

Monitoreo de exposición en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A. abril 2019

Monitoreo de exposición

Monitoreo en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A. abril 2019



Autores:

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

Colaboradores:

Joaquín Pais
Ivana Silva
Giancarlo Tesitore

Distribución: UPM S.A., DINAMA, DINARA

Responsable: Franco Teixeira de Mello e-mail frantei@cure.edu.uy

Monitoreo de exposición en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A. abril 2019

UPM S.A.

Monitoreo de exposición

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

Abril 2019

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: 53
Figuras: 12
Tablas: 4
Apéndices: 2

Imagen de tapa: Amanecer en Nuevo Berlín, abril 2019.

Monitoreo de exposición en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A. abril 2019

TABLA DE CONTENIDOS

RESUMEN	4
INTRODUCCIÓN	6
METODOLOGÍA	10
Descripción de la planta y efluentes	10
Área de estudio	13
Muestras en agua del río	14
Muestras de músculo y bilis de peces	14
Muestras de mejillón dorado	15
Tratamiento estadístico de los datos	16
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	17
Agua del río	17
Bilis y músculo de peces	27
Correlaciones de compuestos entre peces y agua de río	39
Mejillón dorado	40
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	44
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	47
APÉNDICES	54

Monitoreo de exposición en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A. abril 2019

RESUMEN

En el presente informe se reportan la información generada en los monitoreos de exposición a contaminantes en agua, peces y mejillones, y forma parte del monitoreo ambiental que U.P.M. lleva a cabo anualmente y de manera ininterrumpida desde el año 2005. Estos estudios se llevan a cabo en las mismas áreas y usando las mismas metodologías, el período 2005-2007 es el considerado como línea de base, previo a la puesta en marcha de la planta de celulosa. Estos estudios consisten en el monitoreo de la variación en la estructura del ensamble de peces y la exposición de estos y otros organismos bentónicos (bivalvos) a sustancias potencialmente nocivas procedentes de efluentes de la planta de celulosa. En cada campaña de monitoreo (primavera y otoño) se comparan tres zonas del río Uruguay bajo: Nuevo Berlín (zona de referencia, ubicado aproximadamente 24 Km aguas arriba del sitio de descarga de los efluentes de la planta de UPM S.A.); Fray Bentos (zona receptora inmediata, localizada inmediatamente aguas abajo de la zona de descarga de los efluentes; y Las Cañas (zona receptora lejana, localizada aproximadamente 15 Km aguas abajo de la descarga de efluentes). En estos sitios se analiza la concentración de diferentes compuestos que suelen ser asociados a efluentes de plantas de celulosa: compuestos orgánicos halogenados (AOX) en agua, compuestos cloro-fenólicos, ácidos resínicos, fito-esteroles (en bilis de peces y agua), dioxinas y PCBs (en músculo de peces y agua) y metales pesados (Hg y Pb en músculo de peces). Asimismo se evalúa la concentración de compuestos cloro-orgánicos en la biota bentónica (EOX), utilizando como especie modelo al mejillón dorado invasor: *Limnoperna fortunei*. 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. Los resultados del presente monitoreo, correspondiente al muestreo de otoño (abril) del año 2019 muestran la misma tendencia de los resultados de monitoreos previos (2007-2018). Analizando las diferencias entre períodos pre y post-UPM encontramos que los fito-esteroles y las dioxinas en agua presentaron mayores valores en el período post-UPM, mientras que los

Monitoreo de exposición en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A. abril 2019

ácidos resínicos presentan concentraciones menores en el período post-UPM. Los demás contaminantes analizados no muestran diferencias entre períodos. En el caso de la biota, los niveles de concentración de sustancias potencialmente tóxicas halladas en el período de monitoreo 2007-2019 se encuentran al mismo nivel que las concentraciones halladas en estudios de línea de base (en el caso de EOX, ácidos resínicos y cloro-fenoles en bilis) o incluso en menores concentraciones que en dicho período (dioxinas en músculo de peces). Las excepciones a estos casos son las concentraciones de fito-esteroles en bilis, habiéndose registrado una tendencia al incremento en las concentraciones en el período de monitoreo luego de la puesta en marcha de UPM S.A. (2007-2019) en todas las áreas por igual. Desde la puesta en marcha de UPM S.A. no se han encontrado diferencias significativas entre las concentraciones de los compuestos potencialmente tóxicos analizados en el agua 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 presentan una tendencia a ser menores en las zonas receptoras de Fray Bentos y Las Cañas, que en la zona de referencia, i.e. Nuevo Berlín). Al igual que en períodos previos, en este monitoreo (abril de 2019) no se han encontrado sustancias tóxicas por encima de niveles límite aconsejados por diferentes regulaciones internacionales en ninguna de las tres áreas de estudio. Los resultados obtenidos a lo largo de todo el período de monitoreo sugieren que las fluctuaciones en las concentraciones de los contaminantes analizados no podrían ser atribuibles directamente 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) respecto a la zona de referencia. Continuar con el 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.

Monitoreo de exposición en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A. abril 2019

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 concentración de sustancias potencialmente nocivas procedentes de efluentes de la planta de celulosa en estos y otros organismos bentónicos (bivalvos). Todos los muestreos de peces se realizan siguiendo la misma metodología en tres áreas de estudio (ver abajo) desde el año 2005 (Tana 2014; López-Rodríguez et al. 2019, 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), 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), la cual representa la zona receptora lejana, localizada aproximadamente 15 Km aguas abajo de la descarga de efluentes. 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).

Monitoreo de exposición en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A. abril 2019

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; López-Rodríguez et al. 2019).

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 esteroides y ácidos resínicos en bilis de los peces (e.g. Tana et al. 1994; Ali & Sreekrishnan 2001; EEM 2010). En la naturaleza, ácidos resínicos y fito-esteroides 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 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 que son excretadas del cuerpo (Bruslé & González i Andon, 1996). 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 de un orden de hasta 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 indica que éstos han sido asimilados y procesados

Monitoreo de exposición en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A. abril 2019

(Oikari & Holmbom 1986; Grahn et al. 1991; Tana et al. 1994; Johnsen et al. 1995). Cabe destacar que las concentraciones de estos compuestos en bilis se corresponden con la exposición que los peces hayan tenido durante los últimos 3-14 días previos a los análisis (Munkittrick et al. 1991).

El estudio de la concentración de contaminantes considerados nocivos para la salud humana, tales como Dioxinas (dibenzo-p-dioxinas y dibenzofuranos poli-clorados), 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 y sus hábitos alimenticios bentónicos. Con respecto al uso del espacio de esta especie, existen diferencias alimenticias, fisiológicas e isotópicas 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; González Bergonzoni et al., 2019), aunque un estudio sugiere un importante flujo génico entre las mencionadas áreas (Calvelo et al. 2013). Adicionalmente se han detectado diferencias en el momento reproductivo de esta especie entre los tres sitios sugiriendo que la reproducción es previa en Nuevo Berlín en

Monitoreo de exposición en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A. abril 2019

comparación con los otros dos sitios (Vidal et al. aceptado).

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 una especie de rápido crecimiento y muy elevada abundancia en todos los sitios de estudio, asegurando una cantidad de tejido suficiente para los 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 el año 2005 a 2007 han brindado información de cuáles son los niveles de referencia en cuanto a la concentración de compuestos cloro-fenólicos, ácidos resínicos y fito-esteroles en el agua del río y en la bilis de los peces, previo al inicio de 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. (2007-2019), 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 mayoría 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, López-Rodríguez et al. 2018a).

En resumen, resultados de monitoreos previos en agua (i.e. hasta diciembre de 2018) han revelado que en todo el período poster a la puesta en marcha de UPM S.A. no se han

Monitoreo de exposición en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A. abril 2019

encontrado diferencias significativas entre las concentraciones de los compuestos potencialmente 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 resulta menor en las zonas receptoras de Fray Bentos y Las Cañas, que en la zona de referencia, i.e. Nuevo Berlín (López-Rodríguez et al., 2018b). Estos resultados sugieren que las concentraciones de contaminantes halladas no son atribuibles a los efluentes de UPM S.A., ya que no existe un aumento en la concentración de contaminantes en la zona receptora inmediata (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-diciembre 2018 se encuentran al mismo nivel que las concentraciones halladas en estudios de línea de base (en el caso de AOX, EOX, ácidos resínicos en bilis y cloro-fenoles en agua y bilis) o incluso en menores concentraciones que en dicho período (en el caso de los ácidos resínicos en agua, y dioxinas en músculo de peces). Las excepciones a estos casos son las concentraciones de dioxinas en agua y fito-esteroles en agua y bilis, habiéndose registrado una tendencia al incremento en las concentraciones en el período de monitoreo luego de la puesta en marcha de UPM S.A. (2007-diciembre 2018) en todas las áreas por igual.

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 2019 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 a pocos kilómetros de la ciudad de 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

Monitoreo de exposición en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A. abril 2019

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 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 (100 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. Se cuenta con dos calderas de respaldo, instaladas para la quema de 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 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 2019 previo al monitoreo de abril fue de 17,5 m³/ADT (tonelada de

Monitoreo de exposición en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A. abril 2019

pulpa seca, ADT por sus siglas en inglés: “*Air-Dried Ton of pulp*”). Durante el presente período de estudio en abril de 2019 (5/04/2019 al 7/04/2019 y entre 12/04/2019 al 14/04/2019) el flujo diario fue de 16,8 m³/ADT.

Calidad del efluente

Las características físico-químicas del efluente tratado durante el presente período de estudio se presentan en la Tabla 1. La tabla describe los valores promedios para el primer cuatrimestre del 2019 (enero-abril), así como para el último período de muestreo (5 al 7 y 12 al 14 de abril de 2019). En la tabla se incluyen los valores límites aceptados en las tecnologías BAT de acuerdo a la comisión europea (Anon, 2001). Tanto durante el presente período de monitoreo (abril 2019), como durante el período enero-abril 2019 (hasta la fecha del muestreo), los valores descargados al río nunca excedieron los valores permitidos por 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 2019, así como durante el período de muestreo (5 al 7 y 12 al 14 de abril de 2019) y los valores BAT, calculados en base anual. Información cedida por UPM.

Kg / ADT	COD (Kg/ADT)*	BOD₅ (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
Rangos BAT#	15	0,70	0,15	0,20	0,02	1,0	-
Promedio enero- abril 2019	3,30	0,150	0,040	0,050	0,018	0,140	17,50
Período de muestreo abril, 2019	3,70	0,150	0,040	0,020	0,018	0,13	16,80

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

Monitoreo de exposición en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A. abril 2019

Área de estudio

Los estudios de concentración de compuestos en agua del río, músculo y bilis de peces y en mejillón dorado (muestras integradas de tejidos blandos y valva) fueron realizados durante el período comprendido entre el 5 al 7 y 12 al 14 de abril de 2019 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 2019 (López-Rodríguez et al. 2019). Los sitios de muestreo fueron situados en el área referencia de Nuevo Berlín (Área A), en la zona receptora cercana del efluente, en Fray Bentos (Área B) y en la zona receptora lejana de Las Cañas (Área C) (Fig. 1).

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

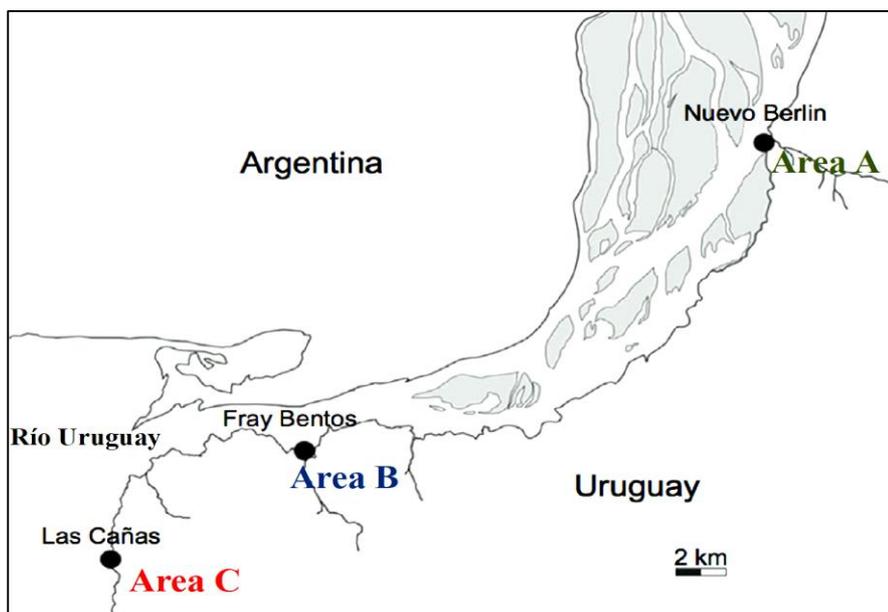


Figura 1. Áreas de monitoreo de la estructura de comunidad de peces y de exposición a compuestos tóxicos. Área A: Nuevo Berlín, como área de referencia. Área B: Fray Bentos, bahía del Arroyo Yaguareté como área receptora cercana al efluente de UPM S.A.; Área C: Las Cañas, como área receptora lejana del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

Monitoreo de exposición en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A. abril 2019

Muestras de agua del río Uruguay

Las muestras de agua 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 halogenados (de aquí en adelante AOX, por sus siglas en inglés “*Adsorbable Organic Halogens*”), compuestos cloro-fenólicos, ácidos resínicos, fito-esteroles, dioxinas y PCBs. Se tomaron tres muestras de agua: 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). Se tomaron el mismo número de muestras para congelar y guardar como respaldo. Las muestras para análisis de AOX fueron fijadas en campo con ácido nítrico (1:500, HNO₃:H₂O) 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 de 2019 en las tres áreas de estudio mencionadas previamente. 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 de cada región. En este muestreo se colectó también bilis de ejemplares de tararira (*Hoplias argentinensis*, anteriormente clasificada como *Hoplias malabaricus*) provenientes de las tres zonas de muestreo.

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 y por especie en un tubo de vidrio de 5 ml.

Monitoreo de exposición en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A. abril 2019

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 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 congeladas a -20°C hasta los posteriores 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 también se colectó una muestra de músculo de cada uno de los ejemplares de tararira colectado en las tres zonas de muestreo y de las cuales también se les extrajo la bilis. Estos datos pueden ser utilizados para comparar sus resultados con los obtenidos para nuestra especie “modelo” debido al posible carácter local de *H. malabaricus* (Márquez et al., 2009) y a su posición de depredador en la red trófica (Fernández et al. 2012).

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 (aproximadamente de 100g 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 el Apéndice 1 adjunto, en el cual se detallan los resultados de los análisis realizados en los laboratorios correspondientes.

Monitoreo de exposición en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A. abril 2019

Tratamiento estadístico de los datos

Para la comparación de períodos anterior y posterior a la instalación de la planta de UPM S.A., se contrastaron 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 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 (Prevention 2001). 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 de 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, ni posteriores al 2015. 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, debido a la falta de réplicas ya que los valores se hallaron casi siempre por debajo del límite de detección (únicamente en dos muestreos se encontraron por encima del límite).

Finalmente, se realizaron correlaciones de *Pearson* y *Spearman* (en caso de que no se cumplieran los supuestos de normalidad y homocedasticidad de los datos) con el fin de

Monitoreo de exposición en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A. abril 2019

evaluar posibles correlaciones existentes entre los diferentes compuestos analizados en peces y en agua del río (ácidos resínicos, cloro-fenoles y fito-esteroles en agua de río y bilis; dioxinas y PCB's en agua de río y músculo de peces).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Agua del río

Los valores de concentración de AOX, compuestos cloro-fenólicos, ácidos resínicos, fito-esteroles, Dioxinas, y PCBs en agua, de las tres zonas monitoreadas durante abril de 2019 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 34 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.

Monitoreo de exposición en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A. abril 2019

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 2019.

Área	AOX ($\mu\text{g/l}$)	Cloro-fenoles ($\mu\text{g/l}$)	Ácidos resínicos ($\mu\text{g/l}$)	Fito-esteroles ($\mu\text{g/l}$)	Dioxinas (pg/l) (Límite superior Who-TEQ 2005)	PCBs (pg/l) (Límite superior Who-TEQ 2005)
Nuevo Berlín	10	0,034	0	0	0,77	0,098
Fray Bentos	10	0,039	0	0	0,72	0,085
Las Cañas	10	0,034	0	0	0,79	0,098

AOX

Al igual que lo registrado en los últimos muestreos (i.e. López-Rodríguez et al. 2018a), la concentración de AOX en agua durante este período fue en general baja, presentando el mismo valor en las tres zonas de estudio (10 $\mu\text{g/l}$). Estos valores siguen ubicados dentro de los rangos hallados en monitoreos previos (5-120 $\mu\text{g/l}$, mediana = 10 $\mu\text{g/l}$) (Fig. 2). Por otra parte, seguimos encontrando el patrón de ausencia de diferencias significativas entre los períodos pre y post-UPM (M-W $p=0.13$; tabla 4) ni entre los sitios de referencia y receptores de efluentes (M-W $p=0.92$; tabla 4). Estudios en sistemas no expuestos a efluentes industriales han demostrado que la variación natural de AOX en aguas superficiales va desde 10-100 $\mu\text{g/l}$, 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 14 años de monitoreo desde abril de 2005 a abril de 2019 (5-120 $\mu\text{g/l}$) 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 incluso llegaron a alcanzar valores cuatro veces mayores en el área de referencia, localizada aguas arriba de la planta durante el muestreo de abril de 2016. Cabe también destacar que el retorno de los valores de concentración en

Monitoreo de exposición en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A. abril 2019

el muestreo de diciembre 2016 a los valores hallados en el período 2005-2015, se mantuvo en los muestreos posteriores, hasta el presente.

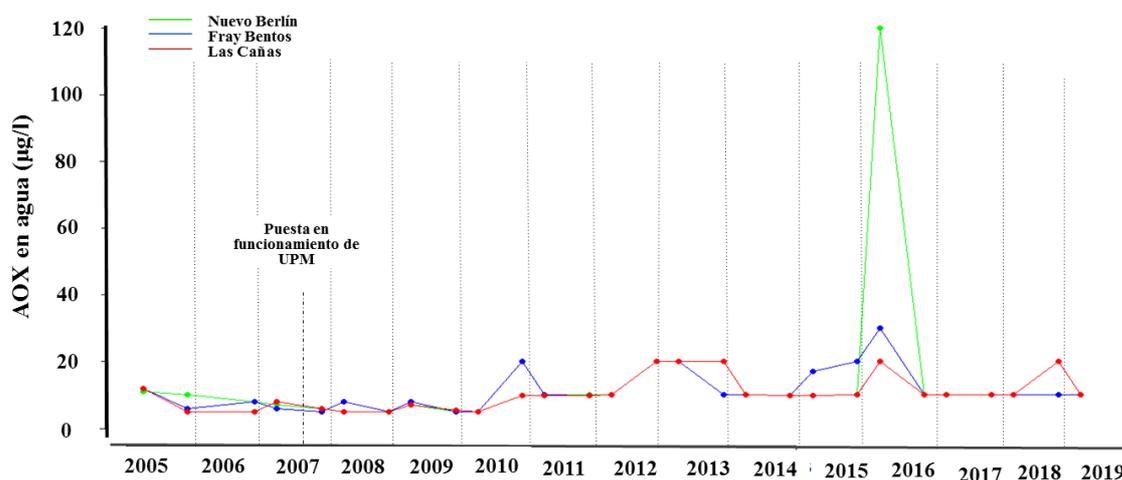


Figura 2. Variación en la concentración de compuestos halógenos orgánicos (AOX) en agua durante los estudios de línea de base y monitoreos ambientales desde abril de 2005 a abril de 2019.

Ácidos resínicos

Durante el presente muestreo la concentración de ácidos resínicos en agua presentó el mínimo registro de los 14 años del monitoreo, con ausencia de estos compuestos en las mediciones en los tres sitios de muestreo (Fig. 3). Las concentraciones de ácidos resínicos en agua han oscilado entre 3-224 µg/l en Nuevo Berlín; 3-183 µg/l en Fray Bentos; y de 3-202 µg/l en Las Cañas (González-Bergonzoni et al. 2016). Estas concentraciones no han mostrado diferencias significativas entre áreas de estudio (M-W $p > 0.1$; Tabla 4), pero sí han mostrado una tendencia a presentar menores valores en el período post-UPM (notar el p-valor marginal, M-W: $W = 560$; $p = 0,05$; 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 que las oscilaciones no serían claramente atribuibles a efluentes de la planta de UPM S.A. En este sentido, es de destacar, que se han registrado altos valores de estos compuestos en la zona de referencia de Nuevo Berlín (e.g. Tana, 2014). Las

Monitoreo de exposición en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A. abril 2019

concentraciones de ácidos resínicos halladas durante los últimos 14 años de estudio suelen ser relativamente elevadas al ser comparadas con sistemas templados del norte de Europa, que es para donde se encuentra el mayor volumen de bibliografía, y donde las variaciones naturales se encuentran en el orden de 1-10 $\mu\text{g/l}$ (Soimasuo 1997). Las concentraciones naturales de ácidos resínicos en agua se deben a la acción de descomposición de madera de árboles y el contenido de este ácido dependerá del contenido de resina de la madera y la facilidad con que ésta se degrade (Mc. Martin et al. 2003). En este sentido, cabe destacar que la madera de *Eucaliptus spp.* usada por la planta de UPM posee baja cantidad de ácidos resínicos (Hillis 1991). Es probable que los valores hallados a lo largo de todo el período de estudio en los tres sitios sean atribuibles a otras fuentes como por ejemplo la descomposición de la vegetación natural. Sin embargo, el seguimiento de estos valores en la relación a la zona de descarga del efluente y aguas debajo de la misma, parecería ser el método más adecuado para detectar a tiempo posibles efectos de la planta de celulosa en el agua.

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 operaba con maderas blandas de alto contenido de ácidos resínicos (*Pinus spp.*) aumentó 30 veces respecto a los valores previos a la puesta en marcha de la planta, alcanzando un máximo de 600 $\mu\text{g/l}$ (Mc Martin et al. 2003). Por otra parte, en una revisión de estudios de concentración de ácidos resínicos en efluentes de plantas de pasta de celulosa con tecnología Kraft, llevado a cabo 23 años atrás, se destaca que los valores de concentraciones de ácidos resínicos aguas abajo de la planta alcanzan un valor de concentración máximo del entorno de 1000 $\mu\text{g/l}$ (Liss et al. 1996). Se ha sugerido que el nivel máximo recomendable de ácidos resínicos en agua con un pH de entre 7,5-8,5 es de 12.000 $\mu\text{g/l}$, con efectos tóxicos detectados en 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 $\mu\text{g/l}$ de ácido dehidroabiético. Sin embargo, en un estudio realizado por McFarlane et al. (1988), se detectaron efectos tóxicos en peces en concentraciones que van desde 200 a 800 $\mu\text{g/l}$, valores sensiblemente más bajos que los reportados en otros estudios. De todas

Monitoreo de exposición en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A. abril 2019

maneras, cabe destacar que los valores reportados para el río Uruguay desde el comienzo de los monitoreos 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 sacar conclusiones sobre un potencial efecto de los ácidos resínicos sobre la biota en nuestra área de estudio.

Fito-esteroles

Al igual que lo sucedido con los ácidos resínicos, en este muestreo se destaca la ausencia de registro de fito-esteroles en agua. El rango de concentración de estos compuestos en los 14 años de monitoreo oscilaba entre 1 y 109 $\mu\text{g/l}$ hasta el monitoreo de abril de 2016, registrándose las concentraciones máximas en el muestreo de diciembre de 2016, seguido por un pico observado en abril de 2017 (Fig. 3), luego del cual los valores disminuyen abruptamente, hasta el presente muestreo que registró un nuevo mínimo (ausencia de compuestos). Se hallaron diferencias marginalmente significativas en la concentración de estas sustancias entre los períodos pre y post-UPM (M-W: $Z = 272$; $p = 0.06$), siendo mayor en el período 2007-2019 (Tabla 4). Por otra parte, también se observan diferencias marginales entre sitios, presentando la zona de referencia (control) tendencia a concentraciones más altas que las zonas receptoras (impacto) (M-W: $Z = 910$; $p = 0.07$; Tabla 4). Esto sugiere que la descarga de efluentes de UPM S.A. no estaría incrementando significativamente las concentraciones de Fito-esteroles en las aguas del río Uruguay, ya que dichos valores son menores en la zona de impacto inmediato y aguas abajo de UPM S.A.

Los fito-esteroles son derivados de sustancias húmicas provenientes de especies vegetales y procesos microbianos asociados a humedales (Asplund et al. 1989; Grimvall et al. 1994; Michalowicz 2005). Consecuentemente, las tendencias a más altas concentraciones encontradas en la zona de Nuevo Berlín podrían estar asociadas a descomposición de materia orgánica en zonas adyacentes y transporte aguas abajo, por ejemplo desde los Esteros de Farrapos ($32^{\circ}51'50.25''$ S, $58^{\circ}04'09.29''$ O; 20 km aproximadamente al norte

Monitoreo de exposición en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A. abril 2019

de Nuevo Berlín).

En general, los niveles hallados en Nuevo Berlín suelen ser considerados elevados, comparados por ejemplo con lagos templados, donde los valores naturales oscilan entre 0,7 y 3 $\mu\text{g/l}$, (Hasset & Lee 1977), aunque su origen es desconocido. Naturalmente, los fito-esteroides provienen de plantas y del fitoplancton (mayormente en sistemas marinos) (Saavedra et al. 2014). Por encima de ciertos niveles, algunos tipos de fito-esteroides pueden actuar como disruptores endócrinos e interferir en la reproducción de algunas especies de peces (Walker et al. 2002; Dubé et al. 2008). Por ejemplo el β -sitosterol se une a receptores de estrógeno interfiriendo las funciones reproductivas en vertebrados (Tremblay & van der Kraak 1999). 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 que estaban por debajo del límite de detección (16 congéneres analizados en total, de los cuales solo fueron detectados los clorofenoles). Se detectó, como sucede frecuentemente en estos muestreos, la presencia de 2, 3, 6 tri-clorofenol (e.g. González-Bergonzoni et al. 2016). En el presente muestreo, al igual que en los últimos dos se detectó también la presencia de: 2, 4, 6 tri-clorofenol; 2, 3, 6 tri-clorofenol; 2, 3, 4, 6 cuatri-clorofenol; 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. Estos valores pueden considerarse bajos (ver Apéndice 1), teniendo en cuenta que el nivel máximo nivel permitido en agua para uso humano es siempre menor a 1 $\mu\text{g/l}$ en la normativa de diferentes países (e.g. Michalowicz 2005; Vlastos et al. 2016), a excepción de los tri-clorofenoles, para los cuales el máximo valor permitido es de 10 $\mu\text{g/l}$ (legislación de la Unión Europea). Al analizar las concentraciones de estos compuestos en agua del río entre los períodos pre y post-UPM, observamos que no existieron diferencias (M-W; $p = 0,28$; Tabla 4) (Fig. 3). El pico máximo de concentración de estos compuestos registrado durante los últimos 14 años ocurrió en diciembre de 2008, siendo mayor en Nuevo Berlín

Monitoreo de exposición en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A. abril 2019

(1,05 $\mu\text{g/l}$), intermedio en Fray Bentos (0,6 $\mu\text{g/l}$) y menor en Las Cañas (0,4 $\mu\text{g/l}$), mostrando una disminución hacia 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 las zonas receptoras de efluente (M-W; $p = 0.70$, 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, en el orden de $<1 \mu\text{g/l}$ (Anon 2002).

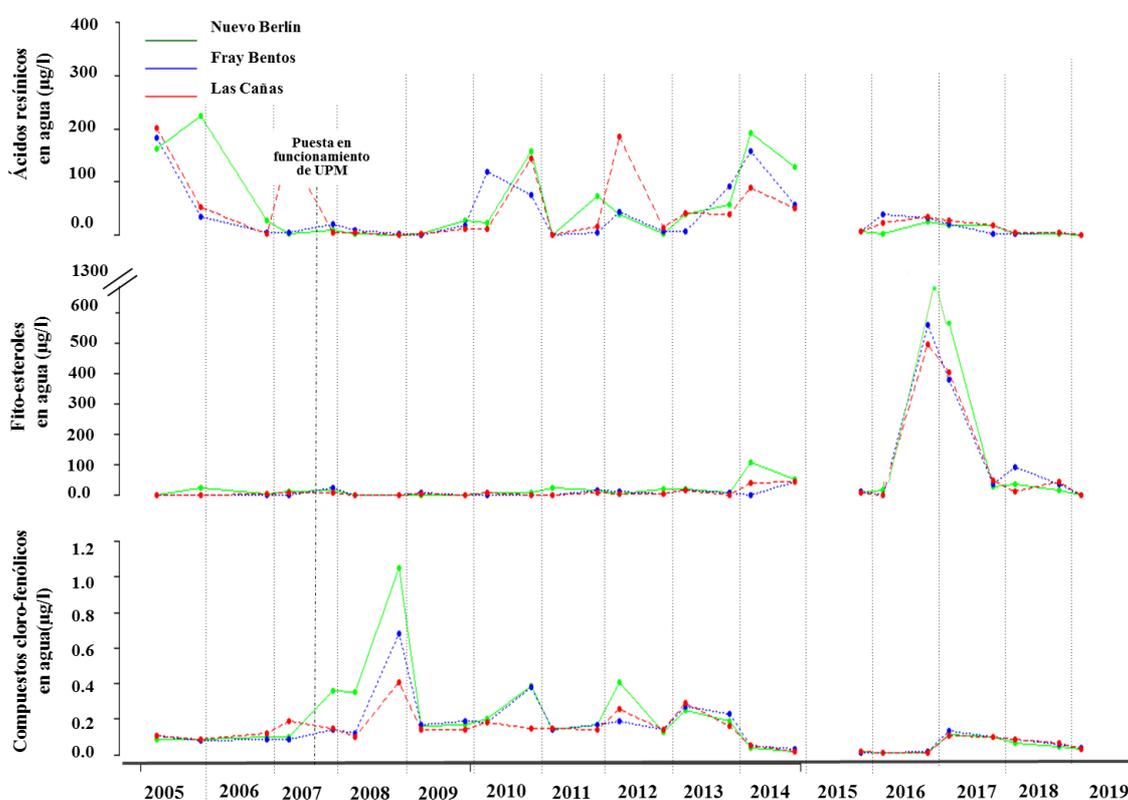


Figura 3. Variación en la concentración de ácidos resínicos (arriba), Fito-esteroles (medio) y sustancias cloro-fenólicas (abajo), en agua del río Uruguay en las tres áreas estudiadas en abril de 2019. No se incluyen los datos correspondientes al 2015 por no ser comparables debido a un mayor valor de límite de detección utilizado en los análisis por ser realizados en diferentes laboratorios.

Monitoreo de exposición en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A. abril 2019

En resumen, existe una tendencia a encontrar concentraciones mayores de ácidos resínicos durante el período pre-UPM, no existiendo diferencias entre los tres sitios de estudio. Se observaron diferencias marginales en las concentraciones de fito-esteroles entre períodos y entre sitios, siendo la tendencia a aumentar en el período post-UPM y mayor en la zona de referencia de Nuevo Berlín. No existieron diferencias en las concentraciones de sustancias cloro-fenólicas durante períodos ni diferencias entre la zona referencia y zonas receptoras. Por detalles sobre los análisis estadísticos realizados 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 fueron mayores en la zona receptora lejana de Las Cañas (0,79 pg/l), intermedias en la zona de referencia en Nuevo Berlín (0,77 pg/l) y menores en la zona receptora inmediata de Fray Bentos (0,72 pg/l). Todos estos valores corresponden al límite de cuantificación (Tabla 2; Fig. 4; 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, aunque muy bajos, fueron encontrados para las tres áreas durante algunos muestreos puntuales en el período de los estudios de línea de base (Tana 2014). 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 14 años (2005-2019) se han observado mayores concentraciones de dioxinas en agua durante el período post-UPM (ANOVA, $F = 4,17$; $p = 0,04$), aunque no se han encontrado diferencias significativas entre las zonas de referencia y las receptoras (ANOVA, $F = 0,103$; $p = 0,75$, Tabla 4), lo cual podría indicar un origen de estas sustancias ajeno a la planta de UPM S.A.

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

Monitoreo de exposición en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A. abril 2019

monitoreos desarrollados en el río Uruguay.

PCBs (bi-fenilos poli-clorados)

En el presente muestreo, se adjudicaron los límites de cuantificación para PCB's, ya que en ningún caso se alcanzó la concentración de cuantificación (de un total de 34 congéneres analizados), siendo de 0,098 pg/l en Nuevo Berlín y Las Cañas y de 0,085 pg/l en Fray Bentos (Tabla 2, 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 (datos únicamente del muestreo de diciembre de 2006) no fue posible la realización de 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 dentro del rango de valores hallados en el período de monitoreo 2007-2019 (período post-UPM). Considerando el período 2005-2019, 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.

Estudios en el río Uruguay llevados a cabo por DINAMA, previos a la realización de los estudios de línea de base de UPM S.A., han reportado valores de PCBs en el entorno a las 7000 pg/l, estando por encima del límite recomendado por la legislación Argentina de 1000 pg/l (DINAMA-SOHMA, SHN 1998; UNEP 2002). Sin embargo, durante los estudios de línea de base y monitoreos llevados a cabo desde 2005, no se han registrado valores mayores a los límites establecidos, aún considerando las legislaciones más restrictivas (e.g. límite superior de 100 pg/l para Columbia Británica en Canadá; Prevention 2001) (Fig. 4). Asimismo, los valores de concentración de PCBs en el agua del río no han diferido entre zonas referencia y receptoras (M-W; $p = 0,98$; Tabla 4),

Monitoreo de exposición en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A. abril 2019

indicando un posible origen de estos compuestos ajeno a los efluentes de UPM S.A.

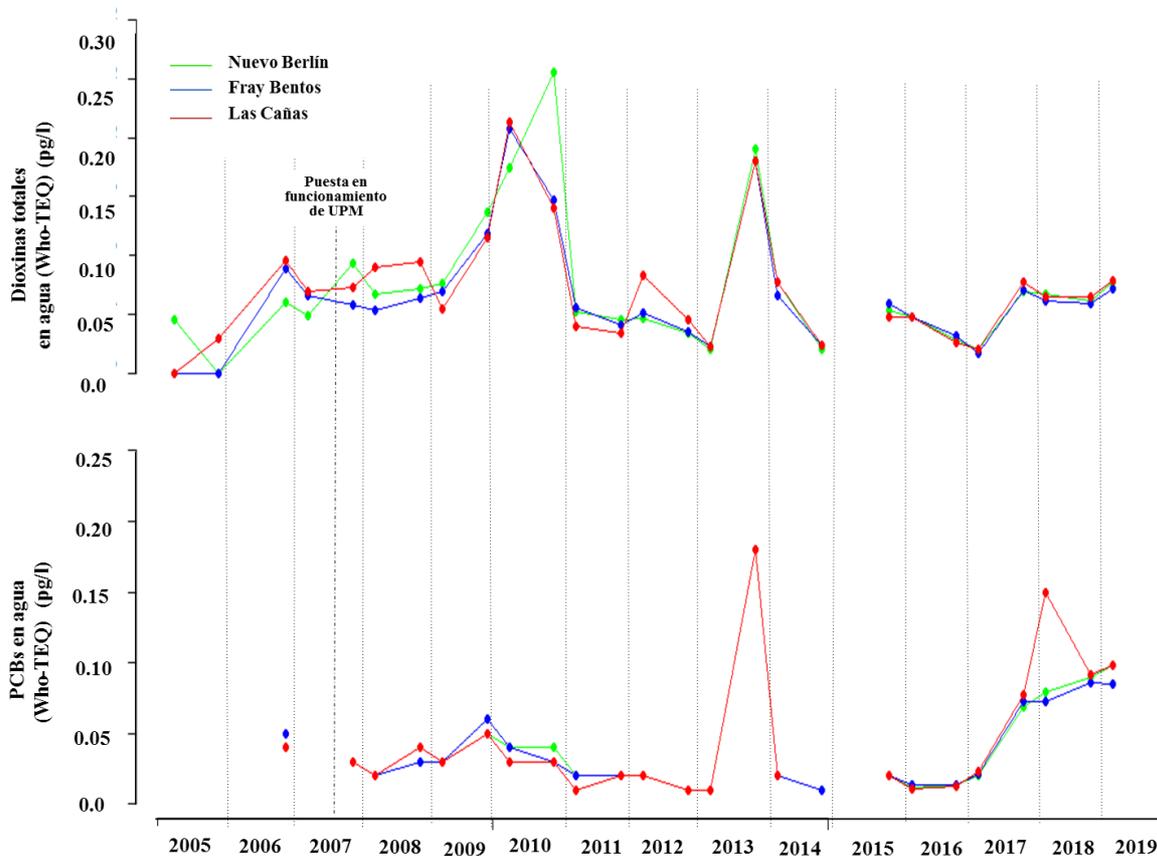


Figura 4. Variación en la concentración de dioxinas (arriba) y PCBs (abajo) en agua en las tres zonas de estudio. Los valores representan el máximo valor potencial, adjudicando el valor del límite de cuantificación a cada congénere, en caso de poseer un valor inferior al mismo, expresados en unidades de Toxicidad Equivalente (WHO-TEQ). Para facilitar la visualización se excluyó del gráfico 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). Nótese que en noviembre de 2013 todos los sitios presentaron el mismo valor.

Los crecientes valores de dioxinas y PCB's que se observan desde el 2017, podrían estar respondiendo a que durante el año 2017 y 2018 se llevó a cabo por la Comisión Administradora del Río Uruguay (CARU) un proyecto de dragado del río (CARU 2019a), continuándose en la actualidad con el mantenimiento del dragado. Este movimiento del fondo genera resuspensión de sedimentos (donde se acumulan estos contaminantes),

Monitoreo de exposición en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A. abril 2019

quedando en la columna de agua y por tanto mostrando mayores valores en esta matriz.

Bilis y músculo de peces

Los resultados de concentración de sustancias potencialmente tóxicas en bilis y músculo de peces (*I. labrosus* y *H. argentinensis*) del presente muestreo 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* y *H. argentinensis* en las tres zonas monitoreadas durante abril de 2019.

Compuesto	Especie	Áreas de monitoreo		
		Nuevo Berlín	Fray Bentos	Las Cañas
Ácidos resínicos (µg/g de peso seco)	<i>I. labrosus</i>	238	244	294
	<i>H. argentinensis</i>	238	83	277
Fito-esteroles (µg/g de peso seco)	<i>I. labrosus</i>	508	355	271
	<i>H. argentinensis</i>	383	396	137
Cloro-fenoles (ng/g de peso seco)	<i>I. labrosus</i>	98	74	91
	<i>H. argentinensis</i>	81	47	29
Dioxinas (pg/ g de peso fresco) (Límite superior Who-TEQ 2005)	<i>I. labrosus</i>	0,067	0,081	0,016
	<i>H. argentinensis</i>	0,033	0,045	0,031
PCBs (pg/g de peso fresco) (Límite superior Who-TEQ 2005)	<i>I. labrosus</i>	0,14	0,12	0,53
	<i>H. argentinensis</i>	0,038	0,058	0,024
Hg (mg/kg peso fresco)	<i>I. labrosus</i>	0,049	0,05	0,032
	<i>H. argentinensis</i>	0,12	0,096	0,09
Pb (mg/kg peso fresco)	<i>I. labrosus</i>	<0,05*	0,06	<0,05*
	<i>H. argentinensis</i>	<0,05*	<0,05*	<0,05*

*valores de Pb por debajo del límite de cuantificación

Monitoreo de exposición en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A. abril 2019

Ácidos resínicos

Durante este monitoreo los valores más altos de ácidos resínicos fueron detectados en bilis de *I. labrosus* en la zona receptora lejana de Las Cañas (294 µg/g de peso seco), seguido de la zona receptora inmediata en Fray Bentos (244 µg/g de peso seco) y el menor valor en individuos de la zona de referencia en Nuevo Berlín (238 µg/g de peso seco) (Tabla 3, Fig. 5 y 6). Los valores registrados en este muestreo aumentaron respecto al monitoreo previo, llevado a cabo en diciembre de 2018. En cuanto a los diferentes tipos de ácidos resínicos presentes en las tres áreas, cabe destacar que disminuyó con respecto a los dos muestreos previos, hallándose un total de cuatro compuestos en el actual muestreo (tanto para *I. labrosus* como para *H. argentinensis*) (Fig. 5), y un total de siete en los dos muestreos previos (López-Rodríguez et al. 2018a y b). En el presente muestreo, predominó el ácido neoabiético en Fray Bentos y Las Cañas, mientras que en Nuevo Berlín predominó el ácido pimárico, siendo el neoabiético el segundo en concentración en esta localidad (Fig. 5). Cabe destacar la presencia únicamente de dos tipos de ácidos en Fray Bentos, y la ausencia de registro del ácido abiético en las tres localidades, siendo que fue el dominante en concentración en los dos muestreos previos (diciembre y abril 2018) (López-Rodríguez et al., 2018a y b).

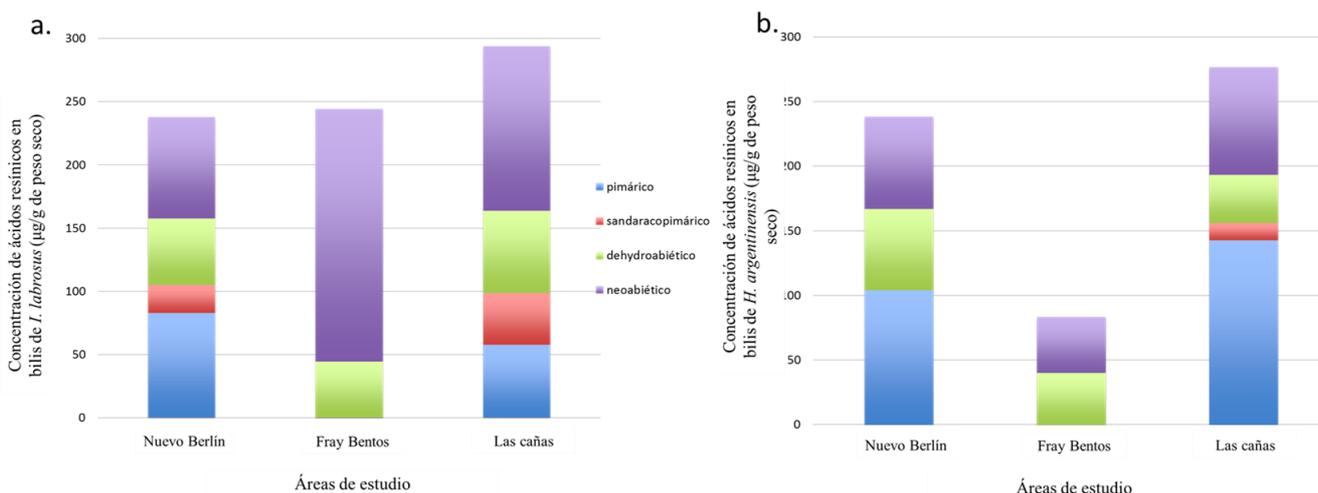


Figura 5. Concentración de ácidos resínicos desglosado en sus congéneres en bilis de *I. labrosus* (a) y en bilis de *H. argentinensis* (b) durante el monitoreo de abril de 2019 en las tres áreas de estudio.

Monitoreo de exposición en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A. abril 2019

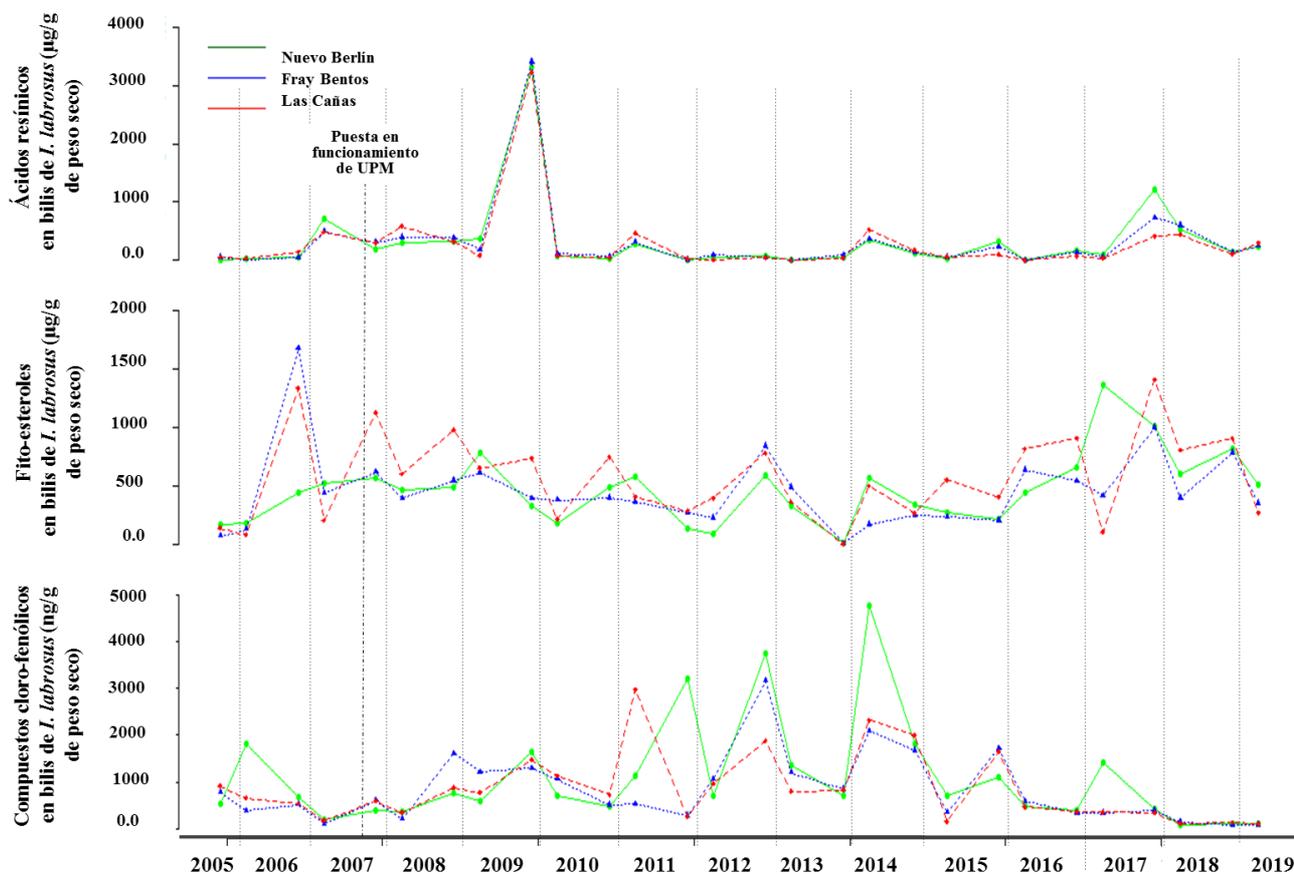


Figura 6. Variación en la concentración de ácidos resínicos, fito-esteroles y compuestos cloro-fenólicos en bilis de *I. labrosus* durante todo el período de estudio incluyendo estudios de línea de base (2005-2007) y monitoreos previos (noviembre 2007 hasta abril de 2019) para las tres áreas de estudio.

Los niveles encontrados en el presente monitoreo son similares a los hallados en los estudios de línea de base (M-W; $p = 0,22$) (Fig. 6) donde tampoco se encontraron diferencias significativas entre las tres áreas de estudio (M-W; $p = 0,97$) (Tabla 4). En general los valores han oscilado hasta un máximo de 600 µg/g de peso seco, superándose únicamente en el muestreo de diciembre de 2017 y en noviembre de 2009 con el registro de un gran pico en las tres áreas de estudio (con valores superiores a 3000 µg/g de peso seco en las tres áreas) (Fig. 6). Es importante destacar que durante ese período (2009) se registró una gran crecida del nivel del río (Fig. 7), a la cual podría atribuírsele el arrastre de material vegetal en descomposición liberando ácidos resínicos que ingresaron al río desde zonas vegetadas inundables adyacentes, como por ejemplo, los Esteros de Farrapos.

Monitoreo de exposición en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A. abril 2019

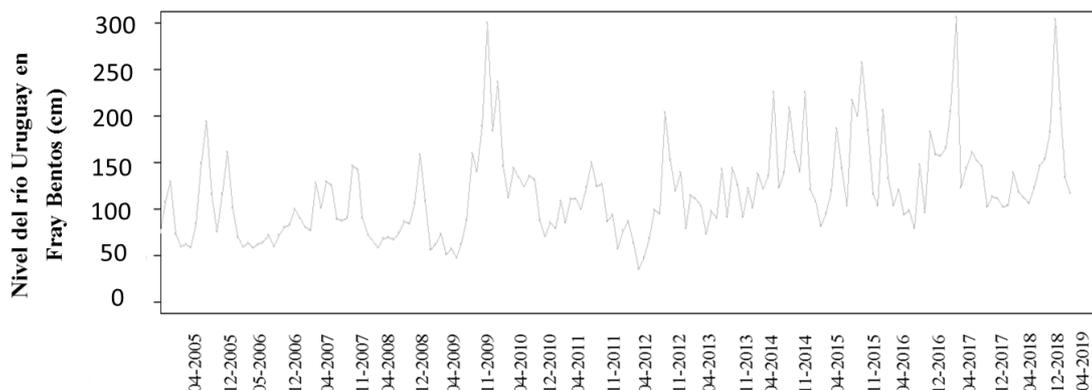


Figura 7. Variación en el caudal del río Uruguay (nivel del río medido en Fray Bentos, en cm).

Fito-esteroles

La concentración de Fito-esteroles en bilis de *I. labrosus* en el presente período de monitoreo, presentó valores superiores en la zona de referencia en Nuevo Berlín (587 $\mu\text{g/g}$ de peso seco), seguidas por la zona receptora inmediata en Fray Bentos (373 $\mu\text{g/g}$ de peso seco) y menores en el área receptora lejana del efluente en Las Cañas (287 $\mu\text{g/g}$ de peso seco), mostrando una disminución hacia aguas abajo (Fig. 6 y 8a). Sin embargo, no se hallaron diferencias significativas entre las zonas de referencia y receptoras de efluente (M-W; $p = 0,79$; Tabla 4).

Durante el presente período, y al igual que ocurre desde noviembre del 2014, la composición de fito-esteroles en los tres sitios estuvo dominada por campesterol, encontrándose en menor proporción el campestanol y el sitoesterol (Apéndice 1), observándose el mismo patrón en *H. argentinensis* (Fig. 8). El campestanol se ha encontrado en bilis de *I. labrosus* desde abril de 2016 (González-Bergonzoni et al. 2016).

Monitoreo de exposición en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A. abril 2019

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 $\mu\text{g/g}$ de peso seco en Fray Bentos en diciembre de 2006. Sin embargo, cuando se analiza todo el período pre y post UPM, se observa una tendencia a incremento de estos compuestos en el período post-UPM (notar p-valor marginal, M-W: $Z = 289$; $p = 0,07$; Tabla 4).

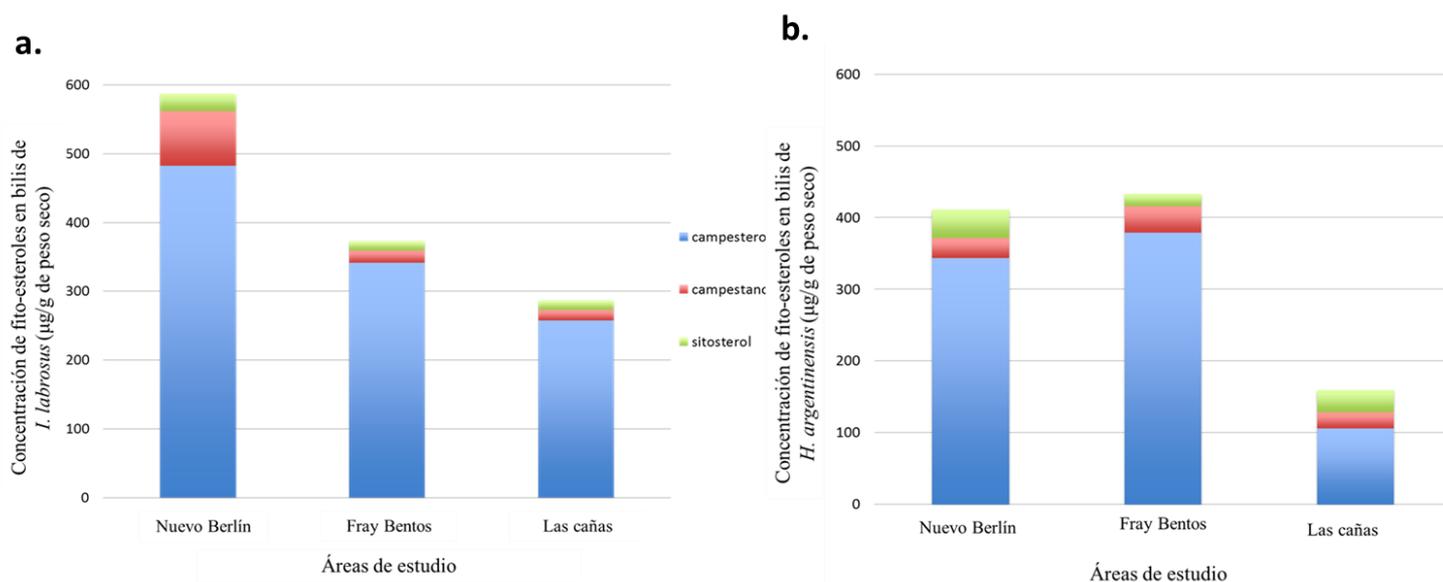


Figura 8. Concentración de Fito-esteroles en bilis de *I. labrosus* (a) y en bilis de *H. argentinensis* (b) desglosado en tres congéneres durante el monitoreo de abril de 2019 en las tres áreas de estudio: Nuevo Berlín, Fray Bentos y Las Cañas.

Compuestos cloro-fenólicos

La concentración de compuestos cloro-fenólicos mostró valores similares a los hallados en el muestreo previo (diciembre de 2018), encontrándose las máximas concentraciones en Nuevo Berlín (98 ng/g de peso seco), seguido por Las Cañas (91 ng/g de peso seco) y mínimas en Fray Bentos (74 ng/g de peso seco) (Tabla 3, Fig. 6 y 9). En el presente estudio, al igual que en los tres muestreos previos, se encontró un único tipo de compuestos: los clorofenoles, resultado que también coincide con el muestreo de abril 2015 (González-Bergonzoni et al. 2015), tanto para *I. labrosus* como para *H.*

Monitoreo de exposición en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A. abril 2019

argentinensis (Fig. 9). El componente principal de este tipo de compuestos en *I. labrosus* fue el 2,4 bi-clorofenol, seguido del 2,3,6 tri-clorofenol y en menor concentración el 2,6 bi-clorofenol, 3,4,5 tri-clorofenol, 2,3,4,6 cuatri-clorofenol y el penta-clorofenol (Fig. 9a).

No se observan diferencias en las concentraciones de sustancias cloro-fenólicas en bilis de *I. labrosus* entre el período pre y post-UPM (M-W; $p=0,30$; Tabla 4) ni entre la zona de referencia y receptoras (M-W; $p=0,46$; Tabla 4). Sin embargo, los mayores picos de concentración siempre fueron registrados en la zona de referencia de Nuevo Berlín (Fig. 6).

Durante el período comprendido entre los años 2011 al 2014, se observaron picos ocasionales de concentración de sustancias cloro-fenólicas, particularmente en la zona de referencia de Nuevo Berlín (i.e. específicamente para los períodos de diciembre de 2011, 2012 y para abril de 2014; Fig. 6). 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 biomagnificados en sus tejidos (Munkittrick et al. 1991; Michalowicz 2005; EEM 2010). En nuestro país se utiliza una gran diversidad de pesticidas (Ernst et al. 2018) 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; Ernst et al. 2018). 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, desde el muestreo de abril de 2107 comenzaron a detectarse 2-CP, los 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-clorofenol produce deformaciones en

Monitoreo de exposición en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A. abril 2019

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.

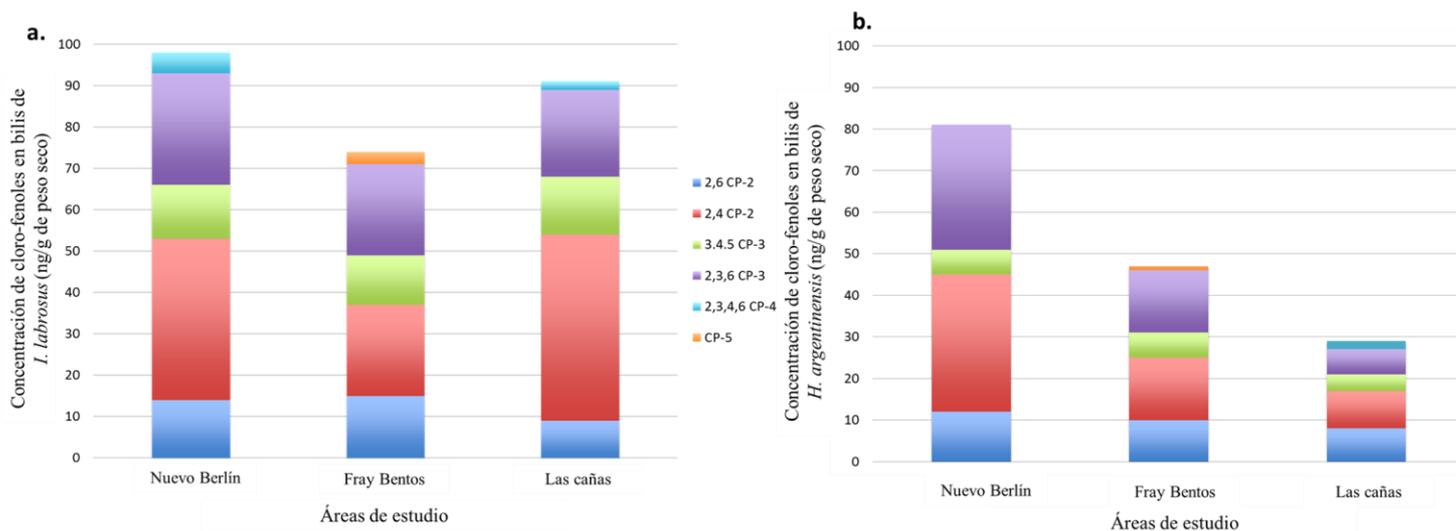


Figura 9. Concentración de compuestos cloro-fenólicos en bilis de *I. labrosus* (a) y en bilis de *H. argentinensis* (b) desglosado en los congéneres hallados durante el monitoreo de abril de 2019 en las tres áreas de estudio: Nuevo Berlín, Fray Bentos y Las Cañas.

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 valores superiores respecto al muestreo de diciembre de 2018 (López-Rodríguez et al. 2018b). Estos valores fueron más altos en la zona de Las Cañas con 14 de los 17 compuestos analizados por encima del límite de cuantificación, representando un máximo potencial total de 0,16 pg/g de peso fresco en unidades WHO TEQ (Figura 10, Apéndice 1). En magnitud le siguen las concentraciones de dioxinas en Fray Bentos, 12 compuestos por encima del límite de cuantificación, representando un máximo potencial total de 0,081 pg/g de peso fresco; y finalmente, Nuevo Berlín también con 11 compuestos por encima del límite de cuantificación, representando un máximo potencial total de 0,067 pg/g de peso fresco (Figura 10, Apéndice 1).

Monitoreo de exposición en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A. abril 2019

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 tanto en el presente monitoreo como en monitoreos previos, donde se observaron siempre valores menores a 0,5 pg/g de peso fresco (Fig. 10). 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).

Al igual que en el período anterior, no se han encontrado diferencias significativas en la concentración de dioxinas entre las diferentes áreas estudiadas (ANOVA; $F = 0,013$ $p = 0,91$) (Tabla 4), pero sí se encontraron valores significativamente menores durante los monitoreos desde 2007 a 2019 en comparación con los hallados en estudios de línea de base (ANOVA, $F = 8,89$; $p = 0,004$), continuando por tanto con el patrón de tendencia decreciente en la concentración de dioxinas halladas en el músculo de la especie seleccionada desde la puesta en marcha de la planta de celulosa (Fig. 10, Tabla 4).

Este patrón de menor concentración de dioxinas en músculo de *I. labrosus* durante los monitoreos de 2007-2019 en comparación con los estudios de línea de base (2005-2007), también se repite para otras especies como la tararira (*H. argentinensis*) y el patí (*L. pati*), observándose para este último una disminución marginalmente significativa en el período 2007-2019 (tabla 4). Sin embargo, el número de muestras para esta última especie no es suficiente para obtener un apoyo estadístico robusto (debido a que no es colectada en todos los muestreos, incluso no fue analizada en el presente muestreo). En el caso de 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 0,078 pg/g de peso fresco (0,045 pg/g de peso fresco en Fray Bentos en el presente muestreo, con 9 de los 17 compuestos analizados por encima del límite de cuantificación; 0,033 pg/g de peso fresco en Nuevo Berlín; y 0,031 pg/g de peso fresco en Las Cañas, con 5 y 3 de los 17 compuestos analizados por encima del límite de cuantificación, respectivamente) ($F = 41,53$; $p = 3,54 \times 10^{-6}$). 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

Monitoreo de exposición en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A. abril 2019

de peso fresco y en años posteriores (2007-2019) 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* se mantuvo al mismo nivel que la mayoría de los muestreos previos (generalmente menor a 0,5 pg/g). Estos valores fueron inferiores en la zona receptora inmediata de Fray Bentos (0,12 pg/g de peso fresco, con 33 de los 34 compuestos analizados por encima del límite de cuantificación); intermedios en la zona de referencia de Nuevo Berlín (0,14 pg/g de peso fresco, con 32 de los 34 compuestos por encima del límite de cuantificación) y superiores en la zona receptora lejana de Las Cañas (0,53 pg/g de peso fresco; con los 34 compuestos analizados por encima del límite de cuantificación). Este valor representa el tercero más alto registrado desde la puesta en marcha de la planta, siendo los mayores medidos en diciembre 2007 y abril 2015, en ambos casos en la zona de Fray Bentos (2,1 y 0,78 pg/g de peso fresco, respectivamente) (Fig. 10, Apéndice 1). Al considerar todo el período de estudio, si bien no se pueden ejecutar los análisis estadísticos correspondientes por la falta de réplicas durante el período de línea de base, los valores de concentración de PCBs (entre 2007-2019) 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 de todo el monitoreo no han existido diferencias significativas entre las tres áreas de (M-W; $p = 0,30$) (Tabla 4; Fig. 10).

Durante este muestreo se analizó también la concentración de PCBs en músculo de tarariras provenientes de las tres localidades, presentando bajos niveles de estos compuestos en todos los sitios (Las Cañas: 0,024 pg/g de peso fresco, 26 compuestos por encima del límite de detección; Nuevo Berlín: 0,038 pg/g de peso fresco, 28 compuestos por encima del límite de detección; Fray Bentos: 0,058 pg/g de peso fresco, 26 compuestos por encima del límite de detección).

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

Monitoreo de exposición en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A. abril 2019

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, incluso de los valores más altos registrados. Según la normativa europea, el límite de consumo diario (TDI) sería entre 1-4 pg/kg de peso corporal del consumidor. Basado en estas regulaciones, no habría limitaciones para el consumo humano de estas especies de peces del río Uruguay, al menos por concentración de dioxinas y PCBs hallados.

En los últimos 14 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 (noviembre 2007), con aproximadamente 2,1 pg/g de peso fresco; sin embargo los valores disminuyeron al siguiente muestreo, alcanzando valores de 0,22 pg/g de peso fresco en Fray Bentos. 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.

Monitoreo de exposición en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A. abril 2019

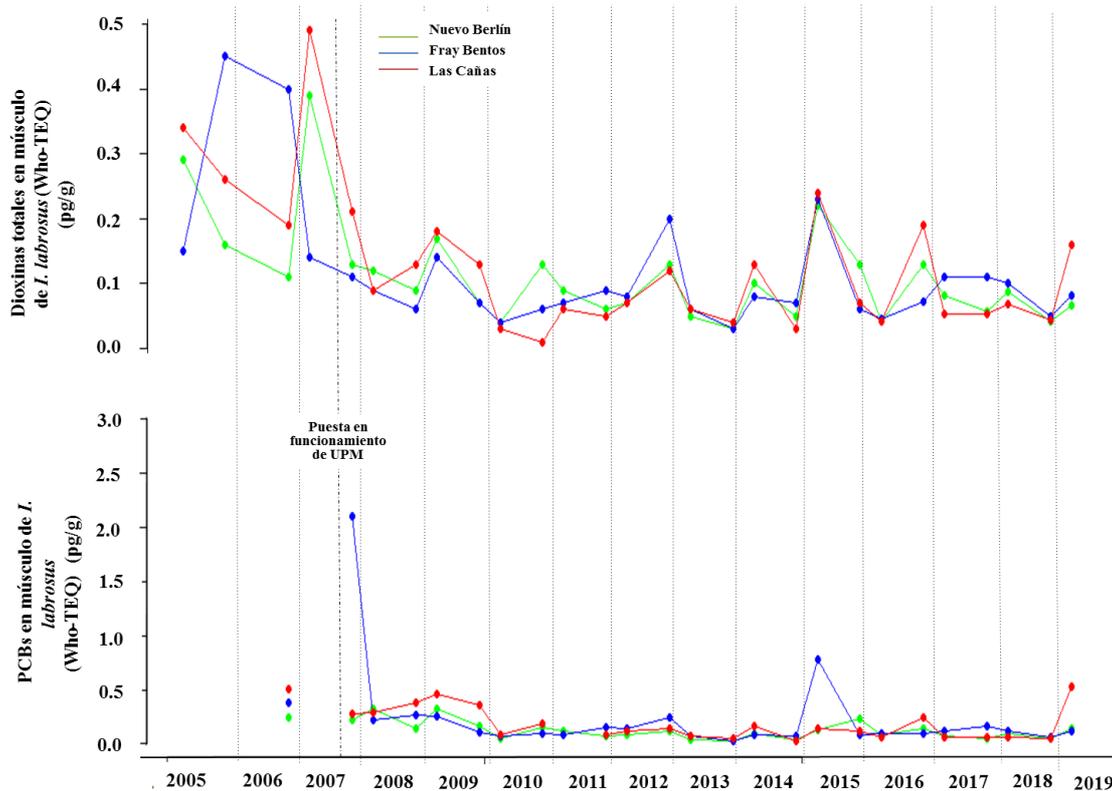


Figura 10. Variación de la concentración de Dioxinas (arriba) y PCBs (abajo) en músculo de peces (*I. labrosus*) a lo largo de los estudios de línea de base (2005-2007) y monitoreos (2007-abril 2019). Las máximas concentraciones de dioxinas se han encontrado durante los estudios de línea de base, habiendo 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. Las mayores concentraciones de Hg se detectaron en Fray Bentos (0,05 mg/kg de peso fresco), intermedia en Nuevo Berlín (0,049 mg/kg de peso fresco) y la más baja en Las Cañas (0,032 mg/kg de peso fresco) (Fig. 11). A lo largo de los estudios de monitoreo no se han encontrado diferencias

Monitoreo de exposición en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A. abril 2019

significativas en las concentraciones de Hg entre el área referencia y las áreas receptoras del efluente (ANOVA; $F = 0,08$; $p = 0,78$, Tabla 4), por lo cual no se podría hablar de un efecto del efluente de UPM S.A. en las concentraciones de estos contaminantes en el músculo de la especie estudiada.

En el caso de las tarariras analizadas, los valores de Hg en músculo presentaron valores más altos que el bagre trompudo en las tres localidades, con 0,12 mg/kg de peso fresco en Nuevo Berlín, 0,096 mg/kg de peso fresco en Fray Bentos y 0,09 mg/kg de peso fresco en Las Cañas. Los mayores valores registrados en esta especie podrían interpretarse como evidencia preliminar de bioacumulación, ya que esta especie (tararira) se alimenta de peces, ubicándose en el tope de la cadena trófica, pudiendo bioacumular e incluso biomagnificar los contaminantes (Miranda et al. 2008).

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*) (Stáble & Teixeira de Mello, datos sin publicar). En un informe de calidad de agua del Río Negro, De León & García (2011), reportaron concentraciones de Hg en agua superiores a los límites máximos permitidos de 0,0002 mg/l en varios sitios.

La concentración de Pb en músculo de *I. labrosus* se encontró por debajo de los límites de detección (0,05 mg/kg de peso fresco) al igual que en monitoreos previos, en las localidades de Nuevo Berlín y Las Cañas. Sin embargo, en Fray Bentos se detectó una concentración de Pb de 0,06 mg/kg de peso fresco. La única excepción de superación del límite de detección hasta ahora había sido el monitoreo de abril de 2009 en la zona de Las Cañas con valores mayores a 1 mg/kg de peso fresco (Fig. 11). En el caso de tararira, las concentraciones de este compuesto no superaron los mínimos de detección en ninguna de las tres localidades.

Monitoreo de exposición en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A. abril 2019

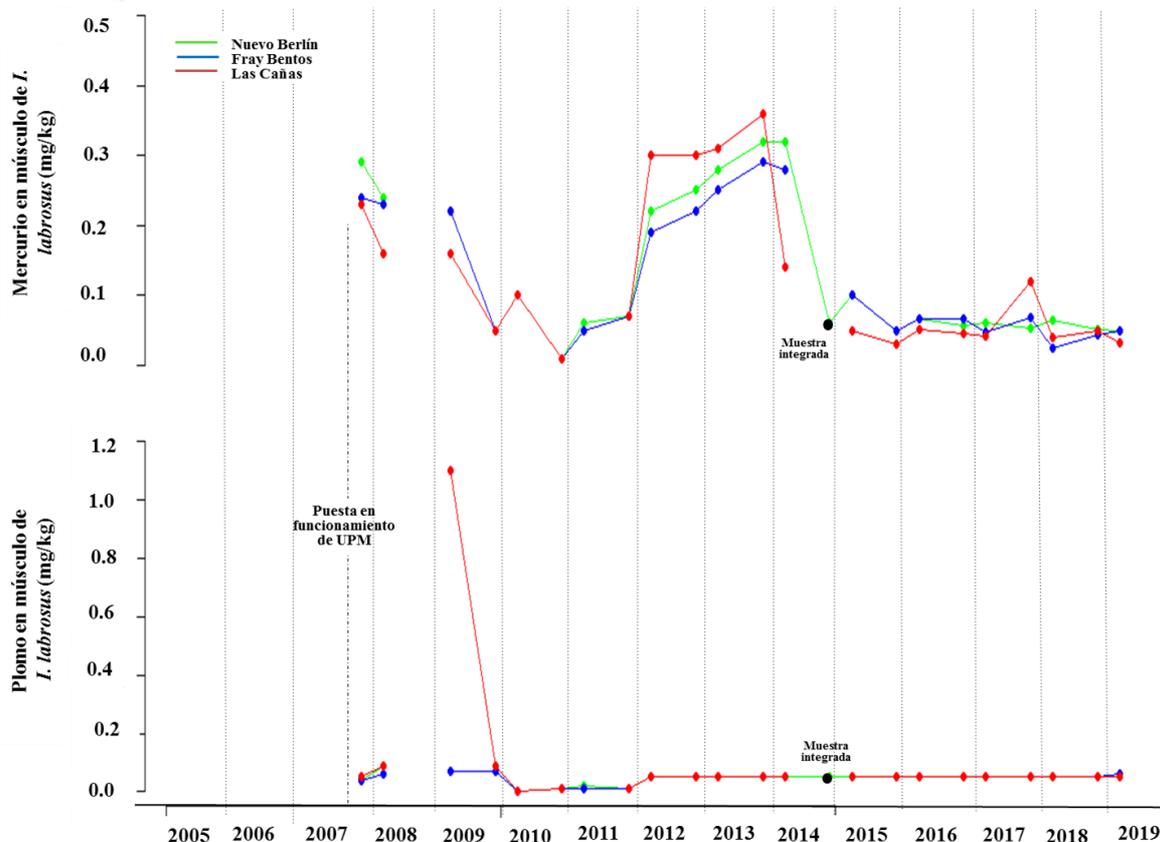


Figura 11. Variación en las concentraciones de Hg – mercurio (arriba) y Pb – plomo (abajo) en músculo *I. labrosus* a lo largo del período de estudio. No existen diferencias significativas entre las zonas receptoras de efluente y de referencia. En abril de 2014 se tomó una sola muestra integrando peces de las tres áreas de estudio (símbolo negro). En algunos años de muestreo, solo se cuenta con dato de una estación (líneas cortadas).

Correlaciones entre la concentración de compuestos en peces y agua del río Uruguay

Las correlaciones analizadas entre las concentraciones de compuestos hallados en bilis de la especie modelo (*I. labrosus*) y el agua de río para todo el período de monitoreo (2005-2019) y para todos los sitios fueron no significativas (cloro-fenoles: $R = 0,19$, $p = 0,1$; fito-esteroles: $R = 0,14$, $p = 0,22$), con excepción de los ácidos resínicos, donde se encontró una correlación negativa ($R = -0,4$, $p = 0,0007$) (Tabla 4), siendo ésta de difícil

Monitoreo de exposición en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A. abril 2019

interpretación.

Por otra parte, cuando se correlacionaron los compuestos hallados en músculo de *I. labrosus* con los hallados en el agua del río se observó que tampoco existió ninguna correlación significativa (Dioxinas: $R = -0,15$, $p = 0,18$; PCB's: $R = -0,05$, $p = 0,96$) (Tabla 4).

Es probable que la ausencia de correlación se deba a que la matriz agua no sea la principal fuente de entrada o exposición a contaminantes. Potencialmente los sedimentos y la biota que allí habita (principal fuente de alimento de *I. labrosus*) podrían acumular estos compuestos. El monitoreo de contaminantes en la matriz sedimento podría mejorar esta ausencia de correlación.

Mejillón dorado

EOX

Las concentraciones de EOX en mejillones (*L. fortunei*) durante abril de 2019, al igual que la mayoría de los muestreos previos, estuvieron en el rango de bajas concentraciones (Fig. 12), con la excepción del muestreo de abril de 2015 momento en el que se alcanzaron las mayores concentraciones registradas de todo el período de monitoreo. Durante el presente muestreo estos valores fueron, siempre menores al límite de cuantificación de 1 $\mu\text{g/g}$ de peso seco en las tres áreas, al igual que en lo registrado en los muestreos (tanto de otoño como de primavera) desde diciembre de 2016. Con fines ilustrativos en la Fig. 12 se les adjudica el máximo valor posible de 1 $\mu\text{g/g}$ de peso seco.

Los máximos valores registrados hasta el momento fueron los de abril 2015, siendo mayores en el área receptora inmediata de Fray Bentos (79 $\mu\text{g/g}$ de peso seco), seguidas por las concentraciones en el área de Las Cañas (55 $\mu\text{g/g}$ de peso seco) y siendo las menores en la zona referencia (44 $\mu\text{g/g}$ de peso seco) en Nuevo Berlín. Durante los estudios de línea de base, así como durante varios de los monitoreos anteriores, la

Monitoreo de exposición en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A. abril 2019

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.12).

La concentración de EOX no difiere estadísticamente entre los tres sitios estudiados (M-W; $p = 0,73$; Tabla 4). Desde los estudios de línea de base, la concentración de EOX en mejillones ha variado entre < 1 a $79 \mu\text{g/g}$ de peso seco, siendo los mayores valores generalmente registrados en individuos colectados en la localidad de Las Cañas y Fray Bentos (Fig. 12). Existen pocos estudios como para tener un punto de referencia con el cual 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 $69 \mu\text{g/g}$ de peso seco (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 $33 \mu\text{g/g}$ de peso seco, aumentando con en el tiempo de exposición. Sin embargo, es necesario tener en cuenta que se observaron cambios en las concentraciones debido a variaciones en los estadios reproductivos de los organismos (Hayer & Pihan, 1996), lo que puede dificultar la comparación de resultados donde no se especifica el estadio reproductivo en el que se encuentran los organismos.

Monitoreo de exposición en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A. abril 2019

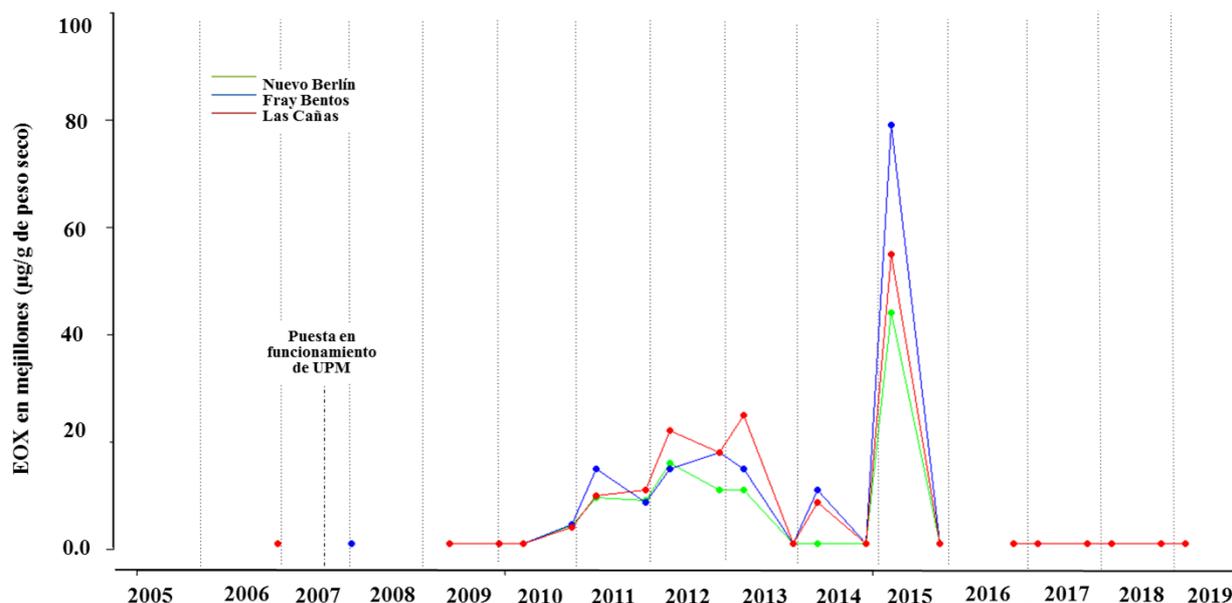


Figura 12. Variación en las concentraciones de EOX en mejillón dorado en todos los períodos de estudio. No se han encontrado diferencias significativas entre el sitio de referencia y los sitios receptores de efluentes de UPM S.A. Para facilitar la visualización de resultados, a los valores menores al límite de cuantificación (1 µg/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 coleccionar mejillones en las áreas de estudio debido al alto nivel del río. Obsérvese que desde noviembre de 2016 los valores fueron siempre menores al límite de cuantificación en las tres áreas, adjudicándoseles el máximo valor posible de 1 µg/g de peso seco.

planta de pasta de celulosa UPM S.A. abril 2019

Tabla 4. Resumen de resultados de los test estadísticos entre períodos de muestreo (pre-UPM (2005-2007) vs. post-UPM (2007-2019)) y entre áreas (referencia vs. receptoras de efluente). Siempre que los datos cumplieron con los requisitos de normalidad y homogeneidad de varianzas se utilizó test de ANOVA y en caso de incumplimiento de estos supuestos se utilizó el test no paramétrico Mann-Whitney (M-W); en todos los casos $\alpha=0.05$. En el caso de la concentraciones de Hg, Pb, PCBs y EOX 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 ($0.05 < p < 0.1$).

Compuestos	Análisis	Período		Áreas		Interacción periodo-área			Correlaciones		Test estadístico utilizado	Resumen de diferencias en concentraciones
		Estadístico	p-valor	Estadístico	p-valor	Estadístico	p-valor	g.l res	R	p-valor		
AOX	Agua del río	Z=315	0,13	Z=773	0,92						M-W	Sin diferencias en BACI
PCDDFs- WHO TEQ	Agua del río	F=4,17	0,04	F=0,103	0,75	F=0,09	0,76	77			ANOVA factorial de 2 vías.	Mayor en periodo 2007-2019 en todos los sitios
PCBs-WHO TEQ	Agua del río	N.T	N.T	Z=561	0,98						M-W	Sin diferencias entre sitios
Cloro-fenoles	Agua del río	Z=332,5	0,28	Z=768,5	0,70						M-W	Sin diferencias en BACI
Ácidos resínicos	Agua del río	Z=560	0,05	Z=732,5	1						M-W	Mayor en periodo pre-UPM en todos los sitios
Fito-esteroles	Agua del río	W=272	0,06	W=910	0,07						M-W	Tendencia a ser mayor en zona de referencia y en período post-UPM
PCDDFs- WHO TEQ	Peces- <i>I. labrosus</i> -músculo	F=8,89	0,004	F=0,013	0,91			70			ANOVA de 2 vías	Menor en periodo post-UPM en todos los sitios
PCDDFs- WHO TEQ	Peces- <i>H. argentinensis</i> -músculo	F=41,52	3,54X10⁻⁶	F=4,04	0,06			19			ANOVA de 2 vías	Menor en periodo 2007-2019 (post-UPM); tendencia a mayor en zona de impacto
PCDDFs- WHO TEQ	Peces- <i>L. pati</i> - músculo	F= 4,36	0,08	N.T	N.T			7			ANOVA de 1 vía	<i>Tendencia a disminución en período 2007-2018</i>
PCBs-WHO TEQ	Peces- <i>I. labrosus</i> -músculo	N.T	N.T	Z=520	0,30						M-W	Sin diferencias entre sitios
PCBs-WHO TEQ	Peces- <i>H. argentinensis</i> -músculo	N.T	N.T	Z=29	1						M-W	Sin diferencias entre sitios
Hg	Peces- <i>I. labrosus</i> -músculo	N.T	N.T	F=0,08	0,78			64			ANOVA de 1 vía	Sin diferencias entre sitios
Pb	Peces- <i>I. labrosus</i> -músculo	N.T	N.T	Z=473,5	0,75						M-W	Sin diferencias entre sitios
Cloro-fenoles	Peces- <i>I. labrosus</i> -bilis	Z=350	0,30	Z=863	0,46						M-W	Sin diferencias en BACI
Ácidos resínicos	Peces- <i>I. labrosus</i> -bilis	Z=335,5	0,22	Z=780	0,97						M-W	Sin diferencias en BACI
Fito-esteroles	Peces- <i>I. labrosus</i> -bilis	Z=289	0,07	Z=756	0,79						M-W	<i>Tendencia a incremento en período post-UPM sin diferencias entre sitios</i>
EOX	Mejillón <i>L. fortunei</i> -músculo	N.T	N.T	Z=409,5	0,73						M-W	Sin diferencias entre sitios (Período 2006-2018)
Ácidos resínicos	Bilis vs. Agua del río								-0,4	0,0007	Spearman	Correlación negativa entre ácidos resínicos en bilis y agua
Cloro-fenoles	Bilis vs. Agua del río								0,19	0,1	Spearman	Sin correlación
Fito-esteroles	Bilis vs. Agua del río								0,14	0,22	Spearman	Sin correlación
PCDDFs- WHO TEQ	Músculo vs. Agua del río								-	0,18	Spearman	Sin correlación
PCBs-WHO TEQ	Músculo vs. Agua del río								-	0,96	Spearman	Sin correlación

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.

Monitoreo de exposición en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A. abril 2019

CONCLUSIONES FINALES Y RECOMENDACIONES

Al igual que en períodos previos, en este monitoreo de exposición correspondiente a abril de 2019 no se han encontrado sustancias 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 *I. labrosus* y *H. argentinensis* (en este muestreo y en muestreos previos) y en músculo de *L. patí* (en campañas anteriores) no significan un impedimento para el consumo humano de acuerdo a los límites indicados, para estos compuestos, por las normativas de la Unión Europea (Apéndice 2).

A lo largo de todo el período de monitoreo no se han encontrado diferencias estadísticamente significativas entre las concentraciones de los compuestos analizados en agua 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 tiene una tendencia a ser 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 podrían ser 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) respecto a la zona de referencia.

En su gran mayoría, las concentraciones potencialmente tóxicas de sustancias para la biota halladas en este monitoreo se encuentran al mismo nivel que las concentraciones registradas en estudios de línea de base, como son los metales pesados, AOX, PCBs en agua, ácidos resínicos y clorofenoles en bilis, o incluso en menores concentraciones que en dicho período. Como excepciones, podemos mencionar una tendencia a aumentar hacia el período de monitoreo luego de la puesta en marcha de UPM S.A. (2007-2019) de las concentraciones de dioxinas y ácidos resínicos en agua y fitoesteroles en agua y peces, en todas las áreas de muestro por igual.

Las concentraciones máximas de AOX en agua hasta el momento han sido registradas durante el muestreo llevado a cabo en abril del 2016, siendo aproximadamente cuatro

Monitoreo de exposición en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A. abril 2019

veces más altas en la zona referencia de Nuevo Berlín, y aparentemente diluyéndose aguas abajo hacia Fray Bentos y 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 la fuente se ubica aguas arriba de Nuevo Berlín, diluyéndose a medida que se incrementa el caudal aguas abajo. Una posible fuente puede estar relacionada con la gran extensión de humedales de los Esteros de Farrapos, ubicados en islas y sobre la costa argentina.

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 desatendido 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 aparente en los efluentes de UPM S.A., sino que podría estar vinculado a la actividad agrícola de la zona. Estos compuestos podrían ser derivados de pesticidas –como ser insecticidas, funguicidas y herbicidas– cuyos compuestos degradados forman frecuentemente dioxinas, cloro-fenoles y compuestos órgano-halógenos (AOX) (UNEP 2002; Michalowicz 2005; EEM 2010). 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). Por otra parte, en monitoreos llevados a cabo por la CARU durante 2017, se detectó que uno de los sitios con mayor presencia de pesticidas es Nuevo Berlín (CARU, 2019b). En este sentido, cabe destacar también que por quinto muestreo consecutivo se registraron compuestos cloro-fenólicos (2-CP) en los tres sitios de muestreo, los cuales pueden resultar geno-tóxicos para peces (Vlastos et al. 2016), por lo que se hace necesaria la continua evaluación de la aparición de este tipo de compuestos.

La ausencia de correlaciones positivas entre los compuestos relevados en agua y los

Monitoreo de exposición en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A. abril 2019

hallados en músculo y bilis de la especie de pez modelo (*I. labrosus*) nos está indicando que los patrones observados son diferentes en ambas matrices, apoyando la continuación de los estudios tanto en agua como en peces. Por otra parte, *I. labrosus* consume sobre el sedimento y la biota que allí habita, siendo esta matriz un importante sumidero de contaminantes. Por esta razón, la incorporación del estudio de contaminantes en sedimentos podría potencialmente mejorar la comprensión de los procesos y circulación de estos compuestos en el ecosistema.

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 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.

Monitoreo de exposición en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A. abril 2019

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ali, M. & T. R. Sreekrishnan, 2001. Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents: a review. *Advances in Environmental Research* 5:175-196.
- Anon 2002. Calidad de las aguas del curso principal y puntos críticos del Río Uruguay. Informe Técnico 2002. Publicaciones de la Comisión Administradora del Río Uruguay. Paysandú, Diciembre 2002, Uruguay.
- Asplund, G., A. Grimvall & C. Pettersson, 1989. Naturally produced adsorbable organic halogens (AOX) in humic substances from soil and water. *Science of The Total Environment*: 81–82:239-248. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/0048-9697\(89\)90130-7](http://dx.doi.org/10.1016/0048-9697(89)90130-7).
- Bruslé J. & González i Anadon G., 1996. The structure and function of fish liver. In: Dutta H. M. & Datta-Mushi J. S. (eds.), *Fish Morphology. Horizon of new research*. CRC Press, 434 pp.
- 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.
- CARU, 2019a. <https://www.caru.org.uy/web/2019/02/dragado-y-balizamiento-del-rio-uruguay-catalogado-como-un-hecho-historico/>
- CARU, 2019b. Plan de Monitoreo inicial del río Uruguay. Informe Final: Diciembre 2016-Diciembre 2017. Comité Científico Comisión Administradora del río Uruguay. Febrero, 2019.
- D'Anatro, A., N. Vidal, I. González-Bergonzoni, F. Teixeira de Mello, J. Tana & D. Naya, 2013. Geographic and sasonal variation analysis of digestive morphology in the catfish *Iheringichthys labrosus* along lower Rio Uruguay. *Open access animal physiology*, 5:9-13.
- De Leon, L. & C. García, 2011. Monitoreo y evaluación de calidad de agua: plan para la definición de una línea de base del Río Negro. Departamento de calidad ambiental, DINAMA, Montevideo, Uruguay, 35.

Monitoreo de exposición en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A. abril 2019

- 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.
- Ernst F., Alonso B., Colazzo M., Pareja L., Cesio V., Pereira A., Márquez A., Errico E., Segura A. M., Heinzen H. & Pérez-Parada A., 2018. Occurrence of pesticides residues in fish from south American rainfed agroecosystems. *Science of the Total Environment*. 631: 169-179.
- Fernández, E.M.; Ferriz, R.A.; Bentos, C.A.; López, G.R., 2012. Dieta y ecomorfología de la ictiofauna del arroyo Manantiales, provincia de Buenos Aires, Argentina. *Rev. Mus. Argent. Cienc. Nat.* 14: 1–13.
- 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, 2016. 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.
- González-Bergonzoni, I., D'Anatro, A., Vidal, N., Stebniki, S., Tesitore, G., Silva, I., & de Mello, F. T. Origin of Fish Biomass in a Diverse Subtropical River: An Allochthonic-Supported Biomass Increase Following Flood Pulses. *Ecosystems*, 1-18.
- 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: 1st Symposium on Environmental Fate and Effects of Bleached Pulp Mill Effluents.

Monitoreo de exposición en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A. abril 2019

- Grimvall, A., K. Laniewski, H. Boren, S. Johansson & S. Kaugare, 1994. Organohalogenes of natural or unknown origin in surface water and precipitation. *Toxicol Environ Chem* 46:183-196.
- Hassett Jr, J. P., & Lee, G. F., 1977. Sterols in natural water and sediment. *Water Research*, 11(11), 983-989.
- Hayer, F. & J. C. Pihan, 1996. Accumulation of extractable organic halogens (EOX) by the freshwater mussel, *Anodonta cygnea L.*, Exposed to chlorine bleached pulp and paper mill effluents. *Chemosphere* 32(4):791-803
doi:[http://dx.doi.org/10.1016/0045-6535\(95\)00364-9](http://dx.doi.org/10.1016/0045-6535(95)00364-9).
- Hayer, F., P. Wagner & J. C. Pihan, 1996. Monitoring of extractable organic halogens (EOX) in chlorine bleached pulp and paper mill effluents using four species of transplanted aquatic mollusks. *Chemosphere* 33(11):2321-2334
doi:[http://dx.doi.org/10.1016/0045-6535\(96\)00323-2](http://dx.doi.org/10.1016/0045-6535(96)00323-2).
- Haynes, D., P. Mosse & G. Levay, 1995. The use of transplanted cultured mussels (*Mytilus edulis*) to monitor pollutants along the Ninety Beach, Victoria, Australia – I. Extractable organohalogenes (EOX). *Marine Pollution Bulletin* 30(7):463-469.
- Heath-Canada, 2010. Current canadian objectives, guidelines 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.

Monitoreo de exposición en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A. abril 2019

- Liss, S. N., Bicho, P. A., & Saddler, J. N., 1997. Microbiology and biodegradation of resin acids in pulp mill effluents: a minireview. *Canadian journal of microbiology*, 43(7), 599-611.
- López-Rodríguez, A., I. González-Bergonzoni, A. D'Anatro, S. Stebniki, N. Vidal & F. Teixeira de Mello, 2018a. Monitoreo de exposición: monitoreo en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A, Abril 2018. UPM S.A, Fray Bentos, Uruguay.
- López-Rodríguez, A., I. González-Bergonzoni, A. D'Anatro, S. Stebniki, N. Vidal & F. Teixeira de Mello, 2018b. Monitoreo de exposición: monitoreo en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A, diciembre 2018. UPM S.A, Fray Bentos, Uruguay.
- López-Rodríguez, A., A. D'Anatro, S. Stebniki, N. Vidal & F. Teixeira de Mello, 2019. Estructura comunitaria y diversidad de peces en el río Uruguay: monitoreo en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A, abril 2019. UPM S.A, Fray Bentos, Uruguay.
- Márquez A., Stareczek S. & Caraccio M. N., 2009. Identificación genética de unidades poblacionales de las principales especies de interés comercial y deportivo. En: Programa de conservación de la fauna íctica y los recursos pesqueros del Río Uruguay. Informe anual 2009. CARU.
- 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.
- McFarlane, P. N. & Clark, T.A., 1988. Metabolism of resin acids in anaerobic systems. *Water Sci. Technol.* 20: 273-276.
- 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.

Monitoreo de exposición en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A. abril 2019

- Miranda, A. L., Roche, H., Randi, M. A. F., Menezes, M. L. D., & Ribeiro, C. O., 2008. Bioaccumulation of chlorinated pesticides and PCBs in the tropical freshwater fish *Hoplias malabaricus*: histopathological, physiological, and immunological findings. *Environment International*, 34(7), 939-949
- 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, Lonn B-E, Castren M, Nakari T, Snickars-Nikinmaa B, Bister H, Virtanen E. Toxicological effects of dehydroabietic acid (DHAA) on the trout, *Salmo gairdneri* Richardson, in fresh water. *Water Res* 1983;17: 81-9.
- Oikari, A. & B. Holmbom, 1986. Assessment of water contamination by chlorophenolics and resin acids with the aid of fish bile metabolites. *Aquatic toxicology and environmental fate* 9:252-267.
- 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.
- 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:
- 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.

Monitoreo de exposición en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A. abril 2019

- Saavedra L., Quiñones R. A. & Becerra J., 2014. Distribution and sources of phytosterols in coastal and river sediments of south-central Chile. *Lat. Am. J. Aquat. Res.* 42: 61-84.
- Saizar, C., D. Miguez, M. Dabezies, F. Teixeira de Mello, J. Clemente, G. Ferrari, L. Boccardi & J. Tana, 2010. Línea de base para evaluar el impacto de una planta de celulosa en el Río Uruguay. *Innotec* 5:1-12.
- Sloof, W., H. de Kruijf, J. Pellinen, J. Kukkonen, A. Herb, P. Mäkelä & A. Oikari, 1993. Proceedings of the 2nd European Conference on Ecotoxicology Bioaccumulation of pulp mill effluent-related compounds in aquatic animals. *Science of The Total Environment* 134:499-510 doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697\(05\)80052-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697(05)80052-X).
- Soimasuo, M., 1997. The effects of pulp and paper mill effluents on fish: a biomarker approach.
- Tana, J., 2014. Fish exposure studies: monitoring studies in the recipient of UPM pulp mill, April 2014. 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 development of provincial water quality objectives and guidelines: Resin acids. Queens's printer for Ontario Ottawa, ON, Canada.
- Tremblay L. & van der Kraak G., 1999. Comparison between the effects of the phytosterol β -itosterol and pulp and paper mill effluents on sexually immature rainbow trout. *Environ. Toxicol. Chem.* 18:329–336.
- 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>.

Monitoreo de exposición en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A. abril 2019

- UNEP, 2002. Regionally based assesement of persistent toxic substances. In: PROGRAMME, U. N. E. (ed). United Nations, Global Environment Facility, Chatelaine, Switzerland.
- van den Berg, R. A., Hoefsloot, H. C., Westerhuis, J. A., Smilde, A. K., & van der Werf, M. J., 2006. Centering, scaling, and transformations: improving the biological information content of metabolomics data. *BMC genomics*, 7(1), 142.
- Vlastos D, Antonopoulou, M. & I. Konstantinou, 2016 Evaluation of toxicity and genotoxicity of 2-chlorophenol on bacteria, fish and human cells. *Science of the Total Environment* 551–552 (2016) 649–655
- Wilson A.E., Moore, E.R.B., & W. Mohn. 1996. Isolation and Characterization of Isopimaric Acid-Degrading Bacteria from a Sequencing Batch Reactor Applied and environmental microbiology, Sept. 1996, p. 3146–3151
- Walker, S. L., K. Hedley & E. Porter, 2002. Pulp and paper environmental effects monitoring in Canada: an overview. *Water Qual Res J Can* 37:7-19.

Monitoreo de exposición en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A. abril 2019

APENDICE 1

RESULTADOS CRUDOS DE ANÁLISIS DE LABORATORIO


Date 02.09.2019
Sample arrived 29.07.2019
Our reference: EUAA56-00026085
Client Code: RZ0002628
**UPM-Kymmene Oyj, Pulp /
Rubanin-Hildén**
Anahí López
Fray Bentos Mill
Ruta Puente Puerto Km. 307
Fray Bentos
URUGUAY
Email: anahi.loprod@gmail.com
**Technical contact for your
orders Sami Saltiola**
Water and biological sample analysis (river water, mussels, fish)
Sample number 750-2019-00045086 750-2019-00045087 750-2019-00045088 750-2019-00045089 750-2019-00045090

Sample reference	River water from site Nuevo Berlin (NB)	River water from site Fray Bentos (FB)	River water from site Las Cañas (LC)	Mussels (pulp+shells) from site Nuevo Berlin (NB)	Mussels (pulp+shells) from site Fray Bentos (FB)
Sample description	Surface water	Surface water	Surface water	Shellfish	Shellfish

AOX	AN100	mg/l	<0,01	<0,01	<0,01		
Dry matter	FR0EM	% (w/w)				98,7	98,8
EOX	FR0EL	mg/kg dm				< 1,0	< 1,0

Sample number 750-2019-00045091 750-2019-00045092 750-2019-00045093 750-2019-00045094 750-2019-00045095

Sample reference	Mussels (pulp+shells) from site Las Cañas (LC)	One sample of I.labrosus from site Nuevo Berlin (NB)	One sample of I.labrosus from site Fray Bentos (FB)	One sample of I.labrosus from site Las Cañas (LC)	One sample of H.malabaricus from site Nuevo Berlin (NB)
Sample description	Shellfish	Muscle tissue (fish)	Muscle tissue (fish)	Muscle tissue (fish)	Muscle tissue (fish)

Dry matter	FR0EM	% (w/w)	98,7			
EOX	FR0EL	mg/kg dm	< 1,0			
Lead (Pb)	JJ0DU	mg/kg				<0,05
Lead (Pb)	J8306	mg/kg		<0.05	0.06	
Mercury (Hg)	JCHG2	mg/kg		0.049	0.05	
Mercury (Hg)	JJ0E3	mg/kg				0,032

Sample number 750-2019-00045096 750-2019-00045097

Sample reference	One sample of H.malabaricus from site Fray Bentos (FB)	One sample of H.malabaricus from site Las Cañas (LC)
Sample description	Muscle tissue (fish)	Muscle tissue (fish)

Lead (Pb)	J8306	mg/kg	<0.05	<0.05
Mercury (Hg)	J1018	mg/kg	0.096	0.09


Method information

Testcode	Parameter name, CAS	Default MU	Default LOQ	Accredited	Method	Laboratory
AN100	AOX, 59473-04-0		0.01	Yes	EN ISO 9562 (H 14): 2005-02	FR D-PL-14081-01-00
FR0EL	EOX		1	Yes	DIN 38414-S17: 2017-01	FR D-PL-14081-01-00
FR0EM	Dry matter		0.1	Yes	DIN 38414-S22: 2017-12	FR D-PL-14081-01-00
J1018	Mercury (Hg), 7439-97-6		0.005	Yes	§64 LFGB L00.00-19/4 (2003-12), mod.	JC D-PL-14602-01-00
J8306	Lead (Pb), 7439-92-1		0.05	Yes	DIN EN 15763:2010 (2010-04), mod.	JC D-PL-14602-01-00
JCHG2	Mercury (Hg), 7439-97-6		0.005	Yes	DIN EN 15763:2010 (2010-04), mod.	JC D-PL-14602-01-00
JJ0DU	Lead (Pb)			Yes	DIN EN 15763:2010 (2010-04), mod.	JC D-PL-14602-01-00
JJ0E3	Mercury (Hg)			Yes	DIN EN 15763:2010 (2010-04), mod.	JC D-PL-14602-01-00

Laboratory		
FR D-PL-14081-01-00	Eurofins Umwelt Ost GmbH (Freiberg)	DIN EN ISO/IEC 17025:2005 D-PL-14081-01-00
JC D-PL-14602-01-00	Eurofins WEJ Contaminants GmbH (Hamburg)	EN ISO/IEC 17025:2005 DAKKS D-PL-14602-01-00

Copy to : frantei@fcien.edu.uy

SIGNATURE


Sami Saltiola

+35844 7777 207

ASM

SamiSaltiola@eurofins.fi

Report electronically validated by

Additional information

Samples sent by Departamento de Ecología y Evolución, Universidad de la República, Alejandro D'Anatro.

EXPLANATORY NOTE

This certificate may only be copied as whole. The results apply solely to the samples received and analyzed. Conclusion and other comments are not accredited.

Chlorophenolic substances in water samples, ng/L

	NB	FB	LC
Chlorophenols:			
2,6 CP-2			
2,4 CP-2			
2,4,6 CP-3	7	6	4
3,4,5 CP-3			
2,3,6 CP-3	11	18	9
2,3,4,6 CP-4	8	6	7
CP-5	8	9	14

Chlorogujajacoles:

4,5 CG-2
3,4,5 CG-3
4,5,6 CG-3
CG-4

Chlorocatecoles:

3,4 CC-2
3,4,6 CC-3
3,4,5 CC-3
CC-4

Trichlorosyrinoles

CS-3

Extractives in water samples, µg/L

	NB	FB	LC
Fatty acids			
14:0			
15:0			
16:1			
16:0	12	9	11
17:0ai?			
18:3			
18:2			
9-18:1			
11-18:1			
18:0	8	4	5
20:3			
20:0			
22:0			
23:0			
24:0			
Σ FA	19	13	16
Resin acids			
pimaric			
sandaracopimaric			
isopimaric			
palustric			
dehydroabietic			
abietic			
neoabietic			
Σ RA	0	0	0
Sterols and triterpenoids			
cholesterol			
campesterol			
campestanol			
sitosterol			
sitostanol			
Σ campest+sitost	0	0	0

Detectionlimit ca 1-3 µg/L



Department of Health Security
Environmental Health Unit

2019-09-03

Laboratorio de Evolución y Sistemática
Facultad de Ciencias, Universidad de la República
Iquá 4225
Montevideo CP 11400
Uruguay, South America

Sample information	
Sample matrix	3 water samples
Sample codes	Water (NB) Water (FB) Water (LC)
Sender of samples	Universidad de República /Facultad de Ciencias
Date of sampling	04/2019
Date of sample arrival	29 th July, 2019
Date of analysis	14 th August, 2019 – 3 rd September, 2019

Task

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

Method description

Determination of PCDD/PCDFs, PCBs, *c*₀-PCBs and other POPs in water samples (YKAT MO8).

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

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

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

The quantification PCDD/PCDF and PCB congeners was performed by an Agilent 7010 GC-MSMS system with column DB-5 MS (60 m, ID 0.25 mm, 0.25 µm).

The analytical method is accredited.

Limits of quantification for individual PCDD/PCDF compounds were 0.084 -1.4 pg/l. The limit of quantification of individual PCB congeners ranged between 0.52 - 134 pg/l.

Results

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

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



Department of Health Security
Environmental Health Unit

2019-09-03

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

Expanded measurement uncertainty of results

When WHO-TEQ of PCDD/PCDFs is:

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

1-5 pg/l the uncertainty of analysis is $\pm 30\%$

> 5 pg/l, the uncertainty of analysis is $\pm 20\%$

When WHO-TEQ of PCBs is:

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

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

Further information

This document has 10 pages altogether, including the appendice.

Päivi Ruokojärvi
Senior researcher

Katri Mehtonen
Research analyst

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

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

Sample **Water (NB)**
 THL code **19K0143**

Polychlorinated dibenzo- <i>p</i> -dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs)	Concentration per volume, pg/l
<i>chlorinated dibenzo-p-dioxins</i>	
2,3,7,8-TCDD	<0.23
1,2,3,7,8-PeCDD	<0.25
1,2,3,4,7,8-HxCDD	<0.25
1,2,3,6,7,8-HxCDD	<0.25
1,2,3,7,8,9-HxCDD	<0.24
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	<0.39
OCDD	<1.4
<i>chlorinated dibenzofurans</i>	
2,3,7,8-TCDF	<0.26
1,2,3,7,8-PeCDF	<0.39
2,3,4,7,8-PeCDF	<0.25
1,2,3,4,7,8-HxCDF	<0.28
1,2,3,6,7,8-HxCDF	<0.38
1,2,3,7,8,9-HxCDF	<0.093
2,3,4,6,7,8-HxCDF	<0.19
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	<0.40
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	<0.50
OCDF	<0.36
<i>in total</i>	
sum (lower bound)	0
sum (upper bound)	6.1
TEQ (lower bound)	0
TEQ (upper bound)	0.77

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

Sample **Water (FB)**
 THL code **19K0144**

Polychlorinated dibenzo- <i>p</i> -dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs)	Concentration per volume, pg/l
<i>chlorinated dibenzo-p-dioxins</i>	
2,3,7,8-TCDD	<0.21
1,2,3,7,8-PeCDD	<0.23
1,2,3,4,7,8-HxCDD	<0.23
1,2,3,6,7,8-HxCDD	<0.23
1,2,3,7,8,9-HxCDD	<0.23
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	<0.35
OCDD	<1.3
<i>chlorinated dibenzofurans</i>	
2,3,7,8-TCDF	<0.24
1,2,3,7,8-PeCDF	<0.34
2,3,4,7,8-PeCDF	<0.23
1,2,3,4,7,8-HxCDF	<0.29
1,2,3,6,7,8-HxCDF	<0.36
1,2,3,7,8,9-HxCDF	<0.084
2,3,4,6,7,8-HxCDF	<0.18
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	<0.36
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	<0.42
OCDF	<0.33
<i>in total</i>	
sum (lower bound)	0
sum (upper bound)	5.6
TEQ (lower bound)	0
TEQ (upper bound)	0.72

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

Sample **Water (LC)**
 THL code **19K0145**

Polychlorinated dibenzo- <i>p</i> -dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs)	Concentration per volume, pg/l
<i>chlorinated dibenzo-p-dioxins</i>	
2,3,7,8-TCDD	<0.23
1,2,3,7,8-PeCDD	<0.25
1,2,3,4,7,8-HxCDD	<0.25
1,2,3,6,7,8-HxCDD	<0.25
1,2,3,7,8,9-HxCDD	<0.25
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	<0.39
OCDD	<1.4
<i>chlorinated dibenzofurans</i>	
2,3,7,8-TCDF	<0.26
1,2,3,7,8-PeCDF	<0.38
2,3,4,7,8-PeCDF	<0.25
1,2,3,4,7,8-HxCDF	<0.41
1,2,3,6,7,8-HxCDF	<0.39
1,2,3,7,8,9-HxCDF	<0.094
2,3,4,6,7,8-HxCDF	<0.20
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	<0.40
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	<0.48
OCDF	<0.38
<i>in total</i>	
sum (lower bound)	0
sum (upper bound)	6.3
TEQ (lower bound)	0
TEQ (upper bound)	0.79

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

Sample
 THL code

Water (NB)
 19K0143

Polychlorinated biphenyls (PCBs)	Concentration ^a per volume, pg or ng/l
<i>non-ortho-PCBs, or coplanar PCBs, pg</i>	
PCB-77	<7.9
PCB-81	<0.65
PCB-126	<0.62
PCB-169	<0.60
<i>other PCBs, ng</i>	
PCB-18	<0.079
PCB-28	<0.082
PCB-33	<0.071
PCB-47	<0.061
PCB-49	<0.069
PCB-52	<0.063
PCB-66	<0.068
PCB-74	<0.071
PCB-99	<0.069
PCB-101	<0.068
PCB-105	<0.056
PCB-110	<0.068
PCB-114	<0.054
PCB-118	<0.10
PCB-123	<0.063
PCB-128	<0.054
PCB-138	<0.068
PCB-141	<0.060
PCB-153	<0.076
PCB-156	<0.049
PCB-157	<0.079
PCB-167	<0.11
PCB-170	<0.058
PCB-180	<0.053
PCB-183	<0.055
PCB-187	<0.058
PCB-189	<0.054
PCB-194	<0.059
PCB-206	<0.052
PCB-209	<0.053
<i>in total</i>	
sum (lower bound), ng	0
sum (upper bound), ng	2.0
TEQ (lower bound), pg	0
TEQ (upper bound), pg	0.098
indicator PCBs (lower bound), ng	0
indicator PCBs (upper bound), ng	0.41

^a The unit (pikograms or nanograms) is given next to each compound.

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

Sample **Water (FB)**
 THL code **19K0144**

Polychlorinated biphenyls (PCBs)	Concentration ^a per volume, pg or ng/l
<i>non-ortho-PCBs, or coplanar PCBs, pg</i>	
PCB-77	<7.2
PCB-81	<0.57
PCB-126	<0.53
PCB-169	<0.52
<i>other PCBs, ng</i>	
PCB-18	<0.071
PCB-28	<0.075
PCB-33	<0.064
PCB-47	<0.055
PCB-49	<0.063
PCB-52	<0.057
PCB-66	<0.062
PCB-74	<0.064
PCB-99	<0.062
PCB-101	<0.062
PCB-105	<0.050
PCB-110	<0.061
PCB-114	<0.048
PCB-118	<0.092
PCB-123	<0.057
PCB-128	<0.049
PCB-138	<0.062
PCB-141	<0.055
PCB-153	<0.070
PCB-156	<0.044
PCB-157	<0.070
PCB-167	<0.097
PCB-170	<0.050
PCB-180	<0.049
PCB-183	<0.048
PCB-187	<0.050
PCB-189	<0.045
PCB-194	<0.050
PCB-206	<0.046
PCB-209	<0.047
<i>in total</i>	
sum (lower bound), ng	0
sum (upper bound), ng	1.8
TEQ (lower bound), pg	0
TEQ (upper bound), pg	0.085
indicator PCBs (lower bound), ng	0
indicator PCBs (upper bound), ng	0.38

^a The unit (pikograms or nanograms) is given next to each compound.

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

Sample **Water (LC)**
 THL code **19K0145**

Polychlorinated biphenyls (PCBs)	Concentration ^a per volume, pg or ng/l
<i>non-ortho-PCBs, or coplanar PCBs, pg</i>	
PCB-77	<7.9
PCB-81	<0.65
PCB-126	<0.61
PCB-169	<0.60
<i>other PCBs, ng</i>	
PCB-18	<0.080
PCB-28	<0.082
PCB-33	<0.072
PCB-47	<0.062
PCB-49	<0.070
PCB-52	<0.064
PCB-66	<0.083
PCB-74	<0.086
PCB-99	<0.073
PCB-101	<0.072
PCB-105	<0.058
PCB-110	<0.072
PCB-114	<0.056
PCB-118	<0.11
PCB-123	<0.067
PCB-128	<0.058
PCB-138	<0.068
PCB-141	<0.063
PCB-153	<0.080
PCB-156	<0.052
PCB-157	<0.082
PCB-167	<0.13
PCB-170	<0.058
PCB-180	<0.062
PCB-183	<0.071
PCB-187	<0.074
PCB-189	<0.057
PCB-194	<0.066
PCB-206	<0.10
PCB-209	<0.10
<i>in total</i>	
sum (lower bound), ng	0
sum (upper bound), ng	2.2
TEQ (lower bound), pg	0
TEQ (upper bound), pg	0.098
indicator PCBs (lower bound), ng	0
indicator PCBs (upper bound), ng	0.43

^a The unit (pikograms or nanograms) is given next to each compound.

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

Dioxin nomenclature and toxic equivalency factors (TEFs)

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

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

PCB nomenclature and toxic equivalency factors (TEFs)

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

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

^b Indicator PCBs (PCB-28, -52, -101, -138, -153 and -180)

Chlorophenolic substances in fishbile- , ng/g dry weight

	NB I. Labrosus	FB I. Labrosus	LC I. Labrosus	NB H. Malabaicus	FB H. Malabaicus	LC H. Malabaicus
Chlorophenols:						
2,6 CP-2	14	15	9	12	10	8
2,4 CP-2	39	22	45	33	15	9
2,4,6 CP-3						
3,4,5 CP-3	13	12	14	6	6	4
2,3,6 CP-3	27	22	21	30	15	6
2,3,4,6 CP-4	5		2			2
CP-5		3			1	
Chlorogujacoles:						
4,5 CG-2						
3,4,5 CG-3						
4,5,6 CG-3						
CG-4						
Chlorocatecoles:						
3,4 CC-2						
3,4,6 CC-3						
3,4,5 CC-3						
CC-4						
Trichlorosyrinoles						
CS-3						

Extractives in fishbile, µg/g dry weight

	NB I. Labrosus	FB I. Labrosus	LC I. Labrosus	NB H. Malabaicus	FB H. Malabaicus	LC H. Malabaicus
Fatty acids						
14:0	163	128	282	290	45	142
15:0						
16:0	2807	2771	4441	3965	741	2471
16:1	82	54	108	115	16	72
17:0	640	828	925	387	45	199
18:3	15	6	24	25	0	0
18:2	441	258	617	1150	68	870
9-18:1	1092	1040	2679	3019	388	1971
11-18:1	937	959	1744	1830	328	1602
18:0	1524	1695	2067	2802	607	2484
19:0						
20:4						
20:5						
20:3	286	239	22	0	0	0
20:2						
20:1						
20:0	0	0	0	0	0	0
22:6						
22:5						
22:0	30	15	23	6	2	0
24:0	21	75	50	174	16	420
Σ FA	8038	8069	12983	13763	2256	10230
Resin acids						
pimaric	83	0	58	104	0	143
sandaracopimaric	22	0	41	0	0	13
isopimaric	0	0	0	0	0	0
palustric	0	0	0	0	0	0
dehydroabietic	52	45	65	63	40	37
abietic	0	0	0	0	0	0
neoabietic	80	200	130	72	43	84
Σ RA	238	244	294	238	83	277
ox.resin acids						
Sterols and triterpenoids						
cholesterol	4892	5704	3401	7313	5436	8220
fecosterol	181	135	115	67	162	56
campesterol	483	341	257	344	379	106
campestanol	79	18	15	28	37	23
sitosterol	25	14	14	39	17	31

Σ campest+sitost	508	355	271	383	396	137
Dryweight, %	11.0%	11.4%	10.4%	8.9%	12.6%	8.2%

Detectionlimit ca 1-3 µg/g dry weight



**Department of Health Security
Environmental Health Unit**

2019-09-03

Laboratorio de Evolución y Sistemática
Facultad de Ciencias, Universidad de la República
Iquá 4225
Montevideo CP 11400
Uruguay, South America

Sample information	
Sample matrix	six (6) fish samples
Sample codes	Fish site NB (<i>I. labrosus</i>) Fish site FB (<i>I. labrosus</i>) Fish site LC (<i>I. labrosus</i>) Fish site NB (<i>H. malabaricus</i>) Fish site FB (<i>H. malabaricus</i>) Fish site LC (<i>H. malabaricus</i>)
Sender of samples	Universidad de la República/ Facultad de Ciencias
Date of sampling	04/2019
Date of sample arrival	29 th July, 2019
Date of analysis	13 th August – 3 rd September, 2019

Task

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

Method description

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

The fish samples with skin were pooled and homogenized. Analytes were extracted from homogenized dried sample in an Dionex ASE 300 (Accelerated Solvent Extraction) extraction apparatus with toluene/ethanol (85/15 v/v). Solvent was exchanged to hexane and fat percentage was determined gravimetrically. Sample was purified on a silica gel column, an activated carbon column and an activated alumina column.

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

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

The quantification of PCDD/PCDF and PCB congeners was performed by multiple reaction monitoring using an Agilent 7010 GC-MSMS system with column DB-5 MS (60 m, ID 0.25 mm, 0.25 µm). The analytical method is accredited.

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

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



Department of Health Security
Environmental Health Unit

2019-09-03

Limits of quantification for individual PCDD/PCDF compounds were 0.0031 - 0.028 pg/g fresh weight. The limit of quantification of individual PCB congeners ranged between 0.019 - 4.7 pg/g fresh weight.

Results

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

Expanded measurement uncertainty of results

When WHO-TEQ of PCDD/PCDFs is:

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

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

When WHO-TEQ of PCBs is:

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

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

When the sum of 6 indicator PCBs is

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

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

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

Further information

This document has sixteen (16) pages altogether, including the appendice.

Päivi Ruokojärvi
Senior researcher

Katri Mehtonen
Research analyst

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

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

www.thl.fi

Sample	Fish site NB (<i>I. labrosus</i>)
THL code	19K0146
fat %	2.4
dry matter %	22.2

Polychlorinated dibenzo- <i>p</i> -dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs)	fat, pg/g	Concentration per	
		fresh weight, pg/g	dry weight, pg/g
<i>chlorinated dibenzo-p-dioxins</i>			
2,3,7,8-TCDD	<0.32	<0.0079	<0.035
1,2,3,7,8-PeCDD	1.00	0.024	0.11
1,2,3,4,7,8-HxCDD	<0.35	<0.0086	<0.039
1,2,3,6,7,8-HxCDD	2.5	0.061	0.28
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.56	0.014	0.061
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.72	0.017	0.078
OCDD	1.3	0.032	0.14
<i>chlorinated dibenzofurans</i>			
2,3,7,8-TCDF	2.5	0.060	0.27
1,2,3,7,8-PeCDF	1.5	0.037	0.17
2,3,4,7,8-PeCDF	1.9	0.047	0.21
1,2,3,4,7,8-HxCDF	<0.59	<0.014	<0.064
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.68	0.017	0.075
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.37	0.0090	0.041
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.32	0.0079	0.036
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	<0.55	<0.013	<0.061
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	<0.18	<0.0044	<0.020
OCDF	<0.49	<0.012	<0.054
<i>in total</i>			
sum (lower bound)	13	0.33	1.5
sum (upper bound)	16	0.39	1.7
TEQ (lower bound)	2.3	0.056	0.25
TEQ (upper bound)	2.7	0.067	0.30

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

Sample	Fish site FB (<i>I. labrosus</i>)
THL code	19K0147
fat %	3.5
dry matter %	22.8

Polychlorinated dibenzo- <i>p</i> -dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs)	Concentration per		
	fat, pg/g	fresh weight, pg/g	dry weight, pg/g
<i>chlorinated dibenzo-p-dioxins</i>			
2,3,7,8-TCDD	<0.24	<0.0084	<0.037
1,2,3,7,8-PeCDD	0.89	0.032	0.14
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.28	0.0098	0.043
1,2,3,6,7,8-HxCDD	2.0	0.071	0.31
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.43	0.015	0.067
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.40	0.014	0.062
OCDD	1.3	0.046	0.20
<i>chlorinated dibenzofurans</i>			
2,3,7,8-TCDF	1.6	0.055	0.24
1,2,3,7,8-PeCDF	1.3	0.048	0.21
2,3,4,7,8-PeCDF	1.7	0.062	0.27
1,2,3,4,7,8-HxCDF	<0.25	<0.0090	<0.040
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.50	0.018	0.078
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.39	0.014	0.061
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.31	0.011	0.049
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	<0.40	<0.014	<0.062
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	<0.21	<0.0073	<0.032
OCDF	<0.40	<0.014	<0.062
<i>in total</i>			
sum (lower bound)	11	0.40	1.7
sum (upper bound)	13	0.45	2.0
TEQ (lower bound)	2.0	0.071	0.31
TEQ (upper bound)	2.3	0.081	0.35

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

Sample	Fish site LC (<i>I. labrosus</i>)
THL code	19K0148
fat %	5.9
dry matter %	25.9

Polychlorinated dibenzo- <i>p</i> -dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs)	fat, pg/g	Concentration per	
		fresh weight, pg/g	dry weight, pg/g
<i>chlorinated dibenzo-p-dioxins</i>			
2,3,7,8-TCDD	0.19	0.011	0.042
1,2,3,7,8-PeCDD	0.96	0.056	0.22
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.33	0.019	0.074
1,2,3,6,7,8-HxCDD	2.6	0.16	0.60
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.49	0.029	0.11
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.64	0.038	0.15
OCDD	0.56	0.033	0.13
<i>chlorinated dibenzofurans</i>			
2,3,7,8-TCDF	2.9	0.17	0.67
1,2,3,7,8-PeCDF	1.6	0.096	0.37
2,3,4,7,8-PeCDF	2.3	0.13	0.51
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.43	0.025	0.096
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.61	0.036	0.14
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.24	0.014	0.055
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.42	0.025	0.095
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	<0.23	<0.014	<0.053
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	<0.27	<0.016	<0.060
OCDF	<0.23	<0.013	<0.052
<i>in total</i>			
sum (lower bound)	14	0.84	3.3
sum (upper bound)	15	0.88	3.4
TEQ (lower bound)	2.7	0.16	0.61
TEQ (upper bound)	2.7	0.16	0.61

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

Sample	Fish site NB (H. malabaricus)
THL code	19K0149
fat %	0.5
dry matter %	21.9

Polychlorinated dibenzo- <i>p</i> -dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs)	fat, pg/g	Concentration per	
		fresh weight, pg/g	dry weight, pg/g
<i>chlorinated dibenzo-p-dioxins</i>			
2,3,7,8-TCDD	<1.7	<0.0081	<0.037
1,2,3,7,8-PeCDD	2.0	0.0096	0.044
1,2,3,4,7,8-HxCDD	<1.9	<0.0089	<0.041
1,2,3,6,7,8-HxCDD	4.0	0.019	0.086
1,2,3,7,8,9-HxCDD	<1.8	<0.0087	<0.040
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	<2.1	<0.0100	<0.046
OCDD	<5.9	<0.028	<0.13
<i>chlorinated dibenzofurans</i>			
2,3,7,8-TCDF	5.9	0.028	0.13
1,2,3,7,8-PeCDF	<2.9	<0.014	<0.062
2,3,4,7,8-PeCDF	2.7	0.013	0.059
1,2,3,4,7,8-HxCDF	<3.8	<0.018	<0.082
1,2,3,6,7,8-HxCDF	<3.1	<0.015	<0.066
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.72	0.0034	0.016
2,3,4,6,7,8-HxCDF	<1.5	<0.0069	<0.032
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	<3.0	<0.014	<0.065
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	<4.0	<0.019	<0.087
OCDF	<3.1	<0.015	<0.067
<i>in total</i>			
sum (lower bound)	15	0.073	0.33
sum (upper bound)	50	0.24	1.1
TEQ (lower bound)	3.9	0.018	0.084
TEQ (upper bound)	7.0	0.033	0.15

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

Sample **Fish site FB (H. malabaricus)**
 THL code **19K0150**
 fat % 1.1
 dry matter % 22.7

Polychlorinated dibenzo- <i>p</i> -dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs)	fat, pg/g	Concentration per	
		fresh weight, pg/g	dry weight, pg/g
<i>chlorinated dibenzo-p-dioxins</i>			
2,3,7,8-TCDD	<0.74	<0.0083	<0.037
1,2,3,7,8-PeCDD	1.4	0.016	0.069
1,2,3,4,7,8-HxCDD	<0.81	<0.0090	<0.040
1,2,3,6,7,8-HxCDD	2.8	0.031	0.14
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.82	0.0092	0.040
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1.4	0.016	0.069
OCDD	2.3	0.026	0.12
<i>chlorinated dibenzofurans</i>			
2,3,7,8-TCDF	3.9	0.044	0.19
1,2,3,7,8-PeCDF	2.0	0.022	0.097
2,3,4,7,8-PeCDF	2.0	0.022	0.099
1,2,3,4,7,8-HxCDF	<1.4	<0.016	<0.070
1,2,3,6,7,8-HxCDF	<1.2	<0.014	<0.061
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.30	0.0033	0.015
2,3,4,6,7,8-HxCDF	<0.63	<0.0070	<0.031
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	<1.3	<0.014	<0.062
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	<1.4	<0.016	<0.070
OCDF	<1.2	<0.013	<0.059
<i>in total</i>			
sum (lower bound)	17	0.19	0.83
sum (upper bound)	26	0.29	1.3
TEQ (lower bound)	2.9	0.032	0.14
TEQ (upper bound)	4.0	0.045	0.20

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

Sample	Fish site LC (H. malabaricus)
THL code	19K0151
fat %	0.7
dry matter %	21.6

Polychlorinated dibenzo- <i>p</i> -dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs)	fat, pg/g	Concentration per	
		fresh weight, pg/g	dry weight, pg/g
<i>chlorinated dibenzo-p-dioxins</i>			
2,3,7,8-TCDD	<1.2	<0.0082	<0.038
1,2,3,7,8-PeCDD	<1.3	<0.0088	<0.041
1,2,3,4,7,8-HxCDD	<1.3	<0.0089	<0.041
1,2,3,6,7,8-HxCDD	2.8	0.019	0.087
1,2,3,7,8,9-HxCDD	<1.3	<0.0087	<0.040
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	<1.5	<0.0098	<0.046
OCDD	<3.8	<0.026	<0.12
<i>chlorinated dibenzofurans</i>			
2,3,7,8-TCDF	3.4	0.023	0.11
1,2,3,7,8-PeCDF	<2.0	<0.014	<0.063
2,3,4,7,8-PeCDF	1.7	0.012	0.054
1,2,3,4,7,8-HxCDF	<2.2	<0.015	<0.069
1,2,3,6,7,8-HxCDF	<2.0	<0.013	<0.062
1,2,3,7,8,9-HxCDF	<0.49	<0.0033	<0.015
2,3,4,6,7,8-HxCDF	<1.0	<0.0070	<0.032
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	<2.1	<0.014	<0.065
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	<2.7	<0.018	<0.084
OCDF	<2.0	<0.013	<0.062
<i>in total</i>			
sum (lower bound)	7.9	0.053	0.25
sum (upper bound)	33	0.22	1.0
TEQ (lower bound)	1.1	0.0076	0.035
TEQ (upper bound)	4.6	0.031	0.14

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

Sample **Fish site NB (I. labrosus)**
 THL code **19K0146**
 fat % 2.4
 dry matter % 22.2

Polychlorinated biphenyls (PCBs)	fat, pg or ng/g	Concentration ^a per	
		fresh weight, pg or ng/g	dry weight, pg or ng/g
<i>non-ortho-PCBs, or coplanar PCBs, pg</i>			
PCB-77	120	3.0	14
PCB-81	28	0.69	3.1
PCB-126	46	1.1	5.1
PCB-169	18	0.43	1.9
<i>other PCBs, ng</i>			
PCB-18	0.25	0.0060	0.027
PCB-28	2.3	0.056	0.25
PCB-33	0.22	0.0052	0.024
PCB-47	2.5	0.062	0.28
PCB-49	2.2	0.054	0.24
PCB-52	2.9	0.071	0.32
PCB-66	4.4	0.11	0.48
PCB-74	2.9	0.070	0.32
PCB-99	4.5	0.11	0.49
PCB-101	7.6	0.18	0.83
PCB-105	3.8	0.092	0.42
PCB-110	7.6	0.19	0.84
PCB-114	0.23	0.0057	0.026
PCB-118	9.5	0.23	1.0
PCB-123	0.19	0.0046	0.021
PCB-128	2.7	0.066	0.30
PCB-138	11	0.28	1.2
PCB-141	1.3	0.033	0.15
PCB-153	12	0.28	1.3
PCB-156	1.2	0.030	0.14
PCB-157	0.27	0.0066	0.030
PCB-167	0.67	0.016	0.073
PCB-170	2.9	0.071	0.32
PCB-180	4.5	0.11	0.49
PCB-183	0.95	0.023	0.10
PCB-187	2.2	0.053	0.24
PCB-189	<0.075	<0.0018	<0.0082
PCB-194	0.76	0.018	0.083
PCB-206	0.29	0.0070	0.031
PCB-209	<0.095	<0.0023	<0.010
<i>in total</i>			
sum (lower bound), ng	92	2.2	10
sum (upper bound), ng	92	2.2	10
TEQ (lower bound), pg	5.7	0.14	0.62
TEQ (upper bound), pg	5.7	0.14	0.62
indicator PCBs (lower bound), ng	40	0.98	4.4
indicator PCBs (upper bound), ng	40	0.98	4.4

^a The unit (pikograms or nanograms) is given next to each compound.

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

Sample **Fish site FB (I. labrosus)**
 THL code **19K0147**
 fat % **3.5**
 dry matter % **22.8**

Polychlorinated biphenyls (PCBs)	fat, pg or ng/g	Concentration ^a per	
		fresh weight, pg or ng/g	dry weight, pg or ng/g
<i>non-ortho-PCBs, or coplanar PCBs, pg</i>			
PCB-77	66	2.3	10
PCB-81	8.7	0.31	1.4
PCB-126	25	0.88	3.9
PCB-169	20	0.72	3.2
<i>other PCBs, ng</i>			
PCB-18	0.18	0.0065	0.028
PCB-28	1.7	0.060	0.26
PCB-33	0.19	0.0068	0.030
PCB-47	1.6	0.057	0.25
PCB-49	1.1	0.039	0.17
PCB-52	1.6	0.055	0.24
PCB-66	1.5	0.054	0.24
PCB-74	1.0	0.036	0.16
PCB-99	1.9	0.069	0.30
PCB-101	2.9	0.10	0.45
PCB-105	1.5	0.055	0.24
PCB-110	2.8	0.099	0.43
PCB-114	0.083	0.0029	0.013
PCB-118	3.9	0.14	0.61
PCB-123	0.079	0.0028	0.012
PCB-128	1.3	0.047	0.20
PCB-138	5.6	0.20	0.88
PCB-141	0.69	0.024	0.11
PCB-153	6.2	0.22	0.96
PCB-156	0.60	0.021	0.093
PCB-157	0.14	0.0050	0.022
PCB-167	0.33	0.012	0.052
PCB-170	1.6	0.058	0.25
PCB-180	2.6	0.090	0.40
PCB-183	0.48	0.017	0.075
PCB-187	1.4	0.048	0.21
PCB-189	<0.052	<0.0019	<0.0082
PCB-194	0.30	0.011	0.047
PCB-206	0.097	0.0034	0.015
PCB-209	0.070	0.0025	0.011
<i>in total</i>			
sum (lower bound), ng	44	1.5	6.8
sum (upper bound), ng	44	1.5	6.8
TEQ (lower bound), pg	3.3	0.12	0.52
TEQ (upper bound), pg	3.3	0.12	0.52
indicator PCBs (lower bound), ng	20	0.73	3.2
indicator PCBs (upper bound), ng	20	0.73	3.2

^a The unit (pikograms or nanograms) is given next to each compound.

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

Sample **Fish site LC (l. labrosus)**
 THL code **19K0148**
 fat % 5.9
 dry matter % 25.9

Polychlorinated biphenyls (PCBs)	Concentration ^a per		
	fat, pg or ng/g	fresh weight, pg or ng/g	dry weight, pg or ng/g
<i>non-ortho-PCBs, or coplanar PCBs, pg</i>			
PCB-77	3 500	210	800
PCB-81	340	20	78
PCB-126	74	4.4	17
PCB-169	18	1.0	4.0
<i>other PCBs, ng</i>			
PCB-18	0.47	0.028	0.11
PCB-28	20	1.2	4.5
PCB-33	1.0	0.061	0.24
PCB-47	13	0.75	2.9
PCB-49	22	1.3	5.1
PCB-52	21	1.2	4.7
PCB-66	36	2.1	8.1
PCB-74	27	1.6	6.1
PCB-99	6.4	0.38	1.5
PCB-101	9.4	0.55	2.1
PCB-105	7.0	0.41	1.6
PCB-110	10	0.61	2.4
PCB-114	0.50	0.029	0.11
PCB-118	11	0.65	2.5
PCB-123	0.34	0.020	0.078
PCB-128	1.6	0.095	0.37
PCB-138	6.8	0.40	1.5
PCB-141	1.0	0.059	0.23
PCB-153	7.4	0.44	1.7
PCB-156	0.79	0.046	0.18
PCB-157	0.17	0.010	0.039
PCB-167	0.42	0.024	0.094
PCB-170	2.8	0.16	0.63
PCB-180	4.4	0.26	1.0
PCB-183	0.87	0.051	0.20
PCB-187	2.2	0.13	0.49
PCB-189	0.078	0.0046	0.018
PCB-194	0.85	0.050	0.19
PCB-206	0.24	0.014	0.055
PCB-209	0.095	0.0056	0.021
<i>in total</i>			
sum (lower bound), ng	220	13	50
sum (upper bound), ng	220	13	50
TEQ (lower bound), pg	9.0	0.53	2.1
TEQ (upper bound), pg	9.0	0.53	2.1
indicator PCBs (lower bound), ng	68	4.0	15
indicator PCBs (upper bound), ng	68	4.0	15

^a The unit (pikograms or nanograms) is given next to each compound.

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

Sample	Fish site NB (H. malabaricus)
THL code	19K0149
fat %	0.5
dry matter %	21.9

Polychlorinated biphenyls (PCBs)	fat, pg or ng/g	Concentration ^a per	
		fresh weight, pg or ng/g	dry weight, pg or ng/g
<i>non-ortho-PCBs, or coplanar PCBs, pg</i>			
PCB-77	560	2.7	12
PCB-81	34	0.16	0.74
PCB-126	63	0.30	1.4
PCB-169	32	0.15	0.69
<i>other PCBs, ng</i>			
PCB-18	<0.64	<0.0031	<0.014
PCB-28	5.1	0.024	0.11
PCB-33	<0.58	<0.0027	<0.013
PCB-47	6.0	0.029	0.13
PCB-49	4.2	0.020	0.091
PCB-52	5.2	0.025	0.11
PCB-66	8.3	0.040	0.18
PCB-74	5.3	0.025	0.11
PCB-99	6.8	0.032	0.15
PCB-101	10	0.050	0.23
PCB-105	5.0	0.024	0.11
PCB-110	9.6	0.046	0.21
PCB-114	<0.44	<0.0021	<0.0095
PCB-118	13	0.061	0.28
PCB-123	<0.49	<0.0023	<0.011
PCB-128	4.0	0.019	0.087
PCB-138	19	0.092	0.42
PCB-141	2.7	0.013	0.058
PCB-153	22	0.11	0.48
PCB-156	1.9	0.0091	0.042
PCB-157	<0.63	<0.0030	<0.014
PCB-167	0.94	0.0045	0.020
PCB-170	6.0	0.029	0.13
PCB-180	10	0.049	0.22
PCB-183	2.0	0.0094	0.043
PCB-187	4.5	0.021	0.098
PCB-189	<0.44	<0.0021	<0.0095
PCB-194	1.4	0.0065	0.030
PCB-206	<0.45	<0.0021	<0.0097
PCB-209	<0.46	<0.0022	<0.010
<i>in total</i>			
sum (lower bound), ng	150	0.74	3.4
sum (upper bound), ng	160	0.76	3.5
TEQ (lower bound), pg	8.0	0.038	0.17
TEQ (upper bound), pg	8.0	0.038	0.17
indicator PCBs (lower bound), ng	73	0.35	1.6
indicator PCBs (upper bound), ng	73	0.35	1.6

^a The unit (pikograms or nanograms) is given next to each compound.

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

Sample **Fish site FB (H. malabaricus)**
 THL code **19K0150**
 fat % 1.1
 dry matter % 22.7

Polychlorinated biphenyls (PCBs)	Concentration ^a per		
	fat, pg or ng/g	fresh weight, pg or ng/g	dry weight, pg or ng/g
<i>non-ortho-PCBs, or coplanar PCBs, pg</i>			
PCB-77	130	1.5	6.4
PCB-81	9.2	0.10	0.45
PCB-126	41	0.45	2.0
PCB-169	25	0.28	1.3
<i>other PCBs, ng</i>			
PCB-18	0.25	0.0028	0.012
PCB-28	3.0	0.034	0.15
PCB-33	0.31	0.0034	0.015
PCB-47	3.3	0.037	0.16
PCB-49	1.9	0.021	0.092
PCB-52	2.8	0.032	0.14
PCB-66	2.1	0.023	0.10
PCB-74	1.5	0.016	0.073
PCB-99	3.6	0.041	0.18
PCB-101	5.8	0.065	0.29
PCB-105	2.3	0.026	0.11
PCB-110	4.8	0.054	0.24
PCB-114	<0.17	<0.0020	<0.0086
PCB-118	6.8	0.076	0.33
PCB-123	<0.20	<0.0022	<0.0098
PCB-128	2.3	0.026	0.11
PCB-138	11	0.12	0.53
PCB-141	1.5	0.017	0.073
PCB-153	13	0.14	0.62
PCB-156	1.0	0.011	0.050
PCB-157	<0.25	<0.0028	<0.013
PCB-167	0.56	0.0062	0.028
PCB-170	3.1	0.035	0.15
PCB-180	5.2	0.059	0.26
PCB-183	1.0	0.011	0.050
PCB-187	2.5	0.028	0.12
PCB-189	<0.18	<0.0020	<0.0088
PCB-194	0.64	0.0072	0.032
PCB-206	<0.19	<0.0021	<0.0094
PCB-209	<0.20	<0.0022	<0.0097
<i>in total</i>			
sum (lower bound), ng	80	0.89	3.9
sum (upper bound), ng	81	0.91	4.0
TEQ (lower bound), pg	5.2	0.058	0.25
TEQ (upper bound), pg	5.2	0.058	0.26
indicator PCBs (lower bound), ng	40	0.45	2.0
indicator PCBs (upper bound), ng	40	0.45	2.0

^a The unit (pikograms or nanograms) is given next to each compound.

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

Sample **Fish site LC (H. malabaricus)**
 THL code **19K0151**
 fat % 0.7
 dry matter % 21.6

Polychlorinated biphenyls (PCBs)	fat, pg or ng/g	Concentration ^a per	
		fresh weight, pg or ng/g	dry weight, pg or ng/g
<i>non-ortho-PCBs, or coplanar PCBs, pg</i>			
PCB-77	160	1.1	4.9
PCB-81	11	0.072	0.33
PCB-126	28	0.19	0.87
PCB-169	18	0.12	0.56
<i>other PCBs, ng</i>			
PCB-18	<0.42	<0.0029	<0.013
PCB-28	3.4	0.023	0.11
PCB-33	0.39	0.0026	0.012
PCB-47	3.9	0.027	0.12
PCB-49	2.2	0.015	0.068
PCB-52	3.1	0.021	0.098
PCB-66	3.3	0.022	0.10
PCB-74	2.2	0.015	0.070
PCB-99	3.1	0.021	0.097
PCB-101	4.8	0.033	0.15
PCB-105	1.7	0.012	0.054
PCB-110	4.0	0.027	0.12
PCB-114	<0.29	<0.0020	<0.0091
PCB-118	5.1	0.034	0.16
PCB-123	<0.34	<0.0023	<0.011
PCB-128	1.7	0.011	0.052
PCB-138	8.2	0.055	0.26
PCB-141	1.00	0.0067	0.031
PCB-153	9.7	0.065	0.30
PCB-156	0.73	0.0050	0.023
PCB-157	<0.42	<0.0029	<0.013
PCB-167	<0.69	<0.0047	<0.022
PCB-170	2.2	0.015	0.067
PCB-180	3.7	0.025	0.11
PCB-183	0.68	0.0046	0.021
PCB-187	1.7	0.011	0.052
PCB-189	<0.32	<0.0021	<0.0099
PCB-194	0.45	0.0030	0.014
PCB-206	<0.55	<0.0037	<0.017
PCB-209	<0.57	<0.0038	<0.018
<i>in total</i>			
sum (lower bound), ng	67	0.45	2.1
sum (upper bound), ng	71	0.48	2.2
TEQ (lower bound), pg	3.6	0.024	0.11
TEQ (upper bound), pg	3.6	0.024	0.11
indicator PCBs (lower bound), ng	33	0.22	1.0
indicator PCBs (upper bound), ng	33	0.22	1.0

^a The unit (pikograms or nanograms) is given next to each compound.

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

Dioxin nomenclature and toxic equivalency factors (TEFs)

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

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

planta de pasta de celulosa UPM S.A. abril 2019

APÉNDICE 2. Tabla 1. Rangos (mín-máx.) de sustancias potencialmente tóxicas medidas en músculo de peces (*I. labrosus*, *H. argentinensis* y *L. pati*) durante el período de estudio 2005-2019. Se muestran los rangos de valores alcanzados desglosados por campaña de muestreo estacional: otoño (O) y primavera (P).

		Campañas de muestreo																													
		2005		2006		2007		2008		2009		2010		2011		2012		2013		2014		2015		2016		2017		2018		2019	
		O	P	O	P	O	P	O	P	O	P	O	P	O	P	O	P	O	P	O	P	O	P	O	P	O	P	O	P	O	
Dioxinas (pg/g de peso fresco)	<i>I. labrosus</i>	0.15- 0.34	0.16- 0.45	-	0.11- 0.40	0.14- 0.49	0.13- 0.21	0.09- 0.12	0.06- 0.13	0.14- 0.18	0.07- 0.13	0.03- 0.04	0.01- 0.13	0.07-0.09	0.05-0.09	0.07- 0.08	0.12- 0.20	0.05- 0.06	0.03- 0.04	0.08- 0.13	0.03- 0.07	0.22- 0.24	0.06- 0.13	0.042- 0.046	0.07- 0.19	0.05- 0.11	0.053- 0.11	0.07- 0.1	0.041- 0.049	0.067- 0.16	
	<i>H. argentinensis</i>	0.15	-	-	0.11	-	0.08	0.06	-	0.04	-	0.02- 0.03	0.06	0.05±0.01	0.04	-	-	-	-	-	-	-	-	0.022	-	0.016- 0.018	0.034- 0.078	0.059- 0.063	0.04	0.031- 0.045	
	<i>L. pati</i>	-	0.44	-	0.13	0.14- 0.39	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.06	-	0.12	0.041	-	-	0.22	-	-	
PCBs (pg/g de peso fresco)	<i>I. labrosus</i>	-	-	-	0.25- 0.51	-	0.22- 2.1	0.22- 0.32	0.14- 0.38	0.26- 0.46	0.11- 0.36	0.05- 0.09	0.10- 0.19	0.09-0.12	0.07-0.15	0.08- 0.14	0.12- 0.25	0.04- 0.07	0.03- 0.05	0.04- 0.16	0.03- 0.07	0.13- 0.78	0.09- 0.23	0.06- 0.095	0.09- 0.25	0.07- 0.12	0.053- 0.16	0.062- 0.12	0.052- 0.058	0.12- 0.53	
	<i>H. argentinensis</i>	-	-	-	0.29	-	0.16	0.2	-	0.08	-	0.03- 0.04	0.01	0.05±0.01	0.06±0.03	-	-	-	-	-	-	-	-	0.018	-	0.017- 0.02	0.027- 0.11	0.032- 0.055	0.07	0.024- 0.058	
	<i>L. pati</i>	-	-	-	0.28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.09	-	0.35	0.11	-	-	0.45	0.1	-	
Hg (mg/kg peso fresco)	<i>I. labrosus</i>	-	-	-	-	-	0.23- 0.29	0.16- 0.24	-	0.16- 0.22	0.05	0.1	0.01	0.05-0.06	0.07	0.19- 0.3	0.22- 0.30	0.25- 0.31	0.29- 0.36	0.14- 0.32	0.06	0.05- 0.1	0.03- 0.05	0.051- 0.067	0.046- 0.067	0.041- 0.06	0.054- 0.12	0.025- 0.064	0.043- 0.052	0.032- 0.05	
	<i>H. argentinensis</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.11- 0.14	0.14	0.13- 0.25	0.25	0.09- 0.12	
	<i>L. pati</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.2	0.2	-	-	
Pb (mg/kg peso fresco)	<i>I. labrosus</i>	-	-	-	-	-	0.04- 0.05	0.06- 0.09	-	0.07- 1.1	0.07- 0.09	0.0	0.01	0.01-0.02	0.01	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05- 0.06
	<i>H. argentinensis</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	
	<i>L. pati</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.05	0.05	-	-	