

Artículo original

## Evaluación del impacto de la acidificación en la calidad del agua de la quebrada Quilcayhuanca, Ancash, Perú

### Evaluation of the impact of acidification on the water quality of Quebrada Quilcayhuanca, Ancash, Perú

✉ Nestor Crisanto-Rojas<sup>1</sup>, ✉ José Iannacone<sup>1,2,3,\*</sup>

<sup>1</sup> Laboratorio de Ingeniería Ambiental, Facultad de Ingeniería ambiental, Universidad Científica del Sur, Lima, Perú

<sup>2</sup> Grupo de Investigación "One Health", Laboratorio de Zoología, Facultad de Ciencias Biológicas, Universidad Ricardo Palma, Lima, Perú

<sup>3</sup> Grupo de Investigación de Sostenibilidad Ambiental - GISA, Laboratorio de Ecología y Biodiversidad Animal (LEBA), Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas, Universidad Nacional Federico Villarreal, Lima, Perú

## Resumen

El retroceso glaciar expone rocas sulfuradas y promueve la meteorización *in situ*, por lo que pueden presentarse condiciones de pH ácido y altas concentraciones de metales en el agua, los sedimentos y el suelo. El objetivo de este estudio fue evaluar el impacto de la acidificación debida al retroceso glaciar en la calidad del agua de la quebrada Quilcayhuanca en Ancash, Perú, utilizando la planta *Lemna minor* y el cladóceros *Daphnia magna* en ensayos de ecotoxicidad. Se determinaron en siete puntos de muestreo los parámetros físico-químicos y la toxicidad del agua superficial (AS) y del elutriado del sedimento (ES) mediante bioensayos con *L. minor* y *D. magna*. En los análisis físico-químicos se obtuvo un pH  $\leq 4$ , una conductividad eléctrica (CE) de 380  $\mu\text{S}/\text{cm}$  y una turbidez de 113 UNT. Las concentraciones de cadmio (Cd), plomo (Pb), Níquel (Ni) y zinc (Zn) superaron el estándar de calidad ambiental (ECA) para agua de Perú, en tanto que las de As, Cd, cobre (Cu), Pb y Zn superaron la normativa canadiense de sedimentos, y la de Cd y As, el ECA para suelo de Perú. Se determinaron para el AS y ES, los valores de la concentración en los que no se observan efecto por exposición del contaminante (NOEC), los que fueron  $\leq 6,25\%$  y  $12,5\%$  para la clorosis, formación de hojas nuevas y número total de frondas de *L. minor* para los siete puntos de muestreo; y para el peso seco de *L. minor* solo en uno de los puntos. En el ensayo con *D. magna* se determinó una concentración efectiva media para la inmovilidad ( $CE_{50-48h}$ ) de  $43,55\%$  a  $51,14\%$ , y una concentración letal media ( $CL_{50-48h}$ ) de  $50\%$  a  $57,66\%$  en los ensayos con ES y AS. La ecotoxicidad en el AS y el ES debida al retroceso glaciar de la quebrada Quilcayhuanca se asoció con el pH y la presencia de metales pesados.

**Palabras clave:** Bioensayo ecotoxicológico; *Daphnia magna*; Elutriado de sedimento; *Lemna minor*.

## Abstract

Glacial retreat exposes sulfide rocks and drives *in situ* weathering; consequently, acidic pH conditions and high concentrations of metals can occur in water, sediment, and soil. The objective of this study was to evaluate the impact of acidification due to glacial retreat on the water quality of Quebrada Quilcayhuanca in Ancash, Perú, using the plant *Lemna minor* and the cladoceran *Daphnia magna* in ecotoxicity tests. The physical-chemical parameters and the surface water (SA) toxicity and sediment elutriate (SE) were determined at seven sampling points through bioassays with *L. minor* and *D. magna*. In the physical-chemical analyses, the pH was  $\leq 4$ , the electrical conductivity (EC) was  $380\ \mu\text{S}/\text{cm}$ , and the turbidity was 113 UNT. Cd, Pb, Ni, and Zn concentrations exceeded the Environmental Quality Standard (EQS) for water in Perú. In contrast, those of As, Cd, Cu, Pb, and Zn exceeded the Canadian sediment regulations, and those of Cd and As, the ECA for soil in Perú. The concentration values at which no effect from exposure to the pollutant (NOEC) was observed in SA and SE were  $\leq 6.25\%$  and  $12.5\%$  for chlorosis; we registered the formation of new leaves and the total number of *L. minor* fronds for the seven points, and its dry weight only in one of the points. In the test with *D. magna*, the mean effective concentration for immobility ( $EC_{50-48h}$ ) fluctuated between

**Citación:** Crisanto-Rojas N, Iannacone J. Evaluación del impacto de la acidificación en la calidad del agua de la quebrada Quilcayhuanca, Ancash, Perú. Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. 47(185):849-867, octubre-diciembre de 2023. doi: <https://doi.org/10.18257/raccefyn.1950>

**Editor:** Elizabeth Castañeda

**\*Correspondencia:**

José Iannacone;  
[joseiannacone@gmail.com](mailto:joseiannacone@gmail.com)

**Recibido:** 10 de julio de 2023

**Aceptado:** 23 de octubre de 2023

**Publicado en línea:** 8 de noviembre de 2023



Este artículo está bajo una licencia de Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-Compartir Igual 4.0 Internacional

43.55% and 51.14%, and the mean lethal concentration (LC<sub>50</sub>-48h) between 50% and 57.66% in the trials for SE and SA. The ecotoxicity of SA and SE due to Quebrada Quilcayhuanca's glacier retreat was associated with the pH and the presence of heavy metals.

**Keywords:** Ecotoxicological bioassays; *Daphnia magna*; Sediment elutriate; *Lemna minor*.

## Introducción

Los glaciares tropicales andinos constituyen importantes reservas de agua dulce de la Tierra y son considerados indicadores visibles del impacto del cambio climático (Vuille *et al.*, 2018). Los glaciares tropicales suramericanos representan más del 99 % de las reservas de agua dulce del planeta, y alrededor del 70 % de ellas se encuentran en Perú (Veettil & Kamp, 2019). El país cuenta actualmente con 18 cordilleras glaciares con cobertura y dos cordilleras glaciares extintas (INAIGEM, 2018). La más importante es la cordillera Blanca, que alberga el 25 % de los glaciares tropicales de la Tierra (INAIGEM, 2018; Magnússon *et al.*, 2020).

Perú ha perdido aproximadamente el 53 % de la superficie de su masa glaciar en cinco décadas (1962 - 2016) (INAIGEM, 2018). En cuanto a la cordillera Blanca, esta ha registrado una pérdida de masa glaciar del 30 % entre 1930 y 2014 (Schauwecker *et al.*, 2014), y un 40 % entre 1962 y 2016 (INAIGEM, 2018). La acelerada recesión de los glaciares de los Andes peruanos es un indicador de los efectos del cambio climático global en el ciclo hidrológico, ya que estos actúan como reservorios temporales que regulan la escorrentía estacional (Vuille *et al.*, 2018).

El retroceso de los glaciares de montaña tiene impacto directo en la disponibilidad actual y futura de los recursos hídricos durante los periodos de aguas bajas (Baraer *et al.*, 2012). La recesión glaciar puede afectar no solo la cantidad, sino también la calidad del agua en las regiones montañosas sujetas a desglaciación, afectando la dinámica de los ecosistemas (López-Moreno *et al.*, 2017; Vuille *et al.*, 2018; Veettil & Kamp, 2019).

El agua de deshielo glacial de la cordillera Blanca proporciona entre el 35 % y el 50 % de la descarga de agua en la cuenca del río Santa (Mark *et al.*, 2005). A medida que los glaciares de la cordillera Blanca retroceden quedan expuestos afloramientos de rocas ricas en sulfuros que entran en contacto con el aire y el agua (Fortner *et al.*, 2011; López-Moreno *et al.*, 2017). El proceso es preocupante cuando hay presencia de sulfuros en forma de piritita (FeS<sub>2</sub>) en formaciones de rocas ígneas y depósitos sedimentarios (Valverde *et al.*, 2018). La meteorización dominante en la cordillera Blanca es de sulfuros, lo que afecta la calidad de las aguas de deshielo de la zona, generando la acidificación de estas fuentes de agua, con un pH <4, y la lixiviación de los metales (Fortner *et al.*, 2011; Gordon *et al.*, 2015; Valverde *et al.*, 2018; Grande *et al.*, 2019), lo que también se denomina drenaje ácido de rocas (DAR). Los análisis geoquímicos confirman mayores cargas de metales pesados, metaloides y metales traza en el drenaje ácido de roca (Santofimia *et al.*, 2017).

Por el otro lado, el aporte de la carga de sedimentos suspendidos de origen glaciar puede ser de alrededor del 60 % (Leggat *et al.*, 2015). Los arroyos alimentados por glaciares son una fuente importante de altas concentraciones de sedimentos (Leggat *et al.*, 2015), y la composición química de los sedimentos glaciares está estrechamente relacionada con la geología del área (Magnússon *et al.*, 2020). Los Andes peruanos tienen algunos suelos contaminados de forma natural por asociación con la geología emergente debida al drenaje ácido y a la liberación de los metales de las rocas sedimentarias expuestas por el retroceso glaciar (Schauwecker *et al.*, 2014; Grande *et al.*, 2019).

El retroceso glaciar es una amenaza potencial para la biodiversidad acuática (Cauvy-Fraunié *et al.*, 2015). El cambio en las características hidrológicas y geoquímicas del agua genera un impacto en la comunidad de macroinvertebrados bentónicos (Brighenti *et al.*, 2019).

La biota se usa ampliamente como indicador para detectar y evaluar impactos en el ecosistema de agua dulce (Jaiswal *et al.*, 2018). Uno de los bioindicadores usados para determinar la calidad del agua es la "lenteja de agua", *Lemna minor* (Caja-Molina &

Iannacone, 2021); esta especie de planta vascular macrófita flotante de agua dulce se usa en los bioensayos de toxicidad debido a su pequeño tamaño, reproducción asexual, amplia distribución en diferentes regiones geográficas y su sensibilidad a una gran variedad de contaminantes (Ziegler *et al.*, 2018). Por otro parte, la “pulga de agua”, *Daphnia magna*, es un microcrustáceo zooplanctónico bioindicador de agua dulce y consumidor primario, recomendado en los bioensayos de ecotoxicología porque es clave en los cuerpos de agua dada su sensibilidad a la contaminación, su posición en la cadena alimenticia acuática (Caja-Molina & Iannacone, 2021), su fácil mantenimiento en el laboratorio, ciclo de vida corta, alta reproducción y sensibilidad a varios químicos (Salesa *et al.*, 2022).

En este contexto, el objetivo del presente trabajo fue evaluar el impacto de la acidificación por el retroceso glaciar en la calidad del agua de la quebrada Quilcayhuanca en Áncash, Perú, mediante el uso de *L. minor* y *D. magna* en ensayos de ecotoxicidad.

## Materiales y métodos

### Área de estudio

La quebrada de Quilcayhuanca está ubicada en la cuenca hidrográfica del Santa, subcuenca de Quilcay, microcuenca de Quilcayhuanca, y es alimentada por las lagunas Tulparaju y Cuchillacocha y la quebrada Cayesh (Valverde *et al.*, 2018). La cuenca de Quilcayhuanca está a una altitud aproximada de 3.800 a 4.800 m s.n.m. (Fortner *et al.*, 2011). La cordillera Blanca es drenada por los arroyos proglaciares Quillcay y Cayesh y la zona de estudio en estas inmediaciones abarca aproximadamente 12 km desde la bocatoma de la laguna de Tulparaju y el nacimiento de la quebrada Cayesh hasta la estación de control del Servicio Nacional de Áreas Naturales Protegidas por el Estado (SERNANP), ubicada en el límite de los distritos de Independencia y Huaraz, provincia de Huaraz, Ancash, Perú (Figura 1).

### Muestreo ambiental

Las muestras para el análisis de metales se recolectaron en siete puntos de muestreo (01 a 07) (Tabla 1, Figura 1), entre el 23 y el 24 de agosto del 2021, durante la temporada de aguas bajas cuando presentaba las características de la época hidroclimatológica de un valle glaciar de alta montaña. Se recolectaron muestras de agua superficial (AS-01 a

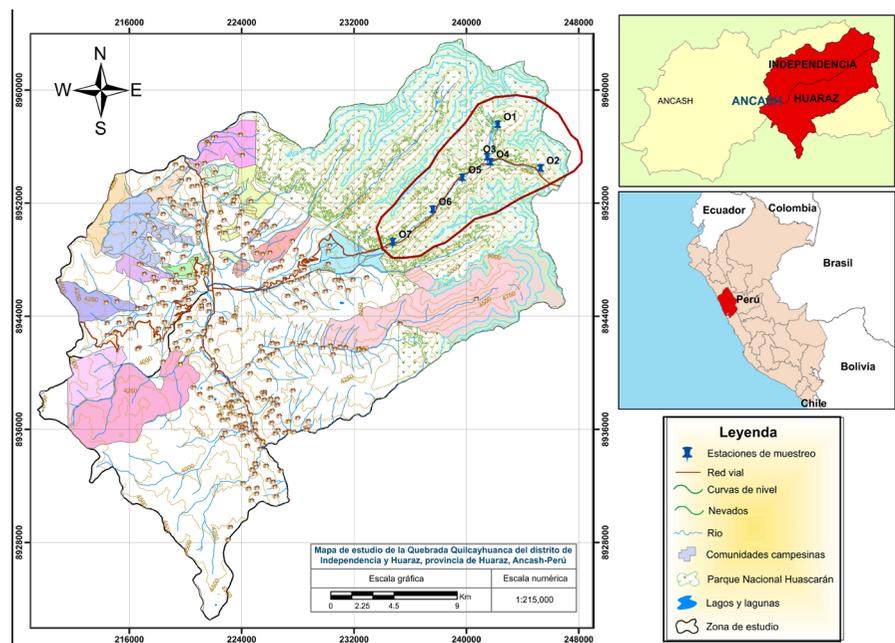


Figura 1. Zona de estudio en la quebrada Quilcayhuanca, Ancash, Perú. 01 a 07 = puntos de muestreo

**Tabla 1.** Puntos de muestreo en la quebrada Quilcayhuanca, Huaraz, Ancash, Perú

Puntos de muestreo				
Código	Coordenada (E)	Coordenada (S)	Altitud (m)	Descripción
01	242236	8957457	4287	Bocatoma de la laguna Tulparaju
02	245281	8954364	4364	Naciente de la quebrada Cayesh
03	241485	8955164	4072	Quebrada Quilcay; aguas abajo de la confluencia de la laguna Tulparaju y Cuchillacocha
04	241706	8954804	4110	Quebrada Cayesh, aguas arriba antes de la confluencia con la quebrada Quilcay
05	239714	8953706	3983	Quebrada Quilcayhuanca después de la confluencia de las quebradas Quilcay y Cayesh
06	237605	8951446	3884	Zona de pastoreo y bebida de animales
07	234763	8949144	3833	Estación de control de guardaparques SERNANP del Parque Nacional de Huascarán

AS-07) de 300 mL, 1.000 g de suelo (SU-01 a SU-07) y 1.000 g de sedimento (ES-01 a ES-07). Las muestras de agua (AS) se recolectaron en envases de PVC, a los cuales se les agregó ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) para la conservación de cada muestra y se las transportó en una nevera enfriadora a 4 °C. Las muestras de sedimento se recolectaron en los mismos puntos de AS y se colocaron en bolsas con cierre reutilizable. Para la toma de muestras de suelo los puntos de muestreo se ubicaron a 1,5 m de la ribera de la quebrada donde se habían tomado las muestras de AS; se utilizó el método de calicatas de 10 cm y las muestras se colocaron en bolsas de cierre reutilizable conservadas y trasladadas en nevera enfriadora.

#### **Análisis de metales**

Los metales se detectaron por espectrometría de masa con plasma acoplado (ICP-MS) (US Environmental Protection Agency-EPA, 1994a); los sedimentos por digestión ácida de sedimentos, lodos y suelo y espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado (ICP-OES) (EPA, 1996; EPA, 2018), y los suelos empleando la metodología EPA (1996) y la espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado (ICP-AES) (EPA, 1994b). Todos los análisis de metales se realizaron en un laboratorio con acreditación nacional e internacional (ISO 17025) del International Accreditation Service (IAS), del Instituto Nacional de Calidad del Perú (INACAL), del Servicio Nacional de Sanidad Agraria (SENASA) y de la certificación Trinorma (normas ISO 9001, ISO 14001 e ISO 45001) otorgada por la Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR).

#### **Agua superficial (AS)**

Las muestras de AS-01 a AS-07 se recolectaron en siete puntos de la quebrada de Quilcayhuanca (Tabla 1). La cantidad de cada muestra recolectada por punto fue de 1.000 mL. Los parámetros registrados *in situ* fueron el pH, la conductividad eléctrica (CE), la turbidez y la temperatura (°C), utilizando un potenciómetro HANNA, un medidor de conductividad HI 8633 (HANNA), un turbidímetro HACH 2100Q y un termómetro HANNA, respectivamente. La recolección se hizo en botellas de plástico que se conservaron a 4 °C y se transportaron en nevera refrigerante.

#### **Elutriado de sedimento (ES)**

En la preparación de cada ES (ES-01 a ES-07) se mezclaron en proporción de 1:4 el sedimento con agua mineral (200 g/800 mL) durante 1 h en un agitador magnético y luego

se decantaron durante 20 h a 4 °C para separar la fase líquida del sólido. El agua mineral tenía un pH de 7,40 a 7,80; 600 a 700 mg/L de sólidos totales disueltos (STD), y 8,10 a 8,90 mg/L de oxígeno disuelto (OD).

### ***Diseño experimental***

Los bioensayos se hicieron según las guías de ensayo para *L. minor* (**Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico - OCDE, 2006**) y *D. magna* (**OCDE, 2004**) con las muestras ambientales de AS y ES. Se midieron las variables físico-químicas al inicio y al final del bioensayo y se analizaron los parámetros de STD, OD y pH con un equipo multiparámetro (SI Analytics®).

### ***Lemna minor***

Las lentejas de agua (*L. minor*) se adquirieron en un acuario debidamente registrado de Lima. Se las aclimató en recipientes de plástico con agua mineral que contenía 90 mg/L de calcio, 11 mg/L de magnesio, 32 mg/L de sodio y 6 mg/L de potasio, y se agregó “Plant Gro” Nutrafin®, el cual contiene nutrientes esenciales como nitrógeno, boro, cobre, hierro, manganeso, molibdeno y zinc (**Caja-Molina & Iannacone, 2021**), manteniéndolas bajo iluminación constante durante 15 días antes del bioensayo (**OCDE, 2006**). El bioensayo consistió en agregar 10 colonias de *L. minor*, formadas cada una por dos hojas del mismo tamaño, a los envases de plástico de 100 mL que contenían 50 mL de la muestra (**Caja-Molina & Iannacone, 2021**). El ensayo se hizo con cuatro réplicas, cinco concentraciones y un control con agua mineral usada en la preparación de los ES: 0, 6,25, 12,5, 25, 50 y 100 % (**Žaltauskaitė & Vaitonytė, 2016**); la temperatura se mantuvo a 22 °C y se empleó iluminación continua. El periodo de ensayo fue de 168 h y los parámetros finales de lectura incluyeron la formación de hojas nuevas, el número total de frondas, el peso seco, el húmedo, el porcentaje de la clorosis (50 % de pérdida de pigmento) y la ruptura de colonias (**Caja-Molina & Iannacone, 2021**).

### ***Daphnia magna***

Los cladóceros se obtuvieron en un acuario de Lima debidamente registrado. Los organismos se aclimataron durante 15 días en recipientes de plástico con agua mineral de las mismas características usadas para *L. minor*; asimismo, se les suministró diariamente la levadura *Saccharomyces cerevisiae* y la microalga *Chlorella vulgaris*. El medio de cultivo se renovó dos veces por semana para asegurar una adecuada disponibilidad de los nutrientes y eliminar los productos de excreción de los cladóceros; la temperatura se mantuvo a 22 °C con un pH promedio de 7,56, aireación constante con OD de 9,5 mg/L, fotoperiodo de 12 h de luz y 12 h de oscuridad.

Para el bioensayo se adicionaron 10 ejemplares neonatos (<24 h de nacidos) a cada envase de 30 mL que contenía 25 mL de cada concentración de prueba, en tanto que el control contenía únicamente agua mineral (**Salesa et al., 2022**). Se hicieron cuatro réplicas de los ensayos con seis concentraciones de 0, 6,25, 12,5, 25, 50 y 100 % (**Žaltauskaitė & Vaitonytė, 2016**). Los organismos no recibieron alimento durante el ensayo y la prueba se consideró válida al comprobar que el recipiente de control registraba una mortalidad menor al 10 %; los parámetros de lectura de la mortalidad e inmovilización se fijaron a las 24 h y 48 h de exposición (**OCDE, 2004**). Para la lectura de los variables se agitaron previamente los envases, con el fin de reactivar el movimiento de los organismos; el criterio de inmovilidad fue la ausencia de movimiento durante 15 s y el de la mortalidad, la ausencia de ritmo cardíaco a los 15 s verificada con el microscopio estereoscópico (**Caja-Molina & Iannacone, 2021**).

### ***Análisis estadístico***

Los resultados de los metales pesados en AS se expresaron en mg/L, y los de los sedimentos y suelos fueron en mg/kg. Las pruebas de toxicidad del AS y del ES en los dos organismos acuáticos se ajustaron a un diseño experimental de bloque completo al azar (DBCA) de 6 x 4; cada parámetro se analizó con las pruebas de normalidad y homogeneidad de

varianza utilizando las pruebas de Shapiro-Wilk y Levene, respectivamente. Utilizando los datos que cumplieron con los supuestos de normalidad y homogeneidad, se evaluó la eficacia de los tratamientos mediante un análisis de varianza (ANOVA); en el caso contrario, se sometieron a la prueba no paramétrica de Kruskal Wallis (K-W); cuando ambas pruebas mostraron diferencias significativas se aplicó la prueba de Turkey ( $p=0,05$ ) para determinar la concentración más baja en la que se observaba el efecto por exposición del contaminante (LOEC) y aquella en que no se observaba el efecto por exposición del contaminante (NOEC). Para determinar la asociación entre los cuatro parámetros fisicoquímicos *in situ*, se determinaron los metales pesados que superaron los estándares de comparación en AS y ES, el LOEC de los dos efectos subletales más sensibles de *L. minor* en AS y ES, y, por último, para la concentración efectiva media ( $CE_{50}$ ) y la concentración letal media ( $CL_{50}$ ) de *D. magna* en AS y ES a las 48 h de exposición, se hizo un análisis de correlación de Pearson ( $r$ ). Todos los datos se analizaron con el programa estadístico de cómputo SPSS, versión 24, de IBM para Windows. La  $CL_{50}$  y la  $CE_{50}$  se obtuvieron a partir de una hoja de cálculo del programa de cómputo Excel®, Probit 2ª Edición (Caja-Molina & Iannacone, 2021).

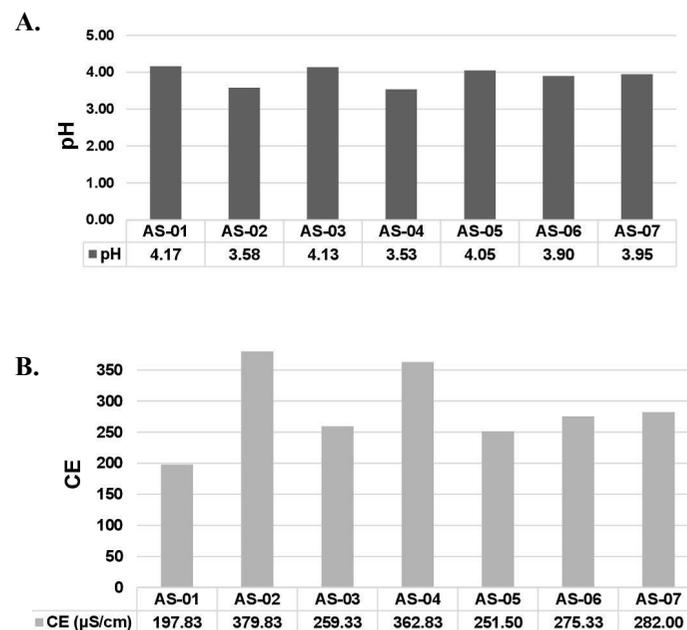
### Aspectos éticos

Esta investigación fue aprobada por el comité de ética de la Universidad Científica del Sur (120-2019-PRE11). La resolución de la jefatura del Parque Nacional Huascarán (N° 008 - 2021-SERNANP-JEF) concedió el ingreso al Parque Nacional Huascarán, Ancash, Perú.

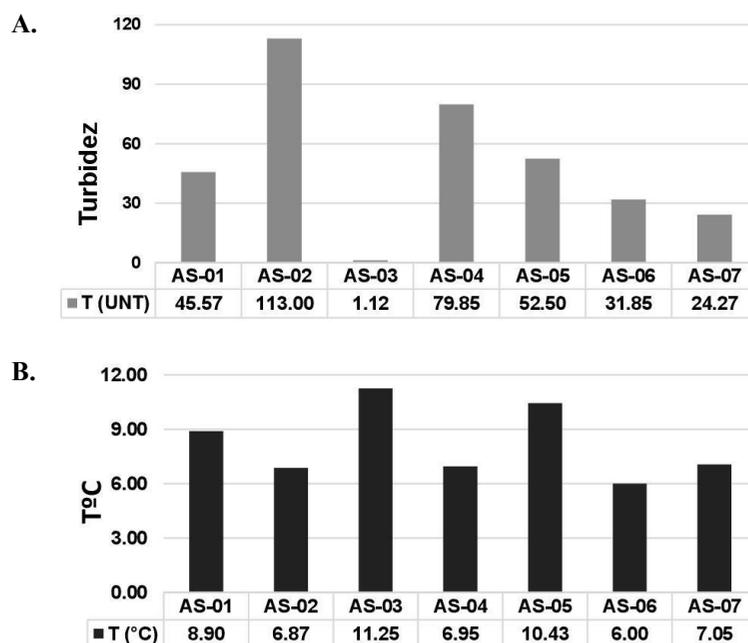
## Resultados

### Parámetros *in situ*

Las muestras de AS presentaron acidez (pH de 3,53 – 4,17); la CE más alta fue de 379,83  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , en tanto que la turbidez fue mayor en el punto AS-02, con 113 UNT (Figuras 2 y 3). Se observó una asociación negativa entre el pH y la turbidez del agua ( $r= -0,78$ ,  $p<0,05$ ), y entre el pH y la CE ( $r= -0,96$ ,  $p<0,05$ ). El resto de parámetros *in situ* no registró correlaciones significativas ( $p>0,05$ ).



**Figura 2.** Parámetros *in situ* de agua superficial (AS) en siete puntos de muestreo en la quebrada Quilcayhuanca, Huaraz, Ancash-Perú. **A.** pH. **B.** CE: conductividad eléctrica,  $\mu\text{S}/\text{cm}$ : microsiemens por centímetro.



**Figura 3.** Parámetros *in situ* de agua superficial (AS) en siete puntos de muestreo en la quebrada Quilcayhuanca, Huaraz, Ancash-Perú. **A.** Turbidez: UNT: unidad nefelométrica de turbidez, **B.** Temperatura en grados Celsius.

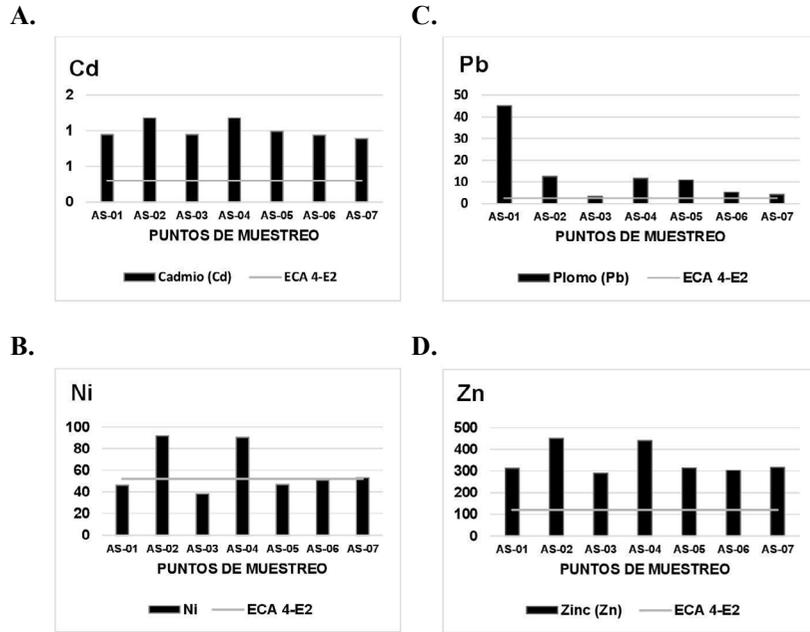
### Metales

Los metales totales en AS se compararon con la categoría de conservación del ambiente acuático de ríos en la costa y sierra establecida en el estándar de calidad ambiental (ECA) del agua del Perú (ECA, 2017). Se observó que el Cd, el Pb y el Zn superaron este estándar en todos los puntos y el Ni en tres puntos (Figura 4). Asimismo, las concentraciones totales de aluminio (Al), As, Cd, cerio (Ce), cobalto (Co), hierro (Fe), Ni, Pb y Zn fueron mayores en el punto AS-02; el punto AS-01 presentó mayor concentración de Ag y Cu; el punto AS-07 de B y el AS-05 de Ba (Tabla 1S, <https://www.raccefyn.co/index.php/raccefyn/article/view/1950/3599>). El Ni, el Zn y el Cd en AS mostraron asociaciones significativas con el pH ( $r=-0,86$  a  $-0,96$ ;  $p<0,05$ ), con la CE ( $r=0,83$  a  $0,91$ ;  $p<0,05$ ) y con la turbidez ( $r=0,88$  a  $0,91$ ;  $p<0,05$ ). Solamente el Pb evidenció una correlación positiva con la turbidez ( $r=0,89$ ;  $p<0,05$ ), en tanto que el Ni, el Zn y el Cd se asociaron positivamente entre sí ( $r=0,78$  a  $0,98$ ;  $p<0,05$ ).

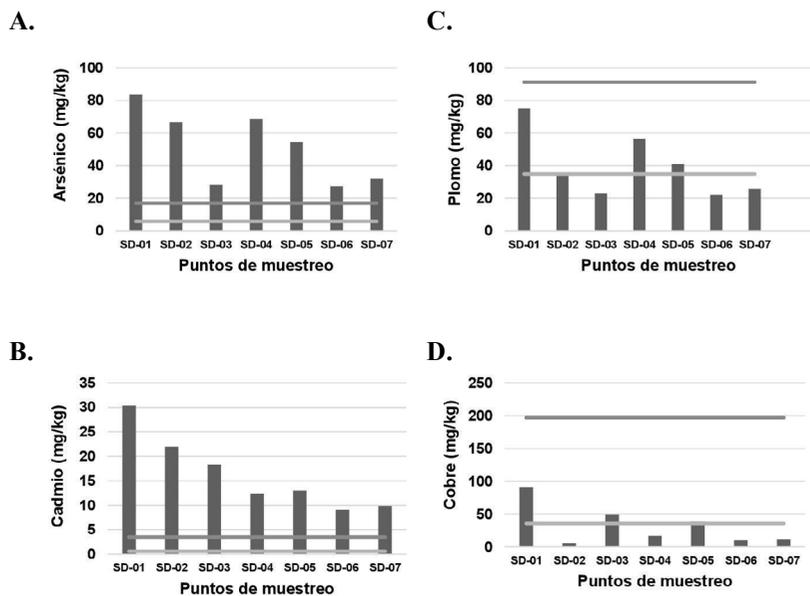
Los metales en los ES se compararon con la normativa para calidad de sedimentos del **Canadian Council of Ministers of the Environment - CCME** (1999). Las concentraciones de As y Cd superaron en todos los puntos el efecto probable (ISQC) y los efectos biológicos adversos (FEL), en tanto que el Pb, el Cu y el Zn superaron el ISQC en cuatro, tres y uno de los siete puntos evaluados, respectivamente (Figura 5). El punto ES-01 presentó una mayor concentración de Al, antimonio (Sb), As, bario (Ba), Cd, Cu, cromo (Cr), Ni, Pb, vanadio (V) y Zn; el punto ES-04 de Co, y el punto SE-05 de molibdeno (Mo) (Tabla 2S, <https://www.raccefyn.co/index.php/raccefyn/article/view/1950/3599>). Solamente el Cu en el ES evidenció correlación negativa con la CE ( $r=-0,78$ ;  $p<0,05$ ). El resto de parámetros *in situ* no registró correlaciones significativas con los otros metales ( $p>0,05$ ). En el sedimento se encontraron asociados el As y el Pb ( $r=0,91$ ;  $p<0,05$ ), el Pb y el Zn ( $r=0,79$ ;  $p<0,05$ ), y el Cu y el Cd ( $r=0,74$ ;  $p<0,05$ ).

Los parámetros químicos del suelo se compararon con la categoría agrícola para suelos del ECA de Perú (ECA, 2017b). Según este estándar, el Cd superó en todos los puntos el ECA, y el As en el punto SU-07 (Figura 6). El punto SU-03 presentó una mayor

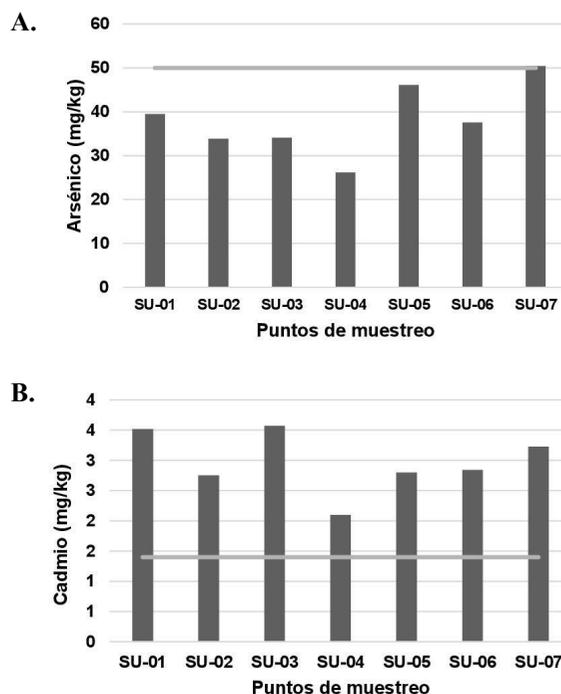
concentración de Al, Cd, Cr, Li, Mo, Ni, V y Zn, en tanto que las concentraciones de Ba, Cu y Fe fueron mayores en el SU-01, las de As en el SU-07, y las de Pb en el SU-02 (Tabla 3S, <https://www.raccefyn.co/index.php/raccefyn/article/view/1950/3599>).



**Figura 4.** Metales totales (ug/L) que superaron el ECA 4-E2 de agua superficial (AS) (línea gris) en siete puntos de muestreo de la quebrada Quilcayhuanca, Huaraz, Ancash-Perú. **A.** Cadmio (Cd), **B.** Niquel (Ni), **C.** Plomo (Pb), y **D.** Zinc (Zn). C4-E2: categoría 4 y subcategoría 2, ríos, del Estándar de Calidad Ambiental de agua DS 004-2017-Ministerio de Ambiente



**Figura 5.** Metales totales (mg/kg) que superaron el ISQC (nivel de efecto probable, línea horizontal roja) y el FEL (efectos biológicos adversos, línea horizontal amarilla) de sedimento (SE) en siete puntos de muestreo de la quebrada Quilcayhuanca, Huaraz, Ancash-Perú. **A.** Arsénico (As), **B.** Cadmio (Cd), **C.** Plomo (Pd), **D.** Cobre (Cu), **E.** Zinc (Zn)



**Figura 6.** Metales totales (mg/kg) que superaron la categoría de uso agrícola de suelo (ECA), línea horizontal roja (SU) en siete puntos de muestreo de la quebrada Quilcayhuanca, Huaraz, Ancash-Perú. **A.** Arsénico (As). **B.** Cadmio (Cd)

### ***Lemna minor***

Las variables analizadas en el ensayo de exposición a AS y ES mostraron diferencias estadísticamente significativas entre las concentraciones y el control con agua mineral. Además, se determinó una  $CI_{50}$  mayor al 100 % para la ruptura de colonias. *Lemna minor* fue más sensible a la toxicidad de las muestras de los puntos AS-02 y ES-01 (Tablas 4S a 17S, <https://www.raccefyn.co/index.php/raccefyn/article/view/1950/3599>). Por el otro lado, en los ensayos con las lentejas de agua en AS y ES los valores de LOEC a las 168 h de exposición evidenciaron una mayor toxicidad en el porcentaje de clorosis, la formación de hojas nuevas y el número total de frondas; sin embargo, el efecto en el peso seco de *L. minor*, solo se observó en el punto ES-01 (Figura 7). Al comparar las variables fisicoquímicas al inicio del bioensayo versus las 168 h de exposición, se observó un incremento del pH en todas las concentraciones, por el contrario, en los ensayos ES-01 y ES-02, estas disminuyeron a una exposición de 100% de la muestra de ES. Los resultados de STD y OD disminuyeron en todas las concentraciones en el ensayo de AS, en tanto que en el ensayo de ES, los STD disminuyeron en las concentraciones de 0,0, 6,25, 12,5 y 25% y un incremento en las de 50 y 100 %. En los valores de OD no se observó una variación significativa (Tablas 18S - 23S, <https://www.raccefyn.co/index.php/raccefyn/article/view/1950/3599>). El LOEC en el porcentaje de clorosis, la formación de hojas nuevas y el número total de frondas de *L. minor* no se asoció con los cuatro parámetros fisicoquímicos *in situ* ni con los metales pesados que superaron los estándares de comparación en AS y ES ( $p > 0,05$ ).

### ***Daphnia magna***

Se observó un efecto tóxico agudo en los neonatos de *D. magna* en AS y ES a las 24 h y 48 h de exposición; en ES hubo un mayor efecto en el porcentaje de inmovilidad y de mortalidad (Tablas 24S - 37S, <https://www.raccefyn.co/index.php/raccefyn/article/>

view/1950/3599). Los valores de  $CE(L)_{50}$  evidenciaron mayor toxicidad en AS-02 y en ES-01 (Figura 8). En cuanto al pH y los STD, se observó un incremento en los valores finales, pero en el OD no se observó un patrón significativo (Tabla 38S al 43S, <https://www.raccefyn.co/index.php/raccefyn/articulo/view/1950/3599>). El Cu y Cd en el

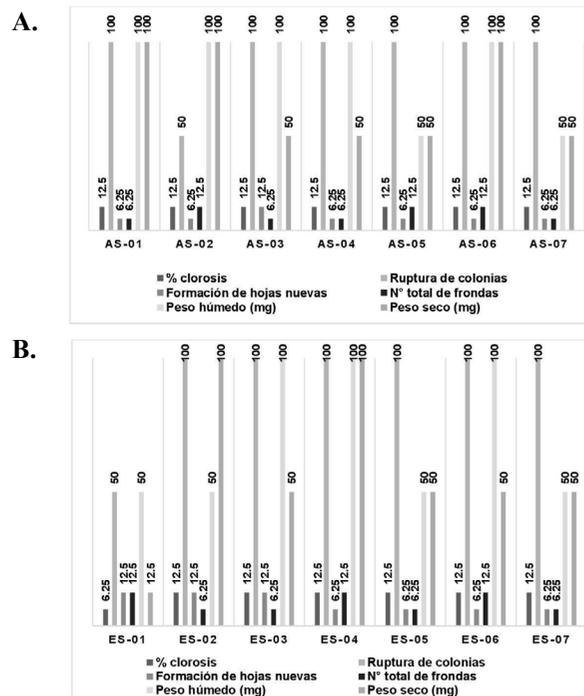


Figura 7. Efectos subletales con base en el LOEC (concentración más baja en la que se observa efecto) evaluados en el bioensayo con *Lemna minor* expuesta a: A. AS y B. ES expresado en mg/L a las 168 h de exposición

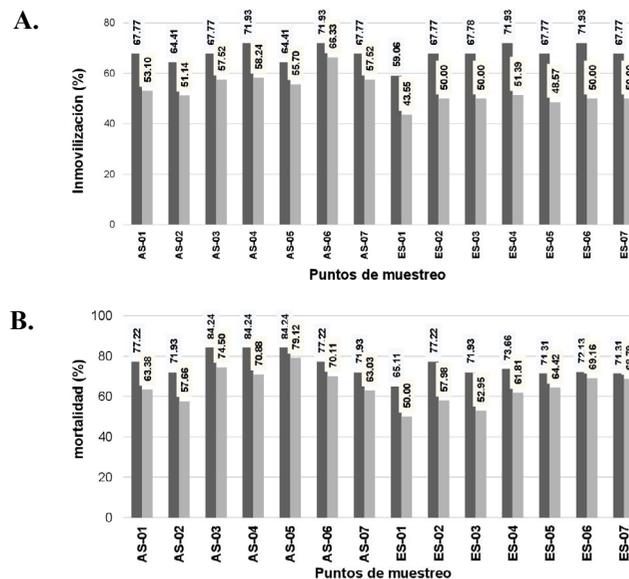


Figura 8. Efecto tóxico evaluado en el bioensayo con *Daphnia magna* expuesta a AS y ES expresado en mg/L a las 24 y 48 h de exposición. A. Subletal. B. Letal  $CE_{50}$ : concentración efectiva media.  $CL_{50}$ : concentración letal media. Barra azul: a 24 h de exposición; barra naranja: a 48 h de exposición

ES evidenciaron una correlación negativa con la  $CE_{50}$  de ES para *D. magna* a las 48 h de exposición ( $r=-0,87$ ;  $p<0,05$  y  $r=-0,77$ ;  $p<0,05$ , respectivamente). Asimismo, el Cd en el ES mostró una correlación negativa con la  $CL_{50}$  de ES para *D. magna* a las 48 h de exposición ( $r=-0,91$ ;  $p<0,05$ ). Los demás valores de  $CE_{50}$  y  $CL_{50}$  para *D. magna* en AS y ES a las 48 h de exposición no se relacionaron significativamente con los cuatro parámetros fisicoquímicos *in situ*, ni con la presencia de metales pesados que superaran los estándares de comparación en AS y ES ( $p>0,05$ ).

## Discusión

La geología química expuesta por el retroceso glaciar de la microcuenca de Quilcayhuanca está compuesta por una formación de batolito, por la formación de Chicama y por stock andesítico. Su composición mineral incluye piritita ( $FeS_2$ ), calcopiritita ( $CuFeS_2$ ) y esfalerita ( $ZnS$ ) (Valverde *et al.*, 2018). La cabecera de la microcuenca de Quilcayhuanca evaluada está glaciada y el lecho rocoso está expuesto en un 17 %; se caracteriza por las formaciones de Chicama, las cuales son ricas en sulfuros, lo que conduce a la meteorización del sulfuro (Fortner *et al.*, 2011; Gordon *et al.*, 2015).

El pH ácido registrado responde a la meteorización *in situ*, y el predominio de la meteorización de sulfuros provoca la generación de sulfatos, lo que explica la liberación de iones de hidrógeno y las condiciones de acidificación extrema (Gordon *et al.*, 2015; Grande *et al.*, 2019). Fortner *et al.* (2011) y Valverde *et al.* (2018) obtuvieron resultados similares y registraron valores de pH de  $<4$  y  $<3$  en la quebrada Quilcayhuanca. Asimismo, en los estudios realizados en el río Negro se registraron valores de pH  $<4$  (Grande *et al.*, 2019) y en el relativo al retroceso glaciar del nevado de Pastoruri, los manantiales y lagunas registraron valores de pH de 2,55 a 6,42 (Santofimia *et al.*, 2017). Es por ello que Magnússon *et al.* (2020) han planteado que los pH ácidos están relacionados con la alta concentración de Al,  $SO_4^{2-}$  y Fe, similar a lo observado en el análisis químico del agua.

En los puntos AS-02 y AS-04 la mayoría de los metales presentaron concentraciones altas, y en las AS, un pH ácido y una elevada conductividad eléctrica. Por ellos se sugiere que cuanto mayor sea la acidez, mayor será la concentración de metales, lo que se evidencia en los resultados del Ni, Zn y Cd en el AS, con asociaciones negativas con el pH significativas en los puntos de muestreo (Santofimia *et al.*, 2017; Grande *et al.*, 2019). La mayor solubilidad y biodisponibilidad de cationes de metales como el Ni, el Zn y el Cd depende del pH, siendo mayor cuando este es ácido (Krol *et al.*, 2020), como se observó *in situ* en la microcuenca de Quilcayhuanca. En el caso del Fe, según Valverde *et al.* (2018) las rocas expuestas por el retroceso glaciar en la zona de la naciente de la quebrada Cayesh presentan una alta concentración de óxido de hierro, lo que originaría una elevada concentración de este metal. La química del agua de deshielo está controlada por la meteorización de las rocas sulfuradas. Los análisis geoquímicos sugieren una mayor carga de metales pesados, metales traza y metaloides exportados río abajo, por lo que se puede afirmar que el drenaje ácido de rocas genera un alto grado de mineralización (Santofimia *et al.*, 2017; López-Moreno *et al.*, 2017).

Los registros, especialmente de As, Cu, Pb, Zn y Cd, en los sedimentos superaron en algunos puntos los valores de ISQC y de FEL, dos parámetros de calidad en los sedimentos que sugieren los efectos negativos de estos metales en la biota acuática de la quebrada Quilcayhuanca. Las concentraciones de metales en los sedimentos dependen de la entrada de minerales al agua, el pH y la condición redox en la interfase agua-sedimento (López-Moreno *et al.*, 2017). La cabecera de las quebradas Quilcayhuanca y Cayesh presenta una geología compuesta por arcillitas y areniscas asociada a stocks o pórfidos andesíticos compuestos por piritita, calcopiritita, esfalerita y óxidos de hierro, que debido a la intensificación del cambio climático han quedado expuestas a la erosión en extensas áreas (Valverde *et al.*, 2018). Por ello, la mayoría de los metales de los sedimentos se concentran en la parte alta y reflejan la litología de los afloramientos (Navas *et al.*, 2020). Las altas concentraciones de Mg en sedimentos se relaciona con la meteorización de Chicama (Magnússon *et al.*, (2020). La literatura científica también señala el efecto

del pH sobre la liberación, biodisponibilidad y especiación de los metales a partir de sedimentos contaminados; se ha observado que, en condiciones ácidas, es más probable que se liberen por desorción los metales del sedimento al agua superpuesta, haciéndose, así, más biodisponibles (**Zhang et al.**, 2018). Con valores de pH de 3,0 a 5,0 se ha observado biodisponibilidad de residuos de Cd y Cu superiores al 50 % en el sedimento (**Zhang et al.**, 2018). En la quebrada Quilcayhuanca se infirió que hay especiación geoquímica de los metales, presentándose la fracción residual como la dominante cuando el pH estaba entre 3 y 5 comparada con las otras cuatro fracciones (intercambiable, carbonato, óxidos de Fe-Mn, y orgánicos/sulfuros) mediante el procedimiento de extracción secuencial propuesto en el método de Tessier (**Zhang et al.**, 2018; **Nasnodkar & Nayak**, 2019), el cual es un enfoque útil para revelar información detallada sobre la fuente, la movilización, la biodisponibilidad y la toxicidad de los metales en agua, sedimento y suelo (**Nasnodkar & Nayak**, 2019).

El Cd y el As superaron el ECA de suelo, categoría agrícola, aunque el AS sólo se registró en el punto SU-07. Las concentraciones de Al, Cd, Cr, (litio) Li, Mo, Ni, V y Zn fueron mayores en el punto SU-03, en tanto que las de Ba, Cu y Fe lo fueron en el SU-01 y, por último, el As fue mayor en el SU-07 y el Pb en el SU-02. Según **Reyes-Nolasco** (2018), la fuente de contaminación del suelo de la planicie adyacente a la quebrada Quilcayhuanca sería la meteorización de rocas expuestas por el retroceso glaciar y por el drenaje ácido de rocas.

La retención de metales en el suelo varía dependiendo de la capacidad de sorción, la que, a su vez, está relacionada con la capacidad de intercambio catiónico (CIC) y pH. El Pb se concentra en el suelo en grandes cantidades; lo mismo ocurre con el Cu, el Zn, el Cd y el Ni, aunque en menores cantidades, sobre todo en los tres últimos metales (**Elbana et al.**, 2018). La presencia de metales en el suelo implica un riesgo de contaminación de las aguas subterráneas. **Lin & Xu** (2020) determinaron una mayor movilización de Cd y Zn hacia el agua subterránea, y una menor proporción de Cu cuando tales metales coexisten en el suelo.

Los metales vertidos en el sistema acuático a partir de fuentes naturales o antropogénicas se distribuyen al transportarse en fase acuosa y sedimentos debido a la adsorción, la hidrólisis y la coprecipitación, por lo que solo una pequeña parte de los iones metálicos quedan disueltos en el agua y una gran cantidad de ellos se depositan en el sedimento. Por ello, la presencia de metales pesados es mayor en los sedimentos superficiales que en el agua superficial (**Outa et al.**, 2020), tal como se observó en los valores de los metales Al, uranio (U), Zn, Cu, As, Pb, Cd, V, Ba, Cr, Ni, Co y Sb, los cuales presentaron altas concentraciones en el sedimento. En este sentido, **Miranda et al.** (2022) determinaron que aproximadamente 90 % de los metales pesados se adhieren a los sedimentos, por lo que las características físico-químicas del agua y el sedimento son fundamentales para determinar la cantidad de metales absorbidos, aunque la selectividad está determinada por las características iónicas de los metales. **Akindele et al.** (2020) también observaron que existe una relación significativa entre la concentración de ciertos metales como el Cu, el As y el Pb en la columna de agua superficial y el sedimento.

La presencia de nutrientes como el nitrógeno (N) y el fósforo (P) pueden incrementar la biodisponibilidad de los metales pesados en los sedimentos debido a la reacción de agentes quelantes, particularmente de Cu y Cr, y al mecanismo de ligandos con Zn, Pb y Ni. Las altas concentraciones de P pueden ser fuente secundaria de metales pesados que en presencia de pH ácido pueden ser liberados en forma biodisponible en la columna de agua (**Miranda, et al.**, 2021). Metales como el Co, Cu, Mn, Ni, Pb y Zn, y en menor proporción la plata (Ag), el As, el calcio (Ca), el Cd y el mercurio (Hg) son más móviles en condiciones ácidas y están presentes en fracciones intercambiables y fácilmente disponibles en estado soluble en agua, por lo que podrían ser biodisponibles para ser absorbidos por las especies acuáticas (**Duodu et al.**, 2017). A mayor concentración de iones H<sup>+</sup> (pH bajo), existe una mayor concentración de P y de metales disueltos disponibles para la absorción biológica (**Miranda et al.**, 2022); es decir, con un pH < 4 la presencia de fosfatos se encuentra como

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> no ionizado y su capacidad de adsorción es baja (**Loganathan et al.**, 2014). La presencia de estos elementos potencialmente tóxicos, como los metales Ni, Pb, Zn y Cd, que superaron los estándares CA-E2 en el agua de la quebrada Quilcayhuanca, podría afectar inclusive los puntos de muestreo cuenca abajo, por ejemplo, el 06, que es una zona de pastoreo y de bebida para los animales, y el 07, estación de control de los guardaparques en el área natural protegida del Parque Nacional Huascarán, donde abunda el cóndor andino (*Vultur gryphus*). Existen tres centros poblados, Nueva Florida, Unchus y Chupa, con 154, 460 y 7 habitantes, respectivamente, que están muy cercanos a la quebrada Quilcayhuanca y podrían verse afectados por el consumo de agua con estos metales. Por ello, un aumento en la acidificación de estos cuerpos de agua favorecería la disponibilidad y solubilidad de los metales presentes en el sedimento y el suelo de la quebrada.

El porcentaje de clorosis en *L. minor* fue significativo después de 168 h de exposición al 100 % en AS y ES. El Cd produce una deficiencia de macronutrientes y micronutrientes como el Fe, el magnesio (Mg), el Ca, el boro (B) y el molibdeno (Mo), siendo el Mg y el Fe elementos clave en la síntesis de la clorofila; la absorción de Cd genera estrés oxidativo, por lo que las plantas producen antioxidantes como mecanismo de defensa para reducir efectos como la muerte celular (**Lu et al.**, 2018). En los resultados obtenidos se notó que las concentraciones mayores al 50 % después de 168 h de exposición producían clorosis en las frondas; **Sackey et al.** (2021) obtuvieron un resultado similar, registrando clorosis en tratamientos con muestras expuestas a concentraciones de 67 y 100 % de metales pesados.

La formación de hojas nuevas y el número total de frondas fue menor en *L. minor* a las 168 h de exposición a altas concentraciones en AS y ES. Los metales pesados como el Cd, el Pb, el Cu, el Cr y el Zn en concentraciones que superaban el LDM (Limite de detección media) habrían contribuido a la marcada inhibición del crecimiento de las frondas, pues el metabolismo celular se ve afectado; en bajas concentraciones de exposición, en cambio, la macrófita tuvo un desarrollo igual o mayor que el control debido a la presencia de oligoelementos esenciales que impulsan su crecimiento y desarrollo (**Sackey et al.**, 2021). En estudios análogos se determinó que la tasa de crecimiento de *L. minor* se vio afectada por la presencia de metales pesados (Cu, Pb, Cd, Ni) (**Žaltauskaitė & Vaitonytė**, 2016). Por ello, es posible sugerir que las concentraciones extremas de metales pesados y metaloides en condiciones de pH ácido pueden reducir el desarrollo de las hojas y las frondas de *L. minor*; como se observó en medios con pH en niveles de 4 y 5,5, los cuales redujeron el crecimiento y el metabolismo de la planta (**Zicari et al.**, 2018).

La ruptura de colonias, el peso húmedo y el seco mostraron diferencias significativas a mayor exposición en AS y ES después de 168 h de exposición. En su estudio **Žaltauskaitė & Vaitonytė** (2016) determinaron que las concentraciones superiores a 12,5 % de Pb, Ni, Cu, Cd y amoníaco produjeron una mortalidad del 100 % de *L. minor*. En concentraciones bajas de exposición, sin embargo, el peso seco fue mayor que el del control, lo que se explicaría por la presencia de nutrientes que actuarían como impulsores de la biomasa cuando hay bajas concentraciones de tóxicos. La ruptura de colonias en el presente estudio fue mayor en AS-02 y ES-01, aproximadamente de 50 % en una exposición del 100 % de la muestra de ensayo; los análisis en AS y ES denotaron la presencia de metales pesados y metaloides en altas concentraciones, similar a lo hallado por **Žaltauskaitė & Vaitonytė** (2016), así como una mayor CE y un pH ácido.

Los metales que no participan en el mantenimiento de los organismos (V, Ni, As, Cd y Pb) son peligrosos en bajas concentraciones, en tanto que los metales esenciales (Cr, Mn, Co, Cu y Zn), que cumplen un papel importante para los organismos, pueden ser tóxicos en altas concentraciones o tiempos prolongados de exposición (**Mesquita et al.**, 2022). La diferencia en la toxicidad presente en *L. minor* a las 168 h de exposición estaría asociada al porcentaje de los metales tóxicos y el pH del medio: las condiciones ácidas favorecen la biodisponibilidad de metales pesados, los cuales representan un mayor riesgo para la vida acuática (**Lee et al.**, 2015). A diferencia del Hg, las concentraciones de metales en agua superficial, sedimento y suelo evaluadas en el presente estudio superaron los LDM, lo que combinado con la condición ácida del medio y la intensificación del cambio climático,

representa un riesgo potencial para el ecosistema acuático. Sin embargo, los valores de LOEC en el porcentaje de clorosis, la formación de hojas nuevas y el número total de frondas de *L. minor* no se asociaron con el pH *in situ*, ni con metales pesados individuales como el Pb, el Zn y el Cd en AS y ES.

*Daphnia magna* mostró inhibición de la movilización con la exposición en AS y ES, la cual resultó en un 100 % de mortalidad e inmovilización a las 24 h y se incrementó a las 48 h de exposición con la concentración del 100 % en el ensayo; los impactos significativos se observaron en condiciones ácidas (pH<4). El impacto tóxico fue mayor en los puntos AS-02 y ES-01 en comparación con todos los ensayos realizados en AS y ES. Asimismo, se observaron efectos significativos en los ensayos de exposición al 50 %, lo que se incrementó con los tiempos de exposición de 24 h a 48 h. El parámetro de inmovilización de *D. magna* fue mayor que el de la mortalidad, resultados similares a los reportados por **Sackey et al.** (2020); además, las altas concentraciones de exposición (de 50 y 100 %) a los lixiviados con concentraciones de metales pesados como Pb, Ni, Zn y otros, inhibieron el desarrollo de *D. magna*. En nuestro estudio solamente el Cd mostró una correlación negativa con la CL<sub>50</sub> en ES para *D. magna* a las 48 h de exposición. Tampoco el pH, la CE, la turbidez *in situ* u otros metales pesados individuales se correlacionaron con respuestas letales o subletales en *D. magna*. Los resultados sugieren que el efecto tóxico observado podría deberse al efecto combinado de las variables físico-químicas y a la sinergia y antagonismo de los metales pesados.

El pH extremo, por debajo de 5,5 o mayor de 9,0, produjo mortalidad y una turbidez mayor a 10 UNT con impactos negativos en la movilidad de *D. magna* (**Chen et al.**, 2012); asimismo, el pH ácido, los altos niveles de CE y TDS, y las concentraciones de metales pesados fueron factores determinantes de la toxicidad en *D. magna* (**Lee et al.**, 2015). Este crustáceo de agua dulce es sensible a las condiciones ácidas, la presencia de metales pesados y de micronutrientes en altas concentraciones, como se ha visto corroborado por los efectos letales que la toxicidad del agua, el pH ácido (3,3) y las altas concentraciones de sulfatos y metales pesados tienen en *D. magna* (**Lee et al.**, 2015).

El impacto de los metales pesados y oligoelementos depende del medio acuoso de exposición, como se ha observado en los estudios de la toxicidad aguda con plomo y su efecto en *D. magna* (CL<sub>50</sub>), la cual aumentó de 0,784 a 9,473 mg/L con la variación de pH de 5 a 9, al igual que la proporción del ion libre (Pb<sup>2+</sup>), la cual disminuyó con el incremento del pH; ello permite concluir que la toxicidad del Pb<sup>2+</sup> fue menor en ambiente alcalino que en condiciones ácidas (**Qin et al.**, 2014). La presencia de varios metales puede tener un efecto combinado, sinérgico o antagónico, en la toxicidad del crustáceo de agua dulce; tal es el caso del Ni, que en concentraciones menores a 80 µg/L, redujo la toxicidad del Cd. Sin embargo, la concentración de Cd a 1,5 µg/L fue altamente tóxica, en tanto que con concentraciones de Ni ≥ 80 µg/L la toxicidad afectó la supervivencia, la reproducción y el crecimiento de *D. magna* (**Pérez & Hoang**, 2018). Asimismo, el Zn en concentraciones mayores a 160 µg/L puede generar toxicidad en el crustáceo de agua dulce en un breve periodo de exposición (**Pérez & Hoang**, 2017).

Otro factor importante es el periodo de exposición, pues la toxicidad de algunos metales aumenta con el tiempo; tal es el caso del ensayo en que el Al produjo inmovilidad del 100 % a las 72 h de exposición en concentraciones de 0,15 a 0,20 mg/L (**Rodrigues et al.**, 2020). Asimismo, en otros estudios se determinó la toxicidad del Pb, el Ni, el Cu y el Cd a las 24 h con base en la CL<sub>50</sub> y se encontró que fue mayor con el tiempo de exposición en los bioensayos agudos (**Zaltauskaitė & Vaitonytė**, 2016). **Rodrigues et al.** (2020) observaron que los tratamientos con exposición a metales como el Mn, el Al, el Fe y el Pb produjeron alteraciones en la tasa de reproducción: el Pb (0,02 mg/L) a los 14 días de exposición, y el Mn y el Al en concentraciones de 4,0 y 0,5 mg/L a los 21 días, en tanto que los organismos expuestos a Al y Fe en concentraciones de 0,05 y 0,27 mg/L mostraron una reducción del cuerpo, con lo que se confirmó que la contaminación por metales pesados u oligoelementos puede reducir la capacidad de los organismos de mantenerse en el ecosistema.

Por último, se determinó que el pH modifica la biodisponibilidad de los metales y metaloides, causando variaciones en la toxicidad en *L. minor* y en *D. magna*. Sackey *et al.* (2020) hallaron que el pH, la conductividad y los metales pesados fueron los principales causantes de la toxicidad por lixiviados de los vertederos en *L. minor* y *D. magna*. Un comportamiento similar se observó con el sedimento elutriado en un ensayo ecotoxicológico en *L. minor* y *D. magna*, lo que podría explicarse por la presencia de metales como el B, el Al, el Cr, el Cu, el Zn, el Co, el Ni, el As y el estroncio (Sr) (Vidal *et al.*, 2012). Otros trabajos mostraron que la pulga de agua es más sensible que las macrófitas acuáticas en muestras de agua con presencia de Cu, Pb, Cd y Ni (Žaltauskaitė & Vaitonytė, 2016).

Las plantas acuáticas son eficientes en la reducción de metales como el Zn, el Pb, el Fe, el Cu y el Ni a un pH de 4,5 a 7,5 (Daud *et al.*, 2018). Asimismo, en concentraciones menores el efecto tóxico de los metales puede reducirse porque las altas concentraciones de nutrientes estimulan el crecimiento de las plantas acuáticas (Žaltauskaitė & Vaitonytė, 2016). En concentraciones altas, los metales tienen efectos fisiológicos, morfológicos y bioquímicos en las plantas acuáticas (Jaiswal *et al.*, 2018). En este sentido, Akindele *et al.* (2020) determinaron que los STD son un factor que debe considerarse en las concentraciones de metales en el agua superficial (Cd, Cu, Zn, As y Pb), pues los metales estarían presentes en forma disuelta.

En condiciones extremas de pH (alrededor de 3) las concentraciones de metales se incrementan tal como se evidenció en el presente estudio: las muestras de AS, ES y SU en la cabecera de la quebrada Quilcayhuanca presentaron una mayor concentración de metales y metaloides como consecuencia del predominio de la meteorización de sulfuros expuestos por el retroceso glaciar. En condiciones de pH ácidos (3 a 5), Lee *et al.* (2015) hallaron un aumento en la concentración de metales ( $\text{Fe}^{+2}$ , Ca, Mg, Al, Mn, Cd, Cu, Zn y  $\text{SO}_4^{2-}$ ) y en otros estudios se ha reportado que los metales pesados como  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  en concentraciones de 83, 17, 222, 91, 474, 5, 26, 15, 17, 31 y 115  $\mu\text{g/L}$ , respectivamente, presentaron una mayor toxicidad aguda en condiciones ácidas (Cui *et al.*, 2018). En nuestras evaluaciones no se registró la presencia de Hg, pero se evidenciaron altas concentraciones de metales como el Fe, el Mn, el Ni, el Pb y el Zn en AS. Así, los principales factores que afectaron la toxicidad en las lentejas de agua y en el crustáceo de agua dulce serían el pH ácido y la presencia de metales pesados. Sin embargo, en estudios futuros sería importante analizar el  $\text{CO}_3^{2-}$ , el  $\text{HCO}_3^-$  y el  $\text{SO}_4^{2-}$ , con el fin de determinar cuál de ellos impulsaría en mayor medida la acidificación. Asimismo, en los ensayos crónicos de toxicidad sería importante considerar un mayor tiempo de exposición para verificar el grado de toxicidad provocado por la contaminación de metales pesados y metales trazas en condiciones de pH extremo.

## Conclusiones

La calidad del agua superficial de la quebrada Quilcayhuanca presentó valores elevados de acidez ( $\text{pH} \leq 4$ ) y de metales pesados (Cd, Pb, Ni y Zn), que superaron el ECA para el agua de Perú. El As, el Cd, el Cu, el Pb y el Zn en los sedimentos superaron el estándar en varios puntos, y el Cd y el As superaron el ECA para el suelo de Perú. Los bioindicadores *L. minor* y *D. magna* mostraron una sensibilidad diferenciada en AS y en ES, como se pudo observar en los efectos letales y subletales. Según el NOEC, las variables más sensibles para *L. minor* fueron la clorosis y la formación de hojas y frondas a las 168 h de exposición. El peso seco de *L. minor* solo lo fue en uno de los puntos (ES-01). Las  $\text{CL}_{50}$  y  $\text{CE}_{50}$  a las 24h de exposición en *D. magna* mostraron una sensibilidad que incrementó a las 48 h. Los dos organismos evaluados fueron sensibles, especialmente en los puntos AS-02 y ES-01. Se determinó un orden de toxicidad considerando el LOEC según las variables más sensibles de cada indicador: mayor en *L. minor* (clorosis, formación de hojas y número de frondas a las 168 h) que en *D. magna* (inmovilidad a las 48 h). Por último, se concluyó que la ecotoxicidad del AS y el ES por el retroceso glaciar en la quebrada Quilcayhuanca (Ancash, Perú) estuvo asociada con el pH y los metales pesados presentes en el AS y el ES.

## Información suplementaria

Ver información suplementaria en <https://www.raccefyfyn.co/index.php/raccefyfyn/article/view/1950/3599>

## Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento económico de la Universidad Científica del Sur (Lima) y al Servicio Nacional de Áreas Naturales Protegidas por el Estado (Huaraz, Ancash) por el permiso otorgado para la toma de muestras ambientales en la quebrada Quilcayhuanca (Parque Nacional de Huascarán).

## Contribución de los autores

NCR: elaboración del proyecto de estudio, experimentos, evaluación de los resultados, redacción del borrador y aprobación de la versión final del documento. JI: participación en la elaboración del proyecto de estudio, experimentos, evaluación de resultados, redacción del borrador y aprobación de la versión final del documento.

## Conflicto de intereses

Los autores declaran no tener conflicto de intereses.

## Referencias

- Akindede, E. O., Omisakin, O. D., Oni, O. A., Aliu, O. O., Omoniyi, G. E., Akinpelu, O. T. (2020). Heavy metal toxicity in the water column and benthic sediments of a degraded tropical stream. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 190, 110153. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.110153>
- Baraer, M., Mark, B. G., McKenzie, J. M., Condom, T., Bury, J., Huh, K. I., Portocarrero, C., Gómez, J., Rathay, S. (2012). Glacier recession and water resources in Peru's Cordillera Blanca. *Journal of Glaciology*, 58 (207), 134-150. <https://doi.org/10.3189/2012JG11J186>
- Brighenti, S., Tolotti, M., Bruno, M. C., Wharton, G., Pusch, M. T., Bertoldi, W. (2019). Ecosystem shifts in Alpine streams under glacier retreat and rock glacier thaw: A review. *Science of the Total Environment*, 675, 542-559. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.221>
- Caja-Molina, A. V. & Iannacone, J. (2021). Evaluación del riesgo ambiental por petróleo crudo en las especies acuáticas *Lemna minor*, *Daphnia magna* y *Danio rerio*. *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, 45 (176), 777-794. <https://doi.org/10.18257/raccefyfyn.1398>
- Cauvy-Fraunié, S., Espinosa, R., Andino, P., Jacobsen, D., Dangles, O. (2015). Estructura y dinámica de metacomunidades de invertebrados en una red de arroyos glaciares andinos frente al cambio climático. *PloS uno*, 10 (8), e0136793. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0136793>
- Canadian Council of Ministers of the Environment - CCME (1999). Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. Canadian environmental quality guidelines. <https://ccme.ca/en/resources#>
- Chen, L., Zhang, G., Zeng, Y., Ren, Z. (2012). Influences of temperature, pH and turbidity on the behavioral responses of *Daphnia magna* and Japanese Medaka (*Oryzias latipes*) in the biomonitor. *Procedia Environmental Sciences*, 13, 80-86. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2012.01.007>
- Cui, R., Kwak, J. I., An, Y. J. (2018). Comparative study of the sensitivity of *Daphnia galeata* and *Daphnia magna* to heavy metals. *Ecotoxicology and environmental safety*, 162, 63-70. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.06.054>
- Daud, M. K., Ali, S., Abbas, Z., Zaheer, I. E., Riaz, M. A., Malik, A., Hussain, A., Rizwan, M., Zia-ur-Rehman, M., Zhu, S. J. (2018). Potential of duckweed (*Lemna minor*) for the phytoremediation of landfill leachate. *Journal of Chemistry*, 2018. <https://doi.org/10.1155/2018/3951540>
- Duodu, G. O., Goonetilleke, A., Ayoko, G. A. (2017). Potential bioavailability assessment, source apportionment and ecological risk of heavy metals in the sediment of Brisbane River estuary, Australia. *Marine Pollution Bulletin*, 117(1-2), 523-531. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.02.017>

- ECA (2017a). Estándares de Calidad Ambiental para Agua Decreto Supremo N° 004-2017-MINAM, Perú. <https://sinia.minam.gob.pe/normas/aprueban-estandares-calidad-ambiental-eca-agua-establecen-disposiciones>
- ECA (2017b). Estándares de Calidad Ambiental para Suelos Decreto Supremo N° 011-2017-MINAM, Perú. <https://sinia.minam.gob.pe/normas/aprueban-estandares-calidad-ambiental-eca-suelo-0>
- Elbana, T. A., Selim, H. M., Akrami, N., Newman, A., Shaheen, S. M., Rinklebe, J. (2018). Freundlich sorption parameters for cadmium, copper, nickel, lead, and zinc for different soils: Influence of kinetics. *Geoderma*, 324, 80-88. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.03.019>
- Fortner, S. K., Mark, B. G., McKenzie, J. M., Bury, J., Trierweiler, A., Baraer, M., Burns, P. J., Munk, L. (2011). Elevated stream trace and minor element concentrations in the foreland of receding tropical glaciers. *Applied Geochemistry*, 26(11), 1792-1801. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.06.003>
- Gordon, R. P., Lutz, L. K., McKenzie, J. M., Mark, B. G., Chávez, D., Baraer, M. (2015). Sources and pathways of stream generation in tropical proglacial valleys of the Cordillera Blanca, Peru. *Journal of Hydrology*, 522, 628-644. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2015.01.013>
- Grande, J. A., Loayza-Muro, R., Alonso-Chaves, F. M., Fortes, J. C., Willems, B., Sarmiento, A. M., Dávila, J. M., de la Torre, M. L., Durães, N., Diaz-Curie, J., Luís, A. T. (2019). The Negro River (Ancash-Peru): A unique case of water pollution, three environmental scenarios and an unresolved issue. *Science of The Total Environment*, 648, 398-407. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.068>
- INAIGEM - Instituto Nacional de Investigación de Glaciares y Ecosistema de Montaña (2018). Inventario Nacional de Glaciares Las Cordilleras Glaciares del Perú 2018. <https://repositorio.inaigem.gob.pe/handle/16072021/57>
- Jaiswal, A., Verma, A., Jaiswal, P. (2018). Detrimental effects of heavy metals in soil, plants, and aquatic ecosystems and in humans. *Journal of Environmental Pathology, Toxicology and Oncology*, 37(3), 183-197. <https://doi.org/10.1615/JEnvironPatholToxicolOncol.2018025348>
- Król, A., Mizerna, K., Bożym, M. (2020). An assessment of pH-dependent release and mobility of heavy metals from metallurgical slag. *Journal of Hazardous Materials*, 384, 121502. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121502>
- Lee, S. H., Kim, I., Kim, K. W., Lee, B. T. (2015). Ecological assessment of coal mine and metal mine drainage in South Korea using *Daphnia magna* bioassay. *SpringerPlus*, 4(1), 1-13. <https://doi.org/10.1186/s40064-015-1311-1>
- Leggat, M. S., Owens, P. N., Stott, T. A., Forrester, B. J., Déry, S. J., Menounos, B. (2015). Hydro-meteorological drivers and sources of suspended sediment flux in the pro-glacial zone of the retreating Castle Creek Glacier, Cariboo Mountains, British Columbia, Canada. *Earth Surface Processes and Landforms*, 40(11), 1542-1559. <https://doi.org/10.1002/esp.3755>
- Lin, Q. & Xu, S. (2020). Co-transport of heavy metals in layered saturated soil: characteristics and simulation. *Environmental Pollution*, 261, 114072. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114072>
- Loganathan, P., Vigneswaran, S., Kandasamy, J., Bolan, N. S. (2014). Removal and recovery of phosphate from water using sorption. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44 (8), 847-907. <https://doi.org/10.1080/10643389.2012.741311>
- López-Moreno, J. I., Valero-Garcés, B., Mark, B., Condom, T., Revuelto, J., Azorín-Molina, C., Bazo, J., Frugone, M., Vicente-Serrano, S. M., Alejo-Cochachin, J. (2017). Hydrological and depositional processes associated with recent glacier recession in Yanamarey catchment, Cordillera Blanca (Peru). *Science of the Total Environment*, 579, 272-282. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.107>
- Lu, Q., Zhang, T., Zhang, W., Su, C., Yang, Y., Hu, D., Xu, Q. (2018). Alleviation of cadmium toxicity in *Lemna minor* by exogenous salicylic acid. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 147, 500-508. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.09.015>
- Magnússon, R., Cammeraat, E., Lücke, A., Jansen, B., Zimmer, A., Recharte, J. (2020). Influence of glacial sediments on the chemical quality of surface water in the Ulta valley, Cordillera Blanca, Peru. *Journal of hydrology*, 587, 125027. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2020.125027>
- Mark, B. G., McKenzie, J. M., Gómez, J. (2005). Hydrochemical evaluation of changing glacier meltwater contribution to stream discharge: Callejon de Huaylas, Peru/Evaluation hydrochimique de la contribution évolutive de la fonte glaciaire à l'écoulement fluvial: Callejon de Huaylas, Pérou. *Hydrological Sciences Journal*, 50 (6), 975-987. <https://doi.org/10.1623/hysj.2005.50.6.975>

- Mesquita, A. F., Abrantes, N., Campos, I., Nunes, C., Coimbra, M. A., Gonçalves, F. J., Marques, J. C., Gonçalves, A. M.** (2022). Effects of wildfire ash on the growth and biochemical profiles of the aquatic macrophyte *Lemna minor*. *Aquatic Toxicology*, 250, 106245. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2022.106245>
- Miranda, L. S., Ayoko, G. A., Egodawatta, P., Goonetilleke, A.** (2022). Adsorption-desorption behavior of heavy metals in aquatic environments: Influence of sediment, water and metal ionic properties. *Journal of Hazardous Materials*, 421, 126743. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126743>
- Miranda, L. S., Ayoko, G. A., Egodawatta, P., Hu, W. P., Ghidan, O., Goonetilleke, A.** (2021). Physico-chemical properties of sediments governing the bioavailability of heavy metals in urban waterways. *Science of The Total Environment*, 763, 142984. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142984>
- Nasnodkar, M.R. & Nayak, G.N.** (2019). Geochemical speciation of selected metals to understand source, bioavailability and toxicity in mudflat core sediments of a tropical (Vaghotan) estuary, India. *Regional Studies in Marine Science*, 31, 100803. <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2019.100803>
- Navas, A., Lizaga, I., Gaspar, L., Latorre, B., Dercon, G.** (2020). Unveiling the provenance of sediments in the moraine complex of Aldegonda Glacier (Svalbard) after glacial retreat using radionuclides and elemental fingerprints. *Geomorphology*, 367, 107304. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2020.107304>
- OCDE.** (2004). Guideline for testing of chemicals. Test No. 202: *Daphnia* sp. Acute Immobilisation Test. <https://www.oecdilibrary.org/docserver/9789264069947-en.pdf?expires=1621114445&id=id&accname=guest&checksum=784CB027CAFE3363FE66D15BAAA3B9C6>
- OCDE.** (2006). Guideline for testing of Chemicals. Test No. 221: *Lemna* sp. Growth Inhibition Test <https://www.oecd-ilibrary.org/docserver/9789264016194-en.pdf?expires=1621114790&id=id&accname=guest&checksum=9EAE42390B8516E21F87321CEB26DCCF>
- Outa, J. O., Kowenje, C. O., Plessl, C., Jirsa, F.** (2020). Distribution of arsenic, silver, cadmium, lead and other trace elements in water, sediment and macrophytes in the Kenyan part of Lake Victoria: spatial, temporal and bioindicative aspects. *Environmental Science and Pollution Research*, 27 (2), 1485-1498. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06525-9>
- Pérez, E. & Hoang, T. C.** (2017). Chronic toxicity of binary-metal mixtures of cadmium and zinc to *Daphnia magna*. *Environmental toxicology and chemistry*, 36 (10), 2739-2749. <https://doi.org/10.1002/etc.3830>
- Pérez, E. & Hoang, T. C.** (2018). Responses of *Daphnia magna* to chronic exposure of cadmium and nickel mixtures. *Chemosphere*, 208, 991-1001. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.063>
- Qin, L., Huang, Q., Wei, Z., Wang, L., Wang, Z.** (2014). The influence of hydroxyl-functionalized multi-walled carbon nanotubes and pH levels on the toxicity of lead to *Daphnia magna*. *Environmental toxicology and pharmacology*, 38 (1), 199-204. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2014.05.016>
- Reyes-Nolasco, A. W.** (2018). Contaminación por metales pesados de aguas y suelos en la microcuenca quilcayhuanca; su relación con la litología y el contexto del cambio climático; Huaraz Ancash Perú 2014-2015. <http://repositorio.unasam.edu.pe/handle/UNASAM/2381>
- Rodrigues, G. Z. P., Finkler, M., Garcia, A. L. H., Gehlen, G.** (2020). Evaluation of transgenerational effects caused by metals as environmental pollutants in *Daphnia magna*. *Environmental Monitoring and Assessment*, 192 (12), 1-17. <https://doi.org/10.1007/s10661-020-08713-4>
- Sackey, L. N., Kočí, V., van Gestel, C. A.** (2020). Ecotoxicological effects on *Lemna minor* and *Daphnia magna* of leachates from differently aged landfills of Ghana. *Science of the Total Environment*, 698, 134295. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134295>
- Sackey, L. N., Mocová, K. A., Petrová, Š., Kočí, V.** (2021). Toxicity of wood leachate to algae *Desmodesmus subspicatus* and plant *Lemna minor*. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(47), 67150-67158. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-15319-x>
- Salesa, B., Sancho, E., Ferrando-Rodrigo, M. D., Torres-Gavilá, J.** (2022). The prochloraz chronic exposure to *Daphnia magna* derived in biochemical alterations of F0 generation daphnids and malformed F1 progeny. *Chemosphere*, 307, 135848. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135848>
- Santofimia, E., López-Pamo, E., Palomino, E. J., González-Toril, E., Aguilera, Á.** (2017). Acid rock drainage in Nevado Pastoruri glacier area (Huascarán National Park, Perú): hydrochemical and mineralogical characterization and associated environmental implications. *Environmental Science and Pollution Research*, 24 (32), 25243-25259. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0093-0>

- Schauwecker, S., Rohrer, M., Acuña, D., Cochachin, A., Dávila, L., Frey, H., Giráldez, C., Gómez, J., Huggel, C., Jacques-Coper, M., Loarte, E., Salzmán, N., & Vuille, M.** (2014). Climate trends and glacier retreat in the Cordillera Blanca, Peru, revisited. *Global and Planetary Change*, 119, 85-97. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2014.05.005>
- United States Environmental Protection Agency- EPA.** (1994a). "Method 200.8: Determination of Trace Elements in Waters and Wastes by Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry," Revision 5.4. Cincinnati, OH. <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-06/documents/epa-200.8.pdf>
- United States Environmental Protection Agency- EPA.** (1996). "Method 3050-B: Acid Digestion of sediments, sludges, and soil". Revisión 2. <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-06/documents/epa-3050b.pdf>
- United States Environmental Protection Agency- EPA.** (1994b). "Method 200.7 Revision 4.4: Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils / Determination of Metals and Trace Elements in Water and Wastes by Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES)". [https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-08/documents/method\\_200-7\\_rev\\_4-4\\_1994.pdf](https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-08/documents/method_200-7_rev_4-4_1994.pdf)
- United States Environmental Protection Agency- EPA.** (2018). "SW-846 Method 6010D. Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry (ICP-OES)". Revision 5. <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-12/documents/6010d.pdf>
- Valverde, G. M., Lázaro, J. C. T., Infantes, W. H. J.** (2018). Variación del pH en aguas superficiales debido a drenajes ácidos de roca en la Subcuenca Quillcay, Huaraz, Ancash. *Revista de Glaciares y Ecosistemas de Montaña*, 5, 12-12. <https://doi.org/10.36580/rgem.i5.57-68>
- Veettil, B. K. & Kamp, U.** (2019). Global disappearance of tropical mountain glaciers: observations, causes, and challenges. *Geosciences*, 9 (5), 196. <https://doi.org/10.3390/geosciences9050196>
- Vidal, T., Pereira, J. L., Abrantes, N., Soares, A. M., Gonçalves, F.** (2012). Ecotoxicological assessment of contaminated river sites as a proxy for the water framework directive: an acid mine drainage case study. *Water, Air, & Soil Pollution*, 223(9), 6009-6023. <https://doi.org/10.1007/s11270-012-1335-x>
- Vuille, M., Carey, M., Huggel, C., Buytaert, W., Rabatel, A., Jacobsen, D., Soruco, A., Villacis, M., Yarleque, C., Timm, O. E., Condom, T., Salzmán, N., Sicart, J. E.** (2018). Rapid decline of snow and ice in the tropical Andes—Impacts, uncertainties and challenges ahead. *Earth-science Reviews*, 176, 195-213. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2017.09.019>
- Žaltauskaitė, J. & Vaitonytė, I.** (2016). Toxicological assessment of closed municipal solid-waste landfill impact on the environment. [Toksikologinis uždaryto municipalinių atliekų sąvartyno poveikio aplinkai vertinimas] *Environmental Research, Engineering and Management*, 72(4), 8-16. <https://doi:10.5755/j01.irem.72.4.16555>
- Zicari, M. A., d'Aquino, L., Paradiso, A., Mastrolitti, S., Tommasi, F.** (2018). Effect of cerium on growth and antioxidant metabolism of *Lemna minor* L. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 163, 536-543. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.07.113>
- Zhang, Y., Zhang, H., Zhang, Z., Liu, Ch., Sun, C., Zhang, W., Marhaba, T.** (2018). pH effect on heavy metal release from a polluted sediment. *Journal of Chemistry*, 2018, 7597640. <https://doi.org/10.1155/2018/7597640>
- Ziegler, P., Sree, K. S., Appenroth, K. J.** (2018). Duckweed biomarkers for identifying toxic water contaminants? *Environmental Science and Pollution Research*, 26(15), 14797-14822. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3427-7>