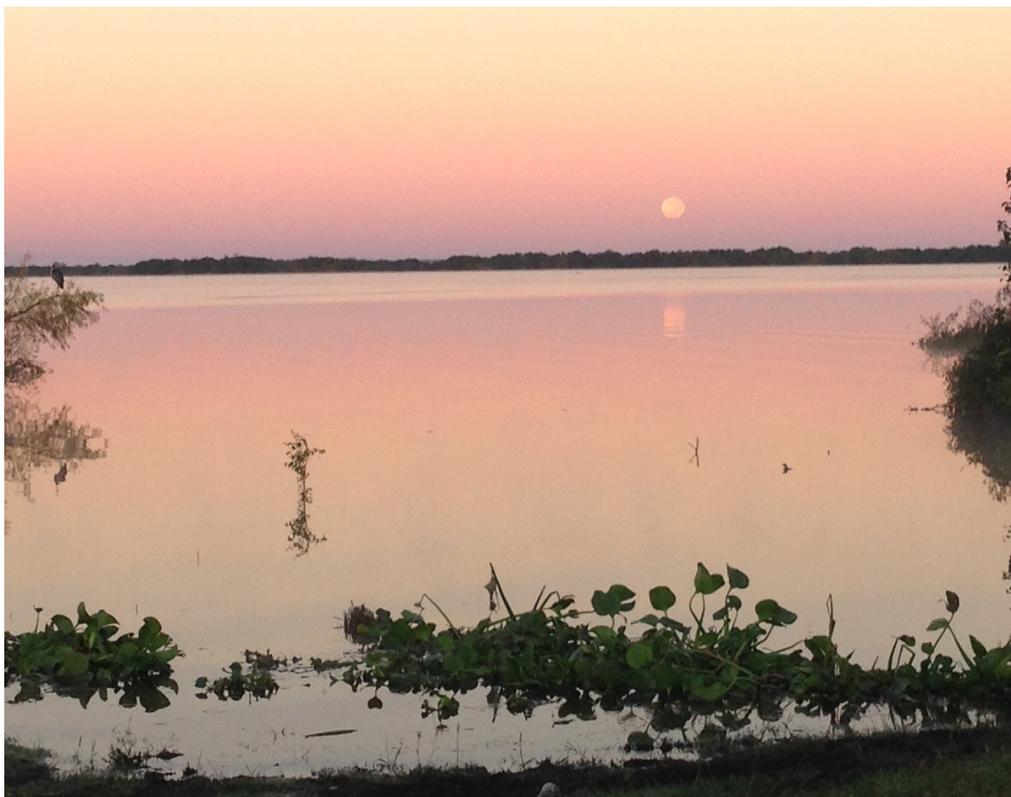


## **Monitoreo de exposición**

### **Monitoreo en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A. Abril 2016**



#### **Autores:**

Iván González-Bergonzoni  
Alejandro D'Anatro  
Samanta Stebniki  
Nicolás Vidal  
Franco Teixeira de Mello

#### **Colaboradores:**

Giancarlo Tesitore  
Ivana Silva  
Juan Manuel Martinez

#### **Distribución:** UPM S.A.; DINAMA; DINARA

Iván González-Bergonzoni<sup>1</sup>, Alejandro D'Anatro<sup>1</sup>, Samanta Stebniki<sup>1</sup>, Nicolás Vidal<sup>1</sup>, Franco Teixeira de Mello<sup>2</sup> **1**

1-Departamento de Ecología y Evolución, Facultad de Ciencias, Iguá 4225 Esq. Mataojo C.P. 11400 Montevideo, Tel 093 563 908

2-CURE-Facultad de Ciencias

E-mail de contacto: [passer@fcien.edu.uy](mailto:passer@fcien.edu.uy)

UPM S.A.

## Monitoreo de exposición

### Monitoreo en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A.

Abril 2016

Informe realizado en el marco de la asesoría técnica para el monitoreo de las comunidades de peces en las zonas de Nuevo Berlín, Fray Bentos y Las Cañas, Departamento de Río Negro, Uruguay.

Este informe refleja la opinión de los autores y no es de carácter institucional.

Páginas 44  
Figuras 9  
Tablas 4  
Apéndice 1

Imagen de tapa: Atardecer en el Río Uruguay durante el muestreo de abril 2016, Nuevo Berlín, Río Negro.

Iván Gonzalez-Bergonzoni<sup>1</sup>, Alejandro D'Anatro<sup>1</sup>, Samanta Stebniki<sup>1</sup>, Nicolás Vidal<sup>1</sup>, Franco 2  
Teixeira de Mello<sup>2</sup>

1-Departamento de Ecología y Evolución, Facultad de Ciencias, Iguá 4225 Esq. Mataojo C.P. 11400 Montevideo, Tel 093 563 908

2-CURE-Facultad de Ciencias

E-mail de contacto: passer@fcien.edu.uy

## TABLA DE CONTENIDOS

INTRODUCCIÓN .....	4
METODOLOGÍA .....	8
<b>Descripción de la planta y efluentes</b> .....	8
<b>Área de estudio</b> .....	10
<b>Muestras en agua del río</b> .....	11
<b>Muestras de músculo y líquido biliar de peces</b> .....	12
<b>Tratamiento estadístico de los datos</b> .....	13
RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	14
<b>Agua del río</b> .....	14
<b>Bilis y músculo de peces</b> .....	24
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....	38
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	40
APÉNDICE 1 .....	45

## INTRODUCCIÓN

Durante la primera quincena de noviembre de 2007, luego de que los permisos ambientales correspondientes fueran aprobados, se puso en funcionamiento la planta de pasta de celulosa de UPM S.A. en la zona de Fray Bentos (Río Negro, Uruguay), la cual se encuentra operativa desde ese momento. Desde el año 2005, la empresa lleva a cabo monitoreos ambientales de forma continua, estudiando, entre otros, la variación en la estructura del ensamble de peces y la exposición de éstos a sustancias potencialmente nocivas procedentes de efluentes de la planta de celulosa. Todos los muestreos de peces se realizan siguiendo la misma metodología en tres áreas de estudio (ver abajo) desde el año 2005 (Tana 2014; González-Bergonzoni et al. 2016), siguiendo un programa de monitoreo que ha sido evaluado y aprobado por la Dirección Nacional de Medio Ambiente (DINAMA). Los estudios realizados previamente a la puesta en funcionamiento de la planta, entre los años 2005 y 2007, representan la línea de base para comparar con los años posteriores a la instalación de la planta, (desde noviembre de 2007 al presente). Durante cada campaña de monitoreo se estudian comparativamente tres zonas del Río Uruguay bajo: Nuevo Berlín (32°52'20" S, 58°04'05"O), sitio que representa la zona de referencia, ya que está ubicado aproximadamente 24 Km aguas arriba del sitio de descarga de los efluentes de la planta de UPM S.A.; Fray Bentos (33°04'41" S, 58°16'15"O), tratado como una zona receptora inmediata, ya que está localizada inmediatamente aguas abajo de la zona de descarga de los efluentes; y finalmente la zona de Las Cañas (33°09'41" S, 58°22'11"O), la cual representa la zona receptora lejana, localizada aproximadamente 15 Km aguas abajo de la descarga de efluentes de UPM S.A. Esta aproximación metodológica permite estudiar el potencial efecto de los efluentes de la planta sobre la biota, comparando a su vez parámetros ambientales antes y después del inicio de las actividades de la planta, y también entre la zona de referencia y las zonas receptoras del efluente. Esta aproximación metodológica se denomina BACI (por sus siglas en inglés "*Before After Control Impact*") y es una de las aproximaciones más recomendadas para este tipo de estudios de monitoreo de impacto ambiental a nivel mundial (Underwood 1991).

Iván González-Bergonzoni<sup>1</sup>, Alejandro D'Anatro<sup>1</sup>, Samanta Stebniki<sup>1</sup>, Nicolás Vidal<sup>1</sup>, Franco 4  
Teixeira de Mello<sup>2</sup>

1-Departamento de Ecología y Evolución, Facultad de Ciencias, Iguá 4225 Esq. Mataojo C.P. 11400 Montevideo, Tel 093 563 908

2-CURE-Facultad de Ciencias

E-mail de contacto: passer@fcien.edu.uy

Éste estudio se enfoca en el análisis de las concentraciones de sustancias potencialmente tóxicas para la biota en el agua del Río Uruguay en agua así como en la bilis y tejidos musculares de peces. El presente monitoreo se realiza en forma conjunta y complementaria al monitoreo de la estructura de la comunidad de peces, llevado a cabo en los mismos sitios y durante los mismos períodos a cargo de UPM S.A. (Tana 2014; González-Bergonzoni et al. 2016).

Una de las aproximaciones utilizadas para el monitoreo de los posibles efectos de los efluentes de plantas de celulosa sobre la biota es mediante el análisis en conjunto de concentración de compuestos fenólicos y ácidos resínicos en el líquido biliar de los peces (e.g. Tana et al. 1994; Ali & Sreekrishnan 2001; EEM 2010). Estos compuestos, de bajo peso molecular, son rápidamente incorporados a los tejidos de los peces a través del agua que pasa por sus branquias y a través de la dieta cuando estos compuestos se encuentran concentrados en sus alimentos. El hígado de los peces, al igual que en todos los animales, representa un centro de desintoxicación, donde sustancias externas que son potencialmente tóxicas o dañinas son excretadas del cuerpo. Un mecanismo de excreción de estas sustancias que ocurre en el hígado es la transformación de sustancias liposolubles a sustancias hidrosolubles, las cuales pueden ser más fácilmente excretadas a través del líquido biliar (EEM 2010). La utilización de este mecanismo permite analizar la presencia y concentración de cloro-fenoles y ácidos resínicos conjuntamente en el líquido biliar, siendo que los peces concentran allí los compuestos tóxicos antes de excretarlos. Esta concentración puede ser del orden de 100 veces mayor a la que se puede encontrar en el agua, y por ello aún una muestra de un pequeño volumen permite un análisis adecuado. Además, la presencia de estos compuestos en el líquido biliar significa que éstos han sido asimilados y procesados (Oikari and Holmbom 1986; Grahn et al. 1991; Tana et al. 1994; Johnsen et al. 1995). Cabe resaltar que las concentraciones de estos compuestos en bilis se corresponden con la exposición que los peces hayan tenido durante los últimos 3-14 días previos a los análisis (Munkittrick et al. 1991).

El estudio de la concentración de contaminantes considerados nocivos para la salud humana, tales como Dioxinas (dibenzo-p-dioxinas y dibenzofuranos poli-clorados),

Iván González-Bergonzoni<sup>1</sup>, Alejandro D'Anatro<sup>1</sup>, Samanta Stebniki<sup>1</sup>, Nicolás Vidal<sup>1</sup>, Franco 5  
Teixeira de Mello<sup>2</sup>

<sup>1</sup>-Departamento de Ecología y Evolución, Facultad de Ciencias, Iguá 4225 Esq. Mataojo C.P. 11400 Montevideo, Tel 093 563 908

<sup>2</sup>-CURE-Facultad de Ciencias

E-mail de contacto: passer@fcien.edu.uy

PCBs (bi-feniles poli-clorados) y metales pesados [mercurio (Hg) y plomo (Pb)], en músculos de peces, permite compararlos con valores de referencia y con límites regulatorios establecidos a nivel internacional y regional. Esta determinación permite identificar, por ejemplo, si existen potenciales restricciones para el consumo humano de dichos peces. El bagre trompudo, *Iheringichthys labrosus* (Siluriformes, Pimelodidae) ha sido elegido como especie de pez “modelo” para estudiar exposición a contaminantes debido a su alta frecuencia de ocurrencia y abundancia en todos los muestreos, su alta representatividad en diversas clases de talla, sus hábitos alimenticios bentónicos y su probable carácter local. Con respecto al uso del espacio de esta especie, existen diferencias alimenticias y fisiológicas entre los individuos de las tres áreas apoyando el carácter local de dicha especie (e.g. Masdeu et al. 2011; D’Anatro et al. 2013), aunque estudios genéticos sobre la estructura poblacional de esta especie entre las tres áreas de estudio proponen un extenso flujo génico entre las mismas (Calvelo et al. 2016).

Los estudios de línea de base realizados desde 2005 a 2007 han brindado información de cuáles son los niveles de referencia en cuanto a la concentración de compuestos cloro-fenólicos, ácidos resínicos y fito-esteroles en el agua del río y en la bilis de los peces, previo a la descarga de efluentes por parte de la planta de UPM S.A. En la naturaleza, ácidos resínicos y fito-esteroles son derivadas de sustancias húmicas, especies vegetales y procesos microbianos asociados a zonas de humedales y pantanos (Asplund et al. 1989; Grimvall et al. 1994; Michalowicz 2005). Particularmente en el caso de las sustancias cloro-fenólicas en su mayoría suelen ser derivados de herbicidas e insecticidas, así como de procesos industriales, (e.g. Michalowicz 2005). Durante el programa de monitoreo, incluyendo los estudios de línea de base (2005-2007) así como, los años post-instalación de UPM S.A. (2007-2015), los niveles de concentración de estos compuestos en agua se pueden considerar bajos, no habiendo superado los límites máximos recomendados establecidos en diferentes países (e.g. Taylor et al. 1988; Prevention 2001; Michalowicz 2005; Tana 2014). En cuanto a los niveles de Dioxinas y PCBs hallados, sus concentraciones en agua y músculo de peces también estuvieron siempre por debajo del límite establecido en las recomendaciones de ingesta total diaria

Iván Gonzalez-Bergonzoni<sup>1</sup>, Alejandro D’Anatro<sup>1</sup>, Samanta Stebniki<sup>1</sup>, Nicolás Vidal<sup>1</sup>, Franco 6  
Teixeira de Mello<sup>2</sup>

<sup>1</sup>-Departamento de Ecología y Evolución, Facultad de Ciencias, Iguá 4225 Esq. Mataojo C.P. 11400 Montevideo, Tel 093 563 908

<sup>2</sup>-CURE-Facultad de Ciencias

E-mail de contacto: passer@fcien.edu.uy

(Heath-Canada 2010) y en la mayoría de los muestreos hallándose por debajo de los límites de cuantificación. Las Dioxinas son compuestos derivados de procesos de combustión industrial que incluyen cloro y son contaminantes ambientales persistentes que se acumulan a lo largo de las cadenas tróficas y se encuentran ampliamente distribuidos a nivel mundial. Los PCBs son compuestos órgano-clorados sintéticos que fueron utilizados masivamente en aislantes presentes en transformadores y capacitores durante la década de los 70'. Los PCBs no se encontraban naturalmente en el ambiente, pero hoy en día están ampliamente distribuidos en la biota, y de encontrarse por encima de niveles permitidos pueden representar un riesgo para la salud humana (EEM 2010). De similar forma las concentraciones de metales pesados en músculo de peces han sido siempre considerablemente más bajas al límite establecido por la EU para Mercurio (Hg), e incluso menores al límite de cuantificación para el Plomo (Pb) (Tana 2014, González- Bergonzoni 2015).

En resumen, resultados de monitoreos previos (hasta noviembre de 2015) han revelado que posteriormente a la puesta en marcha de UPM S.A. no se han encontrado diferencias significativas entre las concentraciones de los compuestos potencialmente tóxicos analizados de las zona de referencia y las áreas aguas abajo de UPM S.A., con la única excepción de la concentración de fito-esteroles, la cual es menor en las zonas receptoras que en la zona de referencia (Gonzalez-Bergonzoni et al. 2015). Todo esto sugiere que las concentraciones de contaminantes halladas no son atribuibles a los efluentes de UPM S.A., ya que no existe un aumento en la concentración de contaminantes en la zona receptora inmediata (Fray Bentos) ni en la zona receptora lejana (Las Cañas).

En su gran mayoría, los niveles de concentración de sustancias potencialmente tóxicas para la biota halladas en el período de monitoreo 2007-2015 se encuentran al mismo nivel que las concentraciones halladas en estudios de línea de base (en el caso de metales pesados AOX, EOX, ácidos resínicos en bilis y fito-esteroles en agua y bilis) o incluso en menores concentraciones que en dicho período (en el caso de los ácidos resínicos en agua, dioxinas y PCBs en músculo de peces). Las excepciones a estos casos

Iván Gonzalez-Bergonzoni<sup>1</sup>, Alejandro D'Anatro<sup>1</sup>, Samanta Stebniki<sup>1</sup>, Nicolás Vidal<sup>1</sup>, Franco 7  
Teixeira de Mello<sup>2</sup>

1-Departamento de Ecología y Evolución, Facultad de Ciencias, Iguá 4225 Esq. Mataojo C.P. 11400 Montevideo, Tel 093 563 908

2-CURE-Facultad de Ciencias

E-mail de contacto: [passer@fcien.edu.uy](mailto:passer@fcien.edu.uy)

son las concentraciones de dioxinas y PCBs en agua y cloro-fenoles en agua y peces, habiéndose registrado mayores concentraciones en el período de monitoreo (2007-2015) luego de la puesta en marcha de UPM S.A. en todas las áreas por igual. El aumento de la concentración de cloro-fenoles se ha discutido como una probable consecuencia del aumento de la actividad agrícola con uso de pesticidas clorados durante los últimos años de monitoreo ambiental (2007-2015) (González-Bergonzoni *et al.* 2015).

En el presente informe reportaremos los valores de concentración de estas sustancias en agua, y peces hallados durante el monitoreo de exposición de abril de 2016 y las compararemos con los valores hallados en períodos anteriores. En este monitoreo, a diferencia de informes previos no se reportan los datos de concentración de EOX en musculo de mejillones, debido al alto nivel del río en el período de muestreo (período de grandes inundaciones desde Marzo-Mayo 2016) que imposibilitó su colecta.

## METODOLOGÍA

### Descripción de la planta y efluentes

#### *La planta*

La planta de celulosa de UPM S.A. localizada en Fray Bentos posee una capacidad de producción anual de 1,3 millones de toneladas de pulpa de celulosa kraft blanqueada de *Eucaliptus spp.*. La planta aplica las mejores técnicas disponibles (denominada planta “BAT”, por sus siglas en inglés: “*Best Available Techniques*”) como ha sido presentado en el reporte preparado por la comisión europea (Prevention 2001). Los troncos son descortezados en las plantaciones al cosecharlos y son chipeados en la planta. El proceso de cocción aplica la tecnología Lo-Solids®, en un digestor continuo de 3200 m<sup>3</sup>. El proceso de deslignificación continúa por medio de un tratamiento en dos etapas con oxígeno. Posteriormente, la pulpa es blanqueada usando una secuencia ECF “light” (A/D EOP D P) en la cual los principales agentes blanqueadores usados son el dióxido de cloro, hidróxido de sodio (y/o licor blanco oxidado), ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno. Este proceso ha sido diseñado para obtener un producto final con blancura de 89-92 % ISO. La pulpa se seca en dos líneas paralelas iguales, y luego de embalada

Iván Gonzalez-Bergonzoni<sup>1</sup>, Alejandro D’Anatro<sup>1</sup>, Samanta Stebniki<sup>1</sup>, Nicolás Vidal<sup>1</sup>, Franco 8  
Teixeira de Mello<sup>2</sup>

1-Departamento de Ecología y Evolución, Facultad de Ciencias, Iguá 4225 Esq. Mataojo C.P. 11400 Montevideo, Tel 093 563 908

2-CURE-Facultad de Ciencias

E-mail de contacto: passer@fcien.edu.uy

es transportada por vía fluvial hasta el puerto de Nueva Palmira, 55 Km aguas abajo en el Río Uruguay, desde donde es exportada a papeleras en otros continentes.

La línea de recuperación consiste en una planta de evaporación de siete efectos con unidades evaporadoras de película descendente, una caldera de recuperación de 4.450 toneladas de sólidos secos por día, y una línea recaustificadora para producir el licor blanco usado en la cocción de los chips de madera. Los gases olorosos generados se recolectan y se queman en la caldera de recuperación; dos calderas de respaldo están instaladas para quemar esos gases en el caso de ocurrir perturbaciones en la operativa normal.

El agua bruta se toma del Río Uruguay a una tasa promedio de 900 L/s y se trata para su uso en el proceso de forma similar a una planta de tratamiento de agua convencional. El efluente es vertido al Río Uruguay por medio de un difusor de 200 m, a una tasa promedio de 700 L/s. La planta de tratamiento del efluente consiste en un tratamiento primario (sedimentación) seguido de un tratamiento de lodos activados (tratamiento biológico). Luego del tratamiento primario, el efluente se dirige a un sistema de piletas de seguridad y equalización, con un volumen de 75.000 m<sup>3</sup>, diseñado y operado para prevenir anomalías en la calidad del efluente que se envía al tratamiento biológico. El sistema de lodos activados tiene un volumen de 150.000 m<sup>3</sup>, en dos líneas, con un tiempo de residencia hidráulica de aproximadamente 48 horas. El promedio anual de flujo del efluente en el 2016 previo al monitoreo fue de 16,6 m<sup>3</sup>/ADT (tonelada de pulpa seca, ADT por sus siglas en inglés: “*Air-Dried Ton of pulp*”). Durante el presente período de estudio en abril de 2016 (datos desde 14/04/2016 hasta el 24/04/2016) el flujo diario fue de 16,7 m<sup>3</sup>/ADT.

Las características físico-químicas del efluente tratado durante el presente período de estudio se presentan en la Tabla 1. La misma describe los valores promedios para el primer trimestre del 2016 así como, para el último período de muestreo (14 al 24 de abril del 2016). En la tabla se incluyen los valores límites aceptados en las tecnologías BAT de acuerdo a la comisión europea (Prevention 2001). Durante el presente período

Iván Gonzalez-Bergonzoni<sup>1</sup>, Alejandro D’Anatro<sup>1</sup>, Samanta Stebniki<sup>1</sup>, Nicolás Vidal<sup>1</sup>, Franco 9  
Teixeira de Mello<sup>2</sup>

1-Departamento de Ecología y Evolución, Facultad de Ciencias, Iguá 4225 Esq. Matajojo C.P. 11400 Montevideo, Tel 093 563 908

2-CURE-Facultad de Ciencias

E-mail de contacto: passer@fcien.edu.uy

de monitoreo, así como durante el primer trimestre de 2016 hasta la fecha del muestreo, los valores descargados al río nunca excedieron los valores permitidos de acuerdo a la normativa vigente.

**Tabla 1.** Características del efluente descargado de la planta de UPM S.A. en Fray Bentos. La tabla incluye valores promedios de descarga expresados en kilogramos por cada tonelada seca de pulpa producida (kg/ADT) para enero-abril 2016, así como, durante el período de muestreo (14 al 24 de abril de 2016) y los valores límites permitidos por regulación de la comisión europea.

Kg / ADT	COD (Kg/ADT)*	BOD <sub>5</sub> (Kg/ADT)	AOX (Kg/ADT)	N total (Kg/ADT)	P total (Kg/ADT)	SST (Kg/ADT)	Flujo del efluente (m <sup>3</sup> /ADT)
BAT	23	1,5	0,25	0,25	0,030	1,5	50
Límites permitidos#	15	0,70	0,15	0,20	0,02	1,0	-
Promedio enero-abril 2016	<b>5,1</b>	<b>0,21</b>	<b>0,030</b>	<b>0,040</b>	<b>0,019</b>	<b>0,29</b>	<b>16,6</b>
Período de muestreo abril 2016	<b>5,1</b>	<b>0,24</b>	<b>0,030</b>	<b>0,040</b>	<b>0,017</b>	<b>0,29</b>	<b>16,7</b>

\*ADT = Tonelada de pulpa seca (ADT por sus siglas en inglés: “Air Dried Ton of pulp”) # Los límites son a escala anual.

### Área de estudio

Los estudios de concentración de compuestos en agua del río, músculo y bilis de peces fueron realizados durante la segunda y tercer semana de abril de 2016, entre los días 14-16 y 21-24 en los mismos sitios analizados durante los estudios de línea de base y monitoreos previos, y durante el monitoreo de estructura de la comunidad de peces de abril 2016 (González-Bergonzoni et al. 2016). Los sitios de muestreo fueron situados en el área referencia de Nuevo Berlín (Área A), en la zona receptora cercana del efluente, en Fray Bentos (Área B) y en la zona receptora lejana de Las Cañas (Área C) (Fig. 1).

En estas mismas áreas se toman muestras regularmente para el estudio de calidad de agua, plancton y fauna bentónica de acuerdo con el plan de monitoreo a cargo del Laboratorio Tecnológico del Uruguay (LATU).

Iván Gonzalez-Bergonzoni<sup>1</sup>, Alejandro D’Anatro<sup>1</sup>, Samanta Stebniki<sup>1</sup>, Nicolás Vidal<sup>1</sup>, Franco 10  
Teixeira de Mello<sup>2</sup>

1-Departamento de Ecología y Evolución, Facultad de Ciencias, Iguá 4225 Esq. Mataojo C.P. 11400 Montevideo, Tel 093 563 908

2-CURE-Facultad de Ciencias

E-mail de contacto: passer@fcien.edu.uy



**Figura 1.** Áreas de monitoreo de la estructura de comunidad de peces y de exposición a compuestos tóxicos. Área A: Nuevo Berlín, como área de referencia. Área B: Fray Bentos, bahía del Arroyo Yaguareté como área receptora cercana al efluente de UPM S.A. Área C: Las Cañas, como área receptora lejana del efluente de la planta de UPM S.A. Figura modificada de D’Anatro et al. (2013).

### Muestras de agua del río

Las muestras de agua –10 litros– fueron obtenidas en cada una de las áreas de estudio, colectando una muestra integrada en las inmediaciones de la zona donde se realiza el muestreo de peces. Los parámetros analizados en el agua fueron: compuestos orgánicos halogenados, de aquí en adelante AOX (por sus siglas en inglés “*Adsorbable Organic Halogens*”), compuestos cloro-fenólicos, ácidos resínicos, fito-esteroles, dioxinas y PCBs. De la muestra integrada de 10 litros de agua se tomaron tres sub muestras de: 1,0 L (para análisis de AOX), 0,50 L (para análisis de cloro-fenoles, fito-esteroles y ácidos resínicos), y 1,0 L (para análisis de Dioxinas y PCBs). El resto de la muestra se congelaron y guardaron como respaldo, en caso de ser necesario repetir alguno de los

Iván Gonzalez-Bergonzoni<sup>1</sup>, Alejandro D’Anatro<sup>1</sup>, Samanta Stebniki<sup>1</sup>, Nicolás Vidal<sup>1</sup>, Franco 11  
Teixeira de Mello<sup>2</sup>

1-Departamento de Ecología y Evolución, Facultad de Ciencias, Iguá 4225 Esq. Mataojo C.P. 11400 Montevideo, Tel 093 563 908

2-CURE-Facultad de Ciencias

E-mail de contacto: passer@fcien.edu.uy

análisis. Las muestras fueron preservadas en frío (-20°C) y derivadas a tres laboratorios especializados en Finlandia con acreditación internacional en el análisis de este tipo de sustancias (Acreditación FINAS y GmbH, por detalles sobre números de acreditación, ver Apéndice 1). Los AOX fueron analizados en un laboratorio acreditado de la consultora Eurofins, Dioxinas y PCBs en el “*National Institute of Health and Welfare*”, y los compuestos cloro-fenólicos, ácidos-resínicos y fito-esteroles en el “*Institute of Environmental Chemistry of the University of Åbo Akademi*” en Finlandia. Por detalles del procedimiento de análisis de muestras en cada laboratorio ver el Apéndice 1.

### **Muestras de bilis y músculo de peces**

Los peces estudiados fueron colectados durante el monitoreo de estructura de la comunidad de peces de abril 2016 en las tres áreas de estudio. Los individuos seleccionados para el análisis fueron procesados inmediatamente luego de su captura. En cada sitio se obtuvo una muestra de bilis integrada proveniente de 20-30 individuos de *I. labrosus* por área, hasta obtener a un volumen de bilis de 1,5 a 2 ml total en cada área. En esta ocasión también se colectó bilis de un ejemplar de bagre negro colectado en la zona de referencia (Nuevo Berlín) y de tararira (*Hoplias malabaricus*) de Fray Bentos, ya que pueden ser otras especie locales a utilizar para comparar sus resultados con los obtenidos para nuestra especie “modelo”, el bagre trompudo. Las muestras de bilis se extrajeron con jeringas de 1 ml y se depositaron como una única muestra integrada por sitio en un recipiente de análisis de vidrio de 5 ml. Las mismas fueron preservadas en frío (-20°C) y enviadas a al “*Institute of Environmental Chemistry*” de la universidad de Åbo Akademi en Finlandia para el análisis de fito-esteroles, ácidos resínicos y compuestos cloro-fenólicos (Apéndice 1).

En cada sitio se colectó además una muestra integrada de músculo de aproximadamente 10 individuos de *I. labrosus* para el análisis de Dioxinas, PCBs, Hg y Pb. Las muestras de músculo fueron tomadas de la región post-dorsal, removiendo las espinas dorsales y pectorales así como las aletas, reuniendo una cantidad total de aproximadamente 200 gramos. Las muestras fueron preservadas congeladas a -20°C hasta posterior análisis de

Iván Gonzalez-Bergonzoni<sup>1</sup>, Alejandro D’Anatro<sup>1</sup>, Samanta Stebniki<sup>1</sup>, Nicolás Vidal<sup>1</sup>, Franco 12  
Teixeira de Mello<sup>2</sup>

1-Departamento de Ecología y Evolución, Facultad de Ciencias, Iguá 4225 Esq. Mataojo C.P. 11400 Montevideo, Tel 093 563 908

2-CURE-Facultad de Ciencias

E-mail de contacto: passer@fcien.edu.uy

Dioxinas y PCBs en el “*National Institute of Health and Welfare*” en Finlandia y análisis de Hg y Pb en los laboratorios de Eurofins, Finlandia (Apéndice 1). Además, en este muestreo en particular se tomaron muestras de músculo de otras especies de importancia comercial como un patí (*Luciopimelodus pati*) y un bagre negro (*Rhamdia quelen*) colectados en la zona referencia de Nuevo Berlín, y de una tararira (*Hoplias malabaricus*) colectada en la zona receptora de Fray Bentos para el análisis de Dioxinas y PCBs. Así mismo, se colectó una muestra de musculo de mandubí (*Ageneiosus militaris*) proveniente de la zona referencia de Nuevo Berlín para determinar la concentración de Pb y Hg.

### **Tratamiento estadístico de los datos**

Para la comparación de períodos anterior y posterior a la instalación de la planta de UPM S.A., se comparan estadísticamente los valores de concentración de cada compuesto analizado en agua, bilis y músculo de peces, usando cada monitoreo pre y post-UPM S.A. como réplicas. En caso de que las concentraciones fueran menores al límite de cuantificación y mayores al límite de detección, se le asignó el valor del límite de cuantificación (que representa el mayor valor posible de concentración dicho compuesto en el rango de los valores obtenidos) con el fin de poder graficarlas y comparar dichos datos, y siguiendo la normativa europea con respecto al reporte de este tipo de información. Esto último sucede frecuentemente con las muestras de AOX, Dioxinas y PCBs en agua por lo cual los valores comparados y reportados pueden muchas veces estar sobre-estimados. Las comparaciones estadísticas fueron hechas por medio de pruebas de ANOVA factorial de dos vías ( $\alpha = 0,05$ ), comparando a la misma vez diferencias entre los períodos pre y post-UPM y entre los sitios referencia e impactados, así como la potencial interacción entre estos dos factores. Estos análisis fueron realizados siempre que los datos cumplieron los requisitos de normalidad y homogeneidad de varianza. En caso de incumplimiento de estos supuestos, se utilizó el test no paramétrico Mann-Whitney (M-W) ( $\alpha = 0,05$ ). Para la comparación estadística, en el caso de las muestras de dioxinas y PCBs en agua, no se incluyeron los datos de abril de 2015 en los análisis, pues éstos últimos fueron analizados con un límite de detección mayor, no siendo comparables con los datos de los años 2005-2014. Lo

Iván Gonzalez-Bergonzoni<sup>1</sup>, Alejandro D’Anatro<sup>1</sup>, Samanta Stebniki<sup>1</sup>, Nicolás Vidal<sup>1</sup>, Franco 13  
Teixeira de Mello<sup>2</sup>

1-Departamento de Ecología y Evolución, Facultad de Ciencias, Iguá 4225 Esq. Mataojo C.P. 11400 Montevideo, Tel 093 563 908

2-CURE-Facultad de Ciencias

E-mail de contacto: passer@fcien.edu.uy

mismo ocurrió con la concentración de PCBs en agua y peces, así como con las concentraciones de Hg y Pb en músculo de peces. Además, la diferencia en la concentración de Pb de las muestras entre los sitios de estudio no pudo ser testada estadísticamente pues los valores se hallaron siempre por debajo del límite de detección.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Agua del río

En la Tabla 2. se muestran los valores de concentración de AOX, compuestos cloro-fenólicos, ácidos resínicos, fito-esteroles, Dioxinas, y PCBs en agua, en las tres zonas monitoreadas durante abril de 2016. Los valores reportados para compuestos cloro-fenólicos, ácidos resínicos y fito-esteroles representan la suma total de la concentración de diferentes congéneres de cada uno de estos grupos de compuestos. Los valores reportados para Dioxinas y PCBs están expresados como el máximo valor potencial en unidades de toxicidad equivalente (WHO-TEQ-2005), considerando la suma de la concentración hallada, o del límite de cuantificación (en caso de los valores menores a este límite). La transformación a valores de unidades de toxicidad equivalente se realiza considerando el potencial tóxico para los seres humanos de cada congénere en particular. Esto es dado por los laboratorios, siguiendo estándares internacionales, y posibilita la comparación de las concentraciones de grandes “familias” de compuestos en general (Van Der Berg et al. 2006). En el caso de las dioxinas, esta sumatoria en unidades de toxicidad equivalente representa el total de 17 congéneres analizados, mientras en el caso de las PCBs es una sumatoria de 37 congéneres de este tipo de compuestos. La información específica de la concentración y características de cada congénere analizado se presenta en detalle en el Apéndice 1.

**Tabla 2.** Concentración de compuestos halógenos orgánicos (AOX), compuestos cloro-fenólicos, ácidos resínicos, fito-esteroles, Dioxinas y PCBs en agua, en las tres zonas monitoreadas durante abril de 2016.

Iván Gonzalez-Bergonzoni<sup>1</sup>, Alejandro D’Anatro<sup>1</sup>, Samanta Stebniki<sup>1</sup>, Nicolás Vidal<sup>1</sup>, Franco 14  
Teixeira de Mello<sup>2</sup>

1-Departamento de Ecología y Evolución, Facultad de Ciencias, Iguá 4225 Esq. Mataojo C.P. 11400 Montevideo, Tel 093 563 908

2-CURE-Facultad de Ciencias

E-mail de contacto: passer@fcien.edu.uy

Área	AOX*( $\mu$ g/l)	Cloro-fenoles ( $\mu$ g/l)	Ácidos resínicos ( $\mu$ g/l)	Fito-esteroles ( $\mu$ g/l)	Dioxinas (pg/l) (Límite superior Who-TEQ 2005)	PCBs (pg/l) (Límite superior Who-TEQ 2005)
Nuevo Berlín	120	0,011	4	17	0,48	0,012
Fray Bentos	30	0,009	39	0	0,48	0,014
Las Cañas	20	0,009	24	0	0,48	0,011

### AOX

La concentración de AOX en agua durante este período ha sido la máxima registrada desde el inicio de este programa de monitoreo en 2005, siendo notablemente superior en la zona referencia de Nuevo Berlín (120  $\mu$ g/l vs. 30  $\mu$ g/l en la zona receptora de Fray Bentos y 0,20  $\mu$ g/l en la zona receptora de Las Cañas). Éstos valores son sustancialmente mayores a los registrados anteriormente que han oscilado entre 5 y 20  $\mu$ g/l (Fig. 2), a pesar de no existir diferencias significativas entre los períodos pre y post-UPM o entre los sitios referencia y receptores de efluentes (M-W  $p < 0,05$ ; tabla 4). Estudios en sistemas naturales, sin efluentes industriales han demostrado que la variación natural de AOX en aguas superficiales va desde 10-100  $\mu$ g/l, y su concentración en sistemas naturales se encuentra usualmente relacionada con alta concentración de sustancias húmicas (Asplund et al. 1989). El rango detectado durante el período de diez años de monitoreo desde abril 2005 a noviembre 2015 (5-20  $\mu$ g/l) se encuentra dentro de este rango, por lo cual sería potencialmente atribuible a fuentes naturales. Sin embargo, los altos valores registrados en este último muestreo merecen especial consideración y seguimiento, particularmente los altos valores registrados en la zona referencia de Nuevo Berlín. Debido a que el presente muestreo coincidió con un estado de muy alto caudal del río, que causó inundaciones en ciudades (e.g. Paysandú), campos adyacentes y la conexión con grandes áreas de humedales (e.g. Esteros de Farrapos) localizadas aguas arriba del área de estudio; es posible que una alta concentración de AOX se deba a una combinación de fuentes naturales, agroquímicos y desechos urbanos ingresando en mayor cantidad al río desde las áreas inundadas. En

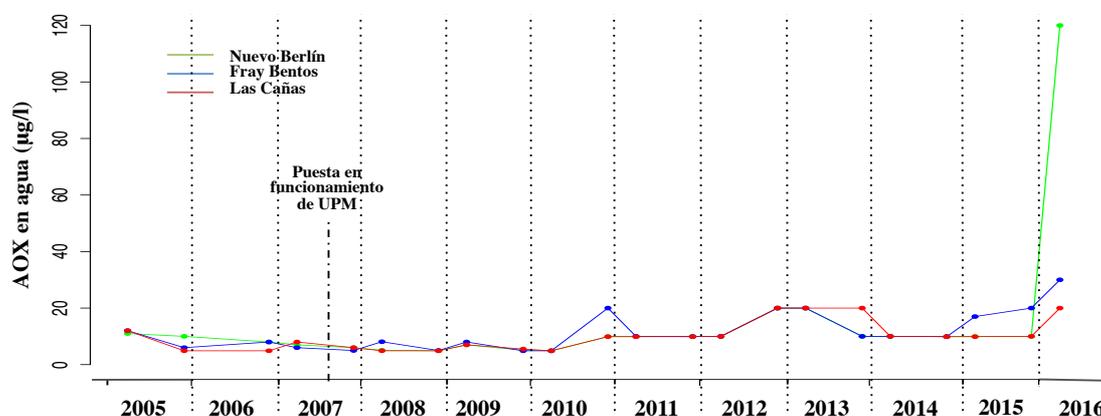
Iván Gonzalez-Bergonzoni<sup>1</sup>, Alejandro D'Anatro<sup>1</sup>, Samanta Stebniki<sup>1</sup>, Nicolás Vidal<sup>1</sup>, Franco 15  
Teixeira de Mello<sup>2</sup>

1-Departamento de Ecología y Evolución, Facultad de Ciencias, Iguá 4225 Esq. Mataojo C.P. 11400 Montevideo, Tel 093 563 908

2-CURE-Facultad de Ciencias

E-mail de contacto: passer@fcien.edu.uy

este sentido, cabe destacar que en un estudio ambiental realizado por DINAMA a lo largo del Río Negro (Anon 2002), donde los valores de AOX en agua variaron de 9 a 52  $\mu\text{g/l}$ ; los mayores valores hallados han sido discutidos como originados potencialmente por pesticidas agrícolas y(o) desechos urbanos de la ciudad de Mercedes (De Leon & García 2011). Se descartaría la influencia directa de los efluentes de UPM S.A. sobre el aumento en estas sustancias en el Río Uruguay, teniendo en cuenta que las concentraciones de estos compuestos son cuatro veces mayores en el área de referencia, localizada aguas arriba de la planta.



**Figura 2.** Variación en la concentración de compuestos halógenos orgánicos (AOX) en agua durante los estudios de línea de base y monitoreos ambientales desde abril de 2005 a abril de 2016.

### Ácidos resínicos

Durante este muestreo la concentración de ácidos resínicos se ha situado en el mismo rango de valores registrados hasta el momento (4  $\mu\text{g/l}$  en Nuevo Berlín, 39  $\mu\text{g/l}$  en Fray Bentos y 24  $\mu\text{g/l}$  en Las Cañas) (Tabla 2). Estas concentraciones corresponden enteramente a ácidos de tipo dehidroabiético, no habiéndose hallado ácidos de tipo abiético, neoabiético, pimárico, palústricos o isopimárico, siendo este último considerado como uno de los más tóxicos (Wilson et al. 1996), los cuales solían hallarse

Iván Gonzalez-Bergonzoni<sup>1</sup>, Alejandro D'Anatro<sup>1</sup>, Samanta Stebniki<sup>1</sup>, Nicolás Vidal<sup>1</sup>, Franco 16  
Teixeira de Mello<sup>2</sup>

1-Departamento de Ecología y Evolución, Facultad de Ciencias, Iguá 4225 Esq. Matajojo C.P. 11400 Montevideo, Tel 093 563 908

2-CURE-Facultad de Ciencias

E-mail de contacto: passer@fcien.edu.uy

frecuentemente en efluentes de plantas de pasta de celulosa en estudios de los 90' y anteriores (e.g. Liss et al. 1996). Estos valores son menores a los hallados en varios de los muestreos previos, en donde han oscilado entre 4-224  $\mu\text{g/l}$  en Nuevo Berlín; 5-183  $\mu\text{g/l}$  en Fray Bentos; y de 3-202  $\mu\text{g/l}$  en Las Cañas (González-Bergonzoni et al. 2015b). Las concentraciones de ácidos resínicos no han sido significativamente diferentes entre el período pre y post-UPM (M-W  $p>0,05$ ), ni entre las áreas de estudio (M-W  $p>0,05$ ) (Tabla 4). Esto significa que la variación en concentración de estas sustancias se ha mantenido similarmente desde el inicio de los estudios en 2005 y no sería atribuible a efluentes de la planta de UPM S.A.

Las concentraciones de ácidos resínicos halladas durante los últimos diez años de estudio suelen ser relativamente elevadas, al menos comparado con sistemas templados del norte de Europa, donde las variaciones naturales se encuentran en el orden de 1-10  $\mu\text{g/l}$  (Soimasuo 1997). Las concentraciones naturales de ácidos resínicos en agua se deben a la acción de erosión y descomposición de madera de árboles y el contenido de este ácido dependerá del contenido de resina de la madera y la facilidad con que ésta se degrade (Mc Martin et al. 2003; Liss et al. 2006). En este sentido, cabe destacar que la madera de *Eucaliptus spp.* usada por la planta posee baja cantidad de ácidos resínicos (Hillis 1991). Es probable que los elevados valores hallados a lo largo de los tres sitios estudiados sean atribuibles a otras fuentes como ser la vegetación natural o de origen agrícola.

En un estudio en Alemania se reportó que las concentraciones de ácidos resínicos inmediatamente aguas abajo de una planta de celulosa que opera con maderas blandas de alto contenido de ácidos resínicos (pino) aumentó 30 veces, hasta un máximo de 600  $\mu\text{g/l}$  (Mc Martin et al. 2003). En una revisión de estudios de concentración de ácidos resínicos en efluentes de plantas de pasta de celulosa con tecnología Kraft (llevado a cabo 20 años atrás) se destaca que los valores de concentraciones de ácidos resínicos aguas abajo, alcanzan un valor de concentración máximo del entorno de 1000  $\mu\text{g/l}$  (Liss et al. 1996). Se ha sugerido que el nivel máximo recomendable de ácidos resínicos en agua con un pH de entre 7,5-8,5 es de 12.000  $\mu\text{g/l}$ , con efectos tóxicos detectados en

Iván González-Bergonzoni<sup>1</sup>, Alejandro D'Anatro<sup>1</sup>, Samanta Stebniki<sup>1</sup>, Nicolás Vidal<sup>1</sup>, Franco 17  
Teixeira de Mello<sup>2</sup>

1-Departamento de Ecología y Evolución, Facultad de Ciencias, Iguá 4225 Esq. Mataojo C.P. 11400 Montevideo, Tel 093 563 908

2-CURE-Facultad de Ciencias

E-mail de contacto: passer@fcien.edu.uy

peces más allá de esos niveles (Taylor et al. 1988; Nelson et al. 1994). Por ejemplo, Oikari et al. (1983) reportan efectos subcrónicos en peces expuestos a concentraciones 20.000  $\mu\text{g/l}$  de ácido dehidroabiético.

Los valores reportados para el Río Uruguay desde el comienzo de los estudios, se encuentran siempre muy por debajo de estos niveles, no encontrándose un aumento aguas abajo de la descarga de efluentes de UPM S.A. Sin embargo, no se cuenta con estudios de toxicidad para especie nativas de nuestros sistemas, ni de niveles máximos recomendables de ácidos resínicos en agua.

### *Fito-esteroles*

Las concentraciones Fito-esteroles durante el presente estudio se encuentran cercanos a los valores mínimos registrados a lo largo de los últimos diez años de estudio en la zona referencia (17 $\mu\text{g/l}$ ) y no se han registrado estas sustancias en las zonas receptoras del efluente. El hecho de que estas sustancias se encuentren en concentraciones menores al límite de detección en Fray Bentos y Las Cañas, puede deberse al elevado caudal del río al momento del muestreo, y su mayor capacidad de dilución en estas áreas en comparación con Nuevo Berlín. No se han encontrado diferencias significativas en la concentración de Fito-esteroles entre los períodos pre y post-UPM (M-W  $p > 0.05$ ) (Tabla 4). Sin embargo, a lo largo de todo el período, la zona referencia es la que presentó mayores concentraciones (M-W;  $Z = 2,5$ ;  $p = 0,001$ ) (Tabla 4). Esto sugiere que la descarga de efluentes de UPM S.A. no estaría incrementando significativamente las concentraciones de Fito-esteroles en las aguas del Río Uruguay, ya que dichos valores son menores en la zona receptora y aguas abajo de UPM S.A.

En general, los niveles hallados en Nuevo Berlín pueden ser considerados elevados, por ejemplo comparados con lagos templados, donde los valores naturales oscilan entre 0,7 y 3  $\mu\text{g/l}$ , (Hasset & Lee 1977), aunque su origen es desconocido. Naturalmente, los Fito-esteroles provienen de plantas y del fitoplancton –mayormente en sistemas marinos– por encima de ciertos niveles, algunos tipos de fito-esteroles pueden actuar como disruptores endócrinos e interferir en la reproducción de algunas especies de

Iván Gonzalez-Bergonzoni<sup>1</sup>, Alejandro D'Anatro<sup>1</sup>, Samanta Stebniki<sup>1</sup>, Nicolás Vidal<sup>1</sup>, Franco 18  
Teixeira de Mello<sup>2</sup>

1-Departamento de Ecología y Evolución, Facultad de Ciencias, Iguá 4225 Esq. Mataojo C.P. 11400 Montevideo, Tel 093 563 908

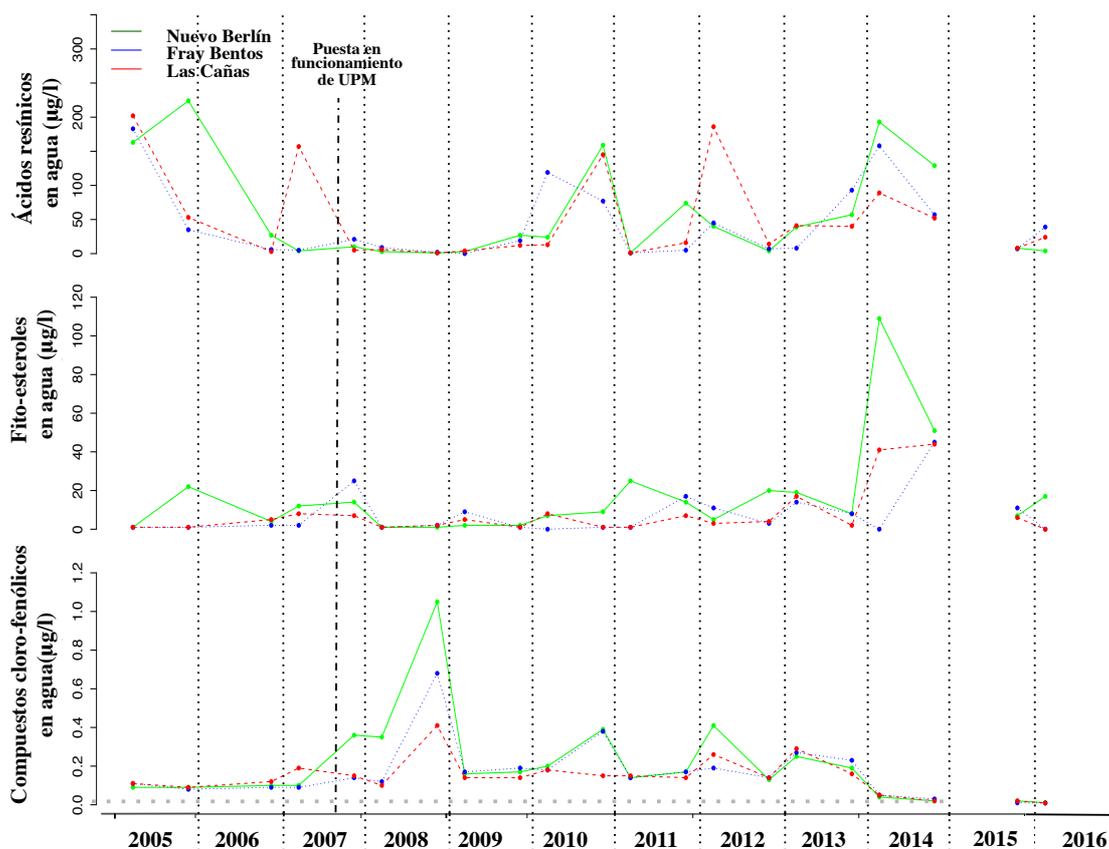
2-CURE-Facultad de Ciencias

E-mail de contacto: passer@fcien.edu.uy

peces (Walker et al. 2002; Dubé et al. 2008). No existen valores de referencia o límites establecidos para este tipo de compuestos en agua a nivel nacional.

### *Compuestos cloro-fenólicos*

La mayoría de los compuestos cloro-fenólicos analizados en agua se hallaron por debajo del límite de detección (16 congéneres analizados en total). Solo se hallaron concentraciones por encima del límite de detección para 2, 3, 6 Tri-clorofenol como sucede frecuentemente en estos muestreos (e.g. González-Bergonzoni 2015). Este compuesto fue hallado en los tres sitios y sus valores se encuentran en el orden de nanogramos por litro de agua (0,011  $\mu\text{g/l}$  en la zona referencia, y 0,009  $\mu\text{g/l}$  en la zona de impacto inmediata y en la zona receptora lejana), lo cual es considerado como un nivel bajo. El nivel máximo permitido en agua para uso humano es siempre mayor a 1  $\mu\text{g/l}$  en la normativa de diferentes países (e.g. Michalowicz 2005, Vlastos et al. 2016) y 10  $\mu\text{g/l}$  para los tri-cloro-fenoles particularmente (legislación de la Unión Europea). Existieron diferencias significativas entre las concentraciones en agua del río pre y post-UPM (M-W;  $Z = -2.3$ ;  $p = 0,020$ ) (Tabla 4) siendo mayores durante el período post UPM (Fig. 3). El pico máximo de concentración de estos compuestos registrado durante los últimos 10 años ocurrió en diciembre de 2008, siendo mayor en Nuevo Berlín (1,05  $\mu\text{g/l}$ ), intermedio en Fray Bentos (0,6  $\mu\text{g/l}$ ) y menor en Las Cañas (0,4  $\mu\text{g/l}$ ), disminuyendo aguas abajo. Sin embargo, los valores siempre han sido considerablemente menores a los límites máximos establecidos antes mencionados y no se han encontrado diferencias entre la zona referencia y receptoras de efluente (M-W  $p > 0.05$ , Tabla 4), lo cual apoyaría que su origen es mayormente ajeno a la planta de celulosa de UPM S.A. En un estudio previo realizado por la Comisión Administradora del Río Uruguay (CARU) en 2002 las concentraciones de compuestos cloro-fenólicos en agua en la zona de Salto Grande también se hallaban en niveles bajos ( $< 1 \mu\text{g/l}$ ) (Anon 2002).



**Figura 3.** Variación en la concentración de ácidos resínicos (arriba), Fito-esteroles (medio) y sustancias cloro-fenólicas (abajo), en agua del Río Uruguay en las tres áreas estudiadas.

En resumen, las mayores concentraciones de ácidos resínicos han sido las registradas en el período pre-UPM, no existiendo diferencias entre los tres sitios de estudio. No existen diferencias en la concentración de Fito-esteroles entre períodos, aunque las concentraciones son mayores en la zona de Nuevo Berlín, que en Fray Bentos o Las Cañas. Las mayores concentraciones de sustancias cloro-fenólicas han ocurrido en el período post-UPM, aunque no se han encontrado diferencias entre las concentraciones de la zona referencia y zonas receptoras. Por detalles sobre los análisis estadísticos ver Tabla 4.

#### *Dioxinas (dibenzo-p-dioxinas y dibenzo-furanos poli-clorados: PCDDFs)*

Iván Gonzalez-Bergonzoni<sup>1</sup>, Alejandro D'Anatro<sup>1</sup>, Samanta Stebniki<sup>1</sup>, Nicolás Vidal<sup>1</sup>, Franco 20  
Teixeira de Mello<sup>2</sup>

1-Departamento de Ecología y Evolución, Facultad de Ciencias, Iguá 4225 Esq. Matajojo C.P. 11400 Montevideo, Tel 093 563 908

2-CURE-Facultad de Ciencias

E-mail de contacto: passer@fcien.edu.uy

Los valores totales máximos de concentración de dioxinas en unidades de Toxicidad Equivalente (WHO-TEQ) se han mantenido bajos e idénticos entre las tres zonas (0,48 pg/l en las tres zonas, lo cual corresponde al límite de cuantificación) (Tabla 2; Fig. 4). Es importante mencionar que se adjudicó el valor del límite de cuantificación cuando las muestras presentaron valores por debajo del mismo pero superiores al límite de detección (Apéndice 1). Ninguno de los congéneres de dioxinas analizados se encontró por encima del límite de cuantificación en ninguna de las zonas. Valores por encima del límite de cuantificación (y muy bajos) ya habían sido encontrados para las tres áreas durante algunos muestreos puntuales durante los estudios de línea de base (Tana 2014; González-Bergonzoni et al. 2015b). Los resultados correspondientes a niveles de dioxinas presentes en el agua de río en las tres zonas estudiadas se muestran en la Tabla 2 y Fig. 4 y los detalles de la concentración de cada uno de los 17 congéneres analizados pueden verse en el Apéndice 1.

Durante los estudios en los últimos diez años (2005-2016) hemos observado que las mayores concentraciones de dioxinas en agua han sido las encontradas durante el período post-UPM (ANOVA,  $F = 5,04$ ;  $p = 0,02$ ), aunque se han encontrado en niveles similares entre las zonas de referencia y receptoras (ANOVA  $p > 0,05$ , Tabla 4), lo cual plantearía que su origen puede ser ajeno a la planta de UPM S.A. (Gonzalez-Bergonzoni et al. 2015b).

Como punto de comparación, en un estudio de aguas superficiales de Japón utilizadas como fuente de agua potable, la concentración media de dioxinas fue de 56,4 pg/l (Kim et al. 2002), valor muy por encima del hallado regularmente durante los monitoreos del Río Uruguay.

#### *PCBs (bi-feniles poli-clorados)*

El mayor valor posible de concentración de PCBs en agua fue similar en los tres sitios (adjudicando el valor del límite de cuantificación a los valores inferiores al mismo), siendo de 0,012 pg/l en Nuevo Berlín; 0,014 pg/l en Fray Bentos y de 0,011 pg/l en Las Cañas (Tabla 2, Fig. 4). Ninguno de los congéneres de PCBs analizados en los tres

Iván González-Bergonzoni<sup>1</sup>, Alejandro D'Anatro<sup>1</sup>, Samanta Stebniki<sup>1</sup>, Nicolás Vidal<sup>1</sup>, Franco 21  
Teixeira de Mello<sup>2</sup>

<sup>1</sup>-Departamento de Ecología y Evolución, Facultad de Ciencias, Iguá 4225 Esq. Mataojo C.P. 11400 Montevideo, Tel 093 563 908

<sup>2</sup>-CURE-Facultad de Ciencias

E-mail de contacto: passer@fcién.edu.uy

sitios se halló por encima del límite de cuantificación (de un total de 37 congéneres analizados). Los valores de PCBs en agua en las tres zonas de estudio se muestran en la tabla 2 y Fig. 4. Los valores de concentración máxima potencial de cada congénere de PCB, así como su conversión a unidades Toxicas Equivalentes (WHO-TEQ) pueden verse en detalle en el apéndice 1.

Debido a la falta de réplicas suficiente en el período pre-UPM no se puede realizar una comparación estadística entre la concentración pre y post planta de celulosa, sin embargo los valores de referencia colectados en el período de línea de base (entre 0,04 y 0,05 pg/l en diciembre del 2006) en los tres sitios se encuentran en el mismo entorno de los hallados en el período de monitoreo 2007-2016. Considerando el período 2005-2016 los mayores valores –por encima del límite de cuantificación– fueron los hallados en la zona receptora lejana de Las Cañas en noviembre de 2014, donde la sumatoria de unidades tóxicas equivalentes fue 7,6 pg/l, debido principalmente a la presencia de los congéneres co-planares PCB-77, 81, 126 y 169. Esto no se ha repetido hasta el momento, siendo los valores de toxicidad equivalente (WHO-TEQ) en Las Cañas similares en todos los sitios de estudio, ya que los valores hallados por encima del límite de detección en ese sitio, son levemente superiores al mismo.

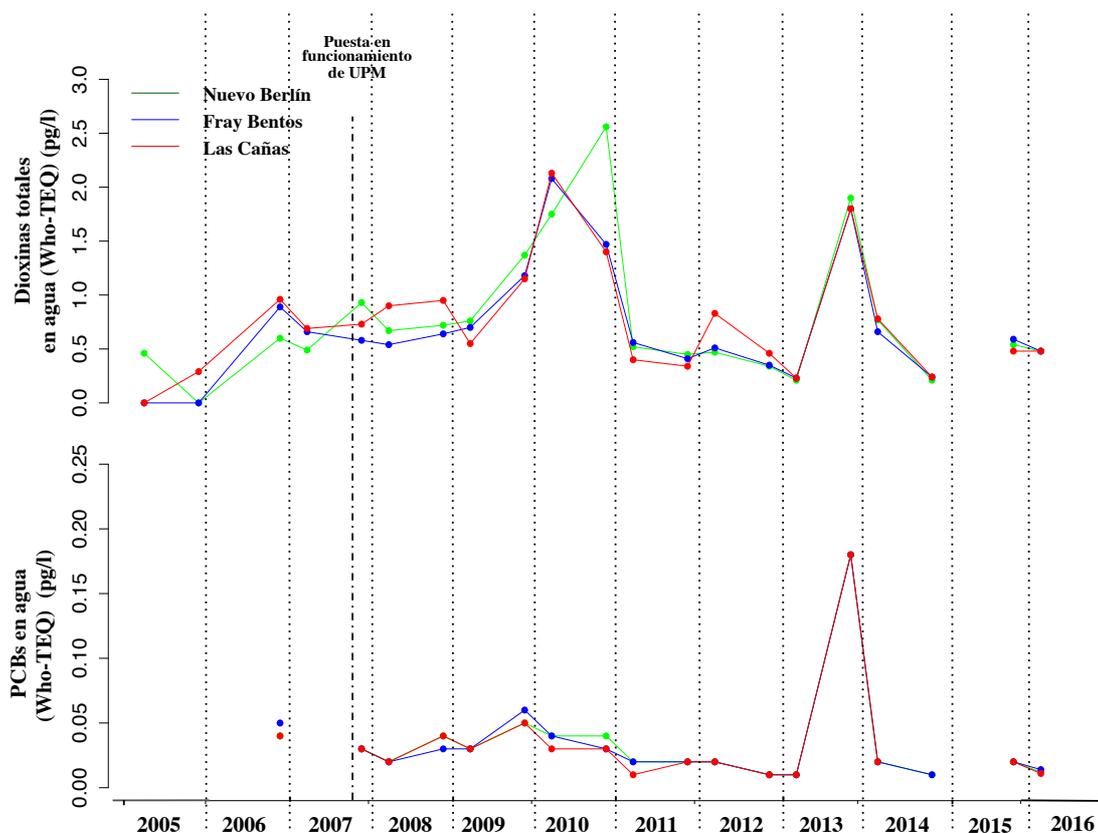
Las concentraciones de PCBs se encontraron por debajo del límite recomendado en agua según las regulaciones más estrictas (e.g. límite superior de 100 pg/l para Columbia Británica en Canadá; Prevention 2001). Estudios en el Río Uruguay llevados a cabo por DINAMA, previos a la realización de los estudios de línea de base de UPM S.A., han reportado valores de PCBs en el entorno a las 7000 pg/l, estando por encima del límite recomendado por la legislación Argentina de 1000 pg/l (DINAMA-SOHMA, SHN 1998; UNEP 2002). Sin embargo, durante los estudios de línea de base y monitoreos llevados a cabo desde 2005, no se han registrado valores mayores a los permitidos, aún considerando las legislaciones más restrictivas (Fig. 4). Los valores de concentración de PCBs en el agua del río no han diferido entre zonas referencia y receptoras (M-W  $p > 0,05$ , Tabla 8) indicando que su origen sería ajeno a los efluentes de UPM S.A.

Iván Gonzalez-Bergonzoni<sup>1</sup>, Alejandro D'Anatro<sup>1</sup>, Samanta Stebniki<sup>1</sup>, Nicolás Vidal<sup>1</sup>, Franco 22  
Teixeira de Mello<sup>2</sup>

1-Departamento de Ecología y Evolución, Facultad de Ciencias, Iguá 4225 Esq. Mataojo C.P. 11400 Montevideo, Tel 093 563 908

2-CURE-Facultad de Ciencias

E-mail de contacto: passer@fcien.edu.uy



**Figura 4.** Variación en la concentración de dioxinas (arriba) y PCBs (abajo) en agua del río Uruguay, los valores representan el máximo valor potencial, adjudicando el valor del límite de cuantificación a cada congénere, en caso de poseer un valor inferior al mismo, expresados en unidades de toxicidad equivalente (WHO-TEQ). Para facilitar la visualización se excluyó del gráfico el valor de concentración de PCB máximo hallado en todo el período (7.6 pg/l), correspondiendo a la localidad de Las Cañas en Noviembre de 2014 (González-Bergonzoni et al. 2015b).

Para el análisis de toda la serie temporal (2005-2016) de concentraciones de clorofenoles, ácidos resínicos y Fito-esteroles, así como para las concentraciones de dioxinas y PCBs en agua, se han omitido los resultados del muestreo de abril 2015 en los análisis estadísticos y gráficos. Esto se debe a que en dicho período estas muestras fueron analizadas en diferentes laboratorios y bajo diferentes límites de detección, imposibilitando la comparación de esos datos con el resto. Igualmente, destacamos que dichos resultados estuvieron por debajo del límite de cuantificación y por debajo de los

límites estándares establecidos por la Unión Europea (González-Bergonzoni et al. Iván Gonzalez-Bergonzoni<sup>1</sup>, Alejandro D'Anatro<sup>1</sup>, Samanta Stebniki<sup>1</sup>, Nicolás Vidal<sup>1</sup>, Franco 23 Teixeira de Mello<sup>2</sup>

1-Departamento de Ecología y Evolución, Facultad de Ciencias, Iguá 4225 Esq. Matajojo C.P. 11400 Montevideo, Tel 093 563 908

2-CURE-Facultad de Ciencias

E-mail de contacto: passer@fcien.edu.uy

2015b).

### Bilis y músculo de peces

Los resultados de concentración de sustancias potencialmente tóxicas en bilis y músculo de peces se resumen en la Tabla 3.

**Tabla 3.** Concentración de compuestos cloro-fenólicos, ácidos resínicos, Fito-esteroles en bilis y Dioxinas, PCBs Hg y Pb en músculo de *I. labrosus* en las tres zonas monitoreadas durante abril de 2016.

Área	Cloro-fenoles (ng/g de peso seco)	Ácidos resínicos ( $\mu$ g/g de peso seco)	Fito-esteroles ( $\mu$ g/g de peso seco)	Dioxinas (pg/g de peso fresco) (Límite superior Who-TEQ 2005)	PCBs (pg/g de peso fresco) (Límite superior Who-TEQ 2005)	Hg (mg/kg)	Pb (mg/kg)
Nuevo Berlín	474	0	450	0,045	0,084	0,067	<0.05
Fray Bentos	577	0	637	0,046	0,095	0,066	<0.05
Las Cañas	470	0	821	0,042	0,06	0,051	<0.05

\*valores de Pb por debajo del límite de cuantificación

### Ácidos resínicos

Durante el presente monitoreo no se detectó la presencia de ácidos resínicos en bilis de *I. labrosus* (Tabla 3, Fig. 7), a pesar de que los valores hallados suelen ser bajos (Gonzalez-Bergonzoni et al. 2015b). siendo la primera vez que no se detecta este compuesto en el líquido biliar de estos peces. La causa de la ausencia de estos compuestos en este período es desconocida. Los niveles de concentración de ácidos resínicos encontrados durante el período 2007-2016 son similares a los hallados en los estudios de línea de base (M-W;  $p > 0.05$ ) y tampoco se encontraron diferencias significativas entre las tres áreas de estudio (M-W;  $p > 0.05$ ) (Tabla 4). En general, los valores han oscilado hasta un máximo de 600  $\mu$ g/g de peso seco, a excepción de un gran pico registrado en las tres áreas de estudio en noviembre de 2009 (con valores superiores a 3000  $\mu$ g/g de peso seco en las tres áreas) (Fig. 7). Es importante destacar

Iván Gonzalez-Bergonzoni<sup>1</sup>, Alejandro D'Anatro<sup>1</sup>, Samanta Stebniki<sup>1</sup>, Nicolás Vidal<sup>1</sup>, Franco 24  
Teixeira de Mello<sup>2</sup>

1-Departamento de Ecología y Evolución, Facultad de Ciencias, Iguá 4225 Esq. Mataojo C.P. 11400 Montevideo, Tel 093 563 908

2-CURE-Facultad de Ciencias

E-mail de contacto: passer@fcien.edu.uy

que durante ese período se registró la mayor crecida del nivel del río en nuestro período de estudio. Este pico podría ser atribuible a la descomposición de material proveniente de zonas vegetadas inundables adyacentes, liberando ácidos resínicos que han entrado al río durante este período. Sin embargo, durante el presente período, donde el caudal del río también fue extremo y similar al de noviembre del 2009, no se han registrado estos compuestos en la bilis de esta misma especie.

En esta ocasión, también analizamos la concentración de ácidos resínicos, Fito-esteroles y compuestos cloro-fenólicos en bilis de un bagre negro proveniente del área de referencia de Nuevo Berlín, y de una tararira proveniente del área receptora inmediata de Fray Bentos. El análisis de estas especies se realizó con el fin de complementar la información generada para nuestra especie “modelo”, ya que también son potenciales especies locales y de importancia comercial. En cuanto a la concentración de ácidos resínicos los análisis para estas especies, coinciden con los resultados para el bagre trompudo, siendo que no se detectaron ácidos resínicos en su líquido biliar.

### *Fito-esteroles*

Las concentraciones de Fito-esteroles en bilis de *I. labrosus* en el presente período de monitoreo han sido mayores en la zona receptora lejana de Las Cañas (821  $\mu\text{g/g}$  de peso seco), seguidas por el área receptora inmediata de efluente en Fray Bentos (637  $\mu\text{g/g}$  de peso seco) y menores en el área referencia de Nuevo Berlín (450  $\mu\text{g/g}$  de peso seco), (Fig. 5 y 6). Esto coincide con los monitoreos de 2015 donde las concentraciones de Fito-esteroles han sido mayores en el área de Las Cañas. Durante el presente período, y al igual que ocurría desde noviembre del 2014, la composición de fito-esteroles estuvo dominada por campesterol y menor proporción de sitosterol (Apéndice 1) (Fig. 5). Sin embargo, a diferencia de los monitoreos de noviembre del 2014 y los del 2015 (González-Bergonzoni et al. 2015) en este muestreo también se detectó la presencia de campestanol (en proporción muy menor al resto de los fito-esteroles hallados) (Figura 5).

Iván Gonzalez-Bergonzoni<sup>1</sup>, Alejandro D’Anatro<sup>1</sup>, Samanta Stebniki<sup>1</sup>, Nicolás Vidal<sup>1</sup>, Franco 25  
Teixeira de Mello<sup>2</sup>

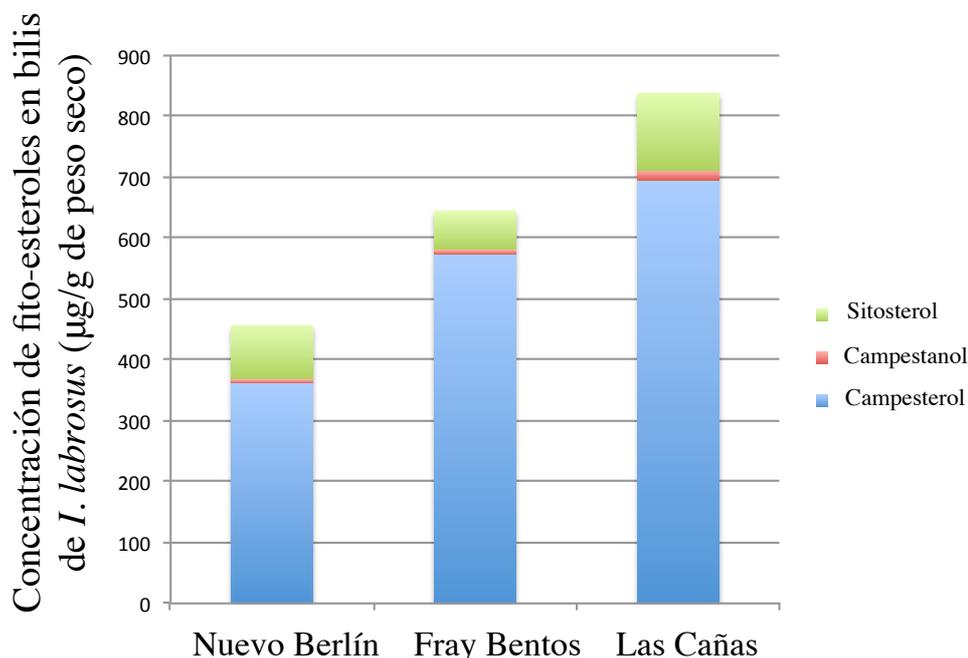
1-Departamento de Ecología y Evolución, Facultad de Ciencias, Iguá 4225 Esq. Mataojo C.P. 11400 Montevideo, Tel 093 563 908

2-CURE-Facultad de Ciencias

E-mail de contacto: passer@fcien.edu.uy

Las concentraciones de Fito-esteroles encontradas durante este período de muestreo son menores a que las correspondientes a los muestreos de línea de base y monitoreos previos a la instalación de la planta de UPM S.A., habiéndose registrado, por ejemplo, valores máximos superiores a 1500  $\mu\text{g/g}$  de peso seco en Fray Bentos en diciembre de 2006). Sin embargo, no se encontraron diferencias significativas entre los períodos pre y post-UPM (M-W  $p > 0.05$ , Tabla 4) así como tampoco se han encontrado diferencias significativas entre los diferentes períodos de estudio, ni entre las zonas de referencia y receptoras de efluente (M-W  $p > 0.05$ , Tabla 4).

La concentración de Fito-esteroles medida en el bagre negro colectado en Nuevo Berlín fue la máxima registrada desde el comienzo del monitoreo en 2005, con 1893  $\mu\text{g/g}$  de peso seco, mientras que en la tararira capturada en el área receptora inmediata la concentración fue baja, 339  $\mu\text{g/g}$  de peso seco. Este valor fue similar al nivel de las mínimas registradas para el bagre trompudo desde el 2005. La gran variabilidad entre estas diferentes especies (bagre trompudo, tararira y bagre negro) puede indicar que la concentración de fito-esteroles está relacionada con la diferente dieta o hábitat que estas especies presentan.



### Áreas de estudio

**Figura 5.** Concentración de Fito-esteroides en bilis de *I. labrosus* durante el monitoreo de abril de 2016 en las tres áreas de estudio. A: Nuevo Berlín, B: Fray Bentos, C: Las Cañas.

### Compuestos cloro-fenólicos

La concentración de compuestos cloro-fenólicos en bilis de *I. labrosus* fue mayor en la zona de Fray Bentos (577 ng/g de peso seco), seguido por Nuevo Berlín (474 ng/g de peso seco) y finalmente la zona receptora lejana, Las Cañas (470 ng/g de peso seco) (Tabla 3, Fig. 6 y 7). Se han encontrado tres tipos de compuestos principales estando en similares proporciones en los tres sitios, siendo dominantes los cloro-fenoles, seguidos por los cloro-cateoles y en menores cantidades los tri-cloro-sirinoles (Fig. 6). Se observa la misma tendencia en estos los valores durante los muestreos de noviembre de 2014 y noviembre del 2015, a diferencia del muestreo de abril 2015, donde solo se hallaron cloro-fenoles. (González-Bergonzoni et al. 2015).

Iván González-Bergonzoni<sup>1</sup>, Alejandro D'Anatro<sup>1</sup>, Samanta Stebniki<sup>1</sup>, Nicolás Vidal<sup>1</sup>, Franco 27  
Teixeira de Mello<sup>2</sup>

1-Departamento de Ecología y Evolución, Facultad de Ciencias, Iguá 4225 Esq. Matajojo C.P. 11400 Montevideo, Tel 093 563 908

2-CURE-Facultad de Ciencias

E-mail de contacto: passer@fcien.edu.uy

Las mayores concentraciones de sustancias cloro-fenólicas en bilis de *I. labrosus* han sido halladas durante el período de monitoreo (2007-2016) (M-W,  $Z = -2.44$ ;  $p = 0,001$ ), no siendo significativamente diferentes entre la zona de referencia y receptoras (M-W,  $p > 0.05$ , Tabla 4). Sin embargo, los mayores picos de concentración siempre fueron registrados en la zona de referencia de Nuevo Berlín (Fig. 7). Durante el presente muestreo de abril 2016, el bagre negro proveniente de Nuevo Berlín, así como en la tararira colectada en Fray Bentos, tuvieron una concentración de compuestos cloro-fenólicos menor a la reportada en los bagres trompudos de todas las áreas de estudio durante este período (346 ng/g en bagre negro y 378 ng/g en tararira) (Apendice 1).

Aproximadamente durante el período comprendido entre los años 2011 al 2014, se observan picos ocasionales de concentración de sustancias cloro-fenólicas, particularmente en la zona referencia de Nuevo Berlín (i.e. específicamente para los períodos de diciembre de 2011, 2012 y para abril de 2014; Fig. 7). Sin embargo, dado que los mayores picos ocurren mayormente en la zona de referencia y esas concentraciones disminuyen aguas abajo en las zonas receptoras de efluentes de UPM S.A., no serían atribuibles a los efluentes de la planta. Una gran proporción de compuestos cloro-fenólicos son derivados de pesticidas utilizados en agricultura (Michalowicz 2005). Estos compuestos son asimilados por los peces a través de sus branquias y mediante su dieta y suelen ser acumulados y magnificados en sus tejidos (Munkittrick et al. 1991; Michalowicz 2005; EEM 2010). En nuestro país se utiliza una gran cantidad de diversos herbicidas que pueden derivar en compuestos cloro-fenólicos; consecuentemente, residuos de pesticidas clorados provenientes de la agricultura han sido hallados previamente en tejidos de peces en el área de Nuevo Berlín (Ríos et al. 2010). Por este motivo es probable que el origen de estas sustancias radique en las actividades agrícolas que están en proceso de expansión desde hace más de 10 años en la zona (Ríos et al. 2010; Seigneur et al. 2014). A modo de referencia comparativa, las concentraciones de compuestos cloro-fenólicos hallados en bilis de *I. labrosus* del Río Uruguay se encuentran en valores similares que las concentraciones naturales en bilis de peces de ríos del norte de Europa, la cual ronda los 1000-10000 ng/g d.w. de peso seco

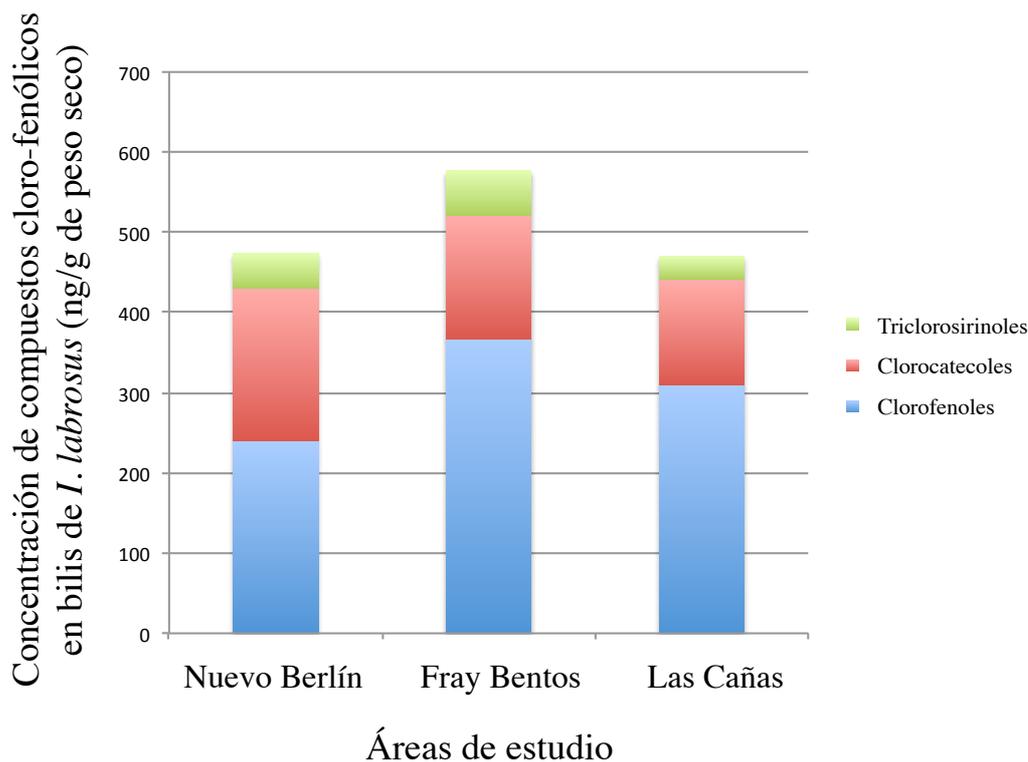
Iván Gonzalez-Bergonzoni<sup>1</sup>, Alejandro D'Anatro<sup>1</sup>, Samanta Stebniki<sup>1</sup>, Nicolás Vidal<sup>1</sup>, Franco 28  
Teixeira de Mello<sup>2</sup>

1-Departamento de Ecología y Evolución, Facultad de Ciencias, Iguá 4225 Esq. Mataojo C.P. 11400 Montevideo, Tel 093 563 908

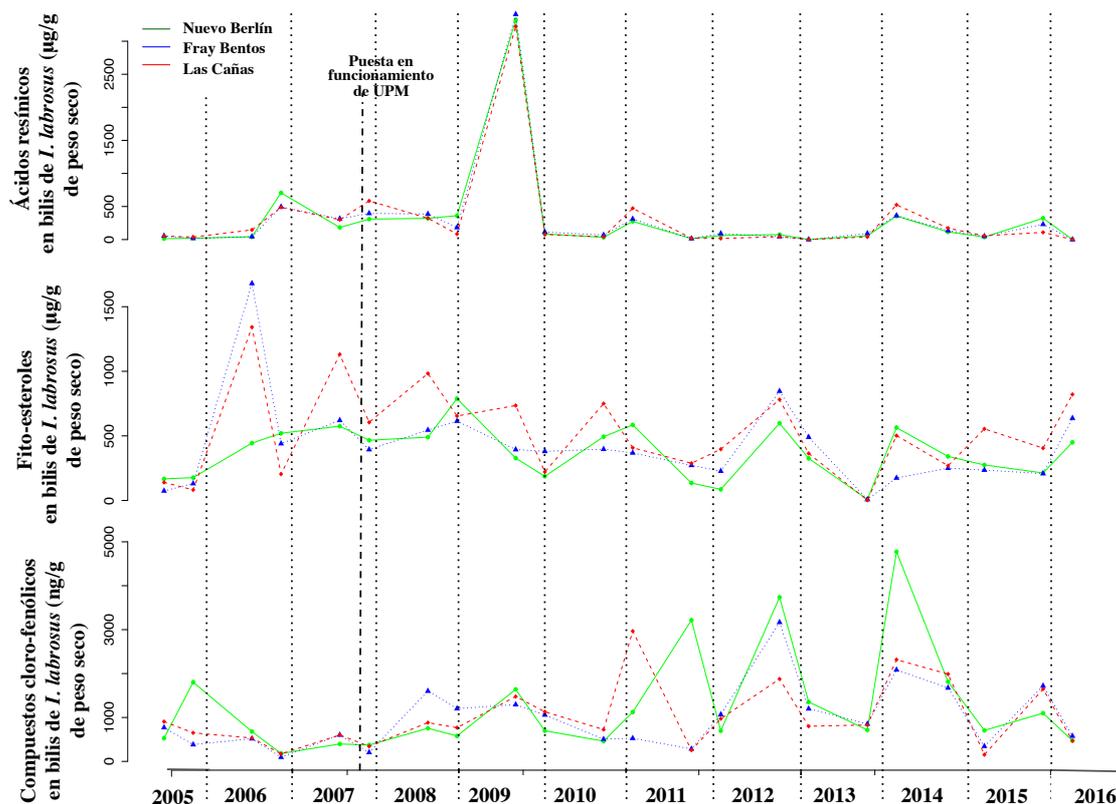
2-CURE-Facultad de Ciencias

E-mail de contacto: passer@fcien.edu.uy

(Tana et al. 1994). Cabe destacar que los cloro-fenoles (CP) hallados son del tipo 3-CP, 4-CP y 5-CP, no habiéndose detectado 2-CP, los cuales ocasionan efectos geno-tóxicos en peces aún en bajas cantidades, e.g. alimento con más de 80 ng/g de peso seco de 2-clorofenoles produce deformaciones en células sanguíneas en *Carasiuss auratus* (Vlastos et al. 2016).



**Figura 6.** Concentración de compuestos cloro-fenólicos en bilis de *I. labrosus* durante el monitoreo de abril de 2016 en las tres áreas de estudio. A: Nuevo Berlín, B: Fray Bentos, C: Las Cañas.



**Figura 7.** Variación en la concentración de ácidos resínicos, fito-esteroles y compuestos cloro-fenólicos en bilis de *I. labrosus* durante todo el período de estudio incluyendo estudios de línea de base (2005-2007) y monitoreos previos (noviembre 2007 hasta abril de 2016) para las tres áreas de estudio. Las concentraciones de cloro-fenoles han sido significativamente mayores luego de la puesta en marcha de UPM S.A., pero no difieren entre las áreas referencia y receptoras.

#### *Dioxinas (dibenzo-p-dioxinas y dibenzo-furanos poli-clorados)*

En abril de 2016, la concentración de dioxinas en músculo de individuos de *I. labrosus* colectados en las tres zonas presentaron valores bajos, estando en niveles inferiores a los encontrados durante los estudios de línea de base. Estos valores fueron mayores en la zona de Fray Bentos con 10 compuestos, de los 17 compuestos analizados por encima del límite de cuantificación, representando un máximo potencial total de 0,046 pg/g de

Iván Gonzalez-Bergonzoni<sup>1</sup>, Alejandro D'Anatro<sup>1</sup>, Samanta Stebniki<sup>1</sup>, Nicolás Vidal<sup>1</sup>, Franco 30  
Teixeira de Mello<sup>2</sup>

1-Departamento de Ecología y Evolución, Facultad de Ciencias, Iguá 4225 Esq. Mataojo C.P. 11400 Montevideo, Tel 093 563 908

2-CURE-Facultad de Ciencias

E-mail de contacto: passer@fcien.edu.uy

peso fresco en unidades tóxicas equivalentes (WHO TEQ 2005) (Figura 8, Apéndice 1). En magnitud le siguen las concentraciones de dioxinas en Nuevo Berlín, con 9 compuestos de los 17 analizados por encima del límite de cuantificación, representando un máximo potencial total de 0,045 pg/g de peso fresco; y finalmente, Las Cañas, con 6 compuestos por encima del límite de cuantificación representando un máximo potencial total de 0,042 pg/g de peso fresco (Figura 8, Apéndice 1).

Las concentraciones de dioxinas halladas en músculo de *I. labrosus* han sido siempre bajas, ya que el límite máximo recomendado para consumo humano por la EU es de 3,5 pg/g de peso fresco, valor muy por encima de los hallados en el presente monitoreo y también en los monitoreos previos, donde se observaron siempre valores menores a 0,5 pg/g de peso fresco (Fig. 8). De acuerdo a las regulaciones en Canadá, podría esperarse un efecto negativo en las poblaciones de peces a partir de concentraciones mayores a 15 pg/g de peso fresco en músculo (EEM 2010).

No se han encontrado diferencias significativas entre las diferentes áreas estudiadas (ANOVA,  $p > 0.05$ ) (Tabla 8) y los valores hallados durante los monitoreos desde 2007 a 2016 fueron significativamente menores a los hallados en estudios de línea de base (ANOVA,  $F= 7.4$ ;  $p = 0.008$ ) continuando con una tendencia decreciente en la concentración de dioxinas halladas en los músculos de la especie seleccionada (Fig. 8, Tabla 4).

Este patrón con tendencia decreciente de la concentración de dioxinas en músculo de *I. labrosus* durante los monitoreos de 2007-2016 en comparación con los estudios de línea de base (2005-2007), también parece repetirse para la Tararira (*Hoplias malabaricus*) y para el Patí (*Luciopimelodus pati*) en el período 2005-2016 (Gonzalez-Bergonzoni et al. 2015b), sin embargo el número de muestras no es suficiente para realizar análisis estadísticos. En Tararira las concentraciones de línea de base (0,11-0,15 pg/g de peso fresco) son mayores a las de muestras colectadas en períodos posteriores que van desde 0,016 a 0,062 pg/g de peso fresco (0,002 pg/g en el individuo proveniente de Fray Bentos analizado durante este muestreo). Lo mismo sucede con las muestras de músculo

de Patí, siendo las concentraciones de dioxinas de muestras de línea de base en torno a los 0,13-0,44 pg/g de peso fresco y en años posteriores (2007-2016) las concentraciones han variado entre 0,051 y 0,12 pg/g de peso fresco (0,051 pg/g en el individuo analizado proveniente del área de Nuevo Berlín durante éste muestreo). El descenso en la concentración de dioxinas en músculo de peces hacia los últimos años, sin existir un cambio en su concentración en agua, puede ser debido a un cambio dietario (al menos en *I. labrosus*), dependiendo en menor cantidad de los recursos asociados al sedimento, en donde las dioxinas se acumulan. Sin embargo, esto es desconocido al momento y se necesitarían más estudios sobre dieta de los peces utilizados para confirmarlo.

Durante abril 2016 también analizamos la concentración de dioxinas en otra especie de importancia comercial: el bagre negro (*Rhamdia quelen*). Las concentraciones halladas fueron bajas al igual que en el resto de las especies analizadas con un máximo valor potencial total de 0,021 pg/g de peso fresco.

#### *PCBs (bi-fenilos-poli-clorados)*

La concentración de PCBs en músculo de *I. labrosus* fue baja, estando al mismo nivel de la mayoría de los muestreos previos (generalmente menor a 0.5 pg/g), pero siendo superior al límite de cuantificación para la gran mayoría de los 37 compuestos analizados (Apéndice 1). Las excepciones a esto fueron el PCB-33 en todos los sitios y el PCB-122 en Las Cañas, los cuales presentaron valores menores al límite de cuantificación. Estos valores fueron levemente mayores en la zona receptora inmediata de Fray Bentos (0,095 pg/g de peso fresco), seguida por la zona referencia de Nuevo Berlín (0,084 pg/g de peso fresco) y levemente menores en la zona receptora lejana de Las Cañas (0,060 pg/g de peso fresco) (Fig. 8, Apéndice 1). Al considerar todo el período de estudio, si bien no podemos hacer análisis estadísticos por la falta de réplicas durante el período de línea de base, los valores de concentración de PCBs (entre 2007-2016) parecen haberse mantenido similares a los registrados previamente durante el período de estudios de línea de base (0,21-0,54 pg/g de peso fresco en diciembre de

Iván Gonzalez-Bergonzoni<sup>1</sup>, Alejandro D'Anatro<sup>1</sup>, Samanta Stebniki<sup>1</sup>, Nicolás Vidal<sup>1</sup>, Franco 32  
Teixeira de Mello<sup>2</sup>

1-Departamento de Ecología y Evolución, Facultad de Ciencias, Iguá 4225 Esq. Mataojo C.P. 11400 Montevideo, Tel 093 563 908

2-CURE-Facultad de Ciencias

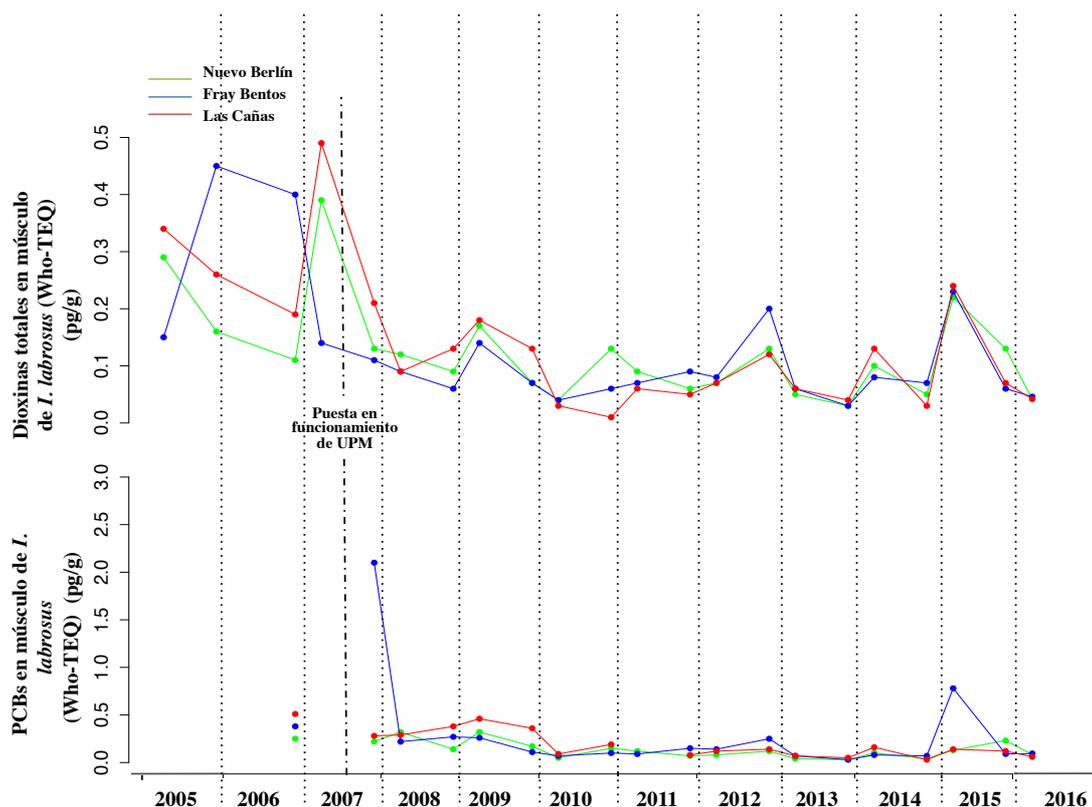
E-mail de contacto: passer@fcien.edu.uy

2006). Sin embargo, no han existido diferencias significativas entre las tres áreas de estudio, (M-W;  $p > 0.05$ ) (Tabla 4) (Fig. 8).

Durante abril 2016 también analizamos la concentración de PCBs en músculo de un Patí y un Bagre negro colectados en Nuevo Berlín y de una Tararira proveniente de Fray Bentos ya que son especies de importancia comercial. Tanto los individuos de Nuevo Berlín (concentración de PCBs en patí de 0,11 pg/g y de 0,081 pg/g en el bagre negro) como el ejemplar de tararira de Fray Bentos (concentración de PCBs de 0,018 pg/g) presentaron bajos niveles de PCBs en músculo, similares a los hallados en el bagre trompudo.

Éstos valores son bajos, al ser comparados con la normativa europea, según la regulación de la Unión Europea 1259/2011 sobre límites de concentración de PCB recomendados. Para los cuales se establece que la concentración de PCBs no debe superar los 6,5 pg/g de peso fresco en unidades toxicas equivalentes WHO TEQ, valor que está muy por encima de los hallados durante este programa de monitoreo. Según la normativa europea, el límite de consumo diario (TDI) sería entre 1-4 pg/kg de peso corporal del consumidor. Basado en estas regulaciones, no habría limitaciones para el consumo humano de los peces, al menos por concentración de dioxinas y PCBs.

En los últimos diez años de estudio, la mayor concentración de PCBs fue detectada en la zona de descarga inmediata a la planta en el muestreo siguiente a su puesta en funcionamiento, con aproximadamente 2 pg/g de peso fresco, sin embargo los valores disminuyeron al siguiente muestreo. Si bien estas se mantuvieron siempre por debajo de las recomendaciones de la normativa europea es recomendable poner especial atención a este parámetro en los siguientes monitoreos.



**Figura 8.** Variación de la concentración de Dioxinas (arriba) y PCBs (abajo) en músculo de peces (*I. labrosus*) a lo largo de los estudios de línea de base y monitoreos previos. Las máximas concentraciones de dioxinas se han encontrado durante los estudios de línea de base, habiendo disminuido desde ese entonces. La concentración de PCB no ha diferido entre los períodos de estudio ni entre las diferentes zonas estudiadas.

### METALES PESADOS

El análisis de los metales pesados Hg y Pb en músculo de *I. labrosus*, durante este período de muestreo al igual que en períodos previos, muestra que las concentraciones de mercurio y plomo se han mantenido bajas. Al igual que en el monitoreo de noviembre de 2015 en la zona de Las Cañas se detectaron las menores concentraciones de Hg (0,051 mg/kg de peso fresco), hallándose concentraciones de 0,067 mg/kg de peso fresco en Nuevo Berlín y 0,066 en Fray Bentos (Fig. 9). Además, a lo largo de los

Iván Gonzalez-Bergonzoni<sup>1</sup>, Alejandro D'Anatro<sup>1</sup>, Samanta Stebniki<sup>1</sup>, Nicolás Vidal<sup>1</sup>, Franco 34  
Teixeira de Mello<sup>2</sup>

1-Departamento de Ecología y Evolución, Facultad de Ciencias, Iguá 4225 Esq. Mataojo C.P. 11400 Montevideo, Tel 093 563 908

2-CURE-Facultad de Ciencias

E-mail de contacto: passer@fcien.edu.uy

estudios de monitoreo no se han encontrado diferencias significativas en las concentraciones de Hg entre el área referencia y las áreas receptoras de efluente (ANOVA  $p > 0,05$ , Tabla 4), por lo cual se descarta un efecto del efluente de UPM S.A. en las concentraciones de estos contaminantes en peces.

Durante abril 2016 también analizamos la concentración de metales pesados en músculo de un ejemplar de Mandubí (*A. militaris*) colectado en Nuevo Berlín, ya que es una especie de consumo local la cual no habíamos analizado a la fecha, por su escasa aparición en los muestreos. En esta especie registramos la mayor concentración de Hg hallada en este muestreo: 0,12 mg/kg de peso fresco. Cabe resaltar que esta especie es de hábitos migradores y sus músculos podrían estar reflejando una concentración más alta presente en el ambiente del cual provienen sus migraciones (desconocido hasta el momento).

Igualmente, éstos y todos los valores previos se encuentran por debajo de los límites máximos recomendados por legislaciones de la Unión Europea, los cuales se hallan en los 0,5 mg/kg de peso fresco (Prevention 2001). A pesar que no existen datos disponibles sobre concentraciones de mercurio en músculo de peces en esta zona del Río Uruguay, en un reciente estudio en el río Cuareim se han encontrado valores de Hg en musculo de peces en el entorno del máximo permitido de acuerdo a la normativa europea (0,48 mg/Kg. de Hg en la especie *Oligosarcus oligolepis*) (Stábile & Teixeira de Mello, datos sin publicar). Así mismo, en un informe de calidad de agua del Río Negro, De Leon & García (2011), reportaron valores de mercurio en agua superiores a los límites máximos permitidos de 0,0002 mg/l en varios sitios del Río Negro. Esta situación no parece reflejarse en el Río Uruguay, o al menos no en el músculo de los peces analizados en esta oportunidad.

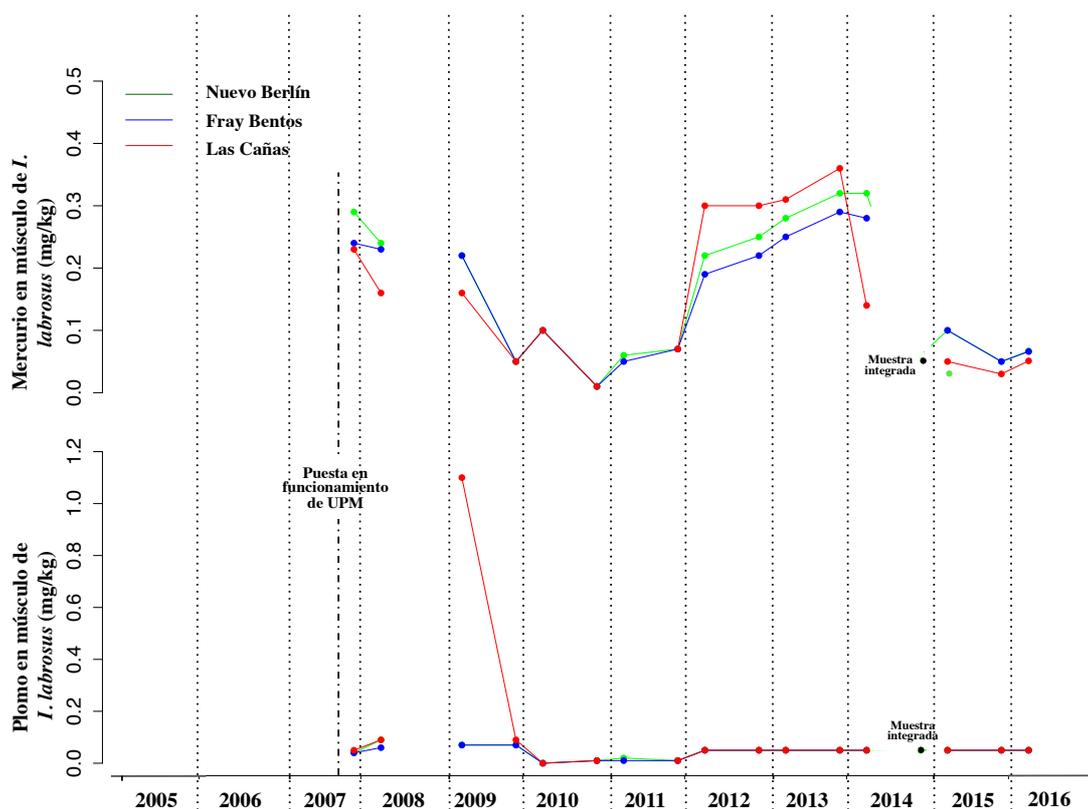
Las concentraciones de Pb en músculo de *I. labrosus* y de *A. militaris* se encontraron por debajo de los límites de detección, al igual que en los estudios de línea de base y monitoreos previos, con la única excepción del monitoreo de abril de 2009 en la zona de Las Cañas con valores mayores a 1 mg/kg (Fig. 10).

Iván Gonzalez-Bergonzoni<sup>1</sup>, Alejandro D'Anatro<sup>1</sup>, Samanta Stebniki<sup>1</sup>, Nicolás Vidal<sup>1</sup>, Franco 35  
Teixeira de Mello<sup>2</sup>

1-Departamento de Ecología y Evolución, Facultad de Ciencias, Iguá 4225 Esq. Mataojo C.P. 11400 Montevideo, Tel 093 563 908

2-CURE-Facultad de Ciencias

E-mail de contacto: passer@fcien.edu.uy



**Figura 9.** Variación en las concentraciones de Hg – mercurio (arriba) y Pb – plomo (abajo) en músculo *I. labrosus* a lo largo del período de estudio. No existen diferencias significativas entre las zonas receptoras de efluente y de referencia. En abril de 2014 se tomó una sola muestra integrando peces de las tres áreas de estudio (símbolo negro).



**Tabla 4.** Resumen de resultados de los test estadísticos entre períodos de muestreo (pre-UPM (2005-2007) vs. Post UPM-(2007-2016)) y entre áreas (referencia vs. receptoras de efluente). Siempre que los datos cumplieron con los requisitos de normalidad y homogeneidad de varianzas se utilizó test de ANOVA y en caso de incumplimiento de estos supuestos se utilizó el test no paramétrico Mann-Whitney (M-W), en todos los casos  $\alpha=0.05$ . En el caso de la concentraciones de Hg, Pb y PCBs no se pudieron testear entre períodos por carecer de datos en el período pre-UPM (“NT”: no testeado). La concentración Pb no pudo ser testeada pues los valores se hallaron siempre por debajo del límite de detección. Las diferencias significativas se resaltan en negrita.

Compuestos	Análisis	Período		Áreas		Interacción periodo-área			Test estadístico utilizado	Resumen de diferencias en concentraciones
		Estadístico	p-valor	Estadístico	p-valor	Estadístico	p-valor	g.l res		
AOX	Agua del río	Z=-1,14	0,25	Z=0,08	0,93				M-W	Sin diferencias
PCDDFs- WHO TEQ	Agua del río	F=5,04	<b>0,02</b>	F=0,11	0,74	F=0,10	0,74	59	ANOVA factorial de 2 vías.	<b>Mayor en periodo 2007-2016 en todos los sitios</b>
PCBs-WHO TEQ	Agua del río	N.T	N.T	Z=0,13	0,89				M-W	Sin diferencias entre sitios
Cloro-fenoles	Agua del río	Z=-2,3	<b>0,02</b>	Z=0,73	0,46				M-W	<b>Mayor en periodo 2007-2016 en todos los sitios</b>
Ácidos resínicos	Agua del río	Z=1,5	0,12	Z=0,15	0,87				M-W	Sin diferencias
Fito-esteroles	Agua del río	Z=-1,2	0,19	Z=2,5	<b>0,001</b>				M-W	<b>Siempre mayores en zona de referencia</b>
PCDDFs- WHO TEQ	Peces- <i>I. labrosus</i> -músculo	F=7,4	<b>0,008</b>	F=0,02	0,88			52	ANOVA de 2 vías	<b>Menor en periodo 2007-2015 en todos los sitios</b>
PCBs-WHO TEQ	Peces- <i>I. labrosus</i> -músculo	N.T	N.T	Z=-0,92	0,35				M-W	Sin diferencias entre sitios
Hg	Peces- <i>I. labrosus</i> -músculo	N.T	N.T	F=0,03	0,84			46	ANOVA de 1 vía	Sin diferencias entre sitios
Pb	Peces- <i>I. labrosus</i> -músculo	N.T	N.T	N.T	N.T					Siempre menor al límite de detección
Cloro-fenoles	Peces- <i>I. labrosus</i> -bilis	Z=-2,44	<b>0,01</b>	Z=0,36	0,7				M-W	<b>Mayor en periodo 2007-2016 en todos los sitios</b>
Ácidos resínicos	Peces- <i>I. labrosus</i> -bilis	Z=-0,74	0,45	Z=-0,36	0,71				M-W	Sin diferencias
Fito-esteroles	Peces- <i>I. labrosus</i> -bilis	Z=-1,5	0,13	Z=-0,87	0,38				M-W	Sin diferencias

# Los test estadísticos no incluyen datos de dioxinas y PCBs en agua y peces ni de cloro-fenoles, ácidos resínicos y fito-esteroles en agua correspondientes al muestreo de abril 2015 por no ser comparables debido a un mayor valor de límite de detección utilizado en los análisis por ser realizados en diferentes laboratorios en esta única ocasión.

## CONCLUSIONES FINALES Y RECOMENDACIONES

Al igual que en períodos previos, en este monitoreo de exposición correspondiente a abril de 2016 no se han encontrado sustancias tóxicas por encima de niveles límite aconsejados por diferentes regulaciones internacionales en ninguna de las tres áreas de estudio. En particular, las concentraciones de dioxinas, PCBs, Hg y Pb encontradas en músculos de peces no significan un impedimento para el consumo humano de acuerdo a los límites indicados por las normativas de la Unión Europea.

No se han encontrado diferencias estadísticamente significativas entre las concentraciones de los compuestos tóxicos analizados de las zona de referencia y las áreas aguas abajo de UPM S.A., con la única excepción de la concentración de fito-esteroles, la cual es menor en las zonas receptoras que en la zona de referencia (Tabla 4). Todo esto sugiere que las concentraciones de contaminantes halladas no son atribuibles a los efluentes de UPM S.A., ya que no existe aumento en la concentración de contaminantes en la zona receptora inmediata (Fray Bentos) ni en la zona receptora lejana (Las Cañas).

En su gran mayoría, los niveles de concentración de sustancias potencialmente tóxicas para la biota halladas, se encuentran al mismo nivel que las concentraciones halladas en estudios de línea de base, como son los casos de metales pesados AOX, ácidos resínicos en bilis y fito-esteroles en agua y bilis, o incluso en menores concentraciones que en dicho período, como es el ejemplo de los ácidos resínicos en agua y dioxinas en músculo de peces. Como excepciones podemos mencionar las concentraciones de dioxinas y cloro-fenoles en agua y cloro-fenoles en peces, habiéndose registrado mayores concentraciones en el período de monitoreo (2007-2015) luego de la puesta en marcha de UPM S.A. en todas las áreas por igual. Las concentraciones máximas de AOX hasta el momento han sido halladas durante este último muestreo en abril del 2016, siendo aproximadamente cuatro veces más altas en la zona referencia de Nuevo Berlín, y aparentemente diluyéndose aguas abajo hacia Fray Bentos y Las Cañas.

A pesar que los valores de concentración de AOX, dioxinas y cloro-fenoles en agua y

Iván Gonzalez-Bergonzoni<sup>1</sup>, Alejandro D'Anatro<sup>1</sup>, Samanta Stebniki<sup>1</sup>, Nicolás Vidal<sup>1</sup>, Franco 38  
Teixeira de Mello<sup>2</sup>

1-Departamento de Ecología y Evolución, Facultad de Ciencias, Iguá 4225 Esq. Mataojo C.P. 11400 Montevideo, Tel 093 563 908

2-CURE-Facultad de Ciencias

E-mail de contacto: passer@fcien.edu.uy

peces son sustancialmente menores a los límites permitidos por normas internacionales y registros de áreas naturales, su aumento no debería ser menospreciado por las autoridades, ya que de seguir esta tendencia en los siguientes años podrían traer consecuencias nocivas para la salud (UNEP 2002). Como ha sido sugerido en estos estudios de monitoreo, el origen de aumento de dichos compuestos no tendría origen en los efluentes de UPM S.A. y podría estar vinculado a la actividad agropecuaria de la zona. Estos compuestos podrían ser derivados de agroquímicos –como ser insecticidas y herbicidas– cuyos compuestos degradados forman frecuentemente dioxinas, clorofenoles y compuestos órgano-halógenos (AOX) (EEM 2010, Michalowicz 2005, UNEP 2002). Esta posibilidad concuerda con las altas concentraciones de pesticidas clorados halladas en Nuevo Berlín –zona de referencia sin impacto de efluentes de UPM S.A.– durante un estudio realizado durante los años 2009-2010 (Ríos et al. 2010). Además las altas concentraciones de AOX en agua durante este periodo podrían estar relacionadas a las inundaciones que precedieron y se mantuvieron durante el periodo de estudio. Estas inundaciones afectaron ciudades (e.g. Paysandú) y campos agrícolas localizados aguas arriba del área de estudio pudiendo permitir una mayor entrada de estas sustancias hacia el río, pero naturalmente esta hipótesis debería de ser puesta a prueba

La continuidad del presente monitoreo permitirá evidenciar cambios en las concentraciones de sustancias potencialmente tóxicas y evaluar si su origen es atribuible a efluentes de la planta de pasta de celulosa de UPM S.A. o a fuentes externas. Además de representar una medida de monitoreo ambiental que permitirá detectar y tomar medidas de respuesta ante potenciales problemas ambientales debidos a efluentes de la planta de UPM S.A., el presente programa de monitoreo provee de información esencial para el diagnóstico ambiental del Río Uruguay.

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Ali, M. & T. R. Sreekrishnan, 2001. Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents: a review. *Advances in Environmental Research* 5:175-196.
- Prevention, I. P. 2001. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC): Reference document on Best Available Techniques in the pulp and paper industry. December 2001. European Commission:
- Anon 2002. Calidad de las aguas del curso principal y puntos críticos del Río Uruguay. Informe Técnico 2002. Publicaciones de la Comisión Administradora del Río Uruguay. Paysandú, Diciembre 2002, Uruguay.
- Asplund, G., A. Grimvall & C. Pettersson, 1989. Naturally produced adsorbable organic halogens (AOX) in humic substances from soil and water. *Science of The Total Environment* 81–82:239-248 doi:[http://dx.doi.org/10.1016/0048-9697\(89\)90130-7](http://dx.doi.org/10.1016/0048-9697(89)90130-7).
- D'Anatro, A., N. Vidal, I. González-Bergonzoni, F. Teixeira de Mello, J. Tana & D. Naya, 2013. Geographic and sasonal variation analysis of digestive morphology in the catfish *Iheringichthys labrosus* along lower Rio Uruguay. *Open access animal physiology*, 5:9-13.
- De Leon, L. & C. García, 2011. Monitoreo y evaluacion de calidad de agua: plan para la definicion de una linea de base del Rio Negro. Departamento de calidad ambiental, DINAMA, Montevideo, Uruguay, 35.
- Dubé, M. G., K. R. Munkittrick & L. M. Hewitt, 2008. Case study: pulp and paper mill impacts. In Giulio, R. T. D. & D. E. Hinton (eds) *The toxicology of fishes*. CRC Press, Boca Raton, Florida, 933-970.
- EEM, C., 2010. Pulp and Paper environmental effects monitoring (EEM) technical guidance document. Environment Canada, 26.
- Gonzalez-Bergonzoni, I., A. D'Anatro, S. Stebniki & F. Teixeira de Mello, 2015a. Estructura comunitaria y diversidad de peces en el Rio Uruguay: monitoreo en la

Iván Gonzalez-Bergonzoni<sup>1</sup>, Alejandro D'Anatro<sup>1</sup>, Samanta Stebniki<sup>1</sup>, Nicolás Vidal<sup>1</sup>, Franco 40 Teixeira de Mello<sup>2</sup>

1-Departamento de Ecología y Evolución, Facultad de Ciencias, Iguá 4225 Esq. Mataojo C.P. 11400 Montevideo, Tel 093 563 908

2-CURE-Facultad de Ciencias

E-mail de contacto: [passer@fcien.edu.uy](mailto:passer@fcien.edu.uy)

- zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A.,  
Noviembre 2014. UPM S.A, Fray Bentos, Uruguay: 29p.
- González-Bergonzoni, I., A. D'Anatro, S. Stebniki & F. Teixeira de Mello, 2015b.  
Monitoreo de exposición: monitoreo en la zona receptora de efluentes de la  
planta de pasta de celulosa UPM S.A, Abril 2015. UPM S.A, Fray Bentos,  
Uruguay: 39p.
- Gonzalez-Bergonzoni, I., A. D'Anatro, S. Stebniki & F. Teixeira de Mello, 2016.  
Estructura comunitaria y diversidad de peces en el Rio Uruguay: monitoreo en la  
zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A,  
Noviembre 2015. UPM S.A, Fray Bentos, Uruguay.
- Grahn, O., J. Tana, C. Monfelt, J. Hårdig & K. E. P. o. t. s. n. p.-. Lehtinen,  
Environmental impact of two Swedish bleached kraft pulp mills as determined  
by field surveys. In: 1st Symposium on Environmental Fate and Effects of  
Bleached Pulp Mill Effluents, 1991.
- Grimvall, A., K. Laniewski, H. Boren, S. Johansson & S. Kaugare, 1994.  
Organohalogenes of natural or unknown origin in surface water and precipitation.  
Toxicol Environ Chem 46:183-196.
- Hayer, F. & J. C. Pihan, 1996. Accumulation of extractable organic halogens (eox) by  
the freshwater mussel, *Anodonta cygnea* L., Exposed to chlorine bleached pulp  
and paper mill effluents. *Chemosphere* 32(4):791-803  
doi:[http://dx.doi.org/10.1016/0045-6535\(95\)00364-9](http://dx.doi.org/10.1016/0045-6535(95)00364-9).
- Hayer, F., P. Wagner & J. C. Pihan, 1996. Monitoring of extractable organic halogens  
(EOX) in chlorine bleached pulp and paper mill effluents using four species of  
transplanted aquatic mollusks. *Chemosphere* 33(11):2321-2334  
doi:[http://dx.doi.org/10.1016/0045-6535\(96\)00323-2](http://dx.doi.org/10.1016/0045-6535(96)00323-2).
- Haynes, D., P. Mosse & G. Levay, 1995. The use of transplanted cultured mussels  
(*Mytilus edulis*) to monitor pollutants along the Ninety Beach, Victoria,  
Australia – I. Extractable organohalogenes (EOX). *Marine Pollution Bulletin*  
30(7):463-469.

- Heath-Canada, 2010. Current canadian objectives, guildelines and regulations (en línea). . Health Canada, Ottawa, Canada. .
- Hillis, W. E., Unique qualities of eucalypt wood. . In: International Conference on Bleached Kraft Pulp Mills: Technical and Environmental Issues, Melbourne, Australia, 1991.
- Johnsen, K., K. Mattson, T. J., T. R. Stethridge, J. Hemming & K. Lehtinen, 1995. Uptake and elimination of resin acids and physiological responses in rainbow trout exposed to total mill effluent from integrated newsprint mill. *Environmental Toxicology and Chemistry* 14(9):1561-1568.
- Masdeu, M., F. T.-d. Mello, M. Loureiro & M. Arim, 2011. Feeding habits and morphometry of *Iheringichthys labrosus* (Lütken, 1874) in the Uruguay River (Uruguay). *Neotropical Ichthyology* 9:657-664.
- Mc Martin, D. W., W. Von Trümping, J. V. Headley & J. A. Gillies, 2003. Observations of Resin Acid Distribution in the River Saale, Germany. *Canadian water resources journal* 28(3):359-373.
- Michalowicz, J., 2005. The occurrence of chlorophenols, chlorocathecols and chlorinated methoxyphenols in drinking water of the largest cities in Poland. *Polish Journal of Environmental Studies* 14(3):327 – 333.
- Munkittrick, K. R., C. B. Portt, G. V. D. Kraak, I. R. Smith & D. A. Rokosh, 1991. Impact of bleached kraft mill effluent on population characteristics, liver MFO activity, and serum steroid levels of a Lake Superior white sucker (*Catostomus commersoni*) population. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 48(8):1371-1380.
- Oikari A, Lonn B-E, Castren M, Nakari T, Snickars-Nikinmaa B, Bister H, Virtanen E. Toxicological effects of dehydroabietic acid (DHAA) on the trout, *Salmo gairdneri* Richardson, in fresh water. *Water Res* 1983;17: 81–9.
- Oikari, A. & B. Holmbom, 1986. Assessment of water contamination by chlorophenolics and resin acids with the aid of fish bile metabolites. *Aquatic toxicology and environmental fate* 9:252-267.

- Ríos, M., N. Zaldúa & S. Cupeiro, 2010. Evaluación participativa de plaguicidas en el sitio RAMSAR Parque Nacional Esteros de Farrapos e Islas del Río Uruguay. Vida Silvestre Uruguay, Montevideo, Uruguay.
- Saizar, C., D. Miguez, M. Dabezies, F. Teixeira de Mello, J. Clemente, G. Ferrari, L. Boccardi & J. Tana, 2010. Línea de base para evaluar el impacto de una planta de celulosa en el Río Uruguay. Innotec 5:1-12.
- Sloof, W., H. de Kruijf, J. Pellinen, J. Kukkonen, A. Herb, P. Mäkelä & A. Oikari, 1993. Proceedings of the 2nd European Conference on Ecotoxicology Bioaccumulation of pulp mill effluent-related compounds in aquatic animals. Science of The Total Environment 134:499-510  
doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697\(05\)80052-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697(05)80052-X).
- Soimasuo, M., 1997. The effects of pulp and paper mill effluents on fish: a biomarker approach. .
- Tana, J., 2014. Fish exposure studies: monitoring studies in the recipient of UPM pulp mill, April 2014. AF-Consult Ltd - UPM S.A., Fray Bentos, Uruguay, 30.
- Tana, J., A. Rosemarin, K. Lehtinen, J. Härdig, O. Grahn & L. Landner, 1994. Assessing impacts on Baltic coastal ecosystem with mesocosm and fish biomarker test. A comparison of new and old wood pulp bleaching technologies. Science of the Total Environment 145(3):213-234.
- Taylor, B. R., K. L. Yeager, S. G. Abernethy & S. G. Westlake, 1988. Scientific criteria document for development of provincial water quality objectives and guidelines: Resin acids. Queens's printer for Ontario Ottawa, ON, Canada.
- Underwood, A., 1991. Beyond BACI: Experimental designs for detecting human environmental impacts on temporal variations in natural populations. Marine and Freshwater Research 42(5):569-587  
doi:<http://dx.doi.org/10.1071/MF9910569>.
- UNEP, 2002. Regionally based assesement of persistent toxic substances. In: PROGRAMME, U. N. E. (ed). United Nations, Global Environment Facility, Chatelaine, Switzerland.

- Vlastos D, Antonopoulou, M. & I. Konstantinou. 2016 Evaluation of toxicity and genotoxicity of 2-chlorophenol on bacteria, fish and human cells. *Science of the Total Environment* 551–552 (2016) 649–655
- Wilson A.E., Moore, E.R.B., & W. Mohn. 1996. Isolation and Characterization of Isopimaric Acid-Degrading Bacteria from a Sequencing Batch Reactor Applied and environmental microbiology, Sept. 1996, p. 3146–3151
- Walker, S. L., K. Hedley & E. Porter, 2002. Pulp and paper environmental effects monitoring in Canada: an overview. *Water Qual Res J Can* 37:7-19.

## APENDICE 1

### RESULTADOS CRUDOS DE ANÁLISIS DE LABORATORIO

Analytical Report Nr.: AR-16-KF-002747-01

Date: 9.6.2016

Page 1/2



Client Code:: KF0000269

 UPM-Kymmene Oyj, Pulp /  
Rubanin-Hildén

 Gervasio González  
Fray Bentos Mill  
Ruta Puente Puerto Km. 307  
Fray Bentos  
FINLAND

 Copy to : Gervasio González (gervasio.gonzalez@upm.com), Ivan  
Gonzalez (ivan2012uy@gmail.com)

Our reference:: EUFIKO-00002691

Sample reception date: 26.05.2016

Batch comment:

<b>Sample code Nr.:</b>	<b>113-2016-00006160</b>	Analysis starting date: 26.05.2016	
<b>Sample described as:</b>	River water from site Nuevo Berlin 21/4/16		
<b>Sample description:</b>	Natural water		
		Results	Unit
(a) <b>AN100 - AOX - FR</b>			
Method: EN ISO 9562			
AOX	0,12		mg/l

<b>Sample code Nr.:</b>	<b>113-2016-00006161</b>	Analysis starting date: 26.05.2016	
<b>Sample described as:</b>	River water from site Fray Bentos 15/4/16		
<b>Sample description:</b>	Natural water		
		Results	Unit
(a) <b>AN100 - AOX - FR</b>			
Method: EN ISO 9562			
AOX	0,03		mg/l

<b>Sample code Nr.:</b>	<b>113-2016-00006162</b>	Analysis starting date: 26.05.2016	
<b>Sample described as:</b>	River water from site Las Cañas 23/4/16		
<b>Sample description:</b>	Natural water		
		Results	Unit
(a) <b>AN100 - AOX - FR</b>			
Method: EN ISO 9562			
AOX	0,02		mg/l

SIGNATURE



 Virva Kinnunen  
ASM  
+358 50 3111 081

EXPLANATORY NOTE

**Analytical Report Nr.: AR-16-KF-002747-01****Date: 9.6.2016****Page 2/2**

This report shall not be reproduced except in full. The results relate only to the sample analyzed. Statement is not part of accreditation. Accredited methods of the analyzing laboratory have been evaluated by the national accreditation body of the country in question. Additional information on measurement uncertainties are available upon request. This report has been created electronically and has been verified and authorized.

# = The result differs from the reference value

[ ] = Possible reference values are shown inside square brackets

(a) = Accredited analysis

(MU) = Expanded measurement uncertainty (k=2)

\* = Result below quantification level

\*\* = Result below detection level

FR - Eurofins Umwelt Ost GmbH (Freiberg), GERMANY - DIN EN ISO/IEC 17025:2005 D-PL-14081-01-00

Extractives in water samples, µg/L

	Nuevo Berlin	Fray Bentos	Los Canas
<b>Fatty acids</b>			
14:0	20		16
15:0	13		
16:1			
16:0	267	208	150
17:0ai?	24		25
18:3			0
18:2	24		18
9-18:1	103	93	87
11-18:1	17		
18:0	127	83	87
20:3	936	1056	964
20:0	22	31	32
22:0	33	24	
23:0			
24:0	342	348	396
$\Sigma FA$	1929	1844	1774
<b>Resin acids</b>			
pimaric			
sandaracopimaric			
isopimaric			
palustric			
dehydroabietic	4	39	24
abietic			
neoabietic			
$\Sigma RA$	4	39	24
<b>Sterols and triterpenoids</b>			
cholesterol			
campesterol			
campestanol			
sitosterol	17		
sitostanol			
$\Sigma campest+sitost$	17	0	0

Detectionlimit ca 1-3 µg/L

Chlorophenolic substances in water samples, ng/L

	Nuevo Berlin	Fray Bentos	Los Canas
Chlorophenols:			
2,6 CP-2			
2,4 CP-2			
2,4,6 CP-3			
3,4,5 CP-3			
2,3,6 CP-3	11	9	9
2,3,4,6 CP-4			
CP-5			
Chlorogujacos:			
4,5 CG-2			
3,4,5 CG-3			
4,5,6 CG-3			
CG-4			
Chlorocatecoles:			
3,4 CC-2			
3,4,6 CC-3			
3,4,5 CC-3			
CC-4			
Trichlorosyrinoles			
CS-3			



**Department of Health Protection**

Chemicals and Health Unit

2016-06-27

Facultad de Ciencias, Universidad de la República  
Ivan Gonzalez  
Iguà 4225  
Montevideo CP 11400  
Uruguay  
South America

Sample information	
Sample matrix	3 water samples
Sample codes	Water (LC) 23.4.2016 Water (NB) 15.4.2016 Water (FB) 22.4.2016
Sender of samples	Alejandro D´Anatro, Facultad de Ciencias, Universidad de la República
Date of sampling	2016-04-14 – 2016-04-24
Date of sample arrival	2016-05-09
Date of analysis	2016-06-10 – 2016-06-27

**Task**

Determination of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (PCDD/PCDFs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in water.

**Method description**

Determination of PCDD/PCDFs, PCBs, co-PCBs and other POPs in water samples (YKAT MO8).

Analytes were extracted from water sample with toluene. Solvent was exchanged to hexane and sample was purified on a silica gel column, an activated carbon column and an activated alumina column.

<sup>13</sup>C-labelled PCDD/PCDFs (altogether 16 standards) were used as internal standards to quantitate the amount of PCDDs/PCDFs.

<sup>13</sup>C-labelled PCB congeners (PCB 28, 52, 80, 101, 105, 114, 118, 123, 128, 138, 153, 156, 157, 167, 170, 180, 189, 194 and 209) and <sup>13</sup>C-labelled non-*ortho*- (co-PCB) congeners (PCB 77, 81, 126 and 169) were used as internal standards for PCBs and co-planar PCBs.

The quantification PCDD/PCDF and PCB congeners was performed by selective ion recording using a HP6890/Autospec Ultima mass spectrometer (resolution 10 000) with column DB-5 MS (60 m, ID 0.25 mm, 0.25 µm). The analytical method is accredited.

Limits of quantification for individual PCDD/PCDF compounds were 0.07 – 1.00 pg/l. The limit of quantification of individual PCB congeners ranged between 0.06 – 94 pg/l.

This report shall not be reproduced except in full without the written approval of the testing laboratory T077

Terveysten ja hyvinvoinnin laitos • Institutet för hälsa och välfärd • National Institute for Health and Welfare  
Neulaniementie 4, Kuopio, PL/PB/P.O. Box 95, FI-70701 Kuopio Finland, puh/tel +358 29 524 6000, e-mail [info.ykat@thl.fi](mailto:info.ykat@thl.fi)

[www.thl.fi](http://www.thl.fi)



**Department of Health Protection**

Chemicals and Health Unit

2016-06-27

**Results**

Attached you will find the results and toxic equivalent factors (TEF) used in the calculations of toxic equivalents (TEQ).

**Expanded measurement uncertainty of results**

When WHO-TEQ of PCDD/PCDFs is:

< 1 pg/l the uncertainty of analysis is  $\pm 50\%$

1-5 pg/l the uncertainty of analysis is  $\pm 40\%$

> 5 pg/l, the uncertainty of analysis is  $\pm 30\%$

When WHO-TEQ of PCBs is:

< 1 pg/l the uncertainty of analysis is  $\pm 50\%$

$\geq 1$  pg/l, the uncertainty of analysis is  $\pm 35\%$

**Further information**

This document has 10 pages altogether, including the appendice.

Päivi Ruokojärvi  
Senior researcher

Katri Mehtonen  
Research analyst

Sample Water (LC) 23.4.2016  
 THL code 16K0190

Polychlorinated dibenzo- <i>p</i> -dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs)	Concentration per volume, pg/l
<i>polychlorinated dibenzo-p-dioxins</i>	
2,3,7,8-TCDD	<0.071
1,2,3,7,8-PeCDD	<0.17
1,2,3,4,7,8-HxCDD	<0.24
1,2,3,6,7,8-HxCDD	<0.23
1,2,3,7,8,9-HxCDD	<0.20
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	<0.25
OCDD	<0.96
<i>polychlorinated dibenzofurans</i>	
2,3,7,8-TCDF	<0.089
1,2,3,7,8-PeCDF	<0.092
2,3,4,7,8-PeCDF	<0.10
1,2,3,4,7,8-HxCDF	<0.15
1,2,3,6,7,8-HxCDF	<0.12
2,3,4,6,7,8-HxCDF	<0.14
1,2,3,7,8,9-HxCDF	<0.15
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	<0.20
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	<0.19
OCDF	<0.42
<i>in total</i>	
sum (lower bound)	0
sum (upper bound)	3.8
WHO <sub>1998</sub> TEQ (lower bound)	0
WHO <sub>1998</sub> TEQ (upper bound)	0.43
WHO <sub>2005</sub> TEQ (lower bound)	0
WHO <sub>2005</sub> TEQ (upper bound)	0.41

Values below the Limit of Quantification are shown as "<LOQ". In the sum calculations, values below LOQ are treated as either zero (lower bound) or as the LOQ (upper bound).

Sample Water (NB) 15.4.2016  
 THL code 16K0191

Polychlorinated dibenzo- <i>p</i> -dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs)	Concentration per volume, pg/l
<i>polychlorinated dibenzo-p-dioxins</i>	
2,3,7,8-TCDD	<0.068
1,2,3,7,8-PeCDD	<0.16
1,2,3,4,7,8-HxCDD	<0.39
1,2,3,6,7,8-HxCDD	<0.39
1,2,3,7,8,9-HxCDD	<0.32
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	<0.36
OCDD	<0.99
<i>polychlorinated dibenzofurans</i>	
2,3,7,8-TCDF	<0.080
1,2,3,7,8-PeCDF	<0.087
2,3,4,7,8-PeCDF	<0.11
1,2,3,4,7,8-HxCDF	<0.22
1,2,3,6,7,8-HxCDF	<0.18
2,3,4,6,7,8-HxCDF	<0.22
1,2,3,7,8,9-HxCDF	<0.24
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	<0.21
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	<0.25
OCDF	<0.44
<i>in total</i>	
sum (lower bound)	0
sum (upper bound)	4.7
WHO <sub>1998</sub> TEQ (lower bound)	0
WHO <sub>1998</sub> TEQ (upper bound)	0.50
WHO <sub>2005</sub> TEQ (lower bound)	0
WHO <sub>2005</sub> TEQ (upper bound)	0.48

Values below the Limit of Quantification are shown as "<LOQ". In the sum calculations, values below LOQ are treated as either zero (lower bound) or as the LOQ (upper bound).

Sample Water (FB) 22.4.2016  
 THL code 16K0192

Polychlorinated dibenzo- <i>p</i> -dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs)	Concentration per volume, pg/l
<i>polychlorinated dibenzo-p-dioxins</i>	
2,3,7,8-TCDD	<0.084
1,2,3,7,8-PeCDD	<0.16
1,2,3,4,7,8-HxCDD	<0.30
1,2,3,6,7,8-HxCDD	<0.28
1,2,3,7,8,9-HxCDD	<0.24
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	<0.30
OCDD	<1.0
<i>polychlorinated dibenzofurans</i>	
2,3,7,8-TCDF	<0.10
1,2,3,7,8-PeCDF	<0.11
2,3,4,7,8-PeCDF	<0.13
1,2,3,4,7,8-HxCDF	<0.22
1,2,3,6,7,8-HxCDF	<0.18
2,3,4,6,7,8-HxCDF	<0.22
1,2,3,7,8,9-HxCDF	<0.25
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	<0.21
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	<0.30
OCDF	<0.44
<i>in total</i>	
sum (lower bound)	0
sum (upper bound)	4.5
WHO <sub>1998</sub> TEQ (lower bound)	0
WHO <sub>1998</sub> TEQ (upper bound)	0.50
WHO <sub>2005</sub> TEQ (lower bound)	0
WHO <sub>2005</sub> TEQ (upper bound)	0.48

Values below the Limit of Quantification are shown as "<LOQ". In the sum calculations, values below LOQ are treated as either zero (lower bound) or as the LOQ (upper bound).

Sample **Water (LC) 23.4.2016**  
 THL code **16K0190**

Polychlorinated biphenyls (PCBs)	Concentration per volume, pg or ng/l
<i>non-ortho-PCBs, or coplanar PCBs, pg</i>	
CO-PCB-77	<4.4
CO-PCB-81	<0.14
CO-PCB-126	<0.061
CO-PCB-169	<0.069
<i>other PCBs, ng</i>	
PCB-18	<0.057
PCB-28	<0.090
PCB-33	<0.055
PCB-47	<0.053
PCB-49	<0.038
PCB-51	<0.0093
PCB-52	<0.085
PCB-60	<0.014
PCB-66	<0.041
PCB-74	<0.029
PCB-99	<0.016
PCB-101	<0.080
PCB-105	<0.011
PCB-110	<0.059
PCB-114	<0.0018
PCB-118	<0.037
PCB-122	<0.0015
PCB-123	<0.0017
PCB-128	<0.011
PCB-138	<0.071
PCB-141	<0.022
PCB-153	<0.083
PCB-156	<0.0065
PCB-157	<0.0007
PCB-167	<0.0025
PCB-170	<0.026
PCB-180	<0.045
PCB-183	<0.014
PCB-187	<0.019
PCB-189	<0.0008
PCB-194	<0.0034
PCB-206	<0.0016
PCB-209	<0.0009
<i>in total</i>	
sum <i>ng</i> (lower bound)	0
sum <i>ng</i> (upper bound)	0.99
WHO <sub>1998</sub> TEQ <i>pg</i> (lower bound)	0
WHO <sub>1998</sub> TEQ <i>pg</i> (upper bound)	0.017
WHO <sub>2005</sub> TEQ <i>pg</i> (lower bound)	0
WHO <sub>2005</sub> TEQ <i>pg</i> (upper bound)	0.011
<i>in total, ng</i>	
Indicator-PCBs (lower bound)	0
Indicator-PCBs (upper bound)	0.45

Values below the Limit of Quantification are shown as "<LOQ". In the sum calculations, values below LOQ are treated as either zero (lower bound) or as the LOQ (upper bound).

Sample Water (NB) 15.4.2016  
 THL code 16K0191

Polychlorinated biphenyls (PCBs)	Concentration per volume, pg or ng/l
<i>non-ortho-PCBs, or coplanar PCBs, pg</i>	
CO-PCB-77	<4.5
CO-PCB-81	<0.14
CO-PCB-126	<0.069
CO-PCB-169	<0.085
<i>other PCBs, ng</i>	
PCB-18	<0.059
PCB-28	<0.093
PCB-33	<0.057
PCB-47	<0.055
PCB-49	<0.039
PCB-51	<0.0097
PCB-52	<0.088
PCB-60	<0.014
PCB-66	<0.043
PCB-74	<0.030
PCB-99	<0.017
PCB-101	<0.083
PCB-105	<0.012
PCB-110	<0.061
PCB-114	<0.0009
PCB-118	<0.038
PCB-122	<0.0008
PCB-123	<0.0008
PCB-128	<0.011
PCB-138	<0.073
PCB-141	<0.022
PCB-153	<0.086
PCB-156	<0.0067
PCB-157	<0.0008
PCB-167	<0.0026
PCB-170	<0.027
PCB-180	<0.046
PCB-183	<0.014
PCB-187	<0.020
PCB-189	<0.0008
PCB-194	<0.0035
PCB-206	<0.0017
PCB-209	<0.0009
<i>in total</i>	
sum ng (lower bound)	0
sum ng (upper bound)	1.0
WHO <sub>1998</sub> TEQ pg (lower bound)	0
WHO <sub>1998</sub> TEQ pg (upper bound)	0.018
WHO <sub>2005</sub> TEQ pg (lower bound)	0
WHO <sub>2005</sub> TEQ pg (upper bound)	0.012
<i>in total, ng</i>	
Indicator-PCBs (lower bound)	0
Indicator-PCBs (upper bound)	0.47

Values below the Limit of Quantification are shown as "<LOQ". In the sum calculations, values below LOQ are treated as either zero (lower bound) or as the LOQ (upper bound).

Sample **Water (FB) 22.4.2016**  
 THL code **16K0192**

Polychlorinated biphenyls (PCBs)	Concentration per volume, pg or ng/l
<i>non-ortho-PCBs, or coplanar PCBs, pg</i>	
CO-PCB-77	<4.5
CO-PCB-81	<0.14
CO-PCB-126	<0.088
CO-PCB-169	<0.086
<i>other PCBs, ng</i>	
PCB-18	<0.059
PCB-28	<0.094
PCB-33	<0.057
PCB-47	<0.056
PCB-49	<0.040
PCB-51	<0.0098
PCB-52	<0.089
PCB-60	<0.015
PCB-66	<0.043
PCB-74	<0.030
PCB-99	<0.017
PCB-101	<0.084
PCB-105	<0.012
PCB-110	<0.062
PCB-114	<0.0010
PCB-118	<0.038
PCB-122	<0.0008
PCB-123	<0.0010
PCB-128	<0.011
PCB-138	<0.074
PCB-141	<0.023
PCB-153	<0.087
PCB-156	<0.0068
PCB-157	<0.0006
PCB-167	<0.0026
PCB-170	<0.027
PCB-180	<0.047
PCB-183	<0.014
PCB-187	<0.020
PCB-189	<0.0008
PCB-194	<0.0035
PCB-206	<0.0016
PCB-209	<0.0008
<i>in total</i>	
sum <i>ng</i> (lower bound)	0
sum <i>ng</i> (upper bound)	1.0
WHO <sub>1998</sub> TEQ <i>pg</i> (lower bound)	0
WHO <sub>1998</sub> TEQ <i>pg</i> (upper bound)	0.020
WHO <sub>2005</sub> TEQ <i>pg</i> (lower bound)	0
WHO <sub>2005</sub> TEQ <i>pg</i> (upper bound)	0.014
<i>in total, ng</i>	
Indicator-PCBs (lower bound)	0
Indicator-PCBs (upper bound)	0.47

Values below the Limit of Quantification are shown as "<LOQ". In the sum calculations, values below LOQ are treated as either zero (lower bound) or as the LOQ (upper bound).

**Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs)**

**Nomenclature and toxic equivalency factors (TEFs)**

Compound		WHO <sub>1998</sub> TEF <sup>a</sup>	WHO <sub>2005</sub> TEF <sup>b</sup>
<i>chlorinated dibenzo-p-dioxins</i>			
2,3,7,8-TCDD	2,3,7,8-tetrachloro dibenzo- <i>p</i> -dioxin	1.0	1.0
1,2,3,7,8-PeCDD	1,2,3,7,8-pentachloro dibenzo- <i>p</i> -dioxin	1.0	1.0
1,2,3,4,7,8-HxCDD	1,2,3,4,7,8-hexachloro dibenzo- <i>p</i> -dioxin	0.1	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	1,2,3,6,7,8-hexachloro dibenzo- <i>p</i> -dioxin	0.1	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	1,2,3,7,8,9-hexachloro dibenzo- <i>p</i> -dioxin	0.1	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1,2,3,4,6,7,8-heptachloro dibenzo- <i>p</i> -dioxin	0.01	0.01
OCDD	1,2,3,4,6,7,8,9-octachloro dibenzo- <i>p</i> -dioxin	0.0001	0.0003
<i>chlorinated dibenzofurans</i>			
2,3,7,8-TCDF	2,3,7,8-tetrachloro dibenzofuran	0.1	0.1
1,2,3,7,8-PeCDF	1,2,3,7,8-pentachloro dibenzofuran	0.05	0.03
2,3,4,7,8-PeCDF	2,3,4,7,8-pentachloro dibenzofuran	0.5	0.3
1,2,3,4,7,8-HxCDF	1,2,3,4,7,8-hexachloro dibenzofuran	0.1	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	1,2,3,6,7,8-hexachloro dibenzofuran	0.1	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	1,2,3,7,8,9-hexachloro dibenzofuran	0.1	0.1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	2,3,4,6,7,8-hexachloro dibenzofuran	0.1	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1,2,3,4,6,7,8-heptachloro dibenzofuran	0.01	0.01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1,2,3,4,7,8,9-heptachloro dibenzofuran	0.01	0.01
OCDF	1,2,3,4,6,7,8,9-octachloro dibenzofuran	0.0001	0.0003

<sup>a</sup> Van der Berg et al., 1998. Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. *Environmental Health Perspectives* 106(12):775-792.

<sup>b</sup> Van der Berg et al., 2006. The 2005 World Health Organization reevaluation of human and Mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds. *Toxicological Sciences* 93(2):223-241.

**Polychlorinated biphenyls (PCBs)**

**Nomenclature and toxic equivalency factors (TEFs)**

Compound		WHO <sub>1998</sub> TEF <sup>a</sup>	WHO <sub>2005</sub> TEF <sup>b</sup>
<i>non-ortho substituted PCBs</i>			
PCB-77	3,3',4,4'-tetrachloro biphenyl	0.0001	0.0001
PCB-81	3,4,4',5-tetrachloro biphenyl	0.0001	0.0003
PCB-126	3,3',4,4',5-pentachloro biphenyl	0.1	0.1
PCB-169	3,3',4,4',5,5'-hexachloro biphenyl	0.01	0.03
<i>other PCBs</i>			
PCB-18	2,2',5-trichloro biphenyl		
PCB-28 <sup>c</sup>	2,4,4'-trichloro biphenyl		
PCB-33	2',3,4-trichloro biphenyl		
PCB-47	2,2',4,4'-tetrachloro biphenyl		
PCB-49	2,2',4,5'-tetrachloro biphenyl		
PCB-51	2,2',4,6'-tetrachloro biphenyl		
PCB-52 <sup>c</sup>	2,2',5,5'-tetrachloro biphenyl		
PCB-60	2,3,4,4'-tetrachloro biphenyl		
PCB-66	2,3',4,4'-tetrachloro biphenyl		
PCB-74	2,4,4',5-tetrachloro biphenyl		
PCB-99	2,2',4,4',5-pentachloro biphenyl		
PCB-101 <sup>c</sup>	2,2',4,5,5'-pentachloro biphenyl		
PCB-105	2,3,3',4,4'-pentachloro biphenyl	0.0001	0.00003
PCB-110	2,3,3',4',6-pentachloro biphenyl		
PCB-114	2,3,4,4',5-pentachloro biphenyl	0.0005	0.00003
PCB-118	2,3',4,4',5-pentachloro biphenyl	0.0001	0.00003
PCB-122	2',3,3',4,5-pentachloro biphenyl		
PCB-123	2',3,4,4',5-pentachloro biphenyl	0.0001	0.00003
PCB-128	2,2',3,3',4,4'-hexachloro biphenyl		
PCB-138 <sup>c</sup>	2,2',3,4,4',5'-hexachloro biphenyl		
PCB-141	2,2',3,4,5,5'-hexachloro biphenyl		
PCB-153 <sup>c</sup>	2,2',4,4',5,5'-hexachloro biphenyl		
PCB-156	2,3,3',4,4',5-hexachloro biphenyl	0.0005	0.00003
PCB-157	2,3,3',4,4',5'-hexachloro biphenyl	0.0005	0.00003
PCB-167	2,3',4,4',5,5'-hexachloro biphenyl	0.00001	0.00003
PCB-170	2,2',3,3',4,4',5-heptachloro biphenyl		
PCB-180 <sup>c</sup>	2,2',3,4,4',5,5'-heptachloro biphenyl		
PCB-183	2,2',3,4,4',5',6-heptachloro biphenyl		
PCB-187	2,2',3,4',5,5',6-heptachloro biphenyl		
PCB-189	2,3,3',4,4',5,5'-heptachloro biphenyl	0.0001	0.00003
PCB-194	2,2',3,3',4,4',5,5'-octachloro biphenyl		
PCB-206	2,2',3,3',4,4',5,5',6-nonachloro biphenyl		
PCB-209	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-decachloro biphenyl		

<sup>a</sup> Van der Berg et al., 1998. Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. *Environmental Health Perspectives* 106(12):775-792.

<sup>b</sup> Van der Berg et al., 2006. The 2005 World Health Organization reevaluation of human and Mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds. *Toxicological Sciences* 93(2):223-241.

<sup>c</sup> Indicator PCBs (PCB-28, -52, -101, -138, -153, and -180)

## Extractives in fishbile, µg/g dry weight

	I. Labrosus (NB)	I. Labrosus (FB)	I. Labrosus (LC)	R. Quelen (NB)	H. Malabarikus (FB)
<b>Fatty acids</b>					
14:0	115	92	58	73	19
15:0					
16:0	1837	1441	1146	1300	194
16:1	398	352	826	334	37
17:0	364	375	314	123	16
18:3	25	9	17	0	0
18:2	419	296	125	325	42
9-18:1	1141	964	636	1031	120
11-18:1	521	412	623	401	47
18:0	1077	930	640	697	208
19:0					
20:4					
20:5					
20:3	188	167	291	1442	235
20:2					
20:1					
20:0	31	27	31	48	14
22:6					
22:5					
22:0	21	19	22	41	12
24:0	15	10	31	134	13
Σ FA	6153	5095	4761	5950	956
<b>Resin acids</b>					
pimaric					
sandaracopimaric					
isopimaric					
palustric					
dehydroabietic					
abietic					
neoabietic					
Σ RA	0	0	0	0	0
ox.resin acids					
<b>Sterols and triterpenoids</b>					
cholesterol	4052	3432	2725	6272	1354
fecosterol	55	73	117	149	82
campesterol	362	574	695	165	163
campestanol	6	7	17	76	25
sitosterol	88	63	126	1728	175
Σ campest+sitost	450	637	821	1893	339
<b>Dryweight, %</b>	13.3%	12.6%	12.7%	8.7%	15.2%

Detectionlimit ca 1-3 µg/g dry weight

## Chlorophenolic substances in fishbile- , ng/g dry weight

---

	I. Labrosus (NB)	I. Labrosus (FB)	I. Labrosus (LC)	R. Quelen (NB)	H. Malabarikus (FB)
Chlorophenols:					
2,6 CP-2					
2,4 CP-2					
2,4,6 CP-3					
3,4,5 CP-3					
2,3,6 CP-3	222	361	287	187	238
2,3,4,6 CP-4	16	5	23	11	11
CP-5	3	1			1
Chlorogujajacoles:					
4,5 CG-2					
3,4,5 CG-3					
4,5,6 CG-3					
CG-4					
Chlorocatecoles:					
3,4 CC-2	89	102	99	70	67
3,4,6 CC-3	42	39	26	34	23
3,4,5 CC-3	61	14	8	22	6
CC-4					
Trichlorosyrinoles					
CS-3	43	55	28	23	34

---

---



**Department of Health Protection  
Chemicals and Health Unit**

2016-07-01

Facultad de Ciencias, Universidad de la República  
Ivan Gonzalez  
Iguà 4225  
Montevideo CP 11400  
Uruguay  
South America

<b>Sample information</b>	
Sample matrix	6 fish samples
Sample codes	Fish site NB (I. labrosus) 22.4.2016 Fish site NB (L. pati) 15.4.2016 Fish site NB (R. quelen) 22.4.2016 Fish site FB (I. labrosus) 23.4.216 Fish site FB (H. malabaricus) Fish site LC (I. labrosus)
Sender of samples	Alejandro D´Anatro, Facultad de Ciencias, Universidad de la República
Date of sampling	2016-04-14 – 2016-04-24
Date of sample arrival	2016-05-09
Date of analysis	2016-06-06 – 2016-07-01

**Task**

Determination of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (PCDD/PCDFs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in fish samples.

**Method description**

Determination of PCDD/PCDFs, PCBs, co-PCBs and other POPs in tissue samples (YKAT MO3).

The fish samples were homogenized. Analytes were extracted from homogenized dried sample in Soxhlet extraction apparatus with toluene/ethanol (70/30 v/v). Solvent was exchanged to hexane and fat % was determined gravimetrically. Sample was purified on a silica gel column, an activated carbon column and an activated alumina column.

<sup>13</sup>C-labelled PCDD/PCDFs (altogether 16 standards) were used as internal standards to quantitate the amount of PCDDs/PCDFs .

<sup>13</sup>C-labelled PCB congeners (PCB 28, 52, 80, 101, 105, 114, 118, 123, 128, 138, 153, 156, 157, 167, 170, 180, 189, 194 and 209), and <sup>13</sup>C-labelled non-*ortho*- (co-PCB) congeners (PCB 77, 81, 126 and 169) were used as internal standards for PCBs and co-planar PCBs.

The quantification of PCDD/PCDF and PCB congeners was performed by selective ion recording using a HP6890/Autospec Ultima mass spectrometer (resolution 10 000) with column DB-5 MS (60 m, ID 0.25 mm, 0.25 µm).

The analytical method is accredited.

This report shall not be reproduced except in full without the written approval of the testing laboratory T077

Terveysten ja hyvinvoinnin laitos • Institutet för hälsa och välfärd • National Institute for Health and Welfare  
Neulaniementie 4, Kuopio, PL/PB/P.O. Box 95, FI-70701 Kuopio Finland, puh/tel +358 29 524 6000, e-mail [info.ykat@thl.fi](mailto:info.ykat@thl.fi)  
[www.thl.fi](http://www.thl.fi)



**Department of Health Protection  
Chemicals and Health Unit**

2016-07-01

Limits of quantification for individual PCDD/PCDF compounds were 0.0029 - 0.19 pg/g fresh weight. The limit of quantification of individual PCB congeners ranged between 0.0029 - 6.8 pg/g fresh weight.

**Results**

Attached you will find the results and toxic equivalent factors (TEF) used in the calculations of toxic equivalents (TEQ).

**Expanded measurement uncertainty of results**

When WHO-TEQ of PCDD/PCDFs is

< 1 pg/g fresh weight, the uncertainty of analysis is  $\pm 30\%$

$\geq 1$  pg/g fresh weight, the uncertainty of analysis is  $\pm 20\%$

When WHO-TEQ of PCBs is

< 1 pg/g fresh weight, the uncertainty of analysis is  $\pm 25\%$

$\geq 1$  pg/g fresh weight, the uncertainty of analysis is  $\pm 20\%$

When the sum of 6 indicator PCBs is

< 30 ng/g fresh weight, the uncertainty is  $\pm 50\%$

30-300 ng/g fresh weight, the uncertainty is  $\pm 25\%$

> 300 ng/g fresh weight, the uncertainty is  $\pm 20\%$

**Further information**

This document has 16 pages altogether, including the appendice.

Päivi Ruokojärvi  
Senior researcher

Katri Mehtonen  
Research analyst

This report shall not be reproduced except in full without the written approval of the testing laboratory T077

Terveystieteiden tutkimuskeskus • Institutet för hälsa och välfärd • National Institute for Health and Welfare  
Neulaniementie 4, Kuopio, PL/PB/P.O. Box 95, FI-70701 Kuopio Finland, puh/tel +358 29 524 6000, e-mail [info.ykat@thl.fi](mailto:info.ykat@thl.fi)  
[www.thl.fi](http://www.thl.fi)

Sample THL code fat % dry matter %	Fish site NB ( <i>I. labrosus</i> ) 22.4.2016		
	16K0193		
	fat %	3.7	
	dry matter %	22.6	
Polychlorinated dibenzo- <i>p</i> -dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs)	Concentration per		
	fresh weight, pg/g	dry weight, pg/g	fat, pg/g
<i>polychlorinated dibenzo-p-dioxins</i>			
2,3,7,8-TCDD	<0.0055	<0.025	<0.15
1,2,3,7,8-PeCDD	<0.0085	<0.037	<0.23
1,2,3,4,7,8-HxCDD	<0.012	<0.052	<0.32
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.073	0.32	2.0
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.011	0.050	0.31
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.025	0.11	0.68
OCDD	<0.19	<0.82	<5.1
<i>polychlorinated dibenzofurans</i>			
2,3,7,8-TCDF	0.046	0.20	1.2
1,2,3,7,8-PeCDF	0.031	0.14	0.86
2,3,4,7,8-PeCDF	0.031	0.14	0.86
1,2,3,4,7,8-HxCDF	<0.023	<0.100	<0.61
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.0094	0.042	0.26
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.013	0.056	0.34
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.0071	0.032	0.19
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	<0.034	<0.15	<0.93
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	<0.013	<0.059	<0.36
OCDF	<0.090	<0.40	<2.4
<i>in total</i>			
sum (lower bound)	0.25	1.1	6.7
sum (upper bound)	0.62	2.7	17
WHO <sub>1998</sub> TEQ (lower bound)	0.033	0.15	0.91
WHO <sub>1998</sub> TEQ (upper bound)	0.051	0.23	1.4
WHO <sub>2005</sub> TEQ (lower bound)	0.027	0.12	0.72
WHO <sub>2005</sub> TEQ (upper bound)	0.045	0.20	1.2

Values below the Limit of Quantification are shown as "<LOQ". In the sum calculations, values below LOQ are treated as either zero (lower bound) or as the LOQ (upper bound).

Sample	Fish site NB (L. pati) 15.4.2016		
THL code	16K0194		
fat %	2.4		
dry matter %	20.7		
Polychlorinated dibenzo- <i>p</i> -dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs)	Concentration per		
	fresh weight, pg/g	dry weight, pg/g	fat, pg/g
<i>polychlorinated dibenzo-p-dioxins</i>			
2,3,7,8-TCDD	<0.0068	<0.033	<0.28
1,2,3,7,8-PeCDD	<0.0091	<0.044	<0.38
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.014	0.065	0.57
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.088	0.43	3.7
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.018	0.089	0.77
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.048	0.23	2.0
OCDD	<0.19	<0.92	<8.0
<i>polychlorinated dibenzofurans</i>			
2,3,7,8-TCDF	0.062	0.30	2.6
1,2,3,7,8-PeCDF	0.035	0.17	1.5
2,3,4,7,8-PeCDF	0.027	0.13	1.1
1,2,3,4,7,8-HxCDF	<0.023	<0.11	<0.97
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.0091	0.044	0.38
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.020	0.096	0.83
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.0092	0.044	0.38
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	<0.035	<0.17	<1.5
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	<0.014	<0.066	<0.57
OCDF	<0.092	<0.45	<3.9
<i>in total</i>			
sum (lower bound)	0.33	1.6	14
sum (upper bound)	0.70	3.4	29
WHO <sub>1998</sub> TEQ (lower bound)	0.038	0.18	1.6
WHO <sub>1998</sub> TEQ (upper bound)	0.057	0.27	2.4
WHO <sub>2005</sub> TEQ (lower bound)	0.032	0.15	1.3
WHO <sub>2005</sub> TEQ (upper bound)	0.051	0.24	2.1

Values below the Limit of Quantification are shown as "<LOQ". In the sum calculations, values below LOQ are treated as either zero (lower bound) or as the LOQ (upper bound).

Sample **Fish site NB (R. quelen) 22.4.2016**  
 THL code **16K0195**  
 fat % 1.9  
 dry matter % 20.7

Polychlorinated dibenzo- <i>p</i> -dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs)	Concentration per		
	fresh weight, pg/g	dry weight, pg/g	fat, pg/g
<i>polychlorinated dibenzo-p-dioxins</i>			
2,3,7,8-TCDD	<0.0063	<0.030	<0.34
1,2,3,7,8-PeCDD	<0.010	<0.050	<0.55
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.013	0.065	0.72
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.075	0.36	4.0
1,2,3,7,8,9-HxCDD	<0.0073	<0.035	<0.39
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.014	0.069	0.77
OCDD	<0.19	<0.91	<10
<i>polychlorinated dibenzofurans</i>			
2,3,7,8-TCDF	0.0061	0.029	0.32
1,2,3,7,8-PeCDF	0.021	0.100	1.1
2,3,4,7,8-PeCDF	0.030	0.14	1.6
1,2,3,4,7,8-HxCDF	<0.023	<0.11	<1.2
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.0068	0.033	0.36
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.011	0.051	0.56
1,2,3,7,8,9-HxCDF	<0.0071	<0.035	<0.38
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	<0.035	<0.17	<1.9
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	<0.013	<0.065	<0.72
OCDF	<0.091	<0.44	<4.9
<i>in total</i>			
sum (lower bound)	0.18	0.85	9.4
sum (upper bound)	0.56	2.7	30
WHO <sub>1998</sub> TEQ (lower bound)	0.027	0.13	1.5
WHO <sub>1998</sub> TEQ (upper bound)	0.048	0.23	2.6
WHO <sub>2005</sub> TEQ (lower bound)	0.021	0.10	1.1
WHO <sub>2005</sub> TEQ (upper bound)	0.042	0.20	2.2

Values below the Limit of Quantification are shown as "<LOQ". In the sum calculations, values below LOQ are treated as either zero (lower bound) or as the LOQ (upper bound).

Sample	Fish site FB ( <i>I. labrosus</i> ) 23.4.216		
THL code	16K0196		
fat %	4.0		
dry matter %	23.4		
Polychlorinated dibenzo- <i>p</i> -dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs)	Concentration per		
	fresh weight, pg/g	dry weight, pg/g	fat, pg/g
<i>polychlorinated dibenzo-p-dioxins</i>			
2,3,7,8-TCDD	<0.0052	<0.022	<0.13
1,2,3,7,8-PeCDD	<0.0087	<0.037	<0.22
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.011	0.045	0.26
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.064	0.27	1.6
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.011	0.048	0.28
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.021	0.090	0.53
OCDD	<0.19	<0.83	<4.8
<i>polychlorinated dibenzofurans</i>			
2,3,7,8-TCDF	0.050	0.21	1.2
1,2,3,7,8-PeCDF	0.031	0.13	0.79
2,3,4,7,8-PeCDF	0.037	0.16	0.93
1,2,3,4,7,8-HxCDF	<0.023	<0.10	<0.59
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.0083	0.035	0.21
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.012	0.050	0.29
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.011	0.048	0.28
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	<0.036	<0.15	<0.89
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	<0.014	<0.059	<0.35
OCDF	<0.093	<0.40	<2.3
<i>in total</i>			
sum (lower bound)	0.26	1.1	6.4
sum (upper bound)	0.63	2.7	16
WHO <sub>1998</sub> TEQ (lower bound)	0.037	0.16	0.93
WHO <sub>1998</sub> TEQ (upper bound)	0.054	0.23	1.3
WHO <sub>2005</sub> TEQ (lower bound)	0.029	0.12	0.73
WHO <sub>2005</sub> TEQ (upper bound)	0.046	0.20	1.1

Values below the Limit of Quantification are shown as "<LOQ". In the sum calculations, values below LOQ are treated as either zero (lower bound) or as the LOQ (upper bound).

Sample	Fish site FB ( <i>H. malabaricus</i> )		
THL code	16K0197		
fat %	1.3		
dry matter %	20.5		
Polychlorinated dibenzo- <i>p</i> -dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs)	Concentration per		
	fresh weight, pg/g	dry weight, pg/g	fat, pg/g
<i>polychlorinated dibenzo-p-dioxins</i>			
2,3,7,8-TCDD	<0.0045	<0.022	<0.34
1,2,3,7,8-PeCDD	<0.0065	<0.032	<0.49
1,2,3,4,7,8-HxCDD	<0.011	<0.053	<0.83
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.012	0.057	0.89
1,2,3,7,8,9-HxCDD	<0.0085	<0.042	<0.65
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.017	0.084	1.3
OCDD	<0.19	<0.92	<14
<i>polychlorinated dibenzofurans</i>			
2,3,7,8-TCDF	0.014	0.070	1.1
1,2,3,7,8-PeCDF	<0.0056	<0.027	<0.42
2,3,4,7,8-PeCDF	0.0036	0.018	0.27
1,2,3,4,7,8-HxCDF	<0.023	<0.11	<1.7
1,2,3,6,7,8-HxCDF	<0.0060	<0.030	<0.46
2,3,4,6,7,8-HxCDF	<0.0057	<0.028	<0.43
1,2,3,7,8,9-HxCDF	<0.0060	<0.030	<0.46
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	<0.035	<0.17	<2.6
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	<0.013	<0.066	<1.0
OCDF	<0.091	<0.44	<6.9
<i>in total</i>			
sum (lower bound)	0.047	0.23	3.6
sum (upper bound)	0.45	2.2	34
WHO <sub>1998</sub> TEQ (lower bound)	0.0046	0.022	0.35
WHO <sub>1998</sub> TEQ (upper bound)	0.022	0.11	1.7
WHO <sub>2005</sub> TEQ (lower bound)	0.0039	0.019	0.29
WHO <sub>2005</sub> TEQ (upper bound)	0.022	0.11	1.6

Values below the Limit of Quantification are shown as "<LOQ". In the sum calculations, values below LOQ are treated as either zero (lower bound) or as the LOQ (upper bound).

Sample	Fish site LC (I. labrosus)		
THL code	16K0198		
fat %	2.6		
dry matter %	21.4		
Polychlorinated dibenzo- <i>p</i> -dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs)	Concentration per		
	fresh weight, pg/g	dry weight, pg/g	fat, pg/g
<i>polychlorinated dibenzo-p-dioxins</i>			
2,3,7,8-TCDD	<0.0078	<0.036	<0.31
1,2,3,7,8-PeCDD	<0.013	<0.059	<0.49
1,2,3,4,7,8-HxCDD	<0.011	<0.049	<0.41
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.031	0.15	1.2
1,2,3,7,8,9-HxCDD	<0.0082	<0.038	<0.32
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.017	0.079	0.66
OCDD	<0.19	<0.90	<7.6
<i>polychlorinated dibenzofurans</i>			
2,3,7,8-TCDF	0.043	0.20	1.7
1,2,3,7,8-PeCDF	0.020	0.092	0.77
2,3,4,7,8-PeCDF	0.019	0.090	0.76
1,2,3,4,7,8-HxCDF	<0.023	<0.11	<0.92
1,2,3,6,7,8-HxCDF	<0.0097	<0.045	<0.38
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.012	0.056	0.47
1,2,3,7,8,9-HxCDF	<0.0072	<0.034	<0.28
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	<0.036	<0.17	<1.4
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	<0.014	<0.064	<0.54
OCDF	<0.093	<0.43	<3.7
<i>in total</i>			
sum (lower bound)	0.14	0.67	5.6
sum (upper bound)	0.56	2.6	22
WHO <sub>1998</sub> TEQ (lower bound)	0.019	0.091	0.76
WHO <sub>1998</sub> TEQ (upper bound)	0.046	0.22	1.8
WHO <sub>2005</sub> TEQ (lower bound)	0.015	0.071	0.60
WHO <sub>2005</sub> TEQ (upper bound)	0.042	0.20	1.6

Values below the Limit of Quantification are shown as "<LOQ". In the sum calculations, values below LOQ are treated as either zero (lower bound) or as the LOQ (upper bound).

Sample	Fish site NB ( <i>I. labrosus</i> ) 22.4.2016		
THL code	16K0193		
fat %	3.7		
dry matter %	22.6		
Polychlorinated biphenyls (PCBs)	Concentration per		
	fresh weight, pg or ng/g	dry weight, pg or ng/g	fat, pg or ng/g
<i>non-ortho-PCBs, or coplanar PCBs, pg</i>			
CO-PCB-77	1.4	6.2	38
CO-PCB-81	0.18	0.79	4.9
CO-PCB-126	0.58	2.6	16
CO-PCB-169	0.65	2.9	18
<i>other PCBs, ng</i>			
PCB-18	0.0025	0.011	0.069
PCB-28	0.019	0.085	0.53
PCB-33	<0.0027	<0.012	<0.074
PCB-47	0.016	0.072	0.45
PCB-49	0.014	0.060	0.37
PCB-51	0.00067	0.0030	0.018
PCB-52	0.033	0.15	0.91
PCB-60	0.0060	0.027	0.16
PCB-66	0.021	0.095	0.58
PCB-74	0.017	0.076	0.47
PCB-99	0.047	0.21	1.3
PCB-101	0.080	0.35	2.2
PCB-105	0.035	0.15	0.95
PCB-110	0.076	0.34	2.1
PCB-114	0.0025	0.011	0.069
PCB-118	0.14	0.61	3.7
PCB-122	0.00019	0.00083	0.0051
PCB-123	0.00088	0.0039	0.024
PCB-128	0.037	0.16	1.0
PCB-138	0.18	0.78	4.8
PCB-141	0.019	0.086	0.53
PCB-153	0.19	0.86	5.3
PCB-156	0.017	0.077	0.48
PCB-157	0.0036	0.016	0.099
PCB-167	0.0097	0.043	0.27
PCB-170	0.051	0.23	1.4
PCB-180	0.092	0.41	2.5
PCB-183	0.012	0.053	0.33
PCB-187	0.042	0.19	1.2
PCB-189	0.0015	0.0067	0.041
PCB-194	0.011	0.047	0.29
PCB-206	0.0055	0.024	0.15
PCB-209	0.0032	0.014	0.088
<i>in total</i>			
sum <b>ng</b> (lower bound)	1.2	5.3	32
sum <b>ng</b> (upper bound)	1.2	5.3	33
WHO <sub>1998</sub> TEQ <b>pg</b> (lower bound)	0.094	0.42	2.6
WHO <sub>1998</sub> TEQ <b>pg</b> (upper bound)	0.094	0.42	2.6
WHO <sub>2005</sub> TEQ <b>pg</b> (lower bound)	0.084	0.37	2.3
WHO <sub>2005</sub> TEQ <b>pg</b> (upper bound)	0.084	0.37	2.3
<i>in total, ng</i>			
Indicator-PCBs (lower bound)	0.60	2.6	16
Indicator-PCBs (upper bound)	0.60	2.6	16

Values below the Limit of Quantification are shown as "<LOQ". In the sum calculations, values below LOQ are treated as either zero (lower bound) or as the LOQ (upper bound).

Sample	Fish site NB (L. pati) 15.4.2016		
THL code	16K0194		
fat %	2.4		
dry matter %	20.7		
Polychlorinated biphenyls (PCBs)	Concentration per		
	fresh weight, pg or ng/g	dry weight, pg or ng/g	fat, pg or ng/g
<i>non-ortho-PCBs, or coplanar PCBs, pg</i>			
CO-PCB-77	1.7	8.1	70
CO-PCB-81	0.15	0.70	6.1
CO-PCB-126	0.77	3.7	32
CO-PCB-169	0.67	3.2	28
<i>other PCBs, ng</i>			
PCB-18	<0.0023	<0.011	<0.095
PCB-28	0.016	0.076	0.65
PCB-33	<0.0028	<0.014	<0.12
PCB-47	0.013	0.064	0.55
PCB-49	0.011	0.053	0.46
PCB-51	0.00063	0.0031	0.026
PCB-52	0.030	0.15	1.3
PCB-60	0.0045	0.022	0.19
PCB-66	0.016	0.077	0.67
PCB-74	0.014	0.067	0.59
PCB-99	0.058	0.28	2.4
PCB-101	0.12	0.56	4.8
PCB-105	0.049	0.24	2.1
PCB-110	0.10	0.50	4.4
PCB-114	0.0033	0.016	0.14
PCB-118	0.18	0.89	7.7
PCB-122	<0.0002	<0.0009	<0.0080
PCB-123	0.0017	0.0082	0.071
PCB-128	0.050	0.24	2.1
PCB-138	0.26	1.2	11
PCB-141	0.034	0.16	1.4
PCB-153	0.27	1.3	11
PCB-156	0.025	0.12	1.1
PCB-157	0.0052	0.025	0.22
PCB-167	0.014	0.067	0.58
PCB-170	0.079	0.38	3.3
PCB-180	0.14	0.68	5.9
PCB-183	0.026	0.12	1.1
PCB-187	0.060	0.29	2.5
PCB-189	0.0021	0.010	0.087
PCB-194	0.015	0.074	0.64
PCB-206	0.0040	0.019	0.17
PCB-209	0.0022	0.011	0.094
<i>in total</i>			
sum ng (lower bound)	1.6	7.8	67
sum ng (upper bound)	1.6	7.8	68
WHO <sub>1998</sub> TEQ pg (lower bound)	0.13	0.60	5.2
WHO <sub>1998</sub> TEQ pg (upper bound)	0.13	0.60	5.2
WHO <sub>2005</sub> TEQ pg (lower bound)	0.11	0.51	4.5
WHO <sub>2005</sub> TEQ pg (upper bound)	0.11	0.51	4.5
<i>in total, ng</i>			
Indicator-PCBs (lower bound)	0.83	4.0	35
Indicator-PCBs (upper bound)	0.83	4.0	35

Values below the Limit of Quantification are shown as "<LOQ". In the sum calculations, values below LOQ are treated as either zero (lower bound) or as the LOQ (upper bound).

Sample	Fish site NB (R. quelen) 22.4.2016		
THL code	16K0195		
fat %	1.9		
dry matter %	20.7		
Polychlorinated biphenyls (PCBs)	Concentration per		
	fresh weight, pg or ng/g	dry weight, pg or ng/g	fat, pg or ng/g
<i>non-ortho-PCBs, or coplanar PCBs, pg</i>			
CO-PCB-77	0.29	1.4	15
CO-PCB-81	0.10	0.50	5.5
CO-PCB-126	0.59	2.8	31
CO-PCB-169	0.55	2.6	29
<i>other PCBs, ng</i>			
PCB-18	<0.0022	<0.011	<0.12
PCB-28	0.0096	0.047	0.52
PCB-33	<0.0027	<0.013	<0.15
PCB-47	0.0088	0.042	0.47
PCB-49	0.0064	0.031	0.34
PCB-51	0.00033	0.0016	0.018
PCB-52	0.016	0.079	0.87
PCB-60	0.0028	0.013	0.15
PCB-66	0.010	0.049	0.54
PCB-74	0.0087	0.042	0.47
PCB-99	0.038	0.19	2.1
PCB-101	0.064	0.31	3.4
PCB-105	0.033	0.16	1.8
PCB-110	0.054	0.26	2.9
PCB-114	0.0023	0.011	0.12
PCB-118	0.13	0.63	6.9
PCB-122	<0.0002	<0.0009	<0.0099
PCB-123	0.00084	0.0040	0.045
PCB-128	0.044	0.21	2.4
PCB-138	0.23	1.1	13
PCB-141	0.026	0.13	1.4
PCB-153	0.26	1.2	14
PCB-156	0.022	0.11	1.2
PCB-157	0.0044	0.021	0.23
PCB-167	0.011	0.055	0.61
PCB-170	0.079	0.38	4.2
PCB-180	0.14	0.67	7.5
PCB-183	0.027	0.13	1.4
PCB-187	0.057	0.28	3.1
PCB-189	0.0020	0.0096	0.11
PCB-194	0.016	0.078	0.86
PCB-206	0.0039	0.019	0.21
PCB-209	0.0022	0.010	0.12
<i>in total</i>			
sum <i>ng</i> (lower bound)	1.3	6.4	70
sum <i>ng</i> (upper bound)	1.3	6.4	71
WHO <sub>1998</sub> TEQ <i>pg</i> (lower bound)	0.095	0.46	5.1
WHO <sub>1998</sub> TEQ <i>pg</i> (upper bound)	0.095	0.46	5.1
WHO <sub>2005</sub> TEQ <i>pg</i> (lower bound)	0.081	0.39	4.4
WHO <sub>2005</sub> TEQ <i>pg</i> (upper bound)	0.081	0.39	4.4
<i>in total, ng</i>			
Indicator-PCBs (lower bound)	0.72	3.5	39
Indicator-PCBs (upper bound)	0.72	3.5	39

Values below the Limit of Quantification are shown as "<LOQ". In the sum calculations, values below LOQ are treated as either zero (lower bound) or as the LOQ (upper bound).

Sample	Fish site FB ( <i>I. labrosus</i> ) 23.4.216		
THL code	16K0196		
fat %	4.0		
dry matter %	23.4		
Polychlorinated biphenyls (PCBs)	Concentration per		
	fresh weight,	dry weight,	fat,
	pg or ng/g	pg or ng/g	pg or ng/g
<i>non-ortho-PCBs, or coplanar PCBs, pg</i>			
CO-PCB-77	1.2	4.9	29
CO-PCB-81	0.18	0.78	4.6
CO-PCB-126	0.67	2.9	17
CO-PCB-169	0.72	3.1	18
<i>other PCBs, ng</i>			
PCB-18	0.0027	0.012	0.067
PCB-28	0.022	0.092	0.54
PCB-33	<0.0028	<0.012	<0.071
PCB-47	0.016	0.068	0.40
PCB-49	0.014	0.060	0.35
PCB-51	0.00068	0.0029	0.017
PCB-52	0.036	0.16	0.91
PCB-60	0.0055	0.024	0.14
PCB-66	0.021	0.088	0.52
PCB-74	0.017	0.071	0.42
PCB-99	0.051	0.22	1.3
PCB-101	0.084	0.36	2.1
PCB-105	0.038	0.16	0.94
PCB-110	0.075	0.32	1.9
PCB-114	0.0026	0.011	0.065
PCB-118	0.14	0.59	3.5
PCB-122	0.00022	0.00094	0.0055
PCB-123	0.0012	0.0050	0.029
PCB-128	0.041	0.18	1.0
PCB-138	0.20	0.87	5.1
PCB-141	0.022	0.093	0.54
PCB-153	0.23	0.98	5.8
PCB-156	0.020	0.086	0.50
PCB-157	0.0041	0.017	0.10
PCB-167	0.011	0.048	0.28
PCB-170	0.061	0.26	1.5
PCB-180	0.11	0.48	2.8
PCB-183	0.017	0.074	0.43
PCB-187	0.055	0.24	1.4
PCB-189	0.0017	0.0074	0.044
PCB-194	0.013	0.054	0.32
PCB-206	0.0057	0.024	0.14
PCB-209	0.0046	0.019	0.11
<i>in total</i>			
sum <i>ng</i> (lower bound)	1.3	5.7	33
sum <i>ng</i> (upper bound)	1.3	5.7	33
WHO <sub>1998</sub> TEQ <i>pg</i> (lower bound)	0.11	0.45	2.6
WHO <sub>1998</sub> TEQ <i>pg</i> (upper bound)	0.11	0.45	2.6
WHO <sub>2005</sub> TEQ <i>pg</i> (lower bound)	0.095	0.41	2.4
WHO <sub>2005</sub> TEQ <i>pg</i> (upper bound)	0.095	0.41	2.4
<i>in total, ng</i>			
Indicator-PCBs (lower bound)	0.69	2.9	17
Indicator-PCBs (upper bound)	0.69	2.9	17

Values below the Limit of Quantification are shown as "<LOQ". In the sum calculations, values below LOQ are treated as either zero (lower bound) or as the LOQ (upper bound).

Sample	Fish site FB ( <i>H. malabaricus</i> )		
THL code	16K0197		
fat %	1.3		
dry matter %	20.5		
Polychlorinated biphenyls (PCBs)	Concentration per		
	fresh weight, pg or ng/g	dry weight, pg or ng/g	fat, pg or ng/g
<i>non-ortho-PCBs, or coplanar PCBs, pg</i>			
CO-PCB-77	0.58	2.8	44
CO-PCB-81	0.040	0.20	3.0
CO-PCB-126	0.15	0.71	11
CO-PCB-169	0.064	0.32	4.9
<i>other PCBs, ng</i>			
PCB-18	<0.0022	<0.011	<0.17
PCB-28	0.0062	0.030	0.47
PCB-33	<0.0028	<0.013	<0.21
PCB-47	0.0058	0.028	0.44
PCB-49	0.0039	0.019	0.29
PCB-51	<0.0003	<0.0013	<0.020
PCB-52	0.011	0.055	0.86
PCB-60	0.0017	0.0084	0.13
PCB-66	0.0055	0.027	0.42
PCB-74	0.0051	0.025	0.39
PCB-99	0.014	0.067	1.0
PCB-101	0.025	0.12	1.9
PCB-105	0.0077	0.038	0.59
PCB-110	0.022	0.11	1.6
PCB-114	0.00056	0.0027	0.042
PCB-118	0.029	0.14	2.2
PCB-122	<0.00009	<0.0004	<0.0066
PCB-123	0.00019	0.00091	0.014
PCB-128	0.0070	0.034	0.54
PCB-138	0.039	0.19	3.0
PCB-141	0.0051	0.025	0.39
PCB-153	0.041	0.20	3.1
PCB-156	0.0034	0.016	0.26
PCB-157	0.00077	0.0038	0.059
PCB-167	0.0017	0.0084	0.13
PCB-170	0.010	0.051	0.79
PCB-180	0.019	0.093	1.4
PCB-183	0.0027	0.013	0.21
PCB-187	0.0084	0.041	0.64
PCB-189	0.00037	0.0018	0.028
PCB-194	0.0025	0.012	0.19
PCB-206	0.00070	0.0034	0.053
PCB-209	0.00056	0.0028	0.043
<i>in total</i>			
sum <i>ng</i> (lower bound)	0.28	1.4	21
sum <i>ng</i> (upper bound)	0.29	1.4	22
WHO <sub>1998</sub> TEQ <i>pg</i> (lower bound)	0.021	0.10	1.6
WHO <sub>1998</sub> TEQ <i>pg</i> (upper bound)	0.021	0.10	1.6
WHO <sub>2005</sub> TEQ <i>pg</i> (lower bound)	0.018	0.088	1.4
WHO <sub>2005</sub> TEQ <i>pg</i> (upper bound)	0.018	0.088	1.4
<i>in total, ng</i>			
Indicator-PCBs (lower bound)	0.14	0.69	11
Indicator-PCBs (upper bound)	0.14	0.69	11

Values below the Limit of Quantification are shown as "<LOQ". In the sum calculations, values below LOQ are treated as either zero (lower bound) or as the LOQ (upper bound).

Sample	Fish site LC ( <i>I. labrosus</i> )		
THL code	16K0198		
fat %	2.6		
dry matter %	21.4		
Polychlorinated biphenyls (PCBs)	Concentration per		
	fresh weight, pg or ng/g	dry weight, pg or ng/g	fat, pg or ng/g
<i>non-ortho-PCBs, or coplanar PCBs, pg</i>			
CO-PCB-77	3.0	14	116
CO-PCB-81	0.28	1.3	11
CO-PCB-126	0.45	2.1	18
CO-PCB-169	0.32	1.5	13
<i>other PCBs, ng</i>			
PCB-18	0.0029	0.013	0.11
PCB-28	0.029	0.13	1.1
PCB-33	<0.0028	<0.013	<0.11
PCB-47	0.018	0.085	0.71
PCB-49	0.018	0.086	0.72
PCB-51	0.0014	0.0066	0.055
PCB-52	0.035	0.16	1.4
PCB-60	0.011	0.052	0.44
PCB-66	0.033	0.15	1.3
PCB-74	0.024	0.11	0.95
PCB-99	0.038	0.18	1.5
PCB-101	0.060	0.28	2.3
PCB-105	0.033	0.15	1.3
PCB-110	0.059	0.28	2.3
PCB-114	0.0022	0.010	0.085
PCB-118	0.10	0.48	4.0
PCB-122	<0.0002	<0.0009	<0.0077
PCB-123	0.00055	0.0026	0.022
PCB-128	0.028	0.13	1.1
PCB-138	0.13	0.62	5.2
PCB-141	0.012	0.054	0.45
PCB-153	0.13	0.62	5.2
PCB-156	0.012	0.056	0.47
PCB-157	0.0028	0.013	0.11
PCB-167	0.0073	0.034	0.28
PCB-170	0.037	0.17	1.4
PCB-180	0.064	0.30	2.5
PCB-183	0.011	0.050	0.42
PCB-187	0.032	0.15	1.2
PCB-189	0.00094	0.0044	0.037
PCB-194	0.0081	0.038	0.32
PCB-206	0.0039	0.018	0.15
PCB-209	0.0022	0.010	0.086
<i>in total</i>			
sum <i>ng</i> (lower bound)	0.96	4.5	37
sum <i>ng</i> (upper bound)	0.96	4.5	38
WHO <sub>1998</sub> TEQ <i>pg</i> (lower bound)	0.071	0.33	2.8
WHO <sub>1998</sub> TEQ <i>pg</i> (upper bound)	0.071	0.33	2.8
WHO <sub>2005</sub> TEQ <i>pg</i> (lower bound)	0.060	0.28	2.3
WHO <sub>2005</sub> TEQ <i>pg</i> (upper bound)	0.060	0.28	2.3
<i>in total, ng</i>			
Indicator-PCBs (lower bound)	0.45	2.1	18
Indicator-PCBs (upper bound)	0.45	2.1	18

Values below the Limit of Quantification are shown as "<LOQ". In the sum calculations, values below LOQ are treated as either zero (lower bound) or as the LOQ (upper bound).

**Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs)**

**Nomenclature and toxic equivalency factors (TEFs)**

Compound		WHO <sub>1998</sub> TEF <sup>a</sup>	WHO <sub>2005</sub> TEF <sup>b</sup>
<i>chlorinated dibenzo-<i>p</i>-dioxins</i>			
2,3,7,8-TCDD	2,3,7,8-tetrachloro dibenzo- <i>p</i> -dioxin	1.0	1.0
1,2,3,7,8-PeCDD	1,2,3,7,8-pentachloro dibenzo- <i>p</i> -dioxin	1.0	1.0
1,2,3,4,7,8-HxCDD	1,2,3,4,7,8-hexachloro dibenzo- <i>p</i> -dioxin	0.1	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	1,2,3,6,7,8-hexachloro dibenzo- <i>p</i> -dioxin	0.1	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	1,2,3,7,8,9-hexachloro dibenzo- <i>p</i> -dioxin	0.1	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1,2,3,4,6,7,8-heptachloro dibenzo- <i>p</i> -dioxin	0.01	0.01
OCDD	1,2,3,4,6,7,8,9-octachloro dibenzo- <i>p</i> -dioxin	0.0001	0.0003
<i>chlorinated dibenzofurans</i>			
2,3,7,8-TCDF	2,3,7,8-tetrachloro dibenzofuran	0.1	0.1
1,2,3,7,8-PeCDF	1,2,3,7,8-pentachloro dibenzofuran	0.05	0.03
2,3,4,7,8-PeCDF	2,3,4,7,8-pentachloro dibenzofuran	0.5	0.3
1,2,3,4,7,8-HxCDF	1,2,3,4,7,8-hexachloro dibenzofuran	0.1	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	1,2,3,6,7,8-hexachloro dibenzofuran	0.1	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	1,2,3,7,8,9-hexachloro dibenzofuran	0.1	0.1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	2,3,4,6,7,8-hexachloro dibenzofuran	0.1	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1,2,3,4,6,7,8-heptachloro dibenzofuran	0.01	0.01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1,2,3,4,7,8,9-heptachloro dibenzofuran	0.01	0.01
OCDF	1,2,3,4,6,7,8,9-octachloro dibenzofuran	0.0001	0.0003

<sup>a</sup> Van der Berg et al., 1998. Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. *Environmental Health Perspectives* 106(12):775-792.

<sup>b</sup> Van der Berg et al., 2006. The 2005 World Health Organization reevaluation of human and Mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds. *Toxicological Sciences* 93(2):223-241.

**Polychlorinated biphenyls (PCBs)**

**Nomenclature and toxic equivalency factors (TEFs)**

Compound	WHO <sub>1998</sub> TEF <sup>a</sup>	WHO <sub>2005</sub> TEF <sup>b</sup>	
<i>non-ortho substituted PCBs</i>			
PCB-77	3,3',4,4'-tetrachloro biphenyl	0.0001	0.0001
PCB-81	3,4,4',5-tetrachloro biphenyl	0.0001	0.0003
PCB-126	3,3',4,4',5-pentachloro biphenyl	0.1	0.1
PCB-169	3,3',4,4',5,5'-hexachloro biphenyl	0.01	0.03
<i>other PCBs</i>			
PCB-18	2,2',5-trichloro biphenyl		
PCB-28 <sup>c</sup>	2,4,4'-trichloro biphenyl		
PCB-33	2',3,4-trichloro biphenyl		
PCB-47	2,2',4,4'-tetrachloro biphenyl		
PCB-49	2,2',4,5'-tetrachloro biphenyl		
PCB-51	2,2',4,6'-tetrachloro biphenyl		
PCB-52 <sup>c</sup>	2,2',5,5'-tetrachloro biphenyl		
PCB-60	2,3,4,4'-tetrachloro biphenyl		
PCB-66	2,3',4,4'-tetrachloro biphenyl		
PCB-74	2,4,4',5-tetrachloro biphenyl		
PCB-99	2,2',4,4',5-pentachloro biphenyl		
PCB-101 <sup>c</sup>	2,2',4,5,5'-pentachloro biphenyl		
PCB-105	2,3,3',4,4'-pentachloro biphenyl	0.0001	0.00003
PCB-110	2,3,3',4',6-pentachloro biphenyl		
PCB-114	2,3,4,4',5-pentachloro biphenyl	0.0005	0.00003
PCB-118	2,3',4,4',5-pentachloro biphenyl	0.0001	0.00003
PCB-122	2',3,3',4,5-pentachloro biphenyl		
PCB-123	2',3,4,4',5-pentachloro biphenyl	0.0001	0.00003
PCB-128	2,2',3,3',4,4'-hexachloro biphenyl		
PCB-138 <sup>c</sup>	2,2',3,4,4',5'-hexachloro biphenyl		
PCB-141	2,2',3,4,5,5'-hexachloro biphenyl		
PCB-153 <sup>c</sup>	2,2',4,4',5,5'-hexachloro biphenyl		
PCB-156	2,3,3',4,4',5-hexachloro biphenyl	0.0005	0.00003
PCB-157	2,3,3',4,4',5'-hexachloro biphenyl	0.0005	0.00003
PCB-167	2,3',4,4',5,5'-hexachloro biphenyl	0.00001	0.00003
PCB-170	2,2',3,3',4,4',5-heptachloro biphenyl		
PCB-180 <sup>c</sup>	2,2',3,4,4',5,5'-heptachloro biphenyl		
PCB-183	2,2',3,4,4',5',6-heptachloro biphenyl		
PCB-187	2,2',3,4',5,5',6-heptachloro biphenyl		
PCB-189	2,3,3',4,4',5,5'-heptachloro biphenyl	0.0001	0.00003
PCB-194	2,2',3,3',4,4',5,5'-octachloro biphenyl		
PCB-206	2,2',3,3',4,4',5,5',6-nonachloro biphenyl		
PCB-209	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-decachloro biphenyl		

<sup>a</sup> Van der Berg et al., 1998. Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. *Environmental Health Perspectives* 106(12):775-792.

<sup>b</sup> Van der Berg et al., 2006. The 2005 World Health Organization reevaluation of human and Mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds. *Toxicological Sciences* 93(2):223-241.

<sup>c</sup> Indicator PCBs (PCB-28, -52, -101, -138, -153, and -180)

Tutkimustodistus: AR-16-KF-002903-01

Päivämäärä: 16.6.2016

Sivu 1/2



Asiakasno: KF0000269

 UPM-Kymmene Oyj, Pulp /  
Rubanin-Hildén

 Gervasio González  
Fray Bentos Mill  
Ruta Puente Puerto Km. 307  
Fray Bentos  
FINLAND

 Jakelu : Gervasio González (gervasio.gonzalez@upm.com), Ivan  
Gonzalez (ivan2012uy@gmail.com)

Tutkimusno: EUFIKO-00002692

Saapumispvm : 26.05.2016

Näyte-erän kommentti:

<b>Näyttenumero:</b>	<b>113-2016-00006163</b>	Tutkimus alkoi : 26.05.2016	
<b>Näytteen tiedot:</b>	Fish muscle (l. labrosus) from site A		
<b>Näytekuvaus:</b>	Kalat ja äyriäiset		
		Tulos (MU)	Yksikkö
(a) <b>J1018 - Elohopea (Hg) - JC</b>	Menetelmä : §64 LFGB L00.00-19/4		
Elohopea (Hg)	0,067 (± 0,014)	mg/kg	
(a) <b>J8306 - Lyijy (Pb) - JC</b>	Menetelmä : EN 15763:2009		
Lyijy (Pb)	<0,05	mg/kg	

<b>Näyttenumero:</b>	<b>113-2016-00006164</b>	Tutkimus alkoi : 26.05.2016	
<b>Näytteen tiedot:</b>	Fish muscle (l. labrosus) from site B		
<b>Näytekuvaus:</b>	Kalat ja äyriäiset		
		Tulos (MU)	Yksikkö
(a) <b>J1018 - Elohopea (Hg) - JC</b>	Menetelmä : §64 LFGB L00.00-19/4		
Elohopea (Hg)	0,066 (± 0,014)	mg/kg	
(a) <b>J8306 - Lyijy (Pb) - JC</b>	Menetelmä : EN 15763:2009		
Lyijy (Pb)	<0,05	mg/kg	

<b>Näyttenumero:</b>	<b>113-2016-00006165</b>	Tutkimus alkoi : 26.05.2016	
<b>Näytteen tiedot:</b>	Fish muscle (l. labrosus) from site C		
<b>Näytekuvaus:</b>	Kalat ja äyriäiset		
		Tulos (MU)	Yksikkö
(a) <b>J1018 - Elohopea (Hg) - JC</b>	Menetelmä : §64 LFGB L00.00-19/4		
Elohopea (Hg)	0,051 (± 0,011)	mg/kg	
(a) <b>J8306 - Lyijy (Pb) - JC</b>	Menetelmä : EN 15763:2009		
Lyijy (Pb)	<0,05	mg/kg	

**Tutkimustodistus: AR-16-KF-002903-01**
**Päivämäärä: 16.6.2016**
**Sivu 2/2**


**Näyttenumero:** 113-2016-00006166 Tutkimus alkoi : 26.05.2016  
**Näytteen tiedot:** Fish muscle (A. militaris) from site A  
**Näytekuvaus:** Kalat ja äyriäiset

	Tulos (MU)	Yksikkö
<b>(a) J1018 - Elohopea (Hg) - JC</b> Menetelmä : §64 LFGB L00.00-19/4 Elohopea (Hg)	0,12 (± 0,02)	mg/kg
<b>(a) J8306 - Lyijy (Pb) - JC</b> Menetelmä : EN 15763:2009 Lyijy (Pb)	<0,05	mg/kg

**ALLEKIRJOITUS**


Satu Ikonen  
 Analyysipalvelupäällikkö  
 +358 447819002

**Huomautukset**

Asiakirjojen osittainen kopioiminen on kielletty. Testaustulos koskee vain tutkittua näytettä. Lausunto ei kuulu akkreditoinnin piiriin. Akkreditoitujen menetelmät on arvioitu tutkimuksen suorittaneen laboratorion oman maan akkreditointielimen toimesta. Mittausepävarmuuksien osalta lisätietoja saatavilla pyydettyäessä. Tämä tutkimustodistus on luotu sähköisesti ja se on tarkastettu ja hyväksytty.

# = tulos poikkeaa viitearvosta

[ ] = Mahdolliset viitearvot ovat tuloksen perässä hakasuluissa

(a) = Akkreditoitu menetelmä

(MU) = Laajennettu mittausepävarmuus (k=2)

\* = Tulos alle määrittäysrajan

\*\* = Tulos alle toteamisrajan

JC - Eurofins WEJ Contaminants GmbH (Hamburg), GERMANY - EN ISO/IEC 17025:2005 DAKKS D-PL-14602-01-00