no se encontró correlación entre el Pb en agua superficial y la densidad de perdigones (Fig. 6B), ni entre el Pb en gramíneas y el Pb en suelo (Fig. 6C). Por ejemplo, la concentración de Pb en suelo del sitio W-H2 fue considerablemente más alta que en los sitios W-H1 y W-H3; sin

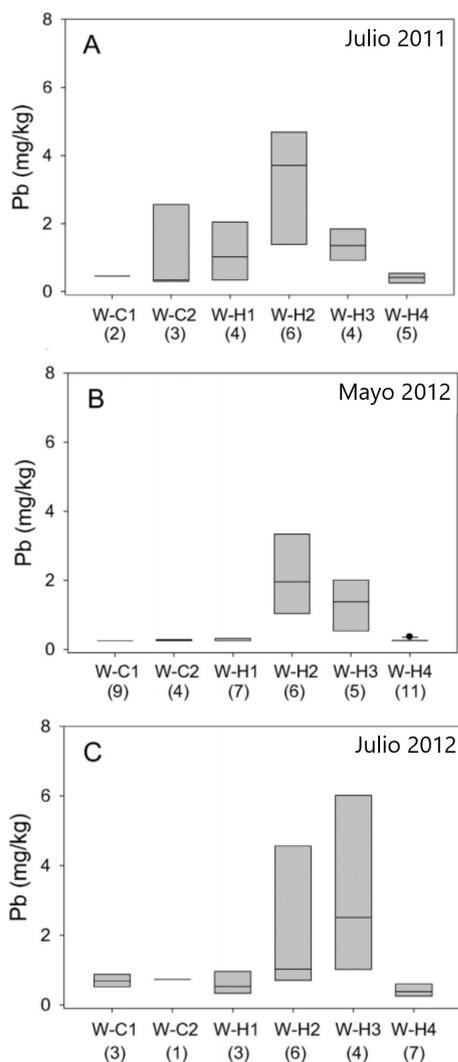


Fig. 5: Concentraciones de Pb en muestras de plantas de humedales naturales, tanto de sitios control (W-C) como de sitios de caza (W-H), en diferentes fechas de muestreo. Los diagramas de caja abarcan los percentiles 25 y 75, la mediana está marcada. Los bigotes marcan los percentiles 10 y 90. Los números entre paréntesis muestran el tamaño de la muestra para cada sitio.

embargo, el contenido medio de Pb en gramíneas no siguió el mismo orden, siendo 2.61, 0.79 y 2.21 mg/kg, respectivamente.

3.2. Análisis a escala de humedales

3.2.1. Densidad de perdigones y contenido de plomo en compartimentos ambientales

La Fig. 7 compara los resultados a escala de humedales. En todos los sitios de caza, tanto humedales naturales como campos de arroz, la densidad de perdigones fue significativamente mayor que en los sitios control (Fig. 7A). En los humedales naturales, el contenido de Pb en suelo y en gramíneas fue mayor en los sitios de caza que en los de control (Fig. 7B y D), mientras que los valores de Pb en los sitios de caza RF fueron similares a los de los sitios de caza W (Fig. 7B y D). Finalmente, en W, el contenido de Pb en el agua fue similar

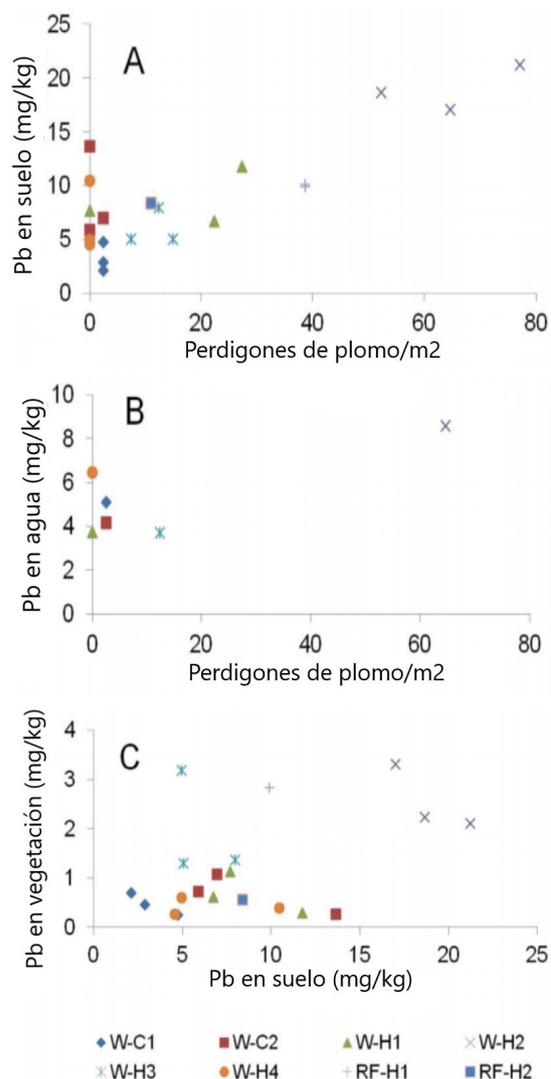


Fig. 6: Gráficos de concentración de Pb en el suelo como función de la densidad de perdigones (A), concentración de Pb en agua frente a densidad de perdigones (B) y Pb en vegetación frente a Pb en suelo (C), para todas las fechas de muestreo juntas. W y RF indican humedales naturales y campos de arroz, respectivamente; C indica sitios control y H indica sitios de caza.

en los sitios de caza y control (Fig. 7C).

4. Discusión

Este estudio demuestra por primera vez importantes niveles de Pb en suelo, agua y vegetación de áreas de caza, tanto humedales naturales como arrozales, de la provincia centro-oriental de Santa Fe, Argentina. La alta densidad de perdigones observada en el suelo en los sitios de caza sugiere que el Pb de origen cinético genera o contribuye con esos niveles de contaminación. Además, encontramos una amplia biodisponibilidad de Pb en el medio ambiente, lo que implica un riesgo de exposición a largo plazo para la vida silvestre y otras especies. El relativo aislamiento de la mayoría de los sitios de estudio respalda esta hipótesis, ya que la distancia a fuentes alternativas de plomo (áreas urbanas, carreteras, etc.) parece descartar estas opciones.

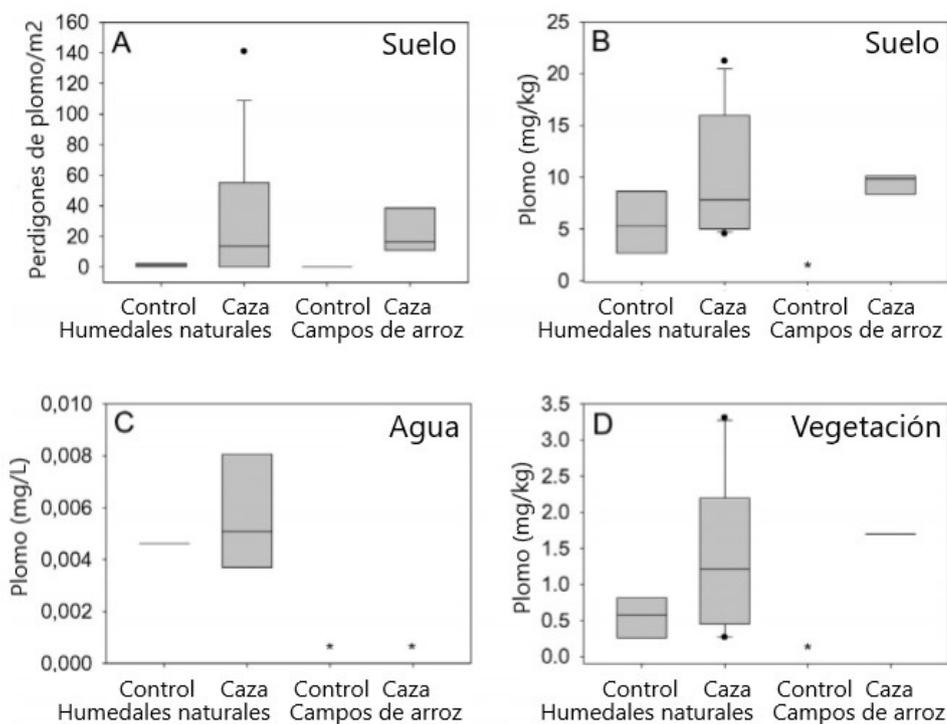


Fig. 7: Densidad de perdigones (A), concentración de Pb en suelo (B), concentración de Pb en agua (C) y contenido de Pb en vegetación (D), en humedales naturales y arrozales, tanto en sitios de caza como control. Los diagramas de caja abarcan los percentiles 25 y 75, la mediana está marcada. Los bigotes marcan los percentiles 10 y 90. El símbolo * indica un sitio no muestreado.

4.1. Densidad de perdigones y contenido de Pb en suelo y agua

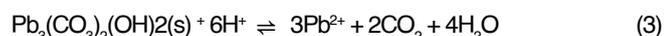
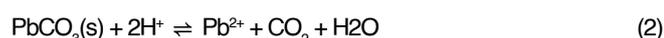
Las densidades de perdigones variaron de 7,5 a 141 y de 5,5 a 38,7 perdigones/m² en los sitios de caza W y RF, respectivamente. Como la densidad de perdigones suele ser muy heterogénea, concentrada cerca de los puntos de disparo, la extrapolación a áreas más amplias podría ser inexacta. Sin embargo, escalamos los resultados de nuestro estudio de metros cuadrados a hectáreas para permitir comparaciones con otros estudios. Por lo tanto, el alto nivel del sitio W-H2 de $1,41 \times 10^6$ perdigones/ha es similar a las densidades más altas encontradas en humedales franceses, de aproximadamente 2×10^6 perdigones/ha (Taris y Bressac-Vaquer, 1987; Pain, 1990), y más altos que los valores reportados en Estados Unidos y varios países europeos, en el rango de 2×10^4 a $5,4 \times 10^5$ perdigones/ha (Guitart et al., 1994). Estos últimos valores son comparables a los resultados obtenidos en arrozales en nuestro estudio ($5,5 \times 10^4$ a $3,9 \times 10^5$ perdigones/ha). Al mismo tiempo, estudios previos en nuestra área de estudio informaron altos niveles de ingestión de perdigones y acumulación tisular de Pb en patos silvestres (Ferreyra et al., 2009, 2014, 2015). En ambientes similares, densidades de perdigones comparables a las encontradas en nuestro estudio se han asociado con una alta ingestión de perdigones y mortalidad de patos y cisnes (Kendall y Driver, 1982; Guitart et al., 1994), flamencos (Mateo et al., 1997), así como aves rapaces y carroñeras (Jacobson et al., 1977; Lambertucci et al., 2011), entre otras.

Debe destacarse la presencia de perdigones en los sitios control WC-1 y WC-2, y de Pb en el suelo, el agua y la vegetación en todos los sitios. Si bien no se puede descartar la caza furtiva como fuente, la vida media de los perdigones es mucho mayor que la antigüedad de las restricciones de caza en estas áreas (alrededor de 20 años). Por lo tanto, los niveles de perdigones encontrados bien podrían ser de actividades de caza anteriores. Las aves acuáticas, como los patos, también pueden transportar perdigones. Se demostró que los perdigones ingeridos pueden permanecer en el tracto digestivo del pato hasta por 30 días, y que el 10% son expulsados, con diferentes niveles de erosión, dentro de los 10 días posteriores a la ingestión (Stendell et al., 1979; Brewer et al., 2003; Rodríguez et al., 2010). La ingestión de perdigones de plomo por parte de los patos en nuestra área de estudio varió entre el 7,6% y el 50%, según la especie, el sitio y el año (Ferreyra et al., 2009, 2014). Por lo tanto, es concebible que los patos puedan actuar como diseminadores de perdigones al transportarlos desde áreas con alto nivel de perdigones a sitios donde no se realiza caza (Calabuig et al., 2010; Don Pablo Res.T., 2012).

A diferencia de los informes publicados de otras áreas, no encontramos una correlación clara entre la concentración de Pb en el suelo y la densidad de perdigones (Cao et al., 2003; Vantelon et al., 2005; Perroy et al., 2014). Sin embargo, la mayoría de los estudios publicados se realizaron en campos contaminados por actividades mineras o en campos de tiro, que tienen condiciones ambientales y de suelo muy diferentes a las de nuestra área de estudio, y que tienden a tener un

contenido muy alto de plomo metálico. No obstante, la falta de correlación en nuestro estudio podría deberse a la oxidación del Pb metálico a través de procesos de abrasión y meteorización, resultando en disolución y, eventualmente, precipitación de Pb(II) en formas minerales.

En la mayoría de suelos bajo regímenes de humedad normales, el Pb metálico se oxida y evoluciona a través de varias especies químicas, de estabilidad creciente, alcanzando finalmente formas minerales estables (Lin et al., 1995; Cao et al., 2003; Vantelon et al., 2005; Vodyanitskii, 2006; Ferreyroa et al., 2014). Sin embargo, en los suelos de las zonas de humedales, que se inundan con frecuencia, existe una mayor posibilidad de movilización de contaminantes solubles, aumentando la biodisponibilidad. En el presente estudio, el contenido de Pb en el suelo de la mayoría de los sitios de caza fue sólo ligeramente más alto que en los sitios control, con la excepción del sitio W-H2, donde se encontraron los valores más altos de densidad de perdigones (Fig.2) y concentración de Pb en suelo. A pesar de la actividad cinética evidentemente mayor en este sitio específico, existen claras diferencias en el suelo con otros sitios: este suelo es un Typic Natraqualf, con un pH alto (10,1) y presencia de calcita (Cuadro A1). Todos los demás sitios, incluidos los RF, tenían pH considerablemente más bajos, entre 5,6 y 6,8. Los valores bajos de pH disminuyen o directamente inhiben la precipitación de minerales de Pb(II) comunes del suelo, a saber, masicotita y litargirio (PbO), cerusita (PbCO₃) e hidrocerusita (Pb₃(CO₃)₂(OH)₂) (Hashimoto et al., 2011):



Las reacciones (1-3) sugieren que en medio ácido el Pb(II) puede disolverse, siempre que, para las reacciones (2-3), la concentración de CO₂ se mantenga baja. En suelos inundados como los aquí estudiados la disolución del CO₂ se ve claramente obstaculizada, favoreciendo la disolución del Pb(II). Por tanto, se puede esperar que en suelos de humedales ligeramente ácidos el PbO pueda oxidarse y solubilizarse; esto está respaldado por cálculos de especiación química (Apéndice F, Material Suplementario). Esto también es consistente con la condición macroscópica de muchos perdigones recuperados, los cuales aparecieron erosionados y descubiertos, mientras que en la literatura (estudios en suelos en régimen hidrológico normal), los perdigones se encuentran cubiertos de una costra formada por algunos de los minerales mencionados anteriormente (Cao et al., 2003; Vantelon et al., 2005; Hashimoto, 2013). En el caso de los campos de arroz, el arado constante modifica aún más la estructura del suelo y la ubicación de los perdigones remanentes.

Estimaciones más completas de la densidad de perdigones,

la concentración de Pb y la correlación entre densidad de perdigones y contenido de Pb en los diferentes compartimentos ambientales, requerirían un período de estudio comparable con la vida media de los perdigones en el medio ambiente, especialmente en lugares estables donde el arado de la tierra y otras labores no se realizaran. Además, también se debe considerar los procesos del suelo que conducen a la fijación del Pb(II) en el mismo (Jensen et al., 2006; Vodyanitskii, 2006), así como los que causan la movilización de metales (Shahid et al., 2012; Klitzke y Lang, 2009). También sería importante analizar la especiación química del metal en el suelo (Ferreyroa et al., 2014). Como no se conoce esta información, la comparación simultánea de muestreo es válida bajo el supuesto de que las actividades de caza y las operaciones de arado (en áreas cultivadas) son constantes en el tiempo.

En vista de los hallazgos antes mencionados, nuestros resultados sugieren fuertemente que los perdigones sufren procesos de oxidación y solubilización. En un entorno como un humedal, con frecuentes inundaciones, se espera que el Pb(II) se movilice con relativa facilidad (Yin et al., 2010), lo que lleva a una relativa homogeneización de sus concentraciones en el agua. Esto explica su relativa uniformidad en los diferentes sitios de muestreo, incluidos aquellos donde no se encontraron perdigones (W-H4) o aquellos sin historial de caza. Esta homogeneización del Pb(II) también es coherente con la falta de correlación entre los contenidos de Pb en muestras de suelo y plantas, ya que el Pb(II) soluble presente en el agua sería incorporado de forma preferente.

4.2. Incorporación de Pb en la vegetación

Varios estudios han demostrado la incorporación de Pb en cultivos y pastos que crecen en sustratos contaminados (Beyer et al., 1997; Braun et al., 1997; Guitart y Thomas, 2005; Čelechovská et al., 2008; Salazar et al., 2012; Rodríguez et al., 2014), así como en diferentes elementos de la cadena alimentaria (Vighi, 1981; Eisler, 1988; Henny et al., 1991; Laskowski y Hopkin, 1996; Darling y Thomas, 2005). Esto está de acuerdo con los presentes hallazgos de contenido de Pb en pastos de humedales naturales, así como en plantas de arroz. Además, en algunos sitios (RF-H1, W-H2 y W-H3) la concentración de este metal fue más alta (2.83, 2.61 y 2.21 mg/kg, respectivamente) que los valores de referencia informados para pastos y tréboles en otras áreas del mundo (2.1 y 2.5 mg/kg, respectivamente) (Kabata Pendias y Pendias, 1992).

Tanto en las plantas de arroz como en las gramíneas de los humedales no se encontró una relación aparente entre el contenido de Pb de la planta y el suelo. En particular, debe notarse que aunque el sitio W-H2 tuvo la concentración más alta de Pb en el suelo y niveles considerablemente más altos que los sitios W-H1 y W-H3, el contenido de plomo en gramíneas no se relacionó con las concentraciones del suelo; en la

mayoría de los casos, el Pb en plantas sólo presentó pequeñas diferencias entre sitios. Existe una excepción, el sitio W-H3 en el último muestreo (julio de 2012), cuando se encontró un alto nivel de Pb en gramíneas en comparación con otros sitios (excepto W-H2). Estos resultados muestran que la concentración de Pb en el suelo no es determinante para la absorción de Pb por parte de la planta y, por lo tanto, es consistente con la movilización de Pb(II) en el medio acuático y la homogeneización a través de áreas inundadas. El aumento observado en el sitio W-H3 en julio de 2012 podría atribuirse a cambios ocasionales en las inundaciones y el movimiento del agua (una sequía prolongada en octubre de 2011 fue seguida por una importante inundación unos meses más tarde) que podrían haber trasladado agua con altas concentraciones de Pb a este sitio. También podría estar relacionado con diferencias aleatorias en las muestras de vegetación recolectadas.

4.3. Preocupación ambiental

Los niveles de Pb encontrados en este estudio están por debajo de los límites establecidos para suelos agrícolas en Argentina (Ley Nacional de Residuos Peligrosos N° 24.051) y son similares a los valores de base reportados para la región pampeana (Lavado et al., 2004). Sin embargo, dichos valores de referencia corresponden a tierras agrícolas no pantanosas o no inundadas. Los humedales son más comparables a las vías fluviales, en cuyo caso se aplican niveles de referencia para la protección de la vida acuática en aguas superficiales (1 µg/l y 10 µg/l para agua dulce y salada, respectivamente). Los valores de Pb en el agua encontrados en nuestro estudio están muy por encima del límite para el agua dulce. Según estándares internacionales, de acuerdo con los Criterios para Contaminantes Tóxicos Prioritarios (EPA, 1992), los valores aquí encontrados para humedales están por encima del nivel basal aceptable en la mayoría de los casos. En las especificaciones de la EPA (Estándares de Calidad del Agua) se observa que "Los suelos naturales pueden contener hasta 10 ppm de plomo total y los niveles normales de plomo en plantas oscilan entre 0,5 y 3 ppm". Considerando la concentración más alta de un material en el agua ambiental a la que una comunidad acuática puede estar expuesta indefinidamente sin que resulte en un efecto adverso inaceptable, la concentración de plomo podría oscilar entre 1.3 y 7.7 µg/l dependiendo de la dureza del agua.

Varias especies de plantas en las que se detectó plomo (Apéndice E, Material Suplementario) son consumidas por patos y otros animales silvestres, así como por animales domésticos como bovinos y caballos. Además, la presencia de plomo en humedales naturales bajo agricultura plantea la necesidad de intensificar la investigación, especialmente en lo que respecta a la movilidad del Pb en los diferentes compartimentos ambientales físicos y biológicos (Braun et al., 1997; Rooney et al., 1999; Guitart y Thomas, 2005).

Asimismo, es recomendable incrementar la investigación sobre la incorporación de plomo en el arroz y las posibles consecuencias para los consumidores (Ok et al., 2011). Por último, también es interesante abordar el impacto del Pb en cada componente de la red alimentaria de ambientes contaminados, así como en los consumidores de carne de caza potencialmente contaminada con Pb(II) o conteniendo perdigones metálicos.

A diferencia de otros problemas de contaminación ambiental, la contaminación debida a las actividades de caza es reversible. La sustitución de municiones de plomo por materiales no tóxicos puede conducir a reducciones significativas en el daño a la vida silvestre en poco tiempo (Moore et al., 1998; Anderson et al., 2000; Samuel y Bowers, 2000; Mateo et al., 2014). Este estudio aporta información esencial para la aplicación en Argentina de medidas cautelares basadas en argumentos científicos, destacando la importancia y urgencia de sustituir las municiones de plomo para la caza en humedales y otros ambientes acuáticos.

5. Conclusiones

Las siguientes conclusiones se derivan del presente trabajo:

1. Se encontró alta densidad de perdigones y altos niveles de Pb en suelo, agua y vegetación en áreas de caza, tanto humedales naturales como arrozales, de la provincia centro-oriental de Santa Fe, Argentina.
2. Se encontró Pb tanto en plantas de arroz como en plantas de humedales, pero no se observó una relación aparente entre el contenido del metal de la planta y el del suelo.
3. Los resultados sugieren que los perdigones sufren procesos de oxidación y solubilización, con la consecuente movilización y homogeneización del plomo a través del humedal.
4. Este estudio aporta información esencial para la aplicación de medidas cautelares basadas en argumentos científicos, resaltando la importancia y urgencia de sustituir las municiones de plomo para la caza en humedales y otros ambientes acuáticos.

Declaraciones

Agradecimientos

Este estudio fue financiado por Morris Animal Foundation (subvención D10ZO-021), Wildlife Conservation Society ("The William G. Conway Fellowship Award for Global Conservation", 2012; receptora Marcela Uhart) y la Secretaría de Medio Ambiente y Desarrollo Sostenible del Gobierno de la provincia de Santa Fe. Los autores agradecen a Gabriel Peruzzini, Raúl Carlen, Daniel Cáceres, Ricardo Soderó, Luis Leones, Ricardo Moore y Francisco Caminos por permitir el acceso y facilitar el alojamiento en sus instalaciones para las actividades de muestreo. Un agradecimiento especial a Patricio Favre, Jorge Postma, Fernando

Junoy, Ana Correa, Ayelén Muchiutti, Daniela Lamattina, Adolfo Balda, Katherine Schuhmacher, Bárbara Vogler, Florencia Bruno, Soledad Moleón, Kyrsten Marchese, Néstor Leones y Rodrigo Freire por su apoyo en el campo y en el trabajo de laboratorio, lo cual hizo posible esta investigación. F. V. M. e I. M. B. son miembros de la Carrera del Investigador Científico del CONICET. Agradecemos a dos revisores anónimos por sus valiosos comentarios.

Apéndices A – F. Material Suplementario

Se pueden encontrar datos complementarios a este artículo en línea en <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.12.075>

Referencias

- Anderson, W.L., Havera, S.P., Zercher, B., 2000. Ingestion of lead and nontoxic shotgun pellets by ducks in the Mississippi flyway. *J. Wildl. Manag.* 64 (3), 848–857.
- Behan, M.J., Kinraide, T.B., Selser, W.I., 1979. Lead accumulation in aquatic plants from metallic sources including shot. *J. Wildl. Manag.* 43 (1), 240–244.
- Beyer, N.W., Blus, L.J., Henny, C.J., Audet, D., 1997. The role of sediment ingestion in exposing wood ducks to lead. *Ecotoxicology* 6, 181–186.
- Beyer, W.N., Cormor, E.E., Gerould, S., 1994. Estimates of soil ingestion by wildlife. *J. Wildl. Manag.* 58, 375–382.
- Blanco, D.E., López-Lanús, B., Dias, R.A., Azpiroz, A., Rilla, F., 2006. Uso de arroceras por chorlos y playeros migratorios en el sur de América del Sur. Implicancias de conservación y manejo. *Wetlands International*, Buenos Aires, Argentina.
- Braun, U., Pusterla, N., Ossent, P., 1997. Lead poisoning of calves pastured in the target area of a military shooting range. *Schweiz. Arch. Tierheilkd.* 139, 403–407.
- Brewer, L., Fairbrother, A., Clark, J., Amick, D., 2003. Acute toxicity of lead, steel, and an iron-tungsten nickel shot to Mallard ducks (*Anas platyrhynchos*). *J. Wildl. Dis.* 39 (3), 638–648.
- Bucher, E.H., 1983. Las aves como plaga en la Argentina. In: Elias, D.J. (Ed.), *Simposio: Zoología económica y vertebrados como plagas de la agricultura*. IX Congreso Latinoamericano de Zoología, Octubre 9–15 — 1983, Arequipa, Perú, pp. 74–90.
- Burco, J., Myers, A.M., Schuler, K., Gillin, C., 2012. Acute lead toxicosis via ingestion of spent ammunition in a free-ranging cougar (*Puma concolor*). *J. Wildl. Dis.* 48 (1), 216–219.
- Calabuig, C.P., Green, A.J., Menegheti, J.O., Abad, R.M., Patiño, J., 2010. Fenología del Coscoroba (Coscoroba coscoroba) en el sur de Brasil y sus movimientos hacia Argentina. *Ornitol. Neotrop.* 21, 555–566.
- Cao, X., Ma, L.Q., Chen, M., Hardison Jr., D.W., Harris, W.G., 2003. Weathering of lead bullets and their environmental effects at outdoor shooting ranges. *J. Environ. Qual.* 32, 526–534.
- Čelechovská, O., Malota, L., Zima, S., 2008. Entry of heavy metals into food chains: a 20- year comparison study in northern Moravia (Czech Republic). *Acta Vet. Brno* 77, 645–652.
- Clesceri, L.S., Greenberg, A.E., Eaton, A.D. (Eds.), 1999. *Standard Methods for Examination of Water & Wastewater*, 20th ed. American Public Health Association, Baltimore, Maryland.
- Darling, C.T.R., Thomas, V.G., 2005. Lead bioaccumulation in earthworms, *Lumbricus terrestris*, from exposure to lead compounds of differing solubility. *Sci. Total Environ.* 346, 70–80.
- De Francisco, N., Ruiz Troya, J.D., Agüera, E.I., 2003. Lead and lead toxicity in domestic and free living birds. *Avian Pathol.* 32 (1), 3–13.
- Dickerson, K., Farag, A., Gray, A., Harper, D., Brumbaugh, W., 2007. Lead shot availability to birds using the North Platte River near a trap and skeet range. *Contaminants Report Number: R6/722C/06*. U.S. Fish & Wildlife Service, Environmental Contaminants Program, p. 52.
- Don Pablo Research Team, 2012. *Movements and resource utilization of four species of ducks captured in the mid-Parana River Basin, Corrientes Province, Argentina*. Final Report, Tudor Farms, Cambridge, Maryland USA.
- Eisler, R., 1988. Lead hazards to fish, wildlife, and invertebrates: a synoptic review. *Biological Report* 85(1.14). U.S. Fish and Wildlife Service, p. 94.
- EPA, 1992. *Guide to site and soil description for hazardous waste site characterization*. Volume 1: Metals. EPA's Section 304(a) criteria for Priority Toxic Pollutants.
- Farag, A.M., Woodward, D.F., Goldstein, J.N., Brumbaugh, W., Meyer, J.S., 1998. Concentrations of metals associated with mining waste in sediments, biofilm, benthic macroinvertebrates, and fish from the Coeur d'Alene River Basin, Idaho. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 34 (2),

- Ferreyra, H., Beldomenico, P., Marchese, K., Romano, M., Caselli, A., Correa, A., Uhart, M., 2015. Lead exposure affects health indices in free-ranging ducks in Argentina. *Ecotoxicology* 24, 735–745.
- Ferreyra, H., Romano, M., Beldomenico, P., Caselli, A., Correa, A., Uhart, M., 2014. Lead gunshot pellet ingestion and tissue lead levels in wild ducks from Argentine hunting hotspots. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 103, 74–81.
- Ferreyra, H., Romano, M., Uhart, M., 2009. Recent and chronic exposure of wild ducks to lead in human modified wetlands in Santa Fe province, Argentina. *J. Wildl. Dis.* 45 (3), 823–827.
- Ferreyroa, G.V., Montenegro, A.C., Tudino, M.B., Lavado, R.S., Molina, F.V., 2014. Time evolution of Pb(II) speciation in Pampa soil fractions. *Chem. Speciat. Bioavailab.* 26 (4), 210–218.
- Fisher, I.J., Pain, D.J., Thomas, V.G., 2006. A review of lead poisoning from ammunition sources in terrestrial birds. *Biol. Conserv.* 131, 421–432.
- Friend, M., 1999. Lead. In: Friend, M., Franson, J.C. (Eds.), *Field manual of wildlife diseases. General field procedures and diseases of birds.* USDIUSGS Biological Resources Division Information and Technology Report 1999–001, Madison, pp. 317–334.
- Gobierno de Santa Fe, 2011. Caza deportiva, Resolución N° 036, 5 MAYO 2011. <http://www.santafe.gov.ar/index.php/web/content/download/113452/557097/file/Temporada%20de%20caza%202011>
- Guitart, R., Thomas, V.G., 2005. ¿Es el plomo empleado en deportes (caza, tiro y pesca deportiva) un problema de salud pública infravalorado? *Rev. Esp. Salud Pública* 6 (79), 621–632.
- Guitart, R., To-Figueras, J., Mateo, R., Bertolero, A., Cerradillo, S., Martínez-Vilalta, A., 1994. Lead poisoning in waterfowl from the Ebro Delta, Spain: calculation of lead exposure thresholds for mallards. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 27 (3), 289–293.
- Hashimoto, Y., 2013. Field and laboratory assessments on dissolution and fractionation of Pb from spent and unspent shots in the rhizosphere soil. *Chemosphere* 93, 2894–2900. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.08.095>
- Hashimoto, Y., Takaoka, M., Shiota, K., 2011. Enhanced transformation of lead speciation in rhizosphere soils using phosphorus amendments and phytostabilization: an X-ray absorption fine structure spectroscopy investigation. *J. Environ. Qual.* 40, 696–703.
- Henny, C.J., Blus, L.J., Hoffman, D.J., Grove, R.A., Hatfield, J.S., 1991. Lead accumulation and osprey production near a mining site on the Coeur d'Alene River, Idaho. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 21, 415–424.
- Hilgert, N.I., Pensiero, J.F., Marino, G., Lewis, J.P., D'Angelo, C., 2003. Vegetation of the Saladillo area (province of Santa Fe) in the South of the Chaco, Argentina. *Interciencia* 28, 512–520.
- Industrias Deriplom, 2014. Searched on 25 May, 2014 <http://www.deriplom.com.ar>
- Jacobson, E., Carpenter, J.W., Novilla, M., 1977. Suspected lead toxicosis in a bald eagle. *J. Am. Vet. Med. Assoc.* 171, 952–954.
- Jensen, P.E., Ottosen, L.M., Pedersen, A.J., 2006. Speciation of Pb in industrially polluted soils. *Water Air Soil Pollut.* 170 (1–4), 359–382.
- Jorgensen, S.S., Willems, M., 1987. The fate of lead in soils: the transformation of lead pellets in shooting range soils. *Ambio* 16, 11–15.
- Kabata Pendias, A., Pendias, H., 1992. *Trace elements in soils and plants.* CRC Press, Florida.
- Kendall, R.J., Driver, C.J., 1982. Lead poisoning in swans in Washington State. *J. Wildl. Dis.* 18 (3), 385–387.
- Klitzke, S., Lang, F., 2009. Mobilization of soluble and dispersible lead, arsenic, and antimony in a polluted, organic-rich soil — effects of pH increase and counterion valency. *J. Environ. Qual.* 38 (3), 933–939.
- Lambertucci, S.A., Donázar, J.A., Delgado, H.A., Jiménez, B., Sáez, M., Sanchez-Zapata, J.A., Hiraldo, F., 2011. Widening the problem of lead poisoning to a South-American top scavenger: lead concentrations in feathers of wild Andean condors. *Biol. Conserv.* 144 (5), 1464–1471.
- Laskowski, R., Hopkin, S.P., 1996. Accumulation of Zn, Cu, Pb and Cd in the Garden Snail (*Helix aspersa*): implications for predators. *Environ. Pollut.* 91 (3), 289–297.
- Lavado, R.S., Zubillaga, M.S., Alvarez, R., Taboada, M.A., 2004. Baseline levels of potentially toxic elements in Pampas Soils. *Soil Sediment Contam. Int. J.* 13, 329–339. <http://dx.->

doi.org/10.1080/10588330490500383

Ley Nacional de Residuos Peligrosos N° 24.051, Decreto 831/93. Bs. As., 23/04/1993. <http://infoleg.mecon.gov.ar/infolegInternet/anexos/0-4999/450/texact.htm>

Lin, Z., Comet, B., Qvarfort, U., Herbert, R., 1995. The chemical and mineralogical behaviour of Pb in shooting range soils from Central Sweden. *Environ. Pollut.* 89 (3), 303–309.

Magrisso, S., Belkin, S., Erel, Y., 2009. Lead bioavailability in soil and soil components. *Water Air Soil Pollut.* 202 (1–4), 315–323.

Mateo, R., 2009. Lead poisoning in wild birds in Europe and the regulations adopted by different countries. In: Watson, R.T., Fuller, M., Pokras, M., Hunt, W.G. (Eds.), *Ingestion of Lead from Spent Ammunition: Implications for Wildlife and Humans*. The Peregrine Fund, Boise, Idaho, USA <http://dx.doi.org/10.4080/ilsa.2009.0107>

Mateo, R., Dolz, J.C., Aguilar Serrano, J.M., Belliure, J., Guitart, R., 1997. An epizootic of lead poisoning in Greater Flamingos (*Phoenicopterus ruber roseus*) in Spain. *J. Wildl. Dis.* 33 (1), 131–134.

Mateo, R., Green, A.J., Lefranch, H., Baos, R., Figuerola, J., 2007. Lead poisoning in wild birds from southern Spain: a comparative study of wetland areas and species affected, and trends over time. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 66, 119–126.

Mateo, R., Vallverdú-Coll, N., López-Antia, A., Taggart, M.A., Martínez-Haroa, M., Guitart, R., Ortiz-Santaliestra, M.E., 2014. Reducing Pb poisoning in birds and Pb exposure in game meat consumers: the dual benefit of effective Pb shot regulation. *Environ. Int.* 63, 163–168.

Moore, J.L., Hohman, W.L., Stark, T.M., Weisbrich, G.A., 1998. Shot prevalences and diets of diving ducks five years after ban on use of lead shotshells at Catahoula Lake, Louisiana. *J. Wildl. Manag.* 62 (2), 564–569.

Ok, Y.S., Usman, A.R.A., Lee, S.S., El-Azeem, S.A.M.A., Choi, B., Hashimoto, Y., Yang, J.E., 2011. Effects of rapeseed residue on lead and cadmium availability and uptake by rice plants in heavy metal contaminated paddy soil. *Chemosphere* 85 (4), 677–682.

Osakwe, S.A., 2013. Chemical partitioning of iron, cadmium, nickel and chromium in contaminated soils of South-Eastern Nigeria. *Chem. Speciat. Bioavailab.* 25 (1), 71–78.

Pain, D.J., 1990. Lead shot ingestion by waterbirds in the Camargue, France: an investigation of levels and interspecific

differences. *Environ. Pollut.* 66, 273–285.

Pain, D.J., 1991. Lead shot densities and settlement rates in Camargue marshes, France. *Biol. Conserv.* 57 (3), 273–286.

Pain, D.J., 1992. Lead poisoning of waterfowl: a review. In: Pain, D.J. (Ed.) *Lead Poisoning in Waterfowl*, Special Publication No 16. International Waterfowl and Wetlands Research Bureau, Slimbridge, Gloucester, UK.

Pain, D.J., Cromie, R.L., Newth, J., Brown, M.J., Crutcher, E., Hardman, P., Hurst, L., Mateo, R., Meharg, A.A., Moran, A.C., Raab, B.A., Taggart, M.A., Green, R.E., 2010. Potential hazard to human health from exposure to fragments of lead bullets and shot in the tissues of game animals. *PLoS One* 5, e10315.

Pareja-Carrera, J., Mateo, R., Rodríguez-Estival, J., 2014. Lead (Pb) in sheep exposed to mining pollution: implications for animal and human health. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 108, 210–216.

Perroy, R.L., Belby, C.S., Mertens, C.J., 2014. Mapping and modeling three dimensional lead contamination in the wetland sediments of a former trap-shooting range. *Sci. Total Environ.* 487, 72–81. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.03.102>

Pilatti, M.A., D'Angelo, C., Marano, R., Pensiero, J., Potente, H., López Calderón, A., 2002. *Ordenamiento territorial de la cuenca de Los Saladillos (Santa Fe) Estudio de prefactibilidad del uso actual y potencial de los recursos naturales*. Ediciones UNL, Santa Fe, Argentina.

Pokras, M.A., Kneeland, M.R., 2008. Lead poisoning: using transdisciplinary approaches to solve an ancient problem. *EcoHealth*. <http://dx.doi.org/10.1007/s10393-008-0177-x>

Ramonell, C.G., Marchetti, Z.Y., Barberis, I.M., Giraud, A.R., 2013. Sistema de Humedales del Bajo de los Saladillos. In: Benzaquen, L., Blanco, D., Bó, R., Kandus, P., Lingua, G., Minotti, P., Quintana, R., Sverlij, S., Vidal, L. (Eds.), *Inventario de los Humedales de Argentina. Sistemas de paisajes de humedales del Corredor Fluvial Paraná-Paraguay*. Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable de la Nación, Proyecto GEF 4206 PNUD ARG 10/003, Buenos Aires, pp. 177–185.

Rodríguez, J.J., Oliveira, P.A., Fidalgo, L.E., Ginja, M.M.D., Silvestre, A.M., Ordóñez, C., Serantes, A.E., Gonzalo-Orden, J.M., Orden, M.A., 2010. Lead toxicity in captive and wild Mallards (*Anas platyrhynchos*) in Spain. *J. Wildl. Dis.* 46 (3), 854–863.

- Rodríguez, J.H., Salazar, M.J., Steffan, L., Pignata, M.L., Franzaring, J., Klumpp, A., Fangmeier, A., 2014. Assessment of Pb and Zn contents in agricultural soils and soybean crops near to a former battery recycling plant in Córdoba, Argentina. *J. Geochem. Explor.* 145, 129–134.
- Romero, D., Peñalver, J., García Fernández, A.J., 2007. Perdigones de plomo y aves cinegéticas: un problema de salud pública. *Inf. Vet.* 2007, 11–15 (Abril).
- Rooney, C.P., McLaren, R.G., Cresswell, J.R., 1999. Distribution and phytoavailability of lead in a soil contaminated with lead shot. *Water Air Soil Pollut.* 116, 535–548.
- Salazar, M.J., Rodríguez, J.H., Nieto, G.L., Pignata, M.L., 2012. Effects of heavy metal concentrations (Cd, Zn and Pb) in agricultural soils near different emission sources on quality, accumulation and food safety in soybean [*Glycine max* (L.) Merrill]. *J. Hazard. Mater.* 233, 244–253.
- Samuel, M.D., Bowers, E.F., 2000. Lead exposure in American Black Ducks after implementation of non-toxic shot. *J. Wildl. Manag.* 64 (4), 947–953.
- Scheuhammer, A.M., Norris, S.L., 1995. A review of the environmental impacts of lead shotshell ammunition and lead fishing weights in Canada. Canadian Wildlife Service, Occasional Paper 88, p. 56.
- Shahid, M., Pinelli, E., Dumat, C., 2012. Review of Pb availability and toxicity to plants in relation with metal speciation; role of synthetic and natural organic ligands. *J. Hazard. Mater.* 219/220, 1–12 (June).
- Stendell, R.C., Smith, R.I., Burnham, K.P., Christensen, R.E., 1979. Exposure of waterfowl to lead: a nationwide survey of residues in wing bones of seven species, 1972–73. U.S. Fish and Wildlife Service Special Scientific Report — Wildlife No. 223, Washington, D.C.
- Tagliafico, D., 2014. Sector de Tiro. Searched on 25 May, 2014. <http://www.sectordetiro.com/cartuchos.html>
- Taris J.P., Bressac-Vaquer Y. (1987). Oiseaux migrateurs transcontinentaux: cas particulier de la Barge à queue noire, *Limosa l. limosa* (L.), en Camargue. Office National de la Chasse, Arles. Unpublished report.
- Torri, S.I., Lavado, R.S., 2008. Dynamics of Cd, Cu and Pb added to soil through different kinds of sewage sludge. *Waste Manag.* 28 (5), 821–832.
- U.S. Fish and Wildlife Service, 1990. Lead Poisoning in Waterfowl. U.S. Fish and Wildlife Service, Washington, D.C., pp. 1–15.
- Vantelon, D., Lanzirotti, A., Scheinost, A.C., Kretzschmar, R., 2005. Spatial distribution and speciation of lead around corroding bullets in a shooting range soil studied by micro-X-Ray fluorescence and absorption spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* 39, 4808–4815. <http://dx.doi.org/10.1021/es0482740>
- Vighi, M., 1981. Lead uptake and release in an experimental trophic chain. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 5, 177–193.
- Vodyanitskii, Y., 2006. Arsenic, lead, and zinc compounds in contaminated soils according to EXAFS spectroscopic data: a review. *Eurasian Soil Sci.* 39 (6), 611–621.
- Yin, X., Gao, B., Ma, L.Q., Saha, U.K., Sun, H., Wang, G., 2010. Colloid-facilitated Pb transport in two shooting-range soils in Florida. *J. Hazard. Mater.* 177, 620–625. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.077>
- Zaccagnini, M.E., 2002. Los patos en las arroceras del noreste de Argentina: ¿plagas o recursos para caza deportiva y turismo sostenible? In: Blanco, D.D., Beltrán, J.J., de la Balze, V.V. (Eds.), *Primer Taller sobre la Caza de Aves Acuáticas. Hacia una estrategia para el uso sustentable de los recursos de los humedales.* Wetlands International, La Plata, Buenos Aires, pp. 35–57