

## Monitoreo de exposición

### Monitoreo en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A. Noviembre 2015



#### **Autores:**

Iván González-Bergonzoni

Alejandro D'Anatro

Samanta Stebniki

Nicolás Vidal

Franco Teixeira de Mello

#### **Colaboradores:**

Giancarlo Tesitore

Ivana Silva

Juan Manuel Martinez

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

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

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

2-CURE-Facultad de Ciencias

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

UPM S.A.

## Monitoreo de exposición

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

Noviembre 2015

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.

Las opiniones vertidas en este informe reflejan la opinión de los autores y no son de carácter institucional.

Páginas 46

Figuras 11

Tablas 4

Apéndice 1

Imagen de tapa: Procesamiento de muestras de peces en campaña de monitoreo de la comunidad de peces del Río Uruguay Noviembre 2015.

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

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

2-CURE-Facultad de Ciencias

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

## TABLA DE CONTENIDOS

INTRODUCCIÓN .....	4
METODOLOGÍA .....	8
<b>Descripción de la planta y efluentes</b> .....	8
<b>Área de estudio</b> .....	11
<b>Muestras en agua del río</b> .....	12
<b>Muestras de músculo y líquido biliar de peces</b> .....	12
<b>Muestras en mejillón dorado</b> .....	13
<b>Tratamiento estadístico de los datos</b> .....	14
RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	15
<b>Agua del río</b> .....	15
<b>Bilis y músculo de peces</b> .....	25
<b>Mejillón dorado</b> .....	37
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....	41
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	42
APÉNDICES .....	46

Iván Gonzalez-Bergonzoni<sup>1</sup>, Alejandro D'Anatro<sup>1</sup>, Samanta Stebniki<sup>1</sup>, Nicolás Vidal<sup>1</sup>, Franco 3  
Teixeira de Mello<sup>2</sup>

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

2-CURE-Facultad de Ciencias

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

## INTRODUCCIÓN

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

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

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

2-CURE-Facultad de Ciencias

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

Éste monitoreo se enfoca en el estudio de las concentraciones de sustancias potencialmente tóxicas para la biota en el agua del Río Uruguay, así como en la bilis y tejidos musculares de peces y en los tejidos de una especie de molusco bivalvo de vida sésil, *L. fortunei*. El presente monitoreo se realiza en forma conjunta y complementaria al monitoreo de estructura de la comunidad de peces, llevado a cabo en los mismos sitios y durante los mismos períodos a cargo de UPM S.A. (Tana 2014; González-Bergonzoni et al. 2015a, 2015b, 2016).

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

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

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

2-CURE-Facultad de Ciencias

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

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

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 es una especie de rápido crecimiento y muy elevada abundancia en todos los sitios de estudio, asegurando una cantidad de tejido suficiente para el análisis. Moluscos bivalvos sésiles como éste 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 and Pihan 1996; Hayer et al. 1996).

Los estudios de línea de base realizados desde 2005 a 2007 han brindado información de cuáles son los niveles de referencia en cuanto a la concentración de compuestos cloro-fenólicos, ácidos resínicos y fito-esteroles en el agua del río y en la bilis de los

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

1-Departamento de Ecología y Evolución, Facultad de Ciencias

2-CURE-Facultad de Ciencias  
E-mail de contacto: passer@fcien.edu.uy

peces, previo a la descarga de efluentes por parte de la planta de UPM S.A. En la naturaleza, muchas de estas sustancias son derivadas de sustancias húmicas, especies vegetales y procesos microbianos asociados a zonas de humedales y pantanos (Asplund et al. 1989; Grimvall et al. 1994; Michalowicz 2005). Sin embargo, en su mayoría suelen ser derivados de herbicidas e insecticidas, así como de procesos industriales, particularmente en el caso de las sustancias cloro-fenólicas (e.g. Michalowicz 2005). Durante el programa de monitoreo, incluyendo los estudios de línea de base (2005-2007) así como los años post-instalación de UPM (2007-2014), los niveles de concentración de estos compuestos en agua se pueden considerar bajos, no habiendo superado los límites recomendados establecidos en diferentes países (e.g. Taylor et al. 1988; Anon 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) y en la mayoría de los muestreos hallándose por debajo de los límites de cuantificación. Las Dioxinas son compuestos derivados de procesos de combustión industrial que implican al cloro y son contaminantes ambientales persistentes que se acumulan a lo largo de las cadenas tróficas y se encuentran ampliamente distribuidos a nivel mundial. Los PCBs son compuestos órgano-clorados sintéticos que fueron utilizados masivamente en aislantes presentes en transformadores y capacitores durante la década de los 70. Los PCBs no se encontraban naturalmente en el ambiente, pero hoy en día están ampliamente distribuidos en la biota, y de encontrarse por encima de niveles permitidos pueden representar un riesgo para la salud humana (EEM 2010). De similar forma las concentraciones de metales pesados en músculo de peces han sido siempre considerablemente más bajas al límite establecido por la EU para Mercurio (Hg), e incluso menores al límite de cuantificación para el Plomo (Pb) (Tana 2014, González- Bergonzoni 2015b).

En resumen, resultados de monitoreos previos han revelado que posteriormente a la puesta en marcha de UPM S.A. no se han encontrado diferencias significativas entre las concentraciones de los compuestos potencialmente tóxicos analizados de las zona de referencia y las áreas aguas abajo de UPM S.A., con la única excepción de la Iván Gonzalez-Bergonzoni<sup>1</sup>, Alejandro D'Anatro<sup>1</sup>, Samanta Stebniki<sup>1</sup>, Nicolás Vidal<sup>1</sup>, Franco 7 Teixeira de Mello<sup>2</sup>

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

2-CURE-Facultad de Ciencias

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

concentración de fito-esteroles, la cual es menor en las zonas receptoras que en la zona de referencia (Gonzalez-Bergonzoni et al. 2015b). Todo esto sugiere que las concentraciones de contaminantes halladas no son atribuibles a los efluentes de UPM S.A. ya que no existe un aumento en la concentración de contaminantes en la zona receptora inmediata (Fray Bentos) ni en la zona receptora lejana (Las Cañas).

En su gran mayoría, los niveles de concentración de sustancias potencialmente tóxicas para la biota halladas en el período de monitoreo 2007- abril 2015 se encuentran al mismo nivel que las concentraciones halladas en estudios de línea de base (en el caso de metales pesados AOX, EOX, ácidos resínicos en bilis y fito-esteroles en agua y bilis) o incluso en menores concentraciones que en dicho período (en el caso de los ácidos resínicos en agua, dioxinas y PCBs en músculo de peces). Las excepciones a estos casos son las concentraciones de dioxinas y PCBs en agua y cloro-fenoles en agua y peces, habiéndose registrado mayores concentraciones en el período de monitoreo (2007-2014) luego de la puesta en marcha de UPM S.A. en todas las áreas por igual. El aumento de la concentración de cloro-fenoles se ha discutido como una probable consecuencia del aumento de la actividad agrícola con uso de pesticidas clorados durante los últimos años de monitoreo ambiental.

En el presente informe reportaremos los valores de concentración de estas sustancias en agua, peces y moluscos hallados durante el monitoreo de exposición de Noviembre de 2015 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., Fray Bentos posee una capacidad de producción anual de 1,3 millones de toneladas de pulpa de celulosa kraft blanqueada de *Eucalyptus spp.*. La planta aplica las mejores técnicas disponibles (denominada planta “BAT”, por

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

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

2-CURE-Facultad de Ciencias

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

sus siglas en inglés: “Best Available Techniques”) como ha sido presentado en el reporte preparado por la comisión europea (Anon 2001). Los troncos son descortezados en las plantaciones al cosecharlos y son chipeados en la planta. El proceso de cocción aplica la tecnología Lo-Solids®, en un digestor continuo de 3200 m<sup>3</sup>. El proceso de deslignificación continúa por medio de un tratamiento en dos etapas con oxígeno. Posteriormente, la pulpa es blanqueada usando una secuencia ECF ”light” (A/D EOP D P) en la cual los principales agentes blanqueadores usados son el dióxido de cloro, hidróxido de sodio (y/o licor blanco oxidado), ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno. Este proceso ha sido diseñado para obtener un producto final con blancura de 89-92 % ISO. La pulpa se seca en dos líneas paralelas iguales, y luego de embalada es transportada por vía fluvial hasta el puerto de Nueva Palmira, 55 Km aguas abajo en el Río Uruguay, desde donde es exportada a papeleras en otros continentes.

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

El agua bruta se toma del Río Uruguay a una tasa promedio de 900 L/s y se trata para su uso en el proceso de forma similar a una planta de tratamiento de agua convencional. El efluente es vertido al Río Uruguay por medio de un difusor de 200 m, a una tasa promedio de 700 L/s. La planta de tratamiento del efluente consiste en un tratamiento primario (sedimentación) seguido de un tratamiento de lodos activados (tratamiento biológico). Luego del tratamiento primario, el efluente se dirige a un sistema de piletas de seguridad y equalización, con un volumen de 75.000 m<sup>3</sup>, diseñado y operado para prevenir anomalías en la calidad del efluente que se envía al tratamiento biológico. El sistema de lodos activados tiene un volumen de 150.000 m<sup>3</sup>, en dos líneas, con un

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

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

2-CURE-Facultad de Ciencias

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

tiempo de residencia hidráulica de aproximadamente 48 horas. El promedio anual de flujo del efluente en el último trimestre de 2015 previo al monitoreo fue de 18,5 m<sup>3</sup>/ADT (tonelada de pulpa seca, ADT por sus siglas en inglés: “Air-Dried Ton of pulp”). Durante el presente período de estudio en Noviembre de 2015 (datos desde 27/11/2015 hasta el 06/12/2015) el flujo diario fue de 15,8 m<sup>3</sup>/ADT.

### *Calidad del efluente*

Las características físico-químicas del efluente tratado durante el presente período de estudio son dadas en la Tabla 1. La tabla describe los valores promedios para el segundo semestre del 2015 así como, para el último período de muestreo (del 27 de Noviembre al 6 de Diciembre de 2015). 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 como durante el segundo semestre de 2015 hasta la fecha del muestreo, los valores descargados al río nunca excedieron los valores permitidos de acuerdo a la normativa vigente

**Tabla 1.** Características del efluente descargado de la planta de UPM S.A. en Fray Bentos. La tabla incluye valores promedios de descarga expresados en kilogramos por cada tonelada seca de pulpa producida (kg/Adt) para Septiembre-Noviembre 2015, así como, durante el período de muestreo (27 de Noviembre al 6 de Diciembre de 2015) y los valores límites permitidos por la comisión europea.

Kg / ADT	COD (Kg/ADT)*	BOD <sub>5</sub> (Kg/ADT)	AOX (Kg/ADT)	N total (Kg/ADT)	P total (Kg/ADT)	SST (Kg/ADT)	Flujo del efluente (m3/ADT)
<b>BAT</b>	23	1,5	0,25	0,25	0,30	1,5	50
<b>Límites permitidos#</b>	15	0,70	0,15	0,20	0,02	1,0	-
<b>Promedio Septiembre- Noviembre 2015</b>	4,8	0,17	0,030	0,050	0,016	0,29	18,5
<b>Período de muestreo Noviembre 2015</b>	5,1	0,16	0,020	0,090	0,020	0,51	15,8

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

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

2-CURE-Facultad de Ciencias

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

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

### Área de estudio

Los estudios de concentración de compuestos en agua del río, músculo y bilis de peces y en músculo de mejillón dorado fueron realizados durante la última semana de noviembre y la primera semana de diciembre de 2015, entre los días 27-29/11 y 4-6/12, 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 noviembre 2015 (González-Bergonzoni et al. 2016). Los sitios de muestreo fueron situados en el área referencia de Nuevo Berlín (A), en la zona receptora cercana del efluente, en Fray Bentos (B) y en la zona receptora lejana de Las Cañas (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.



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

### **Muestras de agua del río**

Las muestras de agua –10 litros– fueron obtenidas en cada una de las áreas de estudio, colectando una muestra integrada en las inmediaciones de la zona donde se realiza el muestreo de peces. Los parámetros analizados en el agua fueron: compuestos orgánicos halogenados, de aquí en más llamados AOX (por sus siglas en inglés “Adsorbable Organic Halogens”), compuestos cloro-fenólicos, ácidos resínicos, fito-esteroles, dioxinas y PCBs. De la muestra integrada de 10 litros de agua se tomaron tres submuestras de: 1,0 L (para análisis de AOX), 0,50 L (para análisis de cloro-fenoles, fito-esteroles y ácidos resínicos), y 1,0 L (para análisis de Dioxinas y PCBs). El resto de la muestra se congelaron y se guardaron como respaldo, en caso de ser necesario repetir algún análisis. Las muestras fueron preservadas en frío (-20°C) y derivadas a tres laboratorios especializados en Finlandia con acreditación internacional en el análisis de este tipo de sustancias (Acreditación FINAS y GmbH, por detalles sobre números de acreditación , ver apéndice 1). Los AOX fueron analizados en un laboratorio acreditado de la consultora Eurofins, Dioxinas y PCBs en el “National Institute of Health and Welfare”, y los compuestos cloro-fenólicos, ácidos-resínicos y fito-esteroles en el “Institute of Environmental Chemistry of the University of Åbo Akademi” en Finlandia. Por detalles del procedimiento de análisis de muestras en cada laboratorio ver el Apéndice 1.

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

Los peces estudiados fueron colectados durante el monitoreo de estructura de la comunidad de peces de noviembre 2015 en las tres áreas de estudio. Los individuos

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

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

2-CURE-Facultad de Ciencias

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

seleccionados para el análisis fueron procesados inmediatamente luego de su captura. En cada sitio se obtuvo una muestra de bilis integrada proveniente de 20-30 individuos de *I. labrosus* por área, hasta obtener a un volumen de bilis de 1,5 a 2 ml total en cada área. Las muestras de bilis se extrajeron con una jeringa y se depositaron en un recipiente de análisis de vidrio de 5 ml. Las muestras fueron preservadas en frío (-20°C) y enviadas a al “*Institute of Environmental Chemistry*” de la universidad de Åbo Akademi en Finlandia para el análisis de fito-esteroles, ácidos resínicos y compuestos cloro-fenólicos (Apéndice 1).

Además, en cada sitio se colectó una muestra integrada de músculo de aproximadamente 10 individuos de *I. labrosus* para el análisis de Dioxinas, PCBs, Hg y Pb. Las muestras de músculo fueron tomadas de la región post-dorsal, removiendo las espinas dorsales y pectorales así como las aletas, reuniendo una cantidad total en la muestra integrada de aproximadamente 200 gramos. Las muestras fueron preservadas congeladas a -20°C hasta posterior análisis de Dioxinas y PCBs en el “National Institute of Health and Welfare” en Finlandia y análisis de Hg y Pb en los laboratorios de Eurofins, Finlandia (Apéndice 1).

### **Muestras en mejillón dorado**

Para el estudio de la concentración de EOX en mejillón dorado se colectaron individuos vivos sobre la zona litoral de cada área de estudio, los cuales fueron removidos de piedras a profundidades de entre 0,5 a 2,0 m, aproximadamente. Cada muestra –consistiendo de aproximadamente 100 g de mejillones con valvas– fue lavada para remover otros invertebrados, materia orgánica y sedimento adheridos. Las muestras fueron preservadas a -20°C hasta el momento del análisis final en el laboratorio acreditado de Eurofins, Finlandia. Por información más específica sobre la metodología de análisis de laboratorio de cada compuesto analizado, ver apéndice adjunto con resultados de los análisis realizados en los laboratorios correspondientes (Apéndice 1).

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

Para la comparación de períodos anterior y posterior a la instalación de la planta de UPM S.A., se comparan estadísticamente los valores de concentración de cada compuesto analizado en agua, bilis, músculo de peces y mejillón dorado, usando cada monitoreo pre y post-UPM S.A. como réplica. En caso de que las concentraciones fueran menores al límite de cuantificación y mayores al límite de detección, se le asignó el valor del límite de cuantificación (que representa el mayor valor posible de concentración dicho compuesto) con el fin de poder graficarlas y comparar dichos datos y siguiendo la normativa europea con respecto al reporte de este tipo de información. Esto último sucede frecuentemente con las muestras de AOX, Dioxinas y PCBs en agua, así como con las muestras de EOX en mejillones por los cuales 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 ( $\alpha = 0,05$ ), testeando 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, siempre que los datos cumplieron los requisitos de normalidad y homogeneidad de varianzas para aplicación de este test. En caso de incumplimiento de estos supuestos se utilizó el test no paramétrico Mann-Whitney (M-W) ( $\alpha = 0,05$ ). Para la comparación estadística, en el caso de las muestras de dioxinas y PCBs en agua, no se incluyeron los datos de abril de 2015 en los análisis, pues éstos últimos fueron analizados con un límite de detección mayor, no siendo comparables con los datos de los años 2005-2014. Así mismo, la concentración de PCBs en agua y peces, Hg y Pb en músculo de peces y EOX en mejillones no pudo ser comparada estadísticamente entre períodos pre y post-UPM debido a la falta de suficientes réplicas en el período de línea de base, ya que dichas muestras se comenzaron a tomar en la etapa post UPM desde diciembre de 2007. Además, las muestras de concentración Pb no pudieron ser testeadas estadísticamente entre los sitios de estudio pues los valores se hallaron siempre por debajo del límite de detección.

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

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

2-CURE-Facultad de Ciencias

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

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Agua del río

En la Tabla 2 se muestran los valores de concentración de AOX, compuestos cloro-fenólicos, ácidos resínicos, fito-esteroles, Dioxinas, y PCBs en agua, en las tres zonas monitoreadas durante noviembre de 2015. Los valores reportados para compuestos cloro-fenólicos, ácidos resínicos y fito-esteroles representan la suma total de la concentración de diferentes congéneres de cada uno de estos grupos de compuestos. Los valores reportados para Dioxinas y PCBs están expresados como el máximo valor potencial en unidades de toxicidad equivalente (WHO-TEQ-2005), considerando la suma de la concentración hallada, o del límite de cuantificación (en caso de los valores menores a este límite). La transformación a valores de unidades de toxicidad equivalente se realiza considerando el potencial tóxico para los seres humanos de cada congénere en particular. Esto es dado por los laboratorios, siguiendo estándares internacionales y posibilita la comparación de las concentraciones de grandes “familias” de compuestos en general (Van Der Berg et al 2006). En el caso de las dioxinas esta sumatoria en unidades de toxicidad equivalente representa el total de 17 congéneres analizados y en el caso de las PCBs es una sumatoria de 37 congéneres de este tipo de compuestos. La información específica de la concentración y características de cada congénere analizado se presenta en detalle en el Apéndice 1.

Tabla 2. Concentración de compuestos halógenos orgánicos (AOX), compuestos cloro-fenólicos, ácidos resínicos, fito-esteroles, Dioxinas y PCBs en agua, en las tres zonas monitoreadas durante noviembre de 2015.

Área	AOX*(µg/l)	Cloro-fenoles (µg/l)	Ácidos resínicos (µg/l)	Fito-esteroles (µg/l)	Dioxinas (pg/l) (Límite superior Who-TEQ 2005)	PCBs (pg/l) (Límite superior Who-TEQ 2005)
Nuevo Berlín	10	0,016	8	7	0,54	0,02
Fray Bentos	20	0,012	7	11	0,59	0,02
Las Cañas	10	0,015	8	6	0,58	0,02

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

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

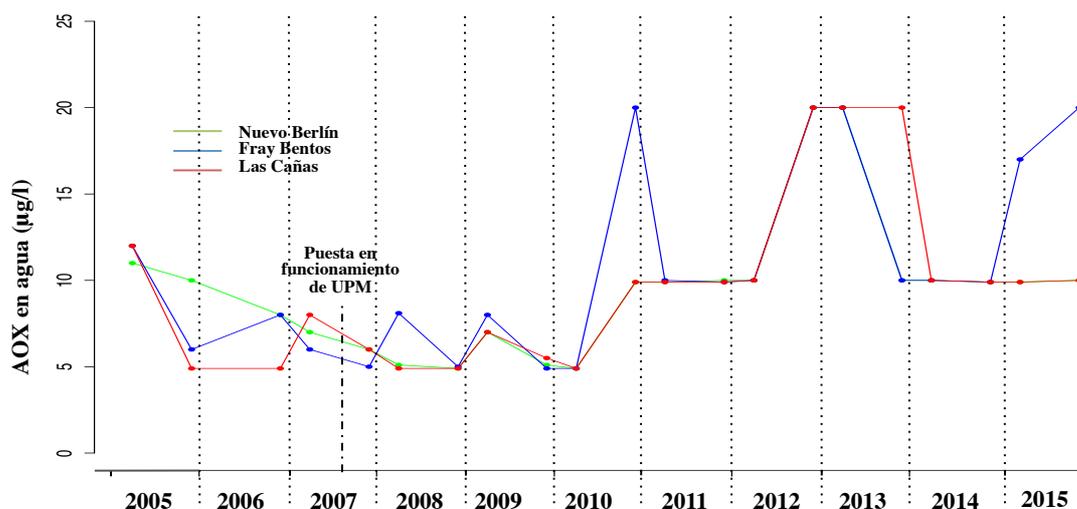
2-CURE-Facultad de Ciencias

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

## AOX

La concentración de AOX en agua durante este período ha sido baja en general, siendo levemente superior en la zona B (20  $\mu\text{g/l}$  vs. 10  $\mu\text{g/l}$  en las zonas referencia y receptora lejana). Éstos valores son similares a los hallados en monitoreos previos, variando entre 5 y 20  $\mu\text{g/l}$  y entre 6 y 12  $\mu\text{g/l}$  durante los estudios de línea de base en la zona de Fray Bentos (Fig. 2). Además, no existieron diferencias significativas entre los períodos pre y post-UPM o entre los sitios referencia y receptores de efluentes (M-W  $p < 0,05$ ; tabla4). Estudios en sistemas naturales, sin efluentes industriales han demostrado que la variación natural de AOX en aguas superficiales va desde 10-100  $\mu\text{g/l}$ , y su concentración en sistemas naturales se encuentra usualmente relacionada con alta concentración de sustancias húmicas (Asplund et al. 1989). El rango detectado durante el período de diez años de monitoreo (5-20  $\mu\text{g/l}$ ) se encuentra dentro de este rango, por lo cual sería potencialmente atribuible a fuentes naturales. Sin embargo, debemos prestar particular atención a estos valores en próximos muestreos ya que éste es el segundo muestreo consecutivo donde los valores son mayores en el área receptora inmediata.

Los valores máximos aquí hallados son menores que los encontrados en un estudio ambiental realizado por DINAMA a lo largo del Río Negro (Anon 2002), donde los valores de AOX en agua variaron de 9 a 52  $\mu\text{g/l}$ . Los mayores valores fueron hallados en las zonas más altas y más bajas del curso principal del río y han sido discutidas como potencialmente originadas de pesticidas agrícolas y a desechos urbanos de la ciudad de Mercedes (De Leon & García 2011).



**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 noviembre de 2015.

### Ácidos resínicos

Durante este muestreo la concentración de ácidos resínicos se ha situado entre los menores valores registrados hasta el momento (8 µg/l en Nuevo Berlín, 7 µg/l en Fray Bentos y 8 µg/l en Las Cañas) (Fig.3). Estas concentraciones corresponden enteramente a ácidos de tipo dehidroabiético, no habiéndose hallado ácidos de tipo abiético, neoabiético, pimárico, palústricos o isopimárico, siendo este último considerado como uno de los más tóxicos (Wilson et al., 1996), los cuales solían hallarse frecuentemente en efluentes de plantas de pasta de celulosa en estudios de los 90' y anteriores (e.g. Liss et al. 1996). Estos valores son menores a los hallados en varios de los muestreos previos, en donde han oscilado entre 4 y 224 µg/l en Nuevo Berlín; 5-183 µg/l en Fray Bentos; y de 3-202 µg/l en Las Cañas (González-Bergonzoni et al. 2015b). Las concentraciones de ácidos resínicos han sido significativamente mayores durante el período pre-UPM (ANOVA  $F = 5,17$ ;  $p = 0,026$ ) y no habiendo diferencias significativas entre las áreas de estudio (ANOVA;  $p > 0,05$ ) (Tabla 4). Esto significa que la variación en concentración de estas sustancias no sería atribuible a efluentes de la planta de UPM S.A.

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

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

2-CURE-Facultad de Ciencias

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

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

En un estudio en Alemania se reportó que las concentraciones de ácidos resínicos inmediatamente aguas abajo de una planta de celulosa que opera con maderas blandas de alto contenido de ácidos resínicos (pino) aumentó 30 veces, hasta un máximo de 600  $\mu\text{g/l}$  (Mc Martin et al. 2003). En una revisión de estudios de concentración de ácidos resínicos en efluentes de plantas de pasta de celulosa con tecnología Kraft (llevado a cabo 20 años atrás) se destaca que los valores de concentraciones de ácidos resínicos aguas debajo 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  $\mu\text{g/l}$ , ya que más allá de ese nivel se han detectado efectos tóxicos en peces (Taylor et al. 1988; Nelson et al. 1994). Por ejemplo Oikari et al., (1983) reportan efectos subcrónicos en peces expuestos a concentraciones 20.000  $\mu\text{g/l}$  de ácido dehidroabiético.

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

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

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

2-CURE-Facultad de Ciencias

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

recomendables de ácidos resínicos en agua.

### *Fito-esteroles*

Las concentraciones Fito-esteroles durante el presente estudio se encuentran cercanos a los valores mínimos registrados a lo largo de los últimos diez años de estudio (7µg/l en la zona referencia, 11 µg/l en la zona de impacto inmediata y 6 µg/l en la zona receptora lejana). No se han encontrado diferencias significativas en la concentración de fito-esteroles entre los períodos pre y post-UPM (M-W  $p < 0.05$ ) (Tabla 4). Sin embargo, a lo largo de todo el período, la zona referencia es la que presenta mayores concentraciones (M-W;  $Z=2,16$ ;  $p=0,03$ ) (Tabla 4). Esto sugiere que la descarga de efluentes de UPM S.A. no estaría incrementando significativamente las concentraciones de fito-esteroles en agua del Río Uruguay, ya que dichos valores son menores aguas debajo de UPM.

En general, los niveles hallados pueden ser considerados elevados, por ejemplo comparados con lagos templados, donde los valores naturales oscilan entre 0.7 y 3 µg/l, (Hasset & Lee, 1977), sin embargo su origen es desconocido. Naturalmente, los fito-esteroles provienen de plantas y del fitoplancton –mayormente en sistemas marinos– por encima de ciertos niveles, algunos tipos de fito-esteroles pueden actuar como disruptores endócrinos e interferir en la reproducción de algunas especies de peces (Walker et al. 2002; Dubé et al. 2008). No existen valores de referencia o límites establecidos para este tipo de compuestos en agua.

### *Compuestos cloro-fenólicos*

La mayoría de los compuestos cloro-fenólicos analizados en agua se hallaron por debajo del límite de detección (16 congéneres analizados en total). Solo se hallaron concentraciones por encima del límite de detección para 2, 3, 6 Tri-clorofenol. Este compuesto fue hallado en los tres sitios y sus valores se encuentran en el orden de nano gramos por litro de agua (0.016 µg/l en la zona referencia, 0.012 µg/l en la zona de impacto inmediata y 0.015 µg/l en la zona receptora lejana), lo cual es considerado

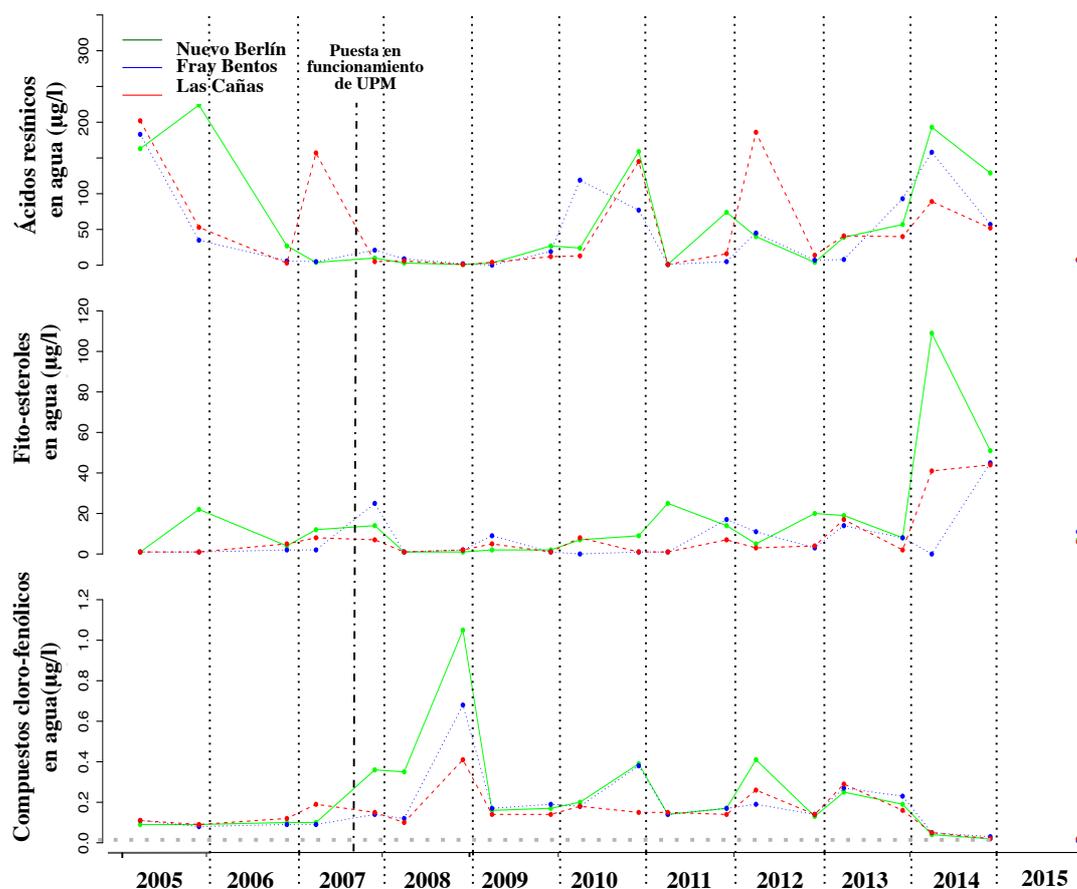
Iván Gonzalez-Bergonzoni<sup>1</sup>, Alejandro D'Anatro<sup>1</sup>, Samanta Stebniki<sup>1</sup>, Nicolás Vidal<sup>1</sup>, Franco 19  
Teixeira de Mello<sup>2</sup>

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

2-CURE-Facultad de Ciencias

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

como un nivel bajo. El nivel máximo permitido en agua para uso humano es siempre mayor a  $1 \mu\text{g/l}$  en las normativas de diferentes países (e.g. Michalowicz 2005, Vlastos et al., 2016) y  $10 \mu\text{g/l}$  para los tri-cloro-fenoles particularmente (legislación EU 253/79). Existieron diferencias significativas entre las concentraciones en agua del río pre y post-UPM (M-W;  $Z = -2.8$ ;  $p = 0,004$ ) (Tabla 4) siendo mayores durante el período post-UPM (Figura 3). El pico máximo de concentración de estos compuestos registrado durante los últimos 10 años ocurrió en diciembre de 2008, siendo mayor en Nuevo Berlín ( $1,05 \mu\text{g/l}$ ), intermedio en Fray Bentos ( $0,6 \mu\text{g/l}$ ) y menor en Las Cañas ( $0,4 \mu\text{g/l}$ ), disminuyendo aguas abajo. Sin embargo, los valores siempre han sido considerablemente menores a los límites máximos establecidos antes mencionados y no se han encontrado diferencias entre la zona referencia y receptoras de efluente (M-W  $p > 0.05$ ) (Tabla 4), lo cual apoyaría que su origen es mayormente ajeno a la planta de celulosa de UPM S.A. En un estudio previo realizado por la Comisión Administradora del Río Uruguay (CARU) en 2002 las concentraciones de compuestos cloro-fenólicos en agua en la zona de Salto Grande también se hallaban en niveles bajos ( $< 1 \mu\text{g/l}$ ) (Anon 2002).



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

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

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

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

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

2-CURE-Facultad de Ciencias

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

Los valores totales máximos de concentración de dioxinas en unidades de Toxicidad Equivalente (WHO-TEQ) se han mantenido bajos y similares entre las tres zonas (0,54 pg/l en la zona referencia, 0,59 pg/l en la zona de impacto inmediata y 0,58 pg/l en la zona receptora lejana) (Tabla 2;Figura 4). Es importante mencionar que se adjudicó el valor del límite de cuantificación cuando las muestras presentaron valores por debajo del mismo. Ninguno de los congéneres de dioxinas analizados se encontró por encima del límite de cuantificación en las zonas de Nuevo Berlín o Fray Bentos, solo hallándose dos congéneres por encima del límite de cuantificación en Las Cañas. Estos compuestos fueron los di-benzo-furanos poli-clorados: 2, 3, 7, 8 TCDF (en concentración de 0,39 pg/l), el 1, 2, 3, 7, 8, 9 HxCDF (en concentración de 0,38 pg/l). Valores por encima del límite de detección (y muy bajos) ya habían sido encontrados para las tres áreas durante algunos muestreos puntuales durante los estudios de línea de base (Tana 2014, González-Bergonzoni et al. 2015b). Los resultados correspondientes a niveles de dioxinas presentes en el agua de río en las tres zonas estudiadas se muestran en la Tabla 2 y Fig. 4 y los detalles de la concentración de cada uno de los 17 congéneres analizados pueden verse en el apéndice 1.

Durante los estudios en los últimos diez años (2005-2015) hemos observado que las mayores concentraciones de dioxinas en agua han sido las encontradas durante el período post-UPM (ANOVA,  $F = 5,35$ ;  $p = 0,024$ ), aunque se han encontrado en niveles similares entre las zonas referencia y receptoras (ANOVA  $p > 0.05$ , Tabla 4), lo cual plantearía que su origen puede ser ajeno a la planta de UPM S.A. (Gonzalez-Bergonzoni et al. 2015b).

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

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

El mayor valor posible de concentración de PCBs en agua fue igual en los tres sitios

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

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

2-CURE-Facultad de Ciencias

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

(adjudicando el valor del límite de cuantificación a los valores inferiores al mismo) siendo el mismo de 0,02pg/l (Tabla 2, Fig. 4). Tanto en Nuevo Berlín como en Fray Bentos no se encontró ningún congénere de PCBs por encima del límite de cuantificación (de un total de 37 congéneres analizados). Sin embargo, en Las Cañas se hallaron once de los 37 congéneres analizados levemente por encima del límite de cuantificación, estos fueron el PCB co-planar 81 y los PCBs 18, 28, 33, 49, 51,52, 60, 66, 74 y 157 (apéndice 1). Los valores de PCBs en agua en las tres zonas de estudio se muestran en la tabla 2 y Fig. 4, y los valores de concentración máxima potencial de cada congénere de PCB así como su conversión a unidades Toxicas Equivalentes (WHO-TEQ) pueden verse en detalle en el apéndice 1.

Debido a la falta de réplicas suficiente en el período pre-UPM no se puede realizar una comparación estadística entre la concentración pre y post planta de celulosa, sin embargo los valores de referencia colectados en el período de línea de base (entre 0,04 y 0,05 pg/l en diciembre del 2006) en los tres sitios se encuentran en el mismo entorno de los hallados en el presente período. Considerando el período 2005-2015 los mayores valores –por encima del límite de cuantificación– fueron los hallados en la zona receptora lejana de Las Cañas en noviembre de 2014, donde la sumatoria de unidades toxicas equivalentes fue 7,6 pg/l, debido principalmente a la presencia de los congéneres co-planares PCB-77, 81, 126 y 169. Esto no se ha repetido hasta el momento, siendo los valores de toxicidad equivalente (WHO-TEQ) en las Cañas similares en todos los sitios de estudio, ya que los valores hallados por encima del límite de cuantificación en ese sitio son levemente superiores al mismo.

Las concentraciones de PCBs se encuentran por debajo del límite recomendado en agua según las regulaciones más estrictas (e.g. límite superior de 100 pg/l de para Columbia Británica en Canadá; Anon 2001). En 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., se 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

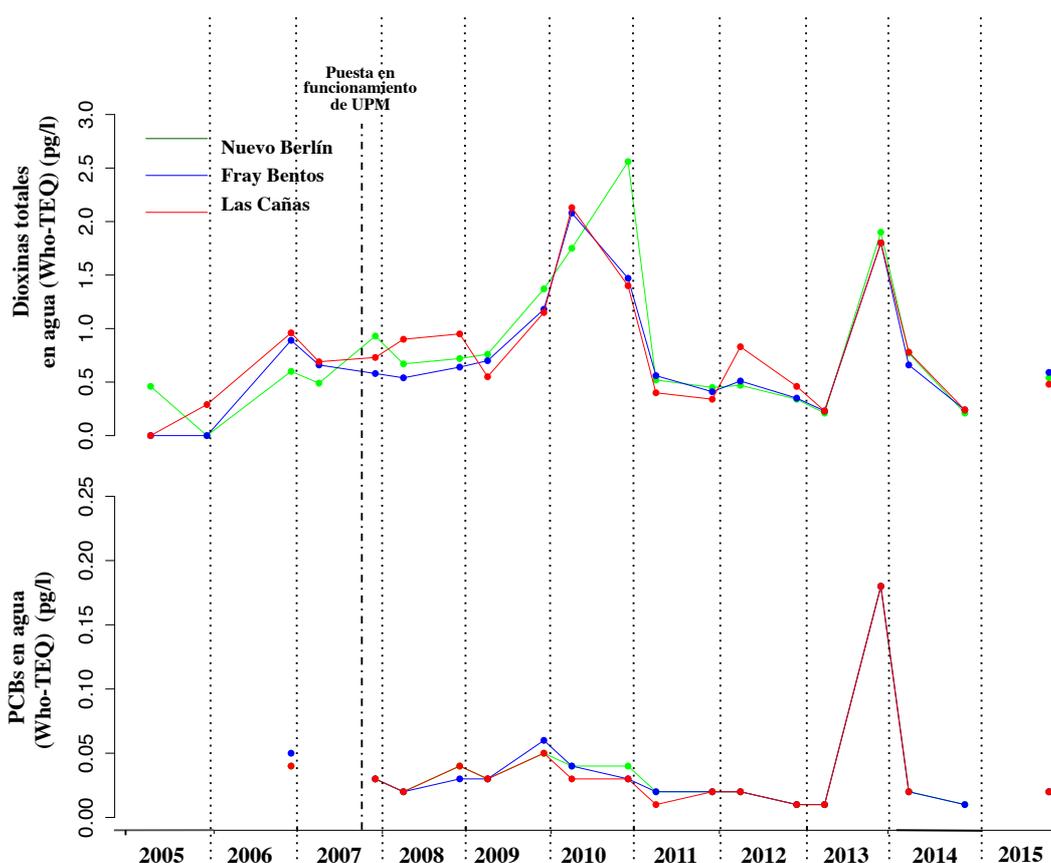
Iván Gonzalez-Bergonzoni<sup>1</sup>, Alejandro D'Anatro<sup>1</sup>, Samanta Stebniki<sup>1</sup>, Nicolás Vidal<sup>1</sup>, Franco 23  
Teixeira de Mello<sup>2</sup>

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

2-CURE-Facultad de Ciencias

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

llevados a cabo desde 2005, no se han registrado valores mayores a los permitidos, aun considerando las legislaciones más restrictivas (Fig.4). Los mayores valores han sido encontrados en el período posterior a la instalación de la planta de UPM S.A. como lo sugieren nuestro análisis estadístico -a pesar de un p valor marginal- ( $M-W Z = 1,8$ ;  $p = 0,06$ ) pero no han diferido entre zonas referencia y receptoras ( $M-W p > 0,05$ , Tabla 8) indicando que su origen es ajeno a los efluentes de UPM S.A.



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

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

### Bilis y músculo de peces

Los resultados de concentración de sustancias potencialmente tóxicas en bilis y músculo de peces se resumen en la Tabla 4

Tabla 4. Concentración de compuestos cloro-fenólicos, ácidos resínicos, fito-esteroles en bilis de *I. labrosus*, Dioxinas, PCBs Hg y Pb en músculo de *I. labrosus* en las tres zonas monitoreadas durante noviembre de 2015.

Área	Clorofenoles (ng/g de peso seco)	Ácidos resínicos ( $\mu$ g/g de peso seco)	Fito-esteroles ( $\mu$ g/g de peso seco)	Dioxinas (pg/g de peso fresco) (Límite superior Who-TEQ 2005)	PCBs (pg/g de peso fresco) (Límite superior Who-TEQ 2005)	Hg (mg/kg)	Pb (mg/kg)
Nuevo Berlín	742	323	213	0,013	0,238	0,05	<0,05
Fray Bentos	1041	232	208	0,06	0,09	0,05	<0,05
Las Cañas	1039	109	405	0,07	0,12	0,04	<0,05

### Ácidos resínicos

Durante el presente monitoreo la concentración de ácidos resínicos en bilis de *I.*

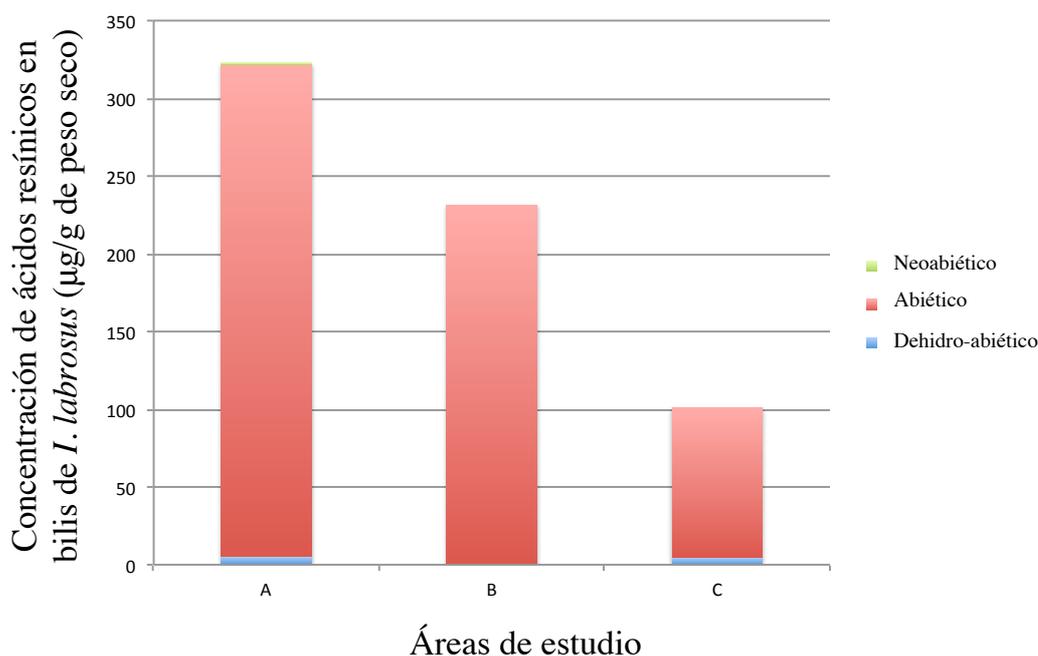
Iván González-Bergonzoni<sup>1</sup>, Alejandro D'Anatro<sup>1</sup>, Samanta Stebniki<sup>1</sup>, Nicolás Vidal<sup>1</sup>, Franco 25  
Teixeira de Mello<sup>2</sup>

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

2-CURE-Facultad de Ciencias

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

*labrosus* fue disminuyendo aguas abajo, encontrándose el máximo valor (323  $\mu\text{g/g}$  de peso seco) en la zona referencia de Nuevo Berlín, un valor intermedio (232  $\mu\text{g/g}$  de peso seco) en Fray Bentos y el menor valor (109  $\mu\text{g/g}$  de peso seco) en la zona receptora lejana de Las Cañas (Tabla 4, Fig. 5 y 8) exactamente opuesto al patrón en noviembre de 2014 y abril de 2015) (Gonzalez-Bergonzoni et al. 2015b). En cuanto a los diferentes tipos de ácidos resínicos presentes en las tres áreas, predominó el ácido abiético seguido del de-hidro-abiético, y en concentraciones muy inferiores el ácido neoabiético (Fig. 5). A diferencia del monitoreo de abril de 2014 no predominó el ácido de-hidro-abiético y no se han encontrado ácidos isopimaricos. En comparación con períodos anteriores (Fig. 8), los niveles encontrados en el monitoreo de noviembre de 2015 son similares a los hallados en los estudios de línea de base y tampoco se encontraron diferencias significativas entre las tres áreas de estudio (M-W;  $p < 0.05$ )(Tabla 4). En general los valores han oscilado hasta un máximo de 600  $\mu\text{g/g}$  de peso seco, a excepción de un gran pico registrado en las tres áreas de estudio en noviembre de 2009 (con valores superiores a 3000  $\mu\text{g/g}$  de peso seco en las tres áreas) (Fig. 8). Es importante destacar que durante ese período se registró la mayor crecida del nivel del río en nuestro período de estudio. Este pico podría ser atribuible a la descomposición de material vegetal liberando ácidos resínicos que han entrado al río durante este período desde zonas vegetadas inundables adyacentes.



**Figura 5.** Concentración de ácidos resínicos en bilis de *I. labrosus* durante el monitoreo de noviembre de 2015 en las tres áreas de estudio. A: Nuevo Berlin, B: Fray Bentos, C: Las Cañas.

### *Fito-esteroles*

Las concentraciones de fito-esteroles en bilis de *I. labrosus* en el presente período de monitoreo han sido mayores en la zona receptora lejana de Las Cañas (405 µg/g de peso seco), seguidas por el área referencia de Nuevo Berlín (213 µg/g de peso seco), y en el área receptora inmediata de efluente en Fray Bentos (208 µg/g de peso seco) (Fig. 6 y 8), al igual que ocurrió en los dos monitoreos anteriores. Durante el presente período, la composición de fito-esteroles estuvo dominada por campesterol y en menor proporción de sitosterol (Apéndice 1) (Fig. 6), al igual que ocurrió en abril del 2015 y en noviembre del 2014 (González-Bergonzoni et al. 2015b).

En comparación con los valores observados durante los estudios de línea de base y monitoreos previos, las presentes concentraciones son menores aún que varias en las mediciones previas a la puesta en marcha de UPM S.A. (habiendo registrado valores superiores a 1500 µg/g de peso seco en Fray Bentos en diciembre de 2006). Sin

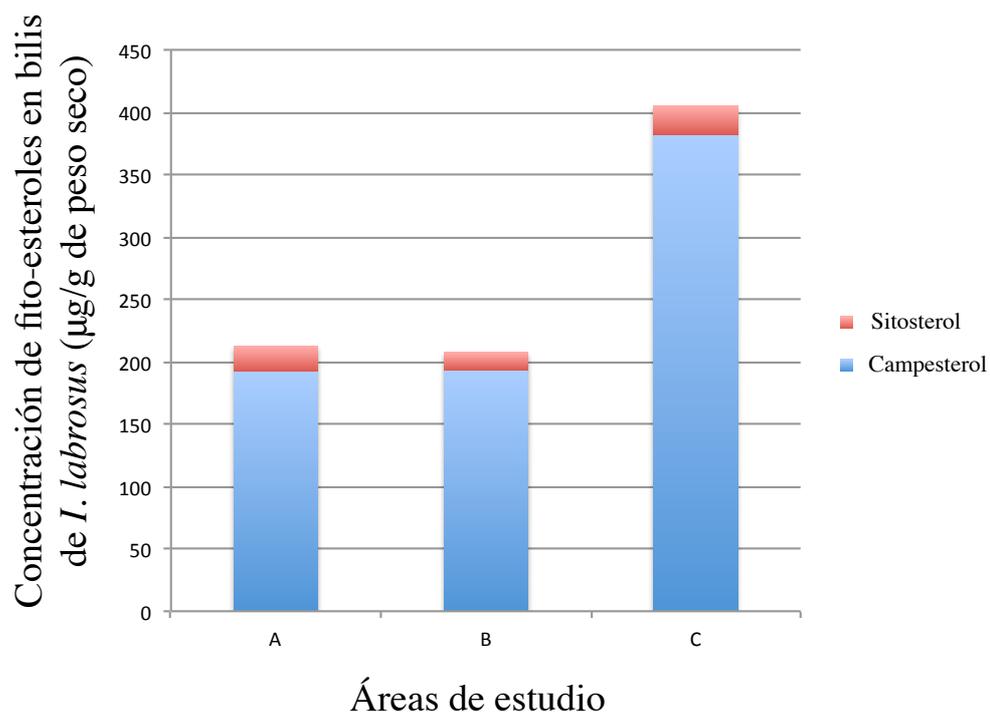
Iván González-Bergonzoni<sup>1</sup>, Alejandro D'Anatro<sup>1</sup>, Samanta Stebniki<sup>1</sup>, Nicolás Vidal<sup>1</sup>, Franco 27  
Teixeira de Mello<sup>2</sup>

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

2-CURE-Facultad de Ciencias

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

embargo, no se encontraron diferencias significativas entre los períodos pre y post-UPM (M-W  $p < 0.05$ , Tabla 4). Por otro lado, tampoco se han encontrado diferencias significativas entre los diferentes períodos de estudio ni entre las zonas de referencia y receptoras de efluente (M-W  $p < 0.05$ , Tabla 4).



**Figura 6.** Concentración de fito-esteroides en bilis de *I. labrosus* durante el monitoreo de noviembre de 2015 en las tres áreas de estudio. A: Nuevo Berlín, B: Fray Bentos, C: Las Cañas.

### *Compuestos cloro-fenólicos*

Las concentración de compuestos cloro-fenólicos en bilis de *I. labrosus* han sido mayores en la zona de Fray Bentos (1041 ng/g de peso seco), seguidos por los valores de la zona receptora lejana, Las Cañas (1039 ng/g de peso seco), siendo los valores más bajos los registrados en el sitio de referencia, Nuevo Berlín (742 ng/g de peso seco) (Fig.7). Se han encontrado tres tipos de compuestos principales estando en similares proporciones en los tres sitios, siendo dominantes los clorofenoles, seguidos por los

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

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

2-CURE-Facultad de Ciencias

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

clorocatecoles y en menores cantidades los tri-clorosyrinoles (Fig. 7); la misma tendencia en los valores ocurrió en el muestreo de noviembre de 2014, y a diferencia del muestreo de abril 2015, donde solo se hallaron cloro-fenoles. (González-Bergonzoni et al. 2015b).

Las mayores concentraciones de sustancias cloro-fenólicas en bilis de *I. labrosus* han sido halladas durante el período de monitoreo (2007-2015) (M-W,  $Z=-2.15$ ;  $p=0,008$ ), no siendo significativamente diferentes entre la zona de referencia y receptoras (M-W,  $p > 0.05$ , Tabla 4). A pesar de esto, los mayores picos de concentración siempre han sido constatados en la zona de referencia de Nuevo Berlín (Fig. 8).

Aproximadamente durante el período entre los años 2011 al 2014, se observan 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. 8). Sin embargo, dado que los mayores picos ocurren mayormente en la zona de referencia y esas concentraciones disminuyen aguas abajo en las zonas receptoras de efluentes de UPM S.A., no serían atribuibles a los efluentes de la planta. Una gran proporción de compuestos cloro-fenólicos son derivados de herbicidas y pesticidas utilizados en agricultura (Michalowicz 2005). Estos compuestos son asimilados por los peces a través de sus branquias y mediante su dieta y suelen ser acumulados y magnificados en sus tejidos (Munkittrick et al. 1991; Michalowicz 2005; EEM 2010). En nuestro país se han utilizado diversos herbicidas que derivan en compuestos cloro-fenólicos, y 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 altamente demandantes de pesticidas que están en proceso de expansión desde hace más de 10 años en la zona (Ríos et al. 2010, Seigneur et al. 2014). A modo de referencia comparativa, las concentraciones halladas en bilis de *I. labrosus* del Río Uruguay se encuentran en similares valores que las concentraciones naturales en bilis de peces de ríos del norte de

Europa, la cual ronda los 1000-10000 ng/g d.w. de peso seco (Tana et al. 1994). Cabe

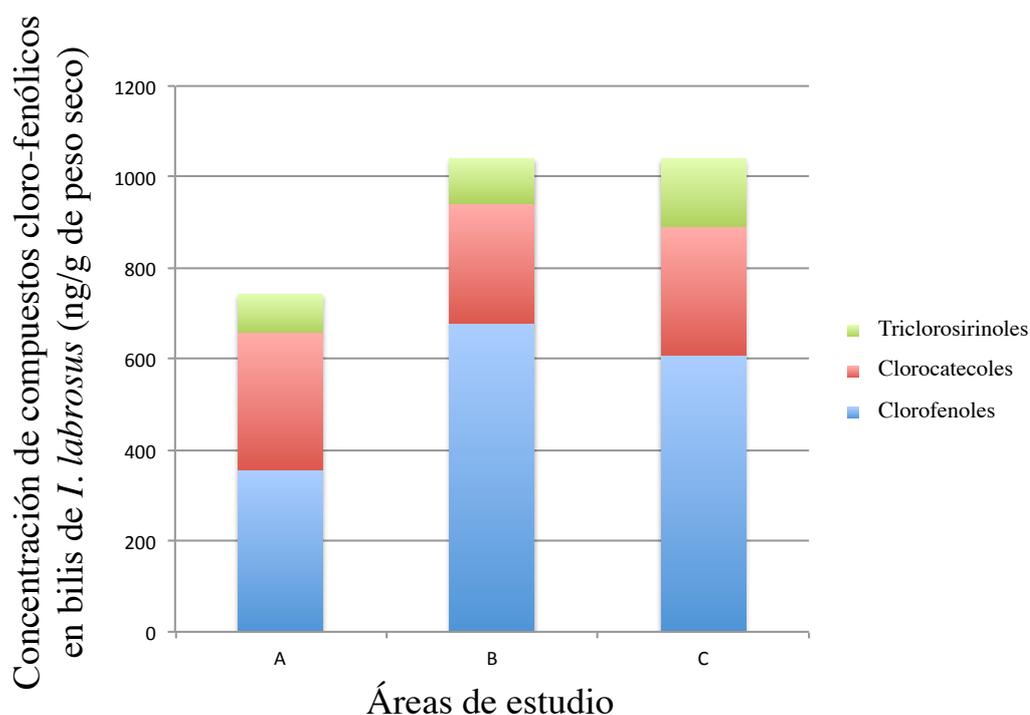
Iván González-Bergonzoni<sup>1</sup>, Alejandro D'Anatro<sup>1</sup>, Samanta Stebniki<sup>1</sup>, Nicolás Vidal<sup>1</sup>, Franco 29  
Teixeira de Mello<sup>2</sup>

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

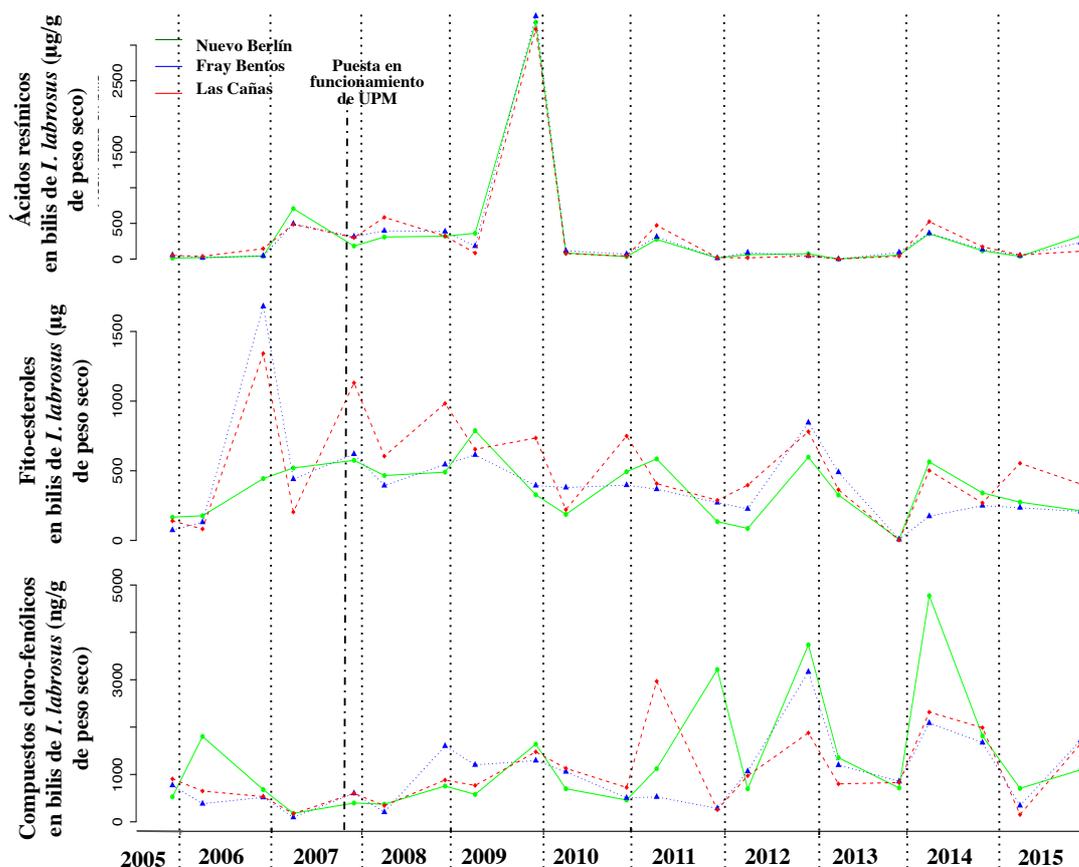
2-CURE-Facultad de Ciencias

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

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



**Figura 7.** Concentración de compuestos cloro-fenólicos en bilis de *I. labrosus* durante el monitoreo de noviembre de 2015 en las tres áreas de estudio. A: Nuevo Berlín, B: Fray Bentos, C: Las Cañas.



**Figura 8.** 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 noviembre de 2015) para las tres áreas de estudio. Las concentraciones de cloro-fenoles han sido significativamente mayores luego de la puesta en marcha de UPM S.A., pero no difieren entre las áreas referencia y receptoras.

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

En noviembre de 2015, la concentración de dioxinas en músculo de individuos de *I. labrosus* colectados en las tres zonas presentaron valores bajos, estando en niveles inferiores a los encontrados durante los estudios de línea de base. Estos valores fueron mayores en la zona de Nuevo Berlín con 13 compuestos, de los 17 compuestos

Iván Gonzalez-Bergonzoni<sup>1</sup>, Alejandro D'Anatro<sup>1</sup>, Samanta Stebniki<sup>1</sup>, Nicolás Vidal<sup>1</sup>, Franco 31  
Teixeira de Mello<sup>2</sup>

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

2-CURE-Facultad de Ciencias

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

analizados por encima del límite de cuantificación, representando un máximo potencial total de 0,013 pg/g de peso fresco en unidades tóxicas equivalentes (WHO TEQ 2005). En magnitud le siguen las concentraciones de dioxinas en Las Cañas, con 11 compuestos de los 17 analizados por encima del límite de cuantificación, representando un máximo potencial total de 0,07 pg/g de peso fresco, y finalmente, Fray Bentos, con 12 compuestos por encima del límite de cuantificación representando un máximo potencial total de 0,06 pg/g de peso fresco (Figura 9, apéndice 1).

Las concentraciones de dioxinas halladas en músculo de *I. labrosus* han sido siempre bajas, ya que el límite máximo recomendado por EU es de 3,5 pg/g de peso fresco, valor muy por encima de los hallados en el presente monitoreo y también en los monitoreos previos, donde se observaron siempre valores menores a 0,5 pg/g de peso fresco (Fig. 9). De acuerdo a las regulaciones en Canadá, podría esperarse un efecto negativo en las poblaciones de peces a partir de concentraciones mayores a 15 pg/g de peso fresco en músculo (EEM 2010).

No se han encontrado diferencias significativas entre las diferentes áreas estudiadas (ANOVA,  $p > 0.05$ ) (Tabla 8) y los valores hallados durante los monitoreos desde 2007 a 2015 fueron significativamente menores a los hallados en estudios de línea de base (ANOVA,  $F = 11.83$ ;  $p = 0.0012$ ) continuando con una tendencia decreciente en la concentración de dioxinas halladas en los músculos de la especie seleccionada (Fig. 9).

Este patrón tendiendo a la baja de las concentraciones de dioxinas en músculo de *I. labrosus* durante los monitoreos de 2007-2015 en comparación con los estudios de línea de base (2005-2007), también parece repetirse para la Tararira (*Hoplias malabaricus*) y para el pati (*Luciopimelodus pati*) en el período 2005-2015 (Gonzalez-Bergonzoni et al. 2015b), a pesar que las muestras no son suficientes para realizar análisis estadísticos. En Tararira las concentraciones de línea de base (0,11-0,15 pg/g de peso fresco) son mayores a las de muestras colectadas en períodos posteriores (0,016-0,062 pg/g de peso fresco). 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

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

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

2-CURE-Facultad de Ciencias

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

de peso fresco y en años posteriores (2007-2015) las concentraciones han variado entre 0,06 y 0,12 pg/g de peso fresco. El descenso en la concentración de dioxinas en músculo de peces hacia los últimos años, sin existir un cambio en su concentración en agua, puede ser debido a un cambio dietario (al menos en *I. labrosus*), dependiendo menos de recursos asociados al sedimento, en donde las dioxinas se acumulan. Sin embargo, esto es desconocido al momento y se necesitarían más estudios sobre dieta de los peces utilizados para confirmarlo.

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

La concentración de PCBs en músculo de *I. labrosus* fue baja, estando al mismo nivel de la mayoría de los muestreos previos, pero siendo siempre superior al límite de cuantificación. Estos valores fueron levemente mayores en la zona referencia de Nuevo Berlín (0,238 pg/g de peso fresco), seguida por el área receptora lejana de Las Cañas (0,12 pg/g de peso fresco) y la zona receptora inmediata de Fray Bentos (0,09 pg/g de peso fresco) (Fig. 9, Apéndice 1). Al considerar todo el período de estudio, si bien no podemos hacer análisis estadísticos por la falta de réplicas durante el período de línea de base, los valores de concentración de PCBs (entre 2007-2015) parecen haberse mantenido similares a los registrados previamente durante el período de estudios de línea de base (0,21-0,54 pg/g de peso fresco en diciembre de 2006). Sin embargo, no han existido diferencias significativas entre las tres áreas de estudio, (M-W;  $p > 0.05$ ) (Tabla 4) (Fig. 9, panel inferior). Éstos valores son bajos, al ser comparados con la normativa europea, según la regulación EU 1259/2011 sobre límites de concentración de PCB recomendados. Para los cuales se establece que la concentración de PCBs no debe superar los 6,5 pg/g de peso fresco en unidades toxicas equivalentes WHO TEQ, valor que está muy por encima de los hallados durante este programa de monitoreo. Según la normativa europea, el límite de consumo diario (TDI) sería entre 1-4 pg/kg de peso corporal del consumidor. Basado en estas regulaciones, no habría limitaciones para el consumo humano de los peces, al menos por concentración de dioxinas y PCBs. En un monitoreo llevado a cabo por CARU en los años 2010 y 2011 se ha observado en

Iván Gonzalez-Bergonzoni<sup>1</sup>, Alejandro D'Anatro<sup>1</sup>, Samanta Stebniki<sup>1</sup>, Nicolás Vidal<sup>1</sup>, Franco 33  
Teixeira de Mello<sup>2</sup>

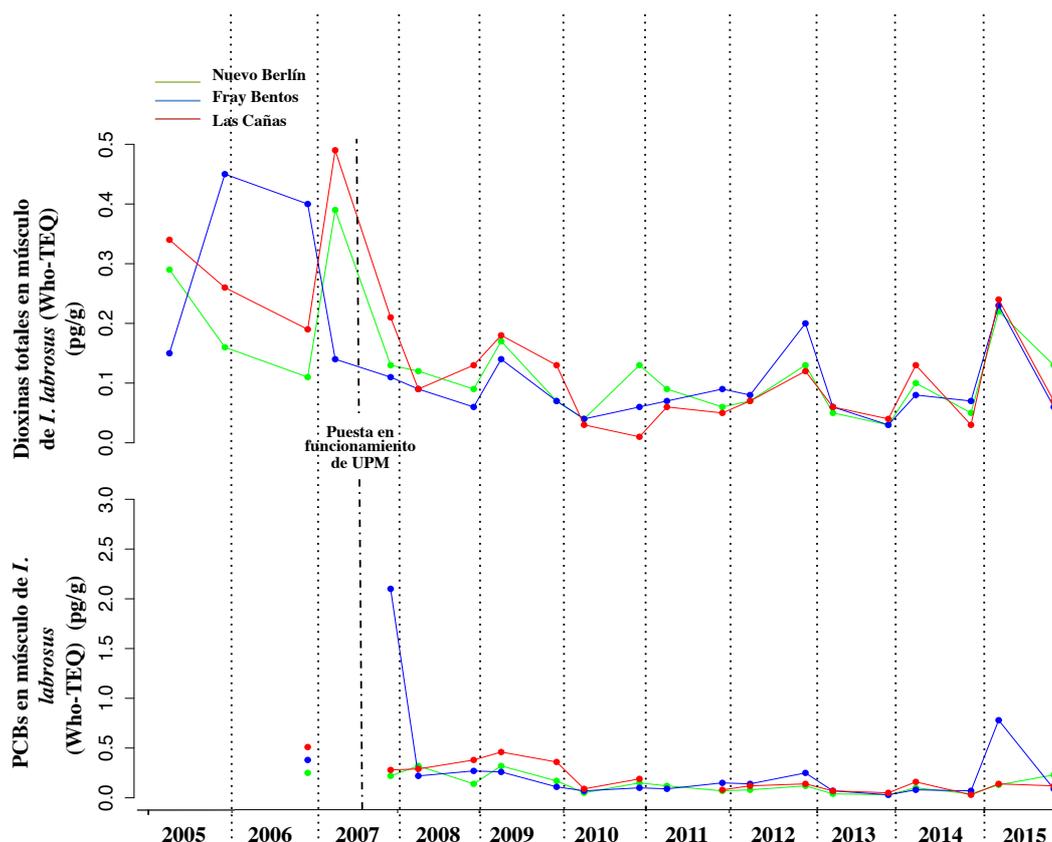
1-Departamento de Ecología y Evolución, Facultad de Ciencias, Iguá 4225 Esq. Mataojo C.P. 11400 Montevideo, Tel 093 563 908

2-CURE-Facultad de Ciencias

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

las especies Boga (*Leporinus obtusidens*), Sábalo (*Prochilodus lineatus*) y Dorado (*Salminus brasiliensis*) en el área de Nuevo Berlín valores de PCBs, de entre 0,8 a 6,5 ng/g de peso fresco en las diferentes especies en unidades toxicas equivalentes WHO TEQ (Seigneur et al. 2014). Así mismo en ese mismo estudio se reportaron valores de 11 ng/g de peso fresco en un dorado capturado en Las Cañas. Estos valores son considerados como bajos por los autores y por debajo de medidas referencia para peces de agua dulce. Los mayores valores encontrados en este monitoreo, comparado con el nuestro son muy probablemente debidos al mayor limite de cuantificación utilizado por estos autores, ya que en la mayoría de los casos el valor de concentración atribuido es el valor del limite de cuantificación usado (la gran mayoría de los valores se encuentran por debajo del limite de cuantificación).

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



**Figura 9.** Variación de la concentración de Dioxinas (arriba) y PCBs (abajo) en músculo de peces (*I. labrosus*) a lo largo de los estudios de línea de base y monitoreos previos. Las máximas concentraciones de dioxinas se han encontrado durante los estudios de línea de base, habiendo disminuido desde ese entonces. La concentración de PCB no ha diferido entre los períodos de estudio ni entre las diferentes zonas estudiadas.

## METALES PESADOS

El análisis de los metales pesados Hg y Pb en músculo de *I. labrosus*, durante este período de muestreo al igual que en períodos previos, muestra que las concentraciones de mercurio y plomo se han mantenido bajas. En la zona de Las Cañas se detectaron las menores concentraciones de Hg (0,03 mg/kg de peso fresco), hallándose concentraciones de 0,05 mg/kg de peso fresco en Nuevo Berlín y Fray Bentos (Fig. 10).

Además, a lo largo de los estudios de monitoreo no se han encontrado diferencias

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

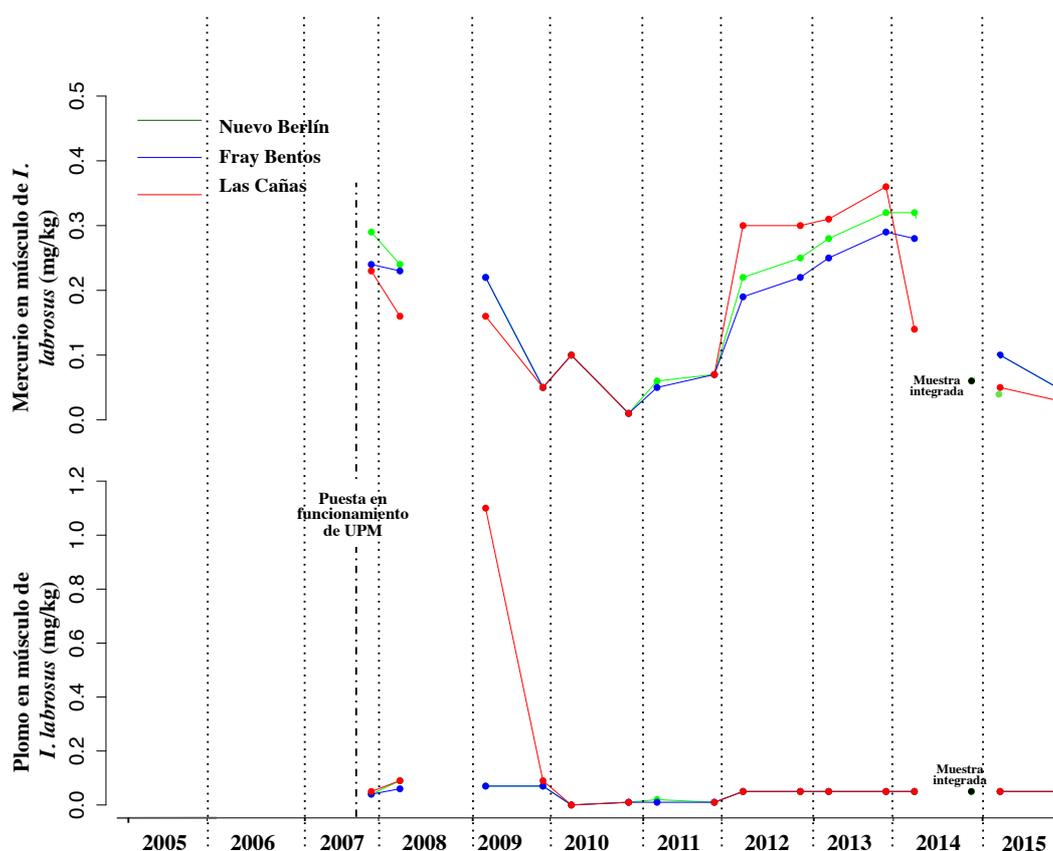
1-Departamento de Ecología y Evolución, Facultad de Ciencias, Iguá 4225 Esq. Mataojo C.P. 11400 Montevideo, Tel 093 563 908

2-CURE-Facultad de Ciencias

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

significativas en las concentraciones de Hg entre el área referencia y las áreas receptoras de efluente (ANOVA  $p > 0,05$ , Tabla 4), por lo cual se descarta un efecto del efluente de UPM S.A. en las concentraciones de estos contaminantes en peces. Igualmente, éstos y todos los valores previos se encuentran muy 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 (Anon 2001). A pesar que no existen datos disponibles sobre concentraciones de mercurio en músculo de peces en esta zona del Río Uruguay, en un reciente estudio en el río Cuareim se han encontrado valores de Hg en musculo de peces en el entorno del máximo permitido de acuerdo a la normativa europea (0,48 mg/Kg. de Hg en la especie *Oligosarcus oligolepis*) (Stabile & Teixeira de Mello, datos sin publicar). Así mismo, en un informe de calidad de agua del Río Negro, De Leon y Garcia (2011), reportaron valores de mercurio en agua superiores a los límites máximos permitidos de 0,0002 mg/l en varios sitios del Río Negro. Esta situación no parece reflejarse en el Río Uruguay, o al menos no en el músculo de los peces analizados en esta oportunidad.

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



**Figura 10.** Variación en las concentraciones de Hg (arriba) y Pb (abajo) en músculo *I. labrosus* a lo largo del período de estudio. No existen diferencias significativas entre las zonas receptoras de efluente y de referencia. En abril de 2014 se tomó una sola muestra integrando peces de las tres áreas de estudio (símbolo negro).

## Mejillón dorado

### EOX

Las concentraciones de EOX en mejillones durante abril de 2015 estuvieron en el mismo rango de bajas concentraciones que la mayoría de los muestres previos, siendo considerablemente menores a lo hallado en el monitoreo anterior (abril de 2015). 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. Con fines ilustrativos en la Fig.

Iván Gonzalez-Bergonzoni<sup>1</sup>, Alejandro D'Anatro<sup>1</sup>, Samanta Stebniki<sup>1</sup>, Nicolás Vidal<sup>1</sup>, Franco 37  
Teixeira de Mello<sup>2</sup>

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

2-CURE-Facultad de Ciencias

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

11 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 receptora lejana (55  $\mu\text{g/g}$  de peso seco) y siendo las menores en la zona referencia (44  $\mu\text{g/g}$  de peso seco). Durante los estudios de línea de base, así como durante varios de los monitoreos anteriores, la concentración de EOX en mejillones suele hallarse siempre por 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.11).

La concentración de EOX no difiere estadísticamente entre los tres sitios estudiados (M-W;  $p < 0,05$ ; 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. 11). Existen pocos estudios como para tener un punto de referencia a comparar, aunque en un estudio determinando 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, valores similares a los hallados en el presente monitoreo (Haynes et al. 1995).

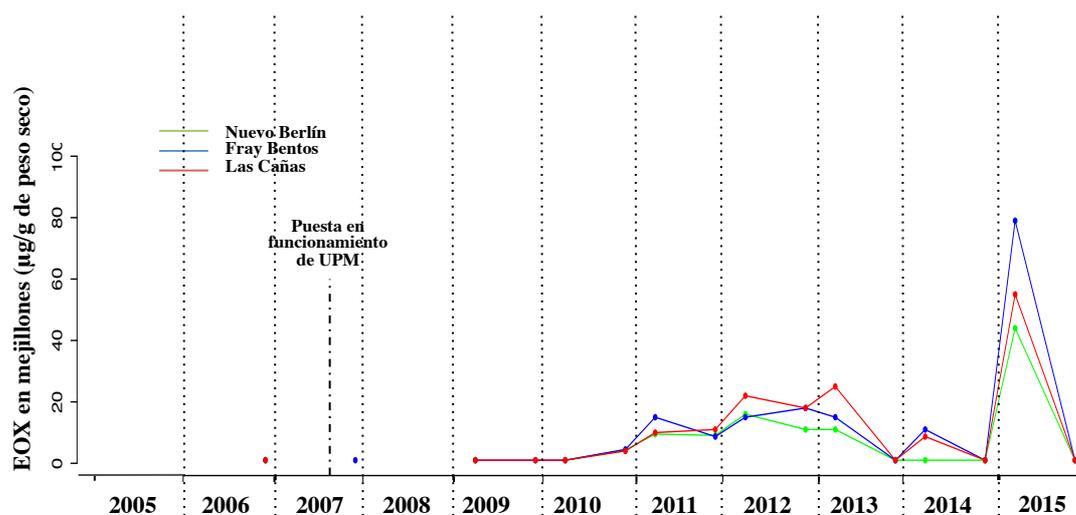


Figura 11: Variación en la concentración de EOX en mejillón dorado en todos los períodos de estudio. No se han encontrado diferencias significativas entre el sitio de referencia y los sitios receptores de efluentes de UPM. Para facilitar la visualización de resultados, a los valores menores al límite de cuantificación ( $1\mu\text{g/l}$ ) se les adjudicó el valor del límite de cuantificación.



**Tabla 4.** Resumen de resultados de los test estadísticos entre períodos de muestreo (pre-UPM (2005-2007) vs. Post UPM-(2007-2015)) 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.

Compuestos	Análisis	Período		Áreas		Interacción período-área			Test estadístico utilizado	Resumen de diferencias en concentraciones
		Estadístico	p-valor	Estadístico	p-valor	Estadístico	p-valor	g.l res		
AOX	Agua del río	Z=-0,75	0,44	Z=0,17	0,86				M-W	Sin diferencias
PCDDFs- WHO TEQ	Agua del río	F=5,35	<b>0,024</b>	F=0,11	0,73	F=0,11	0,74	56	ANOVA factorial de 2 vías.	<b>Mayor en período 2007-2015 en todos los sitios</b>
PCBs-WHO TEQ	Agua del río	N,T	N,T	Z=0,14	0,891				M-W	Sin diferencias entre sitios
Cloro-fenoles	Agua del río	Z=-2,8	<b>0,004</b>	Z=0,75	0,45				M-W	<b>Mayor en período 2007-2015 en todos los sitios</b>
Ácidos resínicos	Agua del río	F=5,17	<b>0,026</b>	F=0,476	0,49	F=0,124	0,72	56	ANOVA factorial de 2 vías.	<b>Menor en período 2007-2015 en todos los sitios</b>
Fito-esteroles	Agua del río	Z=-1,5	0,15	Z=2,16	<b>0,03</b>				M-W	<b>Siempre mayores en zona de referencia</b>
PCDDFs- WHO TEQ	Peces- <i>I. labrosus</i> -músculo	F=11,83	<b>0,0012</b>	F=0,071	0,7915			46	ANOVA de 2 vías	<b>Menor en período 2007-2015 en todos los sitios</b>
PCBs-WHO TEQ	Peces- <i>I. labrosus</i> -músculo	N,T	N,T	Z=-0,86	0,38				M-W	Sin diferencias entre sitios
Hg	Peces- <i>I. labrosus</i> -músculo	N,T	N,T	F=0,01	0,91			37	ANOVA de 1 vía	Sin diferencias entre sitios
Pb	Peces- <i>I. labrosus</i> -músculo	N,T	N,T	N,T	N,T					Siempre menor al límite de detección
Cloro-fenoles	Peces- <i>I. labrosus</i> -bilis	Z=-2,15	<b>0,008</b>	Z=0,38	0,7				M-W	<b>Mayor en período 2007-2015 en todos los sitios</b>
Ácidos resínicos	Peces- <i>I. labrosus</i> -bilis	Z=-1,1	0,27	Z=-0,38	0,69				M-W	Sin diferencias
Fito-esteroles	Peces- <i>I. labrosus</i> -bilis	Z=-1,4	0,17	Z=-0,69	0,58				M-W	Sin diferencias
EOX	Mejillón <i>L. fortunei</i> -músculo	N,T	N,T	Z=-0,44	0,66				M-W	Sin diferencias entre sitios

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

## CONCLUSIONES FINALES Y RECOMENDACIONES

Al igual que en períodos previos, en este monitoreo de exposición correspondiente a noviembre de 2015 no se han encontrado sustancias tóxicas por encima de niveles límite aconsejados por diferentes regulaciones internacionales en ninguna de las tres áreas de estudio. En particular, las concentraciones de dioxinas, PCBs, Hg y Pb encontradas en músculos de peces no significan un impedimento para el consumo humano de acuerdo a los límites indicados por las normativas de la Unión Europea.

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

En su gran mayoría, los niveles de concentración de sustancias potencialmente tóxicas para la biota halladas se encuentran al mismo nivel que las concentraciones halladas en estudios de línea de base, como son los casos de metales pesados AOX, ácidos resínicos en bilis y fito-esteroles en agua y bilis, o incluso en menores concentraciones que en dicho período, por ejemplo en los caso de ácidos resínicos en agua y dioxinas en músculo de peces. Como excepciones podemos mencionar las concentraciones de dioxinas y cloro-fenoles en agua y cloro-fenoles en peces, habiéndose registrado mayores concentraciones en el período de monitoreo (2007-2015) luego de la puesta en marcha de UPM S.A. en todas las áreas por igual.

A pesar que los valores de concentración de dioxinas y cloro-fenoles en agua y peces son aún sustancialmente menores a los límites permitidos por normas internacionales y registros de áreas naturales, su aumento no debería ser menospreciado por las autoridades, ya que de seguir esta tendencia en los siguientes años podrían traer

Iván Gonzalez-Bergonzoni<sup>1</sup>, Alejandro D'Anatro<sup>1</sup>, Samanta Stebniki<sup>1</sup>, Nicolás Vidal<sup>1</sup>, Franco 41  
Teixeira de Mello<sup>2</sup>

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

2-CURE-Facultad de Ciencias

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

consecuencias nocivas para la salud (UNEP 2002). Como ha sido sugerido en estos estudios de monitoreo, el origen de aumento de dichos compuestos no tendría origen en los efluentes de UPM S.A. Estos compuestos podrían ser derivados de agroquímicos – como ser insecticidas y herbicidas– cuyos compuestos degradados forman frecuentemente dioxinas, cloro-fenoles y compuestos órgano-halógenos (EOX) (EEM 2010, Michalowicz 2005, UNEP 2002). Esta posibilidad concuerda con las altas concentraciones de pesticidas clorados halladas en Nuevo Berlín –zona de referencia sin impacto de efluentes de UPM– durante un estudio realizado durante los años 2009-2010 (Ríos et al. 2010).

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

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Ali, M. & T. R. Srekrishnan, 2001. Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents: a review. *Advances in Environmental Research* 5:175-196.
- Anon, 2001. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC): Reference document on Best Available Techniques in the pulp and paper industry. December 2001. . European Commission:
- Anon 2002. Calidad de las aguas del curso principal y puntos criticos del Rio Uruguay. Informe Técnico 2002. Publicaciones de la Comision Administradora del Rio 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*

Iván Gonzalez-Bergonzoni<sup>1</sup>, Alejandro D'Anatro<sup>1</sup>, Samanta Stebniki<sup>1</sup>, Nicolás Vidal<sup>1</sup>, Franco 42  
Teixeira de Mello<sup>2</sup>

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

2-CURE-Facultad de Ciencias

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

Environment 81–82:239-248 doi:[http://dx.doi.org/10.1016/0048-9697\(89\)90130-7](http://dx.doi.org/10.1016/0048-9697(89)90130-7).

- D'Anatro, A., N. Vidal, I. González-Bergonzoni, F. Teixeira de Mello, J. Tana & D. Naya, 2013. Geographic and seasonal 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 Rio Negro. Departamento de calidad ambiental, DINAMA, Montevideo, Uruguay, 35.
- Dubé, M. G., K. R. Munkittrick & L. M. Hewitt, 2008. Case study: pulp and paper mill impacts. In Giulio, R. T. D. & D. E. Hinton (eds) *The toxicology of fishes*. CRC Press, Boca Raton, Florida, 933-970.
- EEM, C., 2010. Pulp and Paper environmental effects monitoring (EEM) technical guidance document. Environment Canada, 26.
- Gonzalez-Bergonzoni, I., A. D'Anatro, S. Stebniki & F. Teixeira de Mello, 2015a. Estructura comunitaria y diversidad de peces en el Rio Uruguay: monitoreo en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A., Noviembre 2014. UPM S.A, Fray Bentos, Uruguay: 29p.
- González-Bergonzoni, I., A. D'Anatro, S. Stebniki & F. Teixeira de Mello, 2015b. Monitoreo de exposición: monitoreo en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A, Abril 2015. UPM S.A, Fray Bentos, Uruguay: 39p.
- Gonzalez-Bergonzoni, I., A. D'Anatro, S. Stebniki & F. Teixeira de Mello, 2016. Estructura comunitaria y diversidad de peces en el Rio Uruguay: monitoreo en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A., Noviembre 2015. UPM S.A, Fray Bentos, Uruguay.
- Grahn, O., J. Tana, C. Monfelt, J. Härdig & K. E. P. o. t. s. n. p.-. Lehtinen, Environmental impact of two Swedish bleached kraft pulp mills as determined

Iván Gonzalez-Bergonzoni<sup>1</sup>, Alejandro D'Anatro<sup>1</sup>, Samanta Stebniki<sup>1</sup>, Nicolás Vidal<sup>1</sup>, Franco 43  
Teixeira de Mello<sup>2</sup>

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

2-CURE-Facultad de Ciencias

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

- by field surveys. In: 1st Symposium on Environmental Fate and Effects of Bleached Pulp Mill Effluents, 1991.
- Grimvall, A., K. Laniewski, H. Boren, S. Johansson & S. Kaugare, 1994. Organohalogens of natural or unknown origin in surface water and precipitation. *Toxicol Environ Chem* 46:183-196.
- Hayer, F. & J. C. Pihan, 1996. Accumulation of extractable organic halogens (EOX) by the freshwater mussel, *Anodonta cygnea* L., Exposed to chlorine bleached pulp and 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 organohalogens (EOX). *Marine Pollution Bulletin* 30(7):463-469.
- Health-Canada, 2010. Current canadian objectives, guidelines and regulations (en línea). . Health Canada, Ottawa, Canada. .
- Hillis, W. E., Unique qualities of eucalypt wood. . In: International Conference on Bleached Kraft Pulp Mills: Technical and Environmental Issues, Melbourne, Australia, 1991.
- Johnsen, K., K. Mattson, T. J., T. R. Stethridge, J. Hemming & K. Lehtinen, 1995. Uptake and elimination of resin acids and physiological responses in rainbow trout exposed to total mill effluent from integrated newsprint mill. *Environmental Toxicology and Chemistry* 14(9):1561-1568.
- Masdeu, M., F. T.-d. Mello, M. Loureiro & M. Arim, 2011. Feeding habits and morphometry of *Iheringichthys labrosus* (Lütken, 1874) in the Uruguay River (Uruguay). *Neotropical Ichthyology* 9:657-664.

- Mc Martin, D. W., W. Von Trümping, J. V. Headley & J. A. Gillies, 2003. Observations of Resin Acid Distribution in the River Saale, Germany. *Canadian water resources journal* 28(3):359-373.
- Michalowicz, J., 2005. The occurrence of chlorophenols, chlorocathecols and chlorinated methoxyphenols in drinking water of the largest cities in Poland. *Polish Journal of Environmental Studies* 14(3):327 – 333.
- Munkittrick, K. R., C. B. Portt, G. V. D. Kraak, I. R. Smith & D. A. Rokosh, 1991. Impact of bleached kraft mill effluent on population characteristics, liver MFO activity, and serum steroid levels of a Lake Superior white sucker (*Catostomus commersoni*) population. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 48(8):1371-1380.
- Oikari A, Lonn B-E, Castren M, Nakari T, Snickars-Nikinmaa B, Bister H, Virtanen E. Toxicological effects of dehydroabietic acid (DHAA) on the trout, *Salmo gairdneri* Richardson, in fresh water. *Water Res* 1983;17: 81–9.
- Oikari, A. & B. Holmbom, 1986. Assessment of water contamination by chlorophenolics and resin acids with the aid of fish bile metabolites. *Aquatic toxicology and environmental fate* 9:252-267.
- Ríos, M., N. Zaldúa & S. Cupeiro, 2010. Evaluación participativa de plaguicidas en el sitio RAMSAR Parque Nacional Esteros de Farrapos e Islas del Río Uruguay. *Vida Silvestre Uruguay*, Montevideo, Uruguay.
- Saizar, C., D. Miguez, M. Dabezies, F. Teixeira de Mello, J. Clemente, G. Ferrari, L. Boccardi & J. Tana, 2010. Línea de base para evaluar el impacto de una planta de celulosa en el Río Uruguay. *Innotec* 5:1-12.
- Sloof, W., H. de Kruijff, 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. .

Iván Gonzalez-Bergonzoni<sup>1</sup>, Alejandro D'Anatro<sup>1</sup>, Samanta Stebniki<sup>1</sup>, Nicolás Vidal<sup>1</sup>, Franco 45  
Teixeira de Mello<sup>2</sup>

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

2-CURE-Facultad de Ciencias

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

- Tana, J., 2014. Fish exposure studies: monitoring studies in the recipient of UPM pulp mill, April 2014. AF-Consult Ltd - UPM S.A., Fray Bentos, Uruguay, 30.
- Tana, J., A. Rosemarin, K. Lehtinen, J. Härdig, O. Grahn & L. Landner, 1994. Assessing impacts on Baltic coastal ecosystem with mesocosm and fish biomarker test. A comparison of new and old wood pulp bleaching technologies. *Science of the Total Environment* 145(3):213-234.
- Taylor, B. R., K. L. Yeager, S. G. Abernethy & S. G. Westlake, 1988. Scientific criteria document for development of provincial water quality objectives and guidelines: Resin acids. Queens's printer for Ontario Ottawa, ON, Canada.
- Underwood, A., 1991. Beyond BACI: Experimental designs for detecting human environmental impacts on temporal variations in natural populations. *Marine and Freshwater Research* 42(5):569-587  
doi:<http://dx.doi.org/10.1071/MF9910569>.
- UNEP, 2002. Regionally based assessment of persistent toxic substances. In: PROGRAMME, U. N. E. (ed). United Nations, Global Environment Facility, Chatelaine, Switzerland.
- Vlastos D, Antonopoulou, M. & I. Konstantinou. 2016 Evaluation of toxicity and genotoxicity of 2-chlorophenol on bacteria, fish and human cells. *Science of the Total Environment* 551–552 (2016) 649–655
- Wilson A.E., Moore, E.R.B., & W. Mohn. 1996. Isolation and Characterization of Isopimaric Acid-Degrading Bacteria from a Sequencing Batch Reactor Applied and environmental microbiology, Sept. 1996, p. 3146–3151
- Walker, S. L., K. Hedley & E. Porter, 2002. Pulp and paper environmental effects monitoring in Canada: an overview. *Water Qual Res J Can* 37:7-19.

## APENDICE 1

### RESULTADOS CRUDOS DE ANÁLISIS DE LABORATORIO

Iván Gonzalez-Bergonzoni<sup>1</sup>, Alejandro D'Anatro<sup>1</sup>, Samanta Stebniki<sup>1</sup>, Nicolás Vidal<sup>1</sup>, Franco **47**  
Teixeira de Mello<sup>2</sup>

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

2-CURE-Facultad de Ciencias

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

Tutkimustodistus: AR-16-KF-001870-01

Päivämäärä: 5.5.2016

Sivun 1/2



Asiakasno: KF0000269

 UPM-Kymmene Oyj, Pulp /  
Rubanin-Hildén

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

Jakelu : Gervasio González (gervasio.gonzales@upm.com)

FINLAND

Tutkimusno: EUFIKO-00001697

Saapumispvm : 07.04.2016

Näyte-erän kommentti:

<b>Näyttenumero:</b>	<b>113-2016-00003736</b>	Tutkimus alkoi : 08.04.2016	
<b>Näytteen tiedot:</b>	River water from site Nuevo Berlin 27/11/15		
<b>Näytekuvaus:</b>	Luonnonvesi		
		Tulos	Yksikkö
(a) <b>AN100 - AOX - FR</b>			
Menetelmä : EN ISO 9562			
AOX		0,01	mg/l

<b>Näyttenumero:</b>	<b>113-2016-00003737</b>	Tutkimus alkoi : 08.04.2016	
<b>Näytteen tiedot:</b>	River water from site Fray Bentos 28/11/15		
<b>Näytekuvaus:</b>	Luonnonvesi		
		Tulos	Yksikkö
(a) <b>AN100 - AOX - FR</b>			
Menetelmä : EN ISO 9562			
AOX		0,02	mg/l

<b>Näyttenumero:</b>	<b>113-2016-00003738</b>	Tutkimus alkoi : 08.04.2016	
<b>Näytteen tiedot:</b>	River water from site Las Cañas 27/11/15		
<b>Näytekuvaus:</b>	Luonnonvesi		
		Tulos	Yksikkö
(a) <b>AN100 - AOX - FR</b>			
Menetelmä : EN ISO 9562			
AOX		0,01	mg/l

## ALLEKIRJOITUS



 Satu Ikonen  
Analyysipalvelupäällikkö  
+358 447819002

## Huomautukset

Tutkimustodistus: AR-16-KF-001870-01

Päivämäärä: 5.5.2016

Sivu 2/2



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

# = tulos poikkeaa viitearvosta

[ ] = Mahdolliset viitearvot ovat tuloksen perässä hakasuluissa

(a) = Akkreditoitu menetelmä

(MU) = Laajennettu mittausepävarmuus (k=2)

\* = Tulos alle määritysrajan

\*\* = Tulos alle toteamisrajan

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

Extractives in water samples, µg/L

	Nuevo Berlin	Fray Bentos	Los Canas
<b>Fatty acids</b>			
14:0	4	0	4
15:0			
16:1	0	7	5
16:0	37	33	35
17:0ai?	5	4	24
18:3			
18:2	16	15	12
9-18:1	45	37	29
11-18:1	4	8	0
18:0	19	26	15
20:3			
20:0	0	5	6
22:0	9	7	7
23:0	0	4	0
24:0	107	54	57
$\Sigma$ FA	247	200	194
<b>Resin acids</b>			
pimaric			
sandaracopimaric			
isopimaric			
palustric			
dehydroabietic	8	7	8
abietic			
neoabietic			
$\Sigma$ RA	8	7	8
<b>Sterols and triterpenoids</b>			
cholesterol			
campesterol			
campestanol			
sitosterol	7	11	6
sitostanol			
$\Sigma$ campest+sitost	7	11	6

Detectionlimit ca 1-3 µg/L

Chlorophenolic substances in water samples, ng/L

---

	Nuevo Berlin	Fray Bentos	Los Canas
--	--------------	-------------	-----------

---

Chlorophenols:

2,6 CP-2

2,4 CP-2

2,4,6 CP-3

3,4,5 CP-3

2,3,6 CP-3

2,3,4,6 CP-4

CP-5

16

12

15

Chlorogujacos:

4,5 CG-2

3,4,5 CG-3

4,5,6 CG-3

CG-4

Chlorocatecoles:

3,4 CC-2

3,4,6 CC-3

3,4,5 CC-3

CC-4

Trichlorosyrinoles

CS-3

---

---



Department of Health Protection  
Chemicals and Health Unit

2016-04-26

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

Sample information	
Sample matrix	3 water samples
Sample codes	Water (LC) Water (NB) Water (FB)
Sender of samples	Alejandro D'Anatro Facultad de Ciencias, Universidad de la República
Date of sampling	2015-12-04
Date of sample arrival	2016-04-08
Date of analysis	2016-04-11 – 2016-04-26

#### Task

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

#### Method description

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

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

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

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

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

Limits of quantification for individual PCDD/PCDF compounds were 0.07 – 0.61 pg/l. The limit of quantification of individual PCB congeners ranged between 0.1 – 200 pg/l.



Department of Health Protection  
Chemicals and Health Unit

2016-04-26

### Results

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

### Expanded measurement uncertainty of results

When WHO-TEQ of PCDD/PCDFs is:

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

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

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

When WHO-TEQ of PCBs is:

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

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

### Further information

This document has 10 pages altogether, including the appendice.

Päivi Ruokojärvi  
Senior researcher

Tuula Rissanen  
Research analyst

Sample                      **Water (LC)**  
 THL code                    **16K0127**

Polychlorinated dibenzo- <i>p</i> -dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs)	Concentration per volume, pg/l
<i>polychlorinated dibenzo-p-dioxins</i>	
2,3,7,8-TCDD	<0.067
1,2,3,7,8-PeCDD	<0.17
1,2,3,4,7,8-HxCDD	<0.28
1,2,3,6,7,8-HxCDD	<0.26
1,2,3,7,8,9-HxCDD	<0.25
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	<0.35
OCDD	<0.56
<i>polychlorinated dibenzofurans</i>	
2,3,7,8-TCDF	0.39
1,2,3,7,8-PeCDF	<0.090
2,3,4,7,8-PeCDF	<0.11
1,2,3,4,7,8-HxCDF	<0.17
1,2,3,6,7,8-HxCDF	<0.13
2,3,4,6,7,8-HxCDF	<0.15
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.38
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	<0.23
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	<0.25
OCDF	<0.24
<i>in total</i>	
sum (lower bound)	0.78
sum (upper bound)	4.1
WHO <sub>1998</sub> TEQ (lower bound)	0.078
WHO <sub>1998</sub> TEQ (upper bound)	0.50
WHO <sub>2005</sub> TEQ (lower bound)	0.078
WHO <sub>2005</sub> TEQ (upper bound)	0.48

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

Sample                      **Water (NB)**  
 THL code                    **16K0128**

Polychlorinated dibenzo- <i>p</i> -dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs)	Concentration per volume, pg/l
<i>polychlorinated dibenzo-p-dioxins</i>	
2,3,7,8-TCDD	<0.11
1,2,3,7,8-PeCDD	<0.18
1,2,3,4,7,8-HxCDD	<0.30
1,2,3,6,7,8-HxCDD	<0.30
1,2,3,7,8,9-HxCDD	<0.27
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	<0.36
OCDD	<0.61
<i>polychlorinated dibenzofurans</i>	
2,3,7,8-TCDF	<0.100
1,2,3,7,8-PeCDF	<0.16
2,3,4,7,8-PeCDF	<0.19
1,2,3,4,7,8-HxCDF	<0.23
1,2,3,6,7,8-HxCDF	<0.19
2,3,4,6,7,8-HxCDF	<0.21
1,2,3,7,8,9-HxCDF	<0.23
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	<0.26
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	<0.32
OCDF	<0.26
<i>in total</i>	
sum (lower bound)	0
sum (upper bound)	4.3
WHO <sub>1998</sub> TEQ (lower bound)	0
WHO <sub>1998</sub> TEQ (upper bound)	0.58
WHO <sub>2005</sub> TEQ (lower bound)	0
WHO <sub>2005</sub> TEQ (upper bound)	0.54

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                    **16K0129**

Polychlorinated dibenzo- <i>p</i> -dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs)	Concentration per volume, pg/l
<i>polychlorinated dibenzo-p-dioxins</i>	
2,3,7,8-TCDD	<0.11
1,2,3,7,8-PeCDD	<0.22
1,2,3,4,7,8-HxCDD	<0.38
1,2,3,6,7,8-HxCDD	<0.39
1,2,3,7,8,9-HxCDD	<0.34
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	<0.51
OCDD	<0.60
<i>polychlorinated dibenzofurans</i>	
2,3,7,8-TCDF	<0.11
1,2,3,7,8-PeCDF	<0.14
2,3,4,7,8-PeCDF	<0.16
1,2,3,4,7,8-HxCDF	<0.20
1,2,3,6,7,8-HxCDF	<0.17
2,3,4,6,7,8-HxCDF	<0.20
1,2,3,7,8,9-HxCDF	<0.22
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	<0.25
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	<0.32
OCDF	<0.26
<i>in total</i>	
sum (lower bound)	0
sum (upper bound)	4.6
WHO <sub>1998</sub> TEQ (lower bound)	0
WHO <sub>1998</sub> TEQ (upper bound)	0.62
WHO <sub>2005</sub> TEQ (lower bound)	0
WHO <sub>2005</sub> TEQ (upper bound)	0.59

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                    **16K0127**

Polychlorinated biphenyls (PCBs)	Concentration per volume, pg or ng/l
<i>non-ortho-PCBs, or coplanar PCBs, pg</i>	
CO-PCB-77	<6.8
CO-PCB-81	0.20
CO-PCB-126	<0.12
CO-PCB-169	<0.098
<i>other PCBs, ng</i>	
PCB-18	0.26
PCB-28	0.76
PCB-33	0.81
PCB-47	<0.19
PCB-49	0.099
PCB-51	0.031
PCB-52	0.12
PCB-60	0.031
PCB-66	0.11
PCB-74	0.057
PCB-99	<0.021
PCB-101	<0.11
PCB-105	<0.019
PCB-110	<0.096
PCB-114	<0.0013
PCB-118	<0.054
PCB-122	<0.0013
PCB-123	<0.0013
PCB-128	<0.017
PCB-138	<0.12
PCB-141	<0.036
PCB-153	<0.13
PCB-156	<0.011
PCB-157	0.00080
PCB-167	<0.0042
PCB-170	<0.036
PCB-180	<0.068
PCB-183	<0.021
PCB-187	<0.031
PCB-189	<0.0007
PCB-194	<0.0062
PCB-206	<0.0012
PCB-209	<0.0009
<i>in total</i>	
sum <i>ng</i> (lower bound)	2.3
sum <i>ng</i> (upper bound)	3.3
WHO <sub>1998</sub> TEQ <i>pg</i> (lower bound)	0.0004
WHO <sub>1998</sub> TEQ <i>pg</i> (upper bound)	0.028
WHO <sub>2005</sub> TEQ <i>pg</i> (lower bound)	0.0001
WHO <sub>2005</sub> TEQ <i>pg</i> (upper bound)	0.018
<i>in total, ng</i>	
Indicator-PCBs (lower bound)	0.89
Indicator-PCBs (upper bound)	1.3

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) 16K0128
<hr/>	
Polychlorinated biphenyls (PCBs)	Concentration per volume, pg or ng/l
<hr/>	
<i>non-ortho-PCBs, or coplanar PCBs, pg</i>	
CO-PCB-77	<7.4
CO-PCB-81	<0.19
CO-PCB-126	<0.13
CO-PCB-169	<0.16
<i>other PCBs, ng</i>	
PCB-18	<0.074
PCB-28	<0.14
PCB-33	<0.082
PCB-47	<0.20
PCB-49	<0.048
PCB-51	<0.013
PCB-52	<0.11
PCB-60	<0.023
PCB-66	<0.056
PCB-74	<0.035
PCB-99	<0.022
PCB-101	<0.12
PCB-105	<0.020
PCB-110	<0.10
PCB-114	<0.0035
PCB-118	<0.059
PCB-122	<0.0035
PCB-123	<0.0035
PCB-128	<0.018
PCB-138	<0.13
PCB-141	<0.039
PCB-153	<0.14
PCB-156	<0.012
PCB-157	<0.0005
PCB-167	<0.0046
PCB-170	<0.040
PCB-180	<0.075
PCB-183	<0.023
PCB-187	<0.034
PCB-189	<0.0008
PCB-194	<0.0067
PCB-206	<0.0012
PCB-209	<0.0010
<i>in total</i>	
sum <b>ng</b> (lower bound)	0
sum <b>ng</b> (upper bound)	1.7
WHO <sub>1998</sub> TEQ <b>pg</b> (lower bound)	0
WHO <sub>1998</sub> TEQ <b>pg</b> (upper bound)	0.032
WHO <sub>2005</sub> TEQ <b>pg</b> (lower bound)	0
WHO <sub>2005</sub> TEQ <b>pg</b> (upper bound)	0.022
<i>in total, ng</i>	
Indicator-PCBs (lower bound)	0
Indicator-PCBs (upper bound)	0.71

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	<b>Water (FB)</b>
THL code	<b>16K0129</b>
fat %	not determined
dry matter %	not determined
<hr/>	
Polychlorinated biphenyls (PCBs)	Concentration per volume, pg or ng/l
<hr/>	
<i>non-ortho-PCBs, or coplanar PCBs, pg</i>	
CO-PCB-77	<7.3
CO-PCB-81	<0.19
CO-PCB-126	<0.13
CO-PCB-169	<0.16
<i>other PCBs, ng</i>	
PCB-18	<0.073
PCB-28	<0.14
PCB-33	<0.081
PCB-47	<0.20
PCB-49	<0.048
PCB-51	<0.013
PCB-52	<0.11
PCB-60	<0.022
PCB-66	<0.055
PCB-74	<0.035
PCB-99	<0.022
PCB-101	<0.12
PCB-105	<0.020
PCB-110	<0.10
PCB-114	<0.0017
PCB-118	<0.059
PCB-122	<0.0017
PCB-123	<0.0018
PCB-128	<0.018
PCB-138	<0.13
PCB-141	<0.038
PCB-153	<0.14
PCB-156	<0.012
PCB-157	<0.0006
PCB-167	<0.0046
PCB-170	<0.039
PCB-180	<0.074
PCB-183	<0.023
PCB-187	<0.033
PCB-189	<0.0008
PCB-194	<0.0066
PCB-206	<0.0011
PCB-209	<0.0010
<i>in total</i>	
sum <i>ng</i> (lower bound)	0
sum <i>ng</i> (upper bound)	1.6
WHO <sub>1998</sub> TEQ <i>pg</i> (lower bound)	0
WHO <sub>1998</sub> TEQ <i>pg</i> (upper bound)	0.030
WHO <sub>2005</sub> TEQ <i>pg</i> (lower bound)	0
WHO <sub>2005</sub> TEQ <i>pg</i> (upper bound)	0.021
<i>in total, ng</i>	
Indicator-PCBs (lower bound)	0
Indicator-PCBs (upper bound)	0.70

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

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

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

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

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

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

**Polychlorinated biphenyls (PCBs)**

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

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

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

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

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

## Extractives in fishbile, µg/g dry weight

	A	B	C
<b>Fatty acids</b>			
14:0	29	96	273
15:0			
16:0	2732	2245	869
16:1	736	604	175
17:0	878	893	321
18:3	27	25	8
18:2	463	509	187
9-18:1	2202	1532	472
11-18:1	890	731	269
18:0	1907	1486	722
19:0			
20:4			
20:5			
20:3	127	86	147
20:2			
20:1			
20:0	36	37	20
22:6			
22:5			
22:0	21	1	15
24:0	13	10	15
Σ FA	10060	8254	3492
<b>Resin acids</b>			
pimaric	0	0	0
sandaracopimaric	0	0	0
isopimaric	0	0	8
palustric	0	0	0
dehydroabietic	6	1	5
abietic	316	230	96
neoabietic	1	0	0
Σ RA	323	231	109
ox.resin acids			
<b>Sterols and triterpenoids</b>			
cholesterol	2666	2898	1965
fecosterol	32	31	80
campesterol	192	194	382
campestanol	2	2	5
sitosterol	20	14	23
Σ <i>campest+sitost</i>	213	208	405

<b>Dryweight, %</b>	11.4%	13.8%	9.7%
---------------------	-------	-------	------

---

Detectionlimit ca 1-3 µg/g dry weight

Chlorophenolic substances in fishbile- , ng/g dry weight

	A	B	C
Chlorophenols:			
2,6 CP-2			
2,4 CP-2			
2,4,6 CP-3			
3,4,5 CP-3			
2,3,6 CP-3	325	667	552
2,3,4,6 CP-4	31	12	56
CP-5			
Chlorogujacoles:			
4,5 CG-2			
3,4,5 CG-3			
4,5,6 CG-3			
CG-4			
Chlorocatecoles:			
3,4 CC-2	119	158	228
3,4,6 CC-3	66	79	44
3,4,5 CC-3	117	27	11
CC-4			
Trichlorosyrinoles			
CS-3	84	99	150

---

---



Department of Health Protection  
Chemicals and Health Unit

2016-05-18

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

Sample information	
Sample matrix	4 fish samples
Sample codes	Fish site A (I. labrosus) Fish site A (L. pati) Fish site B Fish site C
Sender of samples	Alejandro D'Anatro Facultad de Ciencias, Universidad de la República
Date of sampling	2015-12-04
Date of sample arrival	2016-04-08
Date of analysis	2016-04-21 – 2016-05-17

#### Task

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

#### Method description

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

The fish samples were homogenized and dried in freeze dryer. 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 % was determined gravimetrically. Sample was purified on a silica gel column, an activated carbon column and an activated alumina column.

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

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

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

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



Department of Health Protection  
Chemicals and Health Unit

2016-05-18

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

Limits of quantification for individual PCDD/PCDF compounds were 0.002 – 0.086y pg/g fat. The limit of quantification of individual PCB congeners ranged between 0.003 – 1.2 pg/g fat.

### 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 ±30%

≥ 1 pg/g fresh weight, the uncertainty of analysis is ±20%

When WHO-TEQ of PCBs is:

< 1 pg/g fresh weight, the uncertainty of analysis is ±25%

≥ 1 pg/g fresh weight, the uncertainty of analysis is ±20%

When the sum of 6 indicator PCBs is

< 30 ng/g fresh weight, the uncertainty is ±50%

30-300 ng/g fresh weight, the uncertainty is ±25%

> 300 ng/g fresh weight, the uncertainty is ±20%

### Further information

This document has 12 pages altogether, including the appendice.

Päivi Ruokojärvi  
Senior researcher

Katri Mehtonen  
Research analyst

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

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

Sample	Fish site A ( <i>I. labrosus</i> )		
THL code	16K0123		
fat %	8.2		
dry matter %	25.7		
Polychlorinated dibenzo- <i>p</i> -dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs)	Concentration per		
	fresh weight, pg/g	dry weight, pg/g	fat, pg/g
<i>polychlorinated dibenzo-p-dioxins</i>			
2,3,7,8-TCDD	0.013	0.052	0.16
1,2,3,7,8-PeCDD	<0.0068	<0.026	<0.083
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.019	0.073	0.23
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.17	0.66	2.1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.036	0.14	0.44
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.020	0.079	0.25
OCDD	<0.060	<0.23	<0.73
<i>polychlorinated dibenzofurans</i>			
2,3,7,8-TCDF	0.22	0.84	2.7
1,2,3,7,8-PeCDF	0.15	0.56	1.8
2,3,4,7,8-PeCDF	0.15	0.59	1.9
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.032	0.12	0.39
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.047	0.18	0.57
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.033	0.13	0.40
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.052	0.20	0.63
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	<0.036	<0.14	<0.44
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	<0.015	<0.057	<0.18
OCDF	<0.086	<0.34	<1.1
<i>in total</i>			
sum (lower bound)	0.94	3.6	11
sum (upper bound)	1.1	4.4	14
WHO <sub>1998</sub> TEQ (lower bound)	0.16	0.61	1.9
WHO <sub>1998</sub> TEQ (upper bound)	0.16	0.64	2.0
WHO <sub>2005</sub> TEQ (lower bound)	0.12	0.48	1.5
WHO <sub>2005</sub> TEQ (upper bound)	0.13	0.51	1.6

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

Sample	Fish site A (L. pati)		
THL code	16K0124		
fat %	4.3		
dry matter %	22.7		
Polychlorinated dibenzo- <i>p</i> -dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs)	Concentration per		
	fresh weight, pg/g	dry weight, pg/g	fat, pg/g
<i>polychlorinated dibenzo-p-dioxins</i>			
2,3,7,8-TCDD	0.0085	0.037	0.20
1,2,3,7,8-PeCDD	<0.0053	<0.023	<0.12
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.041	0.18	0.96
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.24	1.0	5.5
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.042	0.18	0.98
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.086	0.38	2.0
OCDD	0.072	0.32	1.7
<i>polychlorinated dibenzofurans</i>			
2,3,7,8-TCDF	0.19	0.83	4.4
1,2,3,7,8-PeCDF	0.100	0.44	2.3
2,3,4,7,8-PeCDF	0.15	0.64	3.4
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.031	0.14	0.72
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.033	0.15	0.78
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.033	0.15	0.77
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.020	0.088	0.47
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	<0.036	<0.16	<0.85
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	<0.015	<0.064	<0.34
OCDF	<0.086	<0.38	<2.0
<i>in total</i>			
sum (lower bound)	1.0	4.6	24
sum (upper bound)	1.2	5.2	28
WHO <sub>1998</sub> TEQ (lower bound)	0.15	0.66	3.5
WHO <sub>1998</sub> TEQ (upper bound)	0.16	0.69	3.7
WHO <sub>2005</sub> TEQ (lower bound)	0.12	0.52	2.8
WHO <sub>2005</sub> TEQ (upper bound)	0.12	0.55	2.9

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 B	Concentration per		
THL code	16K0125	fresh weight,	dry weight,	fat,
fat %	3.7	pg/g	pg/g	pg/g
dry matter %	22.7			
<b>Polychlorinated dibenzo-<i>p</i>-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs)</b>				
<i>polychlorinated dibenzo-<i>p</i>-dioxins</i>				
2,3,7,8-TCDD		0.0091	0.040	0.24
1,2,3,7,8-PeCDD		<0.0074	<0.033	<0.20
1,2,3,4,7,8-HxCDD		0.014	0.061	0.37
1,2,3,6,7,8-HxCDD		0.069	0.30	1.8
1,2,3,7,8,9-HxCDD		0.014	0.062	0.37
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		0.020	0.088	0.53
OCDD		<0.059	<0.26	<1.6
<i>polychlorinated dibenzofurans</i>				
2,3,7,8-TCDF		0.083	0.37	2.2
1,2,3,7,8-PeCDF		0.051	0.23	1.4
2,3,4,7,8-PeCDF		0.045	0.20	1.2
1,2,3,4,7,8-HxCDF		<0.021	<0.091	<0.55
1,2,3,6,7,8-HxCDF		0.019	0.082	0.50
2,3,4,6,7,8-HxCDF		0.017	0.074	0.45
1,2,3,7,8,9-HxCDF		0.016	0.069	0.42
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		<0.036	<0.16	<0.96
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		<0.014	<0.064	<0.39
OCDF		<0.085	<0.37	<2.3
<i>in total</i>				
sum (lower bound)		0.36	1.6	9.5
sum (upper bound)		0.58	2.6	15
WHO <sub>1998</sub> TEQ (lower bound)		0.058	0.25	1.5
WHO <sub>1998</sub> TEQ (upper bound)		0.068	0.30	1.8
WHO <sub>2005</sub> TEQ (lower bound)		0.048	0.21	1.3
WHO <sub>2005</sub> TEQ (upper bound)		0.058	0.25	1.5

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 C			
THL code	16K0126			
fat %	3.0			
dry matter %	21.8			
Polychlorinated dibenzo- <i>p</i> -dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs)	Concentration per			
	fresh weight, pg/g	dry weight, pg/g	fat, pg/g	
<i>polychlorinated dibenzo-p-dioxins</i>				
2,3,7,8-TCDD	0.010	0.048	0.35	
1,2,3,7,8-PeCDD	<0.0054	<0.025	<0.18	
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.011	0.052	0.37	
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.088	0.40	2.9	
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.019	0.087	0.63	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.038	0.17	1.3	
OCDD	0.087	0.40	2.9	
<i>polychlorinated dibenzofurans</i>				
2,3,7,8-TCDF	0.095	0.44	3.2	
1,2,3,7,8-PeCDF	0.059	0.27	2.0	
2,3,4,7,8-PeCDF	0.084	0.38	2.8	
1,2,3,4,7,8-HxCDF	<0.021	<0.097	<0.70	
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.018	0.082	0.60	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.020	0.090	0.65	
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.012	0.055	0.40	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	<0.036	<0.17	<1.2	
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	<0.015	<0.067	<0.49	
OCDF	<0.086	<0.40	<2.9	
<i>in total</i>				
sum (lower bound)	0.54	2.5	18	
sum (upper bound)	0.70	3.2	23	
WHO <sub>1998</sub> TEQ (lower bound)	0.082	0.38	2.7	
WHO <sub>1998</sub> TEQ (upper bound)	0.090	0.41	3.0	
WHO <sub>2005</sub> TEQ (lower bound)	0.064	0.29	2.1	
WHO <sub>2005</sub> TEQ (upper bound)	0.072	0.33	2.4	

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 A ( <i>I. labrosus</i> )		
THL code	16K0123		
fat %	8.2		
dry matter %	25.7		
Polychlorinated biphenyls (PCBs)	Concentration per		
	fresh weight, pg or ng/g	dry weight, pg or ng/g	fat, pg or ng/g
<i>non-ortho-PCBs, or coplanar PCBs, pg</i>			
CO-PCB-77	2.7	11	33
CO-PCB-81	0.41	1.6	5.1
CO-PCB-126	1.9	7.2	23
CO-PCB-169	1.1	4.2	13
<i>other PCBs, ng</i>			
PCB-18	0.0071	0.028	0.087
PCB-28	0.054	0.21	0.66
PCB-33	0.0065	0.025	0.080
PCB-47	0.058	0.22	0.70
PCB-49	0.054	0.21	0.66
PCB-51	0.0022	0.0087	0.027
PCB-52	0.12	0.48	1.5
PCB-60	0.015	0.057	0.18
PCB-66	0.072	0.28	0.88
PCB-74	0.046	0.18	0.56
PCB-99	0.19	0.72	2.3
PCB-101	0.33	1.3	4.1
PCB-105	0.10	0.40	1.3
PCB-110	0.27	1.1	3.3
PCB-114	0.0060	0.023	0.073
PCB-118	0.35	1.4	4.3
PCB-122	0.0011	0.0044	0.014
PCB-123	0.0036	0.014	0.044
PCB-128	0.10	0.40	1.3
PCB-138	0.54	2.1	6.5
PCB-141	0.068	0.26	0.83
PCB-153	0.67	2.6	8.2
PCB-156	0.056	0.22	0.69
PCB-157	0.010	0.041	0.13
PCB-167	0.030	0.12	0.37
PCB-170	0.17	0.64	2.0
PCB-180	0.30	1.2	3.7
PCB-183	0.064	0.25	0.78
PCB-187	0.17	0.68	2.1
PCB-189	0.0049	0.019	0.060
PCB-194	0.032	0.13	0.40
PCB-206	0.0059	0.023	0.072
PCB-209	0.0048	0.019	0.059
<i>in total</i>			
sum <i>ng</i> (lower bound)	3.9	15	48
sum <i>ng</i> (upper bound)	3.9	15	48
WHO <sub>1998</sub> TEQ <i>pg</i> (lower bound)	0.28	1.1	3.4
WHO <sub>1998</sub> TEQ <i>pg</i> (upper bound)	0.28	1.1	3.4
WHO <sub>2005</sub> TEQ <i>pg</i> (lower bound)	0.23	0.91	2.9
WHO <sub>2005</sub> TEQ <i>pg</i> (upper bound)	0.23	0.91	2.9
<i>in total, ng</i>			
Indicator-PCBs (lower bound)	2.0	7.8	25
Indicator-PCBs (upper bound)	2.0	7.8	25

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 A (L. pati)		
THL code	16K0124		
fat %	4.3		
dry matter %	22.7		
Polychlorinated biphenyls (PCBs)	Concentration per		
	fresh weight, pg or ng/g	dry weight, pg or ng/g	fat, pg or ng/g
<i>non-ortho-PCBs, or coplanar PCBs, pg</i>			
CO-PCB-77	4.9	21	114
CO-PCB-81	0.55	2.4	13
CO-PCB-126	2.6	11	61
CO-PCB-169	1.9	8.4	45
<i>other PCBs, ng</i>			
PCB-18	0.0076	0.033	0.18
PCB-28	0.054	0.24	1.3
PCB-33	0.0068	0.030	0.16
PCB-47	0.067	0.29	1.6
PCB-49	0.063	0.28	1.5
PCB-51	0.0031	0.014	0.072
PCB-52	0.15	0.65	3.5
PCB-60	0.023	0.10	0.55
PCB-66	0.10	0.46	2.5
PCB-74	0.067	0.29	1.6
PCB-99	0.26	1.1	6.0
PCB-101	0.47	2.1	11
PCB-105	0.19	0.83	4.4
PCB-110	0.43	1.9	10
PCB-114	0.010	0.046	0.24
PCB-118	0.59	2.6	14
PCB-122	0.0013	0.0055	0.030
PCB-123	0.0041	0.018	0.097
PCB-128	0.21	0.91	4.8
PCB-138	1.0	4.4	24
PCB-141	0.14	0.60	3.2
PCB-153	1.1	5.0	27
PCB-156	0.11	0.46	2.5
PCB-157	0.021	0.091	0.48
PCB-167	0.055	0.24	1.3
PCB-170	0.33	1.5	7.7
PCB-180	0.62	2.7	14
PCB-183	0.12	0.55	2.9
PCB-187	0.26	1.2	6.1
PCB-189	0.0088	0.039	0.21
PCB-194	0.069	0.30	1.6
PCB-206	0.015	0.064	0.34
PCB-209	0.0076	0.033	0.18
<i>in total</i>			
sum <b>ng</b> (lower bound)	6.6	29	155
sum <b>ng</b> (upper bound)	6.6	29	155
WHO <sub>1998</sub> TEQ <b>pg</b> (lower bound)	0.43	1.9	10
WHO <sub>1998</sub> TEQ <b>pg</b> (upper bound)	0.43	1.9	10
WHO <sub>2005</sub> TEQ <b>pg</b> (lower bound)	0.35	1.5	8.1
WHO <sub>2005</sub> TEQ <b>pg</b> (upper bound)	0.35	1.5	8.1
<i>in total, ng</i>			
Indicator-PCBs (lower bound)	3.4	15	81
Indicator-PCBs (upper bound)	3.4	15	81

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 B		
THL code	16K0125		
fat %	3.7		
dry matter %	22.7		
Polychlorinated biphenyls (PCBs)	Concentration per		
	fresh weight, pg or ng/g	dry weight, pg or ng/g	fat, pg or ng/g
<i>non-ortho-PCBs, or coplanar PCBs, pg</i>			
CO-PCB-77	1.6	7.1	43
CO-PCB-81	0.25	1.1	6.7
CO-PCB-126	0.63	2.8	17
CO-PCB-169	0.63	2.8	17
<i>other PCBs, ng</i>			
PCB-18	0.0043	0.019	0.11
PCB-28	0.034	0.15	0.92
PCB-33	0.0050	0.022	0.13
PCB-47	0.038	0.17	1.0
PCB-49	0.027	0.12	0.72
PCB-51	0.0023	0.0099	0.060
PCB-52	0.063	0.28	1.7
PCB-60	0.013	0.058	0.35
PCB-66	0.050	0.22	1.3
PCB-74	0.034	0.15	0.91
PCB-99	0.076	0.33	2.0
PCB-101	0.13	0.55	3.4
PCB-105	0.042	0.18	1.1
PCB-110	0.10	0.45	2.7
PCB-114	0.0025	0.011	0.068
PCB-118	0.13	0.56	3.4
PCB-122	0.00048	0.0021	0.013
PCB-123	0.0010	0.0045	0.027
PCB-128	0.037	0.16	0.99
PCB-138	0.19	0.82	5.0
PCB-141	0.020	0.090	0.55
PCB-153	0.23	1.0	6.2
PCB-156	0.017	0.074	0.45
PCB-157	0.0036	0.016	0.096
PCB-167	0.0098	0.043	0.26
PCB-170	0.053	0.23	1.4
PCB-180	0.098	0.43	2.6
PCB-183	0.016	0.073	0.44
PCB-187	0.052	0.23	1.4
PCB-189	0.0016	0.0070	0.042
PCB-194	0.011	0.051	0.31
PCB-206	0.0054	0.024	0.14
PCB-209	0.0037	0.017	0.10
<i>in total</i>			
sum <i>ng</i> (lower bound)	1.5	6.6	40
sum <i>ng</i> (upper bound)	1.5	6.6	40
WHO <sub>1998</sub> TEQ <i>pg</i> (lower bound)	0.099	0.43	2.6
WHO <sub>1998</sub> TEQ <i>pg</i> (upper bound)	0.099	0.43	2.6
WHO <sub>2005</sub> TEQ <i>pg</i> (lower bound)	0.089	0.39	2.4
WHO <sub>2005</sub> TEQ <i>pg</i> (upper bound)	0.089	0.39	2.4
<i>in total, ng</i>			
Indicator-PCBs (lower bound)	0.74	3.3	20
Indicator-PCBs (upper bound)	0.74	3.3	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 C		
THL code	<b>16K0126</b>		
fat %	3.0		
dry matter %	21.8		
Polychlorinated biphenyls (PCBs)	Concentration per		
	fresh weight,	dry weight,	fat,
	pg or ng/g	pg or ng/g	pg or ng/g
<i>non-ortho-PCBs, or coplanar PCBs, pg</i>			
CO-PCB-77	5.5	25	184
CO-PCB-81	1.0	4.6	34
CO-PCB-126	0.87	4.0	29
CO-PCB-169	0.63	2.9	21
<i>other PCBs, ng</i>			
PCB-18	0.0060	0.027	0.20
PCB-28	0.064	0.29	2.1
PCB-33	0.0066	0.030	0.22
PCB-47	0.061	0.28	2.0
PCB-49	0.066	0.30	2.2
PCB-51	0.0034	0.015	0.11
PCB-52	0.10	0.47	3.4
PCB-60	0.046	0.21	1.5
PCB-66	0.14	0.66	4.8
PCB-74	0.097	0.45	3.2
PCB-99	0.10	0.48	3.5
PCB-101	0.16	0.75	5.4
PCB-105	0.078	0.36	2.6
PCB-110	0.15	0.69	5.0
PCB-114	0.0050	0.023	0.17
PCB-118	0.20	0.94	6.8
PCB-122	0.00069	0.0032	0.023
PCB-123	0.0018	0.0083	0.061
PCB-128	0.052	0.24	1.7
PCB-138	0.25	1.2	8.4
PCB-141	0.027	0.12	0.89
PCB-153	0.29	1.4	9.8
PCB-156	0.023	0.11	0.78
PCB-157	0.0052	0.024	0.17
PCB-167	0.015	0.067	0.48
PCB-170	0.069	0.32	2.3
PCB-180	0.13	0.59	4.3
PCB-183	0.023	0.11	0.76
PCB-187	0.072	0.33	2.4
PCB-189	0.0018	0.0084	0.061
PCB-194	0.015	0.068	0.50
PCB-206	0.0052	0.024	0.17
PCB-209	0.0031	0.014	0.10
<i>in total</i>			
sum <i>ng</i> (lower bound)	2.3	11	77
sum <i>ng</i> (upper bound)	2.3	11	77
WHO <sub>1998</sub> TEQ <i>pg</i> (lower bound)	0.14	0.64	4.7
WHO <sub>1998</sub> TEQ <i>pg</i> (upper bound)	0.14	0.64	4.7
WHO <sub>2005</sub> TEQ <i>pg</i> (lower bound)	0.12	0.54	3.9
WHO <sub>2005</sub> TEQ <i>pg</i> (upper bound)	0.12	0.54	3.9
<i>in total, ng</i>			
Indicator-PCBs (lower bound)	1.0	4.6	33
Indicator-PCBs (upper bound)	1.0	4.6	33

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

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

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

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

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

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

**Polychlorinated biphenyls (PCBs)**

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

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

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

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

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

Tutkimustodistus: AR-16-KF-001871-01

Päivämäärä: 5.5.2016

Sivu 1/2



Asiakasno: KF0000269

**UPM-Kymmene Oyj, Pulp /  
Rubanin-Hildén**
**Gervasio González**  
 Fray Bentos Mill  
 Ruta Puente Puerto Km. 307  
 Fray Bentos

**Jakelu** : Gervasio González (gervasio.gonzales@upm.com)

FINLAND

Tutkimusno: EUFIKO-00001724

Saapumispvm : 07.04.2016

Näyte-erän kommentti:

<b>Näyttenumero:</b>	<b>113-2016-00003818</b>	Tutkimus alkoi : 08.04.2016	
<b>Näytteen tiedot:</b>	Fish muscle from site A		
<b>Näytekuvaus:</b>	Kalat ja äyriäiset		
		Tulos	Yksikkö
(a) <b>J1018 - Elohopea (Hg) - JC</b>			
Menetelmä : §64 LFGB L00.00-19/4			
Elohopea (Hg)	0,048	mg/kg	
(a) <b>J8306 - Lyijy (Pb) - JC</b>			
Menetelmä : EN 15763:2009			
Lyijy (Pb)	<0,05	mg/kg	

<b>Näyttenumero:</b>	<b>113-2016-00003819</b>	Tutkimus alkoi : 08.04.2016	
<b>Näytteen tiedot:</b>	Fish muscle from site B		
<b>Näytekuvaus:</b>	Kalat ja äyriäiset		
		Tulos	Yksikkö
(a) <b>J1018 - Elohopea (Hg) - JC</b>			
Menetelmä : §64 LFGB L00.00-19/4			
Elohopea (Hg)	0,045	mg/kg	
(a) <b>J8306 - Lyijy (Pb) - JC</b>			
Menetelmä : EN 15763:2009			
Lyijy (Pb)	<0,05	mg/kg	

<b>Näyttenumero:</b>	<b>113-2016-00003820</b>	Tutkimus alkoi : 08.04.2016	
<b>Näytteen tiedot:</b>	Fish muscle from site C		
<b>Näytekuvaus:</b>	Kalat ja äyriäiset		
		Tulos	Yksikkö
(a) <b>J1018 - Elohopea (Hg) - JC</b>			
Menetelmä : §64 LFGB L00.00-19/4			
Elohopea (Hg)	0,034	mg/kg	
(a) <b>J8306 - Lyijy (Pb) - JC</b>			
Menetelmä : EN 15763:2009			
Lyijy (Pb)	<0,05	mg/kg	

Tutkimustodistus: AR-16-KF-001871-01

Päivämäärä: 5.5.2016

Sivu 2/2



## ALLEKIRJOITUS

Satu Ikonen  
Analyysipalvelupäällikkö  
+358 447819002

## Huomautukset

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

# = tulos poikkeaa viitearvosta

[ ] = Mahdolliset viitearvot ovat tuloksen perässä hakasuluissa

(a) = Akkreditoitu menetelmä

(MU) = Laajennettu mittausepävarmuus (k=2)

\* = Tulos alle määritysrajan

\*\* = Tulos alle toteamisrajan

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

**Tutkimustodistus: AR-16-KF-001869-01**
**Päivämäärä: 5.5.2016**
**Sivu 1/2**


Asiakasno: KF0000269

**UPM-Kymmene Oyj, Pulp /  
Rubanin-Hildén**
**Gervasio González**

 Fray Bentos Mill  
Ruta Puente Puerto Km. 307  
Fray Bentos

**Jakelu :** Gervasio González (gervasio.gonzales@upm.com)

FINLAND

**Tutkimusno:** EUFIKO-00001726

**Saapumispvm :** 07.04.2016

**Näyte-erän kommentti:**

<b>Näyttenumero:</b>	<b>113-2016-00003822</b>	Tutkimus alkoi : 08.04.2016	
<b>Näytteen tiedot:</b>	Mussels from site A		
<b>Näytekuvaus:</b>	Kalat ja äyriäiset		
		Tulos	Yksikkö
(a) <b>FR0EL - EOX, kalat ja äyriäiset - FR</b>			
Menetelmä : DIN 38414-S17			
EOX	<1	mg/kg ka	
(a) <b>FR0EM - Kokonaiskosteus - FR</b>			
Menetelmä : EN 14346			
Kokonaiskosteus	56,8	%	

<b>Näyttenumero:</b>	<b>113-2016-00003823</b>	Tutkimus alkoi : 08.04.2016	
<b>Näytteen tiedot:</b>	Mussels from site B		
<b>Näytekuvaus:</b>	Kalat ja äyriäiset		
		Tulos	Yksikkö
(a) <b>FR0EL - EOX, kalat ja äyriäiset - FR</b>			
Menetelmä : DIN 38414-S17			
EOX	<1	mg/kg ka	
(a) <b>FR0EM - Kokonaiskosteus - FR</b>			
Menetelmä : EN 14346			
Kokonaiskosteus	41,7	%	

<b>Näyttenumero:</b>	<b>113-2016-00003824</b>	Tutkimus alkoi : 08.04.2016	
<b>Näytteen tiedot:</b>	Mussels from site C		
<b>Näytekuvaus:</b>	Kalat ja äyriäiset		
		Tulos	Yksikkö
(a) <b>FR0EL - EOX, kalat ja äyriäiset - FR</b>			
Menetelmä : DIN 38414-S17			
EOX	<1	mg/kg ka	
(a) <b>FR0EM - Kokonaiskosteus - FR</b>			
Menetelmä : EN 14346			
Kokonaiskosteus	54,9	%	

Tutkimustodistus: AR-16-KF-001869-01

Päivämäärä: 5.5.2016

Sivu 2/2



## ALLEKIRJOITUS

Satu Ikonen  
Analyysipalvelupäällikkö  
+358 447819002

## Huomautukset

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

# = tulos poikkeaa viitearvosta

[ ] = Mahdolliset viitearvot ovat tuloksen perässä hakasuluissa

(a) = Akkreditoitu menetelmä

(MU) = Laajennettu mittausepävarmuus (k=2)

\* = Tulos alle määrittämissärajien

\*\* = Tulos alle toteamisrajan

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