

Monitoreo de exposición

Monitoreo en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A. abril 2017



Autores:

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

Colaboradores:

Giancarlo Tesitore Ivana Silva Joaquín Pais Patricia Sandes Weisbach

Distribución: UPM S.A.; DINAMA; DINARA

UPM S.A.

Monitoreo de exposición

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

Abril 2017

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 46 Figuras 10 Tablas 4 Apéndice 1

Imagen de tapa: Colecta de mejillón dorado: Limnoperna fortunei

TABLA DE CONTENIDOS

ripción de la planta y efluentes de estudio stras en agua del río stras de músculo y líquido biliar de peces stras en mejillón dorado miento estadístico de los datos JLTADOS Y DISCUSIÓN del río y músculo de peces llón dorado CLUSIONES Y RECOMENDACIONES	4
METODOLOGÍA	8
Descripción de la planta y efluentes	8
Área de estudio	10
Muestras en agua del río	11
Muestras de músculo y líquido biliar de peces	12
Muestras en mejillón dorado	13
Tratamiento estadístico de los datos	13
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	14
Agua del río	14
Bilis y músculo de peces	24
Mejillón dorado	35
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	39
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	41
APÉNDICE 1	46



INTRODUCCIÓN

Durante la primera quincena de noviembre de 2007, luego de la aprobación de los permisos ambientales correspondientes, se puso en funcionamiento la planta de pasta de celulosa Botnia S.A. actual 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 y otros organismos bentónicos (bivalvos) 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. 2016b; López-Rodríguez et al. 2016a), 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°58'42"S, 58°04'02"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), es considerada como una zona receptora inmediata, debido a 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), 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 metodología 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).



Este estudio se enfoca en el análisis de las concentraciones en agua de algunas sustancias potencialmente tóxicas para la biota del Río Uruguay, así como en la bilis y tejidos musculares de peces y mejillones. 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. (e.g. Tana 2014; González-Bergonzoni et al. 2016b; López-Rodríguez et al. 2017).

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, fito esteroles y ácidos resínicos en el líquido biliar de los peces (e.g. Tana et al. 1994; Ali & Sreekrishnan 2001; EEM 2010). En la naturaleza, ácidos resínicos y fito-esteroles son derivados 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). 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 es un órgano que entre otras funciones se encarga de la neutralización y eliminación de sustancias potencialmente tóxicas o dañinas para los organismos y 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 y confiable. Además, la presencia de estos compuestos en el líquido biliar significa que éstos han sido asimilados y procesados (Oikari & Holmbom 1986; Grahn et al. 1991; Tana et al. 1994; Johnsen et al. 1995). Cabe destacar que las concentraciones de estos

Anahí López-Rodríguez^{1, 2}, Iván Gonzalez-Bergonzoni¹, Samanta Stebniki¹, Nicolás Vidal¹, Franco **5** Teixeira de Mello² y Alejandro D'Anatro¹

1-Laboratorio de Evolución y Sistemática, Facultad de Ciencias, Iguá 4225 Esq. Mataojo C.P. 11400 Montevideo 2-CURE-Facultad de Ciencias



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); 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 (UNEP 2002; Health-Canada, 2010). 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 (Gorrachategui García & Ibérica de Nutrición Animal, 2001). 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 sus niveles permitidos pueden representar un riesgo para la salud humana (EEM 2010). 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 (Teixeira de Mello et al. 2011). 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), y un estudio sugiere un importante flujo génico entre las mismas (Calvelo et al. 2013).

Para el estudio de concentraciones de compuestos cloro-orgánicos en la biota bentónica, medidos como halógenos orgánicos extraíbles (EOX, por sus siglas en inglés "Extractable Organic Halogens"), se ha elegido como especie "modelo" al mejillón dorado asiático Limnoperna fortunei (Bivalvia, Mytilidae). Esta especie invasora ha sido elegida por su hábito de vida sésil, lo cual aseguraría su carácter local, además de que es

Anahí López-Rodríguez^{1, 2}, Iván Gonzalez-Bergonzoni¹, Samanta Stebniki¹, Nicolás Vidal¹, Franco 6 Teixeira de Mello² y Alejandro D'Anatro¹

1-Laboratorio de Evolución y Sistemática, Facultad de Ciencias, Iguá 4225 Esq. Mataojo C.P. 11400 Montevideo 2-CURE-Facultad de Ciencias



una especie de rápido crecimiento y muy elevada abundancia en todos los sitios de estudio, asegurando una cantidad de tejido suficiente para el análisis. Moluscos bivalvos sésiles como *L. fortunei* son ampliamente utilizados con este propósito debido a que son un buen modelo biológico para el estudio de monitoreo de EOX proveniente de plantas de celulosa (e.g. Sloof et al. 1993; Hayer & Pihan 1996; Hayer et al. 1996).

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 clorofenólicos, 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. Durante el programa de monitoreo, incluyendo los estudios de línea de base (2005-2007) así como en los años post-instalación de UPM S.A. (2007-2017), los niveles de concentración de estos compuestos en agua pueden considerarse 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 (Heath-Canada 2010), hallándose en la mayoria de los muestreos por debajo de los límites de cuantificación. 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 et al. 2016a, López-Rodríguez et al., 2016b).

En resumen, resultados de monitoreos previos (i.e. hasta abril de 2017) 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 resulta menor en las zonas receptoras de Fray Bentos y Las Cañas, que en la zona de referencia, i.e. Nuevo Berlín (González-Bergonzoni et al. 2016a; López-Rodríguez et al., 2016b). 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

Anahí López-Rodríguez^{1, 2}, Iván Gonzalez-Bergonzoni¹, Samanta Stebniki¹, Nicolás Vidal¹, Franco **7** Teixeira de Mello² y Alejandro D'Anatro¹

1-Laboratorio de Evolución y Sistemática, Facultad de Ciencias, Iguá 4225 Esq. Mataojo C.P. 11400 Montevideo 2-CURE-Facultad de Ciencias



receptora inmediata (i.e. Fray Bentos) ni en la zona receptora lejana (i.e. Las Cañas).

En su gran mayoría, los niveles de concentración de sustancias potencialmente tóxicas para la biota halladas en el período de monitoreo 2007-2017 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 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 (2007-2017) 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 (2007-2017) (González-Bergonzoni et al. 2016a).

En el presente informe reportaremos los valores de concentración de estas sustancias en agua, peces y mejillones hallados durante el monitoreo de exposición de abril de 2017 y las compararemos con los valores hallados en períodos anteriores.

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 m³. 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

Anahí López-Rodríguez^{1, 2}, Iván Gonzalez-Bergonzoni¹, Samanta Stebniki¹, Nicolás Vidal¹, Franco **8** Teixeira de Mello² y Alejandro D'Anatro¹

1-Laboratorio de Evolución y Sistemática, Facultad de Ciencias, Iguá 4225 Esq. Mataojo C.P. 11400 Montevideo 2-CURE-Facultad de Ciencias



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 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 ubicadas 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 litros por segundo (Ls⁻¹) 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 Ls⁻¹. 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 ecualización, con un volumen de 75.000 m³, 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 m³, 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 de abril fue de 17,4 m³/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 2017 (datos correspondientes al período 21-23 y 28-30) el flujo diario fue de 16,0 m³/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

Anahí López-Rodríguez^{1, 2}, Iván Gonzalez-Bergonzoni¹, Samanta Stebniki¹, Nicolás Vidal¹, Franco **9** Teixeira de Mello² y Alejandro D'Anatro¹

1-Laboratorio de Evolución y Sistemática, Facultad de Ciencias, Iguá 4225 Esq. Mataojo C.P. 11400 Montevideo 2-CURE-Facultad de Ciencias

primer trimestre del 2017 así como, para el último período de muestreo (21-23 y 28-30 de abril del 2017). 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 de monitoreo, así como durante el primer trimestre de 2017 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 de 2017, así como, durante el período de muestreo (21-23 y 28-30 de abril de 2017) y los valores límites permitidos por regulación de la comisión europea.

Kg / ADT	COD (Kg/ADT)*	BOD ₅ (Kg/ADT)	AOX (Kg/ADT)	N total (Kg/ADT)	P total (Kg/ADT)	SST (Kg/ADT)	Flujo del efluente (m3/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 2017	5,5	0,40	0,037	0,033	0,017	0,20	17,4
Período de muestreo abril 2017	6,9	1,3	0,050	0,042	0,017	0,23	16,0

^{*}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 en mejillón dorado (muestras integradas de tejidos blandos y concha) fueron realizados durante el período comprendido entre 21-23 y 28-30 de abril de 2017 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 de 2017 (López-Rodríguez et al. 2017). Los sitios de muestreo fueron situados en el área referencia de Nuevo Berlín

¹⁻Laboratorio de Evolución y Sistemática, Facultad de Ciencias, Iguá 4225 Esq. Mataojo C.P. 11400 Montevideo 2-CURE-Facultad de Ciencias



(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).

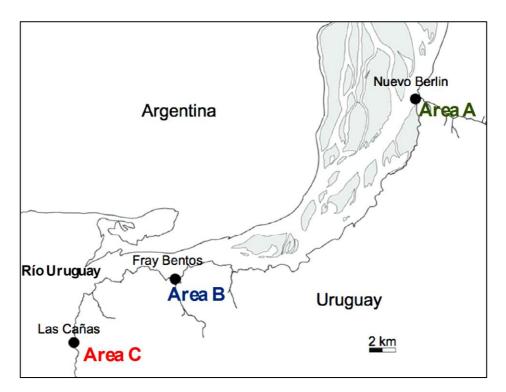


Figura 1. Áreas de monitoreo de la estructura de comunidad de peces y de exposición a compuestos tóxicos. Área A: Nuevo Berlín, como área de referencia. Área B: Fray Bentos, bahía del Arroyo Yaguareté como área receptora cercana al efluente de UPM S.A.; Área C: Las Cañas, como área receptora lejana del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

Muestras de agua del Río Uruguay

Las muestras de agua -10 litros- fueron obtenidas en cada una de las áreas de estudio, colectando una muestra superficial en las inmediaciones de la zona donde se realiza el muestreo de peces. Los parámetros analizados en el agua fueron: compuestos orgánicos

Anahí López-Rodríguez^{1, 2}, Iván Gonzalez-Bergonzoni¹, Samanta Stebniki¹, Nicolás Vidal¹, Franco 11 Teixeira de Mello² y Alejandro D'Anatro¹

1-Laboratorio de Evolución y Sistemática, Facultad de Ciencias, Iguá 4225 Esq. Mataojo C.P. 11400 Montevideo 2-CURE-Facultad de Ciencias



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 sobrante de la muestra se congeló y guardó como respaldo. Las muestras para análisis de AOX fueron fijadas en campo mediante acidificación con ácido nítrico (en una concentración de 1 ml de HNO₃ cada 500 ml de agua) y el resto se preservó congelado a -20°C. Estas muestras fueron luego 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 2017 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 un volumen de bilis de 1,5 a 2 ml total en cada área. En este muestreo se colectó también bilis de ejemplares de Tararira (*Hoplias malabaricus*) colectadas en la zona de referencia (Nuevo Berlín) y en la zona receptora (Fray Bentos), ya que es una especie que puede ser utilizada para comparar sus resultados con los obtenidos para nuestra especie "modelo" debido a su posible carácter local (Teixeira de Mello et al. 2011). En todos los casos, las muestras de bilis se extrajeron con jeringas de 1 ml y se depositaron como una única muestra integrada por sitio en un vial de vidrio de 5 ml. Las mismas fueron preservadas en frío (-20°C) y enviadas a al "*Institute of Environmental Chemistry*" de la Universidad Åbo Akademi en Finlandia, para el análisis

Anahí López-Rodríguez^{1, 2}, Iván Gonzalez-Bergonzoni¹, Samanta Stebniki¹, Nicolás Vidal¹, Franco **12** Teixeira de Mello² y Alejandro D'Anatro¹

1-Laboratorio de Evolución y Sistemática, Facultad de Ciencias, Iguá 4225 Esq. Mataojo C.P. 11400 Montevideo 2-CURE-Facultad de Ciencias



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 aletas dorsales y pectorales, reuniendo una cantidad de aproximadamente 200 gramos en total. Las muestras fueron preservadas congeladas a -20°C hasta el posterior análisis de Dioxinas y PCBs en el "*National Institute of Health and Welfare*" y análisis de Hg y Pb en los laboratorios de Eurofins, ambos en Finlandia (Apéndice 1). En esta ocasión fueron colectadas muestras de músculo de los mismos ejemplares de Tararira (*H. malabaricus*) que fueron utilizados para la extracción de bilis, pertenecientes a Nuevo Berlín y Fray Bentos.

Muestras en mejillón dorado

Para el estudio de la concentración de EOX en mejillón dorado se colectaron individuos vivos sobre fondos rocosos de la zona litoral de cada una de las tres áreas de estudio, los cuales fueron removidos de sustratos consolidados encontrados a profundidades de entre 0,5 a 2,0 metros, aproximadamente. Cada muestra (consistiendo de aproximadamente 100 g de mejillones con valvas) fue lavada con agua del río para remover otros invertebrados, materia orgánica y sedimento adherido. Las muestras fueron congeladas (-20°C) hasta el momento del análisis final en el laboratorio acreditado de Eurofins. Por información más específica sobre la metodología de análisis de laboratorio de cada compuesto analizado, ver apéndice adjunto con resultados de los análisis realizados en los laboratorios correspondientes (Apéndice 1).

Tratamiento estadístico de los datos

Para la comparación de períodos anterior y posterior a la instalación de la planta de UPM S.A., se compararon 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 una réplica. En caso de que las concentraciones fueran detectables (mayores al límite de detección) pero no cuantificables (menores al límite de cuantificación) se les

Anahí López-Rodríguez^{1, 2}, Iván Gonzalez-Bergonzoni¹, Samanta Stebniki¹, Nicolás Vidal¹, Franco **13** Teixeira de Mello² y Alejandro D'Anatro¹

1-Laboratorio de Evolución y Sistemática, Facultad de Ciencias, Iguá 4225 Esq. Mataojo C.P. 11400 Montevideo 2-CURE-Facultad de Ciencias



asignó el valor del límite de cuantificación (que representa el menor valor posible de concentración de compuesto que puede ser detectado con fiabilidad). Este procedimiento se hace siguiendo la normativa europea con respecto al reporte de este tipo de información con el fin de poder graficar y comparar los datos. La obtención de concentraciones detectables pero no cuantificables es frecuente con las muestras de AOX, Dioxinas y PCBs en agua, así como con las muestras de EOX en mejillones, 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 supuestos 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 de las concentraciones de dioxinas y PCBs en agua, no se incluyeron los datos de abril de 2015 en los análisis, debido a que fueron analizados con un límite de detección mayor, no siendo comparables con los datos de los años 2005-2014. Lo mismo ocurrió con la concentración de PCBs en agua y peces, así como con las concentraciones de Hg y Pb en músculo de peces y EOX en mejillones. Además, la diferencia en la concentración de Pb de las muestras entre los sitios de estudio no pudo ser comparada estadísticamente, pues los valores se hallaron siempre por debajo del límite de detección.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Agua del río

Los valores de concentración de AOX, compuestos cloro-fenólicos, ácidos resínicos, fitoesteroles, Dioxinas, y PCBs en agua, de las tres zonas monitoreadas durante abril de 2017 se muestran en la Tabla 2. 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 de la "World Health Organization" (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 WHO-TEQ-2005 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 2017.

Área	AOX (µg/l)	Cloro- fenoles (µ g/l)	Ácidos resínicos (µ g/l)	Fito- esteroles (µ g/l)	Dioxinas (pg/l) (Límite superior Who- TEQ 2005)	PCBs (pg/l) (Límite superior Who- TEQ 2005)
Nuevo Berlín	10	0,114	19	568	0,2	0,02
Fray Bentos	10	0,134	21	378	0,17	0,021
Las Cañas	10	0,109	27	401	0,2	0,023

AOX

La concentración de AOX en agua durante este período fue en general baja, presentando el mismo valor en las tres zonas de muestreo (10 μg/l). Estos valores vuelven a ubicarse en los rangos hallados en monitoreos previos (5-20 μg/l) y se repiten respecto a lo registrado en el muestreo anterior (diciembre 2016, López-Rodríguez et al. 2016b) (Fig. 2). Además, no se observan diferencias significativas entre los períodos pre y post-UPM o entre los sitios de referencia y receptores de efluentes (M-W p > 0,05; tabla 4). Estudios Anahí López-Rodríguez^{1, 2}, Iván Gonzalez-Bergonzoni¹, Samanta Stebniki¹, Nicolás Vidal¹, Franco 15 Teixeira de Mello² y Alejandro D'Anatro¹

1-Laboratorio de Evolución y Sistemática, Facultad de Ciencias, Iguá 4225 Esq. Mataojo C.P. 11400 Montevideo 2-CURE-Facultad de Ciencias

en sistemas naturales, sin efluentes industriales han demostrado que la variación natural de AOX en aguas superficiales va desde 10-100 µg/l, estando su concentración fuertemente relacionada con la alta concentración de sustancias húmicas y ácidos fúlvicos, que al oxidarse forman grandes concentraciones de AOX (Asplund et al. 1989, Palacios et al. 2000). Las concentraciones de AOX detectadas durante el período de doce años de monitoreo desde abril 2005 a noviembre 2017 (5-20 µg/l) se encuentran dentro de este rango de variabilidad, por lo cual sería potencialmente atribuible a fuentes naturales. Hasta el momento no se ha detectado evidencia de una 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 fueron cuatro veces mayores en el área de referencia, localizada aguas arriba de la planta. Cabe también destacar que el retorno de los valores de concentración en el muestreo anterior (diciembre 2016) a los valores hallados en el período 2005-2015, se mantuvo en el presente muestreo.

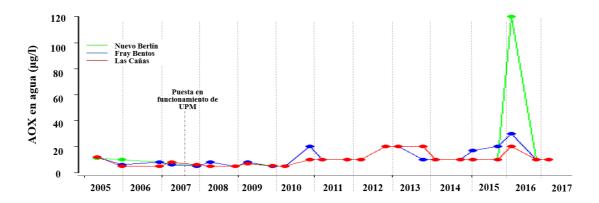


Figura 2. Variación en la concentración de compuestos halógenos orgánicos (AOX) en agua durante los estudios de línea de base y monitoreos ambientales desde abril de 2005 a abril de 2017.

Ácidos resínicos

Durante el presente muestreo la concentración de ácidos resínicos se ha situado dentro del rango de valores registrados hasta el momento (19 µg/l en Nuevo Berlín, 21 µg/l en Fray Bentos y 27 µg/l en Las Cañas) (Tabla 2). Estas concentraciones corresponden

Anahí López-Rodríguez^{1, 2}, Iván Gonzalez-Bergonzoni¹, Samanta Stebniki¹, Nicolás Vidal¹, Franco **16** Teixeira de Mello² y Alejandro D'Anatro¹

1-Laboratorio de Evolución y Sistemática, Facultad de Ciencias, Iguá 4225 Esq. Mataojo C.P. 11400 Montevideo 2-CURE-Facultad de Ciencias



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). Estos últimos solían hallarse frecuentemente en efluentes de plantas de pasta de celulosa en estudios de los 90° y anteriores (e.g. Liss et al. 1996). Estas concentraciones de ácidos resínicos son menores a los hallados en varios de los muestreos previos, en donde han oscilado entre 4-224 μg/l en Nuevo Berlín; 5-183 μg/l en Fray Bentos; y de 3-202 μg/l en Las Cañas (González-Bergonzoni et al. 2016a). Las concentraciones de ácidos resínicos no han mostrado diferencias significativas 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 similar desde el inicio de los estudios en 2005 y las oscilaciones no serían atribuibles a efluentes de la planta de UPM S.A., destacando además que se han registrado altos valores en la zona de referencia de Nuevo Berlín.

Las concentraciones de ácidos resínicos halladas durante los últimos doce años de estudio suelen ser relativamente elevadas, al menos comparado con sistemas templados del norte de Europa, que es para donde se encuentra más bibliografía debido a que es donde se centran la mayoría de los estudios, y donde las variaciones naturales se encuentran en el orden de 1-10 µg/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 (McMartin 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 todo el período de estudio en los tres sitios estudiados sean atribuibles a otras fuentes como ser la vegetación natural, origen agrícola o erosión. Sin embargo, el seguimiento de estos valores en la relación a la zona de descarga del efluente y aguas abajo parece adecuado para detectar posibles efectos de la planta de celulosa.

En un estudio llevado a cabo 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, alcanzando un Anahí López-Rodríguez^{1, 2}, Iván Gonzalez-Bergonzoni¹, Samanta Stebniki¹, Nicolás Vidal¹, Franco 17 Teixeira de Mello² y Alejandro D'Anatro¹

1-Laboratorio de Evolución y Sistemática, Facultad de Ciencias, Iguá 4225 Esq. Mataojo C.P. 11400 Montevideo 2-CURE-Facultad de Ciencias



máximo de 600 μg/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 debajo de la planta alcanzan un valor de concentración máximo del entorno de 1000 μg/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 μg/l, con efectos tóxicos detectados en peces más allá de esos niveles (Taylor et al. 1988; Nelson et al. 1994). Por ejemplo, Oikari et al. (1983) reportan efectos subcrónicos (e.g. cambios en morfología y funcionamiento de órganos internos) en peces expuestos a concentraciones de 20.000 μg/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. en ninguno de los sitios receptores. 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 por lo cual, no se deberían apresurar conclusiones sobre un potencial efecto de los ácidos resínicos sobre la biota en nuestra área de estudio.

Fito-esteroles

La concentración de Fito-esteroles registrados en agua durante este período ha sido la segunda más alta registrada desde el inicio de este programa de monitoreo en 2005, siendo superior en la zona referencia de Nuevo Berlín (568 μg/l), media en la zona receptora lejana de Las Cañas (401μg/l) y más baja en la zona receptora de Fray Bentos (378 μg/l). Estos valores son sustancialmente mayores a los registrados en muestreos anteriores que oscilaron entre 1 y 109 μg/l hasta el monitoreo de abril de 2016, registrándose las concentraciones máximas en el muestreo anterior (diciembre 2016) (Fig. 3). No se han encontrado diferencias significativas en la concentración de estas sustancias entre los períodos pre y post-UPM (notar el p-valor marginal, M-W p= 0,08; Tabla 4). Por otra parte, sí se observan diferencias significativas entre sitios, presentando la zona de referencia consistentemente concentraciones más altas (M-W p<0,05; Tabla 4). Esto

Anahí López-Rodríguez^{1, 2}, Iván Gonzalez-Bergonzoni¹, Samanta Stebniki¹, Nicolás Vidal¹, Franco **18** Teixeira de Mello² y Alejandro D'Anatro¹

1-Laboratorio de Evolución y Sistemática, Facultad de Ciencias, Iguá 4225 Esq. Mataojo C.P. 11400 Montevideo 2-CURE-Facultad de Ciencias



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.

Debido a que los fito-esteroles son derivados de sustancias húmicas, especies vegetales y procesos microbianos asociados a humedales (Asplund et al. 1989; Grimvall et al. 1994; Michalowicz 2005), las altas concentraciones encontradas en la zona de Nuevo Berlín podrían estar asociadas a descomposición de materia orgánica en zonas linderas y de transporte desde aguas arriba, por ejemplo desde los Esteros de Farrapos.

En general, los niveles hallados en Nuevo Berlín suelen ser considerados elevados, por ejemplo, comparados con lagos templados, donde los valores naturales oscilan entre 0,7 y 3 μg/l, (Hasset & Lee 1977), aunque su origen es desconocido. Naturalmente, los fitoesteroles 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 peces (Walker et al. 2002; Dubé et al. 2008). Sin embargo, al momento no se han establecido valores de referencia o límites establecidos para este tipo de compuestos en agua a nivel nacional o internacional.

Compuestos cloro-fenólicos

La concentración de la mayoría de los compuestos cloro-fenólicos analizados en agua se encontró por debajo del límite de detección (16 congéneres analizados en total). Se detectó, como sucede frecuentemente en estos muestreos, la presencia de 2, 3, 6 triclorofenol (e.g. González-Bergonzoni et al., 2016a). Sin embargo, en el presente muestreo se detectó también la presencia de: 2, 4, 6 tri-clorofenol; 2, 3, 4, 6 cuatriclorofenol; y penta-clorofenol. Todos estos compuestos fueron hallados en los tres sitios y sus valores se encuentran en el orden de nanogramos por litro de agua, valores considerados como un nivel bajo (ver Apéndice 1), teniendo en cuenta que el nivel máximo permitido en agua para uso humano es siempre menor a 1 μg/l en la normativa de diferentes países (e.g. Michalowicz 2005; Vlastos et al. 2016) y 10 μg/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 = 1,98; p < 0,05) (Tabla 4) con concentraciones mayores de compuestos cloro-fenólicos durante el período post-UPM (Fig. 3). El pico máximo de concentración de estos compuestos registrado durante los últimos 12 años ocurrió en diciembre de 2008, siendo mayor en Nuevo Berlín (1,05 µg/l), intermedio en Fray Bentos (0,6 µg/l) y menor en Las Cañas (0,4 µg/l), mostrando una disminución aguas abajo. Sin embargo, los valores siempre han sido considerablemente menores a los límites máximos establecidos antes mencionados, y no se encontraron diferencias entre la zona referencia y receptoras de efluente (M-W; p>0.05, Tabla 4), lo cual apoyaría que el gradiente observado tiene una predominancia mayormente ajena 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 ($<1 \mu g/l$) (Anon 2002).

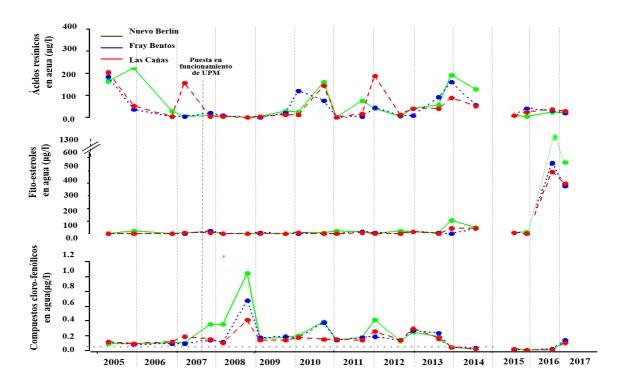


Figura 3. Variación en la concentración de ácidos resínicos (arriba), Fito-esteroles (medio) y sustancias cloro-fenólicas (abajo), en agua del Río Uruguay en las tres áreas estudiadas en abril de 2017.

Anahí López-Rodríguez^{1, 2}, Iván Gonzalez-Bergonzoni¹, Samanta Stebniki¹, Nicolás Vidal¹, Franco **20** Teixeira de Mello² y Alejandro D'Anatro¹

1-Laboratorio de Evolución y Sistemática, Facultad de Ciencias, Iguá 4225 Esq. Mataojo C.P. 11400 Montevideo 2-CURE-Facultad de Ciencias



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 tampoco diferencias en las concentraciones de fito-esteroles entre períodos, aunque se registraron las mayores en la zona de referencia 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)

Los valores totales máximos de concentración de dioxinas en unidades WHO-TEQ se han mantenido bajos en las tres zonas (en este muestreo: 0.2 pg/l en Nuevo Berlín, 0.17 pg/l en Fray Bentos y 0.2 pg/l en Las Cañas), 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. 2016a). 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 doce años (2005-2017) hemos observado que hay una tendencia a que existan mayores concentraciones de dioxinas en agua durante el período post-UPM (ANOVA, F = 3,68; p = 0,06), aunque no se han encontrado diferencias significativas entre las zonas de referencia y receptoras (ANOVA, p > 0,05, Tabla 4), lo cual podría indicar que su origen podría ser ajeno a la planta de UPM S.A.



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 desarrollados en el Río Uruguay.

PCBs (bi-feniles poli-clorados)

En el presente muestreo, se adjudicaron los límites de cuantificación para PCB's, ya que en ningún caso se alcanzó la concentración necesaria para la cuantificación (de un total de 37 congéneres analizados), siendo de 0,02 pg/l en Nuevo Berlín; 0,02 pg/l en Fray Bentos; y 0,023 pg/l en Las Cañas (Tabla 2, Fig. 4). 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 WHO-TEQ pueden verse en detalle en el apéndice 1.

Debido a la falta de réplicas suficientes en el período pre-UPM no se pudo realizar una comparación estadística entre la concentración pre y post-UPM, 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 rango de valores hallados en el período de monitoreo 2007-2017 (período post-UPM). Considerando el período 2005-2017, los mayores valores (por encima del límite de cuantificación) fueron 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 WHO-TEQ en Las Cañas similares a los de los otros sitios de estudio.

Las concentraciones de PCBs se encontraron por debajo del límite superior 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

Anahí López-Rodríguez^{1, 2}, Iván Gonzalez-Bergonzoni¹, Samanta Stebniki¹, Nicolás Vidal¹, Franco **22** Teixeira de Mello² y Alejandro D'Anatro¹

1-Laboratorio de Evolución y Sistemática, Facultad de Ciencias, Iguá 4225 Esq. Mataojo C.P. 11400 Montevideo 2-CURE-Facultad de Ciencias



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 límites establecidos, aún considerando las legislaciones más restrictivas (Fig. 4). Asimismo, 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 un posible origen de estos compuestos ajeno a los efluentes de UPM S.A.

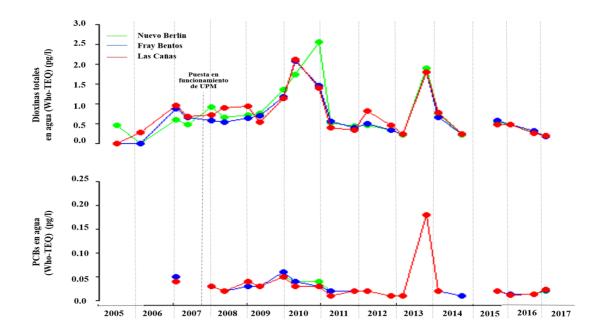


Figura 4. Variación en la concentración de dioxinas (arriba) y PCBs (abajo) en agua en las tres zonas de estudio. Los valores representan el máximo valor potencial, adjudicando el valor del límite de cuantificación a cada congénere, en caso de poseer un valor inferior al mismo, expresados en unidades de Toxicidad Equivalente (WHO-TEQ). Para facilitar la visualización se excluyó del grafico el valor de concentración de PCB máximo hallado en todo el período (7.6 pg/l), correspondiendo únicamente a la localidad de Las Cañas en Noviembre de 2014 (González-Bergonzoni et al. 2015).

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 2017.

Área	Cloro- fenoles (ng/g de peso seco)	Ácidos resínicos (µg/g de peso seco)	Fito- esteroles (µ 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	1408	100	1368	0,081	0,07	0,06	<0,05*
Fray Bentos	338	58	416	0,110	0,12	0,05	<0,05*
Las Cañas	355	38	106	0,053	0,07	0,04	<0,05*

^{*}valores de Pb por debajo del límite de cuantificación

Ácidos resínicos

Durante el presente monitoreo la concentración de ácidos resínicos en bilis de *I. labrosus* disminuyó aguas abajo, encontrándose el máximo valor (100 μg/g de peso seco) en la zona referencia de Nuevo Berlín, un valor intermedio (58 μg/g de peso seco) en Fray Bentos y el menor valor (38 μg/g de peso seco) en la zona receptora lejana de Las Cañas (Tabla 3, Fig. 5 y 8). Estos valores son más bajos a los encontrados en el muestreo anterior llevado a cabo en diciembre de 2016 (López-Rodríguez et al. 2016b). En el muestreo anterior ya había sido encontrado este patrón de disminución de la concentración de estos compuestos desde Nuevo Berlín hacia las Cañas (e.g. González-Bergonzoni et al. 2015; López-Rodríguez et al. 2016b). En cuanto a los diferentes tipos de ácidos resínicos

Anahí López-Rodríguez^{1, 2}, Iván Gonzalez-Bergonzoni¹, Samanta Stebniki¹, Nicolás Vidal¹, Franco **24** Teixeira de Mello² y Alejandro D'Anatro¹

1-Laboratorio de Evolución y Sistemática, Facultad de Ciencias, Iguá 4225 Esq. Mataojo C.P. 11400 Montevideo 2-CURE-Facultad de Ciencias



presentes en las tres áreas, predominó el ácido sandaracopimárico seguido del pimárico e isopimárico (Fig. 5). A diferencia del monitoreo anterior, solo se encontraron estos tres compuestos, hallándose por tanto una menor diversidad de ácidos resínicos (López-Rodríguez et al. 2016b).

Los niveles encontrados en el monitoreo de abril de 2017 son similares a los hallados en los estudios de línea de base (M-W; p>0,05) (Fig. 7) 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 μg/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 μg/g de peso seco en las tres áreas) (Fig. 7). Es importante destacar que durante ese período se registró una gran crecida del nivel del río en nuestro período de estudio. A este pico podría atribuírsele el arrastre de material vegetal en descomposición liberando ácidos resínicos que han entrado al río durante este período desde zonas vegetadas inundables adyacentes como por ejemplo Esteros de Farrapos.

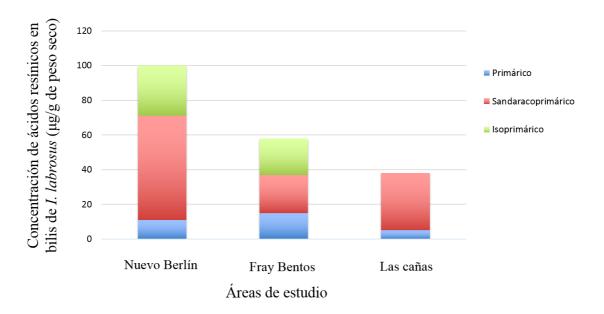


Figura 5. Concentración de ácidos resínicos en bilis de *I. labrosus* durante el monitoreo de abril de 2017 en las tres áreas de estudio.

1-Laboratorio de Evolución y Sistemática, Facultad de Ciencias, Iguá 4225 Esq. Mataojo C.P. 11400 Montevideo 2-CURE-Facultad de Ciencias



La concentración de ácidos resínicos medida en las tarariras colectadas en Nuevo Berlín y Fray Bentos (43 y 29 μg/g de peso seco, respectivamente) se encuentra dentro del rango de las concentraciones encontradas para la especie centinela, *I. labrosus*, desde el 2005 hasta 2017 (0-600 μg/g de peso seco; excepcionalmente un pico de 3407 μg/g en 2009).

Fito-esteroles

La concentración de Fito-esteroles en bilis de *I. labrosus* en el presente período de monitoreo ha sido mayor en la zona de referencia de Nuevo Berlín (1368 μg/g de peso seco), seguidas por la del área receptora inmediata de Fray Bentos (416 μg/g de peso seco) y menores en el área receptora lejana de efluente en Las Cañas (106 μg/g de peso seco), (Fig. 6 y 7). Durante el presente período, y al igual que ocurre desde noviembre del 2014, la composición de fito-esteroles estuvo dominada por campesterol, encontrándose en menor proporción el campestanol y el sitoesterol (Apéndice 1) (Fig. 6). El campestenol se ha encontrado en bilis de *I. labrosus* desde abril de 2016 (González-Bergonzoni et al. 2016a; López-Rodríguez et al. 2016b).

Las concentraciones de Fito-esteroles encontradas durante este período de muestreo en Fray Bentos y Nuevo Berlín son menores 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 μg/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 las concentraciones de 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 las tarariras colectadas tanto en Nuevo Berlín como en Fray Bentos (751 y 120 μg/g de peso seco) estuvo dentro del rango de los valores registrados para *I. labrosus* desde 2005 (2-1680 μg/g de peso seco).

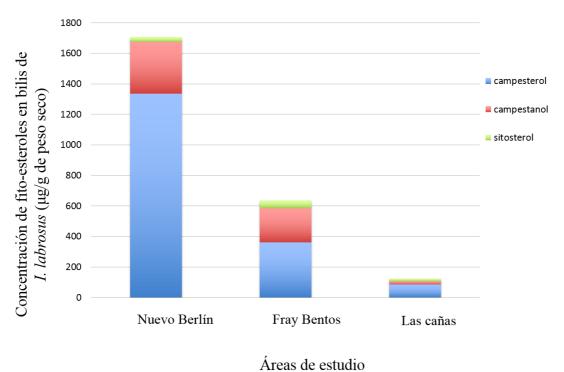


Figura 6. Concentración de Fito-esteroles en bilis de *I. labrosus* durante el monitoreo de abril de 2017 en las tres áreas de estudio: Nuevo Berlín, Fray Bentos y Las Cañas.

Compuestos cloro-fenólicos

La concentración de compuestos cloro-fenólicos en bilis de *I. labrosus* fue mayor en Nuevo Berlín (1408 ng/g de peso seco), seguido por Las Cañas (355 ng/g de peso seco) y finalmente Fray Bentos (338 ng/g de peso seco) (Tabla 3, Fig. 7). Estos resultados coinciden con los obtenidos en el muestreo de noviembre de 2016, donde las mayores concentraciones de estos compuestos se encontraron en Nuevo Berlín, aunque cabe destacar que en esta oportunidad estos compuestos se detectaron aún mayores concentraciones que durante el mencionado muestreo de 2016 (López-Rodríguez et al., 2016b). En el presente estudio, a diferencia del muestreo anterior se encontró un único tipo de compuestos: los clorofenoles, resultado que coincide con el muestreo de abril 2015 (González-Bergonzoni et al. 2015, 2016a).

1-Laboratorio de Evolución y Sistemática, Facultad de Ciencias, Iguá 4225 Esq. Mataojo C.P. 11400 Montevideo 2-CURE-Facultad de Ciencias



Las mayores concentraciones de sustancias cloro-fenólicas en bilis de *I. labrosus* han sido halladas durante el período de monitoreo 2007-2017 (M-W, Z = 222; p < 0,05, Tabla 4), particularmente en abril de 2012, no encontrándose diferencias significativas 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).

Las concentraciones de compuestos cloro-fenólicos de las tarariras proveniente de Nuevo Berlín (35 ng/g) y de Fray Bentos (266 ng/g) fueron menores a las reportadas en los bagres trompudos de todas las áreas de estudio durante este muestreo (Apéndice 1).

Durante el período comprendido entre los años 2011 al 2014, se observaron 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. 8). Dado que los mayores picos ocurrieron 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 vertidos por la planta. Una gran proporción de compuestos cloro-fenólicos podrían ser derivados de pesticidas utilizados en agricultura (e.g. Michalowicz 2005). Estos compuestos son asimilados por los peces a través de las branquias y la 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 diversidad de agrotóxicos 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). 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 de peso seco (Tana et al. 1994). Los cloro-fenoles (CP) hallados normalmente son del tipo 3-CP, 4-CP y 5-CP, sin embargo, en el presente muestreo se detectaron 2-CP, los

Anahí López-Rodríguez^{1, 2}, Iván Gonzalez-Bergonzoni¹, Samanta Stebniki¹, Nicolás Vidal¹, Franco **28** Teixeira de Mello² y Alejandro D'Anatro¹

1-Laboratorio de Evolución y Sistemática, Facultad de Ciencias, Iguá 4225 Esq. Mataojo C.P. 11400 Montevideo 2-CURE-Facultad de Ciencias



cuales es sabido que ocasionan efectos geno-tóxicos en peces, aún estando presente 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). Por tanto, resulta de fundamental importancia continuar con el monitoreo prestando especial atención a la presencia de estos compuestos en bilis. Las mayores concentraciones de 2-CP fueron encontradas en Nuevo Berlín, pero se detectaron también en los otros dos sitios (Apéndice 1).

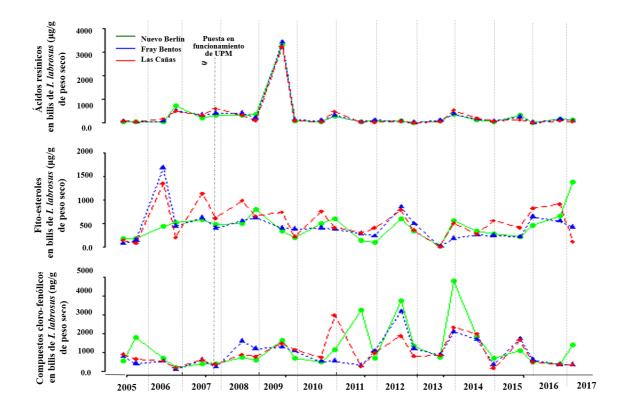


Figura 7. Variación en la concentración de ácidos resínicos, fito-esteroles y compuestos clorofenólicos en bilis de *I. labrosus* durante todo el período de estudio incluyendo estudios de línea de base (2005-2007) y monitoreos previos (noviembre 2007 hasta abril de 2017) para las tres áreas de estudio. 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 este muestreo, la concentración de dioxinas en músculo de individuos de *I. labrosus* colectados en las tres zonas presentaron una disminución respecto al muestreo de diciembre de 2016 y valores similares a los encontrados en abril de 2016 (González-Bergonzoni et al. 2016a; López-Rodríguez et al. 2016b). Estos valores fueron mayores en la zona de Fray Bentos con 15 de los 17 compuestos analizados por encima del límite de cuantificación, representando un máximo potencial total de 0,11 pg/g de peso fresco en unidades WHO TEQ (Figura 8, Apéndice 1). En magnitud le siguen las concentraciones de dioxinas en Nuevo Berlín, con 15 compuestos por encima del límite de cuantificación, representando un máximo potencial total de 0,081 pg/g de peso fresco; y finalmente, Las Cañas con también con 11 compuestos por encima del límite de cuantificación, representando un máximo potencial total de 0,053 pg/g de peso fresco (Figura 8, Apéndice 1).

Las concentraciones de dioxinas halladas en músculo de *I. labrosus* han sido bajas durante todo los años de monitoreo, 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 en la concentración de dioxinas entre las diferentes áreas estudiadas (ANOVA; p > 0.05) (Tabla 4) y los valores hallados durante los monitoreos desde 2007 a 2017 fueron significativamente menores a los hallados en estudios de línea de base (ANOVA, F=7,6; p < 0.05), continuando con una tendencia decreciente en la concentración de dioxinas halladas en los músculos de la especie seleccionada (Fig. 8, Tabla 4).

Este patrón de menor concentración de dioxinas en músculo de *I. labrosus* durante los monitoreos de 2007-2017 en comparación con los estudios de línea de base (2005-2007),

Anahí López-Rodríguez^{1, 2}, Iván Gonzalez-Bergonzoni¹, Samanta Stebniki¹, Nicolás Vidal¹, Franco **30** Teixeira de Mello² y Alejandro D'Anatro¹

1-Laboratorio de Evolución y Sistemática, Facultad de Ciencias, Iguá 4225 Esq. Mataojo C.P. 11400 Montevideo 2-CURE-Facultad de Ciencias



también parece repetirse para la Tararira y para el Patí (*Luciopimelodus pati*) en el período 2005-2017 (datos hasta abril 2017, Gonzalez-Bergonzoni et al. 2016a), sin embargo el número de muestras no es suficiente para realizar análisis estadísticos. En la 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 (0.018 en Nuevo Berlín y 0.016 en Fray Bentos en el presente muestreo) (F = 32,96; p < 0,001). 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.

PCBs (bi-fenilos-poli-clorados)

La concentración de PCBs en músculo de *I. labrosus* fue baja, estando al mismo nivel que la mayoría de los muestreos previos (generalmente menor a 0,5 pg/g), pero siendo superior al límite de cuantificación para los 37 compuestos analizados (Apéndice 1). Estos valores fueron mayores en la zona receptora inmediata de Fray Bentos (0,12 pg/g de peso fresco), seguida por la zona referencia de Nuevo Berlín (0,07 pg/g de peso fresco) y levemente menores en la zona receptora lejana de Las Cañas (0,067 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 2007-2017) parecen haberse mantenido en el rango de los registrados previamente durante el período de estudios de línea de base (0,25-0,51 pg/g de peso fresco en diciembre de 2006). Sin embargo, a lo largo del monitoreo no han existido diferencias significativas entre las tres áreas de (M-W; p > 0,05) (Tabla 4) (Fig. 8).

Durante este muestreo se analizó también la concentración de PCBs en músculo de tarariras provenientes de Nuevo Berlín y de Fray Bentos. Los individuos de ambos sitios presentaron bajos niveles de estos compuestos en músculo (0,02 y 0,017 pg/g de peso fresco, respectivamente), similares a los hallados en el bagre trompudo.

Anahí López-Rodríguez^{1, 2}, Iván Gonzalez-Bergonzoni¹, Samanta Stebniki¹, Nicolás Vidal¹, Franco **31** Teixeira de Mello² y Alejandro D'Anatro¹

1-Laboratorio de Evolución y Sistemática, Facultad de Ciencias, Iguá 4225 Esq. Mataojo C.P. 11400 Montevideo 2-CURE-Facultad de Ciencias



Los valores registrados de estos compuestos son bajos cuando se los compara con la normativa de la regulación de la Unión Europea 1259/2011 sobre límites de concentración de PCB recomendados. En esta regulación se establece que la concentración de PCBs no debe superar los 6,5 pg/g de peso fresco en unidades 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) seria 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 doce años de estudio, la mayor concentración de PCBs fue detectada en la zona de descarga inmediata a la planta durante 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 concentraciones se mantuvieron siempre por debajo de las recomendaciones de la normativa europea, es recomendable poner especial atención a este parámetro en los siguientes monitoreos.



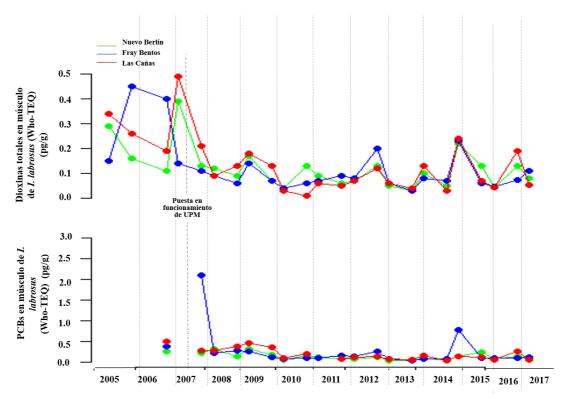


Figura 8. Variación de la concentración de Dioxinas (arriba) y PCBs (abajo) en músculo de peces (*I. labrosus*) a lo largo de los estudios de línea de base (2005-2007) y monitoreos previos (2007-2017). Las máximas concentraciones de dioxinas se han encontrado durante los estudios de línea de base, habiendo disminuido desde ese entonces. La concentración de PCB no ha diferido entre las diferentes zonas estudiadas.

METALES PESADOS

El análisis de los metales pesados mercurio-Hg y plomo-Pb en músculo de *I. labrosus*, durante este período de muestreo al igual que en períodos previos, muestra que las concentraciones de Hg y Pb se han mantenido bajas. Al igual que en los últimos monitores de noviembre de 2015 y 2016 y abril de 2016, en la zona de Las Cañas se detectaron las menores concentraciones de Hg (0,041 mg/kg de peso fresco), hallándose en el presente muestreo concentraciones intermedias en Fray Bentos (0,048 mg/kg de peso fresco) y las más altas en Nuevo Berlín (0,06 mg/kg de peso fresco) (Fig. 9). Además, a lo largo de los estudios de monitoreo no se han encontrado diferencias significativas en las

1-Laboratorio de Evolución y Sistemática, Facultad de Ciencias, Iguá 4225 Esq. Mataojo C.P. 11400 Montevideo 2-CURE-Facultad de Ciencias



concentraciones de Hg entre el área referencia y las áreas receptoras de efluente (ANOVA; p > 0,05, Tabla 4), por lo cual se podría descartar un efecto del efluente de UPM S.A. en las concentraciones de estos contaminantes en músculo de la especie estudiada.

En el caso de las tarariras provenientes de Nuevo Berlín y Fray Bentos, los valores de Hg en músculo presentaron valores más altos que el bagre trompudo, con 0.14 mg/kg de peso fresco en Nuevo Berlín y 0.11 mg/kg de peso fresco en Fray Bentos.

Todos los valores de concentración de Hg registrados hasta el momento, 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 músculo 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). 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 hasta el momento en estos monitoreos.

La concentración de Pb en músculo de *I. labrosus* se halló 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. 9).

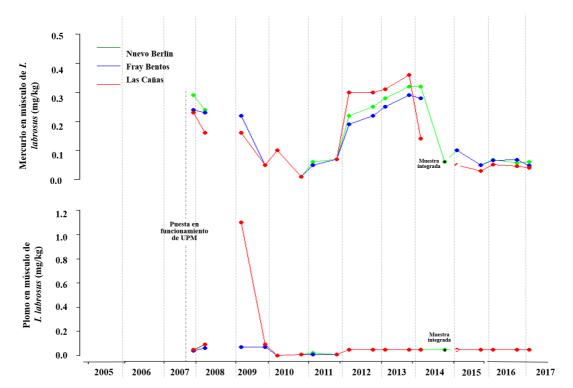


Figura 9. Variación en las concentraciones de Hg – mercurio (arriba) y Pb – plomo (abajo) en músculo *I. labrosus* a lo largo del período de estudio. No existen diferencias significativas entre las zonas receptoras de efluente y de referencia. En abril de 2014 se tomó una sola muestra integrando peces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

Mejillón dorado

EOX

Las concentraciones de EOX en mejillones durante abril de 2017 estuvieron en el mismo rango de bajas concentraciones que la mayoría de los muestres previos (Fig. 10, Tabla 4). Durante el presente muestreo estos valores fueron, siempre menores al límite de cuantificación de 1 μ g/g de peso seco en las tres áreas, al igual que en diciembre de 2016. Con fines ilustrativos en la Fig. 10 se les adjudica el máximo valor posible de 1 μ g/g de peso seco.

Los máximos valores registrados hasta el momento fueron los de abril 2015, siendo

Anahí López-Rodríguez^{1, 2}, Iván Gonzalez-Bergonzoni¹, Samanta Stebniki¹, Nicolás Vidal¹, Franco **35** Teixeira de Mello² y Alejandro D'Anatro¹

1-Laboratorio de Evolución y Sistemática, Facultad de Ciencias, Iguá 4225 Esq. Mataojo C.P. 11400 Montevideo 2-CURE-Facultad de Ciencias



mayores en el área receptora inmediata de Fray Bentos (79 μ g/g de peso seco), seguidas por las concentraciones en el área de Las Cañas (55 μ g/g de peso seco) y siendo las menores en la zona referencia (44 μ g/g de peso seco) en Nuevo Berlín. Durante los estudios de línea de base, así como durante varios de los monitoreos anteriores, la concentración de EOX en mejillones suele hallarse siempre en bajos niveles. Los mayores valores de concentración suelen hallarse más frecuentemente en el mes de abril, por lo cual esta variación podría tener un componente estacional (Fig.10).

La concentración de EOX no difiere estadísticamente entre los tres sitios estudiados (MW; p>0.05; Tabla 4). Desde los estudios de línea de base, la concentración de EOX en mejillones ha variado entre < 1 a 79 µg/g de peso seco, siendo los mayores valores generalmente registrados en individuos colectados en la localidad de Las Cañas y Fray Bentos (Fig. 11). Existen pocos estudios como para tener un punto de referencia a comparar, aunque en un estudio en el que se determinó la concentración de EOX en mejillones de la especie Mytilus edulis en Australia, los valores de referencia hallados oscilaban entre los 16 y los 69 µg/g de peso seco, valores similares a los hallados en este monitoreo (Haynes et al. 1995). En otro estudio llevado a cabo en India en el que mejillones fueron expuestos hasta por 28 días a efluentes de plantas de celulosa, se observó que las concentraciones de EOX oscilaron entre 8.0 y 33 µg/g de peso seco, con aumentos en la concentración ante aumentos en el tiempo de exposición. Sin embargo, es necesario tener en cuenta que se observaron cambios en las concentraciones cuando se tenían en cuenta los pesos secos debido a cambios en los estadios reproductivos de los organismos, lo que puede dificultar la comparación con otros resultados (Hayer & Philan, 1996).

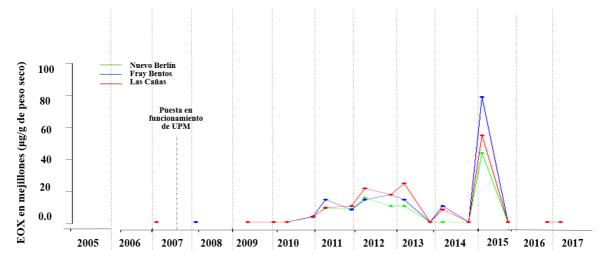


Figura 10. Variación en las concentraciones de EOX en mejillón dorado en todos los períodos de estudio. No se han encontrado diferencias significativas entre el sitio de referencia y los sitios receptores de efluentes de UPM.S.A. Para facilitar la visualización de resultados, a los valores menores al límite de cuantificación (1μg/l) se les adjudicó el valor del límite de cuantificación. En el muestreo de abril de 2016 no se registró concentración de EOX por no haber podido colectar mejillones en las áreas de estudio debido al alto nivel del río.



Tabla 4. Resumen de resultados de los test estadísticos entre períodos de muestreo (pre-UPM (2005-2007) vs. post-UPM (2007-2017)) 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 α=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, en cursiva se observan las diferencias marginales (0.05<p<0.1).

		Perío	Período Á		Áreas Interacción periodo-área		Interacción periodo-área		Interacción periodo-área		Interacción periodo-área		Interacción periodo-área		Interacción periodo-área		Interacción periodo-área		Interacción periodo-área		Interacción periodo-área		Test estadístico	Resumen de diferencias en concentraciones
Compuestos	Análisis	Estadístico	p-valor	Estadístico	p-valor	Estadístico	p-valor	g.l res	utilizado	resumen de diferencias en concentidaciones														
AOX	Agua del río	Z=276,5	0,2	Z=579	0,98				M-W	Sin diferencias														
PCDDFs- WHO TEQ	Agua del río	F=3,68	0,06	F=0,10	0,75	F=0,09	0,76	65	ANOVA factorial de 2 vías,	Tendencia a mayor en periodo 2007-2017 en todos los sitios														
PCBs-WHO TEQ	Agua del río	N,T	N,T	Z=0,13	1,0				M-W	Sin diferencias entre sitios														
Cloro-fenoles	Agua del río	Z=1,98	0,04	Z=1,6	0,5				M-W	Mayor en periodo 2007-2017 en todos los sitios														
Ácidos resínicos	Agua del río	Z=6,84	0,13	Z=1,6	0,91				M-W	Sin diferencias														
Fito-esteroles	Agua del río	Z=1,26	0,08	Z=0,99	0,02				M-W	Siempre mayores en zona de referencia y tendencia a mayor en período post UPM														
PCDDFs- WHO TEQ	Peces- I. labrosus-músculo	F=7,6	0,008	F=0,019	0,89			58	ANOVA de 2 vías	Menor en periodo 2007-2017 en todos los sitios														
PCDDFs- WHO TEQ	Peces- H. Malabaricus- músculo	F=32,96	6,81 X10 ⁻⁵	N,T	N,T			13		Menor en periodo 2007-2017														
PCBs-WHO TEQ	Peces- I. labrosus-músculo	N,T	N,T	Z=-0,91	0,35				M-W	Sin diferencias entre sitios														
Hg	Peces- I. labrosus-músculo	N,T	N,T	F=0,06	0,81			52	ANOVA de 1 vía	Sin diferencias entre sitios														
Pb	Peces- I. labrosus-músculo	N,T	N,T	N,T	N,T					Siempre menor al límite de detección														
Cloro-fenoles	Peces- I. labrosus-bilis	Z=222	0,04	Z=644	0,4				M-W	Mayor en periodo 2007-2017 en todos los sitios														
Ácidos resínicos	Peces- I. labrosus-bilis	Z=306,5	0,42	Z=564	0,89				M-W	Sin diferencias														
Fito-esteroles	Peces- I. labrosus-bilis	Z=256	0,12	Z=541	0,68				M-W	Sin diferencias														
EOX	Mejillón L. fortunei-músculo	N,T	N,T	Z=-0,37	0,72				M-W	Sin diferencias entre sitios (Periodo 2006-2017)														

[#] 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.

Anahí López-Rodríguez^{1, 2}, Iván Gonzalez-Bergonzoni¹, Samanta Stebniki¹, Nicolás Vidal¹, Franco Teixeira de Mello² y Alejandro D'Anatro¹ 1-Laboratorio de Evolución y Sistemática, Facultad de Ciencias, Iguá 4225 Esq. Mataojo C.P. 11400 Montevideo

2-CURE-Facultad de Ciencias



CONCLUSIONES FINALES Y RECOMENDACIONES

Al igual que en períodos previos, en este monitoreo de exposición correspondiente a abril de 2017 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.

A lo largo de todo el período de monitoreo, no se han encontrado diferencias estadísticamente significativas entre las concentraciones de los compuestos tóxicos analizados entre 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 fluctuaciones en las concentraciones de estos tipos de contaminantes 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, las concentraciones de sustancias potencialmente tóxicas para la biota halladas, se encuentran al mismo nivel que las concentraciones registradas 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. Por ejemplo como ocurre en el caso 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 luego de la puesta en marcha de UPM S.A. (2007-2017) en todas las áreas por igual.

Las concentraciones máximas de AOX hasta el momento han sido registradas durante el muestreo llevado a cabo 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. En el caso de los fito-esteroles, en este muestreo

Anahí López-Rodríguez^{1, 2}, Iván Gonzalez-Bergonzoni¹, Samanta Stebniki¹, Nicolás Vidal¹, Franco **39** Teixeira de Mello² y Alejandro D'Anatro¹

1-Laboratorio de Evolución y Sistemática, Facultad de Ciencias, Iguá 4225 Esq. Mataojo C.P. 11400 Montevideo 2-CURE-Facultad de Ciencias



mostraron el mismo comportamiento que en el muestreo próximo-anterior (noviembre de 2016), donde la concentración decreció desde aguas arriba (Nuevo Berlín) hacia aguas abajo (Las Cañas). En este sentido cabe destacar que si bien las fuentes y flujos de potenciales subproductos de degradación vegetal como lo son los AOX, ácidos resínicos y fito-esteroles es ampliamente desconocida en nuestra región, el frecuente descenso en sus concentraciones desde Nuevo Berlín hacia Las Cañas podría indicar que una gran fuente se ubica aguas arriba de Nuevo Berlín, tal vez relacionada con la gran extensión de humedales de los Esteros de Farrapos o la ciudad de Paysandú.

A pesar que los valores de concentración de AOX, dioxinas y cloro-fenoles en agua y peces son sustancialmente menores a los límites permitidos por normas internacionales y registros en 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 este programa de monitoreo, el origen de aumento de dichos compuestos no tendría origen en los efluentes de UPM S.A. sino que podría estar vinculado a la actividad agropecuaria de la zona. Estos compuestos podrían ser derivados de agroquímicos -como ser insecticidas, funguicidas y herbicidascuyos compuestos degradados forman frecuentemente dioxinas, cloro-fenoles 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). En este sentido, cabe destacar también que por primera vez fue registrado un compuesto cloro-fenólico (2-CP) en los tres sitios de muestreo que puede resultar geno-tóxico para peces, por lo que se hace necesaria la continua evaluación de la aparición de este tipo de compuestos. Sin embargo, la presencia de estos compuestos en los análisis de bilis de los peces no es directamente atribuible a efluentes de UPM S.A., ya que también se registraron en el sitio de referencia aguas arriba de UPM.

La continuidad del presente programa de 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 otras fuentes. Además de Anahí López-Rodríguez^{1, 2}, Iván Gonzalez-Bergonzoni¹, Samanta Stebniki¹, Nicolás Vidal¹, Franco 40 Teixeira de Mello² y Alejandro D'Anatro¹

1-Laboratorio de Evolución y Sistemática, Facultad de Ciencias, Iguá 4225 Esq. Mataojo C.P. 11400 Montevideo 2-CURE-Facultad de Ciencias



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 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 Rio 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.
- Calvelo J., D'Anatro A., Vidal N., Teixeira de Mello F. & González-Bergonzoni I. 2013.

 Análisis de la estructura poblacional del bagre trompudo, *Iheringichthys labrosus* Lütken 1874 (Siluriformes: Pimelodidae), en la cuenca baja del Río Uruguay. Informe Técnico, 13 pp.
- 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.

Anahí López-Rodríguez^{1, 2}, Iván Gonzalez-Bergonzoni¹, Samanta Stebniki¹, Nicolás Vidal¹, Franco **41** Teixeira de Mello² y Alejandro D'Anatro¹

1-Laboratorio de Evolución y Sistemática, Facultad de Ciencias, Iguá 4225 Esq. Mataojo C.P. 11400 Montevideo 2-CURE-Facultad de Ciencias



- 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.
- González-Bergonzoni, I., A. D'Anatro, S. Stebniki, N. Vidal & F. Teixeira de Mello, 2015. Monitoreo de exposición: monitoreo en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A, Diciembre 2015. UPM S.A, Fray Bentos, Uruguay: 46p.
- González-Bergonzoni, I., A. D'Anatro, S. Stebniki, N. Vidal & F. Teixeira de Mello, 2016a. Monitoreo de exposición: monitoreo en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A, Abril 2016. UPM S.A, Fray Bentos, Uruguay: 44p.
- Gonzalez-Bergonzoni, I., A. D'Anatro, S. Stebniki N. Vidal & F. Teixeira de Mello, 2016b. 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, Abril 2016. UPM S.A, Fray Bentos, Uruguay.
- Gorrachategui García, M & Ibérica de Nutrición Animal. 2001 SEGURIDAD ALIMENTARIA: DIOXINAS. XVII Curso de especialización FEDNA.
- Grahn, O., J. Tana, C. Monfelt, J. Härdig & K. E. P. o. t. s. n. p.-. 1991. Lehtinen, Environmental impact of two Swedish bleached kraft pulp mills as determined by field surveys. In: lst Symposium on Environmental Fate and Effects of Bleached Pulp Mill Effluents.
- Grimvall, A., K. Laniewski, H. Boren, S. Johansson & S. Kaugare, 1994. Organohalogens 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

Anahí López-Rodríguez^{1, 2}, Iván Gonzalez-Bergonzoni¹, Samanta Stebniki¹, Nicolás Vidal¹, Franco **42** Teixeira de Mello² y Alejandro D'Anatro¹

1-Laboratorio de Evolución y Sistemática, Facultad de Ciencias, Iguá 4225 Esq. Mataojo C.P. 11400 Montevideo 2-CURE-Facultad de Ciencias



- paper mill effluents. Chemosphere 32(4):791-803 doi: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.
- 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 organohalogens (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. 1991. In: International Conference on Bleached Kraft Pulp Mills: Technical and Environmental Issues, Melbourne, Australia.
- 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.
- Kim, H. K., Masaki, H., Matsumura, T., Kamei, T., & Magara, Y., 2002. Removal efficiency and homologue patterns of dioxins in drinking water treatment. *Water research*, 36(19), 4861-4869.
- López-Rodríguez, A., I. González-Bergonzoni, A. D'Anatro, S. Stebniki, N. Vidal & F. Teixeira de Mello, 2016a. 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, Diciembre 2016. UPM S.A, Fray Bentos, Uruguay.
- López-Rodríguez, A., I. González-Bergonzoni, A. D'Anatro, S. Stebniki, N. Vidal & F. Teixeira de Mello, 2016b. Monitoreo de exposición: monitoreo en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A, Diciembre 2016. UPM S.A, Fray Bentos, Uruguay: 45p.
- López-Rodríguez, A., I. González-Bergonzoni, A. D'Anatro, S. Stebniki, N. Vidal & F. Teixeira de Mello, 2017. Estructura comunitaria y diversidad de peces en el Rio

Anahí López-Rodríguez^{1, 2}, Iván Gonzalez-Bergonzoni¹, Samanta Stebniki¹, Nicolás Vidal¹, Franco **43** Teixeira de Mello² y Alejandro D'Anatro¹

1-Laboratorio de Evolución y Sistemática, Facultad de Ciencias, Iguá 4225 Esq. Mataojo C.P. 11400 Montevideo 2-CURE-Facultad de Ciencias



- Uruguay: monitoreo en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A, Abril 2017. UPM S.A, Fray Bentos, Uruguay.
- 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 Trümpling, 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.
- Nelson, S., Bicho, P.A., Chen, T., Breuil, C., and Saddler, J.N. 1994. Identification of leachable toxic fractions from lodgepole pine. In Proceedings of the 2nd International Conference on Environmental Fate and Effects of Bleached Pulp Mill Effluents, 6-9 November, Vancouver, B.C. p. 34 (abstr.).
- Oikari A, L.onn 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.
- Palacios M, F.-Pampillón J, Rodríguez ME. 2000. Organohalogenated compounds levels in chlorinated drinking waters and current compliance with quality standards throughout the European Union. Water Research 34: 1002-1016.



- Ríos, M., N. Zaldúa & S. Cupeiro, 2010. Evaluación participativa de plaguicidas en el sitio RAMSAR Parque Nacional Esteros de Farrapos e Islas del Rio 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.
- 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. ÅF-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 developement 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 assessement 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.

Anahí López-Rodríguez^{1, 2}, Iván Gonzalez-Bergonzoni¹, Samanta Stebniki¹, Nicolás Vidal¹, Franco **45** Teixeira de Mello² y Alejandro D'Anatro¹

1-Laboratorio de Evolución y Sistemática, Facultad de Ciencias, Iguá 4225 Esq. Mataojo C.P. 11400 Montevideo 2-CURE-Facultad de Ciencias



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